

Magnetska svojstva metalo-organskog multiferoika (C₂H₅NH₃)₂CuCl₄

Matija Kalanj

Fizički odsjek, PMF, Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb

25. siječnja 2016.

Sažetak

Ovaj seminar se bavi proučavanjem magnetskih svojstava praha i listića (C₂H₅NH₃)₂CuCl₄ na temperaturama od 2K do 360K te magnetskim poljima do 5T. Spoj ima magnetski fazni prijelaz na 10.2K iznad čega se javlja paramagnetsko ponašanje nezavisnih spinova 1/2 od iona Cu. Iako oblik prijelaza upućuje na antiferomagnetsko uređenje, snažnija magnetska polja uredi sustav u feromagnetsko stanje, što je u skladu s prijašnjim saznanjima da se radi o 2D Heisenbergovom feromagnetu u kojem feromagnetski uređene ravnine međudjeluju antiferomagnetski, što dovodi do dugodosežnog uređenja. Mjerenja na listiću su pokazala jasnu magnetsku anizotropiju spoja.

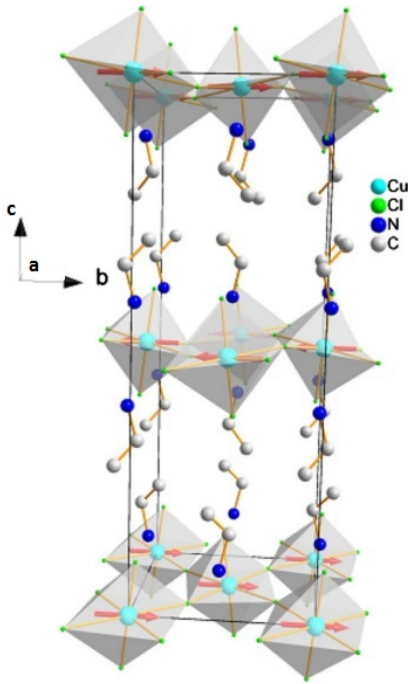
1 Uvod

1.1 Multiferoici

Multiferoici su materijali koji istovremeno imaju dvije ili više od sljedećih spontanih uređenja: feroelektričnost, feromagnetizam, feroelastičnost.[1] U zadnje vrijeme magnetoelektrični multiferoici su privukli dosta pažnje znanstvene zajednice[2]. U ovim materijalima je naročito pogodno ako su magnetizacija i električna polarizacija povezani, što znači da je magnetizaciju moguće mijenjati pomoću električnog polja i obrnuto. Ovo svojstvo multiferoika je bitno zato što u informatičkoj tehnologiji magnetoelektrični materijali mogu naći primjenu u višestanjnim memorijama ili u uređajima koji štede energiju zapisujući informaciju električnim umjesto magnetskim poljem.

Postoje razni materijali koji pokazuju ta svojstva, od oksida među kojima su najpoznatiji: BiFeO₃, TbMnO₃, HoMn₂O₅, LuFe₂O₄, Ni₃B₇O₁₃I, do metaloorganskih spojeva poput: [(CH₃)₃NH₂]Mn(HCOO)₃, [Mn₃(HCOO)₆](C₂H₅OH), (C₆H₅CH₂CH₂NH₃)₂CuCl₄ [6] ili (C₂H₅NH₃)₂CuCl₄.

1.2 O spoju



Slika 1: Kristalna struktura spoja na 300 K[3].

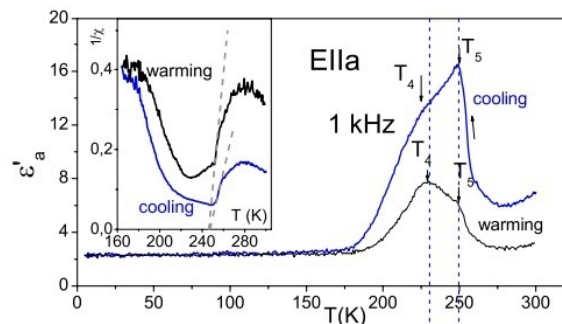
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ je metalo-organski spoj čija se struktura[3] (prikazana na Slici 1) sastoji od slojeva CuCl_4 oktaedra na koje su vezani organski lanci.

