

# Magnetska i magnetoelektrična svojstva hibridnih slojevitih metilamonijevih tetrahalogenokuprata

$$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$$

Nikola Miše

mentor: prof. dr. sc. Damir Pajić

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

20. siječnja 2024.

## Sažetak

Ovaj seminar istražuje magnetsko ponašanje multiferoičnih metalo-organskih spojeva formule  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$ . Provedena su DC mjerenja magnetizacije tri uzorka različitih udjela klora i broma pomoću SQUID magnetometra, pri čemu su promatrane temperaturna ovisnost i ovisnost o magnetskom polju. Uočeni su feromagnetski prijelazi s temperaturama uređenja oko 10 K. Provedena mjerenja piroelektrične struje ukazuju na električne pojave na temperaturi  $T = 231$  K. Izmjerena magnetizacija nije pokazala ovisnost o prisustvu električnog polja.

## 1 Multiferoici - motivacija za istraživanje

Još od 19. stoljeća Maxwelllove jednadžbe vežu elektricitet i magnetizam u jednu disciplinu. Međutim, električna i magnetska uređenja u materijalima često odvojeno razmatramo, što je obično i opravdano. Naime, električni naboji elektrona i iona odgovorni su za električna svojstva, a elektronski spinovi za magnetska svojstva. Multiferoicima nazivamo materijale koji istovremeno imaju dva ili više od sljedećih spontanijih uređenja: feroelektričnost, magnetsko uređenje, feroelastičnost, ferotoroidalnost. Najveću pozornost privukli su magnetoelektrični multiferoici, posebice oni kod kojih postoji vezanje parametara uređenja električne polarizacije i magnetizacije, odnosno kada vanjskim električnim poljem možemo utjecati na magnetizaciju i obrnuto vanjskim magnetskim poljem na električnu polarizaciju. Ovaj fenomen nazivamo magnetoelektrični učinak koji obećava raznoliku primjenu u industriji. [1] Za sustave, u kojima postoji slabo vezanje parametara uređenja, predviđaju se primjene u višestanjnim memorijama. Suprotno tome, ako postoji jako vezanje, korištenjem ovakvih materijala možemo uštedjeti na okretanju magnetskih spinova električnim poljem, za što je potrebno manje energije u odnosu na okretanje

magnetskim poljem. [2] Aktualna istraživanja često navode slojevite metalo-organske spojeve koji omogućuju supostojanje strukturne fleksibilnosti sa snažnim magnetizmom i električnim uređenjima. Stoga oni predstavljaju izvrsne kandidate za materijale multiferoičnog uređenja. [3]

## 2 Teorijska pozadina

Magnetska svojstva materijala posljedica su orbitalnih  $l$  i spinskih magnetskih dipolnih momenta  $s$ . Ukupni doprinos momentu dan je izrazom:

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

gdje je ukupni moment  $j = l + s$ , Bohrov magneton  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ , a  $g_j$  Lande-ov  $g$ -faktor:

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

Postavimo li materijal u magnetsko polje  $\mathbf{H}$ , ukupno magnetsko polje u materijalu  $\mathbf{B}$ , u CGS sustavu jedinica, dano je izrazom:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad (3)$$

gdje je  $\mathbf{M}$  magnetizacija materijala, a ovisi o magnetskim momentima konstituenata materijala te o njihovom međudjelovanju. Magnetizaciju definiramo kao magnetski dipolni moment po jedinici volumena.

Često je korisno karakterizirati materijale i pomoću susceptibilnosti:

$$\chi = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} \quad (4)$$

## 2.1 Magnetska uređenja

Primjena jačeg vanjskog magnetskog polja jače potiče orijentaciju magnetskih momenata duž smjera polja. S druge strane, termička energija, orijentirajući momente nasumično u prostoru, potiskuje stvaranje reda. Pri razmatranju spojeva prijelaznih 3d metala opravdano je uzimati u obzir samo spinsku kutnu količinu gibanja, odnosno pretpostaviti  $L = 0$ . Ovaj fenomen naziva se gašenje orbitalne kutne količine gibanja (eng. *quenching*) i posljedica je snažnog vezanja orbitala na rešetku, koje sprečava reorijentaciju u smjeru vanjskog polja i doprinos magnetskom momentu. [1]

Molarnu susceptibilnost materijala, koji imaju neznatno vezane momente, opisuje Curiejev zakon:

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N_A g^2 S(S+1) \mu_B^2}{3k_B T} \quad (5)$$

gdje je  $N_A$  Avogadrova, a  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Takve materijale nazivamo paramagnetima. Nadalje, izraženije međudjelovanje magnetskih momenata dovodi do spontanog uređenja sustava ispod kritične temperature  $T_C$  za feromagnete, odnosno  $T_N$  za antiferomagnete. U feromagnetskim materijalima postoji tendencija da se momenti paralelno usmjere, a u antiferomagnetskim antiparalelno. Za njih iznad temperatura uređenja vrijedi Curie-Weiss zakon:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (6)$$

Parametar  $\theta$  opisuje jakost tzv. molekulskog polja, kojim u sustavu opisujemo interakcije između magnetskih momenata. Definiran je izrazom[4]:

$$\theta = \frac{zJS(S+1)}{3k_B} \quad (7)$$

gdje je  $z$  broj najbližih susjeda pojedinog magnetskog iona, a  $J$  parametar jakosti vezanja najbližih susjeda.

