

Utjecaj ligandnog okruženja i dimenzionalnosti kristalne rešetke na magnetsku anizotropiju iona 3d prijelaznih metala

Herak, Mirta

Doctoral thesis / Disertacija

2009

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:042437>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-07**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Mirta Herak

**UTJECAJ LIGANDNOG OKRUŽENJA
I DIMENZIONALNOSTI KRISTALNE REŠETKE
NA MAGNETSKU ANIZOTROPIJU IONA
3D PRIJELAZNIH METALA**

Disertacija

Zagreb, 2009.

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Mirta Herak

**UTJECAJ LIGANDNOG OKRUŽENJA
I DIMENZIONALNOSTI KRISTALNE REŠETKE
NA MAGNETSKU ANIZOTROPIJU IONA
3D PRIJELAZNIH METALA**

Doktorska disertacija
predložena Fizičkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb, 2009.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Doktorska disertacija

UTJECAJ LIGANDNOG OKRUŽENJA I DIMENZIONALNOSTI KRISTALNE REŠETKE NA MAGNETSKU ANIZOTROPIJU IONA 3D PRIJELAZNIH METALA

MIRTA HERAK

Institut za fiziku, Zagreb

Eksperimentalnim tehnikama mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile istraživana su magnetska svojstva niskodimenzionalnih sustava CuGeO_3 i CuSb_2O_6 , trodimenzionalnih sustava Bi_2CuO_4 i Cu_3TeO_6 , te $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Magnetizam ovim materijalima daje ion Cu^{2+} čiji nespareni elektron u $3d$ ljusci ima spin $S = 1/2$. U spin - Peierls sustavu CuGeO_3 defekti ($< 1\%$) pri niskim temperaturama daju doprinos susceptibilnosti koji slijedi zakon $\chi_{def} = A T^{-\alpha}$ s $\alpha \approx 0.7$, što ukazuje na razbijanje regularnih lanaca i postojanje više različitih energija izmjene na lancu. U jednodimenzionalnom CuSb_2O_6 koji se uređuje antiferomagnetski (AFM) pri niskim temperaturama određena je jakost međulančane interakcije J_{inter} u odnosu na intralančanu, J , $J_{inter} = 0.05 J$ te je detektirana mala anizotropija energije izmjene J od 1% . Kombinacijom mjerene kutne ovisnosti momenta sile i fenomenološkog pristupa energiji anizotropije pokazano je da je simetrija AFM uređenog stanja u Bi_2CuO_4 opisana anizotropijom lake ravnine koja daje dvije okomite spinske (S) domene, a ne anizotropijom lake osi. Sličnim pristupom je pokazano da je AFM uređeno stanje u Cu_3TeO_6 sustavu s novim tipom 3D magnetske rešetke opisano kubičnom simetrijom s četiri AFM S domene. U $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) sustavu s kristalografski nezavisnim tetraedrima spinova rezultati mjerenja ukazuju na postojanje Dzyaloshinskii-Moriya anizotropne interakcije. Kutna ovisnost momenta sile u AFM uređenom stanju pokazuje da postoje AFM domene koje se mogu repopulirati malim magnetskim poljima. Efektivni magnetski moment u $\text{X}=\text{Br}$ je manji od momenta u $\text{X}=\text{Cl}$. (183 stranice, 85 slika, 12 tablica, 136 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku, PMF - Fizički odsjek, Bijenička c. 32, Zagreb.

Ključne riječi: magnetska susceptibilnost / magnetska anizotropija / spojevi bakrenih oksida / niskodimenzionalne rešetke / ligandno okruženje magnetskih iona / superizmjena

Mentor: Dr. sc. Marko Miljak, znanstveni savjetnik, Institut za fiziku

Ocjenjivači: Dr. sc. Krešo Zadro, izv. prof., PMF
Dr. sc. Marko Miljak, zn. savj., IF
Dr. sc. Ivo Batistić, izv. prof., PMF

Rad prihvaćen 20. listopada 2009.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Physics

Doctoral Thesis

INFLUENCE OF LIGAND SURROUNDING AND CRYSTAL LATTICE DIMENSIONALITY ON THE MAGNETIC ANISOTROPY OF 3D TRANSITION METAL IONS

MIRTA HERAK

Institute of Physics, Zagreb

The magnetic properties of the low-dimensional CuGeO_3 and CuSb_2O_6 , three-dimensional Bi_2CuO_4 and Cu_3TeO_6 , and of $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) were investigated by the dc magnetic susceptibility measurement and torque magnetometry. Magnetism in these compounds comes from Cu^{2+} ion with an unpaired electron with spin $S = 1/2$ in a $3d$ shell. In spin - Peierls system CuGeO_3 a small amount of defects was detected with the susceptibility following the $\chi_{def} = A T^{-\alpha}$ law at low temperatures with $\alpha \approx 0.7$. This suggests breaking of regular chains and existence of more than one exchange energy on the chain. In the one - dimensional CuSb_2O_6 which orders antiferromagnetically (AFM) the interchain interaction J_{inter} is weak compared to the intrachain J , $J_{inter} = 0.05 J$, and the anisotropy of the exchange energy is also small, $1\%J$. A combination of the measured angular dependence of torque and phenomenological approach to the anisotropy energy shows that the symmetry in Bi_2CuO_4 is described by the easy plane anisotropy with two perpendicular spin (S) domains, and not the easy axis anisotropy. Similar approach shows that Cu_3TeO_6 , a system with a new type of 3D magnetic lattice, has cubic symmetry in the AFM state with four AFM S domains. In $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) systems with the crystallographically isolated spin tetrahedra the Dzyaloshinskii-Moriya anisotropic interaction is detected. The AFM ordered state has two perpendicular AFM domains which can be repopulated by applying the magnetic field. The effective magnetic moment is smaller for $\text{X}=\text{Br}$ than $\text{X}=\text{Cl}$.

(183 pages, 85 figures, 12 tables, 136 references, original in Croatian)

Thesis deposited in The Central Library for Physics, Faculty of Science - Department of Physics, Bijenička c. 32, Zagreb.

Keywords: magnetic susceptibility / magnetic anisotropy / copper oxides / low dimensional lattices / ligand surrounding of magnetic ions / superexchange

Supervisor: Dr. sc. Marko Miljak, Senior Scientist, Institute of Physics

Reviewers: Dr. sc. Krešo Zadro, Associate Professor, Faculty of Science
Dr. sc. Marko Miljak, Senior Scientist, Institute of Physics
Dr. sc. Ivo Batistić, Associate Professor, Faculty of Science

Thesis accepted: October 20th 2009.

Ova disertacija je izrađena u *Laboratoriju za statička magnetska mjerenja* pri Institutu za fiziku u Zagrebu pod voditeljstvom dr. sc. Marka Miljaka u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog studija pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Zahvala

Ovaj rad je izrađen na Institutu za fiziku u Laboratoriju za statička magnetska mjerenja pod voditeljstvom dr. sc. Marka Miljaka. Želim iskoristiti ovu priliku da se zahvalim onima bez kojih izrada ovog rada ne bi bila moguća.

Prije svega se zahvaljujem Guy Dhalenne i Alexandre Revcolevschom s Université de Paris Sud u Orsayu u Francuskoj i Helmuthu Bergeru sa EPFL u Lausanne u Švicarskoj koji su sintetizirali uzorke na kojima su izvršena mjerenja čiji su rezultati prikazani u ovom radu. Zahvaljujem dr. Ognjenu Milatu s Instituta za fiziku koji je brojnim uzorcima odredio položaje kristalnih osi i prof. Stanku Popoviću s PMF-a koji je potvrdio kristalnu strukturu uzorka Cu_3TeO_6 . Njihov doprinos je omogućio kvalitetniju interpretaciju rezultata.

Zahvaljujem se g. Milanu Vukeliću s Instituta za fiziku, vrsnom elektroničaru koji nam je popravljao i izradio brojne dijelove aparature i bez čijeg doprinosa bi nam rad bio otežan i vrlo često usporen. Zahvaljujem g. Marijanu Marukiću te g. Ivanu Čičku i g. Kreši Drvodeliću iz IF-ove radionice koji su nam također izradili brojne dijelove aparature. Zahvaljujem i g. Josipu Pogačiću i g. Žarku Vidoviću, tehničarima koji rade na ukapljivanju helija i dušika. Njihov rad mi je omogućio da nesmetano i kontinuirano vršim mjerenja predstavljena u ovoj disertaciji.

Fotografije kvarcnog nosača uzorka čiji su detalji prikazani u ovom radu snimio je Domjan Svilković svojim digitalnim fotoaparatom i makro aparaturom vlastite izrade te mu se na tome zahvaljujem.

Iskoristit ću ovu priliku i da zahvalim dr. sc. Đuri Drobcu s Instituta za fiziku, sadašnjem voditelju projekta na kojem sam zaposlena. Njegovo voditeljstvo i potpora omogućili su mi nesmetano dovršavanje ovog rada.

Najviše od svega, zahvaljujem se svom mentoru dr. Marku Miljaku koji je izradio obje aparature na kojima su izvršena mjerenja. Dr. Miljak me uveo u metodologiju mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile te proveo velik dio svog vremena nesebično i strpljivo me učeći radu s aparaturom. Također mu se zahvaljujem na svom znanju o magnetizmu koje je podijelio sa mnom i na potpori pri mojim pokušajima razumijevanja neobičnih i zanimljivih rezultata koje smo često dobivali.

I na kraju, zahvaljujem se svima koji su uložili trud i vrijeme da kritički pročitaju ovaj rad te svojim pitanjima, primjedbama i savjetima doprinijeli poboljšanju njegove kvalitete.

Sadržaj

<i>Zahvala</i>	11
<i>Popis slika</i>	iii
<i>Popis tablica</i>	vii
1 Uvod	1
2 Magnetska anizotropija	7
2.1 Anizotropija susceptibilnosti	7
2.1.1 Transformacija tenzora pri rotaciji koordinatnog sustava	8
2.1.2 Tenzor susceptibilnosti i plohe drugog reda	10
2.1.3 Magnetski moment sile i anizotropija susceptibilnosti	15
2.2 Fenomenološki pristup	17
2.2.1 Helmholtzova slobodna energija u paramagnetskom odzivu	18
2.2.2 Fenomenološka energija uniakcijalnog antiiferomagneta	19
3 Eksperimentalne metode	35
3.1 Faradayeva metoda	35
3.1.1 Eksperimentalni postav za mjerenje magnetske susceptibilnosti Faradayevom metodom	38
3.2 Mjerenje magnetskog momenta sile	42
4 Niskodimenzionalni magneti s $3d^9$ spinom $S = 1/2$	49
4.1 CuGeO_3	49
4.1.1 Kristalna struktura i magnetizam CuGeO_3	49
4.1.2 Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile CuGeO_3	57
4.1.3 CuGeO_3 - diskusija	67

4.2	CuSb ₂ O ₆	72
4.2.1	Kristalna struktura i magnetizam CuSb ₂ O ₆	72
4.2.2	Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile CuSb ₂ O ₆	78
4.2.3	CuSb ₂ O ₆ - diskusija	87
5	Trodimenziionalni antiferomagneti s 3d⁹ spinom S=1/2	91
5.1	Bi ₂ CuO ₄	91
5.1.1	Kristalna struktura i magnetizam Bi ₂ CuO ₄	91
5.1.2	Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile Bi ₂ CuO ₄	96
5.1.3	Bi ₂ CuO ₄ - zaključak	114
5.2	Cu ₃ TeO ₆	116
5.2.1	Kristalna struktura Cu ₃ TeO ₆	116
5.2.2	Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti Cu ₃ TeO ₆	118
5.2.3	Magnetska struktura u AFM stanju Cu ₃ TeO ₆	121
5.2.4	Rezultati mjerenja momenta sile u Cu ₃ TeO ₆	122
5.2.5	Cu ₃ TeO ₆ - diskusija	128
6	Antiferomagneti s tetraedrima spina S=1/2	131
6.1	Cu ₂ Te ₂ O ₅ X ₂ , (X=Cl, Br)	131
6.1.1	Kristalna struktura i magnetizam Cu ₂ Te ₂ O ₅ X ₂ , (X=Cl, Br)	131
6.1.2	Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile u Cu ₂ Te ₂ O ₅ X ₂ (X=Cl, Br)	139
6.1.3	Cu ₂ Te ₂ O ₅ X ₂ (X=Cl, Br) - diskusija	148
7	Zaključak	151
A	Cijepanje energetskih nivoa u kristalnom polju	155
B	Tenzor susceptibilnosti i mjerenje anizotropije	165
C	Korelacija anizotropije i susceptibilnosti	169
	Literatura	173

Popis slika

2.1	Inducirana magnetizacija u anizotropnom kristalu.	9
2.2	Elipsoid susceptibilnosti.	12
2.3	Magnetizacija u anizotropnom kristalu.	14
2.4	Anizotropija susceptibilnosti u ravnini rotacije polja.	17
2.5	Slobodna energija i magnetski moment sile paramagneta.	20
2.6	Antiferomagnetsko kolinearno Néelovo uređenje i susceptibilnost u paramagnetskom i AFM uređenom stanju.	21
2.7	Ploha koja predstavlja uniaksijalnu energiju anizotropije.	22
2.8	Fenomenološka energija antiferomagneta u magnetskom polju koje rotira u ravnini razapetoj lakom i tvrdom osi.	23
2.9	Fenomenološka energija antiferomagneta u magnetskom polju duž lake osi.	24
2.10	Odnos smjera podrešetki magnetizacije u AFM stanju i smjera magnetskog polja.	25
2.11	Ovisnost kuta koji spinska os čini sa smjerom lake osi o iznosu i smjeru magnetskog polja u antiferomagnetu.	28
2.12	Néelova susceptibilnost i susceptibilnost dobivena minimizacijom ukupne energije uniaksijalnog antiferomagneta.	29
2.13	Kutna ovisnost magnetskog momenta sile antiferomagneta u različitim poljima u ravnini koja sadrži laku os.	30
2.14	Ovisnost momenta sile antiferomagneta o omjeru kvadrata vanjskog i kritičnog magnetskog polja za različite smjerove polja.	31
2.15	Kutna ovisnost momenta sile antiferomagneta i ovisnost o kvadratu polja u ravnini okomitoj na laku os.	33
3.1	Faradayeva metoda mjerenja magnetske susceptibilnosti.	37
3.2	Shematski prikaz aparature za mjerenje susceptibilnosti.	39
3.3	Vaga i nit (nosač uzorka).	41
3.4	Princip mjerenja magnetskog momenta sile.	43

3.5	Kvarcna nit.	44
3.6	Shematski prikaz mjerenja magnetskog momenta sile.	45
3.7	Eksperimentalni postav za mjerenje magnetskog momenta sile.	46
4.1	Kristalna struktura CuGeO_3 na temperaturi iznad spin-Peierls prijelaza. . . .	50
4.2	Spinski lanci u CuGeO_3 na temperaturi iznad spin-Peierls prijelaza.	51
4.3	Put superizmjene između spinova na lancu u CuGeO_3 u paramagnetskoj i spin-Peierls fazi.	53
4.4	Superizmjena u M-L-M klasteru sa i bez pozitivnih iona sa strane.	54
4.5	$(T, x/y)$ fazni dijagram za dopirani CuGeO_3	58
4.6	Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti i njene anizotropije u CuGeO_3	59
4.7	Kutna ovisnost magnetskog momenta sile u CuGeO_3	61
4.8	Korelacija susceptibilnosti i anizotropije u CuGeO_3	62
4.9	$\log \chi - \log T$ plot temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti.	64
4.10	Magnetska susceptibilnost CuGeO_3 s oduzetim doprinosom defekata.	65
4.11	Korelacija susceptibilnosti χ_a s χ_b u CuGeO_3	66
4.12	Magnetska susceptibilnost sustava s paramagnetskim ionima s cijepanjem u polju nula.	70
4.13	Monoklinska kristalna struktura $\beta\text{-CuSb}_2\text{O}_6$	73
4.14	Dominantan put superizmjene u CuSb_2O_6	75
4.15	Magnetska struktura u uređenom AFM stanju u CuSb_2O_6	76
4.16	Orbitalno uređenje u CuSb_2O_6	77
4.17	Magnetska susceptibilnost CuSb_2O_6	79
4.18	Kutna ovisnost magnetskog momenta sile u CuSb_2O_6	83
4.19	Anizotropija magnetske susceptibilnosti u CuSb_2O_6	84
4.20	Temperaturna ovisnost tri principalne susceptibilnosti u CuSb_2O_6	87
5.1	Kristalna struktura Bi_2CuO_4	92
5.2	AFM stanje u Bi_2CuO_4	93
5.3	Putanje interakcije superizmjene u Bi_2CuO_4	95
5.4	Magnetska susceptibilnost i magnetizacija Bi_2CuO_4	98
5.5	Kutna ovisnost momenta sile u Bi_2CuO_4 pri sobnoj temperaturi i pri 4.2 K. .	99
5.6	Temperaturna ovisnost magnetske anizotropije u Bi_2CuO_4	101
5.7	Energija anizotropije sustava s lakom ravninom.	102
5.8	Ukupna energija sustava s lakom ravninom u različitim magnetskim poljima.	104

5.9	Promjena položaja minimuma energije pri rotaciji magnetskog polja u sustavu s lakom ravninom.	106
5.10	Kutna ovisnost momenta sile u lakoj ravnini antiferomagneta sa simetrijom lake ravnine.	107
5.11	Mjerena i izračunata kutna ovisnost momenta sile Bi_2CuO_4 u ravnini c	110
5.12	Ravnina rotacije polja pri računu momenta sile za sustav s lakom ravninom. .	111
5.13	Ovisnost amplitude o magnetskom polju u lakoj ravnini.	112
5.14	Izračunata kutna ovisnost momenta sile u antiferomagnetu sa simetrijom lake ravnine u ravnini koja sadrži tvrdi os.	113
5.15	Mjerena kutna ovisnost momenta sile u AFM stanju Bi_2CuO_4 u ravnini koja sadrži os c	114
5.16	Kristalna struktura Cu_3TeO_6	117
5.17	Simetrija heksagonske strukture i putanje superizmjene.	119
5.18	Mreža nepravilnih spinskih oktaedara u Cu_3TeO_6	120
5.19	Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti Cu_3TeO_6	121
5.20	Magnetska struktura u uređenom AFM stanju u Cu_3TeO_6	122
5.21	Temperaturna ovisnost magnetskog momenta sile u Cu_3TeO_6	123
5.22	Fenomenološka energija anizotropije kubične simetrije.	124
5.23	Kutna ovisnost magnetskog momenta sile u Cu_3TeO_6 u AFM stanju.	126
5.24	Presjek ravnina mjerenja kroz dvije različite kubične anizotropije.	127
5.25	Kutna ovisnost momenta sile u Cu_3TeO_6 pri različitim poljima i temperaturama.	128
5.26	Vremenska promjena iznosa momenta sile u konstantnom magnetskom polju pri različitim temperaturama.	130
6.1	Kristalna struktura $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).	132
6.2	Magnetska rešetka spinskih tetraedara u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).	134
6.3	Magnetska struktura uređenog magnetskog stanja u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). .	136
6.4	Magnetska susceptibilnost $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).	140
6.5	Kutna ovisnost momenta sile u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) u paramagnetskom stanju.	141
6.6	Temperaturna ovisnost magnetske anizotropije u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ i $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$. .	142
6.7	Korelacija anizotropije i susceptibilnosti u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).	143
6.8	Kutna ovisnost magnetskog momenta sile u uređenom stanju u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) u ravnini koja sadrži os c	146
6.9	Kutna ovisnost momenta sile u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) u ravnini aa pri $T = 4.2 \text{ K}$	147

6.10 Ovisnost amplitude momenta sile o magnetskom polju za X=Cl i X=Br pri $T = 4.2\text{K}$	148
A.1 1s i 2p atomske orbitale.	157
A.2 3d atomske orbitale.	158
A.3 3d orbitale u ligandnom polju.	159
A.4 Cijepanje energetskih nivoa 3d orbitala u oktaedarskom ligandnom polju. . .	160
B.1 Odnos komponenti tenzora susceptibilnosti koje se mogu izmjeriti preko mo- menta sile.	166
B.2 Geometrija mjerenja anizotropije susceptibilnosti za koju je moguće izračunati i principalne magnetske susceptibilnosti.	168
C.1 Magnetska susceptibilnost, anizotropija i njihova korelacija za sustav koji ima ZFS.	172

Popis tablica

4.1	CuO ₆ oktaedar u CuGeO ₃	52
4.2	Elektronski g-faktori u CuGeO ₃ u smjeru kristalografskih osi u PM fazi i SP fazi [Yamamoto i sur. 97].	56
4.3	CuO ₆ oktaedar u CuSb ₂ O ₆	73
4.4	Elektronski g-faktori u CuSb ₂ O ₆	74
4.5	Energije izmjene u CuSb ₂ O ₆ izračunate metodom čvrste veze.	76
5.1	CuO ₄ kvadrat u Bi ₂ CuO ₄	92
5.2	Putevi i iznosi energije superizmjene u Bi ₂ CuO ₄	95
5.3	Elektronski g faktor u Bi ₂ CuO ₄	96
5.4	CuO ₆ nepravilni oktaedar u Cu ₃ TeO ₆	117
6.1	CuO ₃ X (X=Cl, Br) nepravilni kvadrat u Cu ₂ Te ₂ O ₅ Cl ₂ i Cu ₂ Te ₂ O ₅ Br ₂	133
6.2	Spinski tetraedar u Cu ₂ Te ₂ O ₅ X ₂ (X=Cl, Br).	133
6.3	Energije izmjene i DM interakcije u Cu ₂ Te ₂ O ₅ X ₂ (X=Cl, Br) prema [Jensen 09].	138

Poglavlje 1

Uvod

Fizika materijala ili, kako se danas popularno naziva, znanost o materijalima (engl. *materials science*) velikim je dijelom posvećena magnetizmu ili fenomenima koji su direktno vezani uz magnetizam u materijalima. Među najzanimljivijim i potencijalno najkorisnijim takvim fenomenima su visokotemperaturna supravodljivost, kolosalni magnetootpor i magnetoelektrično vezanje. Spojevi $3d$ prijelaznih metala sadrže magnetske ($3d$) ione i predstavljaju materijale u kojima se javljaju spomenuti fenomeni. Jedan od glavnih ciljeva znanosti o materijalima jest mogućnost "krojenja" materijala sa željenim svojstvima. No, da bi se to ostvarilo, potrebno je razumijevanje mikroskopskih interakcija koje utječu na fizikalna svojstva tih materijala. Simetrija kristalne rešetke na kojoj se nalaze atomi prvi je bitan parametar za razumijevanje svojstava nekog materijala i danas ga je lako s velikom preciznošću odrediti u većini materijala. Vrijednost ukupnog angularnog momenta magnetskog iona drugi je bitan parametar koji značajno utječe na ponašanje sustava. Mjesta na kojima se nalaze magnetski ioni u kristalnoj rešetci te njihovo ligandno okruženje određuju koje su interakcije među tim ionima na kristalnoj rešetci dominantne te tako određuju dimenzionalnost magnetske rešetke. Pitanje tih dominantnih interakcija i danas je za mnoge materijale neriješeno iako broj teoretskih modela iz dana u dan raste. Stoga su eksperimentalni rezultati koji daju uvid u iznose magnetske anizotropije ili tip uređenog stanja i njegovu simetriju od velike pomoći u određivanju svojstava takvih materijala te odabiru teorijskog modela koji ih najbolje opisuje. Kombinacija mjernih tehnika mjerenja dc magnetske susceptibilnosti i magnetskog momenta sile koja je korištena pri izradi ovog rada jedna je od takvih eksperimentalnih tehnika.

U ovom su radu, korištenjem gore navedenih eksperimentalnih tehnika, proučavani slijedeći spojevi: CuGeO_3 , CuSb_2O_6 , Bi_2CuO_4 , Cu_3TeO_6 i $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Ti spojevi sadrže ion Cu^{2+} koji ima devet elektrona u vanjskoj ljusci, $3d^9$. Jedan nespareni elektron u $3d$ ljusci nosi spin $S = 1/2$. Ioni Cu okruženi su ligandima (najčešće ionima kisika) koji tvore koordinacijski poliedar oko magnetskog iona. U proučavanim spojevima ligandi tvore

nepravilne oktaedre ili kvadrate te je orbitalni moment u ovim spojevima smrznut i sav doprinos dolazi od spina $S = 1/2$. Spojevi bakrenih oksida s Cu^{2+} ionom među najpročavanijim su materijalima u fizici čvrstog stanja, a razlog tome je otkriće visokotemperaturne supravodljivosti u nekim od tih spojeva [Bednorz i Müller 86]. No vrlo brzo su ti sustavi postali zanimljivi iz sasvim drugog razloga, a to je njihov bogat magnetski fazni dijagram. Ligandi oko magnetskog iona stvaraju kristalno polje simetrije niže od sferne i to je izvor magnetske anizotropije u paramagnetskom stanju tih spojeva. Za magnetski uređena stanja odgovorne su interakcije među magnetskim momentima koje su u ovim spojevima opisane *Heisenbergovim hamiltonijanom*:

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

gdje suma ide po svim spinovima na rešetci. J_{ij} je kvantnomehanička energija izmjene koju su 1926. godine nezavisno otkrili Heisenberg i Dirac, a $\mathbf{S}_i$ i $\mathbf{S}_j$ su spinovi na mjestu i odn. j na rešetci. Uobičajeno su interakcije kratkodosežne pa suma ide samo po susjednim spinovima. Već i taj jednostavan oblik interakcije nudi velik broj mogućih osnovnih stanja. Iznos spina S , dimenzija magnetske rešetke d i njena geometrija te predznak interakcija J_{ij} bitni su parametri o kojima ovisi osnovno stanje nekog magnetskog sustava.

Spojevi koji imaju spinove $S = 1/2$ na niskodimenzionalnim kristalnim rešetkama mogu imati različita osnovna stanja, ovisno o interakcijama koje dominiraju. Ovdje je bitno razlikovati pojam kristalne i magnetske rešetke. Magnetska rešetka određena je interakcijama među spinovima i ne mora imati istu dimenziju kao i kristalna te vrlo često i nema. Dimenziju magnetske rešetke definiraju dominantne interakcije među spinovima, a te interakcije su kvantnomehaničke interakcije izmjene. U ovim materijalima uobičajeno nema direktne izmjene između dva elektrona na rešetci već se izmjena ostvaruje preko ligandnih iona koji okružuju magnetski ion. Taj tip izmjene naziva se superizmjena i prvi ju je detaljno opisao Anderson, a oblika je $M-L-M$ (magnetski ion - ligand - magnetski ion) [Anderson 50]. Dimenziju magnetske rešetke stoga određuje i ligandno okruženje magnetskog iona, a pri tome je bitna udaljenost među magnetskim ionima i kut $\angle(M-L-M)$ koji određuje iznos i predznak energije superizmjene J . Ovisnost predznaka i jakosti energije superizmjene o kutu dana je tzv. Goodenough - Kanamori - Anderson (GKA) pravilima [Goodenough 55, Kanamori 59, Anderson 63]. Spinski dimeri, spinski lanci, alternirajući spinski lanci, spinske ljestvice, samo su neke od nižedimenzionalnih magnetskih rešetki koje su realizirane na raznim kristalnim rešetkama.

Energija izmjene/superizmjene u hamiltonijanu (1.1) za sustave sa spinom $S = 1/2$ je u dobroj aproksimaciji izotropna. To znači da dva spina koji međudjeluju takvom interakcijom teže da budu međusobno paralelni ili antiparalelni (ovisno o tome je li interakcija feromag-

netska ili antiiferomagnetska), ali nemaju preferirani smjer u prostoru u kojem žele biti orijentirani, za razliku od druge krajnosti, maksimalno anizotropnog Isingovog hamiltonijana, $\mathcal{H}_{\text{Ising}} = J_{i,j} \sum_{i,j} S_i^z \cdot S_j^z$. U sustavima opisanim Heisenbergovim hamiltonijanom na 1D i 2D rešetci ne može doći do dugodosežnog magnetskog uređenja pri konačnoj temperaturi [Merrin i Wagner 66]. Razlog tome su kvantne fluktuacije. Kvantne fluktuacije postaju značajne pri niskim temperaturama u niskodimenzionalnim sustavima sa spinom malog iznosa. U sustavima s jakim kvantnim fluktuacijama može doći do kvantnog faznog prijelaza. Za razliku od termodinamičkih faznih prijelaza do kojih dolazi promjenom temperature, do kvantnih faznih prijelaza dolazi promjenom npr. magnetskog polja, tlaka ili udjela nečistoća u sustavu. Spojevi s bakrenim ionom Cu^{2+} sa spinom $S = 1/2$ u rešetkama s niskom dimenzionalnosti idealni su za proučavanje tog fenomena. Spoj CuGeO_3 proučavan u ovom radu je niskodimenzionalni sustav s jakom spin-fonon interakcijom zbog koje dolazi do spin-Peierlsovog prijelaza s dimerizacijom magnetske rešetke pa je osnovno stanje ovog sustava nemagnetsko. Međutim, dopiranje nečistoćama, kako magnetskim, tako i nemagnetskim, na mjestima u lancu ili pored, vodi u ovom sustavu na dugodosežno AFM uređenje koje za određeno područje koncentracija nečistoća koegzistira s nemagnetskim stanjem. Taj sustav jedan je od primjera magnetskog uređenja induciranog nečistoćama, tzv. *order by disorder*.

Izotropni Heisenbergov hamiltonijan (1.1) općenito dobro opisuje sustave sa spinom $S = 1/2$. U tim sustavima općenito će postojati anizotropni doprinosi koji je najčešće vrlo mali ($< 1\%$ izotropne energije izmjene). Anizotropna interakcija koja se javlja može biti antisimetrična Dzyaloshinskii - Moriya interakcija [Moriya 60a] ili simetrična koja dolazi od spin-orbit vezanja. Za određene geometrije puteva superizmjene u kojima CuO_n ($n = 4, 5, 6$) poliedri dijele dva liganda (tzv. *edge sharing* - dijeljenje rubova) energija superizmjene J u hamiltonijanu (1.1) može biti anizotropna [Eremin i Rakitin 82, Yushankhai i Hayn 99, Tornow i sur. 99]. Anizotropija energije izmjene u sustavima sa spinom $S = 1/2$ obično je vrlo mala (manja od 1% same energije izmjene). Efekt te anizotropije jest da se niskodimenzionalni sustav uređuje na konačnoj, iako maloj, temperaturi. Uobičajeno se niskodimenzionalni sustavi uređuju pri konačnim temperaturama zbog doprinosa međulančanih/međuslojnih interakcija [Imry i sur. 75], a anizotropija energije izmjene je dodatni parametar koji može dovesti do uređenja ili povišiti temperaturu uređenja. Spoj CuSb_2O_6 ima jednodimenzionalnu magnetsku rešetku, no usprkos tome se uređuje antiiferomagnetski pri dosta visokoj temperaturi. Međulančana interakcija je u ovom spoju premala da bi sama bila odgovorna za uređenje. Prisustvo anizotropije energije izmjene je moguć razlog relativno visokoj temperaturi uređenja.

Za razliku od niskodimenzionalnih, trodimenzionalne (3D) magnetske rešetke imat će magnetski uređeno osnovno stanje, a do uređenja će doći pri nekoj konačnoj temperaturi T_c čiji iznos ovisi o jakosti interakcija i prisutnim frustracijama. Izostanak magnetskog uređenja u

3D rešetkama najčešće je posljedica postojanja jake frustracije interakcija među momentima koje ne mogu sve biti istovremeno zadovoljene. Smjer magnetskih momenata u uređenom stanju ovisi o simetriji *magnetokristalne energije* u sustavu. Pod pojmom *magnetokristalna energija* misli se na spin - orbit interakciju između spinova i kristalne rešetke. Osim uniak-sijalne, moguće su i drukčije simetrije koje rezultiraju postojanjem više magnetskih domena u polju nula. Kod antiferomagneta je moguće zanemariti utjecaj demagnetizacije i "shape" anizotropije te mjerenjem magnetske anizotropije sustava odrediti simetriju uređenog stanja. Za spoj Bi_2CuO_4 i danas postoji neslaganje oko simetrije uređenog stanja. Bit će pokazano da se mjerenjima magnetskog momenta sile u kombinaciji s fenomenološkim pristupom magnet-skoj anizotropiji može precizno odrediti tip anizotropije u antiferomagnetski uređenom stanju te da se u Bi_2CuO_4 radi o anizotropiji lake ravnine. Na sličan način će biti pokazano i kakva je simetrija AFM uređenog stanja u Cu_3TeO_6 spoju koji sadrži novi tip 3D magnetske rešetke.

Zadnji spoj o kojem će biti riječ je sustav kojeg čine dva spoja u kojima su osnovne građevne jedinice izolirani spinski tetraedri - $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Ovi spojevi na višim temperaturama imaju magnetizam tipičan za niskodimenzionalne sustave, no pri niskim temperaturama se dugodosežno uređuju antiferomagnetski što ukazuje na postojanje intertetra-edarske interakcije. U magnetski uređenom stanju brojni eksperimenti pokazuju na istovre-meno postojanje niskodimenzionalnih singlet - triplet pobuđenja i spinskih valova karakte-rističnih za 3D uređenje. Slično se događa u CuGeO_3 s defektima u kojem postoji koegzis-tencija AFM uređenog stanja i spinskih dimera. $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) spojevi se nalaze u blizini granice između sustava dimenzije 0 (izolirani tetraedri) i 3D sustava.

Ovaj rad podijeljen je u tri tematske jedinice. Poglavlje 2 opisuje paramagnetski odziv u izolatorima s magnetskim ionima. Pokazana je veza anizotropije magnetske susceptibilno-sti i magnetskog momenta sile, što je veličina koju mjerimo i preko koje eksperimentalno određujemo magnetsku anizotropiju. Preko fenomenološkog pristupa određena je i kutna ovisnost magnetskog momenta sile uniak-sijalnog antiferomagneta. U poglavlju 3 opisane su eksperimentalne metode mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile kojima smo izmjerili krivulje prikazane u ovom radu. Svaki od proučavanih uzoraka opisan je posebno, a tematski su podijeljeni u tri poglavlja. Poglavlje 4 je o niskodimenzionalnim antiferomag-netima, poglavlje 5 o trodimenzionalnim, a poglavlje 6 o sustavima koji su na granici dimen-zionalnosti 0D i 3D (spinski tetraedri). Za svaki od uzoraka opisana je kristalna i magnetska struktura (ukoliko je poznata) te su dani najvažniji dosadašnji rezultati i neriješena pitanja na-kon čega slijede rezultati mjerenja i diskusija. Na kraju je dan zaključak.

Eksperimentalna metoda mjerenja magnetskog momenta sile uglavnom se koristi pri mjerenju magnetske anizotropije feromagneta i za mjerenja anizotropije u visokim poljima ($H > 10\text{T}$). Razlog tome je nedovoljna osjetljivost komercijalnih instrumenata za detektira-

nje slabog paramagnetskog odziva. Aparatura za mjerenje momenta sile kojom su dobiveni rezultati prikazani u ovom radu ima dovoljnu osjetljivost za mjerenje malih anizotropija paramagnetskog i antiferomagnetskog stanja u malim poljima ($H < 1$ T) te omogućava proširenje te metodologije i na sustave kod kojih se ona uobičajeno ne koristi. Jedan od ciljeva ovog rada je proučavanje gore navedenih spojeva eksperimentalnim metodama mjerenja dc magnetske susceptibilnosti i momenta sile koje su pogodne za dobivanje informacija o magnetskoj anizotropiji kako u paramagnetskom, tako i u magnetski uređenom stanju. Drugi, ne manje važan, cilj je pokazati prednosti ovih dviju tehnika i njihove mogućnosti, a to su: detekcija magnetskih nečistoća u niskodimenzionalnim sustavima te mogućnost razlikovanja tipa nečistoća, detekcija prisutnosti anizotropije energije izmjene te određivanje tipa simetrije magnetski uređenog stanja.

Poglavlje 2

Magnetska anizotropija u izolatorima

Eksperimentalni rezultati prikazani u ovom radu dobiveni su mjerenjem dc magnetske susceptibilnosti i magnetskog momenta sile. Kombinacija ovih tehnika omogućava kvantitativni uvid u makroskopsku magnetsku anizotropiju materijala. Radi boljeg razumijevanja dobivenih rezultata u ovom poglavlju će biti opisan paramagnetski odziv magnetski anizotropnih izolatora. Mikroskopski opis magnetske anizotropije izolatora je vezan uz teoriju ligandnog polja na temu koje su napisane brojne knjige, a među novijima navodimo [Figgis i Hitchman 00]. U ovom radu neće se ulaziti u detalje teorije ligandnog polja, no za objašnjenje rezultata će se koristiti njeni rezultati. Stoga je u dodatku A dan sažet opis rezultata teorije ligandnog polja koji se tiču uzoraka koji su proučavani u ovom radu.

2.1 Anizotropija magnetske susceptibilnosti

Opis magnetske anizotropije dan u ovom poglavlju slijedi tenzorski pristup iz knjige [Nye 57], poglavlja I, II i III. Ta knjiga obuhvaća opis svih anizotropnih svojstava nekog materijala koja se mogu prikazati kao tenzori. Pristup u ovom poglavlju prilagođen je opisu magnetskog momenta sile i anizotropije magnetske susceptibilnosti u linearnom odzivu.

