



# Istraživanje elektronskih pobuđenja pri visokim temperaturama NMR tehnikom u frustriranom 2D antiferomagnetu

*Alen Fluksek*

*Mentor : izv. prof. dr. sc. Mihael Srđan Grbić*

- Magnetski dipolni moment:  $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$

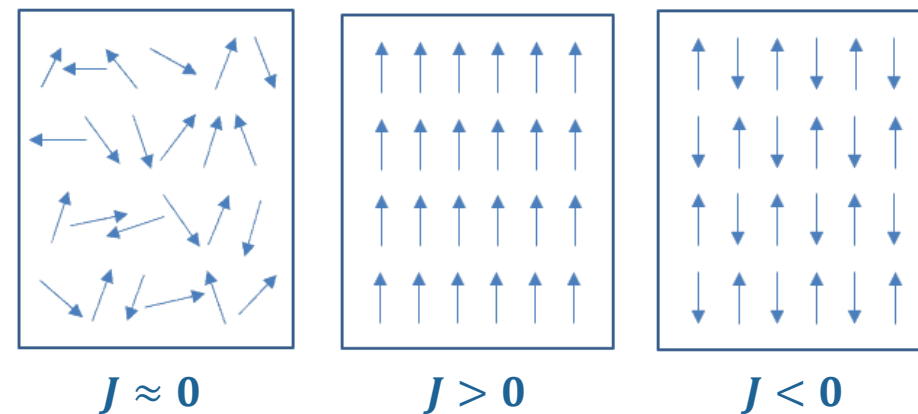


- Heisenbergova interakcija izmjene :

- Kvantno-mehanička posljedica
- Odgovorna je za stvaranje spinskog (magnetskog) reda na višim temperaturama

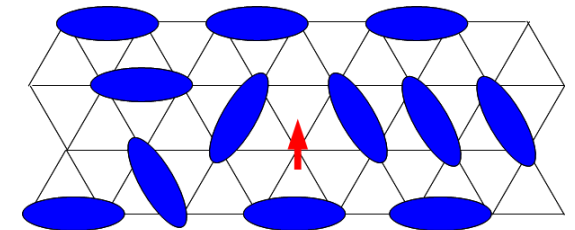
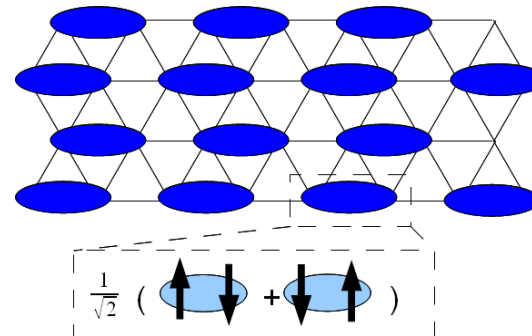
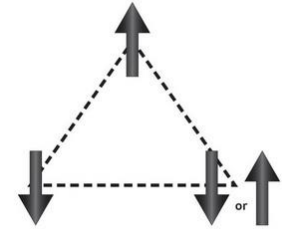
➤ *Heisenbergov model* :  $\hat{H}_{spin} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$

