

Magnetska svojstva metalo-organskog multiferoika $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$

Matija Kalanj

Laboratorij za istraživanje magnetskih i električnih pojava

Mentor: Doc. dr. sc. Damir Pajić

Fizički odsjek, PMF, Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb

Sadržaj

- Uvod
- Teorijska podloga
- Eksperimentalni postav
 - Mjerenja i rezultati
 - Zaključak

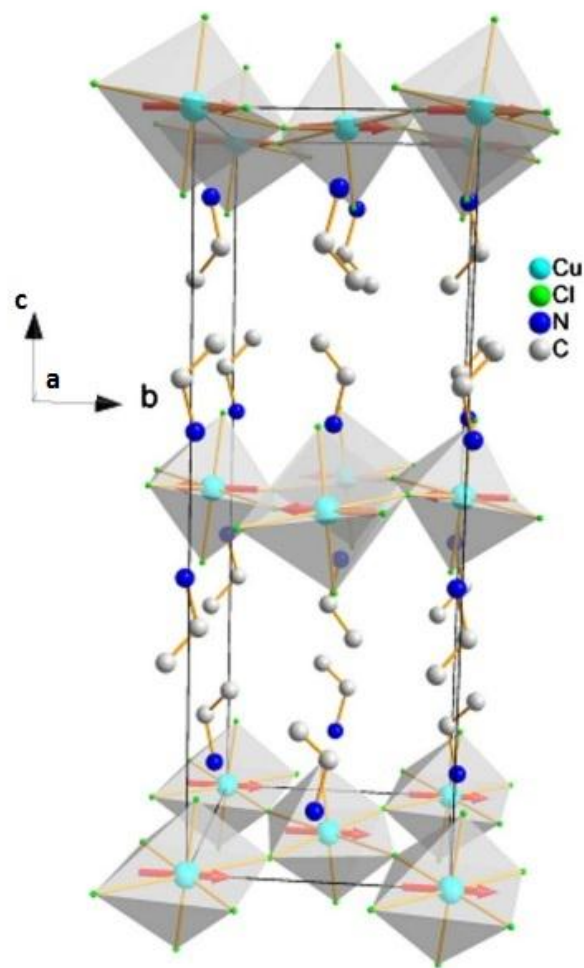
Uvod

- ▶ Multiferoici su materijali koji istovremeno imaju dvije ili više od sljedećih spontanih uređenja:
 - feroelektričnost
 - feromagnetizam
 - feroelastičnost.
- ▶ 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.
- ▶ Postoje razni materijali koji pokazuju ta svojstva, od oksida među kojima su najpoznatiji:
 BiFeO_3 , TbMnO_3 , HoMn_2O_5 , LuFe_2O_4 , $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$
- ▶ do metaloorganskih spojeva poput: $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$, $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ili $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$.

Uvod

- ▶ Proučavan je metaloorganski spoj $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$
- ▶ Sastoji se od slojeva $CuCl_4$ oktaedra na koje su vezani organski lanci.
- ▶ Difrakcijom X zrakama na monokristalu utvrđena je struktura spoja

