

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: Istraživački studij fizike

Antonija Grubišić Čabo

Diplomski rad

**MAGNETSKA ANIZOTROPIJA
SUSTAVA SA SPINSKIM
TETRAMERIMA CuSeO_3**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Mirta Herak
Suvoditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Damir Bosnar

Ocjena diplomskog rada:

Povjerenstvo:

1.

2.

3.

Datum polaganja:

Zagreb, 2013.

Zahvala

Ovaj rad izrađen je u *Laboratoriju za statička magnetska mjerenja* na Institutu za fiziku u Zagrebu. Mjerenja elektronske paramagnetske rezonancije izvršena su u *Laboratoriju za magnetske rezonancije* na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Zahvaljujem voditelju *Laboratorija za magnetske rezonancije* dr. sc. Borisu Rakvinu što nam je omogućio mjerenja te nam pomagao oko eksperimenta i interpretacije dobivenih rezultata. Zahvaljujem i dr. sc. Nadici Maltar Strmečki te Dejeni Carić iz istog laboratorija na svoj pomoći oko eksperimenta.

Najljepše hvala mojoj mentorici dr. sc. Mirti Herak bez čijeg truda izrada ovog rada ne bi bila moguća. Također zahvaljujem se dr. sc. Ivici Živkoviću za upoznavanje s ovim područjem fizike i priliku za prćkanje po laboratoriju, a Ivani Levatić i Vinku Šuriji hvala za sve korisne savjete i zabavna druženja tokom tog vremena. Doc. dr. sc. Ivanu Kupćiću hvala oko truda pri ćitanju ovoga rada i ispravki gramatićkih (i inih) pogrešaka.

Veliko hvala mojim roditeljima za podršku tokom ovih godina i brojne knjige s kojima su me opskrbljivali, te bratu i sestri za druženje uz skriptu iz klasićne i probne prezentacije.

Hvala svim prijateljima i kolegama za svo vrijeme koje smo zajedno proveli proteklih godina, za podršku i smijeh, a posebno hvala ekipi za rućkove i kave, koji su vrijeme provedeno na izradi ovog rada učinili još zabavnijim.

Za kraj, od srca hvala Marijanu što me pogodio na paintballu, za rućkove na Rućderu i sve što je poslije došlo.

Sadržaj

Uvod	1
1 Teorijski uvod	3
1.1 Magnetska međudjelovanja i niskodimenzionalni spinski sustavi	3
1.1.1 Međudjelovanje magnetskih dipola	5
1.1.2 Međudjelovanje izmjene i superizmjene	5
1.2 Dijamagnetizam	7
1.3 Paramagnetizam	9
1.3.1 Aproksimacija molekulskog polja i Curie – Weissov zakon	11
1.4 Magnetska anizotropija	13
1.4.1 Anizotropija g -faktora	14
1.4.2 Anizotropija magnetske susceptibilnosti	16
2 Kristalna i magnetska rešetka CuSeO_3	17
2.1 Kristalna struktura	17
2.2 Magnetska rešetka	20
2.2.1 Magnetski tetramer	22
3 Eksperiment	24
3.1 Magnetski moment sile	24
3.2 EPR spektroskopija	29
4 Rezultati mjerenja	32
4.1 Magnetski moment sile	32
4.1.1 Kutna ovisnost momenta sile	33

4.1.2	Temperaturna ovisnost momenta sile	37
4.2	Elektronska paramagnetska rezonancija - EPR	41
4.2.1	Temperaturna ovisnost g faktora	44
4.2.2	Kutna ovisnost g faktora	45
	Diskusija i zaključak	48
	Literatura	50

Uvod

Magnetski materijali su svi materijali koji u sebi imaju tzv. magnetske ione. Magnetskima nazivamo one ione koji zbog nepopunjene vanjske elektronske ljuske imaju konačan magnetski moment. Interakcija među tim momentima određuje hoće li magnetski materijal biti paramagnet, feromagnet ili antiferomagnet. Te interakcije mogu biti značajne samo u nekim smjerovima, a zanemarive u drugim, pa magnetski materijali mogu biti "niskodimenzionalni" ($D < 3$). Tako možemo imati i 1 D ili 2 D magnetske rešetke, a posebno mjesto zauzimaju i tzv. 0 D magnetske rešetke koje se sastoje od izoliranih spinskih nakupina među kojima nema interakcije. Usprkos prividnoj jednostavnosti, takvi sustavi mogu imati vrlo zanimljiva i neočekivana osnovna stanja. Naše razumijevanje tih jednostavnih "modelnih" sustava od iznimne je važnosti za potencijalno "krojenje" magnetskih materijala sa željenim svojstvima u budućnosti.

Jedan takav niskodimenzionalni magnet je i CuSeO_3 u kojem postoje kvazi – izolirani spinski tetrameri [1]. Magnetizam ovog spoja dolazi od iona bakra Cu^{2+} koji nose spin $S = 1/2$, a interakcija među spinovima unutar tetramera je antiferomagnetska. Objavljeni rezultati mjerenja temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti pokazali su neslaganje s modelom izoliranih spinskih tetramera [1]. Istovremeno je uočena i rotacija magnetskih osi s temperaturom te temperaturna promjena g faktora. Ti efekti mogli bi biti razlog neslaganju eksperimenta i teorije jer teorija ne uzima u obzir rotaciju magnetskih osi te pretpostavlja temperaturno nezavisan g faktor. U ovom radu smo stoga napravili detaljna mjerenja magnetskog momenta sile kojim se mjeri anizotropija magnetske susceptibilnosti te detaljna mjerenja elektronske paramagnetske rezonancije kojom se mjeri g faktor na istom uzorku CuSeO_3 . To će nam omogućiti da odredimo da li neslaganje mjerene magnetske susceptibilnosti s onom koju predviđa

model tetramera dolazi od temperature promjene g faktora ili za to postoji još neki razlog.

Poglavlje 1

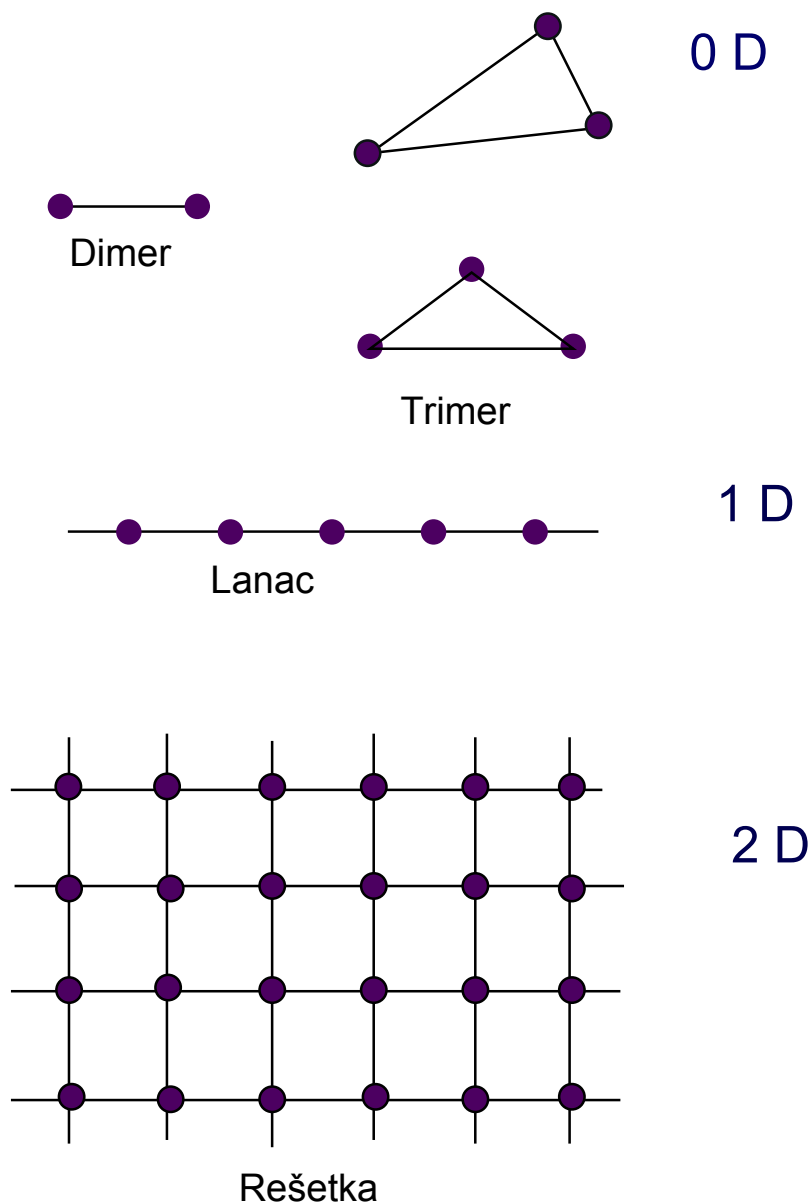
Teorijski uvod

1.1 Magnetska međudjelovanja i niskodimenzionalni spinski sustavi

Magnetizam u materijalima javlja se u spojevima koji imaju ione s nepopunjenim d i/ili f ljuskama. Za magnetski uređena stanja odgovorne su interakcije među magnetskim momentima koje su opisane Heisenbergovim hamiltonijanom:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (1.1)$$

gdje suma ide po najbližim susjedima (zbog kratkodosežnosti sile). $J_{i,j}$ je kvantnomehanička energija superizmjene, a $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ su spinovi na mjestu i, j . Ovaj izraz opisuje izotropnu interakciju među spinovima, što je za Cu^{2+} u dobroj aproksimaciji ostvareno. Magnetsku rešetku, koja ne mora odgovarati kristalnoj, definiraju interakcije među spinovima. Ovisno o interakcijama, magnetska rešetka može imati i dimenziju $D < 3$. Na slici 1.1 prikazani su neki primjeri niskodimenzionalnih rešetki. Fizika niskodimenzionalnih magneta ($D = 0, 1, 2$) od posebnog je interesa u proučavanju jako koreliranih elektronskih sustava jer zbog relativno jednostavnog opisa interakcija predstavlja plodno tlo za teorijska istraživanja, a s druge strane, niskodimenzionalni magnetizam javlja se i u realnim materijalima te je dostupan eksperimentalnim istraživanjima. Otkriveno je da mnogi spojevi imaju spin – spin interakcije između magnetskih iona takve da tvore 0D magnetske rešetke koje se sastoje od nakupina konačnog (malog) broja spinova koji međusobno međudjeluju. U realnim spojevima



Slika 1.1: Shematski prikaz 0 D, 1 D i 2 D magnetskih rešetki. Kružići predstavljaju magnetske ione.

uvijek postoji i međudjelovanje između nakupina. Ukoliko je to međudjelovanje puno manja od međudjelovanja spinova u nakupini, sustav nazivamo niskodimenzionalnim. Spojevi čiji se magnetizam može opisati jednostavnim hamiltonijanom (1.1) najčešće su razni bakrovi oksidi u kojima međudjelovanje među ionima bakra ide preko iona kisika.

1.1.1 Međudjelovanje magnetskih dipola

Međudjelovanje magnetskih dipola (dipolna interakcija) je izravno međudjelovanje magnetskih momenata unutar molekule [2]. Dva magnetska dipolna momenta $\boldsymbol{\mu}_1$ i $\boldsymbol{\mu}_2$ na udaljenosti $\mathbf{r}$ imaju energiju međudjelovanja jednaku

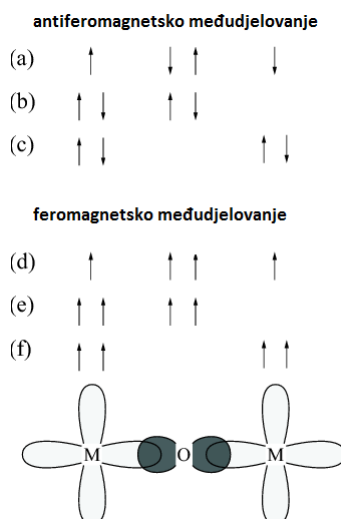
$$E = \frac{1}{r^3} \left[\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r}) (\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}) \right]. \quad (1.2)$$

Gruba ocjena jakosti dipolne interakcije može se dobiti uvrštavanjem u gornji izraz uobičajenih vrijednosti: $\mu \approx 1 \mu_B$ na udaljenosti od $r \approx 3 \text{ \AA}$ (uobičajena vrijednost za Cu-Cu udaljenosti u bakrovim oksidima) i približno je jednaka $E \approx 0.05 \text{ meV}$. Ako tu energiju usporedimo sa termalnom energijom ($E = k_B T$) dobije se da međudjelovanje odgovara temperaturi 0.1 K. U spojevima bakrovih oksida uobičajeno dolazi do dugodosežnog magnetskog uređenja pri relativno visokim temperaturama (10K -100K) te je očito da je za to odgovorno neko drugo međudjelovanje, a ne dipolno. To je međudjelovanje izmjene (engl. *exchange interaction*).

1.1.2 Međudjelovanje izmjene i superizmjene

Ako elektroni na susjednim magnetskim ionima međudjeluju interakcijom izmjene to se naziva direktna izmjena, jer se interakcija odvija bez posrednika. Direktna izmjena uključuje preklapanje elektronskih valnih funkcija dva čvora i Coulombovo elektrostatsko odbijanje. Paulijevo načelo isključivosti udaljava elektrone paralelnih spinova i time smanjuje elektrostatsku energiju sustava. Iako je međudjelovanje izmjene isključivo kvantne prirode, u biti je to elektrostatsko međudjelovanje.

Vrlo često direktna izmjena nije bitni mehanizam jer ne postoji dovoljno veliko direktno preklapanje između susjednih magnetskih orbitala. U spojevima s ionima iz grupe rijetkih zemalja $4f$ elektroni su snažno vezani i nalaze se jako blizu jezgre, te je gustoća vjerojatnosti za preklapanje dalje od jedne desetine interatomske udaljenosti jako mala. Zbog toga je utjecaj direktne izmjene jako slab. Magnetizam spojeva s atomima prijelaznih metala dolazi od nesparenih elektrona u d orbitalama. Tu su od posebnog interesa oni iz $4d$ periode u koje spada i atom bakra. U CuSeO_3 , koji je izolator, magnetizam dolazi od nesparenog elektrona u $3d$ orbitali bakrovog iona Cu^{2+} koji nosi spin $S = 1/2$.



Slika 1.2: Shematski prikaz međudjelovanje superizmjene. (a) i (d) predstavljaju osnovna stanja, a (b), (c), (e) i (f) pobuđena stanja. Antiferomagnetsko uređenje ima nižu energiju jer se osnovno stanje može miješati sa pobuđenim stanjima, dok se kod feromagneta ne može zbog Paulijevog principa isključenja.

Međudjelovanje izmjene odvija se neizravno kod većine materijala koji imaju magnetsko uređenje, najčešće preko atoma posrednika. U ionskim solima (oksidi, fluoridi, ...) s magnetskim uređenjem magnetski ioni (M) nemaju izravan preklop elektronskih orbitala, ali ipak postoji magnetsko uređenje, što ukazuje na postojanje međudjelovanja izmjene među daljim (drugim) susjedima. Mehanizam preko kojeg se ostvaruje međudjelovanje naziva se superizmjena (eng. *superexchange*). Definira se kao neizravno međudjelovanje izmjene između nesusjednih magnetskih iona posredstvom jednog ili više nemagnetskih iona koji se nalaze između magnetskih iona.