Uzorak je sintetiziran sporim isparavanjem otopine CuCl_2 i soli $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ u stehiometrijskom omjeru[4]. Difrakcijom X zraka na monokristalu utvrđena je struktura spoja te su podaci prikazani u tablici 1 [5]. Susjedni organski lanci su međusobno okomiti pa nema značajnog preklapanja. Zbog Jahn-Teller efekta [7], koji je čest u Cu^{2+} kompleksima, oktaedri u anorganskoj ravnini su nagnuti, čineći namreškane ravnine.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ karakterizira niz električnih faznih prijelaza i jedan magnetski fazni prijelaz. Električni fazni prijelazi su većinom povezani s promjenom u položaju organskih lanaca dok magnetski fazni prijelaz potiče od Cu-Cl_4 oktaedra. Orbitale susjednih metalnih iona su međusobno okomite i spinovi koriste Cu-Cl-Cu most za superizmjenjenu što vodi

do feromagnetskog uređenja ispod 10.2 K u CuCl_4 ravnini i slabog antiferomagnetskog uređenja među ravninama CuCl_4 . Unatoč malom omjeru konstanti vezanja spinova ($\frac{J'}{J} \approx -8 \times 10^{-4}$) unutar ravnina (J) i među ravninama (J'), magnetska susceptibilnost poprima oblik trodimenzionalno uređenog antiferomagnetskog niza feromagnetskih slojeva.

Promatrajući dielektričnu susceptibilnost utvrđeno je da postoje dva odvojena maksimuma na temperaturama nazvanima $T_4 = 232\text{K}$ i $T_5 = 247\text{K}$ koji se javljaju zbog različitih strukturalnih uređenja karakterističnih za ovaj spoj. Analizom inverzne dielektrične susceptibilnosti[3] ϵ^{-1} u ovisnosti o temperaturi T pokazalo se da spoj iznad T_5 poštuje Curie-Weiss zakon te da linearnom ekstrapolacijom ϵ^{-1} u blizini faznog prijelaza ($250 - 255\text{K}$) siječe x os na temperaturi $T_5 = 247\text{K}$ u grijanju i hlađenju. Hlađenjem uzorka od $300 - 5\text{K}$ javlja se velika električna polarizacija $P_a = 18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na $T < T_5$. Grafovi prethodnih istraživanja su prikazani na slici 2 i slici 3.

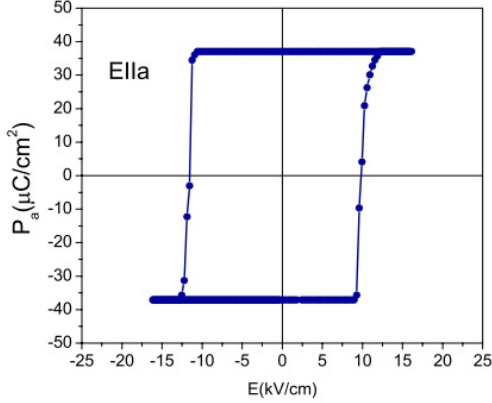


Slika 2: Temperaturna ovisnost dielektrične permitivnosti ϵ'_a o temperaturi u blizini faznog prijelaza [3].

Feroelektrično ponašanje spoja je uočeno promatrajući ovisnost polarizacije P_a o električnom polju E . Slika 4 pokazuje feroelektričnu petlju za monokristalni uzorak $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$.

Tablica 1: Strukturni parametri na sobnoj temperaturi u Angstromima[5].

	$T = T_{sobna}$
Prostorna grupa	Pbca
a	7.47
b	7.35
c	21.18
V	1162.9



Slika 4: Feroelektrična histereza na 77K [3]

2 Teorijska razmatranja

Rješavanjem Schroedingerove jednadžbe za slobodan atom dobivamo tri kvantna broja koja karakteriziraju stanje elektrona u gibanju oko jezgre. Ta tri kvantna broja su : glavni kvantni broj n , orbitalni kvantni broj l i magnetni kvantni broj m_l . Magnetni dipolni moment m_l je kvantiziran i definiran pomoću:

$$m_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (1)$$

gdje je μ_B Bohrov magneton. Postoje još dva kvantna broja koja ne možemo dobiti iz Schroedingerove jednadžbe zbog njene nerelativističke prirode već moramo riješiti Diracovu jednadžbu koja u sebi sadrži relativističke efekte. Ta dva kvantna broja su spinski kvantni broj s i magnetni spinski kvantni broj m_s . Spinski magnetski moment je definiran sa :

$$m_s = g_e \mu_B \sqrt{s(s+1)} \quad (2)$$

gdje je g_e g-faktor elektrona i za slobodni elektron on iznosi 2.002319.

Pošto elektron ima magnetski moment koji potiče od spina i magnetski moment koji potiče od njegovog orbitalnog gibanja oko jezgre, zbog spin-orbit vezanja njegova magnetska svojstva će biti definirana ukupnim angularnim momentom:

$$m_j = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)} \quad (3)$$

gdje vrijedi da je $j = l + s$ te g_j Landeov g- faktor.