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



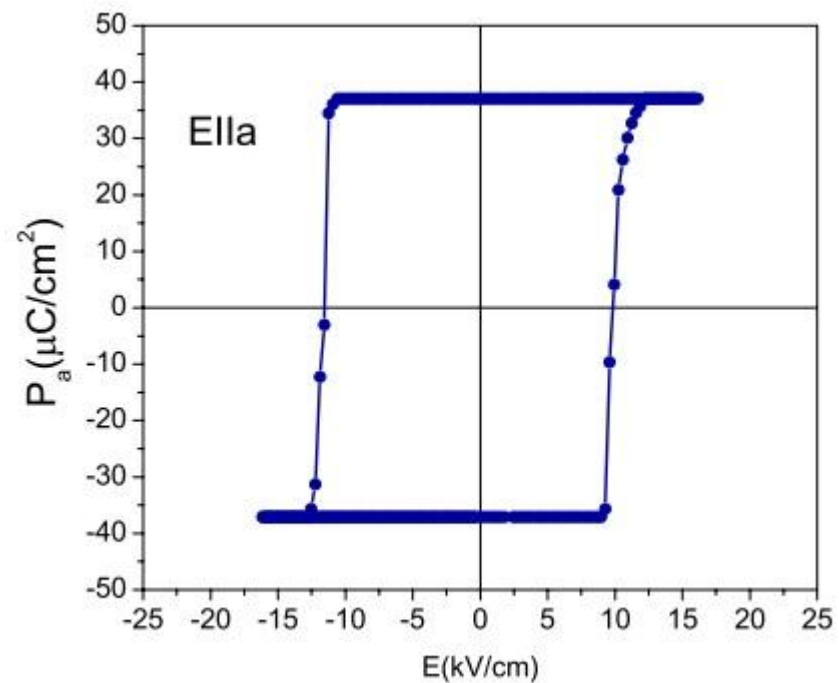
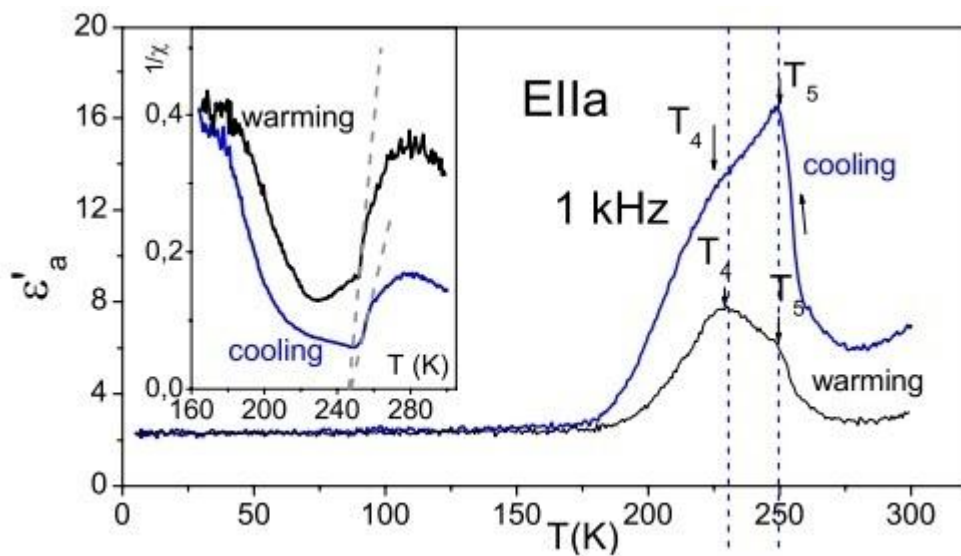
Uvod

- ▶ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ karakterizira niz električnih faznih prijelaza i jedan magnetski fazni prijelaz.
- ▶ Električni fazni prijelazi su većinom povezani s promjenom u položaju organskih lanaca.
- ▶ Magnetski fazni prijelaz potječe od međudjelovanja Cu iona unutar mreže Cu-Cl₄ oktaedara.
- ▶ Ispod 10.2 K se javlja feromagnetsko uređenje u CuCl₄ ravnini i antiferomagnetsko uređenje između ravnina $\frac{J'}{J} \approx -8 \times 10^{-4}$
- ▶ 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 strukturnih uređenja karakterističnih za ovaj spoj.

Uvod

- ▶ Hlađenjem uzorka od 300 –5K javlja se velika električna polarizacija $P_a=1.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ na $T<T_5$.
- ▶ 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 strukturnih uređenja karakterističnih za ovaj spoj.
- ▶ Hlađenjem uzorka od 300 –5K javlja se velika električna polarizacija $P_a=1.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ na $T<T_5$.