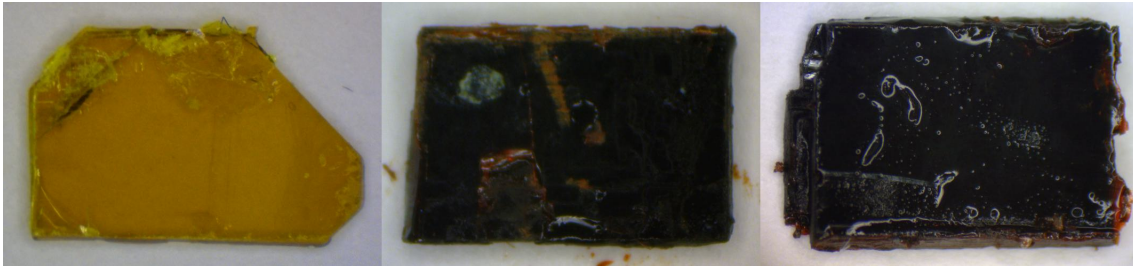
Kod feromagneta uočavamo znatno veću magnetizaciju primjenom manjih polja, također uočavamo i saturaciju nakon određenog vanjskog polja. Gašenje polja nakon saturacije ne uzrokuje nužno potpuno demagnetizaciju materijala. Ova ireverzibilna pojava naziva se magnetskom histerezom.

Feromagnetske domene su područja u feromagnetskom materijalu unutar kojih su svi momenti paralelno usmjereni. Formiranje domena omogućuje feromagnetu minimiziranje magnetske energije. Kada je feromagnetski materijal demagnetiziran, tada magnetizacije različitih domena imaju različite orijentacije, a ukupna magnetizacija se uprosječi u nulu. Procesom magnetiziranja orijentiraju se sve domene u isti smjer.

Magnetska anizotropija odnosi se na tendenciju usmjerenja magnetizacije duž preferirane kristalografske osi. Pojašnjenje fenomena pronalazimo u mikroskopskoj slici i vezanju momenata s kristalnim poljem. Kako bismo magnetizirali uzorak duž teške osi potrebno je uložiti više energije, odnosno primijeniti jače polje, ali moguće je i u tom slučaju postići saturaciju. [1]

## 2.2 Magnetoelektrični multiferoici

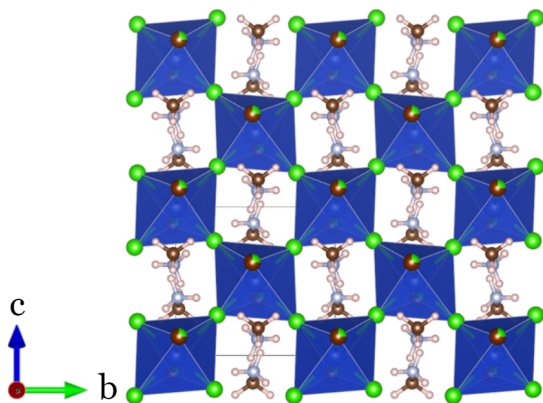
Svi magneti dijele sličnu mikroskopsku sliku magnetizma, a zasniva se na djelomično popunjenim d ili f elektronskim ljuskama prijelaznih metala ili metala rijetkih zemalja te međudjelovanjima različitog podrijetla. Budući da je uočeno da se feroelektricitet javlja u metalima s  $d^0$  elektronskom konfiguracijom valentne ljuske, pronalazak magnetoelektričnih multiferoika predstavlja veliki izazov. [5] Ranija istraživanja objašnjavaju električnu polarizaciju u metalo-organskim hibridnim materijalima u okviru mehanizma red-nered faznih prijelaza. Pojavu polarnosti pripisuju uređenju vodikovim vezama, a ne izraženom relativnom pomaku iona u strukturi. Električnim poljem utječemo na orijentaciju organskih iona što putem vodikovih veza može utjecati na deformacije koordinacijskih oktaedara oko metala i potencijalno na magnetsko međudjelovanje u sustavu. [3]



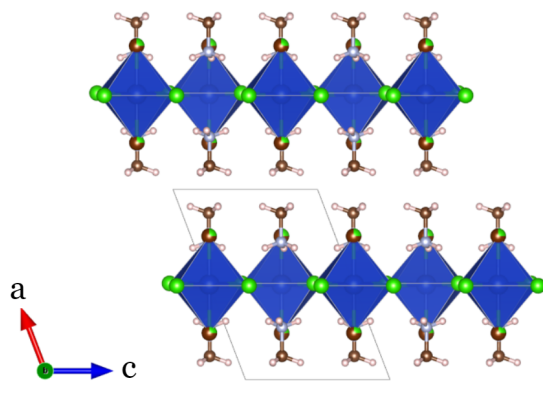
Slika 1: Uzorci, slijeva nadesno:  $x = 4$ ,  $x = 2.35$ ,  $x = 2.01$

### 3 Istraživani spojevi

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$  je spoj tipične dvodimenzionalne slojevite perovskitne strukture. Udio klora u spoju označen je  $x$ , a ostalih  $4 - x$  udjela čini brom. Dijeleći halogene ione u ravnini slojeva, povezani  $\text{CuX}_6$  oktaedri čine  $[\text{CuX}_4]_\infty$  ( $\text{X} = \{\text{Cl}, \text{Br}\}$ ) slojeve koji su odvojeni dvostrukim slojem metilamonijevih kationa.