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (4)$$

Primjenom magnetskog polja H na materijal javlja se magnetski odziv materijala u obliku magnetizacije M stoga je ukupno magnetsko polje unutar materijala dano sa B :

$$B = H + 4\pi M \quad (5)$$

Kao mjera odziva materijala koriste se dvije veličine: magnetsku susceptibilnost χ i magnetsku permeabilnost μ . Magnetska susceptibilnost je definirana kao :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (6)$$

Ukoliko je ovisnost magnetizacije M o primjenjenom vanjskom polju H linearna, susceptibilnost možemo napisati i kao :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (7)$$

Magnetska permeabilnost μ je definirana pomoću:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (8)$$

Veza između magnetske susceptibilnosti i permeabilnosti je:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (9)$$

Kada materijal koji nema ukupni magnetski moment stavimo u magnetsko polje u njemu će se inducirati struje po Lenzovom pravilu i htjeti poništiti vanjsko polje. Ovakav magnetski odziv materijala zovemo dijamagnetizam i on se može primjetiti u vidu sve negativnije magnetizacije M .

Materijale koji imaju nekakav ukupan magnetski moment koji potječe od nesparenih elektrona zovemo paramagnetima. Pošto su magnetski momenti unutar paramagnetskog materijala slabo vezani toplinska energija ih nasumično orijentira u prostoru. Primjenom magnetskog polja na takav materijal magnetski momenti se poslože u smjeru polja te broj momenata posloženih u smjeru primjenjenog polja ovisi o jačini vanjskog polja H . Paramagnetska susceptibilnost χ posjeduje i temperaturnu ovisnost koju zovemo Curiev zakon:

$$\chi = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (10)$$

Kod materijala koji imaju feromagnetni ili antiferomagnetni prijelaz susceptibilnost u paramagnetskom stanju prati Currie-Weissov zakon:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (11)$$

gdje je $\theta > 0$ za feromagnetno uređenje ili $\theta < 0$ za antiferomagnetno uređenje.

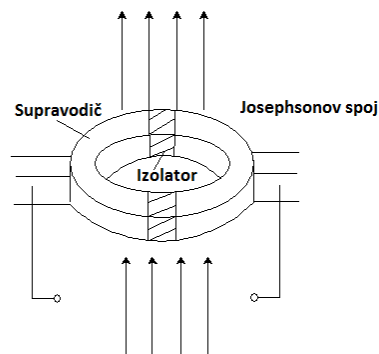
Feromagnetni materijali su materijali koji sadrže feromagnetske domene koje su nasumično orijentirane ako nema primjenjenog vanjskog polja. Primjenom vanjskog magnetskog polja H feromagnetske domene se šire te se domenski zidovi pomiču da bi se minimizirala energija sustava. Domenski zidovi zapinju na defektima unutar materijala uzrokujući nelinearno ponašanje magnetizacije te krivulje histereze. Ovakvi materijali pamte svoju magnetsku povijest.

Antiferomagnetni materijali su posebni po

tome što se magnetski momenti unutar materijala uređuju međusobno antiparalelno. Povećanje vanjskog magnetskog polja H uzrokuje narušavanje takvog magnetskog uređenja te se magnetizacija M ponaša pretežno linearno u ovisnosti o magnetskom polju.

3 Eksperimentalni postav

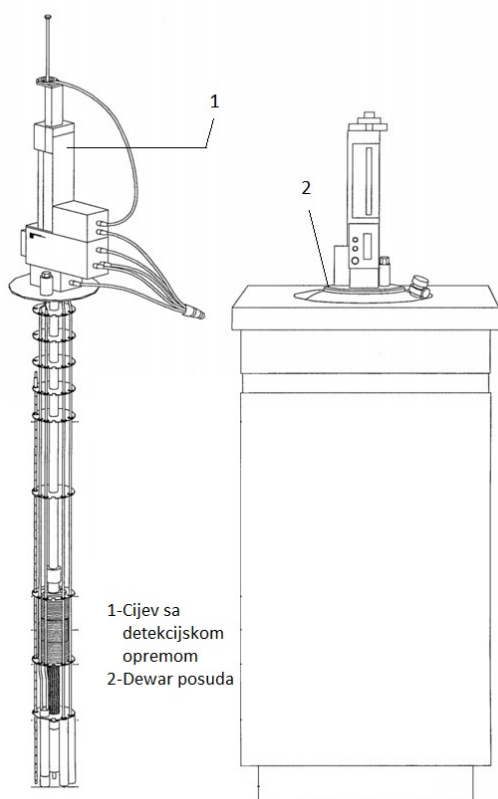
Sva mjerenja su izvršena pomoću MPMS magnetometra (Magnetic Property Measurement System). MPMS u sebi sadrži SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), koji pretvara induciranu struju u izlazni signal u kojem je sadržana informacija o magnetskom momentu uzorka. SQUID u sebi sadrži Josephsonov spoj koji je prikazan na slici 5. Princip rada Josephsonovog spoja se temelji na tuneliranju Cooperovih parova kroz izolator. Zatvorena strujna petlja koja sadrži Josephsonov spoj je jako osjetljiva na promjenu magnetskog toka kroz petlje te omogućava detekciju jako male promjene magnetskog polja.