Uvod



Teorijska podloga

- ▶ Stanje elektrona je okarakterizirano sa tri kvantna broja: n , l , m
- ▶ Ukupni magnetski moment $m_j = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)}$

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

- ▶ Veza magnetizacije i magnetskog polja $B = H + 4\pi M$

Teorijska podloga

- ▶ Kao mjeru odziva materijala koristimo magnetsku susceptibilnost χ i magnetsku permeabilnost μ
- ▶ Magnetska susceptibilnost je definirana kao $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$
te u slučaju linearne ovisnosti možemo pisati $\chi = \frac{M}{H}$
- ▶ Magnetska permeabilnost je onda $\mu = \frac{B}{H}$
- ▶ I veza među njima $\mu = 1 + 4\pi\chi$

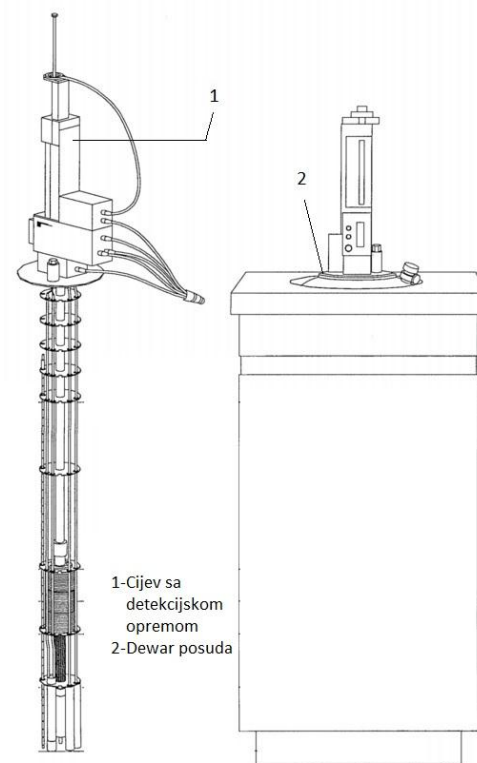
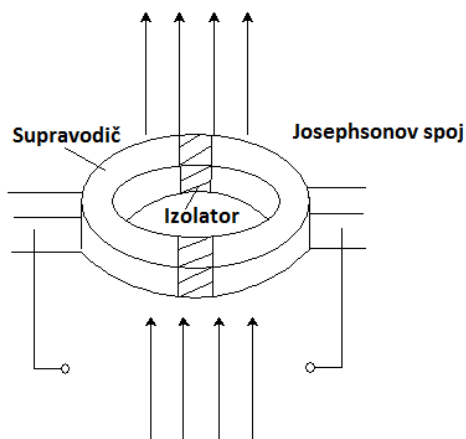
Teorijska podloga

- ▶ Magnetski odziv materijala:
 - dijamagnetizam
 - feromagnetizam
 - antiferomagnetizam
 - paramagnetizam
- ▶ Kod materijala koji imaju feromagnetski ili antiferomagnetski prijelaz susceptibilnost u paramagnetskom stanju prati Currie–Weissov zakon

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Eksperimentalni postav

- ▶ Sva mjerenja su izvršena pomoću MPMS magnetometra (Magnetic Property Measurement System) koji u sebi sadrži SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)
 - ▶ SQUID u sebi sadrži Josephsonov spoj
- Josephsonov spoj

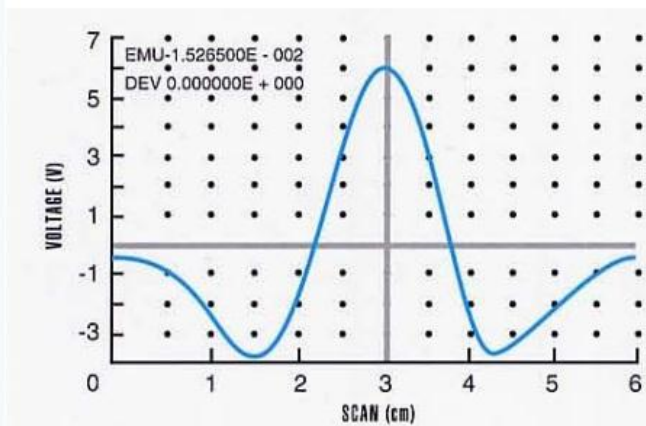
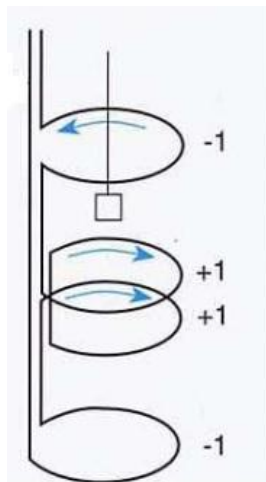