Međudjelovanje superizmjene možemo jednostavno prikazati na primjeru s dva magnetska iona između kojih se nalazi kisikov ion O (M-O-M), kao što je prikazano shematski na slici 1.2. Razmatramo najjednostavniji slučaj kad magnetski moment dolazi od jednog nesparenoga elektrona na magnetskom ionu [2]. U primjeru sa slike 1.2 nižu energiju imat će antiferomagnetsko uređenje jer ono omogućuje da elektroni budu delokalizirani preko cijele strukture, čime se smanjuje kinetička energija. Pošto superizmjena uključuje orbitale kisika i metalni atom, radi se o procesu drugog reda te se jakost međudjelovanja dobiva drugim redom računa smetnje, tj. omjerom matričnog elementa prijelaza i energije potrebne za stvaranje pobuđenog stanja. Matrični element

prijelaza je proporcionalan integralu preskoka t , koji je proporcionalan širini vodljive vrpce, a energija potrebna za stvaranje pobuđenog stanja je Coulombova energija U [2]. Međudjelovanje izmjene je proporcionalno $J \sim t^2/U$ [2]. Integral izmjene se sastoji od dva člana. Prvi je potencijalni član izmjene, koji predstavlja elektrostatsko odbijanje elektrona i preferira feromagnetska osnovna stanja. Taj član je mali kada su ioni jako udaljeni. Drugi je kinetički član koji ovisi o preklopu orbitala. Sama superizmjena jako ovisi o kutu M-O-M veze. Ovisno o kutu i duljini M-O-M veze te vrsti orbitala, superizmjena može preferirati antiferomagnetsko ili feromagnetsko uređenje, ali najčešće se radi o međudjelovanju antiferomagnetske prirode [3].

Moguće je također da spin – orbit međudjelovanje igra ulogu sličnu kisikovom atomu u superizmjeni [2]. Pobuđeno stanje u ovom slučaju je posljedica spin – orbit međudjelovanja u jednom od magnetskih iona, te imamo međudjelovanje izmjene između pobuđenog stanja jednog iona, te osnovnog stanja drugog iona. Ovo je poznato kao anizotropna interakcija izmjene, ili Dzyaloshinskii – Moriya interakcija [2, 4]. Kada djeluje među dvama spinovima, $\mathbf{S}_1$ i $\mathbf{S}_2$, vodi na član u hamiltonijanu, $\mathcal{H}_{DM}$ koji je jednak

$$\hat{\mathcal{H}}_{DM} = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (1.3)$$

gdje vektor $\mathbf{D}$ iščezava kada je kristalno polje simetrično na inverziju u odnosu na centar između dva magnetska iona. Za slučaj niže simetrije vektor $\mathbf{D}$ ležat će (ovisno o simetriji) paralelno ili okomito na liniju koja povezuje dva spina [2, 4]. Posljedica ovakve interakcije jest da usmjerava spinove $\mathbf{S}_1$ i $\mathbf{S}_2$ da stoje pod pravim kutom u ravnini koja je okomita na vektor $\mathbf{D}$, te na taj način minimizira energiju. Budući da je ta interakcija puno manja od izotropne interakcije izmjene koja drži spinove antiparalelno, rezultat je postojanje male feromagnetske komponente momenata koja se javlja okomito na spinsku os antiferomagneta. Taj efekt je poznat kao slabi feromagnetizam [4].

1.2 Dijamagnetizam

Promjena orbitalnog gibanja elektrona zbog promjene magnetskog polja se naziva dijamagnetizam. On se javlja u svim atomima, čak i u onima kod kojih su elektronske ljuske popunjene. Ovaj efekt je uvijek jako slab, i pritom uočljiv samo u atomima

koji imaju ukupnu magnetizaciju nula, odnosno samo u slučaju kada su vanjske ljuske atoma popunjene. Inače je ovaj efekt zasjenjen drugim, snažnijim efektima poput paramagnetizma. Ovaj efekt se uglavnom opisuje klasično [5]. Djelovanje magnetskog polja na orbitalno gibanje elektrona za posljedicu ima induciranje elektromotorne sile koja po Lenzovom zakonu djeluje tako da poništi polje koje ju uzrokuje. Zbog toga dolazi do promjene zakretnog momenta elektrona iznosa

$$\Delta \mathbf{L} = \frac{er^2}{2c} \mathbf{B}, \quad (1.4)$$

a promjena u magnetskom momentu jest

$$\Delta \mathbf{m} = -\frac{e^2 r^2}{4m_e c} \mathbf{B}. \quad (1.5)$$

Inducirani magnetski moment je proporcionalan primjenjenom magnetskom polju, a smjerom je suprotan u odnosu na njega. U klasičnom opisu (Langevinov dijamagnetizam) sve orijentacije su dozvoljene, pa umjesto r^2 koristimo srednju vrijednost kvadrata projekcije $\mathbf{r}$ na smjer polja, što reducira efektivni magnetski moment za $\frac{2}{3}$. Dodatno, ako imamo doprinose elektrona iz različitih atomskih orbitala, onda uzimamo srednju vrijednost kvadrata radijusa svih okupiranih orbitala $\langle r^2 \rangle$, i množimo sa brojem elektrona, Z :

$$\Delta \mathbf{m} = -\frac{Ze^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e c} \mathbf{B}. \quad (1.6)$$

Iz ovog izlazi rezultat da je dijamagnetska susceptibilnost uvijek negativna, i ne ovisi eksplisitno o temperaturi:

$$\chi = -\frac{NZe^2 \mu_0}{6m_e c} \langle r^2 \rangle. \quad (1.7)$$

Kvantnim računom se dolazi do istog konačnog rezultata koji je klasično dobio Langevin [6]. Zbog djelovanja magnetskog polja, hamiltonijan ima dodatni član

$$\mathcal{H} = \frac{ie\hbar}{2mc} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2, \quad (1.8)$$

gdje je A vektorski potencijal. Za elektrone ovaj član je uglavnom dovoljno malen da se može tretirati kao perturbacija. Za magnetsko polje koje je uniformno u z smjeru možemo pisati $A_x = -\frac{1}{2}yB$, $A_y = \frac{1}{2}xB$, $A_z = 0$, te dobivamo

$$\mathcal{H} = \frac{ieB\hbar}{2mc} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2). \quad (1.9)$$

Prvi član desno je proporcionalan L_z komponenti orbitalnog angularnog momenta. Drugi član za sustav sferne simetrije daje preko prvog reda računa smetnje doprinos [6]:

$$E' = \frac{e^2 B^2}{12mc^2} \langle r^2 \rangle. \quad (1.10)$$

Pridruženi magnetski moment je dijamagnetski:

$$\mu = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e c^2} B. \quad (1.11)$$

Izraz za dijamagnetsku susceptibilnost dobiven kvantnim računom identičan je izrazu (1.7) dobivenom klasičnim računom.

1.3 Paramagnetizam

Paramagnetizmom nazivamo pojavu koja odgovara pozitivnoj magnetskoj susceptibilnosti, što znači da primijenjeno magnetsko polje inducira magnetizaciju koja se usmjerava paraleleno s magnetskim poljem koje ju je uzrokovalo. Paramagnetizam se javlja u materijalima koji imaju magnetske ione (ione koji u vanjskoj ljusci imaju nesparene elektrone), a postoji i paramagnetizam slobodnih elektrona, takozvani Paulijev paramagnetizam [2, 5]. U slučaju zanemarive interakcije među magnetskim momentima možemo pretpostaviti da su momenti potpuno slobodni, pa termička energija uzrokuje njihovu nasumičnu orijentaciju. Magnetski moment atoma ili iona u slobodnom prostoru je dan izrazom:

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g \mu_B \mathbf{J}, \quad (1.12)$$

gdje je ukupni angularni moment $\hbar \mathbf{J}$ suma orbitalnog $\hbar \mathbf{L}$ i spinskog $\hbar \mathbf{S}$ angularnog momenta. Konstanta γ je omjer magnetskog i angularnog momenta, i naziva se žiromagnetski omjer. Za elektronske sustave veličina g se naziva g faktor i definirana je kao

$$g \equiv -\frac{\gamma \hbar}{\mu_B}. \quad (1.13)$$

Za slobodni atom g – faktor je dan Landéovim izrazom

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (1.14)$$

Bohrov magneton μ_B je definiran kao $e\hbar/2mc$ te predstavlja magnetski dipolni moment slobodnog elektrona.

U poluklasičnom pristupu zanemarujemo činjenicu da zbog kvantizacije magnetski momenti mogu biti orijentirani samo u određenim smjerovima i promatramo magnetske momente μ na kutu od Θ do $\Theta + d\Theta$ u odnosu na primijenjeno magnetsko polje $\mathbf{B}$, koje je orijentirano u z smjeru. Ovi momenti imaju energiju $-\mu B \cos \Theta$, i imaju ukupni magnetski moment duž $\mathbf{B}$ jednak $\mu \cos \Theta$. Vjerojatnost da je magnetski moment orijentiran u smjeru koji se nalazi unutar raspona $d\Theta$ pri temperaturi T je proporcionalna umnošku statističkog faktora, $1/2 \sin \Theta d\Theta$ i Boltzmannova faktora $\exp(\mu B \cos \Theta / k_B T)$, gdje je k_B Boltzmannova konstanta. Ukupna magnetizacija sustava duž smjera primijenjenog polja je:

$$M = N\mu \frac{\int_0^\pi 2\pi \mu \cos \Theta \exp(\mu B \cos \Theta / k_B T) \sin \Theta d\Theta}{\int_0^\pi 2\pi \exp(\mu B \cos \Theta / k_B T) \sin \Theta d\Theta}, \quad (1.15)$$

odnosno

$$M = N\mu \left[\coth \frac{\mu B}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu B} \right] = N\mu L(\alpha), \quad (1.16)$$

gdje je $L(\alpha)$ Langevinova funkcija, a $\alpha = \mu B / k_B T$. Razvojem u red, te uz aproksimaciju da imamo mali α , odnosno za slučaj kada je $\mu B \ll k_B T$ dobivamo

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots, \quad (1.17)$$

te nam je magnetizacija sada

$$M = \frac{N\mu^2 B}{3k_B T}, \quad (1.18)$$

a susceptibilnost

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (1.19)$$

gdje je $C = N\mu^2/3k_B$ konstanta. Izraz (1.19) naziva se Curiejev zakon.

Do sada smo pretpostavljali da magnetski dipolni moment može imati proizvoljnu orijentaciju, odnosno da su dozvoljeni svi smjerovi u prostoru, no uključimo li prostornu kvantizaciju u izraz za magnetizaciju dobivamo

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= NgJ\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} \frac{Jg\mu_B B}{k_B T} \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{1}{2J} \frac{Jg\mu_B B}{k_B T} \right) \right] \\ &= NgJ\mu_B \mathcal{B}_J(\alpha), \end{aligned} \quad (1.20)$$

gdje je $\mathcal{B}_J(\alpha)$ Brillouinova funkcija, a $\alpha = Jg\mu_B B/k_B T$, koja je za $J \rightarrow \infty$ jednaka Langevinovoj funkciji. I $\mathcal{B}_J(\alpha)$ možemo razviti u red, i ako zadržimo prvi član iz razvoja u aproksimaciji $\mu_B B \ll k_B T$

$$\mathcal{B}_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J}\alpha - \frac{[(J+1)^2 + J^2(J+1)]}{90J^3}\alpha^3 + \dots \quad (1.21)$$

dobivamo kvantnomehanički izraz za susceptibilnost

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (1.22)$$

Izraz je sličan onome za klasični slučaj, samo što je sada Curijeva konstanta dana kao $C = Ng^2 J(J+1)\mu_B^2/3k_B = Nm_{eff}^2/3k_B$, gdje je $m_{eff} = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$.

1.3.1 Aproksimacija molekulskog polja i Curie – Weissov zakon

Weissov¹ model feromagnetizma predstavlja prvo fizikalno objašnjenje feromagnetizma. Osnovna pretpostavka modela je da svi okolni momenti stvaraju tzv. molekulsko polje koje djeluje na spinove. Molekulsko polje $\mathbf{H}_{mp}$ na i -tom položaju definiramo kao[2]

$$\mathbf{H}_{mp} = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{i,j} \mathbf{S}_j, \quad (1.23)$$

gdje je $J_{i,j}$ interakcija izmjene među spinovima na mjestu i i j u magnetskoj rešetci. U konačnom magnetskom polju Zeemanova energija i -tog spina iznosi $g\mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}$, a njegova energija izmjene sa susjednim položajima je $-2 \sum_j J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$. Koristeći (1.23) energija izmjene se može zapisati kao

$$-2\mathbf{S}_i \cdot \sum_j J_{i,j} \mathbf{S}_j = g\mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}_{mp}. \quad (1.24)$$

Izraz (1.24) predstavlja aproksimaciju molekulskog ili srednjeg polja: uvođenjem molekulskog polja smo interakciju izmjene zamijenili efektivnim molekulskim poljem $\mathbf{H}_{mp}$ susjednih spinova.

Feromagnetsko uređenje nastaje u slučaju da je $J_{i,j} > 0$, dok za slučaj $J_{i,j} < 0$ molekulsko polje preferira antiparalelno uređene susjedne momente i kao rezultat

¹Pierre Weiss (1865 –1946)

nastaje antiferomagnetsko uređenje. Antiferomagnetsko uređenje može se prikazati kao dvije međusobno prožimajuće feromagnetske rešetke sa suprotno orijentiranim momentima.

U Weissovom modelu antiferomagneta pretpostavlja se da postoje dvije podrešetke magnetizacija koje su jednake po iznosu, a suprotne po smjeru, $\mathbf{M}_\downarrow = -\mathbf{M}_\uparrow$. Stoga se interakcija opisuje s dva molekularna polja, jedno za svaku podrešetku:

$$\mathbf{H}_\uparrow = -|\lambda| \mathbf{M}_\downarrow \quad (1.25)$$

$$\mathbf{H}_\downarrow = -|\lambda| \mathbf{M}_\uparrow, \quad (1.26)$$

gdje je λ konstanta proporcionalnosti molekularnog polja (negativnog je predznaka pa je potrebno uzeti njezinu apsolutnu vrijednost). Rješavanjem sustava jednadžbi dobije se da je moment na svakoj podrešetci jednak

$$\mathbf{M}_{\uparrow\downarrow} = M_s \mathcal{B}_J \left(-\frac{g_J \mu_B J |\lambda| M_{\uparrow\downarrow}}{k_B T} \right), \quad (1.27)$$

gdje je $\mathcal{B}_J$ Brillouinova funkcija. Budući da vrijedi $|\mathbf{M}_\uparrow| = |\mathbf{M}_\downarrow| \equiv M$, i prethodni izraz može se zapisati kao

$$M = M_s \mathcal{B}_J \left(\frac{g_J \mu_B J |\lambda| M}{k_B T} \right). \quad (1.28)$$

Na dovoljno visokoj temperaturi (Néelovoj²) će termička energija biti dovoljno velika da razbije dugodosežno antiferomagnetsko uređenje i ta temperatura je definirana kao

$$T_N = \frac{g_J \mu_B (J+1) |\lambda| M_s}{3k_B} = \frac{n |\lambda| \mu_{eff}^2}{3k_B}. \quad (1.29)$$

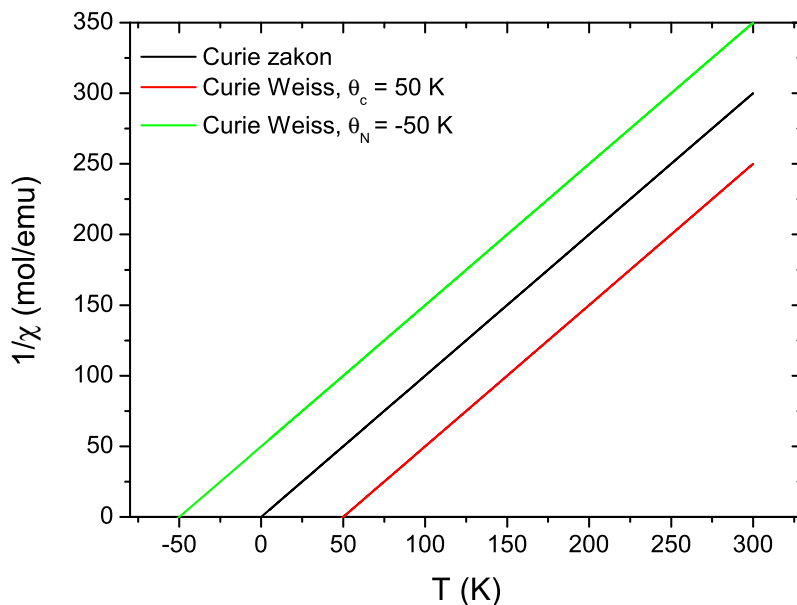
Pri temperaturama višim od Néelove, susceptibilnost za mala primijenjena magnetska polja slijedi izraz

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} \propto \frac{1}{T - T_N}. \quad (1.30)$$

Predznak kritične temperature je negativan, što je posljedica suprotno usmjerenog molekularnog polja. Uobičajeno se za opis temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti paramagneta koristi Curie-Weissov zakon

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} = \frac{N m_{eff}^2}{3k_B (T - \theta)} \quad (1.31)$$

²Louis E. F. Néel (1904 – 2000)



Slika 1.3: Ovisnost inverzne susceptibilnosti o temperaturi za Curie zakon, te Curie - Weiss zakon za feromagnet s $\theta_C = 50$ K i antiferomagnet s $\theta_N = -50$ K.

gdje temperatura θ predstavlja iznos efektivne interakcije među momentima izražen u Kelvinima te je proporcionalna molekularnom polju. Za paramagnete kod kojih nema interakcije među momentima vrijedi Curiejev zakon, $\theta = 0$. U slučaju feromagnetske interakcije vrijedi $\theta > 0$, a antiferomagnetske $\theta < 0$. Curie-Weissov zakon koristi se da bi se iz mjerenja dobila vrijednost efektivnog magnetskog momenta te efektivna jakost i predznak interakcije među momentima. Pri tome je uobičajeno nacrtati inverznu ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi iz koje se jednostavno može očitati temperatura θ . Na slici 1.3 prikazan je takav graf za $\theta = 0$, te $\theta < 0$ i $\theta > 0$. U realnim materijalima, pogotovo niskodimenzionalnim, dolazi do odstupanja od Curie-Weissovog zakona zbog jačanja spinskih korelacija ispod temperatura $T \lesssim J/k_B$. Stoga je potreban oprez pri korištenju Curie-Weiss zakona. Prilagodbu mjerene susceptibilnosti na Curie-Weissov zakon ima smisla vršiti samo u temperaturnom području $T \gg J/k_B$.