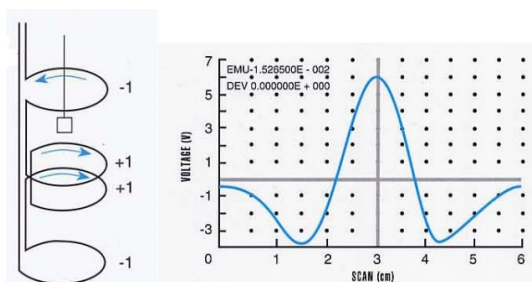
Slika 5: Josephsonov spoj

MPMS SQUID magnetometar možemo podijeliti na dva osnovna dijela: 1- Cijev sa detekcijskom opremom i 2-Dewar posudu. Cijev sa detekcijskom opremom koja je uronjena u tekući helij i sastoji se od : jakog supravodljivog magneta koji može stvoriti polje do 5.5T u oba smjera, detekcijske zavojnice, SQUID-a koji je povezan sa detekcijskom zavojnicom i obložen supravodljivim magnetskim štitom koji osigurava da

vanjska magnetska polja nemogu doći do uzorka te prostor za uzorak. Svi supravodljivi dijelovi moraju biti uronjeni u tekući helij(4.2K) kako bi mogli normalno raditi. Uređaj može mjeriti u rasponu temperatura 2 – 400K. Mjerenje se vrši tako da se uzorak pomiče kroz detekcijske supravodljive zavojnice inducira se signal koji je prikazan na slici 7. Slamka u kojoj se nalazi uzorak je homogena pa ne utiče na mjerenja. Detekcijska zavojnica je supravodljiva zavojnica čiji je oblik prikazan na slici 7 te se postavlja u središte supravodljivog magneta da bi bila u što homogenijem magnetskom polju.



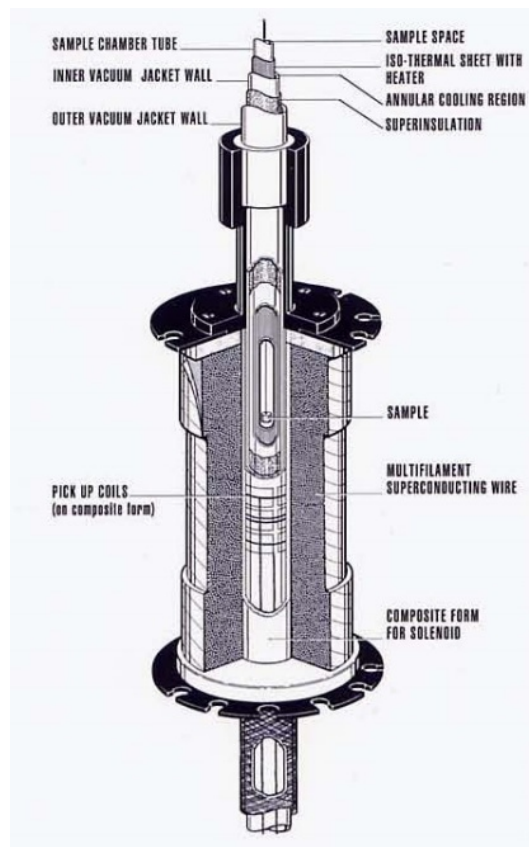
Slika 6: Dijelovi MPMS SQUID magnetometra