Eksperimentalni postav

- ▶ MPMS SQUID magnetometar možemo podijeliti na dva osnovna dijela:
 1. Cijev sa detekcijskom opremom
 2. Dewar posudu.
- ▶ Cijev sa detekcijskom opremom koja je uronjena u tekući helij i sastoji se od :
 - jakog supravodljivog magneta
 - detekcijske zavojnice
 - SQUID-a koji je povezan sa detekcijskom zavojnicom i obložen supravodljivim magnetskim štitom

Eksperimentalni postav

- ▶ Uređaj može mjeriti u rasponu temperatura 2–400K.
- ▶ Mjerenje se vrši tako da se uzorak pomiče kroz detekcijske supravodljive zavojnice.

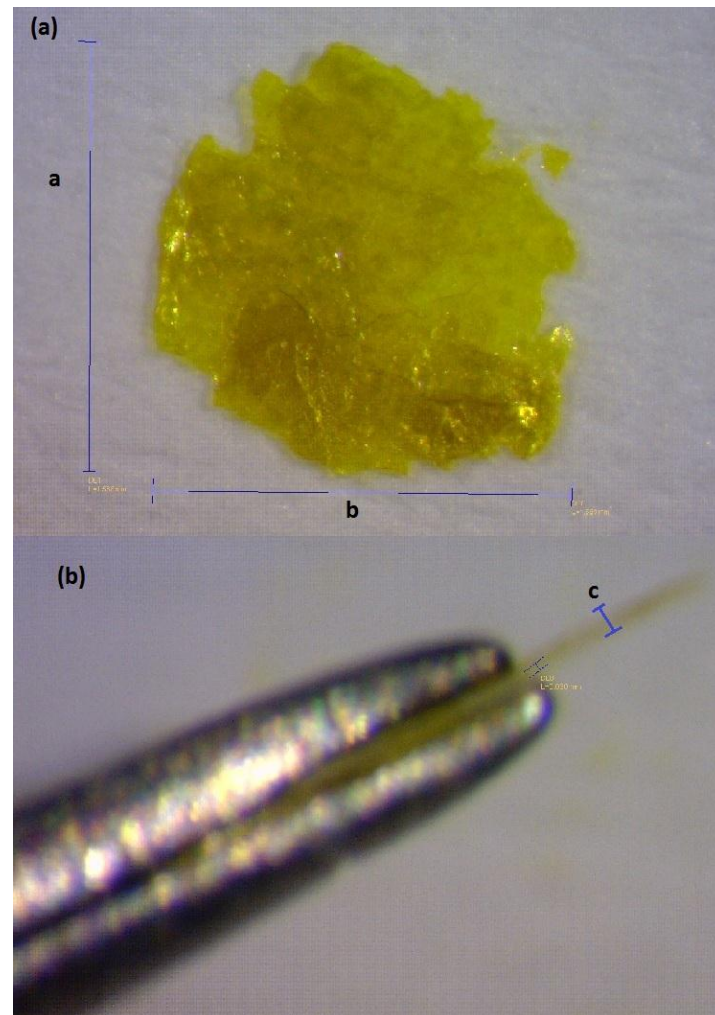


Eksperimentalni postav

- ▶ Mjerenja su izvršena na prahu i listiću $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$
- ▶ Prah je stavljen u ampulu a zatim u slamku koja se montira na cijev sa detekcijskom opremom
- ▶ 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.