1.4 Magnetska anizotropija

Postoji više izvora magnetske anizotropije, no ovdje ćemo se fokusirati na one koji se tiču našeg uzorka. U CuSeO_3 magnetizam dolazi od magnetskog iona Cu^{2+} koji

ima jedan nespareni elektron u vanjskoj 3d ljusci. Taj elektron nosi spin $S = 1/2$. Zbog kristalnog polja okolnih liganada (iona kisika) orbitalni moment nesparenog elektrona je smrznut. Ukupna magnetizacija u paramagnetu ovisi o iznosu magnetskog momenta μ magnetskih iona tog paramagneta. Iz poznavanja g faktora za ion, i vrijednosti ukupnog angularnog momenta J , možemo izračunati iznos magnetskog momenta preko izraza $\mu = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$. U paramagnetskim solima ioni su u dobroj aproksimaciji slobodni. Za ione rijetkih zemalja ovaj izraz jako dobro opisuje iznos magnetskog momenta, međutim to nije slučaj za prijelazne metale čija je vrijednost bliža onoj koju bismo imali kad ne bi bilo doprinosa orbitalnog angularnog momenta L . Ovaj efekt se naziva smržavanje orbitalnog angularnog momenta. U kvantnoj teoriji, jedna od komponenti orbitalnog angularnog momenta, obično L_z , te kvadrat ukupnog angularnog momenta L^2 su konstatne gibanja. U kristalu komponenta L_z neće biti konstanta gibanja (orbitalni angularni moment snažno interagira sa kristalnom rešetkom), a kada vrijedi $\langle L_z \rangle = 0$, kažemo da je orbitalni angularni moment smrznut, odnosno vrijedi $\mathbf{J} = \mathbf{S}$. U magnetskom polju koje je primijenjeno duž z osi orbitalni doprinos magnetskom momentu je proporcionalan očekivanoj vjerojatnosti od L_z , te je orbitalni angularni moment smrznut ako je L_z smrznut [6]. Spinski orbitalni moment se pak slabo veže za kristalnu rešetku te samo on doprinosi resultantnom magnetskom momentu materijala, a time i procesu magnetizacije [5].

1.4.1 Anizotropija g-faktora

Osnovno stanje magnetskih centara s n nesparenih elektrona opisano je spinom $S = n/2$. Njemu je pridruženo $2S + 1$ stanja koja će se pocijepati zbog kristalnog polja ili primijenjenog magnetskog polja. Za spin $S = 1/2$ nema cijepanja u kristalnom polju, već samo u magnetskom. Izraz kristalno polje ³ odnosi se na pojednostavljenu sliku kod spojeva prijelaznih metala gdje je kao jedini izvor ionske interakcije uzet utjecaj okolnih atoma oko iona prijelaznih metala. Utjecaj spina jezre je zanemaren. Međutim, uloga kristalnog polja je vrlo bitna kod iona Cu^{2+} . Za nespareni elektron ion bakra u vanjskom magnetskom polju možemo napisati slijedeći hamiltonijan:

³uveo je Bethe, 1929. godine.

$$\mathcal{H} = \mu_b \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}. \quad (1.32)$$

μ_B je Bohrov magneton, $\mathbf{H}$ je magnetsko polje, $\mathbf{S}$ je spinski operator [7], a $\mathbf{g}$ je g tenzor ⁴

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix}. \quad (1.33)$$

Tenzor je dijagonalan za slučaj kad se vanjski koordinatni sustav poklapa s principalnim osima g tenzora. U tom slučaju izraz (1.32) se pojednostavljuje

$$\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} = \mu_B (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z), \quad (1.34)$$

gdje radi kratkoće zapisa pišemo g_x umjesto g_{xx} itd.

Budući da je orbitalni moment slobodnog elektrona Cu^{2+} iona smrznut, magnetskom momentu iona pridonosi samo spin elektrona. Stoga je za očekivati da je iznos g faktora koji se javlja u izrazu za efektivni moment u jednadžbi (1.19) jednak slobodnoelektronskom g faktoru koji iznosi $g_e = 2.0023$. U praksi je primijećeno da je taj iznos nešto veći za Cu^{2+} ion te da je g faktor anizotropan. Razlog tome je spin-orbit vezanje zbog kojeg orbitalni moment nije potpuno smrznut te koje je potrebno dodati u spinski hamiltonijan kao smetnju. Ligandno polje cijepa energetske degenerirane stanja. Za ion Cu^{2+} u izduženom oktaedarskom okruženju liganada, kakvo imamo u CuSeO_3 , nespareni elektron se nalazi u $d_{x^2-y^2}$ orbitali. Spin-orbit vezanje miješa osnovno i pobuđena stanja, a kao posljedica toga dolazi do odstupanja vrijednosti g faktora od slobodnoelektronske te do njegove anizotropije. Za Cu^{2+} ion g faktor je uvijek veći od g_e i uobičajeno poprima vrijednosti u rasponu $2.04 - 2.4$ [8].

g tenzor određuje se kutno ovisnim mjerenjima elektronske paramagnetske rezonancije (EPR). Uobičajeno se u eksperimentu uzorak rotira u magnetskom polju, a dobivenu kutnu ovisnost možemo opisati izrazom:

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\min}^2 \sin^2(\theta - \theta_0) + g_{\max}^2 \cos^2(\theta - \theta_0)}, \quad (1.35)$$

gdje su $g_{\min}$ i $g_{\max}$ minimalna i maksimalna vrijednost g faktora u ravnini mjerenja, θ je kut goniometra, a θ_0 je kut pri kojem se mjeri $g_{\max}$.

⁴Formalno g^2 je tenzor drugog reda.

1.4.2 Anizotropija magnetske susceptibilnosti

Iz izraza (1.22) za susceptibilnost paramagneta vidimo da je ona proporcionalna kvadratu g faktora. Očito je stoga da će i magnetska susceptibilnost biti anizotropna ukoliko je g faktor anizotropan. Kod Cu^{2+} iona glavni doprinos magnetskoj anizotropiji dolazi upravo od anizotropije g faktora. Drugi izvor je anizotropija energije izmjene odn. interakcije među spinovima, poput spomenute Dzyaloshinskii-Moriya interakcije. No ta interakcija je slaba u usporedbi s dominantnom izotropnom energijom izmjene te može dati značajniji doprinos tek pri temperaturama $T < J/k_B$.

Poglavlje 2

Kristalna i magnetska rešetka

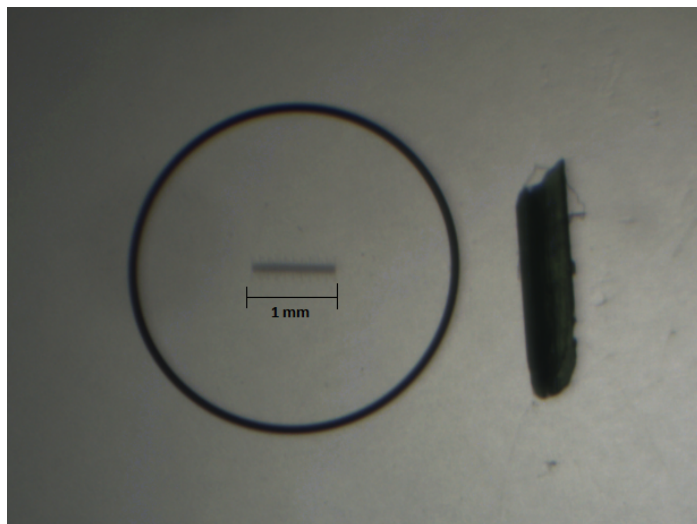
CuSeO₃

2.1 Kristalna struktura

Monokristali CuSeO₃ dobiveni su standardnim postupkom faze kemijske pare. Mješavina analitički čistih ¹ CuO i SeO₂ prahova u molarnom omjeru 4 : 3 je zapečaćena u kvarcne cijevi te pomiješana sa HCl kao transportnim plinom za rast kristala. Ampule su zatim stavljene horizontalno u cilindričku peć s dvije zone i vrlo sporo zagrijavane sa 50°C/h do 500°C. Optimalna temperatura na izvoru i depozicijskoj zoni za rast monokristala jest 450°C i 550°C. Nakon četiri tjedna dobio se velik broj prozirnih zelenih monokristala CuSeO₃ maksimalne veličine 5 × 10 × 2 mm². Uzorak korišten u mjerenjima sintetizirao je Helmuth Berger sa EPFL-a. Izgled i tipična veličina uzorka može se vidjeti na slici 2.1. CuSeO₃ je prvi put sintetiziran 1985. godine[9], no donedavno je u literaturi bila opisana samo njegova kristalna struktura. Spoj postaje zanimljiv 2012. godine kao mogući kandidat za istraživanje niskodimenzionalnih magnetskih sustava.

CuSeO₃ ima monoklinsku kristalnu rešetku prostorne grupe P2₁/n, koordinacijskog broja Z=8. Konstante kristalne rešetke su $a = 7.712\text{\AA}$, $b = 8.238\text{\AA}$ i $c = 8.498\text{\AA}$ s kutom $\beta = 99.124^\circ$. Na slici 2.2 prikazana je kristalna struktura CuSeO₃. CuSeO₃ posjeduje dvije različite kristalografske pozicije bakra, Cu1 i Cu2. Svaki atom bakra

¹čistoća kakva se koristi u elektroničkoj industriji

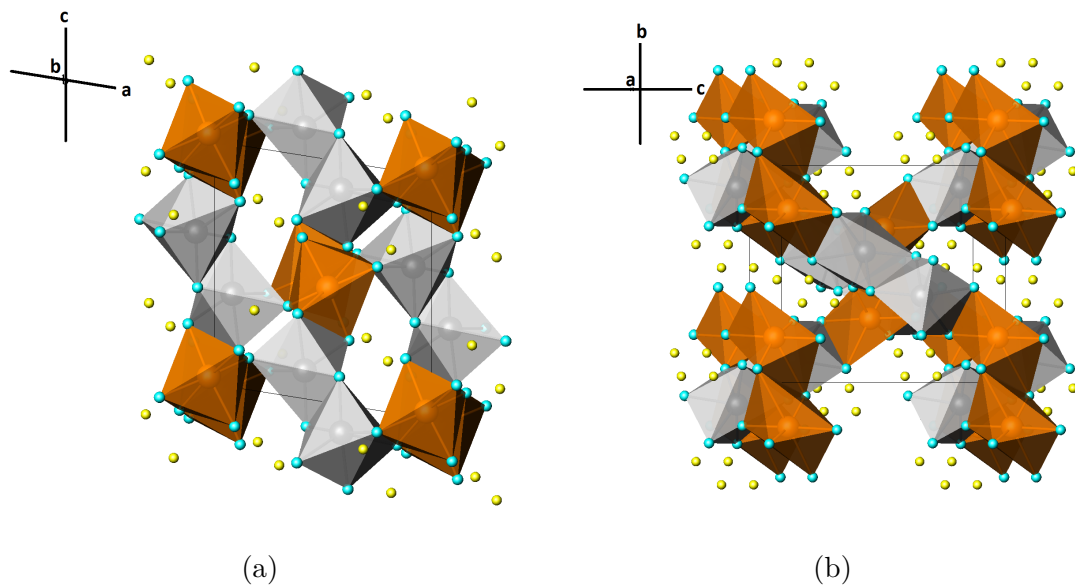


Slika 2.1: Monokristal CuSeO_3 na kojem su vršena mjerenja.

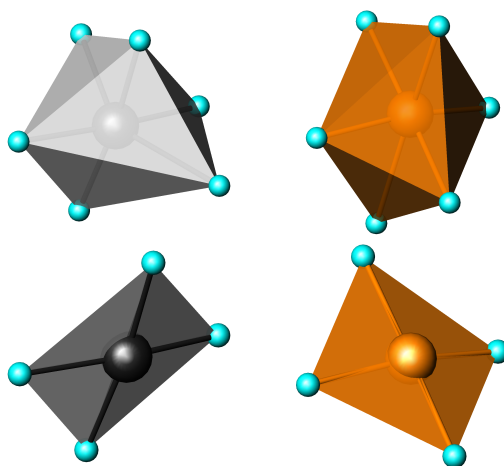
okružen je s 6 atoma kisika koji tvore nepravilni oktaedar. U tablici 2.1 dane su Cu-O udaljenosti za oba kristalografski neekvivalentna atoma bakra. Kao što se može vidjeti iz tablice, postoje dva atoma kisika koja se nalaze dosta dalje od ostala četiri. Ta četiri tvore nepravilni kvadrat oko atoma bakra. CuO_6 oktaedri i CuO_4 nepravilni kvadrati prikazani su na slici 2.3. Međudjelovanje između iona Cu^{2+} ide samo preko bližih kisika te je za razmatranje magnetske rešetke bitno promatrati vezo CuO_4 magnetskih jedinica.