- Vrsta uređenja ovisi o predznaku

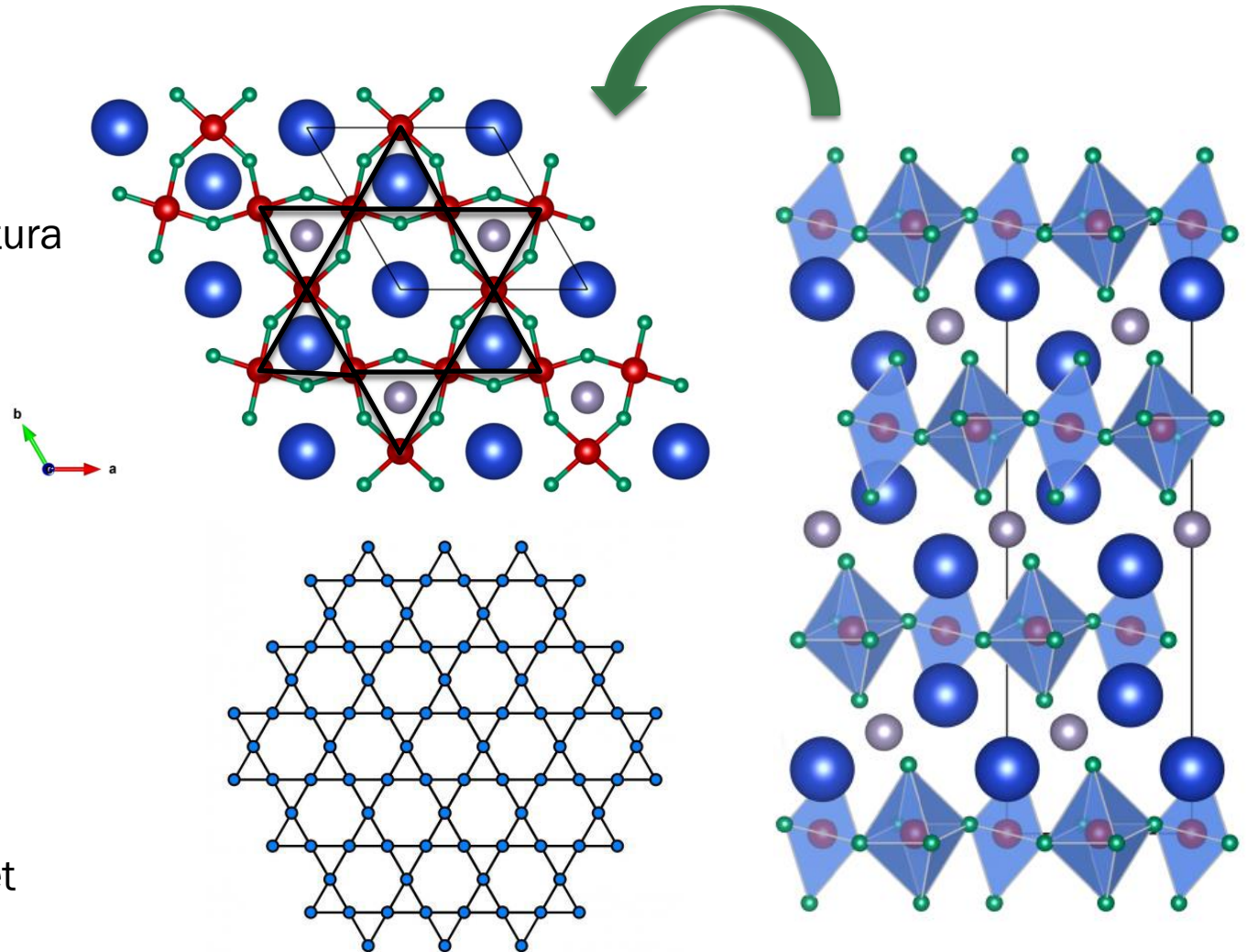


## □ Fermionski opis pobuđenja:

- Karakterističan kod frustriranih antiferomagneta
- Da bi energija bila minimalna spinovi dva atoma se orijentiraju suprotno ( $\uparrow, \downarrow$ ) dok treći spin nema orijentaciju koja bi bila povoljnija od druge, pa kažemo da je *frustriran*
- Osnovno stanje trokutaste rešetke:
  - Rezonira između stanja u kojima su po dva spina međusobno spojena u spinske singlete
  - Takvo osnovno stanje nazivamo rezonantna valentna veza (RVB)
- Jedan nesporeni spin – jedinično pobuđenje
- **Spinon** - čestica koja uzrokuje to pobuđenje
- Spinon je kvazi-čestica spina  $S = \frac{1}{2}$  i naboja  $q = 0$