Magnetska susceptibilnost je fizikalna veličina koja opisuje odgovor materijala na vanjsko magnetsko polje. U ovom poglavlju promatrat ćemo samo linearni odzivdan izrazom:

$$\mathbf{M} = \hat{\chi} \mathbf{H} \quad (2.1)$$

gdje je $\mathbf{H}$ vanjsko magnetsko polje¹, $\mathbf{M}$ magnetizacija u materijalu inducirana tim poljem, a $\hat{\chi}$ je tenzor magnetske susceptibilnosti. Raspišimo gornju jednadžbu po komponentama magnetizacije:

$$\begin{aligned} M_x &= \chi_{xx} H_x + \chi_{xy} H_y + \chi_{xz} H_z \\ M_y &= \chi_{yx} H_x + \chi_{yy} H_y + \chi_{yz} H_z \\ M_z &= \chi_{zx} H_x + \chi_{zy} H_y + \chi_{zz} H_z \end{aligned} \quad (2.2)$$

što se može zapisati matrično:

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Usporedbom jednadžbe (2.3) s jednadžbom (2.1) vidimo da je tenzor susceptibilnosti $\hat{\chi}$:

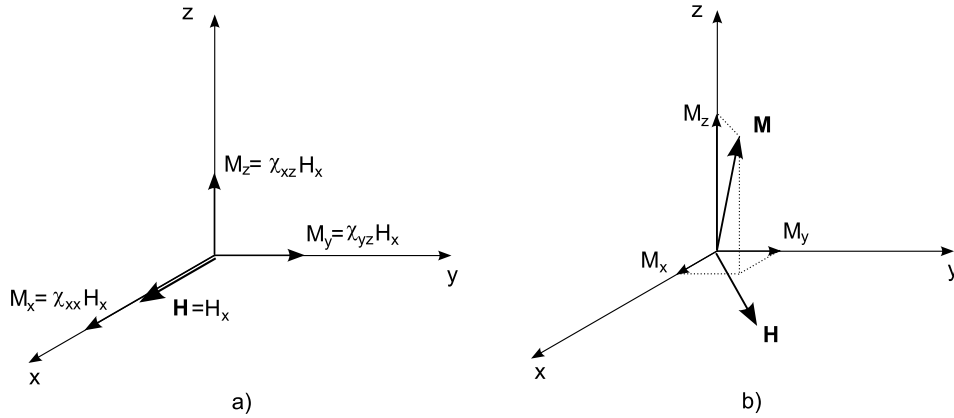
$$\hat{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

To je tenzor drugog ranga. Tenzor susceptibilnosti je simetričan tenzor, što znači da vrijedi: $\chi_{xy} = \chi_{yx}$, $\chi_{xz} = \chi_{zx}$ i $\chi_{yz} = \chi_{zy}$. Značenje pojedinih matričnih elemenata najlakše je razumjeti iz jednadžbe (2.2): inducirana magnetizacija u anizotropnom kristalu općenito neće imati isti smjer kao vanjsko magnetsko polje. Narinemo li polje npr. u smjeru $\hat{\mathbf{x}}$ tako da ima samo H_x komponentu, iz jednadžbe (2.2) vidimo da će inducirana magnetizacija općenito imati komponente u sva tri smjera. Komponenta tenzora susceptibilnosti χ_{xx} je susceptibilnost u smjeru $\hat{\mathbf{x}}$ (smjer polja), a χ_{xy} i χ_{xz} susceptibilnosti u smjerovima $\hat{\mathbf{y}}$ i $\hat{\mathbf{z}}$ kao odgovor sustava na vanjsko polje u smjeru $\hat{\mathbf{x}}$. Taj slučaj je prikazan na slici 2.1 (a). Slika 2.1 (b) prikazuje magnetizaciju $\mathbf{M}$ u anizotropnom kristalu induciranu magnetskim poljem $\mathbf{H}$ u xy ravnini.

2.1.1 Transformacija tenzora pri rotaciji koordinatnog sustava

Inducirana magnetizacija u nekom kristalu imat će smjer koji je određen smjerom polja i magnetskom anizotropijom tog kristala. Iznos i smjer magnetizacije u linearnom odzivu opisan je tenzorom susceptibilnosti čiji elementi ovise o tome kako je uzorak zarotiran u

¹U jednadžbi bi trebalo biti unutrašnje magnetsko polje $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$, ali za paramagnete vrijedi $\mathbf{M} \ll \mathbf{H}$ te stoga $\mathbf{B}$ izjednačavamo s $\mathbf{H}$.



Slika 2.1 – a) Komponente inducirane magnetizacije u anizotropnom kristalu. b) Magnetizacija $\mathbf{M}$ u anizotropnom kristalu inducirana poljem $\mathbf{H}$ u xy ravnini.

odnosu na vanjski koordinatni sustav u kome ga promatramo. Neka je tenzor u sustavu x, y, z dan izrazom (2.4). Pretpostavimo da želimo prikazati taj tenzor u koordinatnom sustavu x', y', z' zarotiranom u odnosu na sustav x, y, z . Odnosi između dvaju koordinatnih sustava mogu se opisati preko kosinusa smjera i prikazani su u slijedećoj tablici:

	x	y	z
x'	$\cos \alpha_{11}$	$\cos \alpha_{12}$	$\cos \alpha_{13}$
y'	$\cos \alpha_{21}$	$\cos \alpha_{22}$	$\cos \alpha_{23}$
z'	$\cos \alpha_{31}$	$\cos \alpha_{32}$	$\cos \alpha_{33}$

Kut α_{11} je kut između osi x' i x , α_{12} između x' i y itd. Općenito, $\alpha_{ij} \neq \alpha_{ji}$. Ovakav opis je pogodan jer možemo definirati matricu rotacije $\mathbf{R}$ čiji elementi su kosinusi smjera, a koja transformira komponente vektora $\mathbf{v} = (x, y, z)$ u komponente $\mathbf{v}' = (x', y', z')$ u zarotiranom sustavu:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \cos \alpha_{11} & \cos \alpha_{12} & \cos \alpha_{13} \\ \cos \alpha_{21} & \cos \alpha_{22} & \cos \alpha_{23} \\ \cos \alpha_{31} & \cos \alpha_{32} & \cos \alpha_{33} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

pa vrijedi:

$$\mathbf{v}' = \mathbf{R} \mathbf{v} \quad (2.6)$$

Komponente vektora $\mathbf{v}$ izražene preko komponenti vektora $\mathbf{v}'$ dane su izrazom:

$$\mathbf{v} = \mathbf{R}^T \mathbf{v}' \quad (2.7)$$

gdje je $\mathbf{R}^T$ matrica transponirana matrici $\mathbf{R}$.

Za fizikalnu veličinu kao što je susceptibilnost, koja je opisana tenzorom, može se jednos-

tavno pokazati da transformacija izgleda ovako²:

$$\hat{\chi}' = \mathbf{R} \hat{\chi} \mathbf{R}^T \quad (2.8)$$

Sama fizikalna veličina, anizotropna susceptibilnost se, naravno, nije promijenila pri rotaciji. Izraz (2.8) samo opisuje što se događa kad zarotiramo uzorak i zatim mjerimo susceptibilnost u laboratorijskom sustavu u kojem magnetsko polje ima konstantnu orijentaciju: općenito ćemo izmjeriti drukčiju vrijednost susceptibilnosti nego za prethodnu orijentaciju uzorka prije rotiranja.

2.1.2 Reprezentacija tenzora susceptibilnosti preko ploha drugog reda

Promotrimo slijedeću jednadžbu plohe drugog reda³:

$$S_{11}x^2 + S_{22}y^2 + S_{33}z^2 + 2S_{12}xy + 2S_{23}yz + 2S_{31}zx = 1. \quad (2.9)$$

Općenito, ta jednadžba može predstavljati elipsoid ili hiperboloid. Slika 2.2 prikazuje jedan takav elipsoid u koordinatnom sustavu x, y, z . Ukoliko se poluosi elipsoida poklapaju sa smjerovima koordinatnih osi sustava, elementi $S_{ij} = 0$ za $i \neq j$, a poluosi elipsoida imaju vrijednosti $1/\sqrt{S_{11}}$, $1/\sqrt{S_{22}}$ i $1/\sqrt{S_{33}}$. Takav slučaj je prikazan na slici 2.2 (a). Kad su $S_{ij} \neq 0$ elipsoid je zarotiran, tj. poluosi se ne poklapaju s osima koordinatnog sustava, što je prikazano na slici 2.2 (b). Promotrimo kako se transformira jednadžba (2.9) kad je koordinatni sustav x, y, z kojem se osi poklapaju s poluosima elipsoida zarotiran u odnosu na koordinatni sustav x', y', z' . Odnos dvaju koordinatnih sustava opisan je matricom rotacije $\mathbf{R}$ danom izrazom (2.5). Zanima nas kako izgleda jednadžba (2.9) u sustavu x', y', z' . Iskoristimo izraz (2.7) prema kojem se komponente x, y i z transformiraju na slijedeći način:

$$\begin{aligned} x &= \cos \alpha_{11} x' + \cos \alpha_{21} y' + \cos \alpha_{31} z' \\ y &= \cos \alpha_{21} x' + \cos \alpha_{22} y' + \cos \alpha_{32} z' \\ z &= \cos \alpha_{31} x' + \cos \alpha_{32} y' + \cos \alpha_{33} z'. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Uvrstimo li to u jednadžbu (2.9) dobit ćemo izraz koji se može prikazati na slijedeći način:

$$S'_{11}x'^2 + S'_{22}y'^2 + S'_{33}z'^2 + 2S'_{12}x'y' + 2S'_{23}y'z' + 2S'_{31}z'x' = 1. \quad (2.11)$$

² $\mathbf{M}' = \hat{\chi}'\mathbf{H}'$, $\mathbf{M}' = \mathbf{R}\mathbf{M} = \mathbf{R}\hat{\chi}\mathbf{H} = \mathbf{R}\hat{\chi}\mathbf{R}^T\mathbf{H}'$, iz čega slijedi transformacija.

³ Opća jednadžba plohe drugog reda glasi: $S_{11}x^2 + S_{22}y^2 + S_{33}z^2 + 2S_{12}xy + 2S_{23}yz + 2S_{31}zx + 2S_{14}x + 2S_{24}y + 2S_{34}z + S_{44} = 0$. Mi se ograničavamo na plohe za koje je $S_{i4} = 0$, $i = 1, 2, 3$.

pri čemu koeficijenti S'_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$ izraženi preko koeficijenata S_{ij} imaju isti oblik kao i transformacija tenzora pri rotaciji koordinatnog sustava, jednačba (2.8). Dakle, može se pisati:

$$\hat{S}' = \mathbf{R} \hat{S} \mathbf{R}^T \quad (2.12)$$

gdje je $\mathbf{R}$ matrica rotacije (2.5). Dakle, tenzor susceptibilnosti možemo vizualizirati preko plohe drugog reda, tj. elipsoida⁴:

$$\chi_{xx}x^2 + \chi_{yy}y^2 + \chi_{zz}z^2 + 2\chi_{xy}xy + 2\chi_{yz}yz + 2\chi_{xz}zx = 1. \quad (2.13)$$

Jedno od svojstava elipsoida jest da postoji koordinatni sustav u kojem su poluosi elipsoida paralelne osima koordinatnog sustava. To je slučaj prikazan na slici 2.2 (a). Tada jednačba elipsoida (2.13) glasi:

$$\chi_x x^2 + \chi_y y^2 + \chi_z z^2 = 1 \quad (2.14)$$

gdje je općenito $\chi_i \neq \chi_{ii}$, $i = x, y, z$. Elipsoid (2.14) odn. (2.13) predstavlja reprezentaciju tenzora susceptibilnosti preko plohe drugog reda i stoga ćemo ga zvati *elipsoid susceptibilnosti*. Osi koordinatnog sustava u kojem elipsoid susceptibilnosti poprima oblik (2.14) nazivaju se principalne osi elipsoida. Tenzor susceptibilnosti prikazan u tom sustavu također poprima svoj najjednostavniji, dijagonalni, oblik:

$$\hat{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

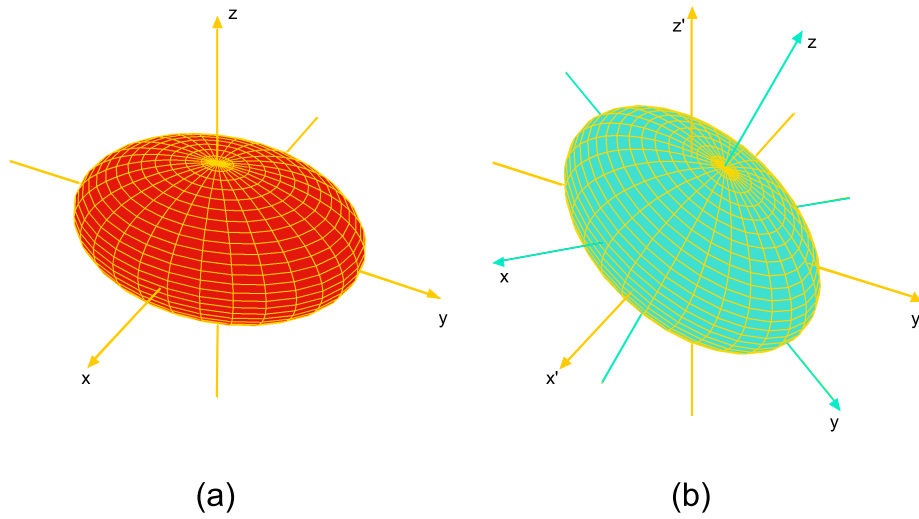
Bitno je napomenuti da elipsoid dan jednačbom (2.14) nema poluosi χ_x , χ_y i χ_z , već $1/\sqrt{\chi_x}$, $1/\sqrt{\chi_y}$ i $1/\sqrt{\chi_z}$. Jednačba elipsoida koji ima poluosi koje predstavljaju iznose susceptibilnosti χ_x , χ_y i χ_z je:

$$\frac{x^2}{\chi_x^2} + \frac{y^2}{\chi_y^2} + \frac{z^2}{\chi_z^2} = 1 \quad (2.16)$$

Elipsoid (2.16) zvat ćemo *elipsoid iznosa susceptibilnosti*.

Budući da magnetizacija inducirana u anizotropnom kristalu nije istog smjera kao i polje, logično je zapitati se što zapravo mjerimo kad mjerimo susceptibilnost, tj. koju točno komponentu tenzora mjerimo za polje u određenom smjeru u odnosu na principalne osi tenzora susceptibilnosti. Uobičajeno se u eksperimentu narine magnetsko polje i mjeri susceptibilnost u smjeru polja. Ukoliko je uzorak zarotiran tako da se principalne osi poklapaju sa koordinat-

⁴Općenito su moguće i druge plohe drugog reda, ali u slučaju paramagnetskog odziva susceptibilnost je pozitivna u svim smjerovima te se uvijek radi o elipsoidu (vidi [Nye 57], str. 18 i 19.)



Slika 2.2 – Elipsoid susceptibilnosti. a) Elipsoid prikazan u koordinatnom sustavu kojem se osi poklapaju s glavnim osima elipsoida. b) Elipsoid u koordinatnom sustavu zarotiranom u odnosu na glavne osi elipsoida.

nim sustavom u kojem ga promatramo, izraz (2.3) postaje:

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

Iznos susceptibilnosti u smjeru polja, $\chi_{\parallel \mathbf{H}}$, izračuna se iz $\chi_{\parallel \mathbf{H}} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} / H^2$. Usmjeri li se magnetsko polje u smjeru jedne od principalnih osi i inducirana magnetizacija M_i će biti u smjeru polja, a mjerena susceptibilnost će biti principalna susceptibilnost χ_i . Ukoliko polje usmjerimo u proizvoljnom smjeru možemo iz izraza (2.17) izračunati induciranu magnetizaciju i susceptibilnost u smjeru polja. Neka je smjer polja $\mathbf{H}$ opisan preko kosinusa smjera:

$$\mathbf{H} = (H \cos \alpha_1, H \cos \alpha_2, H \cos \alpha_3) \quad (2.18)$$

gdje je α_1 kut između vektora $\mathbf{H}$ i osi x , itd. Vektor magnetizacije je tada:

$$\mathbf{M} = (\chi_x \cos \alpha_1 H, \chi_y \cos \alpha_2 H, \chi_z \cos \alpha_3 H) \quad (2.19)$$

Komponenta vektora magnetizacije u smjeru polja, $M_{\parallel \mathbf{H}} = (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}) / H$, je:

$$M_{\parallel \mathbf{H}} = \chi_x \cos^2 \alpha_1 H + \chi_y \cos^2 \alpha_2 H + \chi_z \cos^2 \alpha_3 H \quad (2.20)$$

Susceptibilnost $\chi_{\parallel \mathbf{H}} = M_{\parallel \mathbf{H}}/H$ u smjeru polja je, dakle, dana izrazom:

$$\chi_{\parallel \mathbf{H}} = \chi_x \cos^2 \alpha_1 + \chi_y \cos^2 \alpha_2 + \chi_z \cos^2 \alpha_3 \quad (2.21)$$

gdje su χ_x , χ_y i χ_z principalne susceptibilnosti. Iz jednadžbe (2.21) se vidi da za polje u smjeru jedne od principalnih osi, i , $\alpha_i = 0^\circ$, $\alpha_j = \alpha_k = 90^\circ$, susceptibilnost u smjeru polja iznosi χ_i .

Zanima li nas iznos susceptibilnosti u sustavu čije se osi ne poklapaju s principalnim osima tenzora u izraz $M_{\parallel \mathbf{H}} = (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H})/H$ je potrebno uvrstiti oblik koji tenzor ima u tom sustavu, općenito dan izrazom (2.4). Tada je magnetska susceptibilnost u smjeru polja $\chi_{\parallel \mathbf{H}}$ dana izrazom:

$$\begin{aligned} \chi_{\parallel \mathbf{H}} = & \chi_{xx} \cos^2 \alpha_1 + \chi_{xy} \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \chi_{xz} \cos \alpha_1 \cos \alpha_3 + \\ & + \chi_{xy} \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \chi_{yy} \cos^2 \alpha_2 + \chi_{yz} \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 + \\ & + \chi_{xz} \cos \alpha_1 \cos \alpha_3 + \chi_{yz} \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 + \chi_{zz} \cos^2 \alpha_3 \end{aligned} \quad (2.22)$$

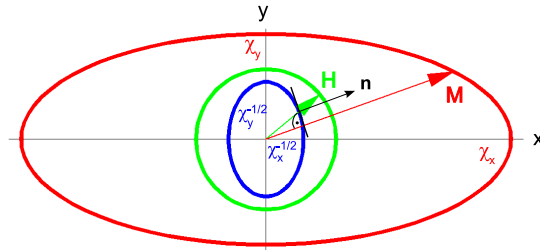
Pri mjerenju se vanjski koordinatni sustav može odabrati tako da je polje u smjeru jedne od koordinatnih osi sustava, npr. x , tako da vrijedi $\alpha_1 = 0^\circ$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$. Tada se jednadžba (2.22) pojednostavljuje:

$$\chi_{\parallel \mathbf{H}} = \chi_{xx} \quad (2.23)$$

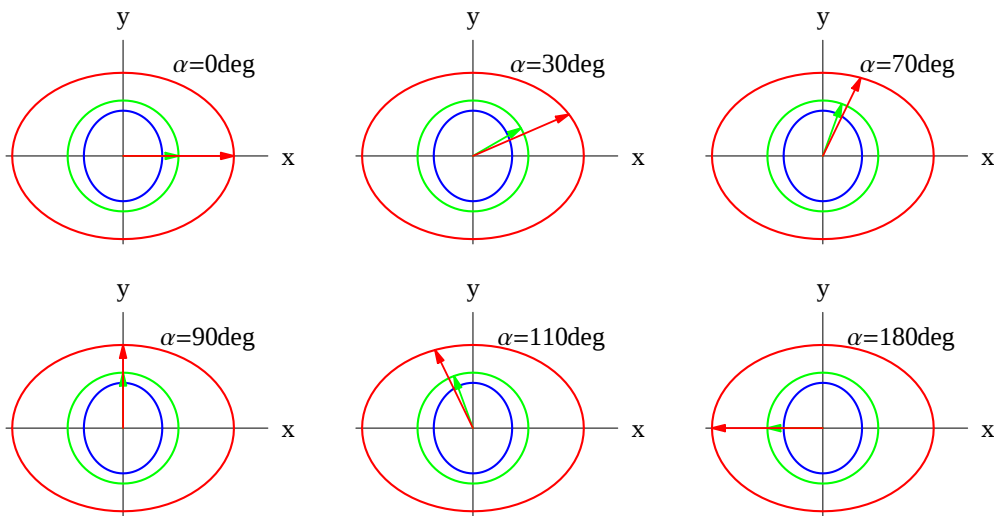
Geometrijski prikaz tenzora omogućava i konstrukciju smjera magnetizacije [Gukasov i Brown 02]. Radi jednostavnosti, možemo se ograničiti na slučaj kad su koordinatne osi u smjeru principalnih osi elipsoida, kakav je prikazan i na slici 2.3(a). Smjer magnetskog polja zadan je preko kosinusa smjera, (2.18), a magnetizacija je dana izrazom (2.19). Kosinusi smjera vektora magnetizacije proporcionalni su sa $\chi_1 \cos \alpha_1$, $\chi_2 \cos \alpha_2$, $\chi_3 \cos \alpha_3$. Za bilo koju točku na površini elipsoida mora vrijediti jednadžba elipsoida $\chi_x x^2 + \chi_y y^2 + \chi_z z^2 = 1$, pa tako i za točku kroz koju prolazi vektor polja (vidi sliku 2.3(a)). Ako je udaljenost te točke od ishodišta r , njene koordinate su $(r \cos \alpha_1, r \cos \alpha_2, r \cos \alpha_3)$. Tangencijalna ravnina na elipsoid u toj točki dana je jednadžbom:

$$r\chi_1 \cos \alpha_1 x + r\chi_2 \cos \alpha_2 y + r\chi_3 \cos \alpha_3 z = 1 \quad (2.24)$$

te stoga normala na tu ravninu ima kosinuse smjera proporcionalne s $\chi_1 \cos \alpha_1$, $\chi_2 \cos \alpha_2$, $\chi_3 \cos \alpha_3$, baš kao i sama magnetizacija. Na taj način konstruiramo smjer magnetizacije u odnosu na polje: nacrtamo elipsoid susceptibilnosti, nacrtamo vektor polja. U točki u kojoj vektor siječe elipsoid povlačimo normalu na tangencijalnu ravninu u toj točki. Vektor magnetizacije se tada proteže iz ishodišta i paralelan je s tom normalom, kao što je prikazano na slici



(a) Konstrukcija smjera i iznosa magnetizacije pomoću elipsoida susceptibilnosti.



(b) Magnetizacija u anizotropnom kristalu za različite smjerove polja.

Slika 2.3 – (a) Presjek kroz elipsoid susceptibilnosti (plavo), elipsoid iznosa susceptibilnosti (crveno) i jediničnu sferu koja predstavlja jedinično magnetsko polje (zeleno). Prikazana je konstrukcija smjera i iznosa magnetizacije. (b) Odnos smjera polja (zeleni strelica) i inducirane magnetizacije (crvena strelica) u anizotropnom kristalu za prikazani presjek elipsoida susceptibilnosti (plavo). Oznake su iste kao na slici 2.3(a).

2.3(a). Na slici je također ucrtan i elipsoid iznosa susceptibilnosti crvenom bojom. Točka u kojoj vektor magnetizacije dodiruje taj elipsoid određuje dužinu vektora magnetizacije, odn. iznos magnetizacije. Iznos i smjer magnetizacije ovise o smjeru magnetskog polja. Odnos magnetizacije i magnetskog polja za različite smjerove polja prikazan je na slici 2.3(b). Može se uočiti kako se magnetizacija uvijek otklanja od smjera polja prema smjeru u kojem je susceptibilnost najveća. To je tzv. smjer paramagnetske lake osi. Kad je magnetsko polje u smjeru principalnih osi, magnetizacija je paralelna polju.

2.1.3 Magnetski moment sile i anizotropija susceptibilnosti

Magnetski moment sile (engl. *torque*) $\mathbf{\Gamma}$ je dan slijedećim izrazom:

$$\mathbf{\Gamma} = V \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (2.25)$$

gdje je V volumen uzorka, $\mathbf{M}$ magnetizacija u uzorku, a $\mathbf{H}$ magnetsko polje. Pogledamo li pažljivo sliku 2.3(b), uočavamo da je magnetizacija paralelna polju za dva međusobno okomita smjera, a to su smjerovi principalnih osi. Za te smjerove moment sile će prema jednadžbi (2.25) biti jednak nuli.

Uvrstimo li u (2.25) izraz (2.2) za komponente magnetizacije u linearnom odzivu, dobit ćemo slijedeći izraz za magnetski moment sile $\mathbf{\Gamma}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{\Gamma} = V & [(M_y H_z - M_z H_y) \hat{\mathbf{x}} + \\ & + (M_z H_x - M_x H_z) \hat{\mathbf{y}} + \\ & + (M_x H_y - M_y H_x) \hat{\mathbf{z}}] \end{aligned} \quad (2.26)$$

U jednostavnom slučaju kad se osi koordinatnog sustava poklapaju s principalnim osima tenzora susceptibilnosti gornja jednadžba poprima izraz:

$$\begin{aligned} \mathbf{\Gamma} = V [& (\chi_y - \chi_z) H_y H_z \hat{\mathbf{x}} + \\ & + (\chi_z - \chi_x) H_x H_z \hat{\mathbf{y}} + \\ & + (\chi_x - \chi_y) H_x H_y \hat{\mathbf{z}}] \end{aligned} \quad (2.27)$$

gdje su uvršteni izrazi za komponente magnetizacije izražene u linearnom odzivu preko tenzora susceptibilnosti. Za općenitu orijentaciju tenzora izraz postaje kompliciraniji jer u jednadžbu ulaze nedijagonalne komponente tenzora susceptibilnosti.

Razmotrit ćemo slučaj koji je ostvaren pri mjerenju magnetskog momenta sile. Neka magnetsko polje rotira u ravnini xy . U eksperimentu se mjeri samo komponenta momenta sile okomita na tu ravninu, Γ_z . Neka je θ kut između smjera polja i osi x . Tada je polje zadano vektorom $\mathbf{H} = (H \cos \theta, H \sin \theta, 0)$. Komponenta z momenta sile tada iznosi:

$$\Gamma_z = V (M_x H_y - M_y H_x) \quad (2.28)$$

Uvrštavanjem izraza za vektor preko kuta θ i komponenti magnetizacije iz jednadžbe (2.2), gornji izraz postaje:

$$\Gamma_z = V \left[\frac{1}{2} (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \sin 2\theta - \chi_{xy} \cos 2\theta \right] H^2 \quad (2.29)$$

Gornji izraz ima sinusoidalnu ovisnost perioda 180° . Povoljnom transformacijom $\theta \rightarrow \theta - \theta_0$ možemo dobiti samo sinusni član u jednadžbi za moment sile:

$$\frac{1}{2} (\chi'_x - \chi'_y) \sin(2\theta - 2\theta_0) = \frac{1}{2} (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \sin 2\theta - \chi_{xy} \cos 2\theta$$

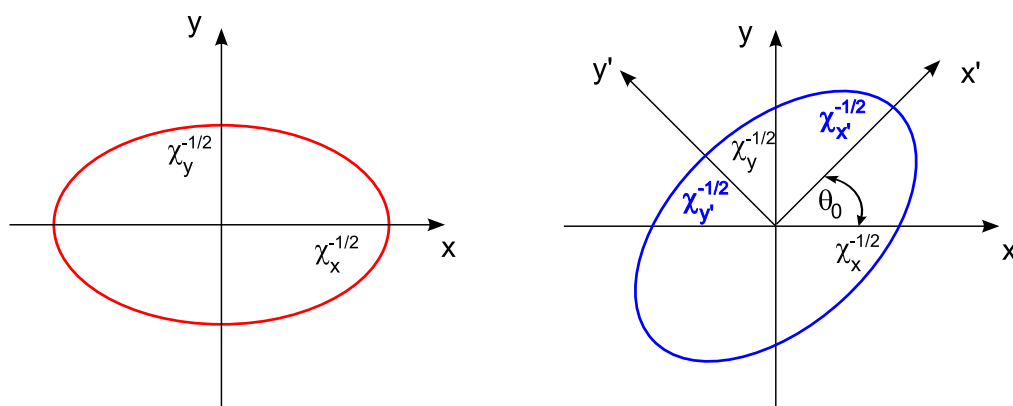
gdje su χ'_x i χ'_y vrijednosti susceptibilnosti u smjerovima novih koordinatnih osi x' , y' u kojima nema nedijagonalnog člana. Odnos između komponenti tenzora susceptibilnosti χ_{xx} , χ_{yy} i χ_{xy} i mjerene anizotropije $(\chi'_x - \chi'_y)$ te iznos kuta transformacije θ_0 dan je izrazima:

$$\begin{aligned} \theta_0 &= \frac{1}{2} \arctg \left(\frac{2\chi_{xy}}{\chi_{xx} - \chi_{yy}} \right) \\ \chi_{xx} - \chi_{yy} &= (\chi'_x - \chi'_y) \cos 2\theta_0 \\ \chi_{xy} &= \frac{1}{2} (\chi'_x - \chi'_y) \sin 2\theta_0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

što daje slijedeći izraz za magnetski moment sile:

$$\Gamma_z = \frac{1}{2} V H^2 (\chi'_x - \chi'_y) \sin(2\theta - 2\theta_0) \quad (2.31)$$

gdje se kut θ sada mjeri od nove osi x' . Ova jednadžba je vrlo važan rezultat za interpretaciju mjerenog momenta sile. Iz nje se može zaključiti slijedeće: u linearnom odzivu mjereni moment sile proporcionalan je kvadratu vanjskog magnetskog polja. Kutna ovisnost mjerenog momenta sile je sinusoida perioda 180° . Član $\chi'_x - \chi'_y$ predstavlja anizotropiju magnetske susceptibilnosti u ravnini mjerenja. Za slučaj kad se osi x' i y' podudaraju s principalnim osima tenzora, jednadžba daje anizotropiju principalnih magnetskih susceptibilnosti u ravnini rotacije polja. Za općeniti slučaj, radi se o najvećoj i najmanjoj vrijednosti susceptibilnosti u danoj ravnini. Mjerenjem anizotropije u više različitih ravnina u kombinaciji s mjerenjem susceptibilnosti moguće je odrediti i vrijednosti principalnih susceptibilnosti uzorka čiji smjerovi se obično nazivaju magnetskim osima uzorka. Detaljni postupak opisan je u dodatku B. Često se magnetske osi uzorka poklapaju s kristalnim osima, ali ponekad to nije slučaj i to je jedna od prednosti određivanja magnetske anizotropije mjerenjem momenta sile. To je najlakše razumjeti ako pogledamo sliku 2.4. U ravnini xy presjek elipsoida susceptibilnosti je elipsa. Očito je svejedno u kojem koordinatnom sustavu mjerimo anizotropiju ukoliko je mjerimo



Slika 2.4 – Presjek elipsoida susceptibilnosti kroz ravninu xy je elipsa. Magnetska anizotropija u toj ravnini se ne mijenja rotacijom, ali se mijenjaju kutevi najveće i najmanje susceptibilnosti.

preko momenta sile, jedina razlika će biti to što će moment sile biti jednak nuli na drugim kutevima. Moment sile imat će vrijednost nula u smjerovima poluosi elipse, a anizotropija je razlika magnetskih susceptibilnosti u smjerovima poluosi. Mjerenjem susceptibilnosti u smjerovima x i y nećemo dobiti stvarnu magnetsku anizotropiju u toj ravnini ukoliko se osi x i y ne poklapaju sa poluosima elipse susceptibilnosti.

Napomenimo još za kraj da eksperimentalni rezultati mjerenja magnetskog momenta sile ne moraju slijediti jednadžbu (2.31). Ukoliko je slijede, to je dokaz da je odziv na magnetsko polje linearan (paramagnetski ili dijamagnetski). Pri tome uzorak osim u paramagnetskom, može biti i u antiferomagnetskom Néelovom stanju. Poljem inducirana magnetizacija slijedit će izraz (2.1) te svi izrazi koji proizlaze iz toga vrijedit će i dalje. Međutim, postoje stanja koja se ne mogu opisati linearnim odzivom i mjereni moment sile tada neće biti dobro opisan jednadžbom (2.31). Feromagnetski uređeno stanje je jedno od takvih stanja, antiferomagnetsko uređenje s antiferomagnetskim domenama je drugo, da navedemo samo neka koja će biti spomenuta u ovom radu. Rezultate mjerenja momenta sile u tim slučajevima je moguće razumjeti uz pomoć opisa magnetske anizotropije preko fenomenološke slobodne energije. To je tema slijedećeg potpoglavlja.

2.2 Fenomenološki pristup

Opis magnetske anizotropije preko fenomenološke slobodne energije se često koristi u opisu anizotropije feromagnetski (FM) uređenih stanja. Međutim, taj pristup je također uspješan i u opisu nekih efekata u antiferomagnetski (AFM) uređenim stanjima (kao što je *spin flop* prijelaz (rotacija spinskih osi u magnetskom polju za 90°) ili sustavi s AFM domenama). O tome će biti riječi u ovom potpoglavlju, ali prije toga izvedimo izraz za Helmholtzovu slo-

bodnu energiju u paramagnetskom odzivu i pokažimo kako je ona povezana s magnetskim momentom sile.

2.2.1 Helmholtzova slobodna energija u paramagnetskom odzivu

Iskoristimo tenzorski pristup iz prošlog potpoglavlja. Magnetski dio slobodne energije $\mathcal{F}$ možemo u linearnom odzivu napisati (vidi [Nye 57, Waldmann 07]) na slijedeći način:

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{2} V \mathbf{H} \cdot \hat{\chi} \cdot \mathbf{H} \quad (2.32)$$

gdje je V volumen uzorka $\mathbf{H}$ vanjsko magnetsko polje, a $\hat{\chi}$ tenzor susceptibilnosti općenito dan izrazom (2.4). Jedinica energije (2.32) u cgs sustavu je *erg*. Raspišemo li gornji izraz po komponentama, dobit ćemo slijedeće:

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{2} V \sum_{i,j=x,y,z} \chi_{ij} H_i H_j \quad (2.33)$$

Promotrimo ponovo što daje taj izraz za situaciju kakvu imamo pri mjerenju magnetskog momenta sile, kad se polje rotira u ravnini xy te je zadano s $\mathbf{H} = (H \cos \phi, H \sin \phi, 0)$. Izraz (2.33) se tada svodi na:

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{2} V [\chi_{xx} H^2 \cos^2 \phi + \chi_{xy} H^2 \sin 2\phi + \chi_{yy} H^2 \sin^2 \phi] \quad (2.34)$$

Gornja jednačba opisuje kutnu ovisnost slobodne energije u ravnini xy . Očito je da će slobodna energija na određenim kutevima imati minimume i maksimume te da stoga postoje preferirani smjerovi inducirane magnetizacije u kristalu (oni za koje je energija minimalna). Slika 2.5 pokazuje slobodnu energiju u jednoj anizotropnoj ravnini. Veza magnetskog momenta sile i slobodne energije je dana slijedećim izrazom:

$$\Gamma = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \phi} \quad (2.35)$$

To je moment sile koji dolazi od toga što se (inducirana) magnetizacija $\mathbf{M}$ želi poravnati sa smjerom polja $\mathbf{H}$ i okomit je na ravninu rotacije kuta ϕ . U literaturi ova jednačba obično glasi $\Gamma = -\partial \mathcal{F} / \partial \phi$ (uočiti suprotan predznak). Međutim, ispravan predznak je dan u jednačbi (2.35), kao što će biti pojašnjeno u nastavku. Uvrstimo li (2.34) u gornji izraz za magnetski

moment sile dobit ćemo slijedeći izraz:

$$\Gamma = V \left[\frac{1}{2} (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \sin 2\phi - \chi_{xy} \cos 2\phi \right] H^2 \quad (2.36)$$

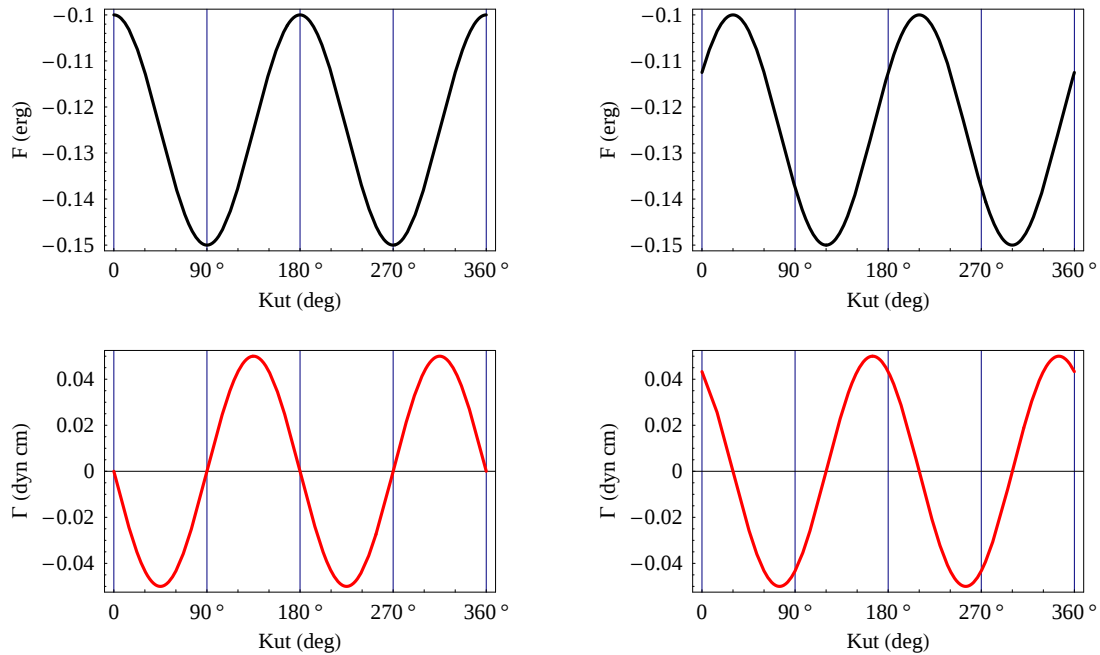
gdje je Γ komponenta magnetskog momenta sile okomita na ravninu u kojoj polje rotira mijenjajući kut ϕ , dakle, komponenta z . Uočimo da je ova jednadžba ista kao i jednadžba (2.29) izvedena u prethodnom poglavlju za moment sile u paramagnetskom odzivu, kao što i treba biti. Kut ϕ se mjeri od osi x i pozitivan je ako daje rotaciju u smjeru osi z . Odaberemo li da je $\chi_{xx} > \chi_{yy}$ te $\chi_{xy} = 0$ dobit ćemo pozitivan moment sile Γ (u smjeru z). To je fizikalno ispravno jer za $\chi_{xx} > \chi_{yy}$ i pozitivan kut rotacije ϕ , inducirana magnetizacija će uvijek biti više priklonjena osi x (vidi sliku 2.1), a to daje moment sile u smjeru z , a ne $-z$. Isto vrijedi i za $\chi_{yy} > \chi_{xx}$. U tom slučaju je inducirana magnetizacija više priklonjena osi y što daje moment sile u smjeru $-z$, a to je u skladu s jednadžbama (2.35) i (2.36). Negativan predznak u jednadžbi (2.35) dao bi moment sile u krivom smjeru. Isto je nedavno uočio i Waldmann u članku [Waldmann 07].