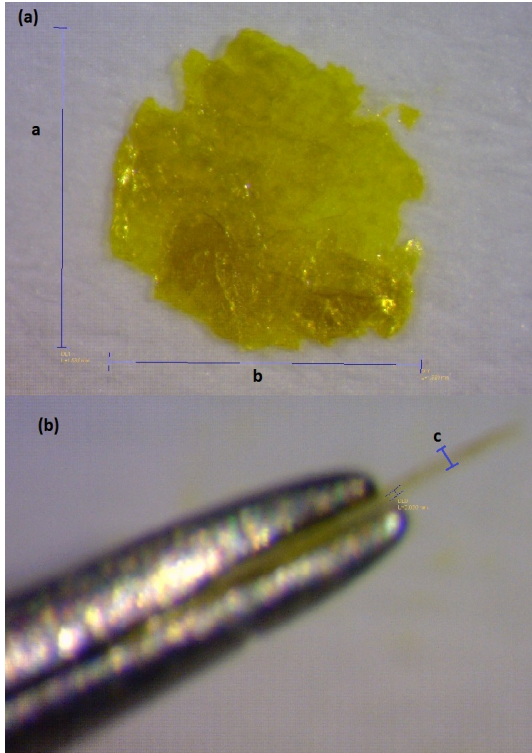
Slika 7: Oblik detekcijske zavojnice i izlazni signal

Supravodljivi magnet je solenoid sa spojenim krajevima i prikazan je na slici 8. Spajanjem vanjskog izvora na solenoid struja kroz zavojnicu stvara magnetsko polje, kada se postigne željeno magnetsko polje krajevi zavojnice se spoje i vanjski izvor se isključi te magnetsko polje postaje konstantno (u perzistentnom modu).

Mjerenja su izvršena na prahu koji smo dobili mljevenjem listića $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$, prah je stavljen u ampulu a zatim u slamku koja se montira na cijev sa detekcijskom opremom. Mjerenja su izvršena i na listiću $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ koji je prikazan na slici 9. Listić, koji je blago savinut, je jako lagano lomljiv, pa smo ga uronili u parafin i pustili da se stvrdne i zatim oblikovali u kvadar radi lakšeg umetanja u slamku.



Slika 8: Presjek supravodljivog magneta



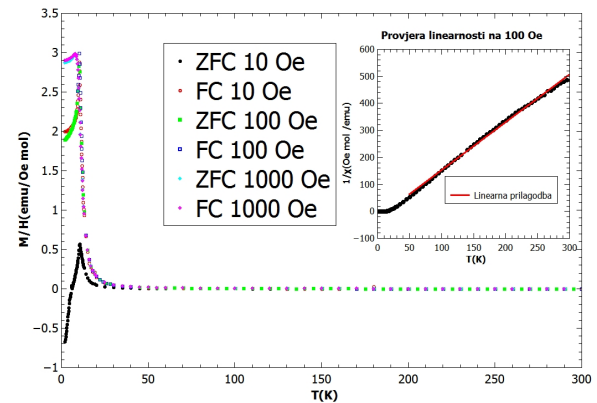
Slika 9: Listić $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ sa prikazanim: (a) a i b smjerom i (b) c smjerom. Dimenzije listića su: $a = 1.588$ mm, $b = 1.559$ mm i $c = 0.030$ mm

4 Mjerenja i rezultati

Mjerenja su izvršena za prah i listić $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$. Mjerena je ovisnost magnetizacije o temperaturi te ovisnost magnetizacije o primjenjenom magnetskom polju. Mjerenje temperature ovisnosti magnetizacije je izvršeno mjerenjem magnetizacije uzorka ohlađenog bez prisutnosti magnetskog polja, ovakve krivulje se zovu ZFC krivulje (Zero Field Cooled), te u prisutnosti magnetskog polja - FC krivulje (Field Cooled). Uzorak prvo ohladimo sa sobne temperature bez prisutnosti magnetskog polja zatim mjerimo magnetizaciju grijajući uzorak u polju dobivajući ZFC krivulju a nakon toga uzorak hladimo u polju mjereći magnetizaciju dobivajući FC krivulju. Hlađenjem u polju spinovi imaju manju vjerojatnost relaksacije u nasumičnom smjeru jer su zamrznuti u stanju definiranom vanjskim poljem stoga se ZFC i FC kri-

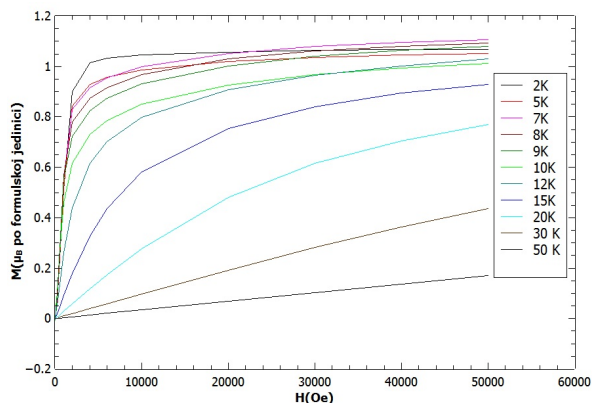
vilje ne preklapaju ispod temperature faznog prijelaza.