- $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$  (CCSF) spoj
- Magnetski ioni su ioni bakra  $\text{Cu}^{2+}$
- Struktura koju tvore magnetski ioni je struktura kagome kristalne rešetke
- Interakcija između magnetskih iona je Heisenbergova interakcija izmjene
- Konstanta izmjene  $\mathbf{J} < \mathbf{0}$  ( $|\mathbf{J}| = 18.6 \text{ meV}$ ):
  - Antiferomagnetsko uređenje
- $|J_{\text{ravnina}}| \gg |J_{\text{međuslojna}}|$  – kvazi-2D spoj
- Spoj možemo gledati kao 2D antiferomagnet



## Tehnika nuklearne magnetske rezonancije:

- Nuklearna magnetska rezonancija (**NMR**) → uzorak se nalazi u vanjskom (statičkom) magnetskom polju
- Nuklearna kvadrupolna rezonancija (**NQR**) → nema vanjskog (statičkog) magnetskog polja

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{Knight} + \hat{H}_{kemijski} + \hat{H}_{kvadrupolni}$$

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \text{ uz } eq \equiv V_{ZZ} \text{ i } \eta \equiv \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$$

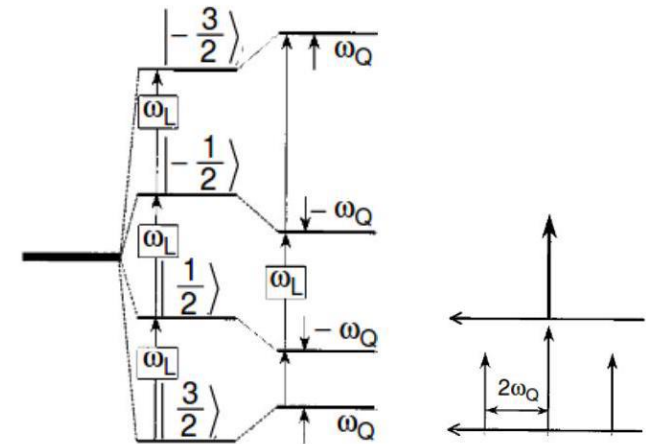


- **Princip mjerenja:**

- Uzorak pobuđujemo visoko frekventnim pulsevima
- Nakon pobuđenja uzorak se vraća u termodinamičku ravnotežu
- U NMR zavojnici se inducira signal

- **Dinamička svojstva elektronskog sustava:**

- $T_1$  – longitudinalno spin-rešetka vrijeme relaksacije
- $T_2$  – transverzalno spin-spin vrijeme relaksacije



- Za nas je posebno važna *spin-rešetka interakcija* (vrijeme  $T_1$ )

- Teorija nuklearne relaksacije u antiferomagnetima:

- vrijeme  $T_1$  je sa **susceptibilnošću** povezano na način da vrijedi:

$$\frac{1}{T_1} = 2\gamma_n^2 A^2 kT \sum_q \frac{\chi''_{\perp}(q, \omega_0)}{\omega_0} \propto T \sum_q \chi''_{\perp}(q, \omega_0)$$

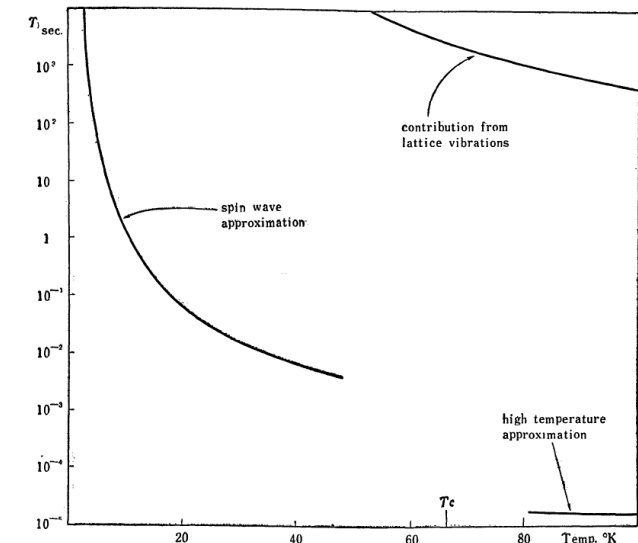
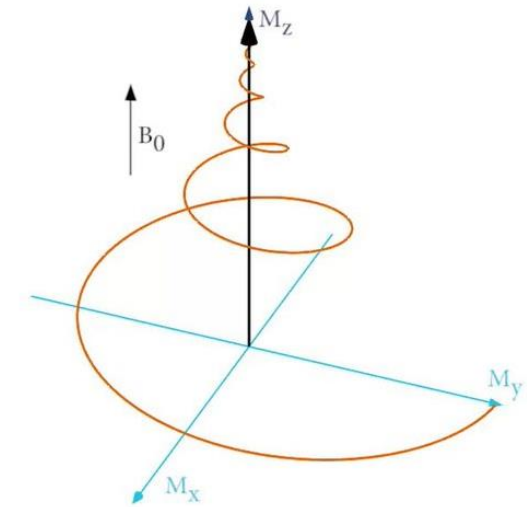
- $\frac{1}{T_1}$  na visokim temperaturama poprima **konstantnu vrijednost**:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T_1} = \text{const.}$$