Odnos slobodne energije $\mathcal{F}$ i momenta sile Γ ilustriran je na slici 2.5. Krivulje prikazane na slici dobivene su izračunom iz jednadžbi (2.34) i (2.36) pri čemu su za komponente tenzora susceptibilnosti odabrane tipične paramagnetske vrijednosti za $S = 1/2$. Slika 2.5 prikazuje slobodnu energiju i moment sile za isti tenzor susceptibilnosti promatran u dva različita koordinatna sustava. Na slici 2.5(a) tenzor ima samo dijagonalne komponente koje imaju smjerove osi x i y (kutevi 0° i 90°), a na slici 2.5(b) isti tenzor se promatra u sustavu koji je zarotiran za 30° oko osi z . Iznosi slobodne energije i momenta sile pri toj rotaciji ostali su isti samo su se krivulje pomakle za 30° .

U jednadžbe (2.34) i (2.36) ulazi tenzor susceptibilnosti u svom općem obliku, a to znači da kutne ovisnosti u tim jednadžbama vrijede uvijek, bez obzira kako smo orijentirali uzorak u odnosu na vanjske osi, samo su iznosi komponenti tenzora susceptibilnosti drukčiji. Dakle, pri mjerenju momenta sile uzorka koji ima paramagnetski odziv uvijek ćemo dobiti sinusoidu perioda 180° , kao što smo ustanovili i u potpoglavlju 2.1.3.

2.2.2 Fenomenološka energija uniaksijalnog antiferomagneta

U ovom odjeljku će biti opisana fenomenološka energija magnetski uređenog stanja, konkretno kolinearnog Néelovog antiferomagneta (AFM). Pri tome se misli na antiferomagnetski uređeno stanje u kojem se susjedni magnetski momenti (spinovi) nalaze međusobno orijentirani kao na slici 2.6(a) tvoreći dvije antiparalelne magnetske podrešetke. U paramagnetskom stanju takvog sustava temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti, χ , je na vi-

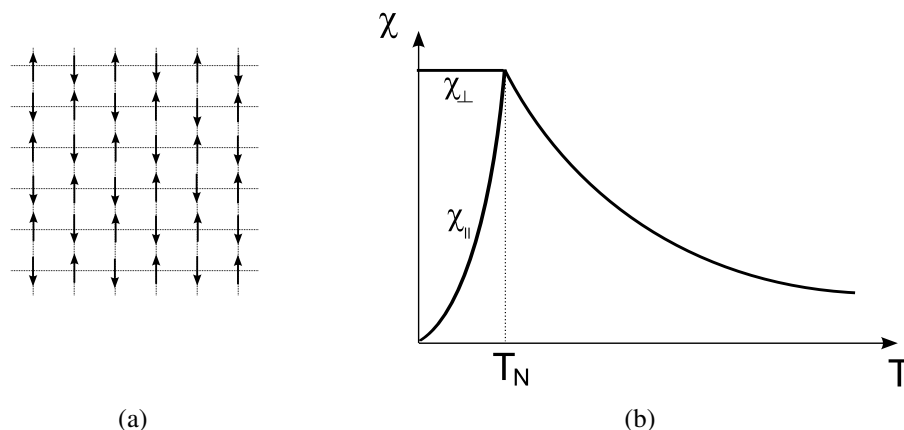


(a) Slobodna energija i moment sile za slučaj kad se osi koordinatnog sustava poklapaju s principalnim osima susceptibilnosti (član χ_{xy} u jedn. (2.34) je jednak nuli).

(b) Slobodna energija i moment sile za $\chi_{xy} \neq 0$. Tenzor susceptibilnosti je zarotiran 30° u odnosu na (a) oko osi z .

Slika 2.5 – Slobodna energija $\mathcal{F}$ (gore) i moment sile Γ (dolje) paramagneta u ravni u kojoj rotira polje. Magnetski moment sile izračunat je iz slobodne energije po jednadžbi (2.35).

sokim temperaturama opisana Curie-Weissovim (CW) zakonom $\chi = C/(T - \Theta)$ gdje je C Curiejeva konstanta, a Θ Curie-Weissova temperatura. Za uzorak koji ima samo spinski doprinos magnetskom momentu (što je slučaj s uzorcima koji se analiziraju u ovom radu, a čiji je orbitalni moment nesparenog elektrona smrznut) Curiejeva konstanta izražena u jedinicama emu K/mol je $C = N_A g^2 \mu_B^2 S(S + 1)/3k_B$, gdje je $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Avogadrov broj, g elektronski g faktor, $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-21} \text{ erg/Oe}$ Bohrov magneton, i $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$ Boltzmannova konstanta. g faktor slobodnog elektrona iznosi $g = 2.0023$, ali ioni u materijalu okruženi su ligandima te zbog spin-orbit interakcije iznos elektronskog g faktora postaje anizotropan. Utjecaj različitih ligandnih okruženja na anizotropiju g faktora ukratko je opisan u dodatku A. Najjednostavniji oblik antiferomagnetski uređenog stanja prikazan je na slici 2.6(a). Čine ga dvije podrešetke s ukupnim magnetizacijama $\mathbf{M}_1$ i $\mathbf{M}_2$ za koje vrijedi $\mathbf{M}_2 = -\mathbf{M}_1$. Magnetski moment jedne podrešetke ima za prve susjede magnetske momente druge podrešetke. Kad nema magnetskog polja ukupna magnetizacija ovakvog sustava je jednak nuli. Ovo je tip antiferomagneta kako ga je opisao Néel [Néel 52]. Ukoliko je magnetokristalna energija anizotropna magnetski momenti će u uređenom stanju u polju nula biti



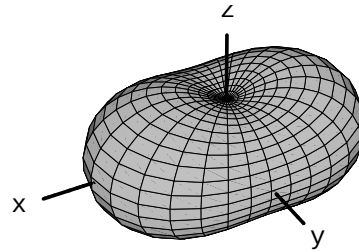
Slika 2.6 – Antiferomagnetsko kolinearno Néelovo uređenje. (a) Antiferomagnetski uređeno stanje s dvije antiparalelne podrešetke magnetizacija. (b) Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti Néelovog antiferomagneta u teoriji srednjeg polja. $\chi_{||}$ je susceptibilnost paralelna smjeru uređenih momenata, $\chi_{\perp}$ okomita na taj smjer, a T_N Néelova temperatura uređenja ([Blundell 07], str. 95). U paramagnetskom stanju općenito postoji anizotropija susceptibilnosti koja dolazi od anizotropije g faktora, a koja ovdje nije prikazana.

orijentirani u smjeru u kojem magnetokristalna energija ima minimum. To će biti ostvareno i u malim poljima. Ukoliko nema magnetokristalne anizotropije spinske osi antiferomagneta će se u magnetskom polju uvijek orijentirati tako da budu okomite na magnetsko polje. Na slici 2.6(b) prikazana je temperaturna ovisnost susceptibilnosti antiferomagneta s uniaksijalnom simetrijom dobivena u teoriji srednjeg Weissovog polja. $\chi_{||}$ je susceptibilnost mjerena s poljem u smjeru lake osi, a $\chi_{\perp}$ u smjeru tvrde osi. Ovdje je bitno razlikovati pojam lake i spinske osi. Lake os je smjer u kojem sustav ima najmanju magnetokristalnu energiju i to je smjer u kojem spinovi preferiraju biti orijentirani kad nema vanjskog magnetskog polja. Spinska osi predstavlja smjer orijentacije spinova koji se u većim magnetskim poljima razlikuje od smjera lake osi. Pravilnije je reći da je $\chi_{||}$ smjer spinske osi, a $\chi_{\perp}$ smjer tvrde osi koji je okomit na smjer spinske osi.

Magnetski uređeni sustav u magnetskom polju $\mathbf{H}$ može se opisati fenomenološkom energijom $\mathcal{F}$:

$$\frac{\mathcal{F}}{V} = - \int_0^H \mathbf{M} d\mathbf{H}' + \mathcal{F}_a/V \quad (2.37)$$

gdje je V volumen uzorka, χ magnetska susceptibilnost u smjeru magnetskog polja, a $\mathcal{F}_a$ energija anizotropije. Prvi član predstavlja Zeemanov član u energiji. Za slučaj kad vrijedi paramagnetski odziv taj član se svodi na izraz (2.32). Za sustav s lakom osi (na slici 2.6 je prikazan takav sustav) izraz za fenomenološku energiju anizotropije glasi (vidi [Skomski 08],



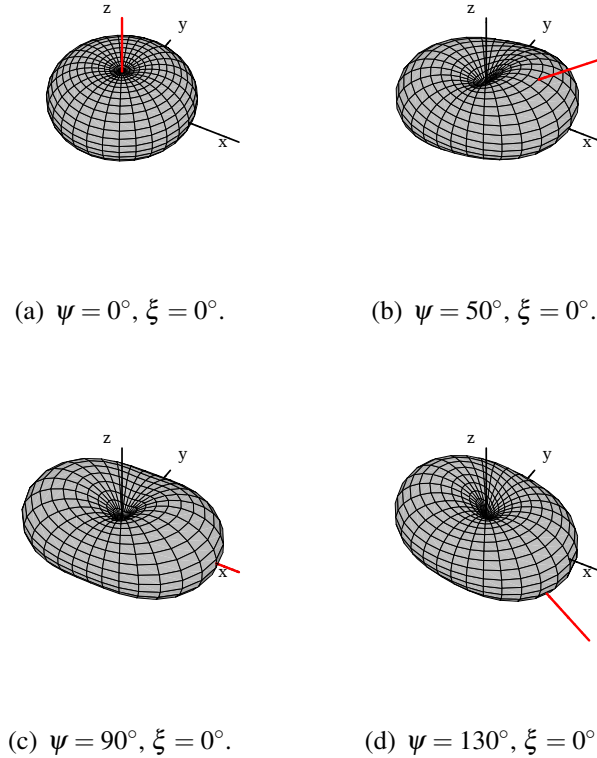
Slika 2.7 – Energetska ploha koja predstavlja fenomenološku energiju anizotropije lake osi danu jednađbom (2.38) uz $K_1 > 0$ i $K'_1 > 0$ te $K_1 > K'_1$. Lake os je u smjeru najmanje vrijednosti energije, a to je smjer osi z .

poglavlje 3):

$$\frac{\mathcal{F}_a}{V} = K_1 \sin^2 \theta + K'_1 \sin^2 \theta \cos(2\phi) \quad (2.38)$$

gdje je konstanta anizotropije $K_1 > 0$ za sustav s lakom osi, a konstanta K'_1 opisuje anizotropiju u ravnini okomitoj na smjer lake osi te vrijedi $K'_1 < K_1$. Kutevi θ i ϕ imaju uobičajeno značenje u sfernom koordinatnom sustavu koji ovdje koristimo. Ako je $K'_1 > 0$ tada je za energiju anizotropije danu jednađbom (2.38) energija duž smjera osi y manja od one duž smjera osi x , a za $K'_1 < 0$ je obrnuto. Lake os je os u smjeru koje je energija anizotropije minimalna. Energetska ploha opisana jednađbom (2.38) prikazana je na slici 2.7. Kad se sustav ne nalazi u vanjskom magnetskom polju spinske osi su u smjeru lakih osi. Međutim, zbog Zeemanovog člana će se sustav drukčije ponašati u konačnom magnetskom polju, i to u ovisnosti o iznosu i smjeru polja. Slike 2.8 i 2.9 prikazuju kako se fenomenološka energija deformira u prisustvu magnetskog polja. Slika 2.8 prikazuje izgled fenomenološke energije kad polje jakosti $H = 0.65 H_{SF}$ rotira u ravnini xz razapetoj lakom i tvrdom osi. Može se uočiti kako se minimum koji je suž lake osi (os z) rotira od smjera lake osi prema smjeru okomitom na magnetsko polje jer to minimizira ukupnu energiju (2.37) zbog Zeemanovog člana. Taj odmak energetskega minimuma od smjera lake osi ovisi o smjeru i iznosu magnetskog polja. Spin flop prijelaz prikazan je na slici 2.9 gdje se vidi deformacija slobodne energije u polju koje je duž smjera lake osi. Prikazan je sustav za koji vrijedi $K'_1 = 0$ i $\chi_{\perp} = \chi_{im}$, tj. nema anizotropije u ravnini okomitoj na laku os. U polju $H = H_{SF}$ smjer lake osi prestaje biti minimum, a u poljima većim od H_{SF} novi minimum je u ravnini okomitoj na smjer lake osi i beskonačno je degeneriran u toj ravnini. Ukoliko je sustav anizotropan u toj ravnini će postojati jedan nede degenerirani minimum.

Gornji opis je pojednostavljen, kao i izraz za energiju anizotropije (2.38) jer je za polja iznosa bliskog H_{SF} potrebno uzeti u obzir i više članove u energiji anizotropije te se ne smije zanemariti ni utjecaj demagnetizacije. Detaljan opis fenomena reorijentacije spinskih osi u okolini spin-flop polja koji uzima u obzir sve te efekte dan je u [Bogdanov i sur. 07]. Kritično



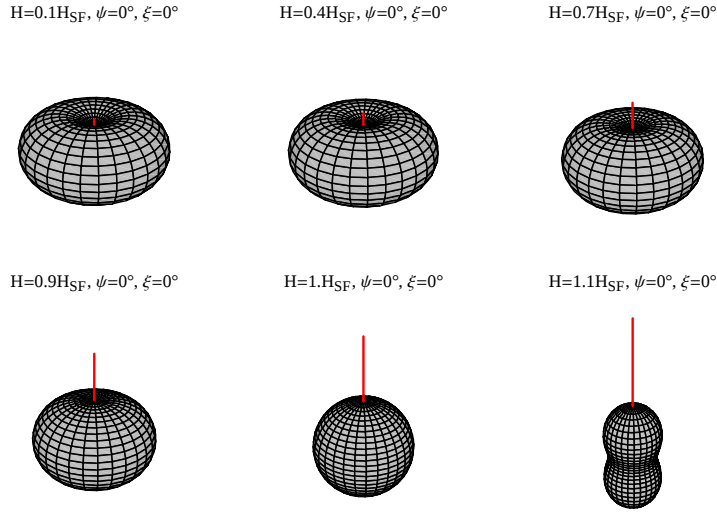
Slika 2.8 – Fenomenološka energija antiferomagneta (2.37) u magnetskom polju iznosa $H = 0.65 H_{SF}$ koje rotira u ravnini razapetoj lakom i tvrdom osi. Crvena linija predstavlja magnetsko polje. Može se uočiti kako se minimum energije odmiče od smjera lake osi ($\phi = 0^\circ, \theta = 0^\circ$) prema smjeru okomitom na magnetsko polje za što je odgovoran Zeemanov član u energiji. ξ je kut koji projekcija polja na ravninu xy zatvara s osi x , a ψ je kut koji polje zatvara se osi z .

ponašanje ovog fenomena također je proučavano [Rohrer i Thomas 69] gdje je pokazano da postoji kritična vrijednost kuta, ψ , koji polje čini s lakom osi, a za koju se spin-flop fenomen može detektirati. Kritični kut ψ_c dan je izrazom:

$$\psi_c = 28.6^\circ \frac{H_{an}}{H_{ex}} \quad (2.39)$$

gdje je H_{ex} polje koje odgovara energiji izmjene, a H_{an} polje koje odgovara energiji anizotropije. U većini sustava $H_{an} \ll H_{ex}$, te $\psi_c < 1^\circ$.

Ponašanje AFM uređenog sustava u magnetskom polju sada možemo ispitati koristeći jenostavan izraz za slobodnu energiju (2.37). U članku [Shapira i Foner 70] promotrena su dva krajnja slučaja za polje u smjeru lake osi. Pri tome je smjer lake osi antiferomagneta smjer spinova u kolinearnom AFM uređenom stanju bez prisutnosti vanjskog magnetskog polja. Simetrija takvog stanja je uniaksijalna i ono se može opisati s dvije magnetske podrešetke koje

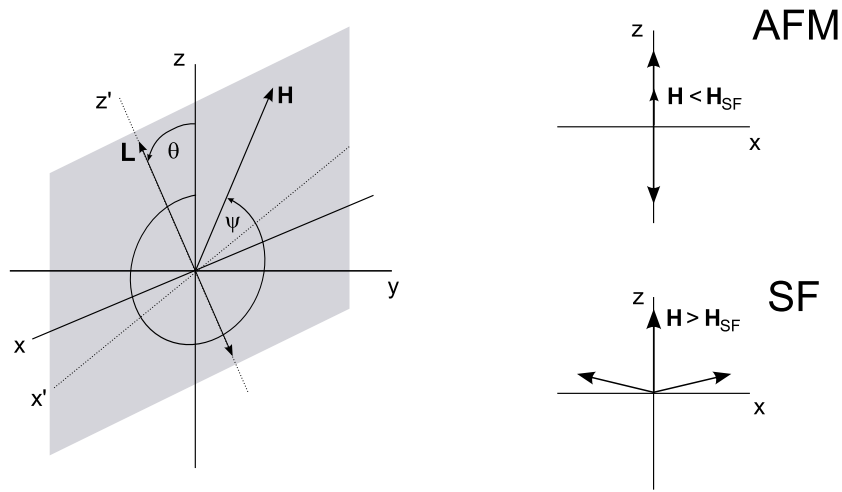


Slika 2.9 – Fenomenološka energija antiferomagneta u magnetskom polju duž lake osi za različite vrijednosti ispod i iznad spin flop polja H_{SF} . Crvena linija predstavlja magnetsko polje. Iznad svake energije označen je smjer i iznos polja.

imaju suprotne magnetizacije, $\mathbf{M}_1 = -\mathbf{M}_2$. Kad se narine vanjsko magnetsko polje magnetizacije podrešetki će se zarotirati u odnosu na preferirani smjer i to ovisno o smjeru i iznosu polja. Za opis smjera spinskih osi uobičajeno se koristi *Néelov vektor magnetizacije* ili tzv. cik-cak (engl. *staggered*) vektor $\mathbf{L} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/2$. Smjer tog vektora definira smjer *spinskih osi* koji se podudara sa smjerom lake osi samo u malim poljima. Statička susceptibilnost u smjeru spinske osi je $\chi_{\parallel}$, a okomito na smjer spinskih osi $\chi_{\perp}$. Uočimo ponovo da su $\chi_{\parallel}$ i $\chi_{\perp}$ vezane uz smjer spinske, a ne lake osi. Rotacija magnetizacija podrešetki tada se može opisati rotacijom vektora $\mathbf{L}$ u odnosu na smjer lake osi, što je prikazano na slici 2.10. Smjer koji $\mathbf{L}$ ima u polju je smjer koji minimizira ukupnu energiju (2.37). Rotacija spinskih osi odn. vektora $\mathbf{L}$ zapravo predstavlja rotaciju tenzora susceptibilnosti u fiksnom koordinatnom sustavu. Vanjski koordinatni sustav radi jednostavnosti odabiremo tako da je u njemu tenzor susceptibilnosti dijagonalan kad nema vanjskog magnetskog polja. Konačno vanjsko polje rotira tenzor susceptibilnosti u položaj koji minimizira ukupnu energiju. Neka je tenzor susceptibilnosti u vrlo malom polju (Néelov vektor je u smjeru osi z koja je laka os sustava):

$$\chi(H \approx 0) = \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{im} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

gdje je $\chi_{\parallel}$ magnetska susceptibilnost u smjeru spinske (a u malim poljima i lake) osi, a χ_{im} i $\chi_{\perp}$ u smjeru srednje (engl. *intermediate*) i tvrde osi. Narinemo li vanjsko polje $\mathbf{H} = (H \sin \psi \cos \xi, H \sin \psi \sin \xi, H \cos \psi)$ (ψ je kut koji polje zatvara s osi z , a ξ je kut



Slika 2.10 – Lijevo: Odnos smjera podrešetke magnetizacije u AFM stanju i smjera magnetskog polja. Vektor polja $\mathbf{H}$ i Néelov vektor $\mathbf{L}$ su u xz ravnini (sivo). z je smjer lake osi, a z' smjer spinske osi. Desno: Dva stanja koja minimiziraju slobodnu energiju za polje u smjeru lake osi: AFM stanje za polje $H < H_{SF}$ (gore) i SF stanje za $H > H_{SF}$ (dolje).

koji projekcija polja na xy ravninu zatvara s osi x) spinska os zarotirat će se u smjer koji minimizira ukupnu energiju, a koji ćemo opisati kutevima θ i ϕ u sfernom koordinatnom sustavu. Matrica rotacije koja opisuje novi smjer spinskih osi može se konstruirati dvama rotacijama: rotacijom za kut θ oko osi y , $\mathbf{R}_y(\theta)$, i zatim rotacijom za kut ϕ oko osi z , $\mathbf{R}_z(\phi)$. Zarotirani tenzor susceptibilnosti se tada nađe iz:

$$\chi(\mathbf{H} \neq 0) = \mathbf{R}_z(\phi) \mathbf{R}_y(\theta) \chi(H \approx 0) \mathbf{R}_y^T(\theta) \mathbf{R}_z^T(\phi) \quad (2.41)$$

odnosno po komponentama:

$$\chi(\mathbf{H} \neq 0) = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

gdje su:

$$\begin{aligned}
 \chi_{xx} &= \chi_{\parallel} \cos^2 \phi \sin^2 \theta + \chi_{im} \sin^2 \phi + \chi_{\perp} \cos^2 \theta \cos^2 \phi \\
 \chi_{yy} &= \chi_{\parallel} \sin^2 \phi \sin^2 \theta + \chi_{im} \cos^2 \phi + \chi_{\perp} \sin^2 \phi \cos^2 \theta \\
 \chi_{zz} &= \chi_{\parallel} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta \\
 \chi_{xy} &= \chi_{\parallel} \cos \phi \sin \phi \sin^2 \theta - \chi_{im} \cos \phi \sin \phi + \chi_{\perp} \cos^2 \theta \sin \phi \cos \phi \\
 \chi_{xz} &= \chi_{\parallel} \sin \theta \cos \theta \cos \phi - \chi_{\perp} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \\
 \chi_{yz} &= \chi_{\parallel} \sin \theta \cos \theta \sin \phi - \chi_{\perp} \sin \theta \cos \theta \sin \phi
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

Rotiramo li polje u ravnini xz inducirana magnetizacija $\mathbf{M}$ i Néelov vektor $\mathbf{L}$ također će rotirati u toj ravnini. Ta situacija je prikazana na slici 2.10. U sfernom koordinatnom sustavu vrijedi $0 < \xi < 2\pi$, $0 < \psi < \pi$, $0 < \phi < 2\pi$ i $0 < \theta < \pi$, no kad se svi vektori nalaze u ravnini xz jednostavnije je opisati smjer polja samo vektorom ψ , a smjer $\mathbf{L}$ vektorom θ , što je prikazano na slici 2.10. U tom slučaju vrijedi $0 < \psi < 2\pi$ i $0 < \theta < 2\pi$, a oba kuta su pozitivna ako rotacija koju opisuju ima smjer osi y . Tenzor susceptibilnosti tada postaje:

$$\chi(\mathbf{H} \neq 0) = \begin{bmatrix} \chi_{\parallel} \sin^2 \theta + \chi_{\perp} \cos^2 \theta & 0 & \chi_{\parallel} \sin 2\theta - \chi_{\perp} \sin 2\theta \\ 0 & \chi_{im} & 0 \\ \chi_{\parallel} \sin 2\theta - \chi_{\perp} \sin 2\theta & 0 & \chi_{\parallel} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta \end{bmatrix}, \tag{2.44}$$

a vektor magnetskog polja $\mathbf{H} = (H \sin \psi, 0, H \cos \psi)$. Fenomenološka energija (2.37) je tada dana izrazom:

$$\frac{\mathcal{F}}{V} = -\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 + \frac{1}{2} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H^2 \cos^2(\theta - \psi) + K_1 \sin^2 \theta \tag{2.45}$$

Radi jednostavnosti smo odabrali $K_1' = 0$ u izrazu za energiju magnetokristalne anizotropije (2.38). U malim poljima smjer spinskih osi uvijek je u smjeru lake osi, $\theta = 0$. Jednadžba za slobodnu energiju tada postaje:

$$\frac{\mathcal{F}}{V} = -\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 + \frac{1}{2} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H^2 \cos^2 \psi \tag{2.46}$$

a magnetski moment sile u smjeru okomitom na ravninu rotacije polja $\Gamma = \partial \mathcal{F} / \partial \psi$ dan je izrazom:

$$\Gamma = -\frac{1}{2} V (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H^2 \sin 2\psi \tag{2.47}$$

Ovaj izraz identičan je onome koji smo dobili za paramagnetski slučaj, jednadžba (2.36), za $\chi_{xx} = \chi_{\parallel}$, $\chi_{yy} = \chi_{\perp}$ i $\chi_{xy} = 0$ i $\phi = \psi$. Ondje je kut ϕ bio kut koji je polje činilo s osi x , ovdje

smo za kut ψ odabrali kut koji polje čini s osi z , tj. smjerom lake osi. Budući da je $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$, pomak polja za pozitivan kut ψ (onaj koji daje rotaciju u smjeru osi y) prema dobivenoj jednadžbi (2.47) rezultira momentom sile u suprotnom smjeru od smjera rotacije, $-y$, (negativan predznak momenta sile). Iz poglavlja 2.1.2 znamo da će inducirana magnetizacija za polje u smjeru između dviju magnetskih osi uvijek biti priklonjena smjeru s većom susceptibilnosti (vidi sliku 2.3(b)), a u AFM slučaju to je smjer tvrde osi, tj. osi x u našem slučaju. Sa slike 2.10 se vidi da će u tom slučaju magnetski moment sile imati smjer $-\hat{y}$ kako i predviđa jednadžba (2.47). Za polje u smjeru lake ($\psi = 0^\circ, 180^\circ$) ili tvrde osi ($\psi = 90^\circ$) moment sile bit će nula.

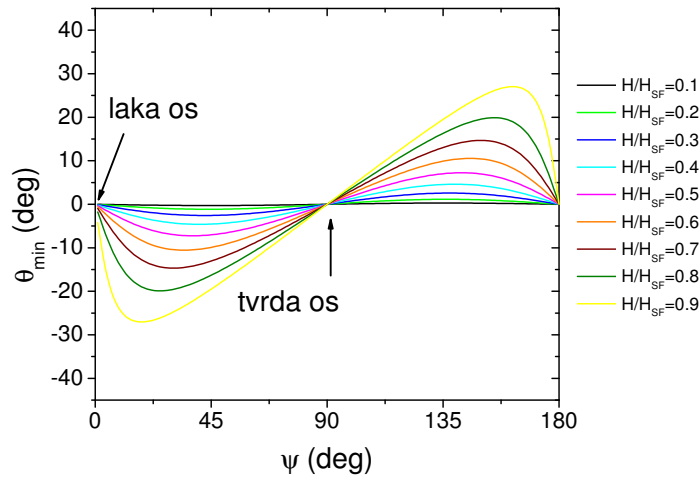
Za slučaj kada polje nije dovoljno malo da se može zanemariti rotacija spinske u odnosu na laku os potrebno je minimizirati energiju (2.45) s obzirom na kut θ , tj. potrebno je naći kut θ_{min} koji spinske osi zatvaraju sa smjerom lake osi, a koji minimizira ukupnu energiju. Taj kut ovisi o smjeru polja i kutu ψ koji polje zatvara s lakom osi. Pogledajmo dva specijalna slučaja, polje u smjeru najmanje energije anizotropije ($\psi = 0$) i okomito na taj smjer ($\psi = \pi/2$). Za $\psi = 0$ minimizacija energije (2.45) $\partial \mathcal{F} / \partial \theta = 0$ daje dva rješenja koja su minimumi pod slijedećim uvjetima:

$$\begin{aligned}\theta_{min} &= 0, \text{ za } H < H_{SF} \\ \theta_{min} &= \frac{\pi}{2}, \text{ za } H > H_{SF}\end{aligned}\quad (2.48)$$

gdje je kritično polje H_{SF} dano izrazom:

$$H_{SF} = \sqrt{\frac{2K_1}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}} \quad (2.49)$$

Drugim riječima, za polje u smjeru lake osi magnetizacije podrešetki bit će također u tom smjeru sve dok je polje manje od kritičnog polja H_{SF} . Pri polju $H = H_{SF}$ će doći do faznog prijelaza prvog reda koji se naziva *spin flop* pri kojem se magnetizacije podrešetki zarotiraju u smjer okomit na smjer lake osi ($\theta_{min} = \pi/2$) da bi povećale doprinos Zeemanovog člana i tako minimizirale ukupnu energiju sustava. To je također prikazano na slici 2.10. Za slučaj kad je polje okomito na smjer lake osi ($\psi = \pi/2$), postoji samo jedno rješenje koje minimizira slobodnu energiju, a to je $\theta_{min} = 0$. Spinovi ostaju u smjeru minimalne energije anizotropije, okomiti na magnetsko polje, no za velika polja više neće vrijediti aproksimacija da su magnetizacije podrešetki antiparalelne. Magnetizacije će imati sve veće komponente u smjeru polja sve dok ne dođe do zasićenja u vrlo velikim poljima kad su magnetizacije obje podrešetke paralelne polju. Da bi se to ostvarilo potrebno je svladati energiju izmjene koja drži spinove antiparalelnima. Za većinu materijala te vrijednosti polja nisu dostupne u laboratorijskim



Slika 2.11 – Ovisnost kuta koji spinska os čini sa smjerom lake osi o iznosu i smjeru magnetskog polja u antiferomagnetu. ψ je kut koji magnetsko polje zatvara s lakom osi. Prikazana je kutna ovisnost u raznim poljima $H \leq H_{SF}$.

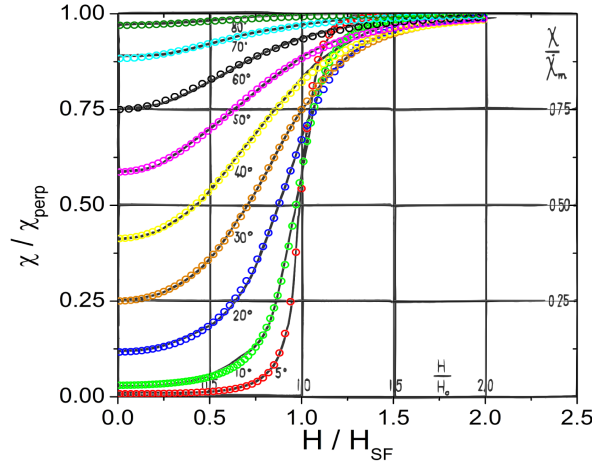
uvjetima.

Promotrimo još općeniti slučaj kad magnetsko polje čini kut ψ sa smjerom lake osi. Minimizacijom slobodne energije (2.45) dobije se izraz za kut θ_{min} koji spinske osi čine sa smjerom lake osi:

$$\theta_{min} = \frac{1}{2} \arctg \frac{\sin 2\psi}{\cos 2\psi - \left(\frac{H_{SF}}{H}\right)^2} \quad (2.50)$$

Jednadžba (2.50) zove se *Néelova jednadžba* i dobro opisuje ravnotežna stanja u širokom području iznosa magnetskog polja [Néel 52, Bogdanov i sur. 07]. Ovisnost kuta spinske osi θ_{min} o smjeru i iznosu polja opisanog jednadžbom (2.50) prikazana je na slici 2.11. Odstupanje smjera spinske osi od smjera lake osi je veće u blizini lake osi nego tvrde osi. Za precizan opis rotacije spinskih osi u blizini samog spin-flop prijelaza potrebno je uzeti u obzir i doprinose višeg reda u razvoju fenomenološke energije da bi se uspješno opisala magnetska struktura koja se javlja za polja bliska kritičnom [Bogdanov i sur. 07]. Za polja $H < 0.1 H_{SF}$ odklon spinskih osi od smjera lake osi je puno manji od 1° što opravdava izraz (2.47) dobiven za moment sile u AFM stanju u poljima $H \ll H_{SF}$.

Rotaciju spinskih osi promatramo kao rotaciju tenzora susceptibilnosti u vanjskom koordinatnom sustavu (u odnosu na smjer polja). U magnetskom polju fiksnog smjera odmicanje spinskih osi znači promjenu mjerene komponente tenzora susceptibilnosti u smjeru polja. Na taj način mjerena susceptibilnost prikazuje "ovisnost o magnetskom polju" - u većim poljima mjeri se veća susceptibilnost pri istoj temperaturi. Međutim, linearni odziv još uvijek vrijedi, $M = \chi H$, no iznos od χ se zbog rotacije mijenja. Općeniti smjer spinskih osi u vanjskom



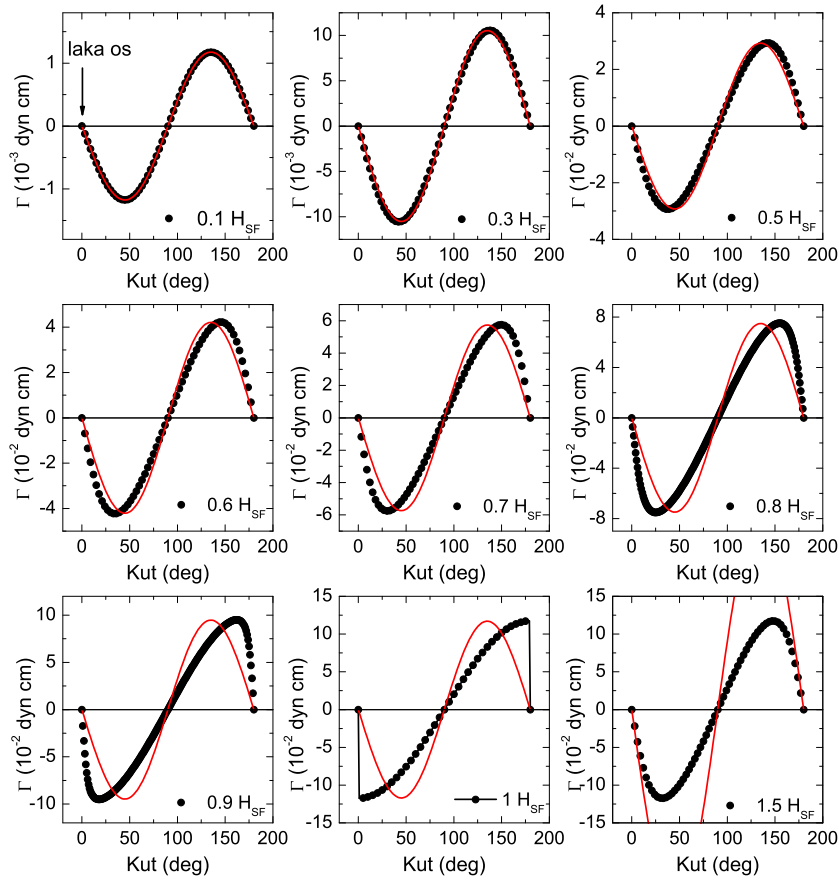
Slika 2.12 – Usporedba Néelove susceptibilnosti iz članka [Néel 52] i susceptibilnosti izračunate uz pomoć minimizacije ukupne energije (2.51). Crne krivulje predstavljaju Néelov rezultat, a točke rezultat ovog rada.

magnetskom polju $\mathbf{H}$ dobit će se minimizacijom ukupne energije po θ i ϕ :

$$\mathcal{F}/V = K_1 \sin^2 \theta - \frac{1}{2} \mathbf{H} \hat{\chi} \mathbf{H} \quad (2.51)$$

gdje je tenzor χ dan izrazom (2.42) i (2.43), a polje $\mathbf{H}$ ima iznos H i smjer definiran fiksnim kutevima ψ i ξ . Radi provjere ovog načina računanja magnetizacije, susceptibilnosti i momenta sile, izračunali smo magnetsku susceptibilnost uniaksijalnog antiferomagneta u poljima od 0 do $2H_{SF}$ i to usporedili s krivuljama koje je dao Néel u svom radu [Néel 52]. Rezultat je prikazan na slici 2.12. Slaganje naših i Néelovih krivulja je izvrsno.