Atomi	d(Cu1-O)	Atomi	d(Cu2-O)
Cu1-O1	2.38	Cu2-O1	1.98
Cu1-O3	1.95	Cu2-O2	1.96
Cu1-O3	1.96	Cu2-O4	1.95
Cu1-O4	2.42	Cu2-O4	2.71
Cu1-O5	2.09	Cu2-O5	2.36
Cu1-O6	1.95	Cu2-O6	1.98

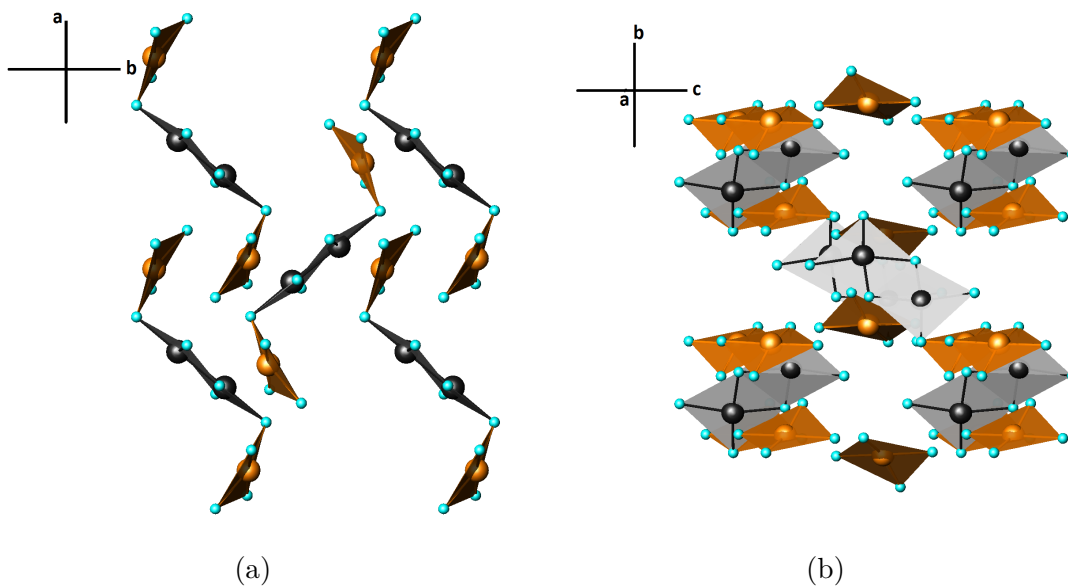
Tablica 2.1: Udaljenosti među atomima bakra i kisika (izražene u Å).



Slika 2.2: Shematski prikaz kristalne strukture CuSeO₃ . a) pogled duž b osi, b) pogled duž a osi. (Cu1 sivo, Cu2 narančasto, O plavo, Se žuto.)



Slika 2.3: Slika gore: Oktaedri iz strukture CuSeO₃ . Lijevo se nalazi Cu1 atom u oktaedarskom okruženju, a desno Cu2 atomu oktaedarskom okruženju. Slika dolje: Nepravilni kvadrati iz strukture CuSeO₃ dobiveni iz oktaedara nakon što su uzete u obzir udaljenosti kisikovih atoma. Lijevo se nalazi Cu1 u nepravilnom kvadratičnom okruženju, a desno Cu2.

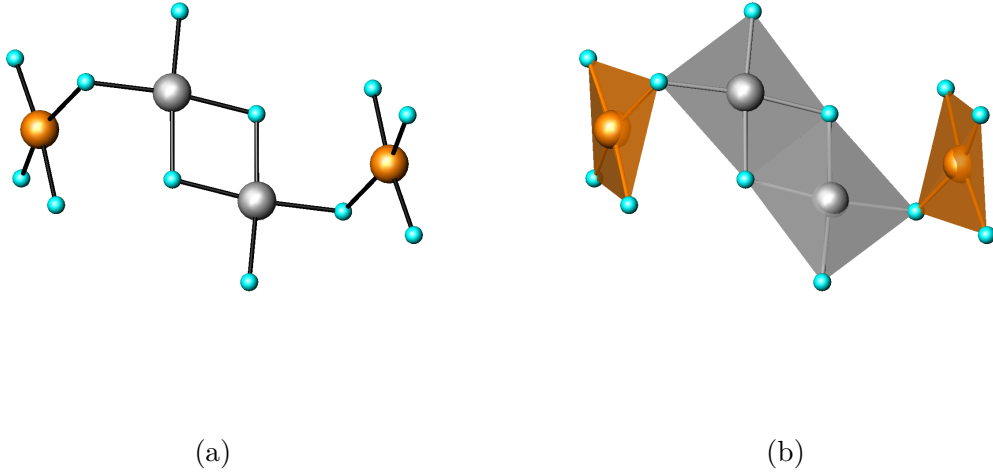


Slika 2.4: Shematski prikaz kristalne strukture CuSeO_3 , uzimajući u obzir aktivne $d_{x^2+y^2}$ orbitale. Slika lijevo predstavlja pogled duž c osi, a slika desno pogled duž a osi.

2.2 Magnetska rešetka

Uzmemo li u obzir CuO_4 jedinice, onda struktura CuSeO_3 izgleda kao što je prikazano na slici 2.4. Vidimo da se javljaju izolirane Cu_4O_{12} jedinice. Udaljenosti među ionima bakra u tim jedinicama dane su u tablici 2.2 i tipične su za sustave s Cu^{2+} ionima u kojima postoji znatna interakcija izmjene. Za jakost međudjelovanja bitni su i Cu-O-Cu kutevi koji su dani u tablici 2.3. Iz tih vrijednosti može se očekivati jako antiferomagnetsko međudjelovanje [3]. Uvidom u kristalnu strukturu pokazuje se da se magnetska rešetka u CuSeO_3 može smatrati kvazi 0 – dimenzionalnom, baziranom na kvazi izoliranim magnetskim tetramerskim klasterima. Radi se o 0D rešetci koju čine linearni segmenti sačinjeni od 4 iona bakra- tetrameri. Bakreni ioni unutar tetramera su poslagani u nizu Cu2-Cu1-Cu1-Cu2. Jedan takav tetramer prikazan je na slici 2.5.

U prvom članku o magnetizmu CuSeO_3 objavljena su mjerenja magnetske susceptibilnosti za praškasti uzorak i za tri međusobno okomite osi monokristala [1]. Rezultati su prikazani na slici 2.6. Vidimo da susceptibilnost raste kako temperatura pada te ima maksimum pri $T \approx 16$ K. Postojanje maksimuma u susceptibilnosti obično je posljedica niskodimenzionalnosti magnetske rešetke s antiferomagnetskim



Slika 2.5: a) Shematski prikaz strukturnog tetramera u CuSeO_3 . Cu1 atomi su prikazani sivom bojom, a Cu2 s narančastom. Plavom bojom su prikazani atomi kisika. b) Strukturni tetramer s CuO_4 jedinicama.

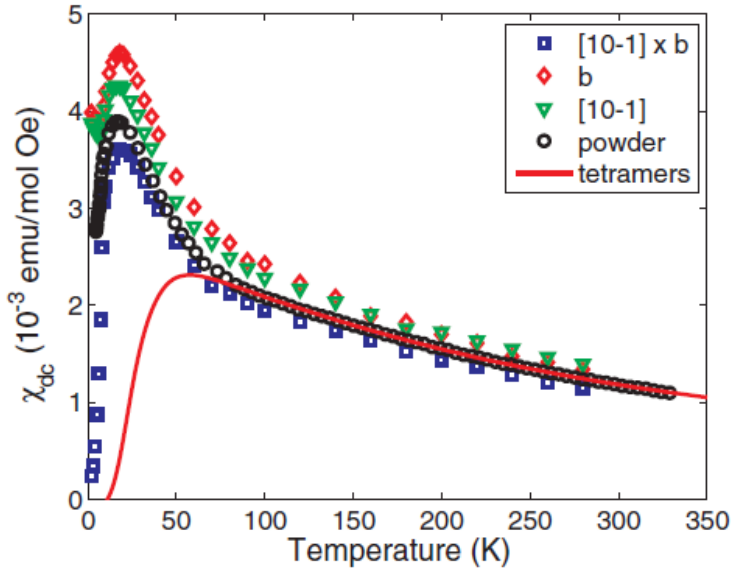
Atomi	Udaljenost
Cu1-Cu1	3.04
Cu1-Cu2	3.19

Tablica 2.2: Udaljenosti između atoma bakra (izražene u Å).

Atomi	Kut
Cu1-O-Cu2	108.5
Cu2-O-Cu2	101.9

Tablica 2.3: Kutevi među atomima bakra (izraženi u stupnjevima).

interakcijama. Pri temperaturi $T_N = 8$ K sustav prelazi u magnetski uređeno stanje. Mjerena magnetska susceptibilnost na monokristalu za sva tri smjera pokazuje široki maksimum oko 16 K, a jedna od njih (u smjeru $\tau = [10\bar{1}] \times b$) pada jako brzo prema nuli. Susceptibilnost duž druga dva kristalografska smjera slabo se mijenja kako se temperatura smanjuje [6, 10]. Ovakvo ponašanje se uglavnom javlja u sustavima s jednoosnim antiferomagnetskim uređenjem magnetskih momenata, gdje je susceptibilnost



Slika 2.6: Temperaturna ovisnost susceptibilnosti za praškasti uzorak i za tri međusobno okomite osi monokristala. Crvenom linijom je prikazana prilagodba na jednadžbu (2.2).

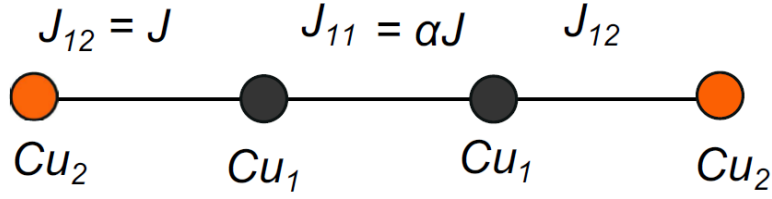
duž lake magnetske osi puno manja u odnosu na druga dva smjera [2, 6, 10].

2.2.1 Magnetski tetramer

Za magnetske tetramere postoji manji broj općenitih teoretskih rezultata jer postoji veći broj mogućih konfiguracija i interakcija, a i sam rezultat je kompliciraniji. Tetrameri koji se sastoje od dva sparena dimera se dijele na linearne, kvadratične i tetraedre. Magnetska susceptibilnost za sve modele tetramera koji se sastoje od $S = 1/2$ spinova se može dobiti analitički. U CuSeO_3 postoje linearni tetrameri kod kojih dva centralna, $\mathbf{S}_2$ i $\mathbf{S}_3$ međudjeluju energijom iznosa αJ , a centralni i rubni, $\mathbf{S}_1$ i $\mathbf{S}_2$ te $\mathbf{S}_3$ i $\mathbf{S}_4$ energijom iznosa J . Tada pišemo Hamiltonijan

$$\mathcal{H} = -2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 + \alpha \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3), \quad (2.1)$$

gdje je α omjer integrala izmjene intradimerskih međudjelovanja $J_{11} = \alpha J$ i $J_{12} = J$. Shematski prikaz ovog tetramera se može vidjeti na slici 2.7. Temperaturna ovisnost



Slika 2.7: Linearni tetramer s interakcijama izmjene.

susceptibilnosti [11] dana je izrazom:

$$\chi = \frac{N_A g_{av}^2 \mu_B^2 \beta}{2} \frac{5 \exp(\beta J(2 + \alpha)) + \exp(\beta J \alpha) + \exp(\beta J K_+) + \exp(\beta J K_-)}{Z} + \chi_0, \quad (2.2)$$

gdje je

$$Z = 5 \exp(\beta J(2 + \alpha)) + 3 \exp(\beta J \alpha) + 3 \exp(\beta J K_+) + 3 \exp(\beta J K_-) + 2 \cosh(\beta J K^*),$$

$\beta = 1/k_B T$, $J = J_{12}/2$, $\alpha = J_{11}/J_{12}$, $K_{\pm} = 1 \pm \sqrt{1 + \alpha^2}$, $K^* = \sqrt{4 - 2\alpha + \alpha^2}$, a χ_0 mali temperaturno nezavisni doprinos susceptibilnosti. U članku [1] vršena je prilagodba mjerene susceptibilnosti na izraz (2.2). Unutar temperaturnog područja 90 K < T < 330 K dobiveno je dobro slaganje eksperimentalnih podataka na izraz (2.2) uz parametre $J_{11} = 225$ K, $J_{12} = 160$ K, $g_{av} = 2.25$ i $\chi_0 = -4 \cdot 10^{-5}$ emu/mol, što se vidi na slici 2.6. Ponašanje susceptibilnosti u temperaturnom intervalu 10 K < T < 70 K se nije moglo opisati a nijednom kombinacijom parametara [1].

Poglavlje 3

Eksperiment

Mjerenja magnetskog momenta sile koja ćemo opisati u ovom poglavlju vezana su usko uz pojam statičke magnetske susceptibilnosti te ćemo stoga prvo ukratko objasniti taj pojam. Magnetsku susceptibilnost χ možemo definirati kao bezdimenzionalnu veličinu koja daje vezu između magnetizacije $\mathbf{M}$ i magnetskog polja $\mathbf{H}$. Općenito, magnetska susceptibilnost je odzivna funkcija koja povezuje vanjsku pobudu – primijenjeno magnetsko polje i odziv sustava na pobudu – magnetizaciju [12].

Statička magnetska susceptibilnost definirana je kao omjer magnetizacije i primijenjenog magnetskog polja [5]:

$$\chi_{dc} = \frac{M}{H_{dc}}. \quad (3.1)$$

Mjerenjem magnetskog momenta i normiranjem s volumenom uzorka dobije se magnetizacija uzorka.

3.1 Magnetski moment sile

Magnetski moment sile $\mathbf{\Gamma}$ javlja se u uzorku u kojem postoji magnetizacija $\mathbf{M}$ i koji se nalazi u konačnom vanjskom polju $\mathbf{H}$

$$\mathbf{\Gamma} = V \mathbf{M} \times \mathbf{H}, \quad (3.2)$$

gdje je V je volumen uzorka. Moment sile je općenito različit od nule samo za magnetski anizotropne uzorke. Za slučaj paramagneta, magnetska susceptibilnost je linearna u polju, što je opisano izrazom

$$\mathbf{M} = \hat{\chi} \mathbf{H} \quad (3.3)$$

gdje je $\hat{\chi}$ tenzor susceptibilnosti. U eksperimentu uvijek mjerimo samo jednu komponentu magnetskog momenta sile, Γ_z koja je okomita na ravninu u kojoj rotiramo polje H , kao što je prikazano na slici 3.1. Iz izraza (3.2) i (3.3) može se pokazati da vrijedi

$$\Gamma_z = \frac{m}{2M_{mol}} H^2 \Delta\chi_{xy} \sin(2\theta - 2\theta_0), \quad (3.4)$$

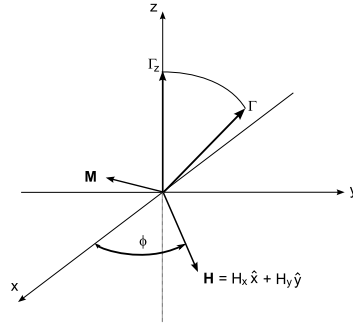
gdje je m masa, M_{mol} molarna masa, H primjenjeno vanjsko polje, θ je kut koji magnetsko polje zatvara s nulnim kutom goniometra (tj. kut goniometra, vidi sliku 3.4), θ_0 je kut koji os x zatvara s nulnim kutom goniometra, a $\Delta\chi_{xy}$

$$\Delta\chi_{xy} = \chi_x - \chi_y \quad (3.5)$$

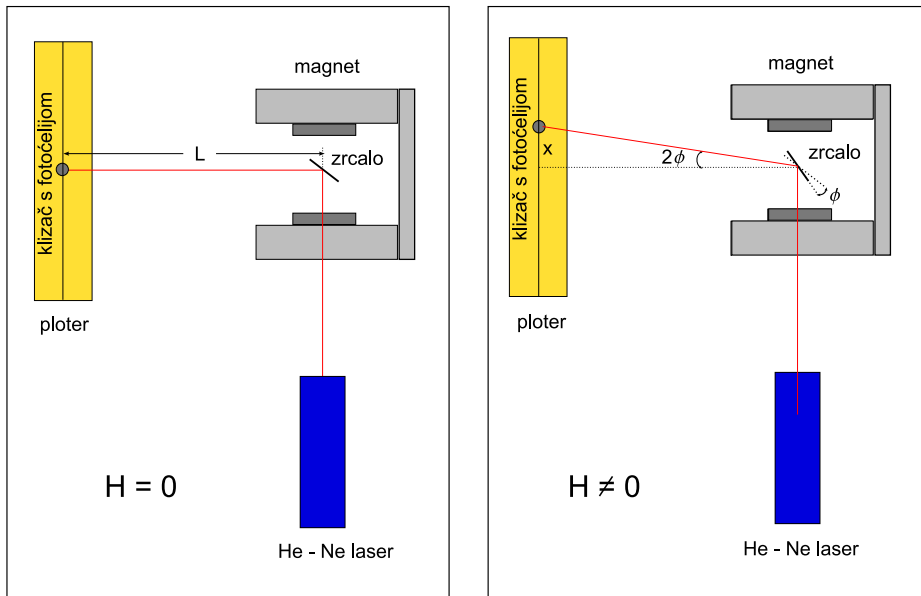
je anizotropija magnetske susceptibilnosti u ravnini xy . Iz izraza (3.4) vidimo da je, u slučaju linearnog odziva, kutna ovisnost momenta sile sinusoida perioda 180° , a moment sile proporcionalan je kvadratu magnetskog polja. Kutevi θ_0 i $\theta_0 + 90^\circ$ odgovaraju smjerovima x i y koji predstavljaju smjerove maksimalne i minimalne susceptibilnosti u toj ravnini ako je $\Delta\chi_{xy} > 0$ i obrnuto ako je < 0 . Mjerenjem magnetskog momenta sile na kutu maksimuma (minimuma) sinusoide (3.4) direktno mjerimo anizotropiju magnetske susceptibilnosti $\Delta\chi_{xy}$. Budući da je $\chi \propto g^2$, očito je $\Delta\chi_{xy} \propto g_x^2 - g_y^2 = \Delta g^2$. Mjerenjem magnetskog momenta sile u linearnom odzivu možemo, dakle, uz određene uvjete kao što je poznavanje temperaturne ovisnosti sustava (pri visokim temperaturama često imamo Curie–Weissov zakon, izraz (1.31)) odrediti razliku kvadrata g faktora u nekoj ravnini.