Slika 2: Prikaz strukture istraživanih spojeva, specifično za  $x = 2.49$ , duž a-osi

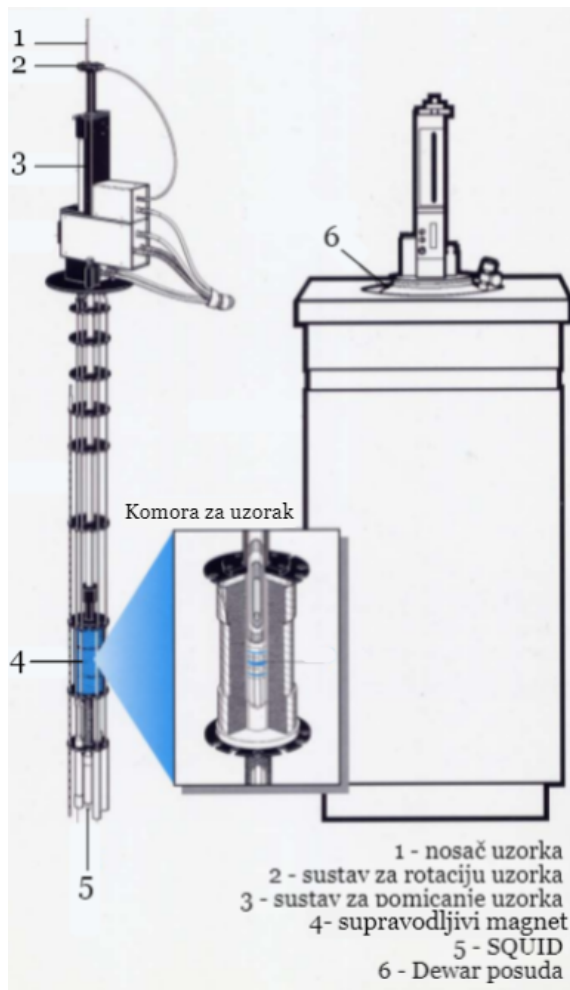


Slika 3: Prikaz strukture istraživanih spojeva, specifično za  $x = 2.49$ , duž b-osi

Već su provedena istraživanja magnetskih svojstava čistih spojeva s metilamonijevom [6] i etilamonijevom skupinom [3] [7]. U ovom radu razmatramo svojstva spojeva s miješanim halogenidnim kationima. Spojevi ovog tipa pripremljeni su reakcijom bakrovog(II) oksida i koncentrirane klorovodične ili smjese koncentrirane klorovodične i koncentrirane bromovodične kiseline u odgovarajućem omjeru te otopine metilamina u tetrahidrofuranu. Nastali kristalni produkti profiltrirani su i osušeni na zraku. Prof. dr. sc. Mirta Rubčić i dr. sc. Edi Topić s Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu obavili su sintezu i odredili kristalnu strukturu spojeva. Međudjelovanje magnetskih iona bakra  $\text{Cu}^{2+}$ , smještenih u središtu oktaedara, posreduju ioni halogenih elemenata. U ovom radu proučavamo tri spoja s različitim koncentracijama klora,  $x = 2.01$ ,  $x = 2.35$  te čisti spoj  $x = 4$ . Razmatranjem magnetskih svojstava spojeva različitim koncentracija broma možemo zaključiti kako se brom ugrađuje u sustav. Ako ne postoje bitne razlike u magnetskim svojstvima, onda očekujemo da se atomi broma ugrađuju u vrhove oktaedra jer oni tada ne posreduju magnetska međudjelovanja.

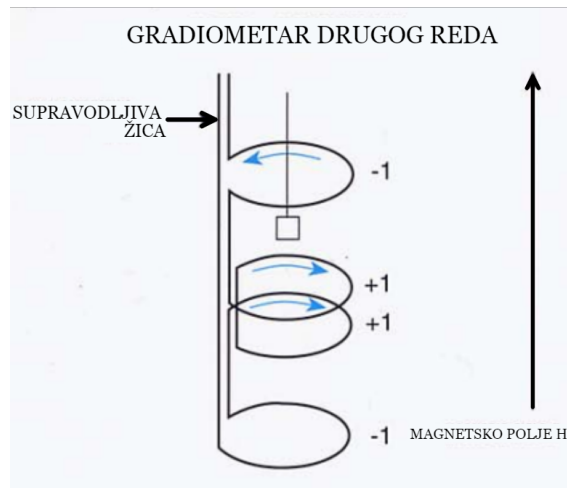
### 4 Eksperimentalni postav

MPMS5 (Magnetic Property Measurement System) je mjerni sustav koji primarno služi za proučavanje magnetskih materijala. Omogućuje istraživanje magnetizacije materijala u rasponu temperatura od 1.8 K do 400 K, te u magnetskim poljima do 5.5 T u dva smjera, koje generira jaki supravodljivi magnet. Glavni dijelovi magnetometra prikazani su na slici 4. Treba dodatno istaknuti SQUID (eng. *Superconducting Quantum Interference Device*) koji služi kao strujno-naponski pretvarač te pomoću njega detektiramo magnetski moment materijala. SQUID sadrži zatvorenu supravodljivu petlju s dva Josephsonova spoja. Josephson je pokazao da Cooperovi parovi mogu tunelirati kroz barijeru.