- Statička susceptibilnost:  $\chi(q = 0, \omega = 0)$

- $\frac{1}{T_1 T}$  pada s temperaturom sukladno **Curie-Weissovom zakonu**:

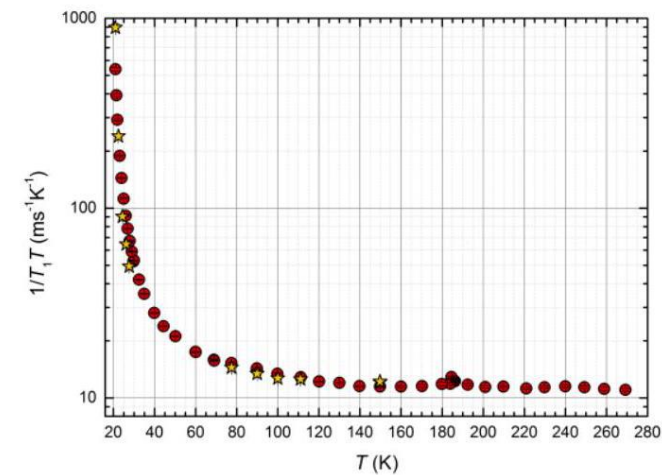
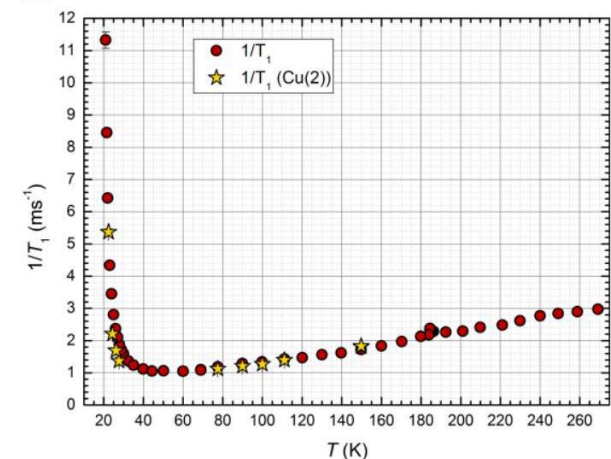
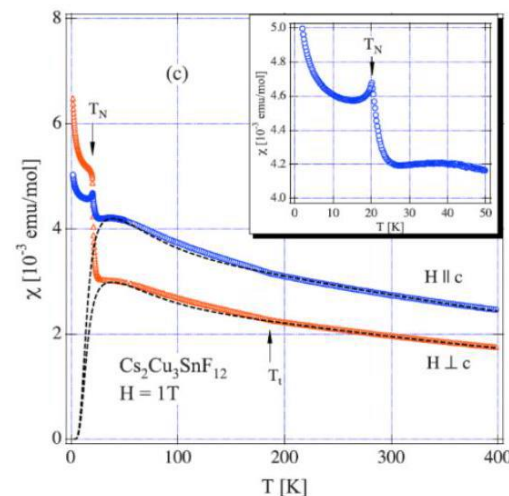
$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T_1 T} \propto \frac{1}{T - T_{CW}}$$