Postupak izračuna momenta sile je slijedeći. Za narinuto polje određenog iznosa i smjera, $\mathbf{H}$, minimizacijom ukupne energije pronađe se zarotirani tenzor susceptibilnosti. Izračuna se inducirana ukupna magnetizacija $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ te ukupni moment sile $\mathbf{\Gamma} = (m/M_{mol}) \mathbf{M} \times \mathbf{H}$. Masa m i molarna masa M_{mol} ulaze u izraz jer se pri računu koriste mjerene vrijednosti susceptibilnosti koje su u jedinicama emu/mol, pa je magnetizacija u jedinicama emu Oe/mol, umjesto u Oe. Mjeri se samo komponenta momenta sile okomita na ravninu rotacije, pa je potrebno izračunati samo tu komponentu vektora momenta sile $\mathbf{\Gamma}$. Slika 2.13 prikazuje kutnu ovisnost za različite vrijednosti polja $0 < H \leq H_{SF}$ za uzorak mase $m = 0.00128$ g, molarne mase $M_{mol} = 545$ g/mol, konstante anizotropije $K_1 = 5 \cdot 10^4$ erg/mol te susceptibilnosti na niskim temperaturama $\chi_x = \chi_y = 1.8 \cdot 10^{-3}$ emu/mol i $\chi_z = 2 \cdot 10^{-4}$ emu/mol. Radi usporedbe crvenom linijom je prikazana kutna ovisnost u slučaju čisto paramagnetskog odziva opisanog jednačbom (2.47). Vidimo da u malim poljima nema odstupanja od paramagnetskog odziva, ali u većim poljima ($H > 0.2H_{SF}$) se javlja odstupanje. U blizini lake osi moment sile po-



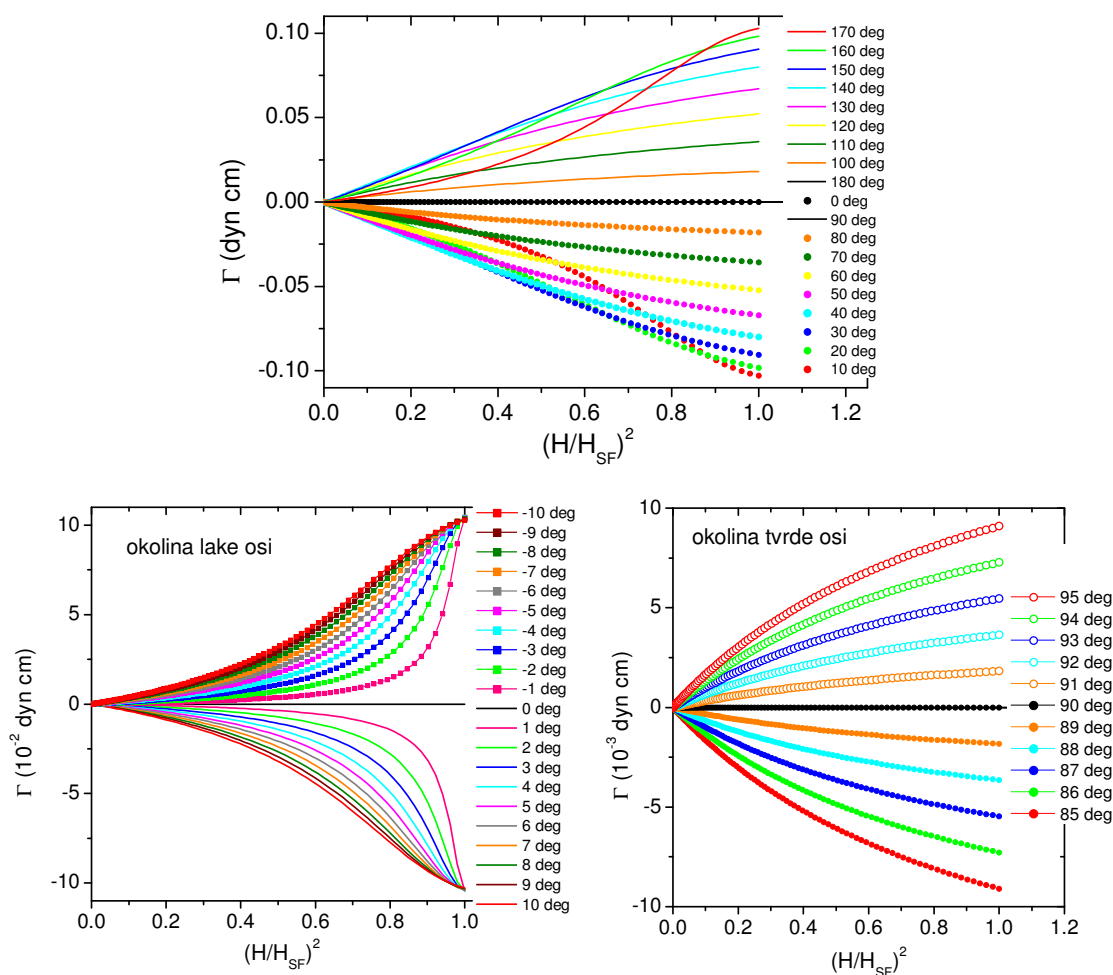
Slika 2.13 – Kutna ovisnost magnetskog momenta sile antiferomagneta u različitim poljima $H \leq H_{SF}$ u ravnini koja sadrži laku os. Crna točke predstavljaju kutnu ovisnost izračunatu minimizacijom ukupne slobodne energije (2.37), a crvena linija predstavlja savršeni paramagnetski odgovor opisan jednačbom (2.47) koji je prikazan da bi se lakše uočila deformacija koja nastaje kako se polje približava spin-flop polju. Smjer lake osi je na kutu 0° (180°), a smjer tvrde osi na kutu 90° . Obratiti pažnju na razlike u skali momenta sile Γ za različita polja.

prima sve veći nagib kako se polje približava spin flop vrijednosti, a u blizini tvrde osi nagib je sve manji. U polju $H = H_{SF}$ moment sile poprima oblik koji odgovara sinusoidi perioda 360° , ali za polje u smjeru lake osi iznos momenta sile naglo pada na nulu. U poljima većim od SF polja moment sile ima sličnu kutnu ovisnost kao i ispod spin flop polja, ali s jednom bitnom razlikom: iznos amplitude je konstantan. U dovoljno velikim poljima magnetizacije podrešetki postaju paralelne s poljem.

Slika 2.14 prikazuje ovisnost momenta sile o kvadratu magnetskog polja za različite smjerove magnetskog polja uključujući i smjer lake osi (kut 0° odn. 180°). U poljima $H \ll H_{SF}$ ovisnost je linearna kako i predviđa jednačbza (2.47), ali kako polje raste prema spin flop vrijednosti dolazi do odstupanja od linearnosti. Slika prikazuje i ovisnost momenta sile o polju koje ima smjer blizak ili jednak smjeru lake osi (dolje lijevo) te smjeru tvrde osi (do-

lje desno). Za smjer blizak lakoj osi moment sile u većim poljima ima strmiji porast, dok u okolini tvrde osi ima sporiji porast od linearnog. Uočimo također da je iznos momenta sile u polju $H = H_{SF}$ red veličine veći za polje zarotirano pod malim kutem od lake osi nego za polje zarotirano pod jednako malim kutem od tvrde osi. To se može razumjeti ako pogledamo ovisnost θ_{min} opisanu Néelovom jednadžbom, a prikazanu na slici 2.11. Vidimo da za iznose polja na kojima su odstupanja zamjetna za polje u okolini smjera lake osi imamo veći odmak spinskih osi nego u okolini tvrde osi. To znači da je iznos inducirane magnetizacije okomite na smjer polja veći u kad je polje u blizini smjera lake osi što daje veći iznos momenta sile nego za polje odmaknuto za jednak kut od tvrde osi.

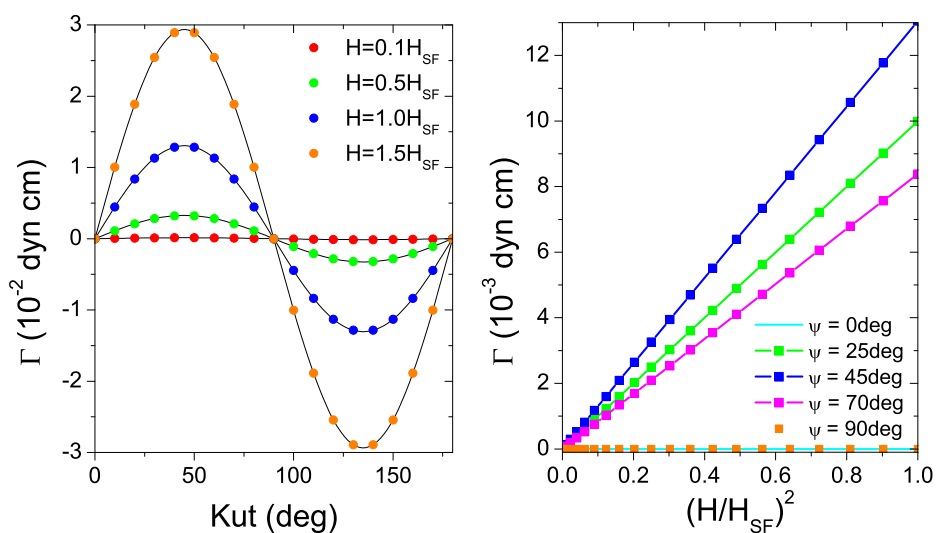
Kutnu ovisnost momenta sile te ovisnost o polju moguće je izračunati za bilo koju rav-



Slika 2.14 – Ovisnost momenta sile antiferomagneta o omjeru kvadrata vanjskog i kritičnog magnetskog polja za različite smjerove polja uključujući i smjer lake osi. Kutevi označavaju odstupanje od smjera lake osi (kut 0° odn. 180°). Dolje: Prikaz ovisnosti za polje u smjeru bliskom smjeru lake (lijevo) i tvrde (desno) osi.

ninu rotacije polja uvrštavanjem (2.42) i (2.43) u izraz za energiju te traženjem vrijednosti θ_{min} i ϕ_{min} koje minimiziraju energiju za zadani iznos i smjer polja H . Promotrit ćemo još specijalni slučaj rotacije polja u ravnini koja je okomita na smjer lake osi, neka je to ravnina xy . U tom slučaju kut $\psi = 90^\circ$ (kut koji polje zatvara s osi z), a mijenja se kut ξ . Neka je $\xi = 0^\circ$ smjer osi x sa susceptibilnosti $\chi_\perp$ u polju nula, a 90° smjer osi y sa susceptibilnosti χ_{im} . Da bismo imali odziv mora vrijediti $\chi_\perp \neq \chi_{im}$. Slika 2.15 prikazuje izračunati moment sile za antiferomagnet mase $m = 0.00128$ g, molarne mase $M_{mol} = 545$ g/mol, konstante anizotropije $K_1 = 5 \cdot 10^4$ erg te susceptibilnosti na niskim temperaturama $\chi_x = 2 \cdot 10^{-3}$ emu/mol, $\chi_y = 1.8 \cdot 10^{-3}$ emu/mol i $\chi_z = 2 \cdot 10^{-4}$ emu/mol u ravnini okomitoj na laku os. Moment sile ima paramagnetsko ponašanje u svim poljima, čak i u poljima većim od H_{SF} , što je i za očekivati u ovoj ravnini jer su spinske osi uvijek okomite na magnetsko polje te stoga nema spin flopa.

Fenomenološki opis uređenog stanja je jednostavan i daje uvid u simetriju prisutnu u uzorku. Na primjeru antiferomagnetski uređenog stanja pokazali smo da se u tom opisu može jednostavno objasniti fenomen spin flopa. Izračunali smo moment sile antiferomagneta za zadan iznos i smjer polja. Ovaj opis pogodan je i za magnetski uređene sustave koji imaju male anizotropije između više različitih smjerova određenih simetrijom zbog čega se javljaju reorijentacije spinskih osi u malim poljima ($H < 1$ T) kao npr. u sustavu s lakom ravninom. Sve što je potrebno je znati oblik energije anizotropije koji pak proizlazi iz kristalne simetrije koju sustav ima u uređenom stanju. Metoda mjerenja momenta sile stoga je pogodna za određivanje tipa i simetrije magnetski uređenog stanja, pogotovo antiferomagneta. Kod feromagneta situacija je kompliciranija zbog demagnetizacije i ovisnosti anizotropije o obliku uzorka (engl. *shape anisotropy*).



Slika 2.15 – Kutna ovisnost momenta sile antiferomagneta (lijevo) i ovisnost o kvadratu polja (desno) u ravnini okomitoj na laku os. Tvrdra os je na kutu 0° , a srednja na kutu 90° . Crne linije na slici lijevo predstavljaju prilagodbu na sinusoidalnu ovisnost momenta sile opisanu jednačbom (2.47).

Poglavlje 3

Eksperimentalne metode

3.1 Faradayeva metoda mjerenja magnetske susceptibilnosti

Iz iskustva znamo da magneti privlače željezne i druge magnetske predmete. Upravo na tom efektu zasniva se Faradayeva metoda mjerenja magnetske susceptibilnosti. Stavimo li uzorak volumena V i magnetizacije $\mathbf{M}$ u nehomogeno magnetsko polje $\mathbf{H}$ na uzorak će djelovati sila $\mathbf{F}$:

$$\mathbf{F} = V \nabla (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}) \quad (3.1)$$

Sila se javlja ukoliko postoji bilo gradijent magnetizacije u uzorku, bilo magnetskog polja. Ovdje je bitno je napomenuti da se u ovom radu kao i u većini radova o magnetizmu materijala koristi *cgs* sustav jedinica, a ne *SI* sustav te je sila u jednadžbi (3.1) izražena u jedinici dyn ($1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$).

Magnetizacija je definirana na slijedeći način (vidi npr. [Ashcroft i Mermin 76]):

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H} \quad (3.2)$$

gdje je $\mathcal{F}$ magnetski dio Helmholtzove slobodne energije, a H magnetsko polje. U *cgs* sustavu jedinica dimenzija magnetizacije M ista je kao i dimenzija magnetskog polja H i izražena je jedinicom *Oersted* (Oe). Jedinica energije u *cgs* sustavu je *erg*. Vrijedi: $1 \text{ erg} = \text{cm}^3 \text{ Oe}^2$.

Eksperimentalni postav obično je tako napravljen da magnet stvara homogeno magnetsko polje u jednom smjeru (npr. $\mathbf{H} = H\hat{\mathbf{x}}$) i gradijent tog polja u okomitom smjeru ($dH/dz \hat{\mathbf{z}}$), što je prikazano na slici 3.1. Polovi magneta imaju takvu geometriju da postoji volumen između polova u kojem vrijedi: $H \cdot dH/dz = \text{konst.}$. Taj volumen mora biti dosta veći od volumena uzorka čija susceptibilnost se mjeri. U konkretnom slučaju to je kugla promjera 1 cm unutar

koje je $H \cdot dH/dz$ zadan s apsolutnom točnošću do na 1%.

Općenito, magnetizacija se razvija u red neparnih potencija po polju H :

$$M = \chi_1 H + \chi_3 H^3 + \chi_5 H^5 + \dots \quad (3.3)$$

To proizlazi iz zahtjeva simetrije da slobodna energija $\mathcal{F}$ u jednadžbi (3.2) ne mijenja predznak kada polje mijenja predznak tj. da ima samo parne potencije u H . Za paramagnetske i dijamagnetske materijale doprinos magnetizaciji od viših članova zanemariv je u malim poljima pa se magnetizacija aproksimira samo prvim članom u jednadžbi (3.3) (tzv. linearni odziv):

$$M = \chi H \quad (3.4)$$

gdje je χ magnetska susceptibilnost koja se često naziva i volumna magnetska susceptibilnost (u ovom slučaju bezdimenzionalna veličina izražena u jedinicama emu/cm³, gdje emu formalno ima dimenziju volumena - cm³). Komponentu i sile (3.1) možemo pisati:

$$F_i = \frac{1}{2} V \sum_{j,k} \chi_{j,k} \frac{\partial}{\partial x_i} (H_j H_k) \quad (3.5)$$

gdje smo uvrstili izraz za magnetizaciju u linearnom odzivu, $M_i = \sum_j \chi_{i,j} H_j$, a indeksi i, j, k poprimaju vrijednosti x, y i z . Eksperimentalni postav obično je ostvaren kao na slici 3.1: magnetsko polje je u smjeru osi x , $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$, gradijent polja je u smjeru osi z , tako da u jednadžbi (3.5) ostane jedino slijedeći član:

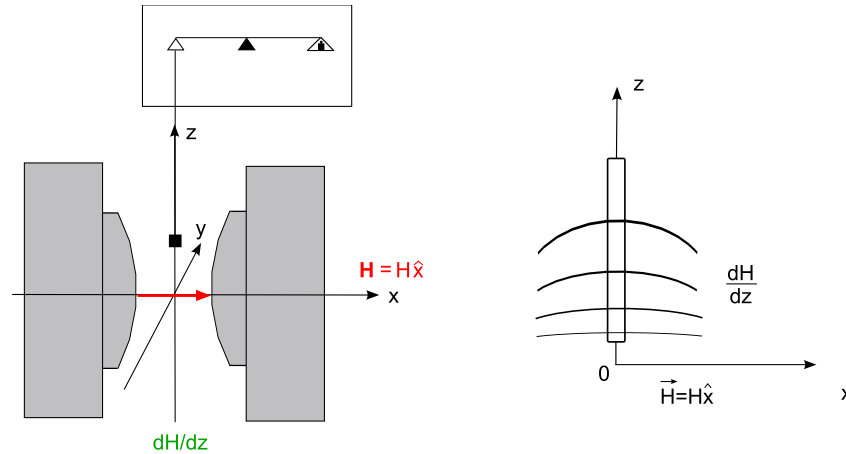
$$F_z = V \chi_{xx} H \frac{\partial H}{\partial z} \quad (3.6)$$

U jednadžbi (3.6) χ_{xx} je magnetska susceptibilnost u smjeru vanjskog polja $\mathbf{H}$. Predznak polja, tj. da li je polje u smjeru x ili $-x$, nije bitan jer se polje javlja u kvadratu, ali bitan je predznak gradijenta. Uzorak se montira kao na slici 3.1 a polovi magneta su takvi da se polje smanjuje kako se odmičemo od nultog položaja, dakle $\partial H / \partial z < 0$ pa jednadžbu (3.6) možemo pisati:

$$F_z = -V \chi_{xx} \left| H \frac{\partial H}{\partial z} \right| \quad (3.7)$$

Iz jednadžbe se vidi da je za uzorak paramagnetske susceptibilnosti, $\chi_{xx} > 0$, sila u smjeru $-z$ što znači da je sila takva da uvlači uzorak među polove magneta. Za dijamagnetsku susceptibilnost, $\chi_{xx} < 0$, što znači da je sila takva da uzorak izbacuje iz magnetskog polja.

Mjerenje magnetske susceptibilnosti Faradayevom metodom svodi se na mjerenje sile $\mathbf{F}$ u poznatom magnetskom polju s poznatim gradijentom polja. Da bismo izračunali susceptibil-

Faradayevi polovi: $H \cdot dH/dz = \text{konst.}$

Slika 3.1 – Shematski prikaz eksperimentalnih uvjeta za mjerenje magnetske susceptibilnosti. Magnetsko polje je u smjeru osi x ($\mathbf{H} = H\hat{x}$), a polovi su tako oblikovani da postoji gradijent polja u smjeru osi z ($dH/dz\hat{z}$). Između polova postoji relativno veliki volumen u kojem je gradijent polja velik, ali je umnožak $H \cdot dH/dz = \text{konst}$ i maksimalan. U tom volumenu se nalazi uzorak koji visi na niti obješenoj na jedan od krakova vage. Prikazana je ravnotežna konfiguracija: $H = 0$, težina uzorka je uravnotežena utegom.

nost iz izmjerene sile potrebno je poznavati volumen uzorka. No, često je nemoguće precizno izmjeriti volumen uzorka te se stoga obično mjeri sila po jedinici mase ili po molu. Umjesto magnetizacije dane jednačbom (3.2) definiramo:

$$M_m = -\frac{1}{m} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H} \quad (3.8)$$

gdje je m masa uzorka. Veza ovako definirane magnetizacije i magnetizacije (3.2) je: $M = \rho M_m$ gdje je ρ gustoća uzorka. Jedinica magnetizacije je Oe što možemo pisati emuOe/cm³, pa je tada jedinica za M_m u cgs sustavu emuOe/g. Jednačba za silu postaje:

$$F = m M_m \frac{dH}{dz} \quad (3.9)$$

Sila po jedinici mase (što je dyn/g u cgs sustavu) dana je s:

$$\frac{F}{m} = M_m \frac{dH}{dz} \quad (3.10)$$

Definira se masena susceptibilnost:

$$\chi_m = \frac{M_m}{H} \quad (3.11)$$

pa vrijedi:

$$\frac{F}{m} = \chi_m H \frac{dH}{dz} \quad (3.12)$$

gdje je jedinica masene susceptibilnosti u cgs sustavu cm^3/g ili emu/g . Najčešće se susceptibilnost izražava u jedinicama emu/mol za koju vrijedi jednažba:

$$\frac{F}{m} M_{mol} = \chi_{mol} H \frac{dH}{dz} \quad (3.13)$$

gdje je M_{mol} molarna masa uzorka, a χ_{mol} molarna susceptibilnost koju ćemo nadalje označavati jednostavno s χ .

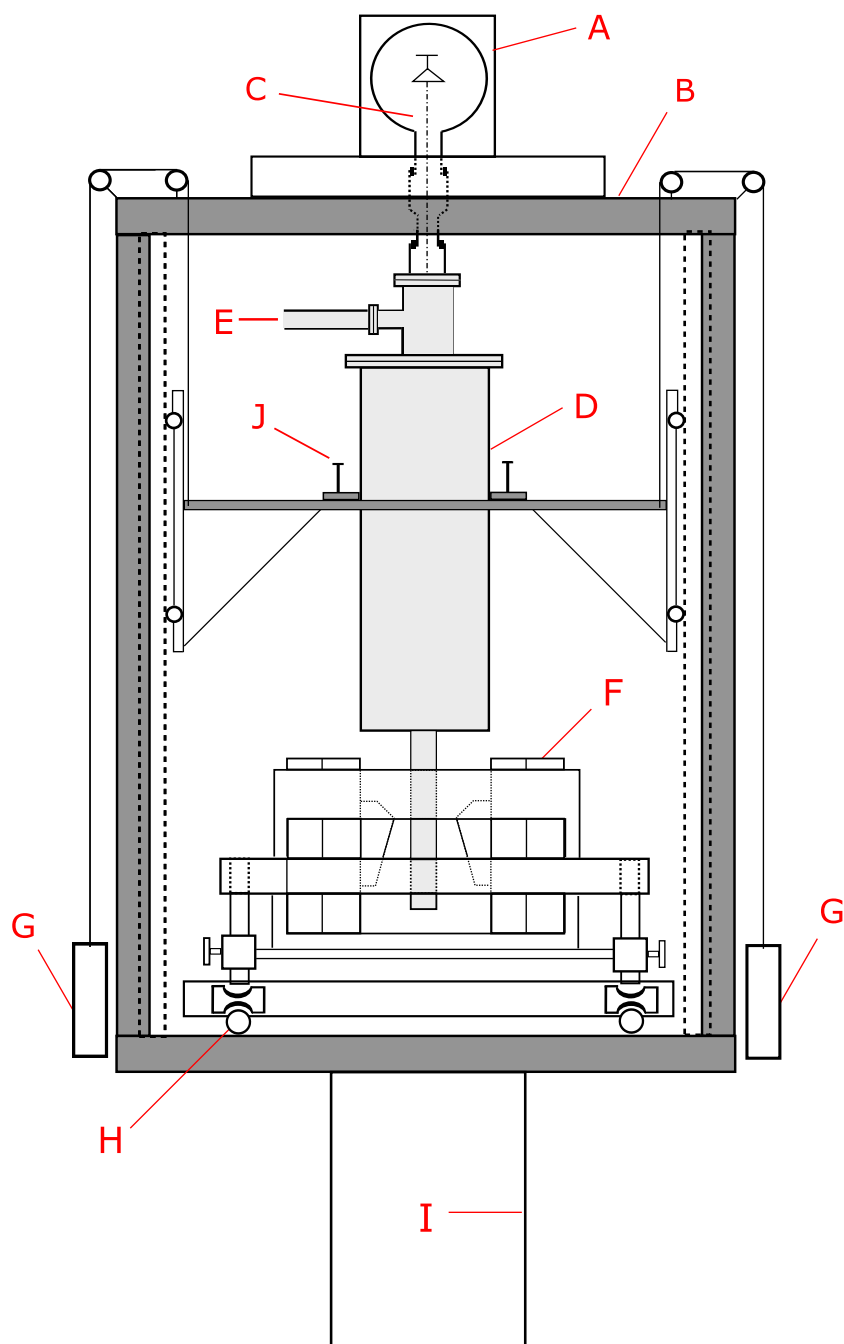
Sila se mjeri uz pomoć precizne elektro-vage visoke osjetljivosti i to tako da se prvo izmjeri sila u polju nula (što je obično tarirana težina uzorka), a zatim prividna težina uzorka u konačnom magnetskom polju. Razlika tih dviju sila jest tražena sila F . Mjerena molarna susceptibilnost dana je izrazom:

$$\chi = \frac{F M_{mol}}{m H dH/dz} \quad (3.14)$$

3.1.1 Eksperimentalni postav za mjerenje magnetske susceptibilnosti Faradayevom metodom

Eksperimentalni postav za mjerenje magnetske susceptibilnosti kojim su dobiveni rezultati prikazani u ovom radu te kalibracija istog detaljno su opisani u [Miljak i Cooper 75]. Mjerni postav onako kako izgleda danas prikazan je na slici 3.2 i ne razlikuje se bitno od postava opisanog u [Miljak i Cooper 75]. Za mjerenje sile (3.7) koristi se elektro-vaga velike osjetljivosti (Cahn model RG 2050). Apsolutna tvornička osjetljivost vage je $0.1 \mu\text{g}$, no zbog mehaničkog šuma ta osjetljivost danas je svedena na $\lesssim 1 \mu\text{g}$. Elektromagnet Alpha Scientific Inc. model 9500 ima precizno oblikovane polove koji daju gradijent magnetskog polja koji zadovoljava uvjet $H dH/dz = \text{konst.}$ Profil magnetskog polja tj. $H dH/dz$ između polova magneta određen je mjerenjem sile na uzorku poznate susceptibilnosti (mali cilindrični uzorak paladija), a iznos polja u ovisnosti o struji izmjeren je Hallovom probom [Miljak i Cooper 75]. Kao izvor struje za magnet koristi se *Walker Scientific Power Supply* koje daje maksimalnu struju od 30 A za koju se postiže maksimalno magnetsko polje od 9 kOe.

Eksperimentalni postav smješten je u podrumu zgrade i montiran na teški čelični okvir (B na slici 3.2). Na vrhu okvira montirano je čelično postolje koje nosi vagu. Vaga se nalazi u staklenom zvonu koje ima dva otvora, jedan prema pumpi i drugi kroz koji visi kvarcna nit na koju je obješen uzorak. Nit ulazi u kalorimetar koji se pak nalazi unutar metalnog dewara koji je pri dnu posebno oblikovan da može stati među polove elektromagneta. Magnet se na-



Slika 3.2 – Shematski prikaz aparature za mjerenje susceptibilnosti Faradayevom metodom. A - vaga, B - čelični okvir, C - nit na koju je obješen uzorak, D - dewar, E - pumpanje, F - elektromagnet, G - utezi, H - tračnice, I - šupljina za spuštanje dewara prilikom promjene uzoraka, J - vijci za centriranje dewara.

lazi na postolju koje je montirano na tračnice. Tračnice služe za odmicanje magneta prilikom promjene uzorka jer je tada potrebno spustiti cijeli dewar s kalorimetrom. Dewar leži na horizontalnom čeličnom nasaču te se može dizati i spuštati uz pomoć sustava kolotura i uteza (G

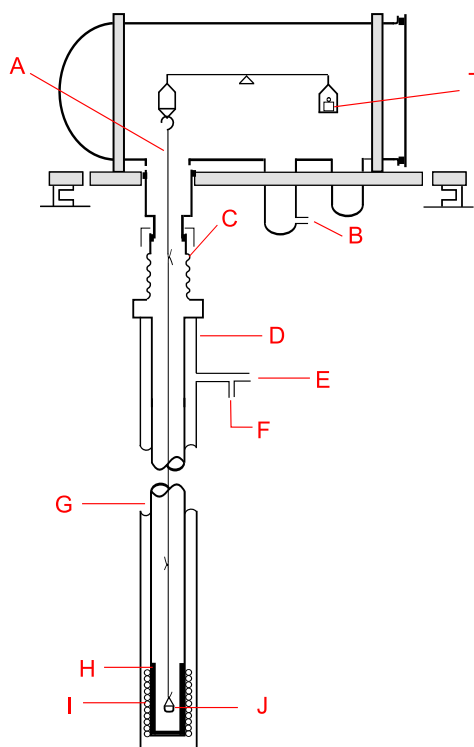
na slici 3.2). Za to je iskopana rupa ispod dewara (I na slici 3.2). Za dewar je bitno da stoji strogo vertikalno, a kako se s vremenom njegova pozicija zna malo mijenjati, položaj dewara moguće je centrirati vijcima J na slici 3.2.

Građa dewara nešto je kompliciranija nego što je uobičajeno. Osim prostora za tekući dušik dewar ima dva prostora za tekući helij između kojih je vakuum. Vanjski helijev prostor u koji se nalijeva helij povezan je s unutrašnjim helijevim prostorom preko kapilare, a protok helija iz vanjskog u unutrašnji prostor kontrolira se igličastim ventilom. U unutrašnji helijev prostor smješten je kalorimetar.

Srce mjernog uređaja je elektro-vaga velike osjetljivosti na čiji jedan krak je obješena nit od vrlo čistog kvarca, što je prikazano na slici 3.3. Nit (A na slici 3.3) se sastoji od tri dijela, a svaki na krajevima ima kuke preko kojih su niti međusobno spojene. Gornja nit obješena je na jedan krak vage, a na donju nit vješa se kvarcni lončić ili kvarcne kukice s uzorkom (J). Čitav prostor vezan je s unutrašnjim prostorom vage i može se ispumpavati kroz otvor na vagi (B). Ovo je bitan zahtjev na eksperimentalne uvjete da se iz prostora uzorka izbaci kisik koji bi na niskim temperaturama davao velik paramagnetski doprinos koji nije moguće reproducibilno kontrolirati. Otvor na vagi kroz koji prolazi nit spojen je s cijevi kalorimetra vakuumskim spojem preko fleksibilne cijevi od nehrđajućeg čelika (C). Kalorimetar s cijevi u koju ulazi nit uronjen je u cijev međuprostora (D) koja služi za bolju temperaturnu kontrolu. Cijev se može ispumpati kroz otvor (E) i tako izolirati prostor uzorka od okoline ili se u nju može staviti plinoviti helij kroz ulaz (F) i tako dovesti prostor uzorka u kontakt s helijevom kupelji. Ta cijev uronjena je u unutrašnji helijev dewar u koji se helij kontrolirano ulijeva preko kapilarne cijevi. Dno cijevi u koju ulazi nit je od bakra (H) oko kojeg su namotane žice grijača (I) i termočlanak.

S mjernim postavom prikazanim na slici 3.2 moguće je mjeriti temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti od 2 K do 330 K. Temperatura od 4.2 K postiže se dolijevanjem tekućeg helija u unutrašnji dewar, a do 2 K moguće je ohladiti uzorak pumpanjem para helija. Više o temperaturnoj kalibraciji može se pročitati u [Miljak i Cooper 75]. Temperatura se mjeri termočlankom čija je jedna žica od kromela, a druga od zlata s 0.07% željeza. Da bi se uzorak mogao ohladiti (ili ugrijati) potrebno je da prostor uzorka bude u dobrom kontaktu s okolinom. To je ostvareno dodavanjem plinovitog helija u prostor uzorka i prostor između helijeve kupke i prostora uzorka. Prostor uzorka spojen je s unutrašnjosti vage koja je na sobnoj temperaturi. Kad je uzorak na temperaturama puno nižim od sobne postoji veliki temperaturni gradijent zbog kojeg na nit djeluje termomolekularna sila, TMS, koja može biti uzrokom nestabilnosti pri mjerenju sile. Empirijski je određeno da tlak helijevog plina na 4.2 K u unutrašnjosti vage ne smije biti veći 0.02 torr da bi se minimizirao utjecaj TMS-e.

U odjeljku 3.1 je napomenuto da uzorak mora stajati između polova magneta gdje vrijedi



Slika 3.3 – Vaga i nit (nosač uzorka). A - kvarcna nit (nosač uzorka) obješena na jedan krak vage, B - otvor za ispušćavanje prostora uzorka, C - fleksibilna cijev od nehrđajućeg čelika, D - vanjska cijev za helijev plin izmjene, E - ispušćavanje izolacionog prostora kalorimetra, F - ulaz za helijev plin, G - prostor uzorka, H - bakreni kalorimetar, I - grijač namotan na bakreni kalorimetar i termočlanak, J - kvarcni lončić s uzorkom, T - utezi za tariranje mase obješene na A. Crtež nije u mjerilu.

$H dH/dz = \text{konst.}$ Stoga je vrlo bitno da nit i lončić što manje mijenjaju svoje dimenzije s promjenom temperature. Upravo zato je kvarc jedan od najpovoljnijih materijala za izradu nosača uzorka za ovu metodu jer mu se volumen praktički temperaturno ne mijenja. Velika čistoća kvarca osigurava da je njegov doprinos magnetskoj susceptibilnosti minimalan, neovisan o jakosti polja i praktički temperaturno neovisan. Ipak, mjerene susceptibilnosti korigiraju se za izmjerene vrijednosti doprinosa kvarcnih lončića.

Mjerenje mase tj. težine svodi se na mjerenje napona. Vaga mjeri masu po principu nultiranja tj. uz pomoć servo uređaja koji vagu stalno održava u stanju dinamičke ravnoteže. Vaga je spojena s elektroničkom kutijom koja služi za kontrolu osjetljivosti i daje napon koji je proporcionalan mjerenoj sili. Za kalibraciju se koristi uteg poznate mase od $765 \mu\text{g}$ čemu odgovara sila od $\approx 38500 \mu\text{V}$. Osjetljivost vage iznosi $\lesssim 1 \mu\text{g} \approx 50 \mu\text{V}$. Za uzorak mase $m \approx 10\text{mg}$ i molarne mase $M_{\text{mol}} = 500\text{g/mol}$ u maksimalnom polju od 9kOe moguće je mjeriti promjene susceptibilnosti od $\delta(\chi_m) \approx 10^{-9} \text{emu/g}$ odn. $\delta(\chi_{\text{mol}}) \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{emu/mol}$. Prije svakog mjerenja uobičajeno se izvrši kalibracija. Kad se uzorak objesi na nit koja visi

na jednom kraku vage njegova masa se tarira i ta vrijednost se uzima kao referentna vrijednost (sila u polju nula). Prilikom mjerenja temperaturne ovisnosti susceptibilnosti za svaku točku se mora ponovo izmjeriti referentna vrijednost jer se ona mijenja u ovisnosti o temperaturi i tlaku u prostoru uzorka. Napon koji daje elektronička kutija vage mjeri se multimetrom Keithley DMM 2700 sa skener karticom 7006 koja ima 20 nezavisnih kanala za mjerenje. Isti multimetar koristi se za mjerenje napona termočlanka (kromel - zlato sa 0.07% željeza). Skener kartica multimetra ima i dva nezavisna izvora napona do $\pm 10\text{V}$. Jedan od naponskih izvora koristi se za kontrolu izvora struje za magnet, a drugi za kontrolu izvora struje za grijač, Kepco PAT-21. Multimetar ima GPIB sučelje koje je spojeno s kompjuterom preko Keithley IEEE-488 PCI kartice. Mjerenje je kompjuterski kontrolirano programom napisanim u programskom jeziku VB.NET.