4.1 Prah



Slika 10: Ovisnost suszeptibilnosti spoja o temperaturi za različita polja i provjera linearnosti inverzne suszeptibilnosti na 100 Oe

Iz slike 10 možemo vidjeti da se fazni prijelaz događa na 10.2K. Ispod te temperature spoj ima dugodosežno antiferomagnetsko uređenje dok je na višim temperaturama vidljivo paramagnetsko ponašanje koje prati Curie-Weissov zakon. Prilagodбом Curie-Weissovog zakona na izmjerene podatke dobijemo konstantu $C = (0.46 \pm 0.03)$ emu K/(Oe mol) što odgovara spinu $s = \frac{1}{2}$ po Cu ionu uz g-faktor $g = 2.21 \pm 0.08$. Temperatura prijelaza dobivena prilagodbom na Curie-Weissov zakon je $\theta = (-22.7 \pm 4.2)$ K. Ova temperatura je za faktor 2.3 veća od maksimuma faznog prijelaza, što znači da je na toj temperaturi uočljivo slabo međudjelovanje spinova te kako se približavamo maksimumu faznog prijelaza međudjelovanje postaje sve jače. Ovi rezultati su u skladu sa prethodnim istraživanjima [8].



Slika 11: Ovisnost magnetizacije spoja o polju za različite temperature

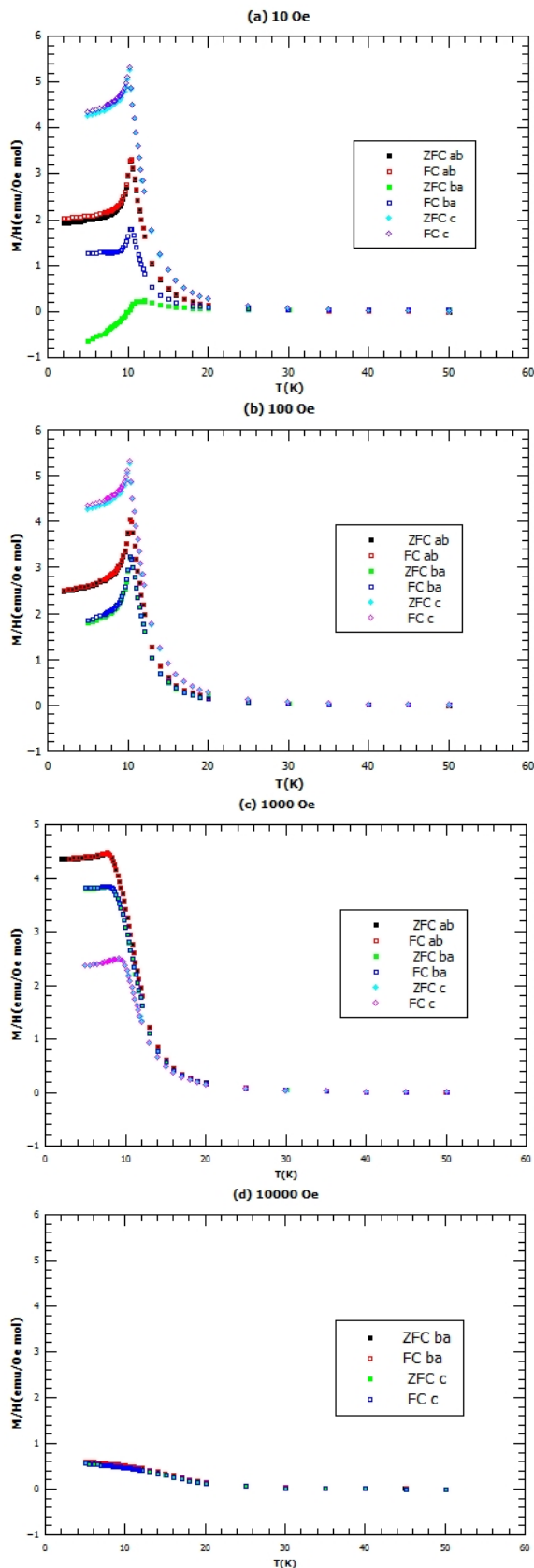
Mjerenjem ovisnosti magnetizacije o primijenjenom polju na različitim temperaturama možemo vidjeti jasno feromagnetско ponašanje na temperaturama do 10K (objašnjenje je dano u nastavku). Magnetizacija na 2K postiže saturiranu vrijednost $M_S = 1.05\mu_B$ na polju od 10000Oe, što je u skladu sa teoretskim očekivanjima za Cu ion. Nakon 10K sve je slabije feromagnetско uređenje i spoj počinje pokazivati svoju paramagnetsku prirodu gdje na 50K krivulja poprima gotovo linearan oblik.