# FIZIKA PROBLEMA

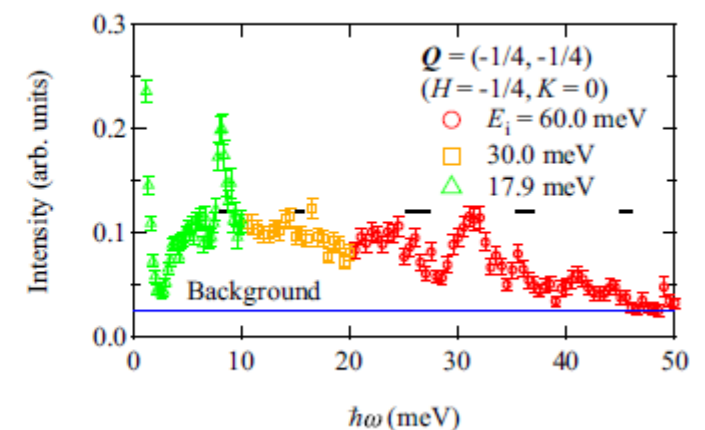
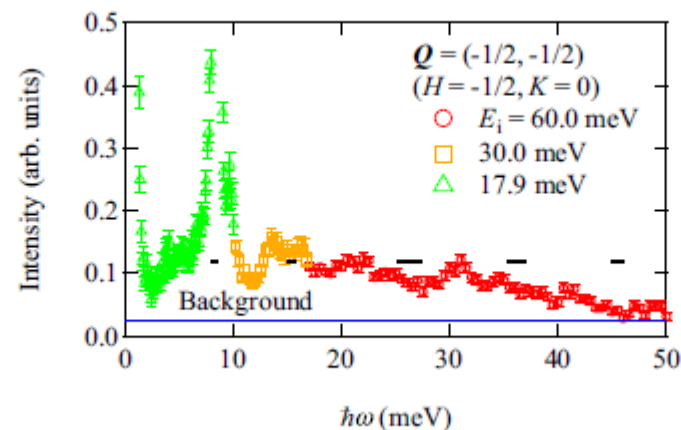
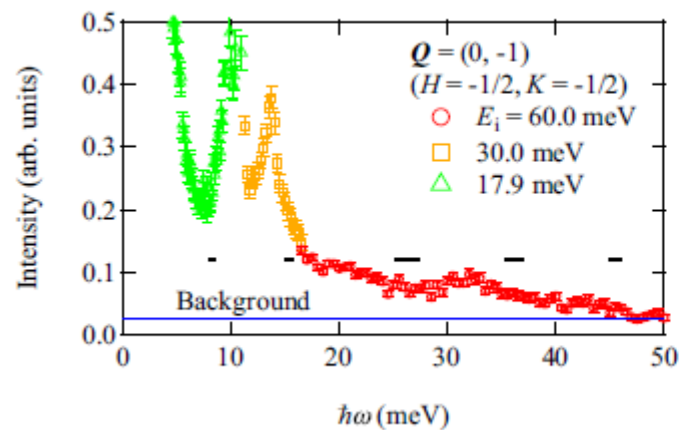
- Dinamička susceptibilnost (NMR metoda):
  - Na vrlo visokim temperaturama  $\frac{1}{T_1}$  nije konstantno već raste proporcionalno s temperaturom
  - Na visokim temperaturama sustav ima konstantnu susceptibilnost
  - Susceptibilnost bi trebala padati sukladno Curie-Weissovom zakonu

- Statička susceptibilnost (SQUID metoda):
  - Lokalni maksimum na temperaturi  $T_{max} = 38$  K
  - Skok karakterističan za 3D magnetska uređenja na  $T_N = 20.2$  K
  - Crtkana krivulja - egzaktno dijagonaliziran hamiltonijan čije je osnovno stanje singletno