Mjerenje anizotropije magnetske susceptibilnosti na način opisan gore (orijentiranje magnetskog polja na kut maksimuma kutne ovisnosti) jedan je način mjerenja magnetske anizotropije u sustavima s linearnim odzivom na magnetsko polje. Očito je da za sustav kojem se rotiraju magnetske osi tj. mijenja faza θ_0 u izrazu (3.4) ovakvim mjerenjem nećemo dobiti pravi iznos anizotropije. Stoga koristimo tzv. mjerenja faze pri kojima pratimo temperaturnu promjenu kuta θ_0 mjereći moment sile samo u bližoj okolini tog kuta ($\pm 5^\circ$). Uz pretpostavku da vrijedi sinusoidalna ovisnost ekstrapolacijom dobivamo vrijednost momenta sile u maksimumu sinusoide, odnosno pravu vrijednost anizotropije susceptibilnosti. Očito je da ovakvo mjerenje uvijek ima veću pogrešku nego mjerenje s poljem na fiksnoj kutu.

Princip mjerenja momenta sile vrlo je jednostavan, a zasniva se na mjerenju mo-



Slika 3.1: Princip mjerenja magnetskog momenta sile u magnetskom polju koje rotira u ravnini xy . Mjeri se samo z komponenta momenta sile. Kut 0° odgovara nultom kutu goniometra. Ravnina goniometra jednaka je ravnini xy .

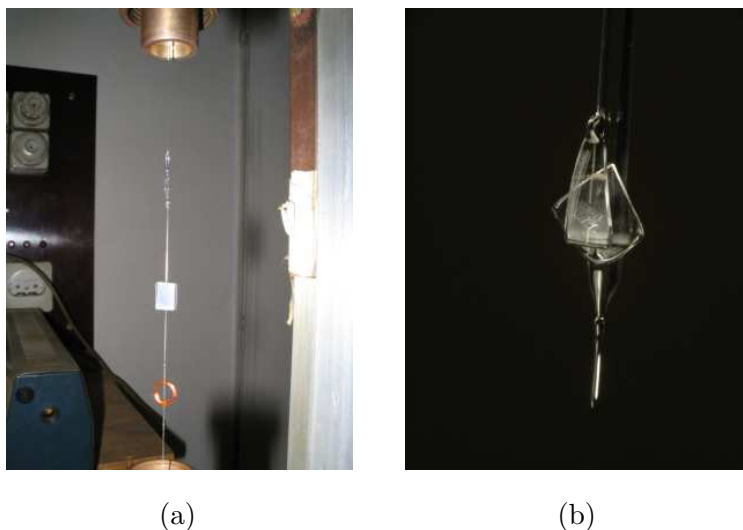


Slika 3.2: Shematski prikaz mjerenja magnetskog momenta sile.

menta sile Γ koji je potreban da se kvarcna nit torzione konstante $D_t = 1.13 \text{ dyn cm/rad}$ na koju je montiran uzorak u magnetskom polju zarotira za mali kut ϕ :

$$\Gamma = D_t \phi. \quad (3.6)$$

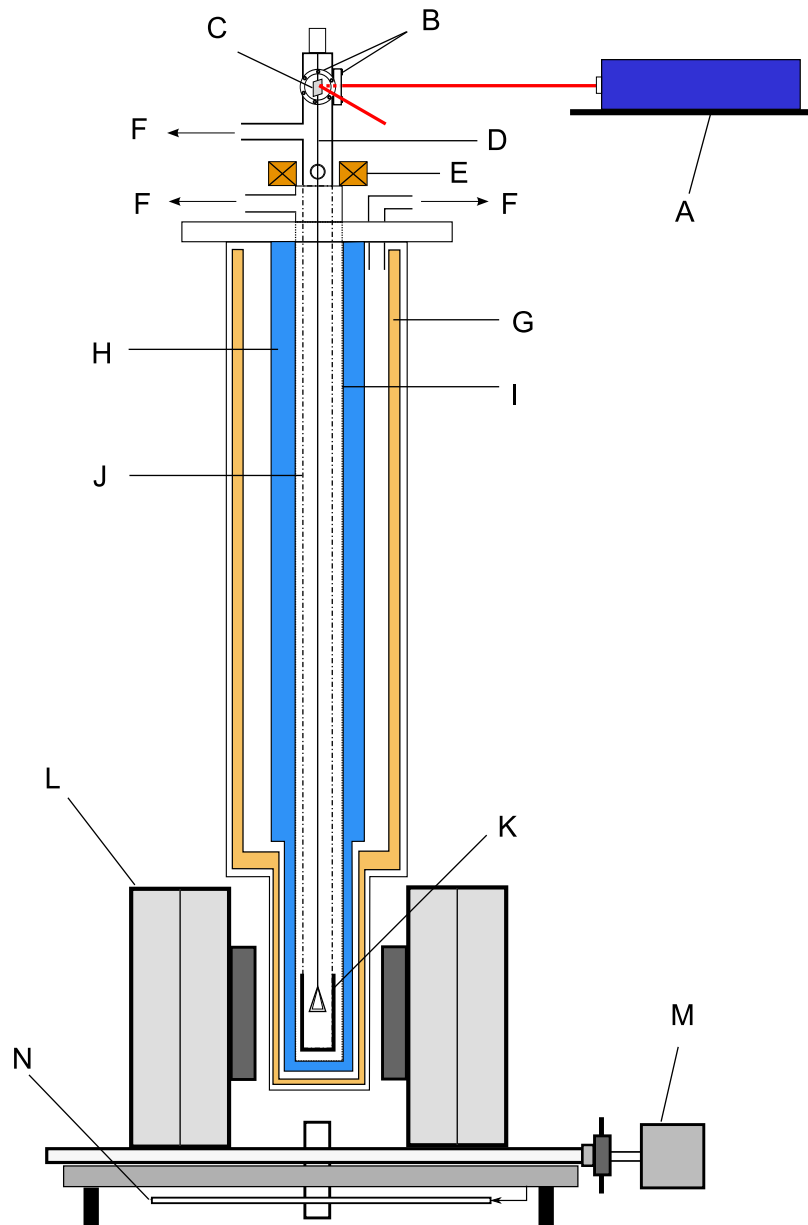
Princip mjerenja tog kuta prikazan je na slici 3.2. Nosač uzorka prikazan je na slici 3.3. Radni dio niti (koji se torziono deformira) je puno tanji od ostatka niti i dužine je $\approx 2.5 \text{ cm}$. Na gornjem dijelu niti, ispod stanjenoga dijela se nalazi zrcalo o koje se odbija laserska zraka koja pada na fotočeliju montiranu na pomično pero plotera koji očitava pomak x . Ispod zrcala je mala bakrena zavojnica koja se pri mjerenju nalazi u stalnom magnetskom polju i služi za gušenje brzih oscilacija koje predstavljaju šum.



Slika 3.3: Nosač uzorka za mjerenje magnetskog momenta sile. (a) Gornji dio nosača. (b) Donji dio nosača na koji se montira uzorak.

Nosač uzorka je načinjen od ultra čistog kvarca i ima apsolutnu rezoluciju od 10^{-4} dyn cm.

Shematski prikaz eksperimentalnog postava je dan na slici 3.4. Sustav ima mogućnost mjerenja u temperaturnom području od 2 K - 330 K korištenjem hlađenja kriogenim tekućinama dušikom i helijem. Za mjerenje temperature koristi se termočlanak kojem je jedna žica od kromela a druga od zlata s 0.07% željeza. Temperaturna kontrola ostvaruje se grijačem, a za temperaturnu izmjenu koristi se plin helija pod niskim tlakom. Istosmjerno magnetsko polje od maksimalno 8.15 kOe za moment sile dobiva se elektromagnetom koji koristi naponski izvor koji daje istosmjernu struju do maksimalno 30 A. Visoki vakuum se postiže pomoću turbomolekularne pumpe [13].



Slika 3.4: Shematski prikaz eksperimentalnog postava za mjerenje magnetskog momenta sile. A – He-Ne laser, B – stakalca kroz koji laserski snop ulazi i izlazi, C – zrcalo, D – kvarcna nit, E – sustav za gušenje šuma, F – pumpanje, G – dušikov prostor u dewaru, H – helijev prostor u dewaru, I – cijev međuprostora između helija i prostora uzorka, J – cijev prostora uzorka, K – grijač i termočlanak, L – Helmholtzove zavojnice elektromagneta, M – motor koji rotira magnet, N – goniometar.

3.2 EPR spektroskopija

Elektronska paramagnetska rezonancija (često nazivana i elektronska spinska rezonancija, ESR) je spektroskopska tehnika kojom se detektiraju nespareni elektroni. Princip se zasniva na cijepanju elektronskih nivoa u vanjskom magnetskom polju, što je za jedan elektron prikazano na slici 3.5. Elektroni se u magnetskom polju postavljaju tako da im je spin paralelan ($m = 1/2$) ili antiparalelan ($m = -1/2$) s poljem H_0 . Elektroni s paralelnim spinom imaju nižu energiju od onih sa antiparalelnim a energetski procijep među njima, ΔE je proporcionalan sa H_0 . Dovodeći vanjsku pobudu u obliku mikrovalnog energetskog zračenja slabe snage moguće je izazvati energijske prijelaze između ova dva stanja. Mikrovalovi se u uzorak dovode kontinuirano, pa se ova tehnika naziva elektronska paramagnetska rezonancija kontinuiranog vala, CW – EPR (engl. *Continuous Wave* EPR). Do prijelaza $m = 1/2 \rightarrow m = -1/2$ dolazi ako je ispunjen rezonantni uvjet

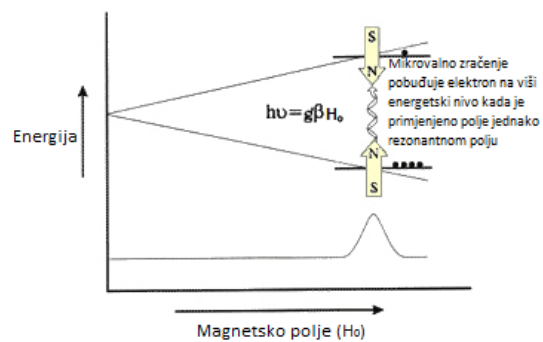
$$h\nu = g\mu_B H_0 \quad (3.7)$$

gdje je ν frekvencija mikrovalnog zračenja, a g je g faktor. Do apsorpcije mikrovalnog zračenja dolazi na točno određenoj frekvenciji, što se opaža kao apsorpcijski spektar. Primjer takvog spektra prikazan je na slici 3.6. Iz izraza (3.7) očito je da EPR-om mjerimo elektronski g faktor. Bitne informacije nalaze se i u širini apsorpcijske linije te ukupnom intenzitetu, no analiza tih podataka je komplicirana i za ono što želimo postići u ovom radu nije nužna.

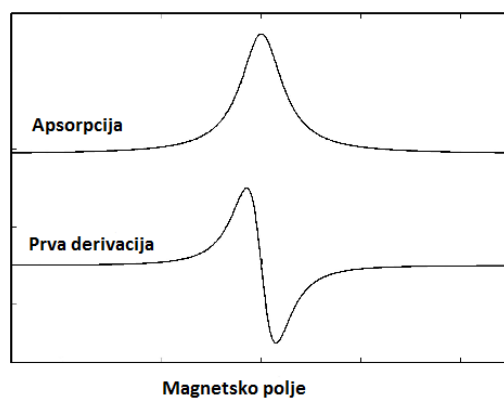
U praksi je problematično kontinuirano mijenjati frekvenciju elektromagnetskog zračenja, pa se spektri mjere tako da se pri konstantnoj frekvenciji mijenja jakost magnetskog polja. Uobičajeno, mikrovalno magnetsko polje koje oscilira je okomito na statičko magnetsko polje H_0 , tako da za dozvoljne prijelaze vrijedi izborno pravilo

$$\Delta m = \pm 1. \quad (3.8)$$

Sva EPR mjerenja su načinjena na EPR spektrometru Bruker Elexsys 580 2FT/CW u Laboratoriju za magnetske rezonancije instituta "Ruđer Bošković" u Zagrebu. Spektrometar radi u X - području (frekvencija mikrovalova oko 9.5 – 9.7 GHz s magnetskim poljem do 1T). Mjerenja su izvedena pomoću temperaturne jedinice Oxford Instruments DTC2 u temperaturnom području 8 – 300 K, korištenjem tekućeg dušika i



Slika 3.5: Princip rada EPR-a. Preuzeto sa www.bruker.com



Slika 3.6: Apsorpcijski EPR spektar i njegova prva derivacija.

helija[7]. Eksperimentalni postav je prikazan na slici 3.7.



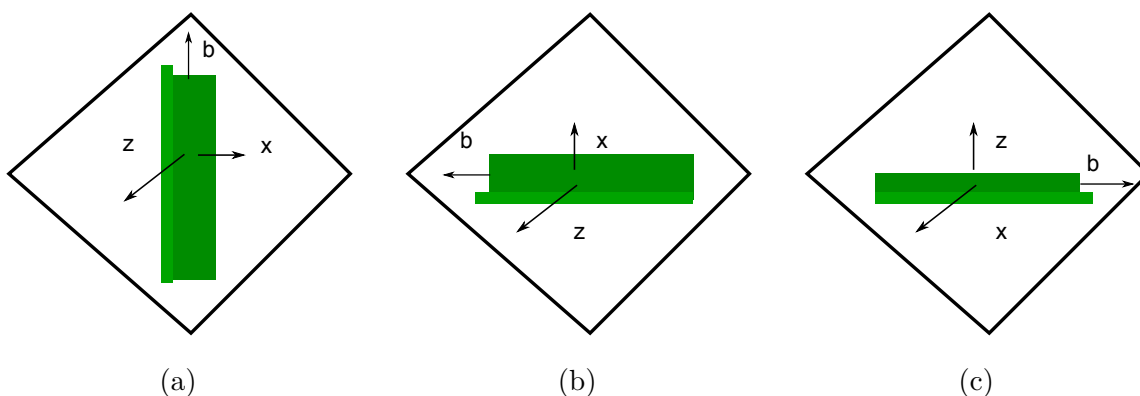
Slika 3.7: Laboratorij za magnetske rezonancije na Institutu "Ruđer Bošković". Dijelovi označeni na slici su: a) – elektromagnet (magnetsko polje do 1 T), b) –kriostat u središtu magnetskog polja u koji je smješten uzorak, c) – mikrovalni most frekvencije oko 9.5 – 9.7 GHz, d) – upravljačka konzola, e) –pojačalo mikrovalova pri impulsnim mjerenjima , f) – temperaturna jedinica (temperatura 4-295 K), g) – pumpa koja vuče helij iz spremnika za helij u kriostat.