3.2 Mjerenje magnetskog momenta sile i magnetske anizotropije

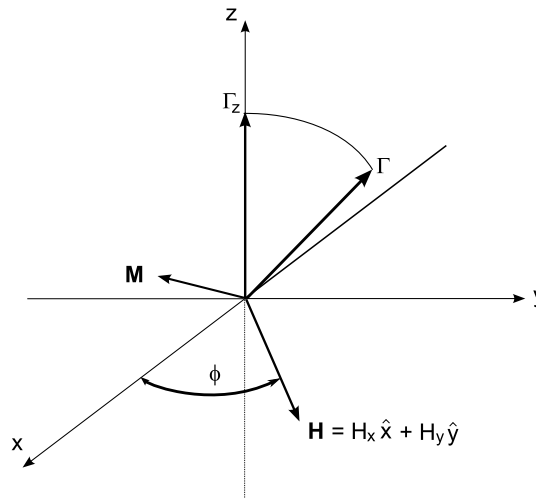
Princip mjerenja magnetskog momenta sile zasniva se na jednadžbi:

$$\mathbf{\Gamma} = V \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (3.15)$$

gdje je $\mathbf{\Gamma}$ magnetski moment sile, V je volumen uzorka, $\mathbf{M}$ magnetizacija u uzorku, a $\mathbf{H}$ vanjsko magnetsko polje. Uzorak se objesi na nit poznate torzione konstante D_t . Kad se uzorak stavi u magnetsko polje na njega djeluje moment sile ukoliko se u uzorku inducira ili postoji spontana magnetizacija koja nije paralelna magnetskom polju. Zbog djelovanja momenta sile doći će do torzijske deformacije niti na kojoj visi uzorak budući da je drugi kraj niti učvršćen. Nit će se usukati za kut ϕ pri čemu vrijedi $\Gamma_{nit} = D_t \phi = \Gamma$ tj. momenti sile su uravnoteženi i uzorak s niti miruje. Dakle, poznavanjem konstante niti D_t i mjerenjem kuta ϕ mjeri se magnetski moment sile Γ , jednadžba (3.15). Geometrija eksperimenta prikazana je na slici 3.4. Pri mjerenju se magnetsko polje rotira u ravnini, neka je to ravnina xy na slici 3.4. Uzorak visi na niti koja je paralelna smjeru z te se stoga mjeri samo z komponenta magnetskog momenta sile (tj. komponenta okomita na ravninu rotacije polja).

Princip mjerenja magnetskog momenta sile vrlo je jednostavan, a zasniva se na mjerenju momenta sile Γ koji je potreban da se kvarcna nit torzione konstante D_t na koju je obješen uzorak u magnetskom polju zarotira za mali kut ϕ :

$$\Gamma = D_t \phi \quad (3.16)$$

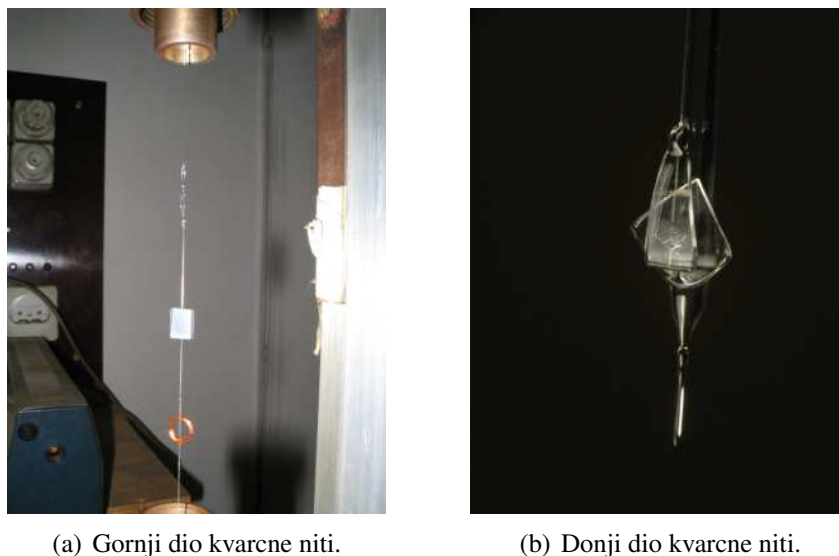


Slika 3.4 – Princip mjerenja magnetskog momenta sile u magnetskom polju koje rotira u ravnni $x - y$. Mjeri se samo z komponenta momenta sile.

Za paramagnetske uzorke s malom magnetskom anizotropijom moment sile je vrlo mali te je stoga potrebno imati nit vrlo male torzione konstante da bi kutevi otklona bili u području koje se može detektirati. Također, utjecaji nečistoća moraju biti što manji. Ono što izdvaja aparaturu korištenu za izradu ovog rada upravo je nit tj. nosač uzorka. Nit je načinjena od kvarca vrlo velike čistoće kakav se koristi kao nosač uzoraka u mjerenjima elektronske paramagnetske rezonancije. Radni dio niti (onaj koji se torziono deformira) dužine je ≈ 2.5 cm i puno je tanji od ostatka niti. Na slici 3.5 prikazana je kvarcna nit s detaljima. Na gornjem dijelu niti ispod stanjenog dijela nalazi se zrcalo o koje se odbija laserska zraka. Ispod zrcala je mala bakrena zavojnica koja se pri mjerenju nalazi u konstantnom magnetskom polju i služi za gušenje brzih oscilacija koje predstavljaju šum. Utjecaj mjernog polja na bakrenu zavojnicu je zanemariv. Na donji kraj niti zavarene su dvije kvarcne pločice koje se mogu razmaknuti dovoljno da između njih stane uzorak. Na zrcalo dolazi laserska zraka koja se reflektira pod pravim kutem kad je moment sile jednak nuli. Za konačni moment sile nit se donji dio niti sa zrcalom se zakrene za kut ϕ u odnosu na tanku nit pa se zraka reflektira pod kutem različitim od 90° . Reflektirana zraka pada na fotočeliju montiranu na klizač plotera koji se može pomicati tako da prati zraku. Mjerenjem kuta otklona uz poznatu torzionu konstantu mjeri se moment sile. To je shematski prikazano na slici 3.6. Fotočelija se nalazi na udaljenosti $L = 170$ cm od zrcala, pa se mjeri otklon klizača od nultog položaja, x , a kut ϕ se izračuna iz:

$$\text{tg}(2\phi) = x/L. \quad (3.17)$$

Maksimalni kut otklona koji se može mjeriti je $2\phi = 12.5 \text{ cm}/170 \text{ cm} \approx 4.2^\circ$, odn. $\phi = 2.1^\circ$. Pri konstantnoj temperaturi i u konstantnom magnetskom polju mjeri se kutna ovisnost mag-

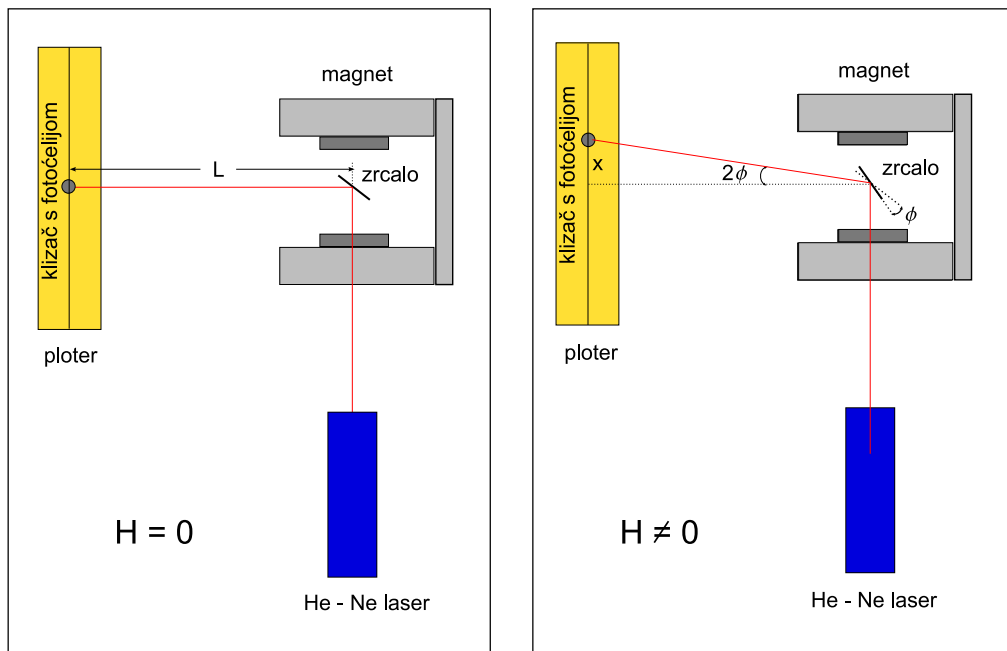


Slika 3.5 – Kvarcna nit - nosač uzorka za mjerenje magnetskog momenta sile. Dio niti puno tanji od ostatka je radni dio niti - onaj koji se torziono deformira. Na gornjem dijelu niti nalazi se zrcalo i bakrena zavojnica. Na donjem dijelu niti su dvije kvarcne pločice između kojih je montiran uzorak.

netskog momenta sile tako da se magnet rotira oko uzorka. Kutna rezolucija goniometra je $\pm 0.1^\circ - \pm 0.2^\circ$.

Shematski prikaz eksperimentalnog postava za mjerenje magnetskog momenta sile dan je na slici 3.7. Na slici 3.6 ploter, laser i centar zrcala smješteni su u ravnini koja je oko 1 m iznad centra polova magneta. Zraka iz He-Ne lasera (A) prolazi kroz stakalce (B) reflektira se na zrcalu (C) i izlazi van kroz drugo stakalce (B). Nit s uzorkom (D) ulazi u cijev kalorimetra (J) koja je načinjena od nehrđajućeg čelika s donjim krajem od bakra (K). Na bakreni dio cijevi namotana je žica grijača, a u blizini je GE lakom zalijepljen jedan kraj termočlanka. Drugi kraj termočlanka uronjen je u mješavinu vode i leda koja je pri temperaturi od 0°C . Jedna žica termočlanka je od kromela, a druga od zlata s 0.07% željeza. Cijev kalorimetra ulazi u drugu cijev od nehrđajućeg čelika (I) koja odvaja prostor uzorka od helijeve kupke. Sve skupa je uronjeno u dewar koji ima prostor za tekući dušik (G) i za tekući helij (H) koji su vakuumski odvojeni jedan od drugog i od okoline. Vakuum (F) od $\approx 10^{-4}$ mbar se postiže uz pomoć sustava rotacione i difuzione pumpe Edwards¹. Tlak se mjeri *pirani* i *penning* odn. *cold cathode* vakuummetrima. Radi ostvarivanja toplinskog kontakta između uzorka i okoline u prostor uzorka (cijev J) i međuprostor (cijev I) stavlja se helijev plin. Elektromagnet (L) se nalazi na postolju koje može rotirati, što se ostvaruje uz pomoć motora (M). Kut koji čini

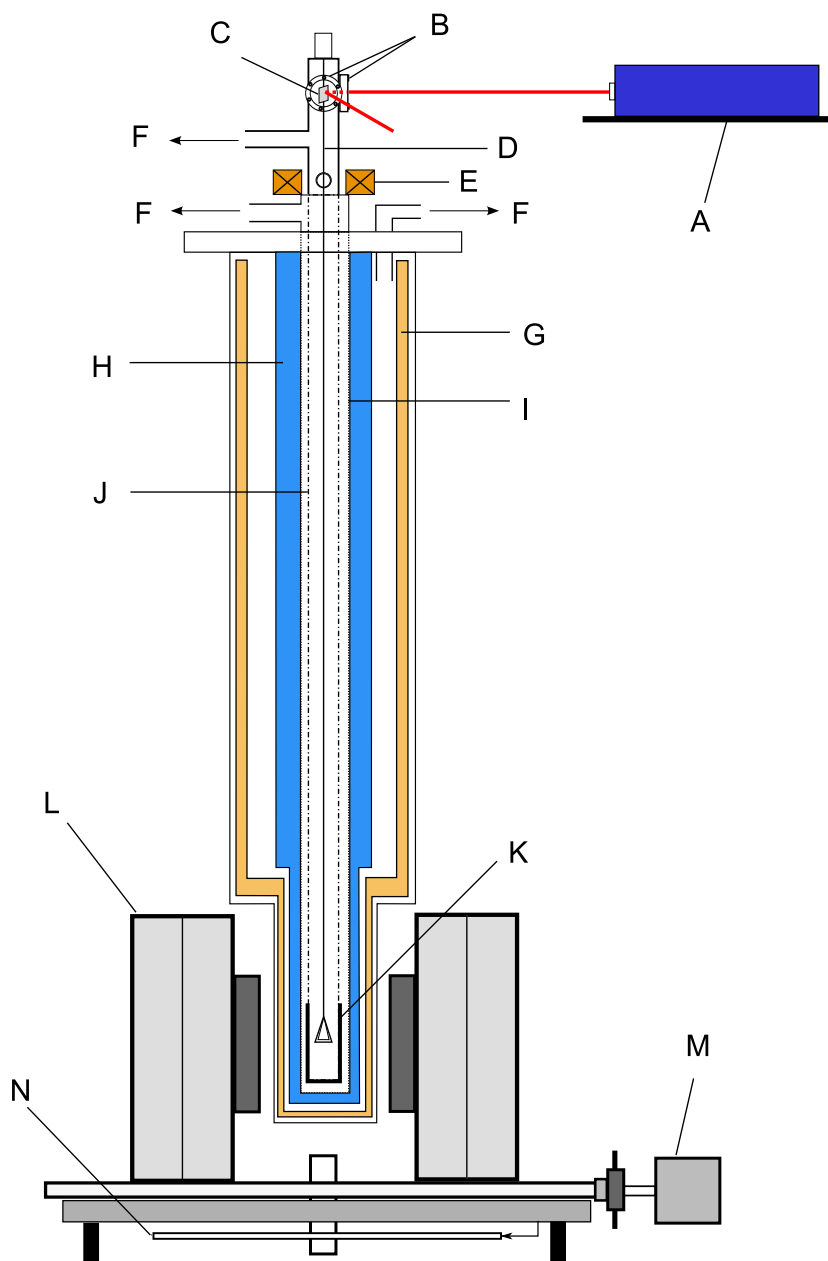
¹Nedavno je pumpa zamijenjena Pfeifferovim *Economy pumping station* sustavom za pumpanje visokog vakuuma koji se sastoji od dijafragmatske pumpe i turbomolekularne pumpe.



Slika 3.6 – Shematski prikaz mjerenja magnetskog momenta sile. Kad je $H = 0$ (lijevo) magnetski moment je nula i zraka se reflektira na zrcalo pod pravim kutem te pada na fotočeliju montiranu na klizač plotera. U polju $H \neq 0$ (desno) moment sile je općenito $\neq 0$ pa se zrcalo zakreće za kut ϕ zbog čega se zraka reflektira za kut 2ϕ . Klizač traži novi položaj zrake u kojem je napon na fotočeliji maksimalan te se na taj način mjeri kut ϕ .

magnetsko polje s obzirom na početni položaj magneta mjeri se goniometrom (N).

Za mjerenje magnetskog momenta sile gornjim postavom koriste se sljedeći instrumenti. HP ploter ima višestruku namjenu. Osim što se može odrediti i kontrolirati položaj klizača koji nosi fotočeliju, ploter ima i dva kanala za mjerenje napona. Na jednom kanalu mjeri se (pojačan) napon fotodiode. Istovremeno se očitava trenutni položaj klizača te se u ovisnosti o naponu na fotodiodi klizač šalje za određeni pomak bilo ulijevo ili udesno. Naizmjeničnim očitavanjem napona na fotodiodi i pomicanjem klizača moguće je postići da klizač prati laserski snop i tako mjeri pomak u odnosu na nulti položaj tj. kut ϕ iz jednadžbe (3.17). Kut ϕ ploter mjeri u ploterskim jedinicama (p.j.). 11000 p.j. (koliko ih ploter ima) odgovara 25 cm. Moment sile izražen preko ploterskih jedinica p je $\Gamma = C \cdot 0.0025 \cdot p$ (potrebno je uočiti da je konstanta C izražena u jedinicama dyn jer je $0.0025 \cdot p$ izraženo u cm). Pri mjerenju su korištene dvije kvarcne niti, gruba čija konstanta C je iznosila $C_{gruba} = 0.0033$ dyn i fina, $C_{fina} = 0.00001$ dyn. Torzione konstante D_t iz jednadžbe (3.16) pripadnih niti iznose: $D_t(gruba) = 1.13$ dyn cm/rad i $D_t(fina) = 3.42 \cdot 10^{-3}$ dyn cm/rad. Rezolucija pri mjerenju iznosi oko 10 p.j. zbog mehaničkog šuma a to je 10^{-4} dyn cm za grubu nit i 10^{-7} dyn cm za finu nit. Maksimalni moment sile koji se može izmjeriti grubom niti iznosi ≈ 0.045 dyn cm, a za finu nit ≈ 0.000125 dyn cm. To znači da se za uzorak mase $m = 10$ mg i molarne mase



Slika 3.7 – Shematski prikaz eksperimentalnog postava za mjerenje magnetskog momenta sile. A - He-Ne laser, B - stakalca kroz koja laserski snop ulazi i izlazi, C - zrcalo, D - kvarcna nit, E - zavojnica namotana na željeznu jezgru s malom zavojnicom na niti čini 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.

$M_{mol} = 500 \text{ emu/mol}$ u magnetskom polju od 8 kOe može se mjeriti promjena anizotropije magnetske susceptibilnosti od $\delta(\Delta\chi) \approx 10^{-7} \text{ emu/mol}$, odn. $\delta(\Delta\chi) \approx 10^{-10} \text{ emu/mol}$.

Na drugom kanalu plotera mjeri se pad napona na otpornoj žici goniometra kroz koju

se pušta struja od 20mA iz izvora struje Keithley 220. Kalibracijom je određena ovisnost mjerenih napona o kutu koji polje čini u odnosu na početni položaj magneta. Taj početni položaj je proizvoljan, no bitno je znati koliki je kut između početnog položaja i nekog fiksnog smjera s kojim možemo uspoređivati orijentaciju uzorka. Budući da je uzorak montiran između kvarcnih pločica koje su paralelne sa zrcalom, za fiksni smjer se uzima okomica na te pločice. Kut koji mjeri goniometar kada je magnetsko polje okomito na pločice određen je mjerenjem kutne ovisnosti momenta sile za uzorak CuGeO_3 koji se može montirati tako da ima jednu kristalnu (magnetsku) os okomitu na pločice pa je na tom kutu moment sile jednak nuli. Svaki put kad se promijeni pozicija magneta potrebno je ponovo odrediti taj kut.

Napon termočlanka se mjeri Keithley multimetrom DMM 2700 sa skener karticom 7006 koja ima 20 nezavisnih kanala za mjerenje i dva nezavisna naponska izvora do 10000mV. Za mjerenje napona termočlanka koristi se samo jedan kanal. Jedan naponski izvor služi za kontrolu izvora struje za magnet (Walker Scientific) koji daje struju do maksimalno 30A. Helmholtzove zavojnice elektromagneta za tu struju daju magnetsko polje od 8.4kOe. Noviji model izvora struje daje nešto manju maksimalnu struju te maksimalno magnetsko polje koje se može postići iznosi 8.15kOe. Drugi naponski izvor multimetra DMM 2700 služi za kontrolu izvora struje za grijač, Kepco PAT-21. Instrumenti imaju GPIB sučelje i spojeni su sa PC kompjuterom preko Keithley IEEE-488 kartice. Motor kojim se rotira magnet kontrolira se preko kompjuterskog paralelnog ulaza. Program kojim se vrši mjerenje je napisan u programskom jeziku VB.NET.

Poglavlje 4

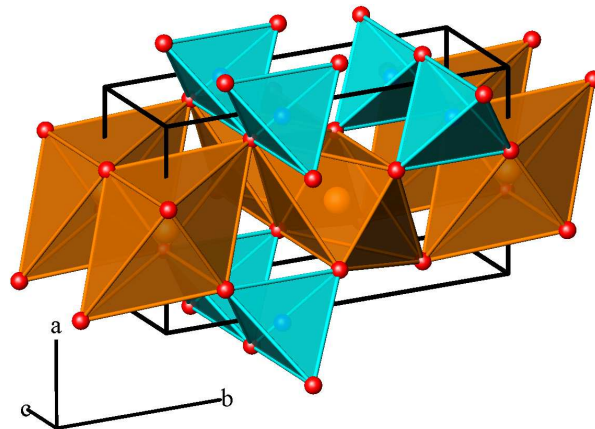
Niskodimenzionalni magneti s $3d^9$ spinom $S=1/2$ - CuGeO_3 i CuSb_2O_6

4.1 CuGeO_3

Niskodimenzionalni spoj CuGeO_3 je privukao pozornost kao prvi anorganski spin-Peierls (SP) sustav [Hase i sur. 93b]. Za razliku od organskih jednodimenzionalnih magnetskih spojeva, ovaj materijal ima dosta jaku međulančanu interakciju. Mogućnost kontroliranog dodavanja nečistoća u ovaj materijal dovela je do proučavanja utjecaja defekata na osnovno stanje jednodimenzionalnih sustava sa spinskim procjepom zbog čega je CuGeO_3 i danas iznimno zanimljiv.

4.1.1 Kristalna struktura i magnetizam CuGeO_3

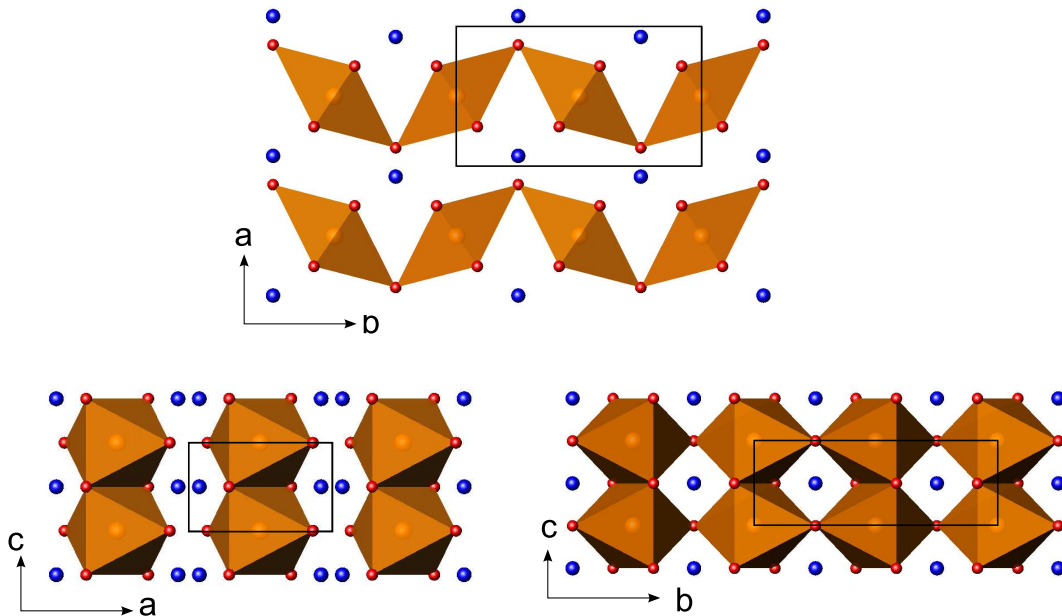
CuGeO_3 na sobnoj temperaturi kristalizira u ortorompskoj strukturi s parametrima jedinične ćelije $a = 4.801\text{\AA}$, $b = 8.469\text{\AA}$ i $c = 2.943\text{\AA}$ [Völlenkle i sur. 67]. Struktura pripada prostornoj grupi $Pbmm$. Kristalna struktura je prikazana na slikama 4.1 i 4.2. Atomi germanija okruženi su s četiri atoma kisika tvoreći gotovo pravilan GeO_4 tetraedar (plavi tetraedri na slici 4.1). Atomi bakra Cu^{2+} okruženi su sa šest atoma kisika koji tvore nepravilan oktaedar (tablica 4.1). Četiri najbliža atoma kisika u oktaedru, O2, udaljeni su od atoma bakra $1.94\text{\AA}$ i tvore baznu ravninu, a dva apikalna atoma kisika, O1, udaljeni su $2.76\text{\AA}$ i nagnuti u odnosu na baznu ravninu. Atomi kisika iz bazne ravnine, O2, ne tvore kvadrat, već pravokutnik oko centralnog atoma bakra, tablica 4.1. Kao što se vidi na slikama 4.1 i 4.2, postoje dvije orijentacije CuO_6 oktaedara. Kristalografski su obje orijentacije ekvivalentne tj. opisane parametrima danim u tablici 4.1. Međutim, dvije orijentacije oktaedara nisu magnetski ekvivalentne jer su oktaedri drukčije zarotirani u odnosu na kristalografske osi. Ispod temperature SP prijelaza,



Slika 4.1 – Kristalna struktura CuGeO_3 na temperaturi iznad spin-Peierls prijelaza. Narančastom bojom su prikazani CuO_6 oktaedri, a plavom GeO_4 tetraedri. Crvene kuglice predstavljaju atome kisika, plave atome germanija, a narančaste atome bakra. Crni pravokutnik označava jediničnu ćeliju.

T_{SP} , dolazi do promjene simetrije kristalne rešetke [Hirota i sur. 94], [Braden i sur. 96]. Simetrija kristalne strukture pri $T < T_{SP}$ opisana je prostornom grupom $Bbcm$, a parametri a i c jedinične ćelije su se udvostručili jer je došlo do strukturne dimerizacije - ispod T_{SP} postoje dvije različite udaljenosti među atomima bakra na lancu duž osi c (slika 4.3). Pri SP prijelazu dolazi i do deformacije CuO_6 oktaedara. Atomi kisika O2 iz bazne ravnine više nisu ekvivalentni, već se dijele na O2a koji su dalje od centralnog bakra i O2b koji su bliže (vidi tablicu 4.1) pri čemu su također promijenjeni Cu - O - Cu kutevi superizmjene što je prikazano na slici 4.3.

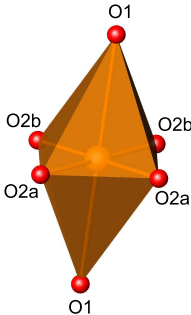
Magnetske interakcije između bakrenih spinova $S = 1/2$ u CuGeO_3 ostvaruju se preko Cu - O - Cu superizmjene. Susjedni atomi bakra duž osi c udaljeni su $2.94\text{\AA}$. CuO_6 oktaedri duž osi c dijele po dva O2 atoma kisika i tako tvore spinske lance (vidi sliku 4.3). Kut Cu - O2 - Cu iznosi 99.0° pri sobnoj temperaturi. Svi atomi bakra na lancu u PM stanju su jednako udaljeni i imaju identičan put superizmjene Cu - O2 - Cu što znači da je spinski lanac u PM stanju regularan. Duž osi b bakri su udaljeni $4.23\text{\AA}$, a CuO_6 oktaedri dijele po jedan apikalni kisik, O1. Kut Cu - O1 - Cu iznosi 100.3° . Prema Goodenough - Kanamori - Anderson (GKA) pravilima [Goodenough 55, Kanamori 59, Anderson 63] iznos i predznak energije superizmjene ovisi o udaljenosti magnetskih iona M i o kutu koji M čini s ligandima L , $\angle(M-L-M)$: za kuteve $> 90^\circ$ superizmjena je AFM, a za kuteve $< 90^\circ$ FM. Udaljenost među ionima Cu^{2+} u CuGeO_3 je puno manja duž osi c nego b , a kutevi Cu - O - Cu su podjednaki iznosa, pa se prema GKA pravilima očekuje da superizmjena duž spinova na lancu duž osi c bude jača od superizmjene među lancima duž osi b . U kristalografskom smjeru a ne postoji Cu - O - Cu put superizmjene. Stoga se iz razmatranja kristalne strukture mag-



Slika 4.2 – Spinski lanci u CuGeO₃ na temperaturi iznad spin-Peierls prijelaza. Crni pravokutnik označava jediničnu ćeliju. Narančasti oktaedri predstavljaju CuO₆ oktaedre u središtu kojih se nalazi atom bakra, a crvene sfere u vrhovima oktaedara predstavljaju atome kisika. Plave sfere predstavljaju atome germanija, GeO₄ tetraedri nisu prikazani radi jasnoće.

netska rešetka CuGeO₃ za $T > T_{SP}$ može opisati kao jednodimenzionalna s relativno slabom međulančanom interakcijom. Nishi i suradnici su iz neelastičnih neutronske mjerenja za intralančanu energiju izmjene dobili iznos $J_c \approx 10.4 \text{ meV}$ (120 K), a za međulančane $J_b \approx 0.1 J_c$ i $J_a \approx -0.01 J_c$. Energija spinskog procjepa iznosi $\Delta(T = 0) = 2.1 \text{ meV}$ (24 K) [Nishi i sur. 94]. Odnos međulančane i intralančane energije je $J_b/J_c = 0.1$ što znači da CuGeO₃ nije idealan jednodimenzionalan sustav.

Magnetska susceptibilnost CuGeO₃ na visokim temperaturama ($T < 300 \text{ K}$) je paramagnetska sa širokim maksimumom pri $T_{max} \approx 60 \text{ K}$ što je karakteristično za niskodimenzionalne magnetske sustave. Susceptibilnosti mjerene s poljem duž kristalografskih osi a , b i c anizotropne su sa vrijednostima tipičnim za g faktor bakrenog spina $S = 1/2$ u oktaedarskom kristalnom polju. Pri $T_{SP} = 14.25 \text{ K}$ susceptibilnost ima kink koji predstavlja fazni prijelaz u spin-Peierls stanje, a ispod te temperature se naglo smanjuje te zatim potpuno iščezava u sva tri kristalografska smjera, što je tipično za sustave sa spinskim procjepom. Temperatura prijelaza T_{SP} ovisi o magnetskom polju na isti način kao u organskim materijalima sa SP prijelazom [Hase i sur. 93b]. Iz toga su Hase i sur. i zaključili da se radi o SP prijelazu i bez strukturalnih mjerenja koja bi pokazala dimerizaciju. Međutim, SP prijelaz je tipičan za spinske lance, a magnetska susceptibilnost CuGeO₃ na visokim temperaturama ne slijedi temperaturnu ovisnost koju imaju spinski lanci čiji je magnetizam opisan 1D Heisenbergovim hamiltonijanom

CuO ₆ oktaedar	Udaljenosti (Å)		Kutevi (°)	
	ST	SP	ST	SP
	Cu-O1	2.7549	2.7300	O1-Cu-O2 86.3 93.7
				O1-Cu-O2a 86.2 93.7
				O1-Cu-O2b 85.7 94.5
	Cu-O2	1.9326		O2-Cu-O2 81.0
	Cu-O2a		1.9351	99.0
	Cu-O2b		1.9322	O2a-Cu-O2a 80.4
				O2b-Cu-O2b 81.2
				O2a-Cu-O2b 99.2

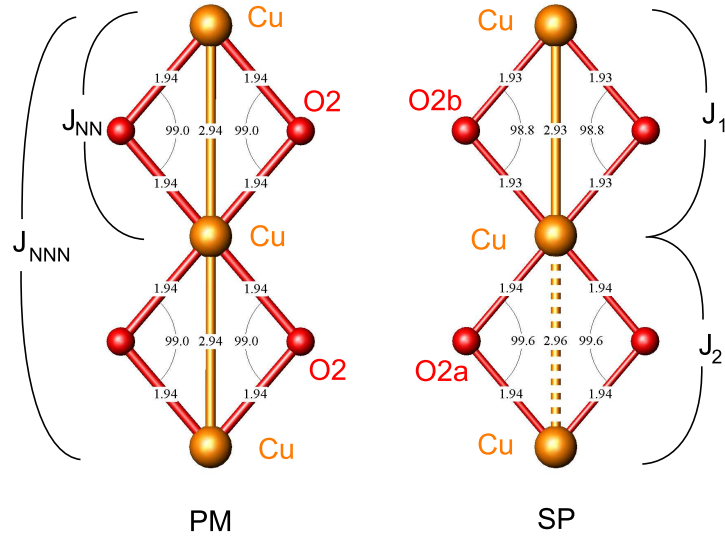
Tablica 4.1 – CuO₆ oktaedar u CuGeO₃. Kisici iz bazne ravnine O2 pri sobnoj temperaturi (ST) pri temperaturi ispod spin-Peierls (SP) prijelaza postaju O2a i O2b. Podaci su uzeti iz [Braden i sur. 96].

(1.1) [Bonner i Fisher 64, Johnston i sur. 00]. Stoga je bilo nužno pokazati da postoji i strukturna promjena pri $T = T_{SP}$ koja prati magnetski prijelaz. [Hirota i sur. 94] su mjerenjima neutronske difrakcije na monokristalu opazili satelitske refleksije koje su posljedica dimerizacije te odredili simetriju kristalne rešetke u SP fazi (prostorna grupa $Bbcm$). Dimerizacija rešetke potvrđena je i mjerenjima difrakcije x - zraka i neutronske raspršenjem [Pouget i sur. 94, Braden i sur. 96].

Iz visokotemperaturne strukture CuO₄ pravokutnika koji tvore lance dijeleći stranice (slika 4.3) vidi se da je moguć i put superizmjene Cu - O - O - Cu. Stoga je, bar u prvoj aproksimaciji, magnetizam CuGeO₃ u PM stanju moguće opisati tzv. *nearest neighbour - next nearest neighbour* (nn-*nnn*) hamiltonijanom, tj. *modelom interakcije spina s prvim i drugim susjedom na lancu*:

$$\mathcal{H} = J \sum_{i=1}^N (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \alpha^{nnn} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \quad (4.1)$$

gdje je J izotropna energija superizmjene, a parametar α^{nnn} opisuje jakost interakcije spina s drugim susjedom u odnosu na interakciju s prvim susjedom, $\alpha^{nnn} = J_{2. \text{ susjed}} / J_{1. \text{ susjed}}$. Za $\alpha^{nnn} = 0$ gornji hamiltonijan postaje Heisenbergov hamiltonijan (1.1). Za $\alpha^{nnn} > 0$ interakcija spinova na lancu je frustrirana. Slika 4.3 prikazuje put superizmjene na lancu u PM i SP stanju. Veza parametara J_{nn} i J_{nnn} na slici s parametrima J i α^{nnn} u hamiltonijanu (4.1) je $J_{nn} = J$, a $J_{nnn} = \alpha_{nnn} J$. [Okamoto i Nomura 92] su pokazali da postoji kritična vrijednost parametra $\alpha_c^{nnn} \approx 0.24$ iznad koje sustav opisan hamiltonijanom (4.1) ima spinski procjep kao posljedicu frustracije i to bez strukturne dimerizacije. Nekoliko grupa autora je numeričkim

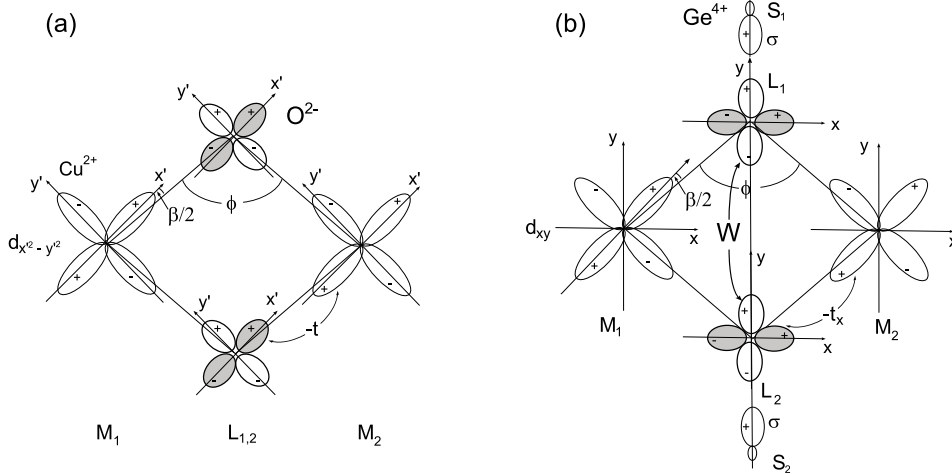


Slika 4.3 – Put superizmjene između spinova na lancu u CuGeO₃ u PM (lijevo) i SP (desno) fazi. J_{NN} i J_{NNN} su energije izmjene u nn - nnn modelu, jednačba (4.1), a J_1 i $J_2 = \gamma J_1$ u modelu alternirajućeg lanca (4.5).

metodama izračunalo magnetsku susceptibilnost modela (4.1) s konačnim spinskim lancima. Vrijednosti parametara J i α^{nnn} koji daju krivulje koje se najbolje slažu s mjerenom susceptibilnosti su $J = 150$ K, a $\alpha^{nnn} = 0.24$ [Castilla i sur. 95], $J = 160$ K, a $\alpha^{nnn} = 0.36$ [Riera i Dobry 95] i $J = 160$ K, a $\alpha^{nnn} = 0.354$ [Fabricius i sur. 98].

Mikroskopska slika superizmjene među spinovima u CuGeO₃ nije jednostavna čak niti za interakciju prvih susjeda na lancu, što su pokazali Geertsma i Khomskii računom svih doprinosa superizmjeni između dva spina na lancu u CuGeO₃ [Geertsma i Khomskii 96]. Pokazalo se da kut Cu - O - Cu od 99° nije dovoljan da bi ukupna superizmjena bila AFM ukoliko su kisikove orbitale p_x i p_y ekvivalentne, što je prikazano na slici 4.4 (a). Utjecaj iona Ge⁴⁺ sa strane lanca razbija degeneraciju u energiji tih dviju orbitala i također dovodi do jake hibridizacije orbitale p_y sa σ orbitalama u Ge⁴⁺ (sp^3 orbitale), a i do $p-p$ hibridizacije kisikovih p_y orbitala $W = \langle p_y(L_1) | H | p_y(L_2) \rangle$, što je prikazano na slici 4.4 (b). Ukupna energija superizmjene između dva spina na lancu u ovom opisu iznosi $J = 11.6$ meV (135 K) i antiferomagnetska je. Taj iznos je blizak onome koji su dobili [Nishi i sur. 94] iz neelastičnih neutronske mjerenja, $J_c = 10.4$ meV.