- Metoda neelastičnog neutronske raspršenja (NNS)
- Donja granica kontinuiranog pobuđenja je oko  $0.15J \approx 3 \text{ meV}$
- Ekscitacijski kontinuum proteže se sve do oko  $50 \text{ meV}$  ( $\sim 2.5J$ )
- Spinonska pobuđenja iz osnovnog stanja koje je spinska tekućina imaju upravo takav izgled

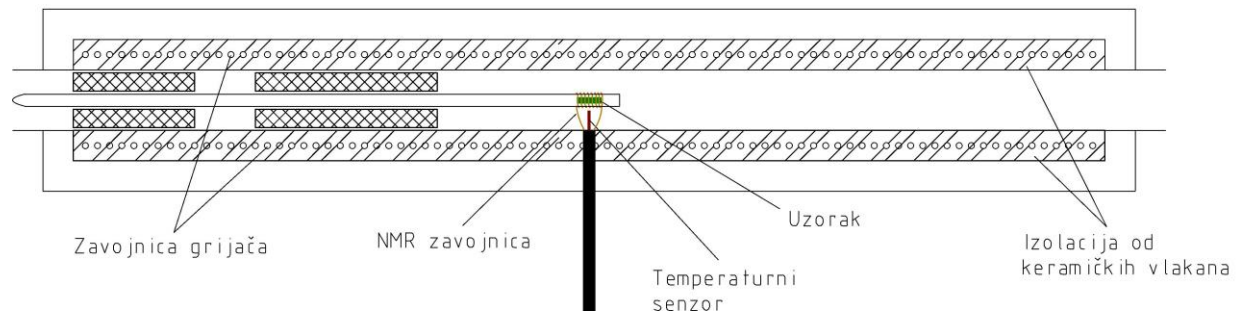
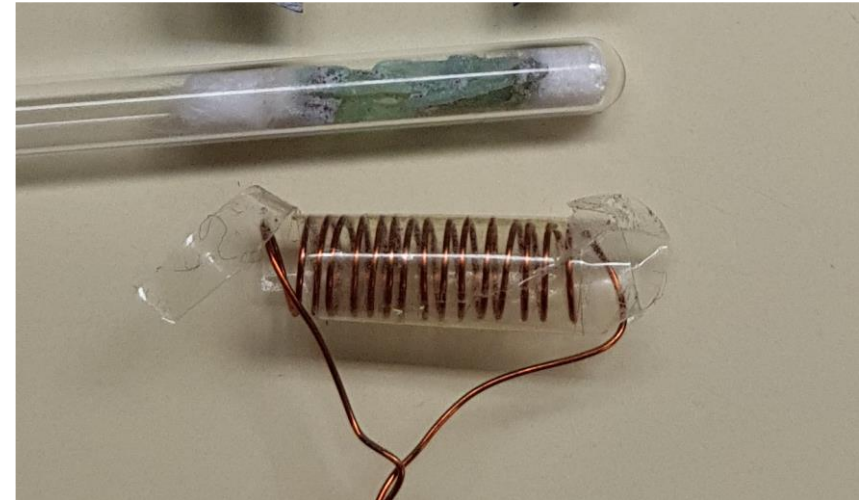
Želimo ispitati ponašanje  $T_1$  vremena na temperaturama u blizini  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  jer bi iznad te temperature sustav trebao ostati bez mogućnosti daljnjih pobuđenja !