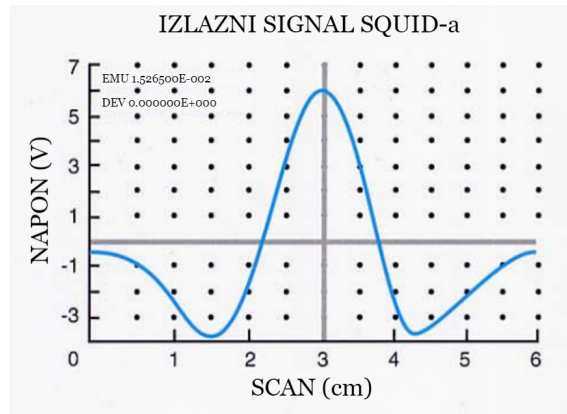
Slika 4: MPMS SQUID magnetometar [8]

Zahvaljujući neobičnom nelinearnom ponašanju Josephsonovih spojeva i kvantiziranim stanjima petlje SQUID je sposoban razlučiti izuzetno male promjene magnetskog toka kroz petlju. Supravodljivim žicama spojen je na detekcijske zavojnice kako bi se struja iz zavojnica induktivno vezala na senzor SQUID-a koji proizvodi proporcionalan napon. Detekcijska zavojnica supravodljiva je žica s četiri namotaja u konfiguraciji gradiometra drugog reda. Smještena je izvan cijevi za uzorak, a unutar supravodljivog magneta. Kao što je prikazano na slici 5, ova konfiguracija podrazumijeva gornji namotaj u smjeru suprotnom od kazaljke na satu, dva srednjišnja u smjeru kazaljke na satu, a donji ponovno suprotno od smjera kazaljke na satu. Ovakva konfiguracija umanjuje šum u krugu. Cijeli sustav omogućava detekciju magnetskih momenata do  $10^{-8}$  emu. Prije mjerenja smještamo uzorak u središte detekcijskih zavojnica, odnosno centriramo ga.



Slika 5: Gradiometar drugog reda [8]

Na dno nosača montiramo uzorak, a vrh nosača je spojen na motor koji pomiče uzorak kroz detekcijske zavojnice u diskretnim koracima. Pomičući se kroz zavojnice, mijenja se količina toka u zavojnicama, što prati i promjena struje u supravodljivom krugu. Slika 6 prikazuje signal idealnog dipola. Uređaj računa magnetski moment uzorka iz signala rađajući nelinearnu prilagodbu na ovakav odziv. [8]



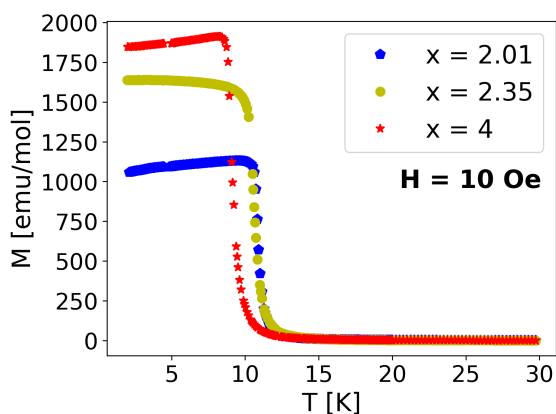
Slika 6: Izlazni signal SQUID-a [8]

## 5 Rezultati i rasprava

### 5.1 Magnetska svojstva

Magnetsko polje je primijenjeno duž osi u ab kristalografskoj ravnini uzoraka, i u tom smjeru je mjerena magnetizacija uzoraka. Iz temperaturne ovisnosti magnetizacije u primijenjenom polju od  $H = 10$  Oe, prikazane na slici 7, uočavamo spontano feromagnetsko uređenje. Ispod temperature uređenja polje

je preslabo kako bi magnetiziralo sve domene u svom smjeru pa nema saturacije s visokom magnetizacijom. S iste slike očitavamo temperature uređenja. Za uzorak  $x = 4$ , temperatura prijelaza  $T_C = 8.9$  K suglasna je s prethodno objavljenim radovima. [6] Za uzorak  $x = 2.35$  očitavamo temperaturu prijelaza  $T_C = 10$  K, a za uzorak  $x = 2.01$  temperaturu  $T_C = 10.7$  K. Ove relativno male razlike ne ukazuju na ugrađivanje broma u one pozicije oktaedra koje su odgovorne za magnetske interakcije. Budući da su valentne orbitale broma više energije i nude veći preklap s magnetskim ionima, zamjena klora bromom ojačava magnetsko međudjelovanje što bi trebalo za posljedicu imati znatno veće temperature prijelaza od izmjerenih.