Hamiltonijani (1.1) i (4.1) sadrže izotropnu energiju superizmjene J . Superizmjena između dva Cu²⁺ spina $S = 1/2$ obično je dobro opisana izotropnim Heisenbergovim hamiltonijanom danim jednačbom (1.1). Međutim, eksperiment pokazuje da je energija izmjene u CuGeO₃ anizotropna. U neelastičnim neutronske mjerenjima Lorenza i sur. osim akustičke pronađena je i optička grana [Lorenzo i sur. 99]. Prema autorima, to je dokaz anizotropije superizmjene jer za čisto izotropni hamiltonijan optičkog magnona ne bi trebalo



Slika 4.4 – Superizmjena u M-L-M klasteru ($Cu-O-Cu$ u $CuGeO_3$) sa i bez pozitivnih iona sa strane [Geertsma i Khomskii 96]. a) Klaster od dva magnetska iona M i dva liganda L . β je kut odstupanja od 90° . $M_1-L_1-M_2$ kut je $\phi = \pi/2 + \beta$. Prikazane su $d_{x^2-y^2}$ orbitale iona M i $p_{x'}$ i $p_{y'}$ orbitale liganda L . Element matrice transfera između ligandne orbitale p i magnetske d orbitale je t . b) Isti klaster, ali sa pozitivnim ionima S_1 i S_2 sa strane Ge^{4+} u $CuGeO_3$ koje daju σ orbitale. Koordinatni sustav xy je zarotiran za 45° u odnosu na $x'y'$ pa su magnetske orbitale d_{xy} . t_x je transfer integral između d_{xy} i p_x , a W je transfer integral između dviju p_y orbitala na ligandima L_1 i L_2 .

biti. Najopćenitiji oblik spinskog hamiltonijana $\mathcal{H}$ koji opisuje interakciju izmjene između dva spina na različitim mjestima u rešetci koji su u singletnom orbitalnom stanju sa spinskim operatorom S_1 i S_2 jest [Moriya 60a, Moriya 60b, Whangbo i sur. 03a]:

$$\mathcal{H} = J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \vec{\mathbf{D}} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) + \mathbf{S}_1 \cdot \Gamma \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4.2)$$

gdje su:

$$\mathcal{H}_{iso} = J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4.3a)$$

$$\mathcal{H}_{anti} = \vec{\mathbf{D}} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (4.3b)$$

$$\mathcal{H}_{aniso} = \mathbf{S}_1 \cdot \Gamma \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4.3c)$$

izotropna (4.3a), antisimetrična (4.3b) i anizotropna simetrična (4.3c) komponenta hamiltonijana. Ovaj oblik hamiltonijana dobije se kad se spin - orbit interakcija tretira kao perturbacija [Moriya 60a, Moriya 60b]. Hamiltonijan (4.3b) predstavlja Dzyaloshinskii - Moriya interakciju koja se javlja samo kad su zadovoljeni određeni uvjeti simetrije između dva susjedna spina [Moriya 60a]. Anizotropna simetrična izmjena posljedica je spin-orbit interakcije i cijepanja energetske nivoa u kristalnom polju (engl. *zero field splitting*) [Whangbo i sur. 03a]. Ako između dva magnetska iona postoji centar inverzije DM interakcije između tih iona neće

biti [Moriya 60a]. U CuGeO₃ centar inverzije između Cu²⁺ iona postoji i u PM i u SP fazi te DM interakcije nema. [Lorenzo i sur. 99] stoga zaključuju da je anizotropija hamiltonijana u CuGeO₃ simetrična tj. da dolazi od spin orbit interakcije. Eksperimentalno širenje EPR linije te njenu kutnu ovisnost [Eremina i sur. 93] su objasnili utjecajem simetrične anizotropne izmjene između dva susjedna spina na lancu koju su sveli na oblik:

$$\mathcal{H}_{i,j} = J_{xx} S_i^x S_j^x + J_{yy} S_i^y S_j^y + J_{zz} S_i^z S_j^z \quad (4.4)$$

gdje je $J_{xx} + J_{yy} + J_{zz} = 0$. Osim intralančane anizotropne izmjene pokazali su da i međulančana izmjena ima podjednak doprinos. Anizotropija energije izmjene određena iz eksperimentalnih širina linija iznosi $J_{xx}/J_{zz} = -0.63 \pm 0.02$, a dominantni međulančani doprinos procijenjen je na $J_{ic} = (0.64 \pm 0.02)J_{zz}$ [Eremina i sur. 93].

Pri temperaturi $T = T_{SP}$ dolazi do strukturne dimerizacije bakrenih atoma na lancu popraćene dodatnom deformacijom CuO₆ oktaedara [Hirota i sur. 94, Braden i sur. 96]. Najveće promjene rešetke pri T_{SP} se dešavaju u osi b , što je pokazano mjerenjima termalne ekspanzije [Winkelmann i sur. 95]. Strukturna dimerizacija daje dva različita J -ta na lancu te u SP fazi sustav se može u najjednostavnijem slučaju opisati hamiltonijanom:

$$\mathcal{H} = J \sum_{i=1}^N (\mathbf{S}_{2i} \cdot \mathbf{S}_{2i-1} + \gamma \mathbf{S}_{2i} \cdot \mathbf{S}_{2i+1}) \quad (4.5)$$

gdje je J energija superizmjene spina s lijevom susjedom na lancu, a γJ s desnim susjedom, N broj spinova na lancu, a $0 \leq \gamma \leq 1$. Uočavamo da $J > 0$ za AFM interakciju među spinovima, a $J < 0$ za FM interakciju u Hamiltonijanu (4.5). Ovdje se ograničavamo na AFM interakciju, dakle $J > 0$. $\gamma = 0$ predstavlja sustav magnetskih dimera, a $\gamma = 1$ regularan lanac opisan Heisenbergovim hamiltonijanom (1.1). Vrijednosti između tih dviju krajnosti predstavljaju tzv. *alternirajući lanac* čije osnovno stanje također ima spinski procjep te susceptibilnost ide u nulu kad $T \rightarrow 0$, što je slučaj u CuGeO₃ pri $T \leq T_{SP}$. Buleavskii je u Hartree-Fockovoj aproksimaciji našao poluanalitički izraz za niskotemperaturnu susceptibilnost sustava opisanog hamiltonijanom (4.5) [Bulaevskii 69]:

$$\chi(\gamma, T) = N_A g^2 \mu_B^2 \frac{a(\gamma)}{T} \exp \frac{-J\Delta(\gamma)}{T} \quad (4.6)$$

gdje je parametre $a(\gamma)$ i $\Delta(\gamma)$ izračunao za $\gamma = 0 - 0.9$. Te vrijednosti su tabelirane u [Bulaevskii 69]. [Hase i sur. 93b] su iz prilagodbe na niskotemperaturnu susceptibilnost dobili vrijednost $J = 103 \text{ K}$ i $\gamma = 0.71$. Vrijednost parametra γ na $T = 0$ procijenjena je i iz rezultata neelastičnog neutronskeg raspršenja i iznosi $\gamma = 0.78$ [Nishi i sur. 94].

U PM stanju anizotropija susceptibilnosti u CuGeO₃ najvećim je dijelom posljedica anizo-

	g_a	g_b	g_c
PM faza (86 K)	2.150	2.259	2.063
SP faza (4.2 K)	2.135	2.277	2.030

Tablica 4.2 – Elektronski g-faktori u CuGeO_3 u smjeru kristalografskih osi u PM fazi i SP fazi [Yamamoto i sur. 97].

tropije g faktora bakrenog spina $S = 1/2$. Temperaturna ovisnost g-faktora u CuGeO_3 izmjerena je u širokom području frekvencija (područje od 90 GHz pa do 370 GHz) što je omogućilo i praćenje g faktora u spin-Peierls fazi [Yamamoto i sur. 97]. Pri temperaturama iznad T_{SP} g faktori g_a , g_b i g_c ne ovise o temperaturi i vrijedi $g_b > g_a > g_c$. Ispod T_{SP} dolazi do značajne temperaturne promjene g faktora: g_b raste kako se temperatura snižava, g_c se smanjuje, a g_a slabo smanjuje sa sniženjem temperature. Također je primijećeno da iznos g-faktora ovisi o frekvenciji. Tablica 4.2 prikazuje g-faktore mjerene za polje u smjeru kristalografskih osi i to u PM i SP fazi. I u spin-Peierls fazi vrijedi odnos $g_b > g_a > g_c$, ali anizotropija g-faktora raste kako se temperatura snižava.

Utjecaj defekata i "nečistoća" na niskodimenzionalne sustave i sustave sa spinskim procjepom jedan je od vrlo zanimljivih problema u fizici čvrstog stanja, a zbog mogućnosti kontroliranog dodavanja nečistoća u CuGeO_3 upravo je ovaj materijal postao jedan od eksperimentalno i teorijski najistraživanijih takvih sustava. [Hase i sur. 93a] su objavili mjerenja magnetske susceptibilnosti na polikristalnim uzorcima $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ s različitim koncentracijama x nemagnetskog Zn. Pokazalo se da već i vrlo male koncentracije Zn jako smanjuju temperaturu spin-Peierls prijelaza. Za koncentracije $0.02 \leq x \leq 0.08$ se javlja prijelaz u AFM uređeno stanje, što su pokazala mjerenja susceptibilnosti [Hase i sur. 93a] i specifične topline [Oseroff i sur. 95]. Ova pojava se u literaturi obično naziva *order by disorder*. [Renard i sur. 95] su mjerenjima magnetske susceptibilnosti i NMR-a pokazali da se isto događa u monokristalima $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$, ali supstitucija germanija silicijem tri put efikasnije uništava SP fazu. Uređeno AFM stanje javlja se za koncentracije $x \geq 0.005$ s lakom osi duž osi c . Mjerenja elastičnog i neelastičnog neutronske raspršenja na $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$ ($x=0.007$) pokazala su da ispod T_{SP} koegzistiraju i antiferomagnetske fluktuacije bez procjepa i magnetske fluktuacije s procjepom koje dolaze od dimerizirane faze [Sasago i sur. 96]. Sustav se uređuje dugodosežno antiferomagnetski pri $T_N < T_{SP}$, no i u uređenom AFM stanju još uvijek postoje magnetske fluktuacije koje dolaze od dimera. U CuGeO_3 dopiranom nečistoćama postoji *separacija dimerizirane i AFM faze* koje koegzistiraju. Neutronska mjerenja na $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ su pokazala da koegzistencija dviju faza postoji i u tom sustavu [Hase i sur. 96, Sasago i sur. 96]. Mjerenja magnetske susceptibilnosti na uzorcima $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ s vrlo niskim koncentracijama Zn ($x < 5 \cdot 10^{-3}$) ukazuju na to da ne postoji kritična vrijednost x za koju se

pojavljuje dugodosežno AFM uređenje [Manabe i sur. 98]. Slika 4.5 prikazuje $T - x$ fazne dijagrame za Cu_{1-x}Zn_xGeO₃ u području koncentracija $0.02 \leq x \leq 0.08$ (4.5(a)) i za $x < 5 \cdot 10^{-3}$ (4.5(b)). Umetak slike 4.5(a) prikazuje magnetsku susceptibilnost Cu_{1-x}Zn_xGeO₃ s $x = 0.04$. Ispod T_N najveći pad ima χ_c što znači da je laka antiferomagnetska os u smjeru kristalografske osi c .

Fazni dijagram $T - y$ za CuGe_{1-y}Si_yO₃ su izmjerili [Grenier i sur. 98a]. Dopiranje CuGeO₃ silicijem puno lakše uništava dimerizaciju. Isti autori izmjerili su fazne dijagrame za Cu_{1-x}M_xGeO₃ (M = Zn, Mg ili Ni) i CuGe_{1-y}Si_yO₃ koji ukazuju na univerzalno ponašanje uzoraka u kojima dopant mijenja bakreni spin na lancu. Za Si dopirani CuGeO₃ s koncentracijom y vrijedi skaliranje $x \approx 3y$ u odnosu na koncentraciju x nečistoća koje se smještaju na lancu [Grenier i sur. 98b]. Univerzalni fazni dijagram je prikazan na slici 4.5(c). U uzorcima dopiranim Mg postoje dvije vrste uređenih faza, D-AF u kojoj koegzistiraju dimerizirana i antiferomagnetski uređena faza, i U-AF koja je uniformna antiferomagnetska faza i koja se javlja samo pri većim koncentracijama nečistoća [Masuda i sur. 00]. Dvije faze postoje i u Cu_{1-x}Zn_xGeO₃ za određena područja koncentracija [Masuda i sur. 00].

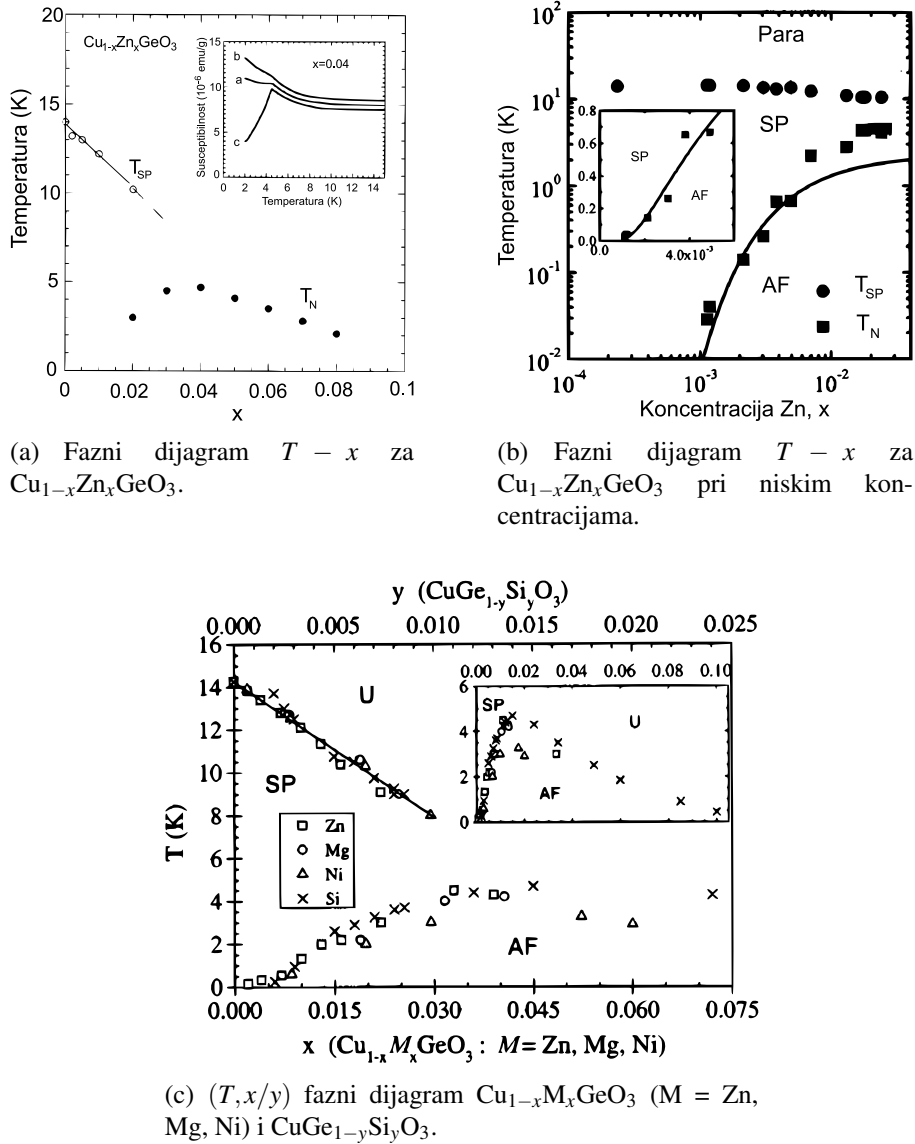
Nekoliko teorijskih istraživanja pokazalo je da postoji mogućnost koegzistencije dugodosežnog AFM uređenja i dimerizacije u jednodimenzionalnim sustavima s defektima [Fukuyama i sur. 96, Mostovoy i sur. 98]. ESR mjerenja na Cu_{1-x}Mg_xGeO₃ pokazuju da iznad T_N postoje antiferomagnetski klasteri sa cik-cak (engl. *staggered*) magnetizacijom koja je karakteristika AFM uređenog stanja [Glazkov i sur. 02]. Dugodosežno uređenje nastupa kad dođe do perkolacije takvih klastera, no i ispod T_N postoje izolirani klasteri. Primjena magnetskog polja smanjuje udio antiferomagnetske faze u uzorku [Glazkov i sur. 05].

4.1.2 Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile CuGeO₃

Nominalno čisti uzorci CuGeO₃ su sintetizirani *floating zone* metodom [Revcolevschi i sur. 99]. Sintetizirali su ih Guy Dhalenne i Alexandre Revcolevschi s Université de Paris Sud u Orsayu u Francuskoj.

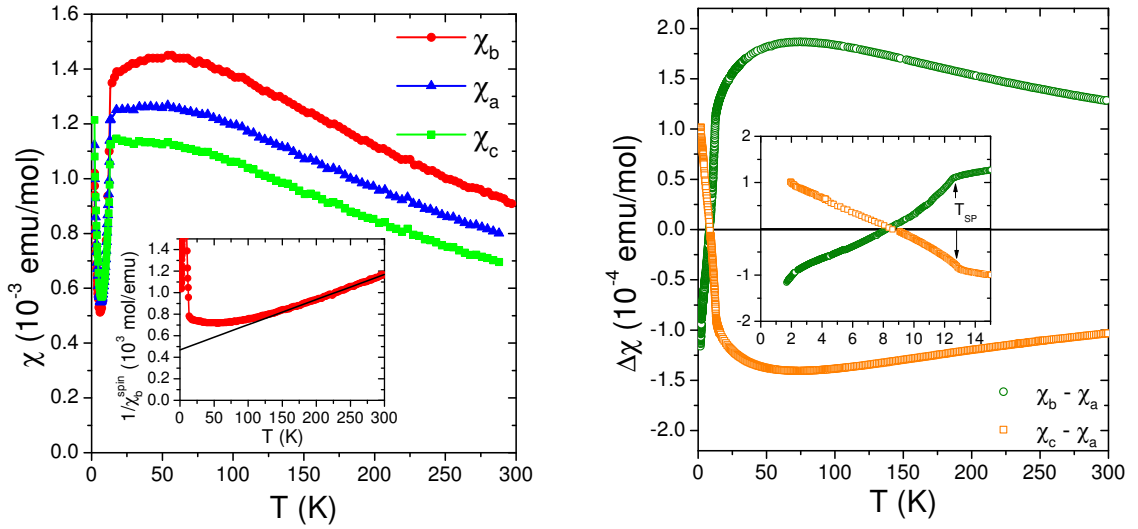
Slika 4.6(a) prikazuje dc magnetsku susceptibilnost CuGeO₃ mjerenu pri temperaturama od 2 K - 300 K. Magnetska susceptibilnost χ_b izmjerena je Faradayevom metodom u polju od 9 kOe. Uzorak je pri mjerenju bio montiran na beztorzionu kvarcnu nit. χ_a i χ_c izračunate su iz mjerenih anizotropija magnetske susceptibilnosti $\Delta\chi_{ba}$ i $\Delta\chi_{ca}$ koje su prikazane na slici 4.6(b). Magnetizacija ima linearnu ovisnost o magnetskom polju u čitavom temperaturnom području do najvećeg dostupnog polja od 9 kOe.

Temperaturna ovisnost χ_b slijedi Curie-Weisssov (CW) zakon pri visokim temperaturama s



Slika 4.5 – Fazni dijagram $T - x$ za $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$. (a) Slika je uzeta iz [Sasago i sur. 96]. Umetak: temperaturna ovisnost χ_a , χ_b i χ_c za $x = 0.04$. (b) T_{SP} i T_N u ovisnosti o koncentraciji Zn x u log-log plotu. Umetak prikazuje uvećano područje niskih koncentracija u linearnom plotu. Slika je uzeta iz [Manabe i sur. 98]. (c) $(T, x/y)$ fazni dijagram $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{GeO}_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$) i $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$, uz skaliranje $y = 3x$ [Grenier i sur. 98b]. Linija predstavlja jednadžbu $T_{SP}(x) = T_{SP}(0) [1 - 15x]$. Umetak predstavlja neskaliрани dijagram za $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$.

Curiejevom konstantom $C = (0.47 \pm 0.01) \text{ emuK/mol}$ i CW temperaturom $\Theta = (-222 \pm 8) \text{ K}$. Prilagodba je rađena na spinsku susceptibilnost koja je dobivena tako da je od mjerene χ_b oduzet ukupni dijamagnetski doprinos svih iona $\chi_{dia} = -0.54 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$ i Van Vleckov paramagnetski doprinos bakrenog iona za koji je uzeta vrijednost dobivena NMR mjerenjima $\chi_b^{VV} = 1.09 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$ [Itoh i sur. 96]. CW plot susceptibilnosti prikazan je u umetku



(a) Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti.

(b) Temperaturna ovisnost anizotropije susceptibilnosti.

Slika 4.6 – Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti i anizotropije u CuGeO₃. (a) Magnetska susceptibilnost duž tri kristalografske osi. Umetak prikazuje prilagodbu χ_b na CW zakon. (b) Temperaturna ovisnost anizotropija susceptibilnosti u CuGeO₃ mjerena u polju $H = 4\text{ kOe}$. $\Delta\chi_{ba} = \chi_b - \chi_a$ i $\Delta\chi_{ca} = \chi_c - \chi_a$. Umetak prikazuje isto, ali u temperaturnom području ispod 15 K.

slike 4.6(a). Iz Curiejeve konstante dobivena je vrijednost za g faktor $g_b = (2.25 \pm 0.03)$, što je u dobrom slaganju s ESR vrijednostima danim u tablici 4.1. Susceptibilnost odstupa od CW zakona već pri $\approx 180\text{ K}$ i kako se temperatura snižava sve sporije raste. Pri $T_{max} \approx 55\text{ K}$ susceptibilnost ima maksimum, a pri $T_{SP} \approx 13\text{ K}$ ima kink iza kojeg slijedi nagli pad susceptibilnosti s padom temperature zbog prijelaza u spin-Peierls stanje. Ova vrijednost temperature prijelaza je manja od vrijednosti za čisti CuGeO₃ koja iznosi $T_{SP} = 14.25\text{ K}$. Iz toga se može zaključiti da uzorak ima defekata, a to potvrđuje i niskotemperaturni porast susceptibilnosti Curiejevog tipa. Magnetske susceptibilnosti χ_a i χ_c imaju maksimume pomaknute u temperaturi u odnosu na χ_b . U čistom CuGeO₃ to nije slučaj i iz mjerenja anizotropije susceptibilnosti vidjet ćemo da je razlog tome doprinos nečistoća.

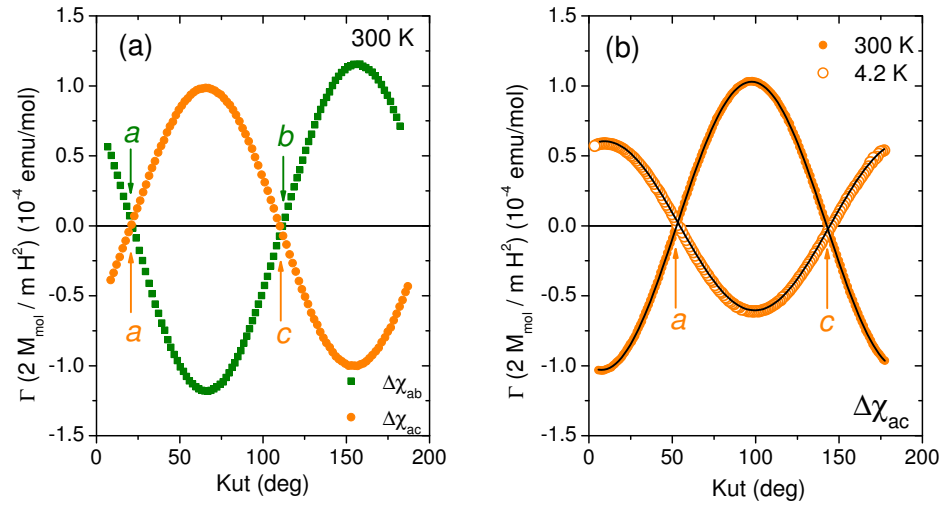
Kutna ovisnost magnetskog momenta sile Γ prikazana je na slici 4.7. Za linearni odziv smo u poglavlju 2.1 pokazali da za mjereni moment sile vrijedi:

$$\Gamma = \frac{m}{2M_{mol}} \Delta\chi H^2 \sin(2\phi - 2\phi_0) \quad (4.7)$$

gdje je m masa uzorka, M_{mol} molarna masa, $\Delta\chi$ anizotropija susceptibilnosti u ravnini mjerenja, H magnetsko polje, a ϕ kut goniometra. ϕ_0 je fazni pomak koji mjerena krivulja ima u

odnosu na nulu goniometra i ujedno kut pri kojem se nalazi jedna od magnetskih osi ili njena projekcija. Kao što se vidi sa slike, mjerene krivulje su dobro opisane jednađžbom (4.7) i pri sobnoj temperaturi u PM stanju i pri 4.2 K u SP stanju, što potvrđuje linearni odziv inducirane magnetizacije u oba stanja. Krivulje na slici su pomnožene s faktorom $2M_{mol}/(mH^2)$ tako da amplitude sinusoida predstavljaju anizotropiju susceptibilnosti $\Delta\chi$. Sa slika 4.6(b) i 4.7(a) se vidi da je $\Delta\chi_{ba} > \Delta\chi_{ac}$. To je u skladu s iznosima g faktora danim u tablici 4.2 za koje vrijedi $g_b^2 - g_a^2 > g_a^2 - g_c^2$. U CuGeO_3 su kristalografske osi ujedno i makroskopske magnetske osi. Sa slika 4.6(b) i 4.7(a) proizlazi da u PM stanju vrijedi $\chi_b > \chi_a > \chi_c$, što je u skladu s anizotropijom g faktora $g_b > g_a > g_c$ i rezultatima susceptibilnosti drugih autora [Hase i sur. 93b, Itoh i sur. 96]. Slika 4.7(b) prikazuje mjereni moment sile u ravnini ac pri sobnoj temperaturi i pri $T = 4.2$ K. Sinusoide u PM i SP stanju su suprotne u fazi. Isto vrijedi i za moment sile u ravnini ba . Magnetskoj susceptibilnosti čistog CuGeO_3 doprinose temperaturno nezavisni dijamagnetizam popunjenih elektronskih ljuski iona, Van Vleckov paramagnetizam i čisti spinski doprinos, χ^{spin} . χ_{dia} i χ_{VV} su temperaturno nezavisni, a osim toga svaki od ta dva doprinosa je red veličine manji od spinskog. Promjena faze sinusoide u čistom CuGeO_3 može značiti temperaturnu promjenu g faktora pri prelasku iz PM u SP stanje, no ESR mjerenja to ne podržavaju, kao što se može vidjeti iz tablice 4.2 gdje su dani g faktori u PM i SP stanju. U SP stanju anizotropija g faktora raste, ali odnosi iznosa komponenti g faktora ostaju isti kao i u PM stanju. To znači da faza sinusoide treba biti ista u oba stanja ukoliko je jedini doprinos susceptibilnosti intrinzični spinski. U SP stanju za spinsku susceptibilnost vrijedi $\chi(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ za svaki smjer polja, što znači da se očekuje da i anizotropije susceptibilnosti $\Delta\chi(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$. Sa slike 4.6(b) se vidi da to za naš uzorak nije tako.

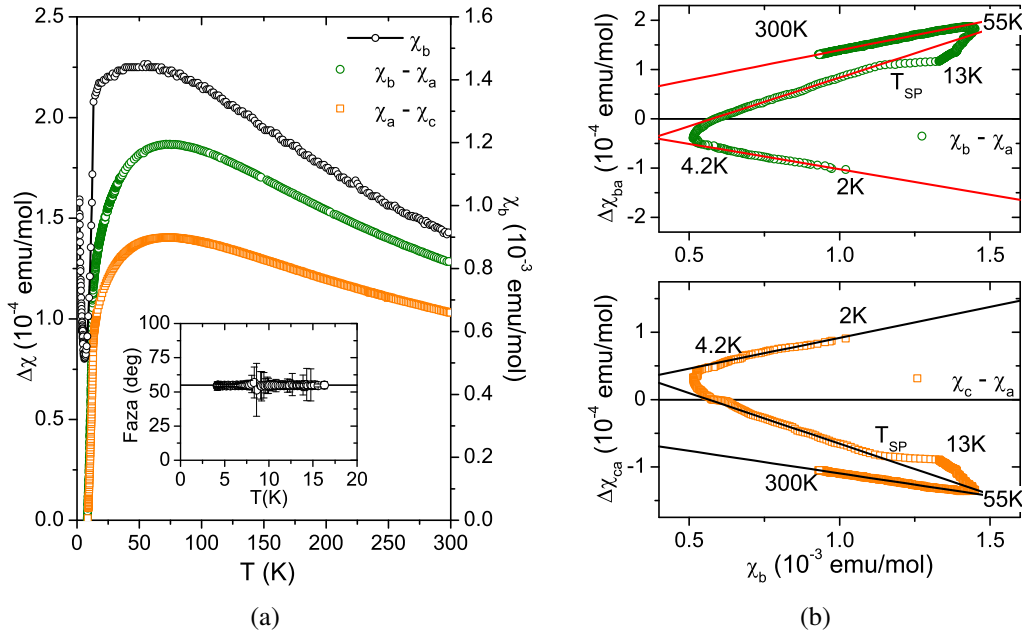
Temperaturna ovisnost anizotropija susceptibilnosti $\Delta\chi_{ba} = \chi_b - \chi_a$ i $\Delta\chi_{ca} = \chi_c - \chi_a$ prikazana je na slici 4.6(b). Anizotropije imaju sličnu temperaturnu ovisnost kao i susceptibilnost sa širokim maksimumom. Pri $T_{SP} = 12.4$ K dolazi do prijelaza u SP stanje. Ova vrijednost dobivena je derivacijom $d\Delta\chi/dT$, što kod susceptibilnosti nije bilo moguće napraviti zbog malog broja točaka pri tim temperaturama (svega dvije izmjerene točke - pri 12.3 K i 13.1 K). Zbog velikog broja izmjerenih točaka ova se vrijednost može smatrati pouzdanom do na ± 0.1 K što je maksimalna temperaturna pogreška našeg mjerenja. Reducirana vrijednost temperature prijelaza ukazuje na postojanje nečistoća u nominalno čistom uzorku. Ispod T_{SP} obje anizotropije se smanjuju sa sniženjem temperature i postaju jednake nuli pri $T \approx 8.5$ K. Ispod te temperature anizotropije mijenjaju predznak i iznosi im rastu kako se temperatura snižava. U području temperatura od ≈ 4 K – 2 K iznos anizotropija ima porast Curiejevog tipa kao i susceptibilnost. Umetak slike 4.8(a) prikazuje temperaturnu ovisnost faze u ravnini ac tj. nule sinusoide prikazane na slici 4.7(b) za polje u smjeru osi a . Faza se temperaturno ne mijenja. Pri $T \approx 8.5$ K mijenja se predznak anizotropije te ispod te temperature vrijedi $\chi_a > \chi_b$ i



Slika 4.7 – Kutna ovisnost magnetskog momenta sile u CuGeO_3 . (a) Kutna ovisnost momenta sile Γ u ravnini ab i ac pri sobnoj temperaturi. (b) Γ u ravnini ac pri $T = 300 \text{ K}$ i $T = 4.2 \text{ K}$. Crne linije predstavljaju prilagodbu na jednadžbu (4.7). Γ je pomnoženo s $2 M_{\text{mol}} / (m H^2)$ tako da amplituda sinusoida odgovara $\Delta\chi_{ba}$ i $\Delta\chi_{ac}$. Položaji osi u (a) i (b) su na različitim iznosima kuteva goniometra jer su krivulje mjerene pri dva različita postava goniometra.

$\chi_c > \chi_a$. Slika 4.8(a) prikazuje temperaturnu ovisnost anizotropija $\Delta\chi_{ba}$ i $\Delta\chi_{ac}$ u usporedbi s temperaturnom ovisnosti susceptibilnosti χ_b . Susceptibilnost i anizotropija imaju maksimume na različitim temperaturama. To znači da postoji i dodatni doprinos uz spinski doprinos koji dolazi od lanaca i koji ima SP prijelaz. Niskotemperaturni porast susceptibilnosti Curiejevog tipa ukazuje na to da se radi o defektima.

U sustavima u kojima anizotropija susceptibilnosti dolazi samo od temperaturno nezavisnog g faktora, a ne od cijepanja energetske nivoa u kristalnom polju ili anizotropne izmjene, anizotropija susceptibilnosti i susceptibilnost imat će jednake temperaturne ovisnosti. Sa slike 4.8(a) je očito da u našem uzorku CuGeO_3 nemaju. Drugi način da se to pokaže je crtanje tzv. dijagrama korelacije anizotropije i susceptibilnosti čije značenje je objašnjeno u dodatku C. Taj dijagram prikazuje ovisnost mjerene anizotropije o mjerenoj susceptibilnosti (ili obrnuto) s temperaturom kao implicitnim parametrom, a za naša mjerenja prikazan je na slici 4.8(b). Ukoliko obje veličine ovise samo o jednom temperaturno zavisnom doprinosu ovisnost $\Delta\chi$ o χ će biti linearna tj. *anizotropija i susceptibilnost su korelirane*. Za anizotropiju $\Delta\chi_{ba}$ u



Slika 4.8 – (a) Usporedba temperaturne ovisnosti susceptibilnosti i anizotropija. Umetak prikazuje temperaturnu ovisnost faze (nule sinusoide na slici 4.7(b) u smjeru osi a). (b) Korelacijski dijagram anizotropije i susceptibilnosti za obje mjerene anizotropije.

ovisnosti o χ_b možemo pisati:

$$\Delta\chi_{ba}(T) = a\chi_b(T) + b, \quad (4.8)$$

$$a = \frac{g_b^2 - g_a^2}{g_b^2}, \quad (4.9)$$

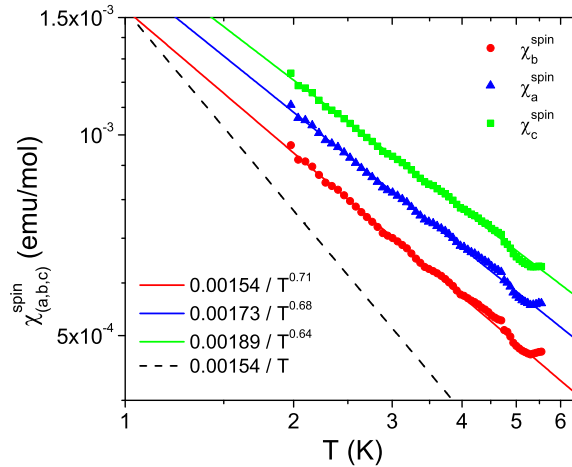
$$b = -\frac{g_b^2 - g_a^2}{g_b^2} \chi_b^0 + \Delta\chi_{ba}^0. \quad (4.10)$$

g_a i g_b su temperaturno nezavisne komponente g-faktora u smjeru osi a i b , χ_b^0 je temperaturno nezavisni dio susceptibilnosti koji sadrži dijamagnetski i Van Vleckov doprinos, a $\Delta\chi_{ba}^0$ je temperaturno nezavisna komponenta anizotropije koja predstavlja anizotropiju Van Vleckove susceptibilnosti u ravnini ab . Sličan izraz vrijedi i za $\Delta\chi_{ca}$. Koeficijent a ovisi samo o iznosima g faktora koji su poznati iz literature i dani u tablici 4.2. Obje mjerene anizotropije slijede izraz (4.8) od 300 K do $T \approx 120$ K kad počinje slabo odstupanje od linearne ovisnosti koje najviše dolazi do izražaja pri temperaturi ≈ 55 K. Prilagodba na pravac u temperaturnom području od 300 K do 120 K za $\Delta\chi_{ba}$ daje koeficijente $a_{ba} = (0.1213 \pm 0.0003)$ i $b_{ba} = (1.8 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$ emu/mol, a za $\Delta\chi_{ca}$ daje $a_{ca} = (-0.0669 \pm 0.0002)$ i $b_{ca} = (-4.27 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$ emu/mol. Dobivena vrijednost za koeficijent pravca a_{ba} je nešto veća

od očekivane, no može se reproducirati vrijednostima g faktora koje su unutar vrijednosti u tablici 4.2. Vrijednost koeficijenta a_{ca} je u dobrom slaganju s vrijednostima pripadnih g faktora. Koeficijent a vrlo je osjetljiv na male promjene vrijednosti g faktora do kojih može doći zbog npr. neidealne orijentacije uzorka. Iznos koeficijenta a_{ba} veći je od iznosa koeficijenta a_{ca} što je u skladu s $g_b^2 - g_a^2 > g_a^2 - g_c^2$. Odstupanje od linearnosti za obje mjerene anizotropije počinje već pri 120 K, a ispod ≈ 55 K pa do ≈ 13 K nagib krivulje se ne može reproducirati vrijednostima g faktora koje su unutar prihvatljivih za bakreni spin $S = 1/2$. U tom području se anizotropija puno brže smanjuje sa sniženjem temperature nego susceptibilnost, što se zorno može vidjeti na slici 4.8(a). Ispod T_{SP} do ≈ 8.5 K anizotropije i susceptibilnost ponovo su korelirane, ali ovaj put s većim iznosima nagiba, $a_{ba} = 0.197$ i $a_{ca} = -0.151$ koji se ne mogu reproducirati mjerenim iznosima g faktora. Pri 8.5 K anizotropije mijenjaju predznak. U temperaturnom području od 4.2 K do 2 K anizotropija i susceptibilnost su ponovo korelirane s nagibima $a_{ba} = -0.103$ i $a_{ca} = 0.092$. Uočimo da su nagibi promijenili predznak u odnosu na viskotemperaturno područje. To je zato što je anizotropija susceptibilnosti promijenila predznak. U tom temperaturnom području anizotropija g faktora spinova $S = 1/2$ bakrenih iona na lancu raste (vidi tablicu 4.2), ali ne mijenja predznak. Stoga se može zaključiti da niskotemperaturni doprinos nije intrinzičan već dolazi od defekata.