Eksperimentalni postav

- ▶ $a = 1.588\text{mm}$,
- ▶ $b = 1.559\text{ mm}$
- ▶ $c = 0.030\text{ mm}$



Mjerenja i rezultati

- ▶ Mjerena je ovisnost magnetizacije o temperaturi te ovisnost magnetizacije o primjenjenom magnetskom polju.
- ▶ Mjerenje temperaturne 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).
- ▶ Hlađenjem u polju spinovi imaju manju vjerojatnost relaksacije u nasumičnom smjeru jer su zamrznuti u stanju definiranim vanjskim poljem stoga se ZFC i FC krivulje ne preklapaju ispod temperature faznog prijelaza.

Mjerenja i rezultati

Prah

- ▶ Na višim temperaturama vidljivo je paramagnetsko ponašanje koje prati Curie-Weiss zakon

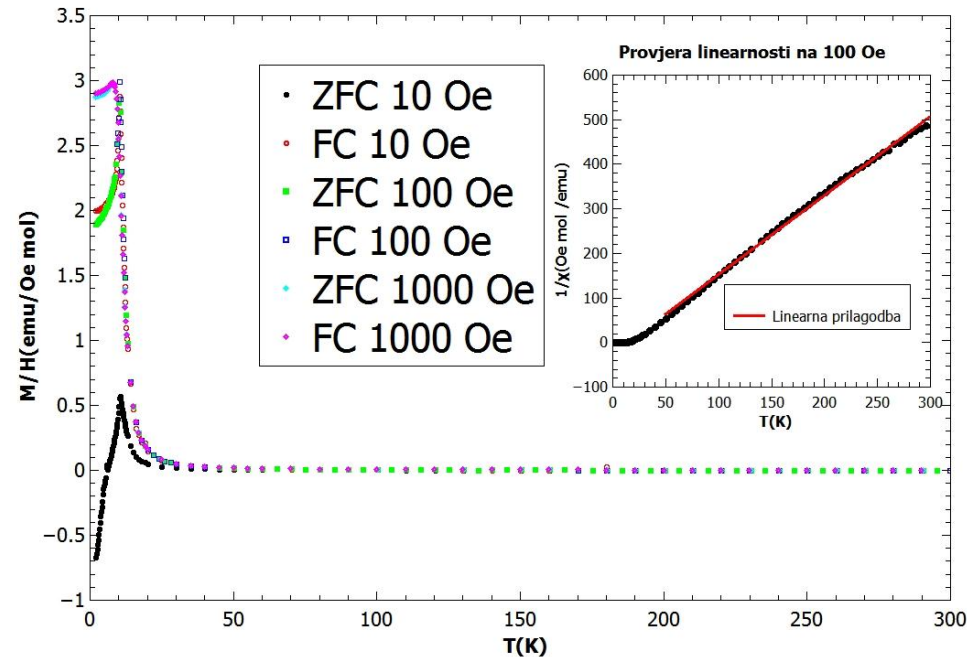
- ▶ Prilagodбом CW zakona dobijemo

$C = (0.46 \pm 0.03) \text{ emuK}/(\text{Oe mol})$ što odgovara

spinu $s = 1/2$ po Cu ionu

uz g-faktor

$g = 2.21 \pm 0.08$.