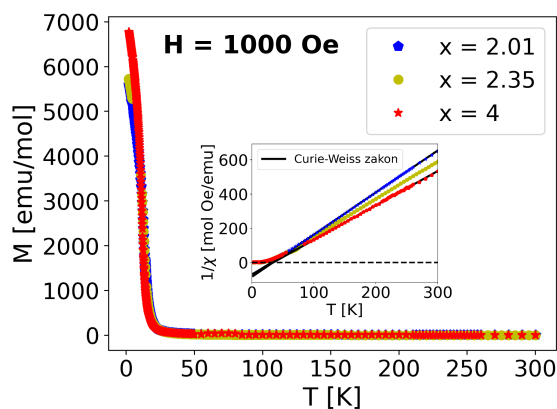


Slika 7: Temperaturne ovisnosti magnetizacije uzoraka u primijenjenom polju  $H = 10$  Oe

Umetak slike 8 prikazuje temperaturno ovisna mjerenja inverzne susceptibilnosti za primijenjeno polje  $H = 1000$  Oe. Prilagodбом, koja je također prikazana na umetku 8, Curie-Weiss zakona na ta mjerenja iznad 100 K možemo dobiti  $g$ -faktor i Weissov parametar  $\theta$ , i potvrditi  $S(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$ . Vrijednosti  $g$ -faktora iznose  $g = 2.0813 \pm 0.0006$  za  $x = 2.01$ ,  $g = 2.1973 \pm 0.0007$  za  $x = 2.35$  i  $g = 2.302 \pm 0.003$  za  $x = 4$ . Dobivene vrijednosti odgovaraju očekivanoj vrijednosti  $g$ -faktora  $\text{Cu}^{2+}$  iona u oktaedarsko koordiniranom položaju. [4]

Weissov parametar iznosi  $\theta = (34.12 \pm 0.06)$  K za  $x = 2.01$ ,  $\theta = (32.03 \pm 0.06)$  K za  $x = 2.35$  i  $\theta = (34.5 \pm 0.2)$  K za  $x = 4$ . Pozitivne vrijednosti Weissovog parametra potvrđuju feromagnetno vezanje magnetskih iona u ravnini. Slične vrijednosti ponovno upućuju na ugrađivanje broma u vrhove koji ne premošćuju metalne ione. Weissov parametar za sličan spoj [7], u kojem etilamonijeve skupine odvajaju magnet-

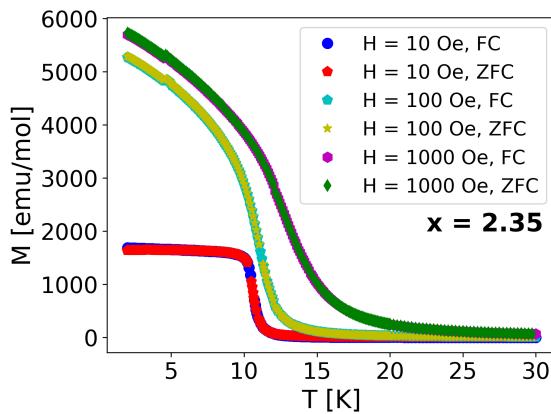
ske ravnine, iznosi  $\theta = (25.0 \pm 0.4)$  K. Organski slojevi, osim na udaljenost među magnetskim ravninama, slaganjem u kristalu utječu i na interakcije u ravnini što odgovara različitom, i u ovom slučaju manjem, Weissovom parametru. S obzirom da svaki magnetski ion, spina  $S = 1/2$ , ima četiri prva susjeda, iz relacije 7 procjenjujemo parametar jakosti vezanja  $J = k_B\theta$ . Savijanje krivulje inverzne susceptibilnosti upućuje na fluktuacije koje su povezane s dimenzionalnosti uređenja, za idealni feromagnet bismo uočili linearnu ovisnost sve do temperature uređenja. Teorijski rad [9] iz 1966. pokazuje da izotropni dvodimenzionalni sustav s kratkodosežnim interakcijama ne bi trebao pokazati dugodosežna magnetska uređenja na konačnim temperaturama. Magnetsko uređenje na lako dostupnim temperaturama u ovim sustavima postaje tim zanimljivije. Mogući izvori uređenja su dugodosežne dipol-dipol interakcije slojeva koje nisu uključene u izvodu u radu. Dakle, međudjelovanja preko organskih kationa potiskuju fluktuacije na konačnim temperaturama i pojačavaju tendenciju za uređenjem. Manjim doprinosom potpomažu i lokalne anizotropije oktaedarske koordinacije.