4.2 Listić

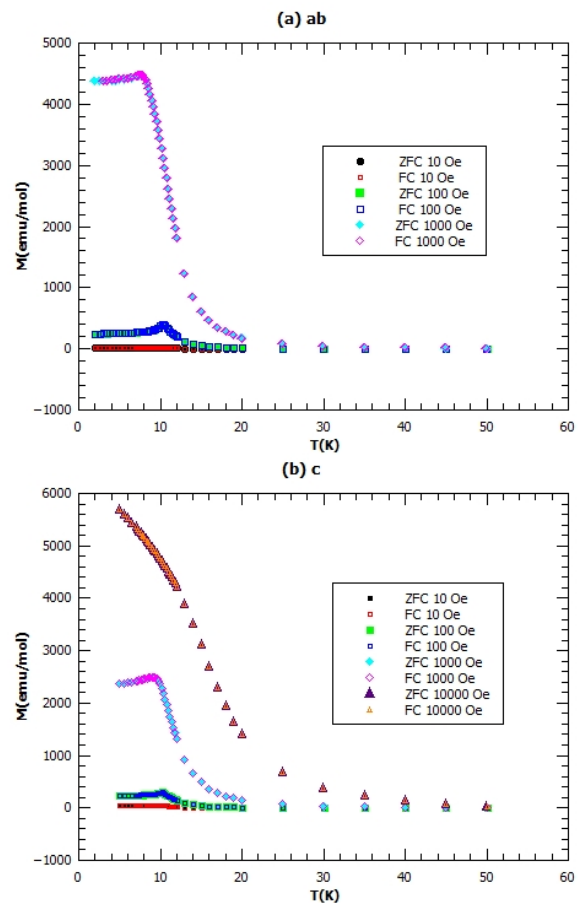
Mjerenja izvršena na listiću su napravljena kao kod praha ali u sva tri smjera. Mjerenja je ovisnost magnetizacije o temperaturi pri fiksnim poljima. Rezultati mjerenja su prikazani kao ovisnost susceptibilnosti i magnetizacije na fiksnim poljima za različite smjerove o temperaturi i kao ovisnosti magnetizacije za različite smjerove i temperature o primijenjenom magnetskom polju.

Iz slike 12 možemo primjetiti razliku u smjerovima na manjim vrijednostima polja te prisutnost šiljka što je karakteristično za antiferomagnete. Nagli pad susceptibilnosti nakon temperature faznog prijelaza je uzrokovan antiparalelnom orijentacijom spinova. Veća polja mogu okrenuti spinove u istom smjeru i na taj način izgladiti šiljak. Na 1000Oe i na 10000Oe krivulja za smjer polja c padne ispod krivulja a i b . Uzrok

tome je način magnetskog uređenja i anizotropija spoja. Na manjim poljima je lakše okrenuti spinove za mali kut u smjeru c nego u smjerovima a i b . Na većim poljima je teže okrenuti spinove u smjeru polja c nego u smjerovima a i b . Polje od 10000Oe je toliko jako da se spinovi okreću gotovo nezavisno o usmjerenju listića.



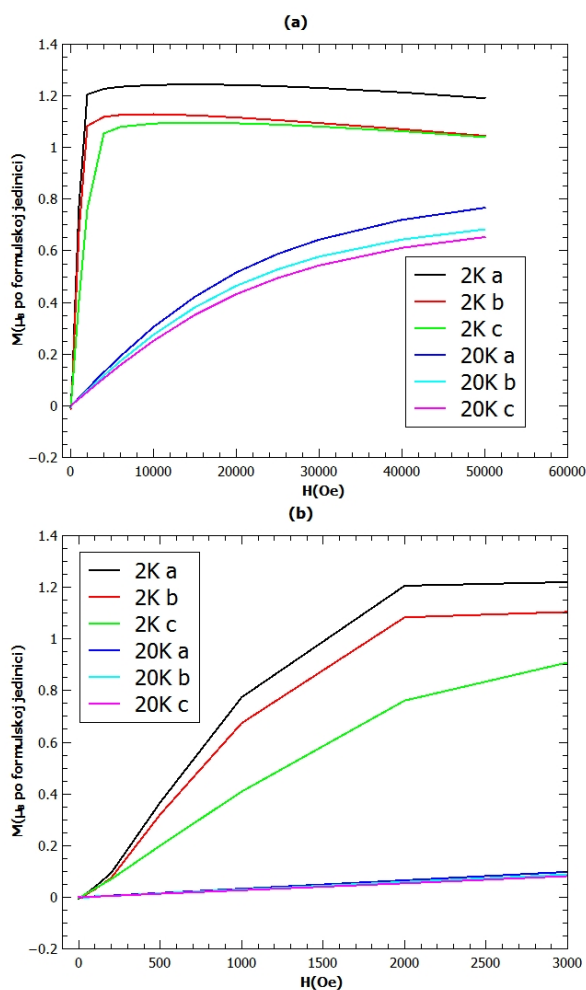
Slika 12: Ovisnost susceptibilnosti o temperaturi na poljima od: (a)10Oe, (b) 100Oe, (c) 1000Oe i (d) 10000Oe za različite smjerove