Poglavlje 4

Rezultati mjerenja

4.1 Magnetski moment sile

Mjerenja temperaturne i kutne ovisnosti anizotropije magnetskog momenta sile načinjena su za tri različite kristalne orijentacije (ravnina ac koja sadrži dvije kristalografske osi koje smo nazvali x i z , ravnina bx i ravnina bz prikazane na slici 4.1.). Temperaturna mjerenja su rađena u temperaturnom području od 1.7 K – 330 K. Kutne ovisnosti su mjerene pri nekoliko različitih temperatura, a za ravninu u kojoj dolazi do pomaka magnetskih osi s temperaturom je također izmjerena i temperaturna ovisnost faze sinusoide koja predstavlja rotaciju magnetskih osi. Pogreške mjerenih vrijednosti su u većini mjerenja manje od simbola, u protivnom su označene na grafovima.



Slika 4.1: Orijentacije monokristala na nosaču uzorka prilikom mjerenja zakretnog momenta. a) ac ravnina koja sadrži osi x i z b) bz ravnina c) bx ravnina.

4.1.1 Kutna ovisnost momenta sile

Na slici 4.2 su prikazani rezultati mjerenja kutne ovisnosti magnetskog momenta sile za ravninu bz pri 1.7 K, 4.2 K, 77 K i 290 K. Sa slike se vidi da mjerenu kutnu ovisnost pri svim temperaturama možemo uspješno opisati jednadžbom (3.4) te da stoga možemo iz mjerenog momenta sile izvući anizotropiju susceptibilnosti $\Delta\chi_{bz}$. Rezultati prilagodbe na jednadžbu (3.4) dani su u tablici 4.1. Os b nalazi se na kutu goniometra 28.5° pri kojem je moment sile jednak nuli. To je magnetska os u toj ravnini. Druga magnetska os nalazi se na kutu 118.5° (to je os z) U ovoj ravnini ne dolazi do značajnog pomaka magnetskih osi s promjenom temperature.

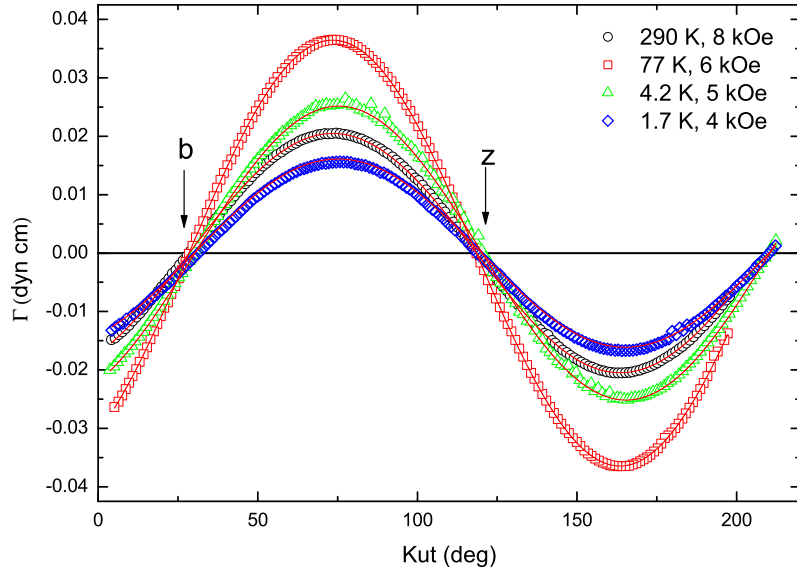
Na slici 4.3 su prikazana mjerenja u ravnini bx , a iznos anizotropije magnetske susceptibilnosti i kuta θ_0 dobivenih prilagodbom na izraz (3.4) nalaze se u tablici 4.2. Ni u ovoj ravnini ne dolazi do rotacije magnetskih osi s promjenom temperature.

T (K)	$\Delta\chi(\text{emu/mol})$	$\theta_0(^{\circ})$
290	0.00011836(6)	28.51(2)
77	0.0003745(3)	28.45(3)
4.2	0.0003723(7)	30.34(5)
1.7	0.000372(1)	30.1(1)

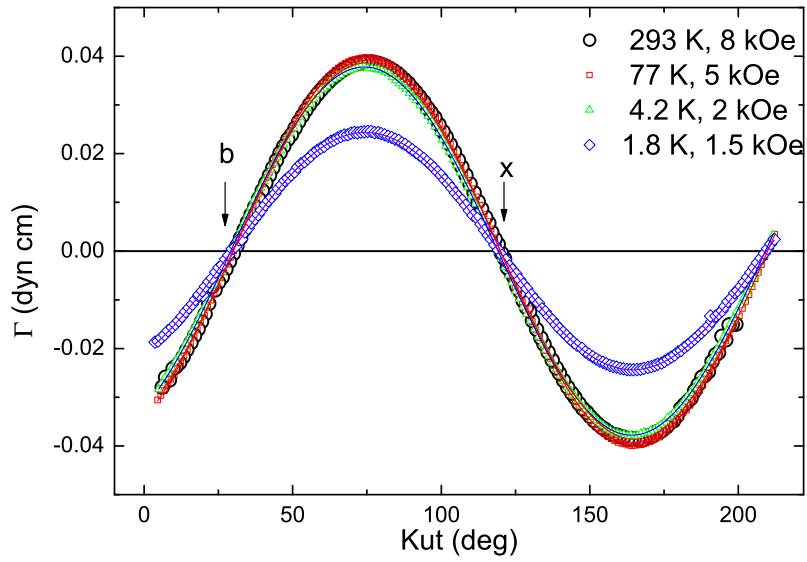
Tablica 4.1: Rezultati prilagodbe mjerenih kutnih ovisnosti magnetskog momenta sile za ravninu bz na jednadžbu (3.4).

T (K)	$\Delta\chi(\text{emu/mol})$	$\theta_0(^{\circ})$
290	0.000224(8)	29.98(4)
77	0.0005883(3)	29.87(2)
4.2	0.003496(2)	29.12(2)
1.8	0.004006(3)	29.43(2)

Tablica 4.2: Rezultati prilagodbe mjerenih kutnih ovisnosti momenta sile na jednadžbu (3.4) za bx ravninu.



Slika 4.2: Kutna ovisnost magnetskog momenta sile za bz ravninu mjerena pri temperaturama 1.7 K, 4.2 K, 77 K, i 290 K. Linije predstavljaju prilagodbu na (3.4).

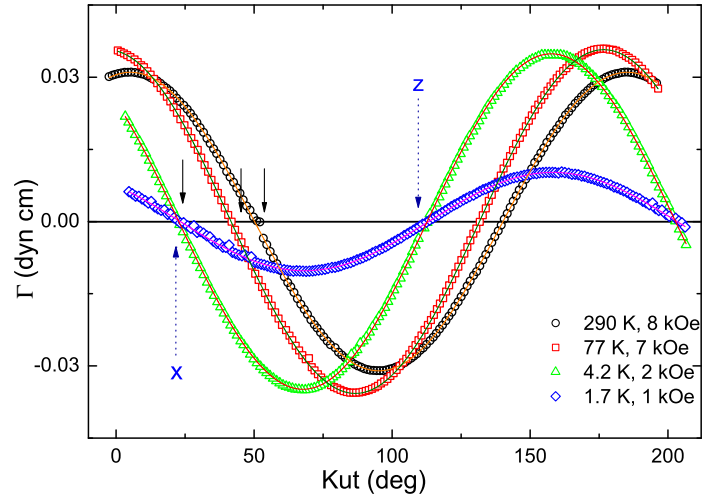


Slika 4.3: Kutna ovisnost magnetskog momenta sile za bx ravninu mjerena pri temperaturama 1.8 K, 4.2 K, 77 K i 293 K. Linije predstavljaju prilagodbu na izraz (3.4).

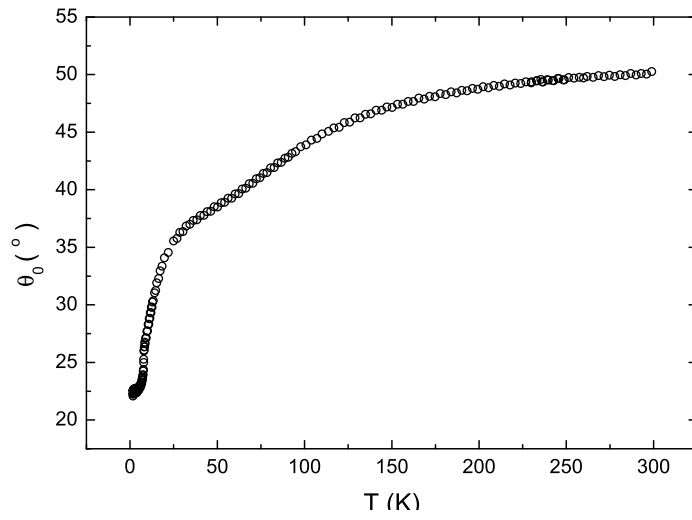
Kutna ovisnost magnetskog momenta sile u ravnini ac je prikazana na slici 4.4, a podaci za anizotropiju magnetske susceptibilnosti i kut θ_0 nalaze se u tablici 4.3. Sa slike 4.4a lako uočavamo da u ovoj ravnini dolazi do rotacije magnetskih osi s temperaturom te su izvršena i mjerenja promjene faze kuta θ_0 , a rezultati su prikazani na slici 4.4b.

T (K)	$\Delta\chi(\text{emu/mol})$	$\theta_0(^{\circ})$
290	0.0001792(1)	50.20(2)
77	0.0002696(2)	41.68(2)
4.2	0.003228(3)	22.72(2)
1.7	0.003780(7)	23.28(6)

Tablica 4.3: Rezultati prilagodbe mjerenih kutnih ovisnosti momenta sile na jednadžbu (3.4) za ravninu ac .



(a)



(b)

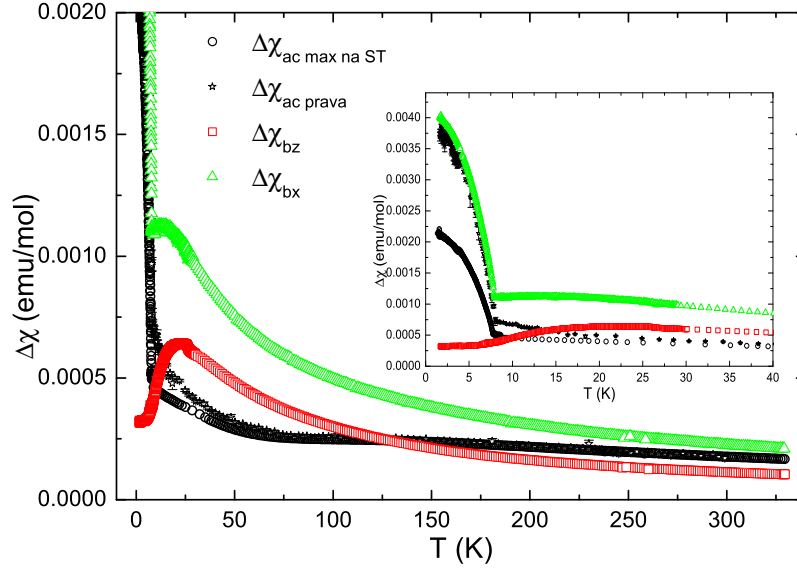
Slika 4.4: (a) Kutna ovisnost magnetskog momenta sile za ravninu ac mjerena pri temperaturama 1.7 K, 4.2 K, 77 K i 290 K. Linije predstavljaju prilagodbu na (3.4). Kut θ_0 je naznačen s crnim strelicama. Plavim strelicama su označene osi x i z . (b) Promjena faze s temperaturom u ravnini ac .

4.1.2 Temperaturna ovisnost momenta sile

Mjerali smo temperaturnu ovisnost magnetskog momenta sile za tri različite ravnine metodom magnetskog polja postavljenog na fiksni kut na kojem izmjerene kutne ovisnosti imaju maksimum pri sobnoj temperaturi. Sa slike 4.2 i 4.3 se vidi da na taj način možemo dobiti anizotropiju susceptibilnosti u ravninama bz i bx . Sa slike 4.4a je očito da ta metoda fiksnog kuta neće dati pravi iznos anizotropije susceptibilnosti jer se maksimum sinusoide pomiče s temperaturom. Pri mjerenjima faze θ_0 prikazanim na slici 4.4b također smo odredili i pravi iznos anizotropije susceptibilnosti na način opisan u poglavlju 3.1.

Rezultati mjerenih temperaturnih ovisnosti su prikazani na slici 4.5. Na slici 4.5 $\Delta\chi_{ac \text{ MAX na ST}}$ predstavlja anizotropiju susceptibilnosti dobivenu mjerenjem s poljem na fiksnom kutu (kutu maksimuma pri sobnoj temperaturi ST), a $\Delta\chi_{ac \text{ prava}}$ anizotropiju susceptibilnosti dobivenu iz mjerenja faze θ_0 . Za sve tri ravnine anizotropija susceptibilnosti raste kako se temperatura smanjuje. Međutim, temperaturna ovisnost je drugačija za svaku ravninu. Maksimum mjerene susceptibilnosti je pri $T_{max} \approx 16$ K [1], dok je maksimum u paramagnetskom stanju za $\Delta\chi_{bz}$ pri 22 K, $\Delta\chi_{bx}$ ima maksimum pri 14 K, a $\Delta\chi_{ac}$ uopće nema maksimum. Uočavamo da u području temperatura gdje dolazi do velikog faznog pomaka (vidi sliku 4.4b) dolazi do velike razlike u mjerenim anizotropijama $\Delta\chi_{ac \text{ MAX na ST}}$ i $\Delta\chi_{ac \text{ prava}}$. U sve tri ravnine pri $T_N = 8$ K javlja se kink koji predstavlja prijelaz u magnetski uređeno stanje koji je popraćen velikim porastom anizotropije u ravninama ac i bx . U ravnini bz ispod T_N anizotropija se smanjuje kako se temperatura smanjuje. Ovi rezultati su u skladu s kolinearnim antiiferomagnetskim uređenjem koje ima jednu laku os (os x). Također, u ravnini bz postoji mali, ali oštri porast u anizotropiji magnetske susceptibilnosti pri temperaturi $T = 26$ K koji je u ovom radu prvi put primijećen, no za sad ga ne znamo objasniti.