Slika 8: Temperaturne ovisnosti magnetizacije uzoraka u primijenjenom polju  $H = 1000$  Oe; na umetku inverzna susceptibilnost uzoraka s linearnom prilagodbom Curie-Weiss zakona

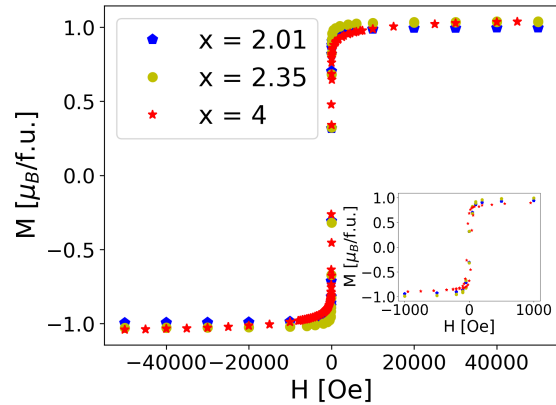
Također, treba istaknuti sa slike 8 čisti uzorak koji pokazuje nešto veću magnetizaciju u odnosu na bromirane uzorke. Naime, čisti spoj ima jasno definiranu anizotropiju, dok u neuređenom bromiranom sustavu izostaje maksimalan doprinos. Veću anizotropiju prati jača tendencija usmjerenja duž preferirane osi, odnosno više domena će pokazivati u smjeru polja. Temperaturnu ovisnost magnetizacije svakog spoja za svaku vrijednost primijenjenog polja

mjerimo dvaputa u grijanju uzorka. Najprije nakon što ohladimo uzorak bez vanjskog polja (eng. *zero field cooled* - ZFC krivulja) i drugi put nakon što ohladimo uzorak u prisustvu polja (eng. *field cooled* - FC krivulja). Eventualna nepreklapanja u ZFC i FC krivuljama ukazuju na magnetsku anizotropiju u uređenom sustavu. Hlađenje u polju ostavlja manju vjerojatnost zadržavanja u nasumičnoj orijentaciji pa stoga magnetizacija doseže veću vrijednost. Slika 9 prikazuje preklapanje ZFC i FC krivulja uzorka  $x = 2.35$  za različita polja. U malom polju  $H = 10$  Oe postoji malo razdvajanje na niskim temperaturama što ukazuje na postojanje slabih ireverzibilnosti uzrokovanih domenama i lokalnim anizotropijama. Primjenom većih polja vezanje na magnetsko polje nadvlada ove efekte. Isto ponašanje uočeno je i u spojevima  $x = 2.01$  i  $x = 4$ .



Slika 9: Temperaturna ovisnost magnetizacije uzorka  $x = 2.35$  za različita magnetska polja  $H$

Mjerenja magnetizacije u ovisnosti o primijenjenom polju na temperaturi  $T = 4$  K pokazuju feromagnetski uređenu fazu sa saturacijom od  $1.05 \mu_B$  po  $\text{Cu}^{2+}$  za polja već od 1000 Oe. Bitno je naglasiti da se 80% ukupne magnetizacije postiže već za polja od 50 Oe. Na slici 10 uočavamo da histereza nije izražena u sustavu. Takve spojeve nazivamo meki feromagnetni jer se lako daju magnetizirati i demagnetizirati. [1] Na umetku vidimo da postoji izrazito mala histereza za čisti spoj, a za bromirane uzorke ne uočavamo nikakvu histerezu. Dakle, za čisti spoj postoji tek malo koercitivno polje, odnosno polje koje je potrebno nametnuti u suprotnom smjeru kako bismo demagnetizirali uzorak. Pojava koercitivnog polja čistog uzorka povezana je s anizotropijom polikristalnog sustava. Ovo ponovno upućuje na umanjenu anizotropiju polikristalnog sustava u bromiranim spojevima.



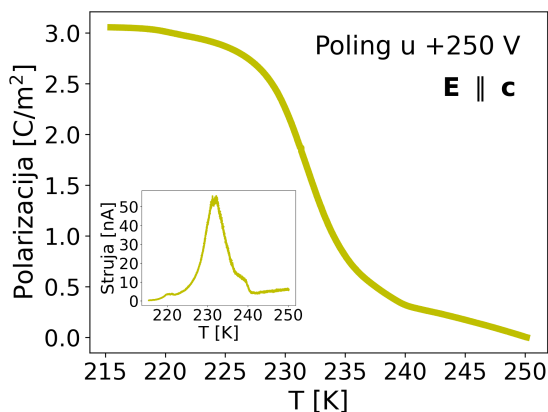
Slika 10: Ovisnosti magnetizacije uzorka o primijenjenom polju, na umetku prikazana ovisnost za mala polja

## 5.2 Električna mjerenja i magneto-električni učinak

Za mjerenje polarizacije i magnetoelektričnog učinka postavljamo električne kontakte na uzorak nanošenjem srebrne paste na suprotne plohe uzorka te spajanjem žicama za bakrene trake na nosaču. Spajanjem na izvor visokog napona moguće je polarizirati uzorak.