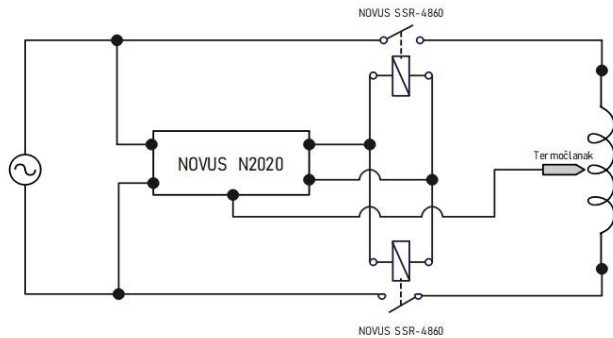


# POSTAV ZA MJERENJE

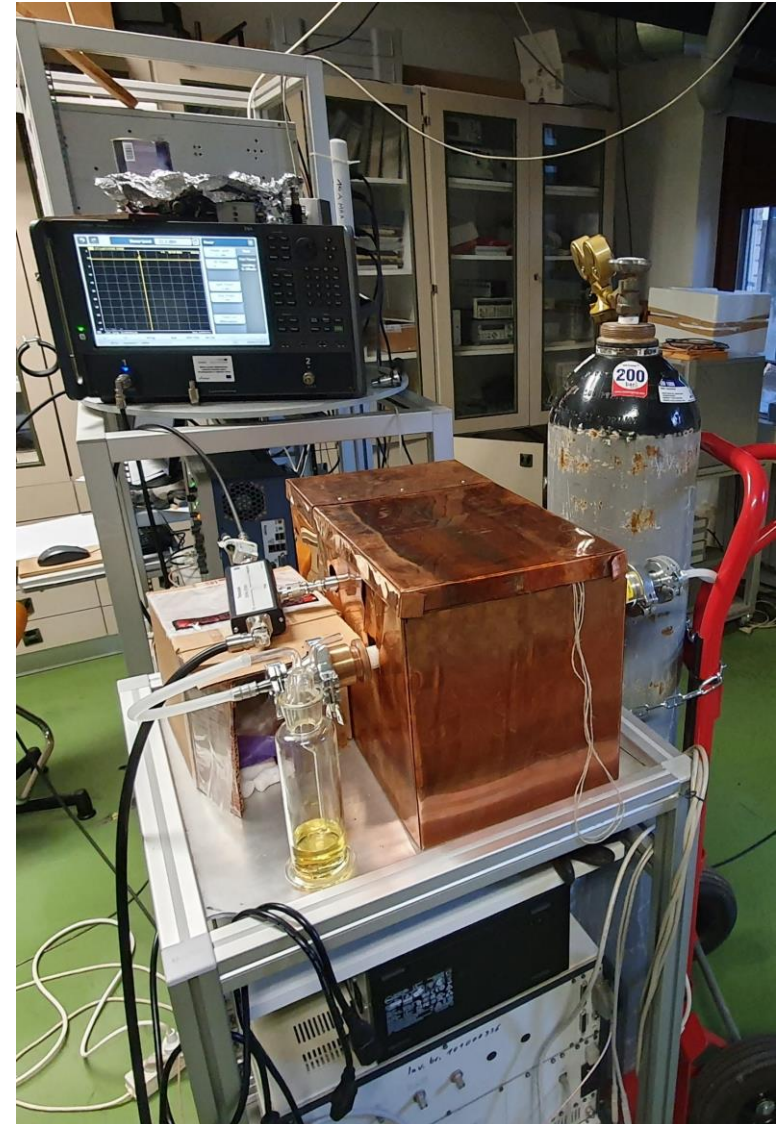
- Dimenzije uzorka su 1 mm × 2 mm × 7 mm
- Nalazi se u zataljenoj kapilari od kvarcnog stakla vanjskog promjera 3 mm ispunjenoj plinom argona
- RF zavojnica ima ukupno 14 namotaja
- Standardna atmosfera zamijenjena je plinom dušika
- Konstruirana koncentrično s obzirom na kapilaru s uzorkom
- Zavojnica grijača namotana je na cijev od alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vanjskog promjera 24 mm te unutrašnjeg promjera 19 mm
- Frekvencijski raspon NMR pećnice je od 45 MHz do 65 MHz



- Kontrolu temperature vršimo pomoću 2 releja Novus SSR-4860, kontrolera Novus N2020 te termočlanka