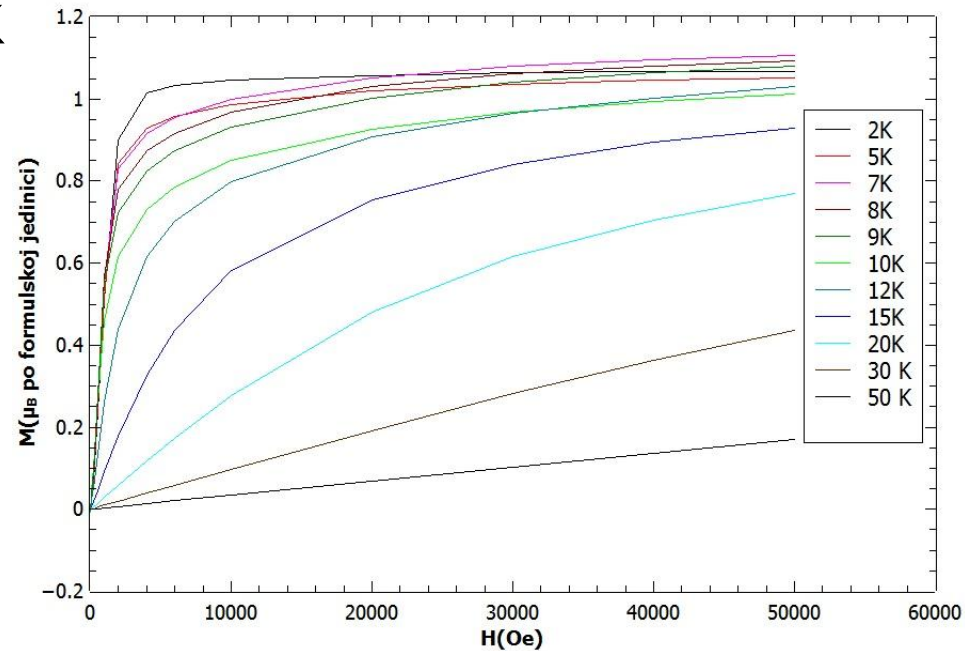


Mjerenja i rezultati

- ▶ Temperatura prijelaza dobivena prilagodbom na Curie–Weissov zakon je $\theta = (22.7 \pm 4.2)\text{K}$.
- ▶ 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
- ▶ Fazni prijelaz se događa na 10.2K
- ▶ Ispod te temperature spoj ima antiferomagnetično uređenje