### 5.2.1 Piroelektrična struja

Često korištena tehnika za provjeru postojanja električnih prijelaza je mjerenje piroelektrične struje. Prolaskom kroz temperaturu električnog uređenja te iščeznućem električne polarizacije generira se opaziva električna struja. Polarizacija uzorka izvedena je hlađenjem u primijenjenom naponu od +250 V paralelno c-osi. Ovo se naziva poling i nametanjem polja potpomažemo u orijentaciji svih dipola u istom smjeru kako bismo imali uočljiv makroskopski efekt. [10] Nakon uklanjanja električnog polja, struja se mjeri dok se uzorak zagrijava. Polarizacija kao funkcija temperature dobije se integriranjem piroelektrične struje u vremenu. Najbolje mjerenje dobiveno je u spontanom hlađenju uzorka i prikazano je na slici 11. Slika prikazuje temperaturnu ovisnost polarizacije i piroelektrične struje za spoj  $x = 2.01$  te ukazuje na postojanje električnog uređenja ispod temperature prijelaza, koja se sa slike može očitati kao  $T_C = 231$  K. Iako ukazuje na električno uređeni sustav, polarizacija dobivena analizom ovih podataka veća je za red veličine od poznatih oksidnih feroelektrika. [2]

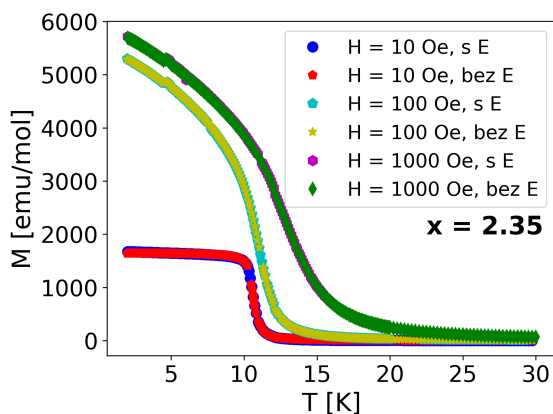


Slika 11: Temperaturna ovisnost piroelektrične struje (umetak) i polarizacije uzorka  $x = 2.01$  paralelne c-osi

Zapravo, u mjerenjima piroelektrične struje postojalo je dosta šuma koji nije bilo moguće ukloniti, a vjerojatno potječe od grijača ili ostale elektronike. Kako bismo točno odredili vrijednost polarizacije, potrebno je ponoviti mjerenja kada otklonimo šum koji se javlja u mjernom postavu.

### 5.2.2 Magnetoelektrični učinak

Mjerenja je magnetizacija duž osi u ab kristalografskoj ravnini za različita magnetska polja  $H$  s i bez primijenjenog električnog polja u smjeru paralelnom c-osi uzorka.



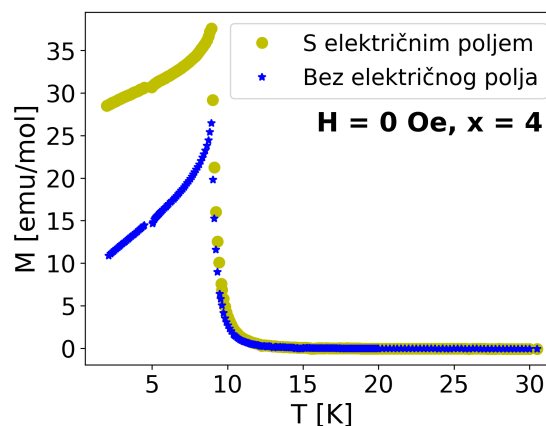
Slika 12: Temperaturna ovisnost magnetizacije uzorka  $x = 2.35$  u smjeru u ab ravnini za različita magnetska polja  $H$  s i bez primijenjenog električnog polja u smjeru c-osi

Na mjerenjima za uzorak  $x = 2.35$ , prikazanim na slici 12, ne uočavamo nikakve razlike u ovisnosti magnetizacije s ili bez električnog polja te zaključujemo da ne postoji uočljivo vezanje

mjerenog smjera magnetizacije na zadani smjer električnog polja. Ostali uzorci pokazuju isto ponašanje. To ne znači da promatrani uzorci za druge konfiguracije polja ne bi dali magneto-električni učinak, pa to treba dalje dugotrajnijim eksperimentima proučavati.

## 6 Mogućnosti daljnjeg istraživanja

Dodatno mjerenje bez nominalnog magnetskog polja za uzorak  $x = 4$  prikazano je na slici 13 i ne čini se suglasno s prethodno objavljenim rezultatima [3], koji zamjećuju feromagnetsko ponašanje. Mjerenja naizgled pokazuju tipičnu antiferomagnetsku ovisnost magnetizacije o temperaturi.

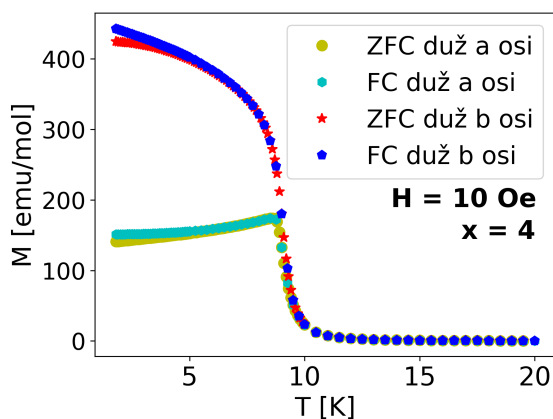


Slika 13: Temperaturna ovisnost magnetizacije uzorka  $x = 4$  u smjeru u ab ravnini u  $H = 0$  Oe s i bez primijenjenog električnog polja u smjeru c-osi

Naime, susjedni momenti se u antiferomagnetskom materijalu ispod temperature uređenja antiparalelno usmjere reducirajući vrijednost magnetizacije s karakterističnim šiljkom na temperaturi prijelaza.