- NMR pećnicu zajedno s pratećom elektronikom zatvaramo u metalno kućište (Faradayev kavez)
- Svi kabele unutar kućišta su koaksijalni
- Kabele od napajanja su omotani aluminijskom folijom
- Računalni program kojim upravljamo mjerenjem je TNMR
- Parametri mjerenja:  $t_{\frac{\pi}{2}} = 3.5 \text{ ms}$ ,  $t_{\pi} = 2 \cdot t_{\frac{\pi}{2}}$  i  $\sigma = 10 \mu\text{s}$
- Repeticije (ponavljanja) se događaju svakih 10 ms na ukupno 5000 akvizicija



# REZULTATI MJERENJA

- **Razlikuju** se od onih koje smo očekivali
- $f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2$
- Postoje i dodatna pobuđenja!
- Doprinos od vibracija kristalne rešetke

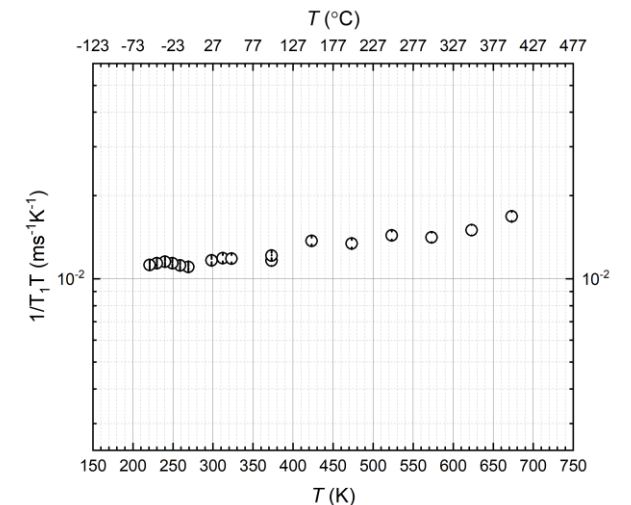
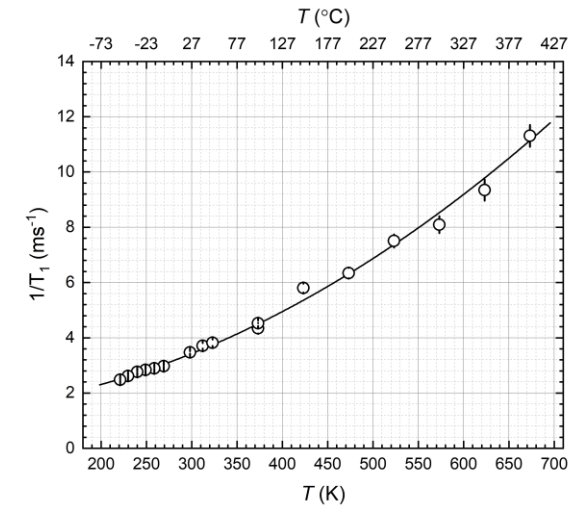
$$\hbar H_I = \hbar \sum_q F^{(q)} A^{(q)} \quad F = F_0 + F_1 W + F_2 W^2 + F_3 W^3 + \dots$$

- Relaksacijsko vrijeme  $T_1$  kod direktnog procesa:

$$\frac{1}{T_1} \approx 9\pi\Omega \left(\frac{F_1}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{\omega_0}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{k\theta}{mv^2}\right) \left(\frac{T}{\theta}\right) \propto T$$

- Relaksacijsko vrijeme  $T_1$  kod Ramanovog procesa:

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{81\pi}{10} \left(\frac{F_2}{\Omega}\right)^2 \left(\frac{k\theta}{mv^2}\right)^2 \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \propto T^2$$



# ZAKLJUČAK

- Istraživanjem dinamičke susceptibilnosti spoja  $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$  utvrđeno je postojanje neobičnog ponašanja susceptibilnosti na temperaturama blizu sobne
- Kako bi proveli ispitivanje na još višim temperaturama izrađena je visokotemperaturna pećnica za NMR
- Ni na tim temperaturama  $\frac{1}{T_1}$  ne postane konstantno već je rast još i izraženiji
- Razlog postojanja neobične dinamičke susceptibilnosti na visokim temperaturama su **fononi**