Da bismo bolje razumjeli značenje ovih rezultata proučit ćemo vezu anizotropije susceptibilnosti $\Delta\chi$ i magnetske susceptibilnosti χ . Anizotropija magnetske susceptibilnosti u nekoj ravnini, nazovimo je xy , kako smo vidjeli u poglavlju 3.1, odgovara razlici magnetskih susceptibilnosti χ_x i χ_y . To su magnetske susceptibilnosti s magnetskim poljem u smjeru x odn. y . U poglavlju 1.4 smo vidjeli da za spojeve kod kojih magnetizam dolazi od iona bakra Cu^{2+} koji nosi spin $S = 1/2$ magnetska anizotropija



Slika 4.5: Temperaturna ovisnost anizotropije magnetske susceptibilnosti za tri različite orijentacije uzorka.

dolazi gotovo isključivo od anizotropije g faktora, a interakcija među spinovima je u dobroj aproksimaciji izotropna. U tom slučaju za susceptibilnost χ_i u smjeru i možemo pisati

$$\chi_i = \frac{N_A \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} g_i^2 f(T), \quad (4.1)$$

gdje je N_A Avogadrov broj, μ_B Bohrov magneton, S spin elektrona, k_B Boltzmannova konstanta, g_i g faktor u smjeru i , a $f(T)$ je funkcija koja opisuje temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti. Oblik funkcije $f(T)$ ovisi o interakcijama među magnetskim momentima. U izrazu (4.1) izdvojen je g faktor koji također može biti temperaturno ovisan. Za sustave s izotropnim interakcijama među spinovima možemo, dakle, za anizotropiju susceptibilnosti pisati

$$\Delta\chi_{xy} = \chi_x - \chi_y = \frac{N_A \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} (g_x^2 - g_y^2) f(T) \quad (4.2)$$

U najjednostavnijem slučaju paramagneta temperaturna ovisnost odn. funkcija $f(T)$ slijedi Curie-Weissov (CW) zakon, pa je ukupna magnetska susceptibilnost dana je izrazom

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (4.3)$$

gdje je C Curiejeva konstanta, Θ je Curie-Weissova temperatura. Curiejeva konstanta C iz ((4.3)) je dana izrazom $C = N N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k_B$, gdje je N broj spinova po

molu tvari (u našem slučaju $N = 1$), N_A Avogadrova konstanta, S spinski kvantni broj, g je g faktor elektrona, μ_B Bohrov magneton, a k_B Boltzmannova konstanta. Očekujemo stoga da za naš sustav anizotropija susceptibilnosti također slijedi CW zakon

$$\Delta\chi_{xy} = \frac{N N_A \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} (g_x^2 - g_y^2) \frac{1}{T - \theta} \quad (4.4)$$

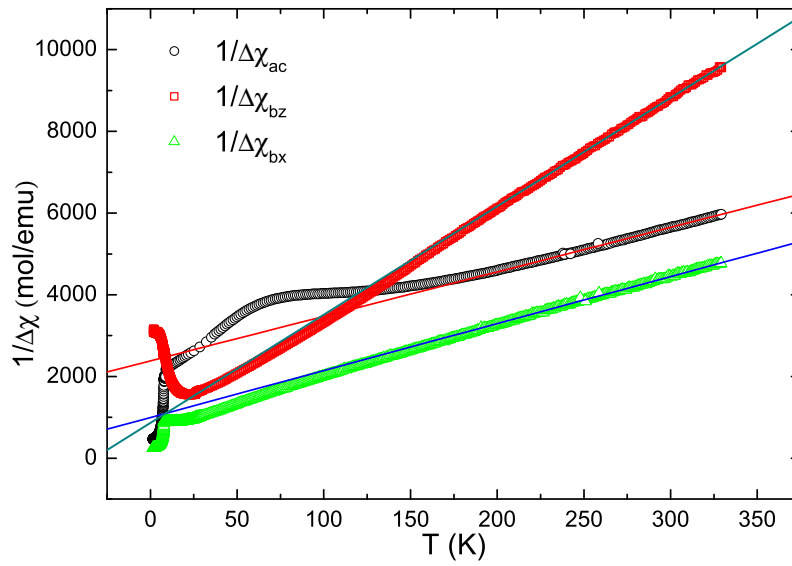
gdje θ treba imati istu vrijednost u svim ravninama ukoliko je interakcija među spinovima izotropna i ukoliko nema promjene g faktora s temperaturom.

Na slici 4.6 je prikazana ovisnost inverzne izmjerene anizotropije magnetske susceptibilnosti za sve tri orijentacije te prilagodba na izraz (4.4). Prilagodba je vršena u temperaturnom području 240 K – 330 K. Rezultati prilagodbe na izraz (4.3) su dani u tablici 4.4. Sa slike i iz tablice se vidi da mjerene anizotropije slijede CW zakon, no s jako različitim temperaturama θ . Razlika je najočitija za $\Delta\chi_{ac}$. Razlog tome je najvjerojatnije temperaturna promjena g faktora koja je primijećena i u radu [1].

Izrazi (4.1) i (4.2) govore da, ukoliko je g faktor temperaturno nezavisan, anizotropija magnetske susceptibilnosti i magnetska susceptibilnost imat će jednake temperaturne ovisnosti opisane funkcijom $f(T)$. Budući da to u CuSeO_3 nije slučaj, odlučili smo napraviti detaljna mjerenja g faktora metodom elektronske paramagnetske rezonancije da bismo odredili da li je temperaturna promjena g tenzora jedini razlog neslaganju eksperimenta s modelom izoliranih tetramera.

ravnina	θ (K)	C (emu K/mol)
ac	- 218(2)	0.092(2)
bx	-87(2)	0.0870(6)
bz	- 32(1)	0.0377(1)

Tablica 4.4: Rezultati prilagodbe inverzne susceptibilnosti na Curie - Weissov zakon (4.3).



Slika 4.6: Temperaturna odvisnost inverzne anizotropije magnetske susceptibilnosti za tri različite ravnine.

4.2 Elektronska paramagnetska rezonancija - EPR

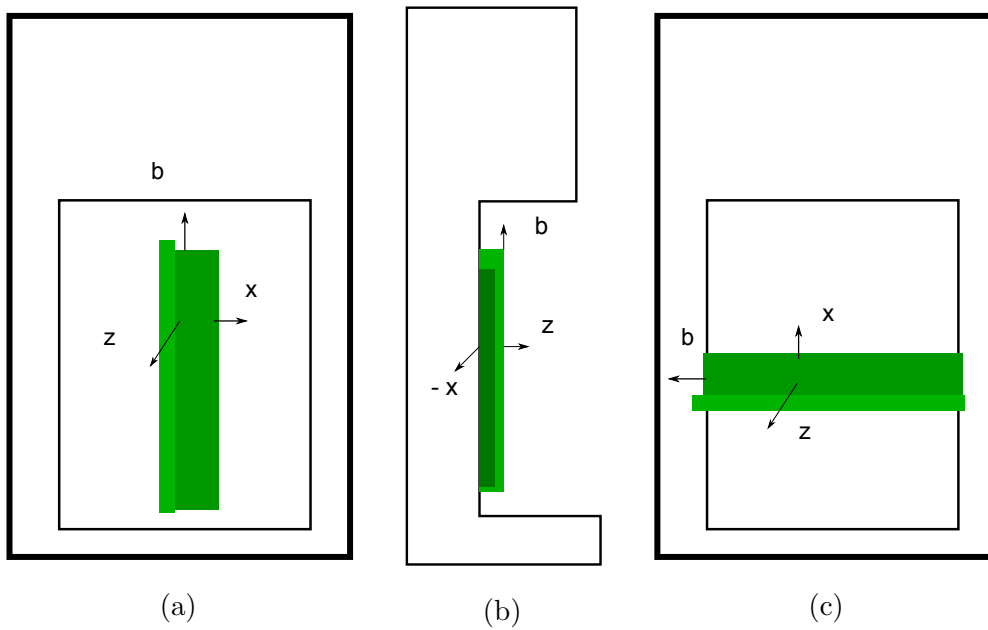
Elektronskom paramagnetskom rezonancijom je mjerena temperaturna i kutna ovisnost g faktora za dvije različite orijentacije uzorka koje su uključivale tri okomite osi, x' , b i z' (osi x' i z' nisu identične osima x i z) što je prikazano na slici 4.7. Takva mjerenja nam omogućuju da odredimo dijagonalne komponente g tenzora te srednju vrijednost g faktora, što dosad nije učinjeno za ovaj sustav.

Podatke dobivene mjerenjima smo prilagodili na izraz za derivaciju lorentzijana

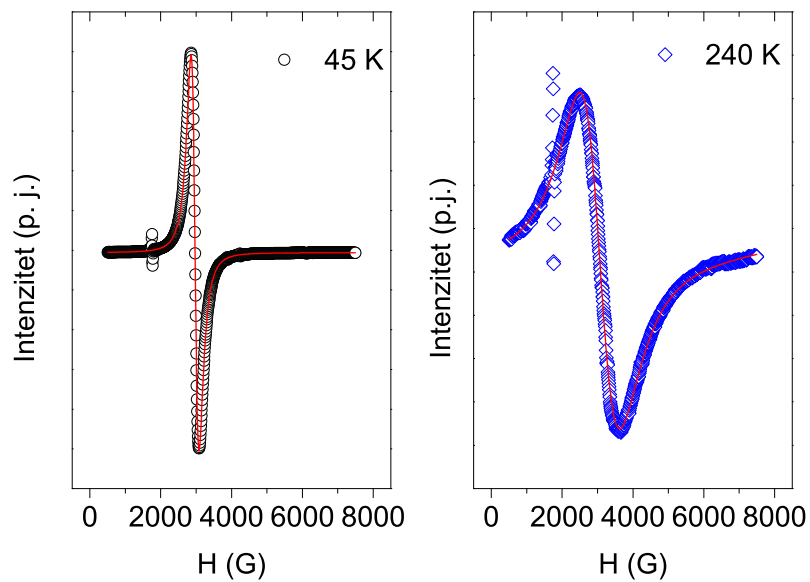
$$\frac{dI}{dH} = -\frac{\Delta H^2(H - H_c)I_0}{(\frac{\Delta H^2}{4}(H - H_c)^2)\pi}, \quad (4.5)$$

gdje je ΔH puna širina linije na polovici vrijednosti maksimuma (engl. *full width at half maximum* - FWHM), H polje, H_c rezonantno polje, a $I_0 \Delta H$ je ukupni intezitet. Također smo morali uključiti i pozadinu oblika: $y_0 + sH + qH^2$. Doprinos pozadine je puno manji od širine signala, osim pri visokim temperaturama gdje je signal bio vrlo slab. Prilagodbom mjerenih spektara na derivaciju lorentzijana (4.5) moguće je dobiti vrijednost rezonantnog polja, H_c , širinu linije ΔH i vrijednost I_0 . Iz vrijednosti rezonantnog polja H_c i uvjeta rezonancije danog izrazom (3.7) uz poznatu frekvenciju mikrovalova ν koju također mjerimo u eksperimentu dobit ćemo vrijednost g faktora. U ovom radu usredotočit ćemo se samo na vrijednost g faktora iz razloga što je g faktor direktno povezan sa susceptibilnosti i njenom anizotropijom izrazima (4.1) i (4.2).

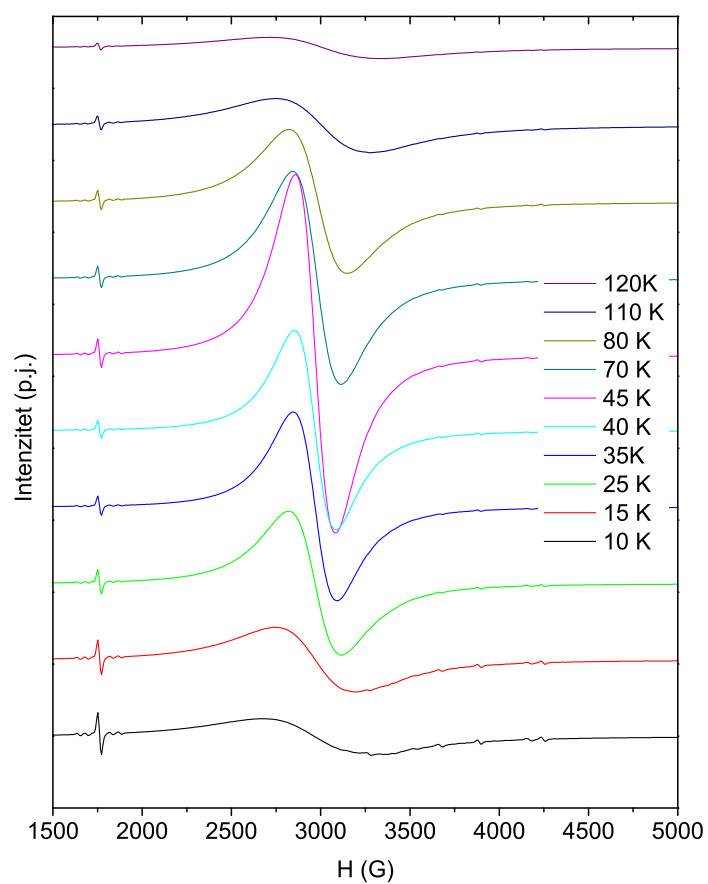
Na slici 4.8 su prikazana dva spektra izmjerena pri temperaturama 45 K i 240 K za vanjsko statičko magnetsko polje u smjeru b te njihovo slaganje s prilagodbom na derivaciju lorencijana (4.5). Na slici 4.9 su prikazani spektri snimljeni pri različitim temperaturama, a na slici 4.10 promjena širine linije s temperaturom za sve tri orijentacije. Sa tih slika se vidi da je pri visokim temperaturama linija jako široka i slabog intenziteta, dok se pri snižavanju temperature linija sužava, a intenzitet raste. Linija je najuža pri temperaturi od 45 K, a zatim se opet širi s daljnjim sniženjem temperature. Ispod $T_N = 8$ K signal nestaje jer sustav prelazi u magnetski dugodosežno uređeno stanje.



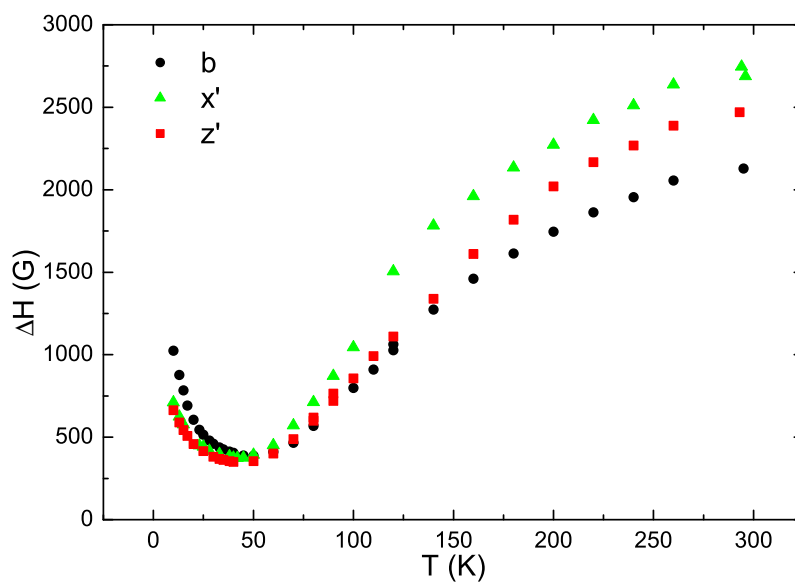
Slika 4.7: Orijentacije monokristala prilikom mjerenja elektronske paramagnetske rezonancije. a) ac ravnina b) ac ravnina, bočni pogled c) bz ravnina.



Slika 4.8: Rezonantne linije pri temperaturi od 45 K i 240 K. Linija predstavlja prilagodbu na derivaciju Lorentzijana (4.5).



Slika 4.9: Spektri snimljeni pri različitim temperaturama za vanjsko statičko polje u smjeru osi b .

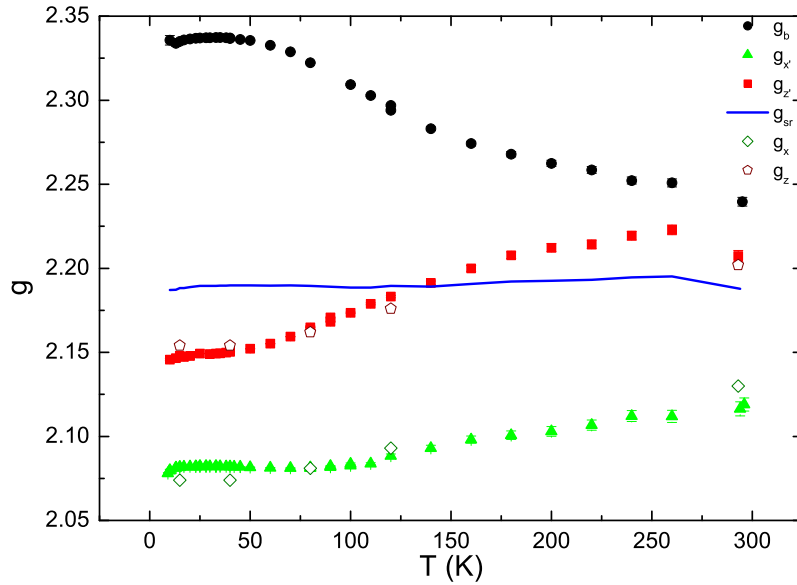


Slika 4.10: Ovisnost širine linije o temperaturi za tri osi.