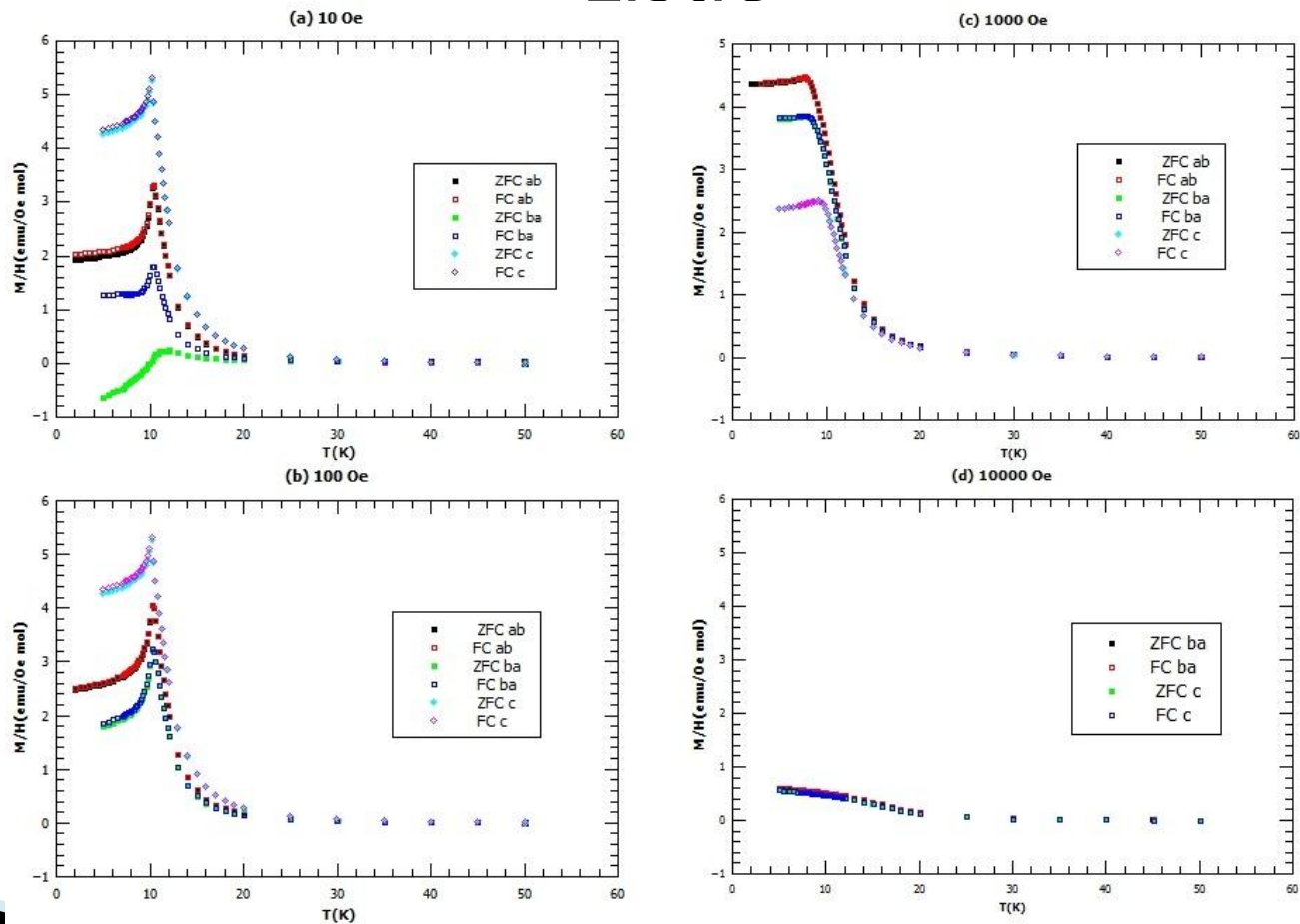
Mjerenja i rezultati

- ▶ Na temperaturama ispod 10K prisutno je feromagnetsko ponašanje
- ▶ Magnetizacija na 2K postiže saturiranu vrijednost $M_s = 1.05 \mu_B$ na polju od 10000 Oe što je u skladu sa teoretskim očekivanjima za Cu ion



Mjerenja i rezultati

Listić

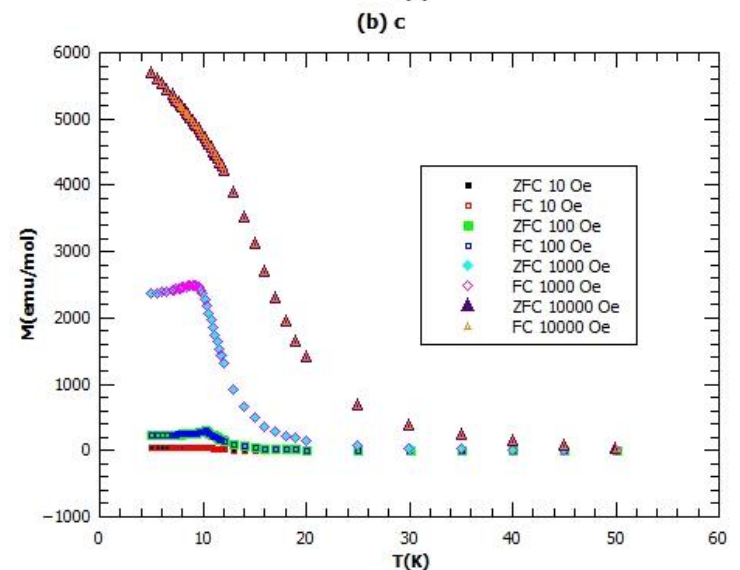
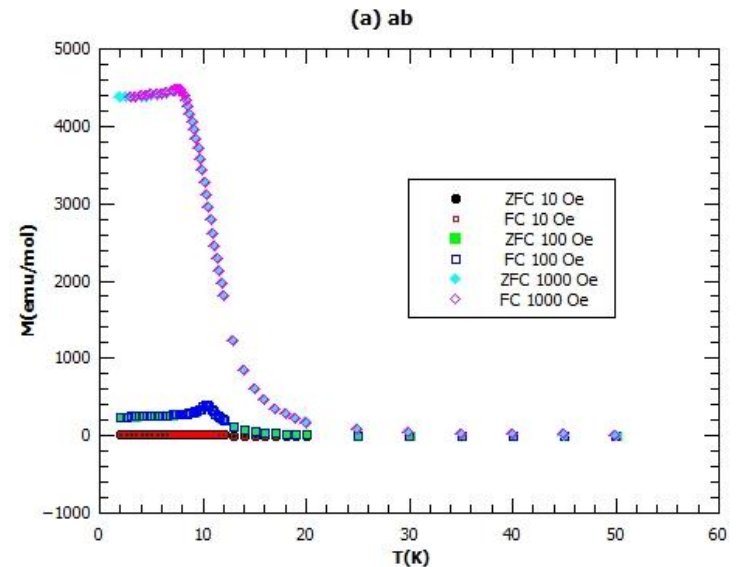