Dobiveni rezultati ukazuju na postojanje dva spinska doprinosa susceptibilnosti - doprinos od čistog uzorka kojeg čine spinski lanci u CuGeO₃ i doprinos od defekata. Defekti nisu nasumični jer se u protivnom ne bi trebao vidjeti njihov doprinos u mjerenim anizotropijama. Slika 4.9 prikazuje temperaturnu ovisnost spinske susceptibilnosti pri niskim temperaturama u $\log \chi^{spin} - \log T$ plotu. Spinske susceptibilnosti dobivene su oduzimanjem temperaturno nezavisnog dijamagnetskog doprinosa koji iznosi $\chi_{dia} = -0.54 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, a izračunat je iz Pascalovih konstanti pojedinih iona [Selwood 56] te Van Vleckovog anizotropnog paramagnetskog doprinosa. Vrijednosti Van Vleckovog doprinosa uzete su iz rezultata NMR mjerenja objavljenih u [Itoh i sur. 96], a iznose $\chi_a^{VV} = 0.68 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, $\chi_b^{VV} = 1.09 \cdot 10^{-4}$ emu/mol i $\chi_c^{VV} = 0.3 \cdot 10^{-4}$ emu/mol. Niskotemperaturni porast susceptibilnosti ne slijedi Curiejev zakon koji je na slici 4.9 prikazan crnom isprekidanom linijom, a koji obično opisuje doprinos paramagnetskih nečistoća pri niskim temperaturama.

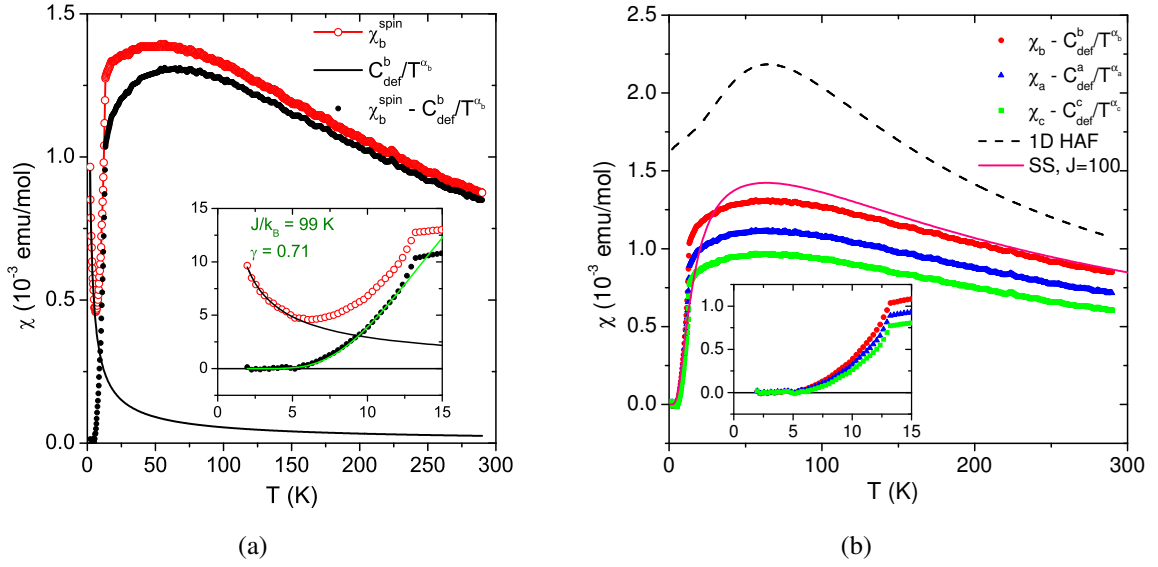
U jednodimenzionalnim spinskim lancima Bulaevskii i suradnici su pokazali da će niskotemperaturni doprinos imati ovisnost $C_{def} T^{-\alpha}$, a ne C_{def}/T , gdje je C_{def} koncentracija defekata te da je takva temperaturna ovisnost intrinzično svojstvo spinskih lanaca s defektima [Bulaevskii i sur. 72]. Lanac s defektima više nije regularni lanac s energijom izmjene J između dva susjedna spina već *random exchange Heisenberg antiferromagnetic chain* tj. Heisenbergov lanac s nasumičnom izmjenom ili skraćeno REHAC [Bulaevskii i sur. 72]. Pri tome energija izmjene ne mora imati široki raspon različitih nasumičnih vrijednosti, već



Slika 4.9 – $\log \chi - \log T$ plot temperature ovisnosti magnetske susceptibilnosti. Pune linije predstavljaju prilagodbe na $C_{def} T^{-\alpha}$, a crna isprekidana linija predstavlja Curiejev zakon.

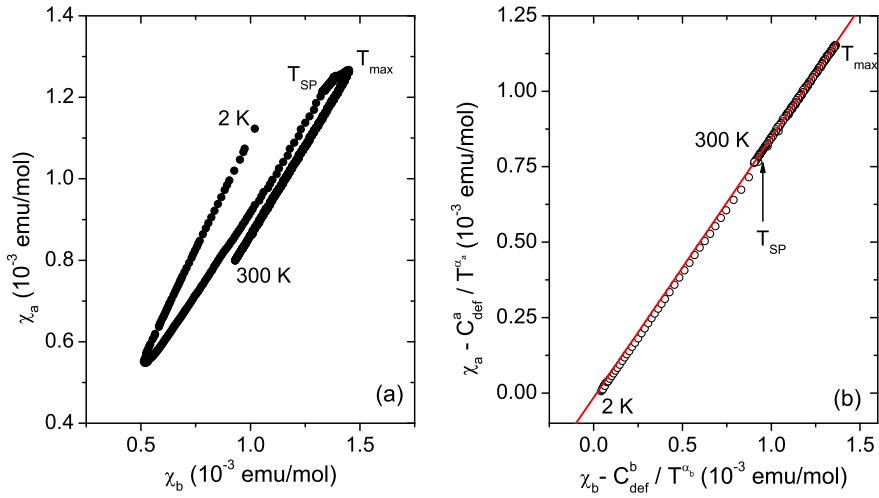
se pokazalo da su dovoljne dvije različite vrijednosti od kojih je regularni J većinski zastupljen [Tippie i Clark 81]. Defekti razbijaju idealne beskonačne lance na konačne lance s parnim ili neparnim brojem spinova. Za male koncentracije defekata u izolatorima i dalje može postojati interakcija među spinovima koji su odvojeni defektom uz regularnu interakciju među spinovima na lancu. Ukoliko je doseg te interakcije usporediv sa srednjom udaljenošću spinova na lancu, koeficijent α će biti značajno manji od 1. Takvo ponašanje niskotemperaturne magnetske susceptibilnosti pronađeno je u jednodimenzionalnim organskim spojevima gdje $0.5 < \alpha < 0.8$ [Bulaevskii i sur. 72, Miljak i sur. 80b, Miljak i sur. 80a, Tippie i Clark 81]. Na slici 4.9 prikazana je i prilagodba na $C_{def} T^{-\alpha}$ zakon za svaku od spinskih susceptibilnosti, χ_a^{spin} , χ_b^{spin} i χ_c^{spin} . Prilagodba je napravljena u temperaturnom području od 2 – 4 K i daje slijedeće vrijednosti za koeficijente C_{def} i α : $C_{def}^a = (0.00173 \pm 0.00001) \text{ emu K}^{\alpha_a} / \text{mol}$ i $\alpha_a = (0.675 \pm 0.005)$, $C_{def}^b = (0.00154 \pm 0.00001) \text{ emu K}^{\alpha_b} / \text{mol}$ i $\alpha_b = (0.716 \pm 0.006)$ i $C_{def}^c = (0.00189 \pm 0.00001) \text{ emu K}^{\alpha_c} / \text{mol}$ i $\alpha_c = (0.642 \pm 0.005)$. Razlika u iznosima koeficijenata α za različite kristalografske smjerove može biti rezultat nepuždanosti u iznosu temperaturno nezavisnog doprinosa, kao što je i za organske sustave napomenuto u [Miljak i sur. 80a]. Druga mogućnost je postojanje intrinzične anizotropije koeficijenta α što bi ukazivalo na anizotropiju interakcije izmjene [Miljak i sur. 05]. $\alpha < 1$ s anizotropnim vrijednostima α_a , α_b i α_c dobiven je pri niskim temperaturama u CuGeO_3 dopiranom s 1% Fe i to prilagodbom na intenzitet ESR linije koji predstavlja čistu spinsku susceptibilnost [Demishev i sur. 05]. To podupire interpretaciju o postojanju male anizotropije koeficijenta α .

Dobivene niskotemperaturne doprinose defekata oduzima se od ukupne susceptibilnosti da bi se dobio intrinzični spinski doprinos. Rezultat je prikazan na slici 4.10. Oduzimanjem niskotemperaturnog doprinosa nečistoća dobiva se susceptibilnost koja iščezava pri $T \approx 5 \text{ K}$ u



Slika 4.10 – (a) Magnetska susceptibilnost CuGeO₃ s oduzetim doprinosom defekata. Umetak prikazuje niskotemperaturni dio susceptibilnosti s krivuljom koju je izračunao Bulaevskii za model alternirajućeg lanca, jednađba (4.6) uz $J/k_B = 99$ K i $\gamma = 0.71$. (b) Magnetske susceptibilnosti χ_a , χ_b i χ_c s oduzetim doprinosom defekata. Isprekidana linija predstavlja susceptibilnost jednodimenzionalnog Heisenbergovog antiferomagneta s $J/k_B = 100$ K i $g=2$, a puna linija Shastry - Sutherland model uz iste vrijednosti J i g . Umetak: spinska magnetska susceptibilnost u tri kristalografska smjera u području niskih temperatura.

sva tri kristalografska smjera, što odgovara SP stanju tj. stanju sa spinskim procjepom. Slika 4.10(a) prikazuje mjerenu temperaturnu ovisnost susceptibilnosti χ_b i čisti doprinos dobiven oduzimanjem doprinosa nečistoća. Umetak slike 4.10(a) prikazuje niskotemperaturni doprinos čiste spinske susceptibilnosti, a prikazana je i krivulja susceptibilnosti dimeriziranog lanca izračunata po formuli Bulaevskog (4.6) uz $J/k_B = 99$ K i $\gamma = 0.71$ [Bulaevskii 69]. Ta krivulja predstavlja niskotemperaturnu susceptibilnost spinskog alternirajućeg lanca opisanog hamiltonijanom (4.5), a trebala bi dobro opisivati dimerizirano stanje CuGeO₃. Slaganje teoretske i eksperimentalne susceptibilnosti je dosta dobro, a dobivene vrijednosti za J i γ izvrsno se slažu s vrijednostima koje su dobili [Hase i sur. 93b] za čisti CuGeO₃: $J/k_B = 103$ K i $\gamma = 0.71$. Pri temperaturama iznad 5 K pa do SP prijelaza konačna spinska susceptibilnost dolazi od singlet - triplet pobuđenja. Slika 4.10(b) prikazuje temperaturnu ovisnost susceptibilnosti χ_a^{spin} , χ_b^{spin} i χ_c^{spin} . Sve tri susceptibilnosti sada imaju maksimume pri istoj temperaturi. Umetak prikazuje niskotemperaturni doprinos koji je ispod 5 K jednak nuli. U temperaturnom području ispod T_{SP} u kojem je spinska susceptibilnost konačna vrijedi $\chi_b^{spin} > \chi_a^{spin} > \chi_c^{spin}$, u skladu s vrijednostima g faktora za koje vrijedi $g_b > g_a > g_c$, dok je za mjerenu susceptibilnost ispod $T \approx 8.5$ K vrijedilo $\chi_c > \chi_a > \chi_b$ (vidi sliku 4.9). Ova promjena predznaka mjerene anizotropije susceptibilnosti prikazana u umetku slike 4.6(b) može se tumačiti na dva načina, o čemu



Slika 4.11 – Korelacija susceptibilnosti χ_a s χ_b u CuGeO_3 . (a) Korelacija mjerenih susceptibilnosti. (b) Korelacija spinskih susceptibilnosti s oduzetim doprinosom nečistoća. Crvena linija predstavlja prilagodbu na pravac u visokotemperaturnom području.

će biti riječi u diskusiji.

Korelacijski dijagram moguće je promatrati i za dvije susceptibilnosti mjerene u smjerovima različitih kristalografskih osi, npr. χ_a i χ_b . Ukoliko postoji samo jedan temperaturno ovisan doprinos susceptibilnosti vrijedi:

$$\begin{aligned}\chi_a &= a \chi_b + b, \\ a &= \frac{g_a^2}{g_b^2}, \\ b &= \chi_{dia} \left(1 - \frac{g_a^2}{g_b^2} \right) + \chi_a^{VV} - \frac{g_a^2}{g_b^2} \chi_b^{VV}\end{aligned}\tag{4.11}$$

tj. χ_a je korelirano s χ_b (ili χ_c). Slika 4.11(a) prikazuje korelacioni dijagram $\chi_a - \chi_b$ za mjerene susceptibilnosti koje sadrže spinsku susceptibilnost, temperaturno nezavisan dijamagnetski i Van Vleckov paramagnetski doprinos te doprinos nečistoća, a slika 4.11(b) za spinsku susceptibilnost kojoj je oduzet doprinos nečistoća dobiven prilagodbom niskotemperaturne susceptibilnosti na $C_{def} T^{-\alpha}$ zakon. Mjerene susceptibilnosti koreliraju se samo u određenim temperaturnim područjima koja su odvojena područjima bez korelacije dok se čiste spinske susceptibilnosti gotovo savršeno koreliraju u čitavom temperaturnom području. Ovo pokazuje koliko crtanje dijagrama korelacije može biti korisno pri detektiranju dodatnih doprinosa magnetskoj susceptibilnosti.

4.1.3 CuGeO₃ - diskusija

Mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile na nominalno čistom uzorku CuGeO₃ pokazuju da uzorak ima primjesa koje snižavaju temperaturu spin-Peierls prijelaza sa $T_{SP} = 14.25$ K na $T_{SP} = 12.4$ K. Iz ove vrijednosti temperature prijelaza možemo procijeniti udio nečistoća iz univerzalnog faznog dijagrama koji su izmjerili [Grenier i sur. 98b], a koji je prikazan na slici 4.5(c). Iz dijagrama za mjerenu vrijednost T_{SP} možemo očitati $x \approx 0.008$ ukoliko je primjesa Zn, Mg ili Ni i $y \approx 0.003$ ukoliko je primjesa Si. To je svega 0.8% odn. 0.3% primjesa. Za te koncentracije, prema faznom dijagramu sustav bi trebao prijeći u AFM uređeno stanje pri temperaturi $T_N \lesssim 1$ K. To je u skladu s opažanjima jer fazni prijelaz u AFM stanje nije detektiran do najnižih mjerenih temperatura od 2 K.

Prilagodbom niskotemperaturne susceptibilnosti na C_{def}/T^α zakon dobivena je vrijednost za Curiejevu konstantu defekata, $C_{def} = 0.00156$ emu K ^{α} /mol. Po dimenziji ovo nije prava Curiejeva konstanta, no ukoliko uzmemo da jest možemo procijeniti udio nečistoća usporedbom Curiejeve konstante za čisti uzorak $C = N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)/(3k_B)$ u koju uvrstimo mjerene vrijednosti g faktora. Ta usporedba daje postotak nečistoća od 0.3%-0.4%. Međutim, pretpostavka o istom iznosu g faktora kao za čisti uzorak nije opravdana jer nema razloga da vrijednosti g faktora nečistoća budu iste kao i vrijednosti za bakreni spin $S = 1/2$ na lancu. Dobivena vrijednost koeficijenta α iznosi: $\alpha_a = (0.675 \pm 0.005)$, $\alpha_b = (0.716 \pm 0.006)$ i $\alpha_c = (0.642 \pm 0.005)$. Koeficijent α je manji od 1, što je još jedan dokaz o prisustvu defekata na lancu [Bulaevskii i sur. 72, Tippie i Clark 81, Miljak i sur. 80a, Miljak i sur. 80b]. Reducirana vrijednost koeficijenta α u spojevima sa spinskim lancima ukazuje na prisustvo različitih (nasumičnih) vrijednosti energije izmjene između spinova na lancu [Bulaevskii i sur. 72, Tippie i Clark 81]. Najopćenitiji slučaj je REHAC (antiferomagnetski lanac s nasumičnom izmjenom), no reducirani α javit će se i u sustavima sa samo dvije različite vrijednosti energije izmjene koje ne moraju biti jednako zastupljene. Na mjestima defekta na lancu u CuGeO₃ vrijednost energije izmjene između spinova će biti reducirana u odnosu na regularnu vrijednost. Anizotropija koeficijenta α tj. razlika u vrijednostima koeficijenta za različite kristalografske smjerove može biti posljedica nepouzdanosti u vrijednosti Van Vleckovog paramagnetskog doprinosa, no moguće je i da je koeficijent α anizotropan zbog intrinzične anizotropije energije izmjene [Miljak i sur. 05] koja je detektirana i u ESR mjerenjima [Eremina i sur. 93].

Doprinos defekata odn. primjesa je detektiran i u mjerenoj anizotropiji što znači da defekti nisu smješteni nasumično na kristalnoj rešetci. Nasumični razmještaj primjesa dao bi izotropan doprinos. Anizotropan doprinos mogu dati samo primjese koje se smještaju na regularna mjesta Cu²⁺ iona na lancu. Mjerene anizotropije mijenjaju predznak pri $T \approx 8.5$ K (slika 4.6(b)) pri čemu nema temperaturne promjene faze sinusoida (umetak slike 4.6). To znači

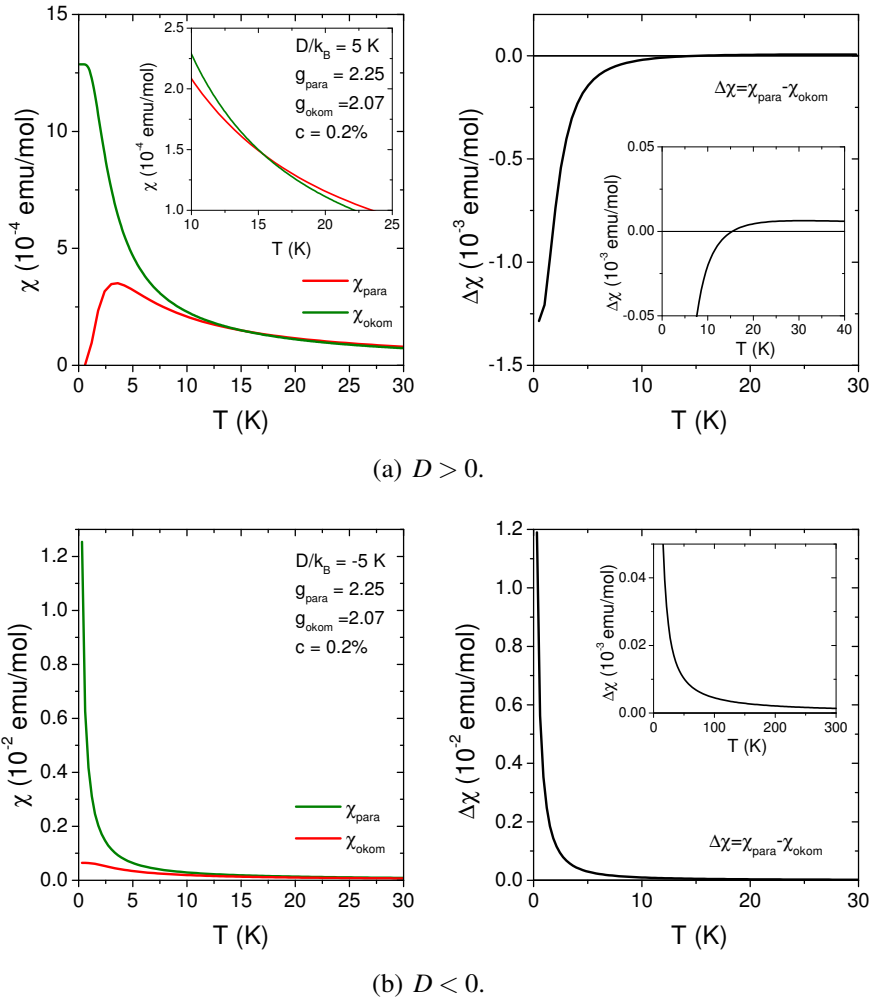
da pri $T \approx 8.5$ K doprinos anizotropiji od regularnih lanaca i od nečistoća postaju jednaki po iznosu te se ponište jer su suprotnog predznaka. Nedostatak temperaturene promjene faze kutne ovisnosti znači da nečistoće imaju magnetske osi u istim kristalografskim smjerovima kao i regularni spinovi na lancu. To se zorno vidi iz kutne ovisnosti momenta sile u SP stanju koja ima suprotnu fazu od kutne ovisnosti u PM stanju što je prikazano na slici 4.7(b). Suprotna faza znači da za susceptibilnosti spinova bakrenog iona na lancu vrijedi $\chi_b > \chi_a > \chi_c$, a za spinove nečistoća vrijedi $\chi_c > \chi_a > \chi_b$. Dva su moguća tipa nečistoća koje daju ovakvo ponašanje.

Nedostatak kisika jedan je tip defekata koji se često javlja u kupratima. Ukoliko je nedostatak kisika odgovoran za defekte na lancu, tada taj nedostatak ne smije biti nasumičan tj. ne može se pojaviti na bilo kojem mjestu u CuO_6 oktaedru već na točno određenom mjestu, bilo apikalnom, bilo ekvatorijalnom. Tetraedarsko ligandno okruženje daje g faktore koji se po iznosima odnose upravo suprotno od g faktora koje daje oktaedarsko okruženje [Abragam i Bleaney 70, Figgis i Hitchman 00]. Ukoliko je nedostatak kisika uzrok defektima na lancu, onda mora biti takav da daje okruženje slično tetraedarskom. U tom slučaju defekti su sami bakreni spinovi na lancu, ali u drukčijem ligandnom kisikovom okruženju, kao što je predloženo u [Miljak i sur. 05]. Efekt nedostatka kisika u CuGeO_3 proučavan je samo u jednom radu na polikristaliničnim uzorcima, a do sad nitko nije proučavao takav efekt u monokristaliničnim uzorcima CuGeO_3 , no to ne znači da ga nema.

Efekt promjene predznaka anizotropije na niskim temperaturama u CuGeO_3 s nečistoćama trebao bi se primijetiti i u mjerenim susceptibilnostima kao križanje dviju susceptibilnosti pri nekoj temperaturi ispod T_{SP} . U čistom CuGeO_3 toga nema, a nema ni u Zn supstituiranom što se može vidjeti u umetku slike 4.5 (a) koja prikazuje susceptibilnost mjerenu duž sve tri osi za $\text{Cu}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{GeO}_3$. To je lako razumjeti jer Zn^{2+} ion je po veličini sličan Cu^{2+} ionu, samo je nemagnetski tako da on naprosto "reže" lanac, a da istovremeno ne mijenja značajno ligandnu okolinu, kako svoju, tako i okolnih bakara. Stoga taj ion možemo odbaciti kao nečistoću u našem uzorku. Prema [Renard i sur. 95, Nojiri i sur. 97] u monokristalima $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$ vrijedi paramagnetski odnos $\chi_b > \chi_a > \chi_c$ pri svim temperaturama iznad T_N , a također i u monokristalima $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{GeO}_3$ [Masuda i sur. 98]. To bi značilo da je deformacija ligandne okoline oko tih dopanata takva da se globalni odnosi g-faktora ne mijenjaju, iako im se vjerojatno lokalno mijenjaju iznosi. Svi CuGeO_3 uzorci s defektima imaju u uređenom AFM stanju laku os u smjeru kristalografske osi c , osim uzoraka $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ [Anderson i sur. 98, Grenier i sur. 02].

[Anderson i sur. 98] su proučavali magnetsku susceptibilnost uzoraka s primjesama Ni te su pokazali da za uzorak s 3% Ni vrijedi $\chi_a > \chi_c$ pri $T = 100$ K, a $\chi_c > \chi_a$ pri $T = 20$ K. To znači da postoji promjena predznaka anizotropije susceptibilnosti u PM stanju odn. do

”križanja” mjerenih susceptibilnosti χ_a i χ_c . Temperatura promjene predznaka ovisi o koncentraciji Ni primjesa. Razlog promjene predznaka anizotropije susceptibilnosti u Cu_{1-x}Ni_xGeO₃ može biti cijepanje u kristalnom polju odn. engl. *zero field splitting* (ZFS). Za spin $S = 1/2$ iona Cu²⁺ nema cijepanja u kristalnom polju. Paramagnetski odziv sustava sa spinom većim od $S = 1/2$ (Ni²⁺ ima spin $S = 1$) ne slijedi Curiejev ili Curie-Weisssov zakon zbog postojanja dodatne anizotropije koja se javlja zbog cijepanja energetske nivoa u kristalnom polju [Carlin i van Duyneveldt 77]. Energija ZFS cijepanja D obično iznosi svega nekoliko Kelvina, a može biti pozitivna ili negativna što rezultira u tzv. *high spin* ili *low spin* stanjima magnetskog iona [Abragam i Bleaney 70, Figgis i Hitchman 00, Carlin i van Duyneveldt 77]. Posljedica postojanja ZFS cijepanja je velika anizotropija magnetske susceptibilnosti u paramagnetskom stanju koja ne dolazi od g faktora. Za oktaedarsko okruženje magnetskog iona primjena polja u smjeru apikalnih liganada, daje drukčiju susceptibilnost (χ_{para}) nego primjena polja u ekvatorijalnoj ravnini (χ_{okom}). To je prikazano na slici 4.12. Budući da parametar cijepanja D može biti veći ili manji od nule, a za ione Ni²⁺ prijavljene su obje mogućnosti u literaturi, na slici smo prikazali izgled susceptibilnosti i anizotropija u oba slučaja. Nacrtane su temperaturne ovisnosti susceptibilnosti χ_{para} i χ_{okom} prema formulama danim na str. 66. i 68. u [Carlin i van Duyneveldt 77] sa slijedećim vrijednostima parametara: $g_{para} = 2.25$, $g_{okom} = 2.07$, koncentracijom magnetskih iona 0.2% po molu i $|D|/k_B = 5$ K. I za pozitivnu i za negativnu vrijednost parametra D pri niskim temperaturama se javlja razvoj velike anizotropije susceptibilnosti, no postoji bitna razlika. Za $D > 0$ postoji promjena predznaka anizotropije susceptibilnosti koje za $D < 0$ nema (umetci na slikama 4.12(a) i 4.12(b)). Za $D > 0$ anizotropija pri visokim temperaturama ima isti predznak kao i anizotropija g faktora, a ispod određene temperature taj predznak se mijenja, vidi umetak slike 4.12(a). Takva promjena predznaka anizotropije susceptibilnosti zamijećena je u Cu_{1-x}Ni_xGeO₃ ($x = 0.06$) pri temperaturi od ≈ 60 K ispod koje $\chi_c > \chi_a$ i χ_b [Grenier i sur. 02]. U uzorku proučavanom u ovom radu predznak se mijenja pri puno nižoj temperaturi, no i postotak defekata je puno manji od 6%. Takav tip defekta (magnetski ion sa cijepanjem u kristalnom polju poput Ni²⁺) bi mogao biti izvor niskotemperaturnog porasta anizotropije suprotnog predznaka od glavnog doprinosa budući da će Ni²⁺ ion u oktaedarskom ligandnom okruženju imati isti odnos komponenti g tenzora (ali ne i isti iznos) kao i Cu²⁺ ion. Oblik je sličan Curie-Weissovom ili $CT^{-\alpha}$ ponašanju, ali na višim temperaturama se mijenja predznak. Budući da CuGeO₃ ima dva magnetski različita oktaedra nikad nije moguće mjeriti susceptibilnost χ_{para} ili χ_{okom} , već samo njihov zbroj, a opisani efekti će se vidjeti sa smanjenim iznosima anizotropija. Iz ovog razmatranja može se zaključiti da postoji mogućnost da su nečistoće u našem uzorku ioni Ni²⁺ ili slični ioni (npr. Co²⁺) koji imaju ZFS, a koji se nalaze u sličnom ligandnom okruženju kao i ioni bakra koje pak daje negativan ZFS parametar D .



Slika 4.12 – Magnetska susceptibilnost sustava s paramagnetskim ionima s cijepanjem u polju nula. Odabrana je koncentracija paramagnetskih iona od 0.2%, ZFS parametar $|D|/k_B = 5$ K i g faktori $g_{\text{para}} = 2.25$ i $g_{\text{okom}} = 2.07$.

Slika 4.10(b) prikazuje čiste spinske susceptibilnosti u CuGeO_3 dobivene oduzimanjem doprinosa nečistoća. Na slici je također prikazana i magnetska susceptibilnost jednodimenzionalnog Heisenbergovog antiferomagneta sa spinom $S = 1/2$ (1D HAF). Spinska susceptibilnost u CuGeO_3 ima jako reducirani iznos u odnosu na 1D HAF. Jedan od razloga je relativno jaka međulančana antiferomagnetska interakcija, no spinsku susceptibilnost u CuGeO_3 nije moguće reproducirati uzevši u obzir samo tu interakciju. Frustracija koja je ugrađena u NN-NNN model opisan hamiltonijanom (4.1) vjerojatno je jednako važan doprinos. Najopćenitiji model koji sadrži alternirajuću energiju izmjene među prvim susjedima i interakciju među prvim i drugim susjedima proučavali su Shastry i Sutherland [Shastry i Sutherland 81]. Za specijalni slučaj u kojem lanac nije alternirajući, već regularan i u kojem je interakcija prvih i drugih susjeda jednaka, $\alpha^{NN} = 1$, Shastry i Sutherland su izračunali analitički oblik

niskotemperaturne susceptibilnosti [Shastry i Sutherland 81]:

$$\chi_{SS}(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4 k_B T} \exp\left(\frac{-1.25 J}{k_B T}\right) I_0\left(\frac{J}{k_B T}\right) \quad (4.12)$$

gdje je I_0 Besselova funkcija I nultog reda. Na slici 4.10(b) je prikazana $\chi_{SS}(T)$ s parametrima $J/k_B = 100$ K i $g=2$. Slaganje krivulje s mjerenim podacima bolje je nego za 1D HAF, no nije jako dobro. Pretpostavka da je $\alpha^{NNN} = 1$ vjerojatno nije opravdana. Numerički rezultati ukazuju na manju vrijednost, $\alpha^{NNN} \approx 0.24 - 0.36$ [Castilla i sur. 95, Riera i Dobry 95, Fabricius i sur. 98]. [Riera i Dobry 95] su pokazali da je potrebno dozvoliti temperaturnu promjenu energije izmjene J koja dolazi od strukturnih fluktuacija koje se javljaju pri temperaturama puno višim od temperature SP prijelaza da bi se dobila temperaturna ovisnost susceptibilnosti koja dobro opisuje mjerenu susceptibilnost u CuGeO₃. Model susceptibilnosti dan izrazom (4.12) također dobro opisuje susceptibilnost CuGeO₃, ali uz pretpostavku temperaturno ovisnog slabo anizotropnog J -ta te postojanje slabe međulančane interakcije [Miljak i sur. 05].

4.2 CuSb_2O_6

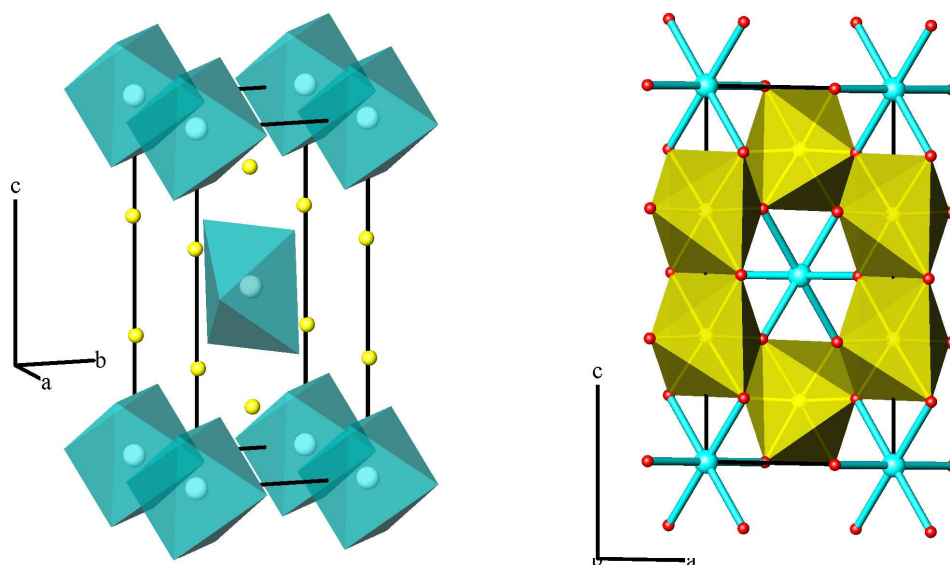
CuSb_2O_6 je niskodimenzionalni magnet koji predstavlja jedan je od jednostavnijih primjera kako ligandno okruženje magnetskog iona utječe na magnetizam materijala. Kristalna struktura ovog materijala nije kvazi jednodimenzionalna, no unatoč tome magnetizam se može gotovo savršeno opisati jednodimenzionalnim Heisenbergovim antiiferomagnetskim modelom (1D HAF). Sustav ima antiiferomagnetski prijelaz na temperaturi koja je previsoka da bi prijelaz bio posljedica slabe međulančane interakcije, a kao dodatni utjecaj na povećanje temperature prijelaza predloženo je postojanje slabe anizotropne izmjene. Sustav je zanimljiv i zbog nedavno predloženog mogućeg postojanja nekonvencionalnog orbitalnog uređenja.

4.2.1 Kristalna struktura i magnetizam CuSb_2O_6

CuSb_2O_6 pri temperaturama većim od sobne ($T > 380\text{ K}$) kristalizira u tetragonskoj trirutilnoj strukturi simetrije $P4_2/mnm$ ($\alpha\text{-CuSb}_2\text{O}_6$) s parametrima jedinične ćelije $a = b = 4.6291\text{ Å}$ i $c = 9.2882\text{ Å}$ [Nakua i sur. 91, Giere i sur. 97]. Ispod $T < 380\text{ K}$ CuSb_2O_6 iz tetragonske prelazi u monoklinsku strukturu simetrije $P2_1/n$ ($\beta\text{-CuSb}_2\text{O}_6$) s parametrima jedinične ćelije $a = 4.6349\text{ Å}$, $b = 4.637\text{ Å}$, $c = 9.2931\text{ Å}$ i $\beta = 91.124^\circ$. Monoklinska struktura je prikazana na slici 4.13, a sastoji se od CuO_6 i SbO_6 oktaedara. U CuSb_2O_6 su ioni bakra Cu^{2+} nosioci spina $S = 1/2$. CuO_6 oktaedri su odijeljeni jedni od drugih tj. ne dijele ligande (ione kisika) što znači da nema uobičajene Cu - O - Cu superizmjene. Karakteristične Cu - O udaljenosti i O - Cu - O kutevi u CuO_6 oktaedrima u $\beta\text{-CuSb}_2\text{O}_6$ prikazani su u tablici 4.3. CuO_6 oktaedri posjeduju centar simetrije.

Pri strukturnom prijelazu iz monoklinske u tetragonsku strukturu najviše se mijenjaju upravo CuO_6 oktaedri - iz elongiranih ($\beta\text{-CuSb}_2\text{O}_6$) prelaze u komprimirane ($\alpha\text{-CuSb}_2\text{O}_6$), no smjer elongacije i kompresije nije isti [Giery i sur. 97]. Fazni prijelaz pri 380 K može se shvatiti kao termički inducirano usrednjavanje između dva različita smjera elongacije - u jednom slučaju elongacija je duž Cu-O2a veze, a u drugom slučaju duž Cu-O2 veze (vidi sliku u tablici 4.4). Ispod prijelaza postoje dva jednaka energetska minimuma koji odgovaraju dvama različitim elongacijama i svaki oktaedar je u stanju opisanom jednim od tih minimuma. To je tzv. *statički Jahn-Teller efekt*. Iznad prijelaza postoji brza dinamička izmjena između dva moguća stanja čiji rezultat je usrednjena komprimirana struktura - *dinamički Jahn-Teller efekt*. U tablici 4.3 su dane vrijednosti Cu - O udaljenosti za α i β fazu CuSb_2O_6 .