Uzorak je zastvarno izmjeren u nekom konačnom polju, ali to ne predstavlja pojašnjenje trenda ovolikog pada magnetizacije ispod temperature uređenja. Prethodna mjerenja istraživačke grupe u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu navode na dodatnu magnetsku anizotropiju materijala. Iako su mjerenja izvršena u  $H = 10$  Oe, slika 14 jasno prikazuje razliku u magnetizaciji duž a i b osi u magnetskoj ravnini. Os b je laka magnetska os, odnosno postoji tendencija orijentacije

magnetizacije u smjeru te kristalografske osi. Moguće da je uzorak, u mjerenjima prikazanim na slici 13, bio orijentiran duž teške osi, a u slabom vanjskom polju energijski povoljniju situaciju predstavlja reorijentacija spinova duž lake osi, što na prvi pogled može navesti na krivi zaključak antiferomagnetskog uređenja.



Slika 14: Temperaturna ovisnost magnetizacije uzorka  $x = 4$  u  $H = 10$  Oe duž a i b osi; prikazane su ZFC i FC krivulje

Također, na slici 13 uočavamo razlike u temperaturnim ovisnostima magnetizacije s i bez električnog polja u smjeru c-osi ispod temperature magnetskog uređenja. Ovo ponašanje, koliko nam je poznato, dosada nije zabilježeno. Prije donošenja daljnjih zaključaka, potrebno je napraviti mjerenja korištenjem opcije ULF (eng. *Ultra Low Field*) kako bismo poništili rezidualno magnetsko polje i bili sigurni da ono ne utječe na mjerenja i navodi na krive zaključke. Sva buduća istraživanja treba pripremiti sukladno opaženoj dodatnoj anizotropiji, prikazanoj na slici 14. U daljnjim mjerenjima treba svakako provjeriti magnetoelektrični učinak za ostale konfiguracije magnetskog i električnog polja.

## Literatura

- [1] Nicola A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press (2010)
- [2] D. Khomskii, *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects*, *Physics* **2** (2009) 20
- [3] B. Kundys et al., *Multiferroicity and hydrogen-bond ordering in  $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$  featuring dominant ferromagnetic interactions*, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 224434
- [4] Olivier Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York (1993)

## 7 Zaključak

Proučena su i međusobno uspoređena magnetska svojstva tri uzorka  $(CH_3NH_3)_2CuCl_xBr_{4-x}$  za različite koncentracije klora  $x$  i broma  $4 - x$ . Svi spojevi pokazuju feromagnetsko uređenje ispod temperature magnetskog prijelaza oko  $T_C = 10$  K. Mjerenjem magnetizacije u ovisnosti o magnetskom polju uočeno je da se radi o mekim feromagnetima koji već u poljima od 1000 Oe saturiraju, magnetizacijom od  $1.05 \mu_B$  po  $Cu^{2+}$  ionu. Bliske vrijednosti Weissovog parametra, temperatura prijelaza i parametra jakosti vezanja te jednaka saturacija po magnetskom ionu ukazuju na izrazitu sličnost magnetskih svojstava i temeljnih mehanizama magnetskih interakcija. Sitne razlike u magnetskim svojstvima posljedica su različite izraženosti anizotropije u sustavu. Mjerenja piroelektrične struje ukazala su na pojavu spontanog električnog uređenja uzoraka ispod temperatura električnih prijelaza. Mjerenja temperaturne ovisnosti magnetizacije u električnom polju ne pokazuju razlike u odnosu na mjerenja bez električnog polja što upućuje na izostanak magnetoelektričnog učinka pri mjerenoj konfiguraciji polja.

## 8 Zahvale

Istraživanje za seminar provedeno je u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu. Istraživanja su obavljena unutar projekta HRZZ "Evolucija složenih magnetskih i polarne uređenja iz jednostavnih 2D podstruktura u slojevitim hibridnim organsko-anorganskim halogenometalatom". Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Damiru Pajiću na korisnim savjetima, prenesenom znanju i pomoći pri izradi seminara. Također, zahvaljujem mag. phys. Dariju Barišiću i dr. sc. Pavli Šenjug na prenesenom praktičnom znanju.



- [5] Nicola A. Hill, Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?, *The Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 6694-6709
- [6] N. Narita, I. Yamada, Nonlinear Magnetic-Susceptibility of Two-Dimensional Magnets  $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$  with  $n = 1, 2, 3$ , *Journal of the Physical Society of Japan* **65** (1996) 4054-4061
- [7] P. Šenjug et al., Magnetic behaviour of  $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$  type multiferroic, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **479** (2019) 144-148
- [8] Mike McElfresh, *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements*, Purdue University (1994)
- [9] N. D. Mermin, H. Wagner, Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models, *Phys. Rev. Lett.* **17** (1966) 1133-1136
- [10] A. Polyakov et al., Coexisting Ferromagnetic and Ferroelectric Order in a  $CuCl_4$ -based Organic-Inorganic Hybrid, *Chemistry of Materials* **24** (2011) 133-139