4.2.1 Temperaturna ovisnost g faktora

Izmjerena je temperaturna ovisnost g faktora za tri međusobno okomite osi, x' , b i z' u temperaturnom rasponu 10 – 290 K. Budući da su ove tri osi međusobno okomite $g_{x'}$, g_b i $g_{z'}$ predstavljaju dijagonalne elemente $\hat{g}$ tenzora, iz kojih možemo izračunati $\langle g \rangle = Tr(\hat{g})/3 = (g_{x'} + g_b + g_{z'})/3$. Rezultati su prikazani na slici 4.11. Lako se uočava da je srednji g faktor temperaturno nezavisan. To znači da uzrok neslaganja mjerene srednje susceptibilnosti s modelom tetramera ne leži u temperaturnoj promjeni g faktora.

Za osi x' i z' vrijednost g faktora smanjuje se s temperaturom, dok za os b raste. Ispod temperature ≈ 50 K više ne dolazi do promjene u iznosu g faktora za sve tri mjerene komponente, a upravo u tom temperaturnom području je opažena najveća rotacija magnetskih osi pomoću mjerenja zakretnog magnetskog momenta te najveće neslaganje temperaturnih ovisnosti anizotropije magnetske susceptibilnosti.



Slika 4.11: Temperaturna ovisnost g faktora za osi g_b , $g_{x'}$, $g_{z'}$ i srednji g faktor. Na slici su također prikazane temperaturne ovisnosti g_x i g_z dobivene iz mjerenja kutnih ovisnosti.

4.2.2 Kutna ovisnost g faktora

Kutnu ovisnost g faktora pri različitim temperaturama izmjerili smo da bismo pokušali objasniti rotaciju magnetskih osi opaženu u mjerenjima magnetskog momenta sile. Iz izraza za kutnu ovisnost momenta sile (3.2) te iz izraza (4.2) vidimo da vrijedi:

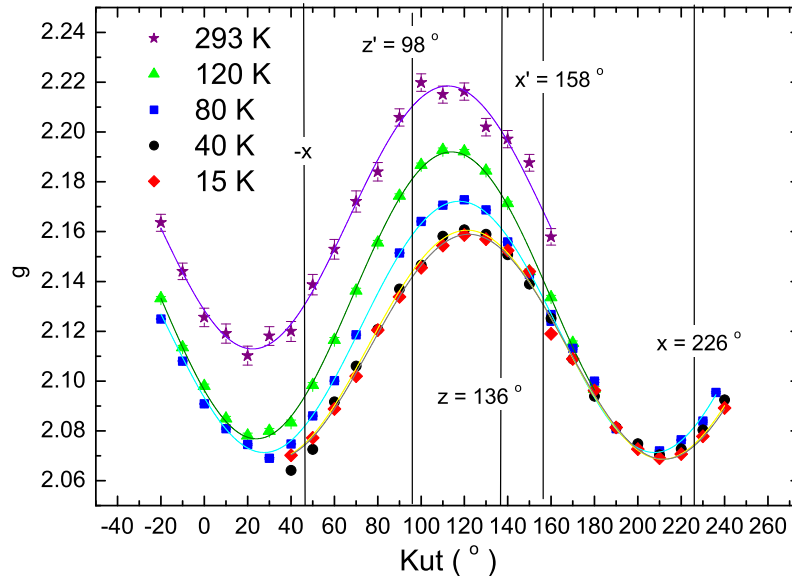
$$\Gamma_z \propto \chi_x - \chi_y \propto g_x^2 - g_y^2. \quad (4.6)$$

Očito je da će se promjena g tenzora odraziti na mjereni moment sile. Ukoliko promjena kuta θ_0 (slika 4.4b) dolazi samo od promjene g tenzora očekujemo da će se i g tenzor zarotirati u istoj ravnini za isti iznos. Stoga smo izmjerili kutnu ovisnost u ravnini ac i bz pri više različitih temperatura.

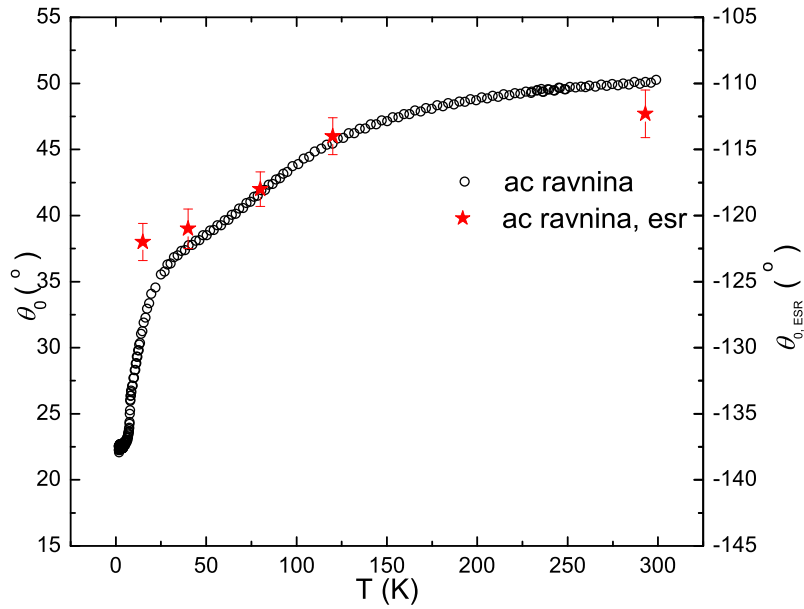
Na slici 4.14 su prikazane kutne ovisnosti g faktora u ravnini ac . Za ovu ravninu se uočava pomak faze s promjenom temperature. Iznose maksimalnog i minimalnog g faktora g_{max} i g_{min} te fazni pomak $\theta_{0, EPR}$ dobili smo prilagodbom na izraz 1.35. Rezultati prilagodbe dani su u tablici 4.5. Na slici 4.13 uspoređena je promjena faze dobivena mjerenjima momenta sile i EPR-a. Vrijednosti $\theta_{0, EPR}$ su negativne zbog različitog smjera rotacije korištenog pri različitim mjerenjima (u mjerenjima momenta sile pozitivni kut goniometra odgovara rotaciji suprotnoj kazaljci na satu, a u mjerenjima EPR-a je obrnuto). Očito da se fazni pomak g tenzora samo djelomično slaže s mjerenjima momenta sile. Promjena faze momenta sile najjača je u temperaturnom području gdje se g faktor uopće ne mijenja (ispod ≈ 50 K). Iz mjerenih kutnih ovisnosti u ravnini ac dobili smo i vrijednosti g faktora za osi x i z pri korištenim temperaturam. Te vrijednosti smo također nacrtali na slici 4.11.

T(K)	g_{min}	g_{max}	$\theta_{0, EPR}(^{\circ})$
293	2.113(2)	2.218(2)	112.3(7)
120	2.077(1)	2.192(1)	114.0(4)
80	2.071(1)	2.172(1)	117.6(3)
40	2.089(1)	2.161(1)	121.3(5)
15	2.069(1)	2.160(1)	122.0(4)

Tablica 4.5: Rezultati prilagodbe mjerenih kutnih ovisnosti momenta sile na jednadžbu (1.35) za ac ravninu.

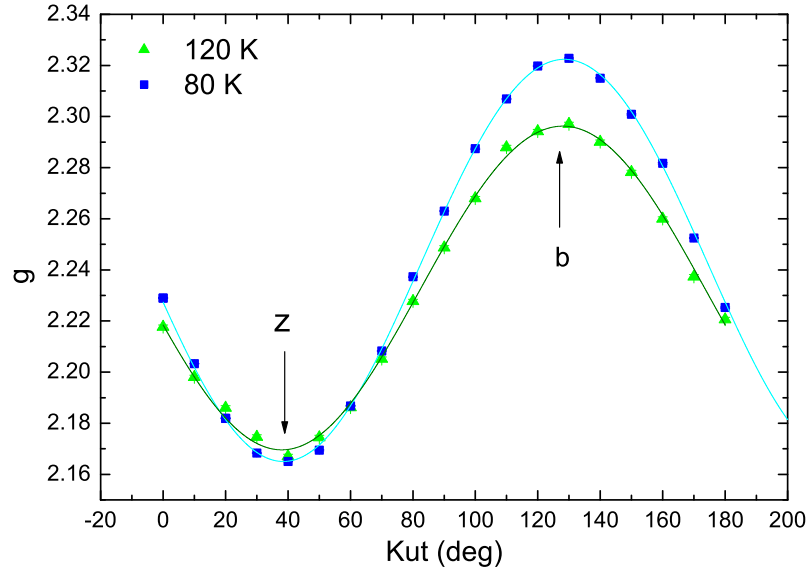


Slika 4.12: Kutna ovisnost g faktora za ravninu ac mjerena pri temperaturama 15 K, 40 K, 80 K, 120 K i 290 K. Označeni su kutevi na kojima se nalaze osi x , x' , z i z' .



Slika 4.13: Usporedba temperaturene ovisnosti faze momenta sile θ_0 u ravnini ac s fazom $\theta_{0,EPR}$ dobivenom EPR mjerenjima u istoj ravnini.

Na slici 4.12 su prikazane kutne ovisnosti g faktora za ravninu bz . Rezultati prilagodbe na (1.35) prikazani su u tablici 4.6. U ovoj ravnini nije uočen pomak faze unutar eksperimentalne pogreške, što se slaže s mjerenjima momenta sile u kojima pomak osi također nije uočen u toj ravnini.



Slika 4.14: Kutna ovisnost g faktora za bz ravninu mjerena pri temperaturama od 80 K i 120 K. Strelicama su označene osi b i z .

T(K)	g_{min}	g_{max}	$\theta_{0, EPR}(^{\circ})$
120	2.170(1)	2.296(1)	128.0(3)
80	2.165(1)	2.322(1)	128.5(1)

Tablica 4.6: Rezultati prilagodbe mjerenih kutnih ovisnosti momenta sile na jednadžbu (1.35) za bz ravninu.

Diskusija i zaključak

U ovom diplomskom radu istraživana su magnetska svojstva kvazi-0D sustava CuSeO_3 mjerenjima magnetskog momenta sile te elektronske paramagnetske rezonancije. CuSeO_3 je kvazi-0D sustav koji se sastoji od gotovo izoliranih spinskih tetramera. Riječ "kvazi" koristi se zbog činjenice da ipak postoji i slaba interakcija među tetramerima koja rezultira dugodosežnim magnetskim uređenjem pri niskoj temperaturi ($T_N = 8$ K).

Magnetska mjerenja na ovom sustavu pokazala su neka iznenađujuća svojstva: magnetsku susceptibilnost nije moguće opisati modelom tetramera; magnetske osi se rotiraju u jednoj ravnini; g tenzor se mijenja s temperaturom [1]. U ovom radu krenuli smo od pretpostavke da temperaturna promjena g tenzora može biti jedini razlog neslaganju eksperimenta i modela te smo detaljnim mjerenjima anizotropije magnetske susceptibilnosti i elektronske paramagnetske rezonancije ispitali tu pretpostavku.

Rezultat koji nam odmah govori da temperaturna promjena g tenzora nije odgovorna za neslaganje eksperimentalne i teorijske susceptibilnosti je činjenica da se srednji g faktor temperaturno ne mijenja. Srednji g faktor ulazi u izraz za izmjerenu srednju susceptibilnost prikazanu na slici 2.6 objavljen u [1]. Budući da naša mjerenja pokazuju da se $\langle g \rangle$ ne mijenja s temperaturom, promjena g faktora ne može biti jedini razlog odstupanju mjerene susceptibilnosti od modela. Iz ovoga slijede dva zaključka: ili model tetramera nije primjenjiv na CuSeO_3 ili se u ovom spoju događaju neki efekti koji nisu uključeni u teorijski model. U radu [1] predloženo je da dva srednja spina u tetrameru tvore singlet zbog jače interakcije te njihov signal nestaje s temperaturom. Naši rezultati ne osporavaju tu tvrdnju.

Najiznenađujući rezultat svakako je neslaganje rotacije magnetskih osi dobiveno mjerenjima momenta sile s onim dobivenim EPR-om te činjenica da do najvećeg

pomaka magnetskih osi u mjerenjima momenta sile dolazi upravo u temperaturnom područje gdje se g tenzor uopće ne mijenja. Temperaturna promjena g faktora svakako utječe na mjerene anizotropije susceptibilnosti - ako anizotropija g faktora raste rast će i anizotropija susceptibilnosti. No najveće neslaganje mjerenih susceptibilnosti (maksimumi pri različitim temperaturama) opet se događa pri temperaturama pri kojima se g tenzor ne mijenja. Iz ovoga se može zaključiti da na moment sile odn. anizotropiju susceptibilnosti, osim promjene g faktora utječe još neka dodatna anizotropija, poput anizotropije energije izmjene odn. Dzyaloshinskii-Moriya interakcije [4]. Simetrija CuSeO_3 dozvoljava postojanje Dzyaloshinskii-Moriya interakcije između spinova Cu_1 i Cu_2 , ali ne i između spinova Cu_1 i Cu_1 .

Napomenimo još samo koji su mogući uzroci promjene g tenzora s temperaturom. Jedan je strukturna promjena pri kojoj se mijenja ligandno okruženje bakrovog iona (miču se ioni kisika) [14]. U radu [1] načinjena su strukturna mjerenja u temperaturnom području od 80 K do 300 K i nije uočena nikakva promjena kristalne strukture, a upravo je to područje u kojem se značajno mijenja g tenzor. Druga, vjerojatnija mogućnost je postojanje dva različita doprinosa s različitim temperaturnim ovisnostima, čime su objašnjeni efekti primijećeni u radu [1].

Naši rezultati pokazuju da je utjecaj dodatne anizotropije, najvjerojatnije Dzyaloshinskii-Moriya interakcije [4], značajan za magnetizam CuSeO_3 koji se sastoji od kvazi-izoliranih tetramera. Stoga je ovaj sustav novi kandidat za proučavanje utjecaja takve anizotropije na niskodimenzionalne sustave.

Literatura

- [1] I. Živković, D. M. Djokić, M. Herak, D. Pajić, K. Prša, P. Pattison, D. Dominko, Z. Micković, D. Cinčić, L. Forró, H. Berger, and H. M. Rønnow *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 054405, 2012.
- [2] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [3] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*. Interscience Publishers, 1963.
- [4] T. Moriya *Phys. Rev.*, vol. 120, p. 91, 1960.
- [5] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2010.
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Eight ed., 2005.
- [7] D. Žilić, “Magnetsko polje na površini i dinamika energijskih prijelaza jednomolekulskih magneta,” 2008.
- [8] B. N. Figgis and M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*. Wiley - VCH, 2000.
- [9] H. Effenberger *Z. Kristallogr.*, vol. 175, p. 61, 1986.
- [10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Brooks/Cole, 1976.
- [11] S. Emori, T. Tokii, and Y. Muto *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 48, p. 1649, 1975.
- [12] I. Kupčić, “Elektordinamika kontinuuma,” 2011.

- [13] M. Herak, “Utjecaj ligandnog okruženja i dimenzionalnosti kristalne rešetke na magnetsku anizotropiju iona 3d prijelaznih metala,” 2009.
- [14] S. Kiczka, S. K. Hoffmann, J. Goslar, and L. Szczepanska *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, p. 64, 2004.