Mjerenja i rezultati

- ▶ Mjerenja su ista kao i za prah samo u sva tri smjera
- ▶ Na malim poljima prisutan je šiljak što je karakteristično za antiferomagnete
- ▶ Na 1000 Oe i na 10000 Oe 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.

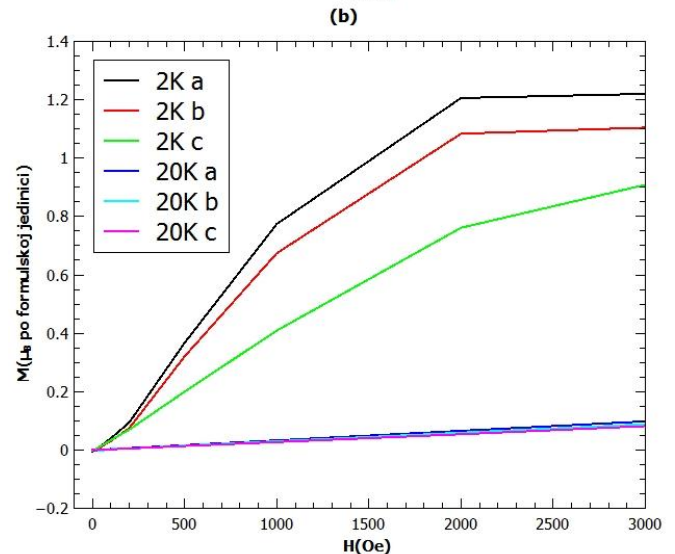
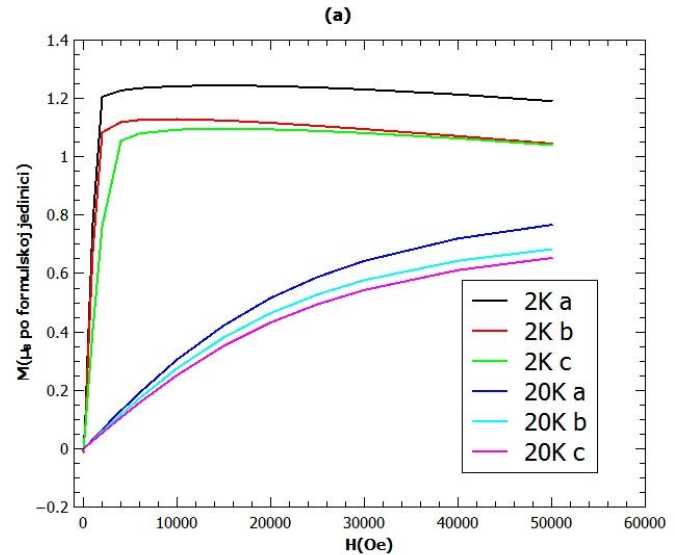
Mjerenja i rezultati

- ▶ Magnetizacija u ab ravnini raste puno brže povećanjem polja nego 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.



Mjerenja i rezultati

- ▶ 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



Mjerenja i rezultati

- ▶ Pošto je listić uronjen u parafin, koji je dijamagnet, saturirana vrijednost magnetizacije pada
- ▶ Magnetizacija iznad faznog prijelaza (20K) sporije raste zbog paramagnetskog ponašanja spoja na tim temperaturama i zbog dijamagnetskog doprinosa od parafina.

Zaključak

- ▶ Proučena su magnetska svojstva praha i listića $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$
- ▶ 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

Zaključak

- ▶ Kako se približavamo temperaturi faznog prijelaza ovo ponašanje je modicirano 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

Hvala na pažnji