Slika 13: Ovisnost magnetizacije o temperaturi u : (a)ab ravnini, (b)c smjeru za različita polja

Iz slike 13 možemo vidjeti da magnetizacija u *ab* ravnini raste puno brže povećanjem polja nego magnetizacija u *c* smjeru. Ovakav rezultat dodatno potvrđuje pretpostavku o magnetskoj anizotropiji spoja i objašnjava pad krivulje susceptibilnosti u *c* smjeru ispod krivulja susceptibilnosti u *a* i *b* smjeru na višim poljima.

Mjerena je i ovisnost magnetizacije o primjenjenom magnetskom polju na različitim temperaturama za različite smjerove.



Slika 14: Ovisnost magnetizacije o polju u različitim smjerovima za temperature od 2K i 20K (a) u normalnom prikazu i (b) u uvećanom prikazu

Mjerena magnetizacija ispod temperature faznog prijelaza (2K) postiže saturiranu vrijednost na malim poljima te je dobro vidljiva razlika u smjerovima. Oblik krivulja je feromagnetski. Unatoč tome što je interakcija između ravnina antiferomagnetska, velika polja okrenu spinove na susjednim ravninama u istom smjeru što nam daje feromagnetski signal. Pošto je listić uronjen u parafin, koji je dijamagnet, saturirana vrijednost magnetizacije pada

Literatura

- [1] Nicola A. Spaldin, Magnetic materials Fundamentals and application

povećanjem polja.

Magnetizacija iznad faznog prijelaza (20K) sporije raste zbog paramagnetskog ponašanja spoja na tim temperaturama i zbog dijamagnetskog doprinosa od para-fina.

5 Zaključak

Proučena su magnetska svojstva praha i listića $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$. Spoj doživljava fazni prijelaz na 10.2K pokazujući antiferomagnetsko uređenje na nižim temperaturama i paramagnetsko uređenje na višim temperaturama. U temperaturnom području oko faznog prijelaza spoj pokazuje karakteristike dvodimenzionalnog Heisenbergovog feromagneta sa dominantnim feromagnetskim interakcijama unutar ravnina, kako se približavamo temperaturi faznog prijelaza ovo ponašanje je modificirano dominantnim antiferomagnetskim interakcijama između ravnina prelazeći u trodimenzionalno antiferomagnetsko uređenje feromagnetskih slojeva koje se lako preusmjeri relativno malim vanjskim magnetskim poljem. Potvrđena je magnetska anizotropija listića unatoč savinutoj makroskopskoj strukturi samog listića te feromagnetsko uređenje na velikim magnetskim poljima ispod temperature faznog prijelaza.

6 Zahvala

Samostalni seminar iz istraživanja u fizici je izrađen u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava na Fizičkom odsjeku PMFa u Zagrebu. Posebno se zahvaljujem svome mentoru, Doc. dr. sc. Damiru Pajiću na uloženoj strpljenju, metodičnosti i trudu u radu samnom.

- [2] R.Ramesh, Nature(London) 461,1218(2009)
- [3] B.Kundys, A.Lappas, M. Viret, V.Kapustianyk, V.Rudyk, S.Semak, Ch.Simon, I.Bakaimi; Physical Review B 81 (2010)224434
- [4] Sintezu je obavila Mirta Rubčić s Kemijskog odsjeka PMF, unutar projekta FerMaEl
- [5] J.P.Steadman and R.D.Willett; Chem.Phys 44 39 (1966)
- [6] Alexey O.Polyakov, Anne H. Arkenbout, Jacob Baas, Graeme R.Blake, Auke Meetsma, Antonio Caretta, Paul H.M. van Loosdrecht, Thomas T.M.Palstra; Chemistry of materials (2012),24,133-139
- [7] Jun Ding, HaiSheng Li, LiWei Wen, XiuBao Kang, HaiDong Li, JianMin Zhang; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 346 (2013) 91-95
- [8] L.J. De Jongh, W.D. Van Amstel and A.R.Miedema; Physica(Amsterdam) 58,277(1972)