Pri strukturnom prijelazu iz tetragonalne u monoklinsku kristalnu rešetku neizbježna je pojava kristalografskih twinova koje je nemoguće do kraja otkloniti. Mjerenja elektronske spinske rezonancije (ESR) na uzorku u monoklinskoj fazi pokazala su da postoje četiri rezonantne linije koje dolaze od četiri kristalografska twina [Heinrich i sur. 03]. Twinovi se



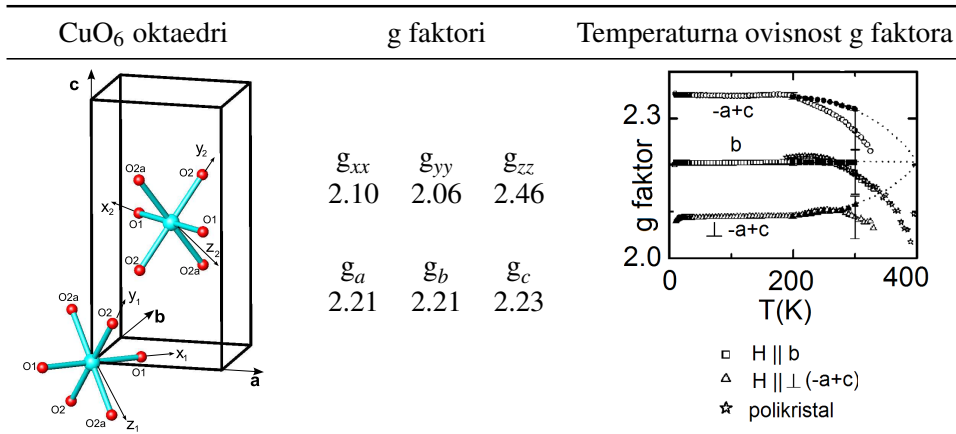
Slika 4.13 – Monoklinska kristalna struktura $\beta\text{-CuSb}_2\text{O}_6$. Crni paralelepiped označava jediničnu ćeliju. Lijevo: Tirkizni oktaedri predstavljaju izolirane CuO_6 oktaedre s atomom Cu u središtu. Kisici u vrhovima oktaedara nisu prikazani radi jednostavnosti. Žuto su ioni antimona Sb. Desno: Žuti oktaedri predstavljaju SbO_6 oktaedre. Tirkizno su ioni bakra, a crveno ioni kisika.

CuO_6 oktaedar	Udaljenosti (Å) β (α)	Kutevi (°)
	Cu-O1	2.004 (2.003)
	Cu-O2	2.012 (2.007)
	Cu-O2a	2.120 (2.007)
	O1-Cu-O2	87.2
	O1-Cu-O2a	92.3
		89.7
		77.7
		102.3

Tablica 4.3 – CuO_6 oktaedar u CuSb_2O_6 (podaci iz [Giere i sur. 97]). Navedene su vrijednosti za $\beta\text{-CuSb}_2\text{O}_6$, a Cu - O udaljenosti za $\alpha\text{-CuSb}_2\text{O}_6$ dane su u zagradi.

razlikuju po elongaciji Cu - O2a i Cu - O2 veza u CuO_6 oktaedru (vidi tablicu 4.4). Kutna ovisnost rezonantnih linija u PM stanju se može objasniti anizotropnom Zeemanovom interakcijom koja dolazi od anizotropnih g tenzora dva magnetski neekvivalentna Cu^{2+} iona u primitivnoj ćeliji. Najveći intenzitet ima signal od CuO_6 oktaedara s elongiranim Cu-O2a (vidi sliku u tablici 4.3). Vrijednosti komponenti g tenzora u $\beta\text{-CuSb}_2\text{O}_6$ u smjeru molekularnih i kristalografskih osi te njihova temperaturna ovisnost prikazane su u tablici 4.4 [Heinrich i sur. 03]. Anizotropija g faktora je konstantna ispod 200 K, no iznad te temperature se smanjuje. Ekstrapolacija mjerenih vrijednosti ukazuje na to da bi g faktor trebao postati izotropan na ≈ 400 K, no zbog sve veće širine linije nije bilo moguće precizno mjeriti iznad 300 K.

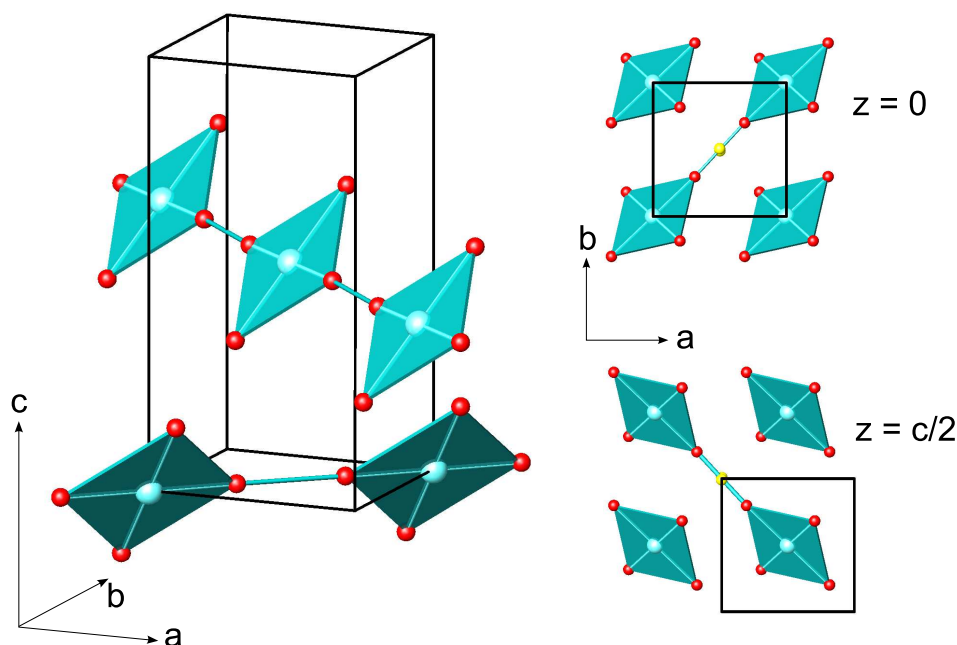
Magnetska susceptibilnost polikristalnog CuSb_2O_6 ima temperaturnu ovisnost tipičnu za 1D HAF sa širokim maksimumom pri $T_{\text{max}} \approx 60$ K. Pri $T_c = 8.5$ K susceptibilnost ima kink i



Tablica 4.4 – Elektronski g-faktori u CuSb₂O₆. Prikazane su molekularne osi CuO₆ oktaedara te dijagonalne komponente g-tenzora u tim osima. Također su dani g faktori duž kristalografskih osi a , b i c te izmjerena temperaturna ovisnost g faktora [Heinrich i sur. 03].

zatim se naglo smanjuje sa sniženjem temperature [Nakua i sur. 91]. Mjerenja neutronske raspršenja na kristalnom uzorku pokazala su da pri $T_c = 8.5$ K sustav prelazi u dugodosežno antiferomagnetski uređeno stanje [Nakua i Greedan 95]. Iz kristalne strukture CuSb₂O₆ (vidi sliku 4.13) nije očito da je magnetska rešetka CuSb₂O₆ jednodimenzionalna iako temperaturna ovisnost susceptibilnosti ukazuje na jednodimenzionalnost. Koo i Whangbo su analizom kristalne strukture odredili prostornu orijentaciju kisikovih $2p$ i bakrenih $3d_{x^2-y^2}$ orbitala te izračunom energija-spin orbit interakcije za par susjednih spinova odredili kako se odnose iznosi energije superizmjene J duž različitih kristalnih smjerova [Koo i Whangbo 01]. Njihov izračun pokazuje da je magnetska rešetka zaista kvazi jednodimenzionalna (kvazi 1D), što je prikazano na slici 4.14. Put superizmjene je oblika Cu - O - O - Cu gdje atomi kisika pripadaju dvama susjednim SbO₆ oktaedrima pa se također može reći da je put superizmjene Cu - O - Sb - O - Cu oblika. Dva su različita smjera magnetskih lanaca: na $z = 0$ magnetski lanci su u $(a + b)$ smjeru, a na $z = c/2$ u $(a - b)$ smjeru. Razlog tome je drukčija prostorna orijentacija $3d_{x^2-y^2}$ bakrenih orbitala te njihovo preklapanje s kisikovim orbitalama koje diktiraju neekvivalentni CuO₆ oktaedri. Kvalitativni rezultati [Koo i Whangbo 01] pokazuju da je međulančana interakcija vrlo mala.

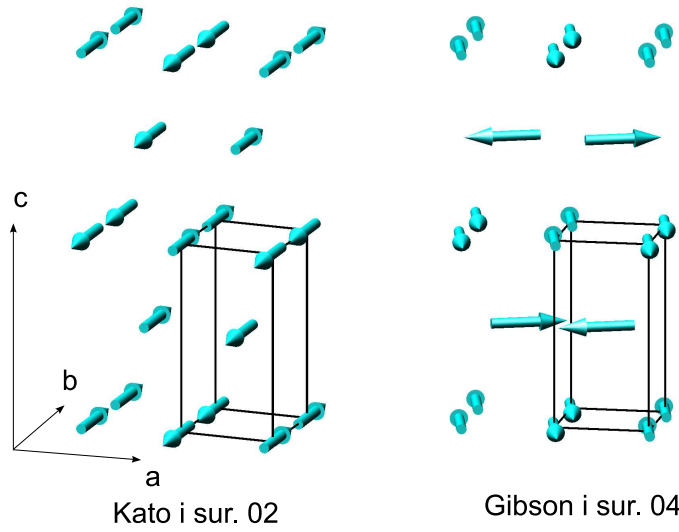
Neutronske difrakcije na monokristalnom uzorku CuSb₂O₆ određena je magnetska struktura u AFM stanju. Valni vektor propagacije magnetskog uređenja u CuSb₂O₆ je $\mathbf{k} = (\pi/a \ 0 \ \pi/c)$ [Kato i sur. 02]. Antiferomagnetsko uređenje je kolinearno. Duž osi b magnetski momenti su međusobno paralelni, a duž osi a i c antiparalelni. Skica magnetske strukture je prikazana na slici 4.15. Prema [Kato i sur. 02] magnetski momenti (spinovi) su orijentirani u smjeru osi $\pm b$ što znači da je to laka os u AFM stanju. To je u skladu s magnetskom susceptibilnosti koja ide u nulu sa sniženjem temperature kad je polje u smjeru



Slika 4.14 – Dominantan put superizmjene u CuSb₂O₆ koji tvori spinske lance [Koo i Whangbo 01]. Prikazne su CuO₄ plakete u čijoj ravni su $3d_{x^2-y^2}$ orbitale. Plakete su vezane preko O - O putanje čiji kisici pripadaju dvama SbO₆ oktaedrima (atomi Sb su prikazani žutom bojom). Lanci na $z = 0$ su u $(a + b)$ smjeru, a na $z = c/2$ u $(a - b)$ smjeru.

osi b [Heinrich i sur. 03]. Druga predložena magnetska struktura u uređenom stanju također predviđa međusobno paralelno orijentirane spinove duž osi b , a antiparalelno duž osi a , ali sami spinovi nisu u smjeru osi b . Spinovi atoma bakra Cu1 na kristalografskom položaju $(0,0,0)$ imaju smjer zarotiran za 103° od osi a , a spinovi Cu2 na položaju $(1/2, 1/2, 1/2)$ za 70° od osi a [Gibson i sur. 04]. Ta struktura je također prikazana na slici 4.15.

Jednodimenzionalni magnetizam u CuSb₂O₆ može se, prema [Kasinathan i sur. 08], objasniti neobičajenim orbitalnim uređenjem bakrenih $3d$ orbitala. U CuSb₂O₆ je deformacija CuO₆ oktaedara mala te je degeneracija e_g orbitala u kubičnom kristalnom polju slabo razbijena u usporedbi s drugim spojevima bakar oksida gdje je deformacija oktaedara veća. Račun strukture vrpce uz pomoć aproksimacije lokalne (spinske) gustoće (engl. *local spin density approximation* - L(S)DA) daje četiri vrpce koje prelaze Fermijevu plohu, za razliku od uobičajene dvije u bakrenim oksidima. Obje e_g orbitale su zastupljene: $3d_{x^2-y^2}$ i $3d_{3z^2-r^2}$, za razliku od uobičajene slike u bakrenim oksidima gdje je zastupljena samo $3d_{x^2-y^2}$ orbitala. Za osnovno stanje sustava dobivena je slijedeća popunjenost e_g orbitala: $3d_{x^2-y^2}^\uparrow$, $3d_{x^2-y^2}^\downarrow$, $3d_{3z^2-r^2}^\uparrow$ popunjene i $3d_{3z^2-r^2}^\downarrow$ prazna. Slika 4.16 prikazuje orbitalno uređenje u CuSb₂O₆ dobiveno LDA računom. U računu su se koristili parametri visokotemperaturne tetragonalne strukture u kojoj su CuO₄ plakete orijentirane kao na slici 4.16 za razliku od monoklinske faze u kojoj je orijentacija nešto drukčija (vidi sliku 4.14). $3d_{3z^2-r^2}$



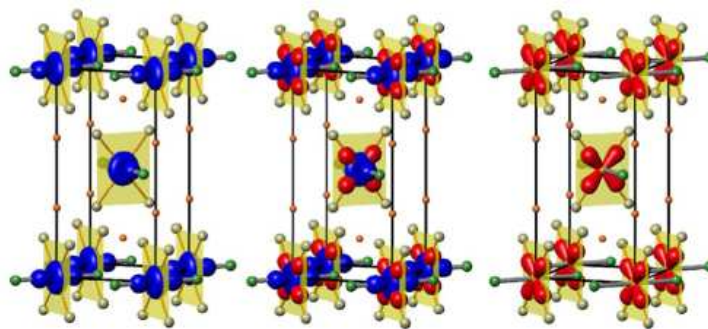
Slika 4.15 – Dvije predložene magnetske strukture u uređenom AFM stanju u CuSb_2O_6 : lijevo - [Kato i sur. 02], desno - [Gibson i sur. 04].

	(meV)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7
$d_{x^2-y^2}$	-20	...	17.5	20.8	3.8	...	-1.86	
$d_{3z^2-r^2}$	9.52	-197	-13.1	-3.86	...	-17.9	...	
	(K)	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7
$d_{x^2-y^2}$	4.23	...	3.15	4.46	0.15	...	...	0.04
$d_{3z^2-r^2}$	0.93	400	1.76	0.15	...	3.32	...	

Tablica 4.5 – Energije izmjene u CuSb_2O_6 izračunate metodom čvrste veze [Kasinathan i sur. 08]. Dani su izračunati hopping parametri t_i za interakcije $i = 1, \dots, 7$ označene na slici te energije izmjene J_i izračunate iz $J_i = 4t_i^2/U_{eff}$ uz $U_{eff} = 4.5\text{ eV}$.

orijentirane su u smjeru apikalnog kisika (zeleno na slici 4.16). Smjer dominantne energije superizmjene je tada $[110]$ za $z = 0$ i $[\bar{1}10]$ za $z = 1/2$ što daje spinske lance u tim smjerovima. Ovakav rezultat su dobili i [Koo i Whangbo 01]. Međutim, [Koo i Whangbo 01] su u svom računu uzeli parametre niskotemperaturne monoklinske ćelije u kojoj su CuO_6 oktaedri elongirani, a nespareni elektron je u $3d_{x^2-y^2}$ orbitali. CuO_4 plakete su u monoklinskoj fazi orijentirane kao na slici 4.14 te superizmjena dolazi od preklapanja $3d_{x^2-y^2}$ orbitala s kisikovim orbitalama, kao što je uobičajeno u kupratima.

Prema [Koo i Whangbo 01] do dugodosežnog AFM uređenja dolazi zbog slabe međulančane interakcije J' , no njihovi rezultati su kvalitativni i ne daju točan omjer J_{ic}/J . [Kasinathan i sur. 08] su modelom čvrste veze (engl. *tight binding model* TBM) izračunali vrijednosti energije izmjene spina sa svim prvim susjedima. Te vrijednosti su prikazane u tablici



Slika 4.16 – Orbitalno uređenje u CuSb₂O₆ [Kasinathan i sur. 08]. Lijevo: orbitalno uređenje u CuSb₂O₆ koje vodi do preklapanja $3d_{3z^2-r^2}$ orbitala u jednom smjeru i stoga do 1D magnetizma u CuSb₂O₆. Sredina: zastupljenost $3d_{x^2-y^2}$ i $3d_{3z^2-r^2}$ orbitala u CuSb₂O₆. Desno: $3d_{x^2-y^2}$ orbitala kao orbitala nesparenog elektrona - uobičajena slika u visokotemperaturnim supravodljivim kupratima i srodnim spojevima. Prikazana je visokotemperaturna tetragonalna struktura.

4.5 skupa s izračunatim hopping parametrima t . U tablici su dane vrijednosti za slučaj $3d_{x^2-y^2}$ orbitala i $3d_{3z^2-r^2}$ orbitala. Prema rezultatima Kasinathan i sur. $3d_{x^2-y^2}$ orbitale nesparenog elektrona daje 3D magnetsku rešetku s vrlo malim vrijednostima svih energija izmjene. $3d_{3z^2-r^2}$ orbitale nesparenog elektrona daju 1D rešetku s intralančanom energijom izmjene $J/k_B = 400$ K. Ovaj iznos je četiri puta veći od eksperimentalno dobivenog $J^{exp}/k_B = 94$ K, tako da se i u ovom slučaju dobivene vrijednosti mogu uzeti u obzir samo kvalitativno. [Kasinathan i sur. 08] su procijenili iznos međulančane interakcije $J' = \sqrt{J_3 J_4}/k_B^2 = 0.5$ K (vidi tablicu 4.5) te su pretpostavili da je efektivni broj susjeda koji sudjeluju u međulančanoj interakciji $z = 4$. Za tu vrijednost teorija srednjeg polja za izotropnu međulančanu interakciju [Irkhin i Katanin 00] predviđa temperaturu uređenja $T_N^{teor} = 1.5$ K, što je puno manje od $T_N^{mjereno} = 8.5$ K. [Kasinathan i sur. 08] smatraju da je temperatura uređenja veća od teoretski predviđene zbog postojanja anizotropne energije superizmjene koja dolazi od spin-orbit vezanja i koja podiže T_N . To obrazlažu time što anizotropija energije izmjene raste sa smanjenjem razlike između $3d_{x^2-y^2}$ i $3d_{3z^2-r^2}$ energetske nivoa [Yushankhai i Hayn 99]. [Kasinathan i sur. 08] su pokazali da je u CuSb₂O₆ ta razlika red veličine manja nego u ostalim spojevima bakrenih oksida te je stoga za očekivati da u ovom sustavu energija anizotropije nije zanemarljiva. Međutim, iz rezultata danih u tablici 4.5 se vidi da je najveća međulančana interakcija $J_6/k_B = 3.32$ K, a ne J_3 i J_4 ¹. Uz $z = 4$, teorija srednjeg polja [Irkhin i Katanin 00] daje $T_N^{teor} = 7.8$ K što je vrlo blisko mjerenoj vrijednosti $T_N = 8.5$ K. Stoga i dalje ostaje otvoreno pitanje koja je interakcija odgovorna za magnetsko uređenje u 1D CuSb₂O₆: međulančana interakcija, anizotropija energije izmjene ili obje.

¹ Autori nisu obrazložili zašto su odabrali $J' = \sqrt{J_3 J_4}$ umjesto J_6 .

4.2.2 Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile CuSb_2O_6

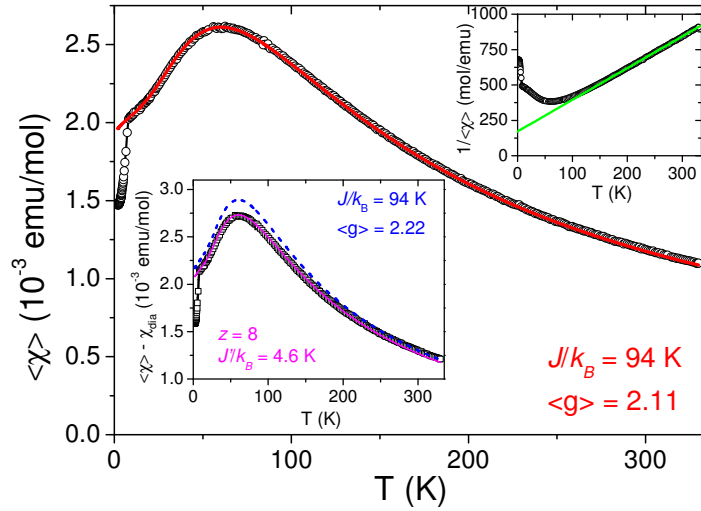
Kristalni uzorci CuSb_2O_6 su sintetizirani flux metodom opisanom u [Giere i sur. 97]. Uzorke je sintetizirao Helmuth Berger sa EPFL u Lausanne u Švicarskoj. Uzorci su prozirni i žute boje. Magnetska susceptibilnost je izmjerena na prahu dobivenom mrvljenjem monokristalnog uzorka. Magnetska anizotropija CuSb_2O_6 mjerena je na monokristalnom uzorku. Smjer kristalnih osi u odnosu na morfologiju uzorka nije bio poznat, no uzorak je imao istaknutu pravokutnu ravninu na jednoj stranici.

Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti praha CuSb_2O_6 mjerena je u polju $H = 7 \text{ kOe}$. Rezultat je prikazan na slici 4.17. Ovisnost magnetizacije M o magnetskom polju H je linearna u čitavom temperaturnom području mjerenja za dostupne iznose polja do 9 kOe . Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti pri visokim temperaturama je dobro opisana Curie-Weissovom (CW) zakonom (gornji umetak slike 4.17) sa slijedećim parametrima: $C = (0.442 \pm 0.002) \text{ emu K/mol}$, $\Theta = (-74 \pm 2) \text{ K}$, a g faktor iznosi $g = 2.18$, što se dosta dobro slaže sa srednjom vrijednosti dobivom ESR mjerenjima, vidi tablicu 4.4 [Heinrich i sur. 03]. Prilagodba je vršena u temperaturnom području od $280 - 330 \text{ K}$, gdje je donja granica odabrana tako da se izbjegne područje u kojem jačaju spinske korelacije. Negativna vrijednost Weissove temperature Θ ukazuje na antiferomagnetsko međudjelovanje magnetskih momenata. Prilagodba je vršena na mjerenu susceptibilnost kojoj nije oduzet dijamagnetski doprinos zatvorenih elektronskih ljuski iona, $\chi_{dia} = -1.12 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$ [Selwood 56], niti Van Vleckov paramagnetski doprinos čiji točan iznos nije poznat.

Pri nižim temperaturama susceptibilnost odstupa od CW zakona jer jačaju spinske korelacije koje CW zakon dobiven teorijom srednjeg polja ne uzima u obzir. Pri $T_{max} \approx 60 \text{ K}$ susceptibilnost ima maksimum, a pri $T_N = 8.5 \text{ K}$ sustav prelazi u AFM uređeno stanje karakterizirano kinkom ispod kojeg slijedi naglo smanjenje susceptibilnosti sa sniženjem temperature. Oblik susceptibilnosti sa širokim maksimumom tipičan je za nižedimenzionalne sustave. Na slici 4.17 je prikazana i susceptibilnost 1D spinskog lanca s Heisenbergovom izotropnom interakcijom među spinovima (jednadžba (1.1) na str. 2). Prikazana krivulja rezultat je prilagodbe numerički izračunate susceptibilnosti za konačne lance na izraz:

$$\chi^*(t) = \frac{e^{-\Delta_{fit}^*/t}}{4t} \mathcal{P}_{(r)}^{(q)}(t) \quad (4.13a)$$

$$\mathcal{P}_{(r)}^{(q)}(t) = \frac{1 + \sum_{n=1}^q N_n/t^n}{1 + \sum_{n=1}^r D_n/t} \quad (4.13b)$$



Slika 4.17 – Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti praška CuSb₂O₆ mjerena u polju $H = 7$ kOe. Crvena linija: prilagodba na 1D HAF uz $J/k_B = 94$ K i $\langle g \rangle = 2.11$. Gornji umetak: Curie-Weissov plot susceptibilnosti. Donji umetak: Temperaturna ovisnost $\langle \chi \rangle - \chi_{dia}$. Isprekidana plava linija predstavlja susceptibilnost 1D HAF uz $\langle g \rangle = 2.2$ i $J/k_B = 94$ K. Puna ružičasta linija predstavlja susceptibilnost 1D HAF s međulančanom interakcijom $J'/k_B = 4.6$ K i $z = 8$ uz iste J i $\langle g \rangle$.

gdje je $t = k_B T/J$, $\chi^* = \chi J/(N_A g^2 \mu_B^2)$, Δ_{fit}^* je procjep koji nije jednak stvarnom procjepu, $\mathcal{P}_{(r)}^{(q)}(t)$ je Padé aproksimant, q i r predstavljaju red Padé aproksimanta. Vrijednosti parametara N_n i D_n dobivene prilagodbom tabelirane su u [Johnston i sur. 00]. Za 1D Heisenbergov lanac postoje točno poznati odnosi između vrijednosti temperature maksimuma i energije izmjene J , te iznosa susceptibilnosti na maksimumu, χ_{max} , i energije J , dani u referenci [Bonner i Fisher 64], te izračunati s većom preciznošću u [Johnston i sur. 00]:

$$T_{max} = 0.6408510(4) \frac{J}{k_B}, \quad (4.14a)$$

$$\frac{\chi_{max} J}{N g^2 \mu_B^2} = 0.146926279(1) \quad (4.14b)$$

$$\chi_{max} T_{max} = 0.0941579(1) \frac{N g^2 \mu_B^2}{k_B}. \quad (4.14c)$$

Jednadžbe (4.14) u kombinaciji s eksperimentalnim podacima daju iznos energije izmjene $J/k_B = 94$ K, a dobivena krivulja prikazana je crvenom bojom na glavnom panelu na slici 4.17. Heisenbergov model za 1D lanac izvrsno opisuje magnetsku susceptibilnost CuSb₂O₆ sve do samog prijelaza. Ukoliko pretpostavimo da svaki Cu po molu doprinosi susceptibilnosti, iznos g faktora je $g = 2.11$, a ta vrijednost je manja od srednjeg g faktora dobivenog ESR mjerenjima, $g_{ESR} = 2.22$. Moguće objašnjenje ove razlike je eventualni nedostatak spinova

u uzorku tj. postojanje nemagnetskih defekata, no taj nedostatak bi morao iznositi 4-5% da bi se objasnila dobivena razlika u g faktorima. Pri niskim temperaturama nema niskotemperaturnog porasta susceptibilnosti Curiejevog tipa, no ukoliko su defekti smješteni na lancu, moguće je da sudjeluju u AFM uređenju što znači da ispod T_N nema doprinosa od defekata. U prethodnom poglavlju smo vidjeli koliki utjecaj (i pri visokim temperaturama) imaju defekti u nižedimenzionalnim sustavima, čak i kad je njihov postotak $< 1\%$. Izmjerena temperatura maksimuma susceptibilnosti T_{max} i temperatura uređenja T_N u našem uzorku identične su s onima drugih autora do na pogrešku u mjerenju od ± 0.1 K. Iz ovoga se može zaključiti da postotak defekata u našem uzorku ne može biti veći od 1%. Razlog neslaganju g faktora dobivenog mjerenjem susceptibilnosti i elektronskom spinskom rezonancijom treba tražiti u drugom izvoru. Određena pogreška dolazi od nepoznavanja Van Vleckovog paramagnetskog doprinosa susceptibilnosti. Ukoliko je u CuSb_2O_6 $\chi_{VV} < |\chi_{dia}|$, spinska magnetska susceptibilnost je veća od mjerene. Najveći iznos imat će ukoliko je $\chi_{VV} = 0 \text{ emu/mol}$, no to sigurno nije ostvareno jer je iznos χ_{VV} za spinove čiji g faktor odstupa od slobodno elektronske vrijednosti uvijek konačan (vidi dodatak A, jednadžbe (A.13a) i (A.14)). Donji umetak na slici 4.17 prikazuje $\langle \chi \rangle - \chi_{dia}$ i krivulju susceptibilnosti 1D HAF s $J/k_B = 94$ K i $g = 2.22$ (plava krivulja). Neslaganje je očito, a za konačnu vrijednost Van Vleckovog paramagnetizma je još veće.

CuSb_2O_6 se uređuje dugodosežno antiferomagnetski što znači da u sustavu postoji konačna međulančana interakcija. Antiferomagnetska međulančana interakcija može biti razlog sniženoj vrijednosti susceptibilnosti. Izotropna Heisenbergova interakcija koja uključuje intralančanu i interlančanu interakciju dana je hamiltonijanom [Irkhin i Katanin 00]:

$$\mathcal{H} = J \sum_{n,i} \mathbf{S}_{n,i} \mathbf{S}_{n+1,i} + \frac{1}{2} J' \sum_{n,\langle ij \rangle} \mathbf{S}_{n,i} \mathbf{S}_{n,j} \quad (4.15)$$

gdje suma ide po mjestima na lancu n , i i j su indeksi lanaca, $J > 0$ je izotropna intralančana energija izmjene, a J' izotropna međulančana energija izmjene. Za dobar 1D sustav vrijedi $|J'| \ll J$. Budući da za lance sa spinom $S = 1/2$ osnovno stanje posjeduje kvazi dugodosežno uređenje, očito da će za proizvoljno malu međulančanu interakciju doći do pravog dugodosežnog uređenja. Iznos Néelove temperature T_N ovisi o J' , a Schulz je dobio izraz za tu ovisnost aproksimirajući međulančanu interakciju srednjim poljem u kojem se nalaze lanci spinova koji međudjeluju izotropnom Heisenbergovom interakcijom [Schulz 96]. U usporedbi s eksperimentalnim vrijednostima za realne sustave, taj rezultat predviđa preveliku temperaturu uređenja. Irkhin i Katanin su metodom bozonizacije dobili korekcije koje poboljšavaju

Schulzov rezultat [Irkhin i Katanin 00]:

$$T_N = 0.33 k J' z \sqrt{\ln \frac{\Lambda J}{T_N} + \frac{1}{2} \ln \ln \frac{\Lambda J}{T_N}} \quad (4.16)$$

gdje je $\Lambda = 5.8$, z je broj spinova sa susjednih lanaca koji sudjeluju u međuzmjeni jakosti J' , a k je faktor koji ovisi o strukturi rešetke u smjerovima okomitim na lance. Za $d = 1 + 2 = 3$ (jednostavna kubična rešetka) $k \simeq 0.7$ [Irkhin i Katanin 00]. Ukoliko se u jednadžbu (4.16) uvrsti eksperimentalna vrijednost temperature uređenja $T_N = 8.5$ K uz pretpostavku $z = 4$, dobije se $J'/k_B = 4.2$ K. Yasuda i sur. su kvantnom Monte Carlo (QMC) metodom dobili malo drukčiji rezultat za odnos međulančane interakcije J' i Néelove temperature T_N [Yasuda i sur. 05]:

$$J' = T_N \left/ \left(4c \sqrt{\ln \left(\frac{\lambda J}{T_N} \right) + \frac{1}{2} \ln \ln \left(\frac{\lambda J}{T_N} \right)} \right) \right., \quad (4.17)$$

gdje je $c = 0.233$, a $\lambda = 2.6$. Jednadžba (4.17) daje malo veću vrijednost međulančanog vezanja, $J' = 4.58$ K. Nedavno je objavljen i članak koji tretira problem međulančane interakcije u teoriji srednjeg polja Bethe tipa koja ima prednost nad Weissovom teorijom srednjeg polja jer ne zanemaruje spinske fluktuacije između susjednih spinova [Todo i Shibusaki 08]. Rezultati ove poboljšane teorije srednjeg polja slažu se s onima dobivenim kvantnom Monte Carlo metodom. Gornji rezultati daju za omjer inter- i intralančane interakcije $J'/J \approx 0.05=5\%$, što je red veličine veći iznos od onog koji su dobili [Kasinathan i sur. 08], $J'/J \approx 0.05\%$. Teorija molekularnog polja predviđa jednostavnu relaciju za mjerenu spinsku susceptibilnost 1D sustava s međulančanom interakcijom J' i efektivnim brojem spinova sa susjednih lanaca z s kojima spin na lancu međudjeluje [Kahn 93, Johnston i sur. 00]:

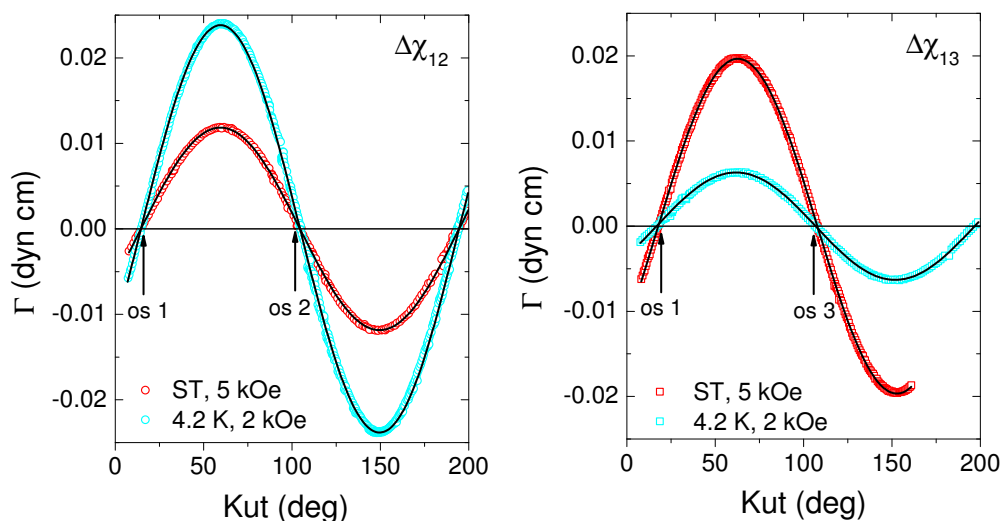
$$\chi = \frac{\chi_{1D HAF}}{1 + \frac{z J'}{N_A g^2 \mu_B^2} \chi_{1D HAF}} \quad (4.18)$$

gdje je χ mjerena susceptibilnost, $\chi_{1D HAF}$ susceptibilnost neinteragirajućih lanaca (1D HAF). Predznak je odabran tako da su za AFM interakciju J i J' pozitivne, a za FM negativne. Donji umetak na slici 4.17 prikazuje temperaturnu ovisnost $\langle \chi \rangle - \chi_{dia}$. Isprekidana plava krivulja prikazuje susceptibilnost 1D HAF uz $J/k_B = 94$ K i $\langle g \rangle = 2.22$ (ESR vrijednost g faktora). Puna ružičasta krivulja prikazuje susceptibilnost izračunatu iz izraza (4.18) uz iste J i $\langle g \rangle$ te uz $J'/k_B = 4.6$ K i $z = 8$. Ta krivulja dobro reproducira izmjerenu temperaturnu ovisnost susceptibilnosti umanjenu za dijamagnetski doprinos, pogotovo ispod 200 K. Dobiivena vrijednost međulančane interakcije iznosi 5% intralančane. Uvrstimo li dobivene iznose za J , J' i z u izraz (4.16), za Néelovu temperaturu se dobije vrijednost $T_N^{teor} = 17$ K, što je

dvostruko veća vrijednost od $T_N = 8.5 \text{ K}$. Teorija srednjeg polja uobičajeno predviđa veće temperature uređenja od stvarnih. To znači da dobiveni iznos međulančane interakcije može objasniti relativno visok iznos temperature dugodosežnog AFM uređenja T_N u ovom jedno-dimenzionalnom sustavu te da nije potrebno uzimati doprinos anizotropne izmjene da bi se objasnila pojava dugodosežnog antiiferomagnetskog uređenja kao što tvrde [Kasinathan i sur. 08]. Međutim, rezultati mjerenja anizotropije susceptibilnosti pokazuju da mala anizotropija energije izmjene postoji u ovom sustavu.

Magnetski moment sile kristalnog CuSb_2O_6 mjeren je u temperaturnom području od 2 K - 330 K u magnetskom polju do 8 kOe . Smjer kristalnih osi u odnosu na morfologiju uzorka nije bio poznat, no uzorak je imao istaknutu pravokutnu ravninu na jednoj stranici. Sličnu ravninu uočili su i [Heinrich i sur. 03], te ustanovili da se radi o ravnini (101) koja sadrži os b i smjer $-a + c$. U čitavom temperaturnom području odziv je linearan te je iz mjerenog momenta određena anizotropija magnetske susceptibilnosti korištenjem izraza (2.31) na str. 16. Anizotropija je mjerena u dvije međusobno okomite ravnine. Slika 4.18 prikazuje kutnu ovisnost magnetskog momenta sile Γ mjerenu za te dvije različite orijentacije uzorka pri sobnoj temperaturi (PM stanje) u polju $H = 5 \text{ kOe}$ i pri $T = 4.2 \text{ K}$ (AFM stanje) u polju $H = 2 \text{ kOe}$. Obje ravnine sadrže makroskopske magnetske osi koje smo nazvali os 1, 2 i 3 i koje su označene na slici. I u PM i u AFM stanju moment sile ima pravilnu sinusoidalnu ovisnost o kutu s periodom 180° , što je prikazano crnim linijama koje su prilagodbe mjerenih podataka na jednadžbu (2.31), str. 16. Nule sinusoida ne miču se s promjenom temperature do na $\pm 0.5^\circ$. Položaji nula su isti za obje orijentacije i poklapaju se s osi rotacije iz jedne orijentacije u drugu (vidi Dodatak B) što znači da su susceptibilnosti χ_1 , χ_2 i χ_3 principalne makroskopske susceptibilnosti te se njihove vrijednosti mogu izračunati iz mjerenih anizotropija i susceptibilnosti praškastog uzorka.

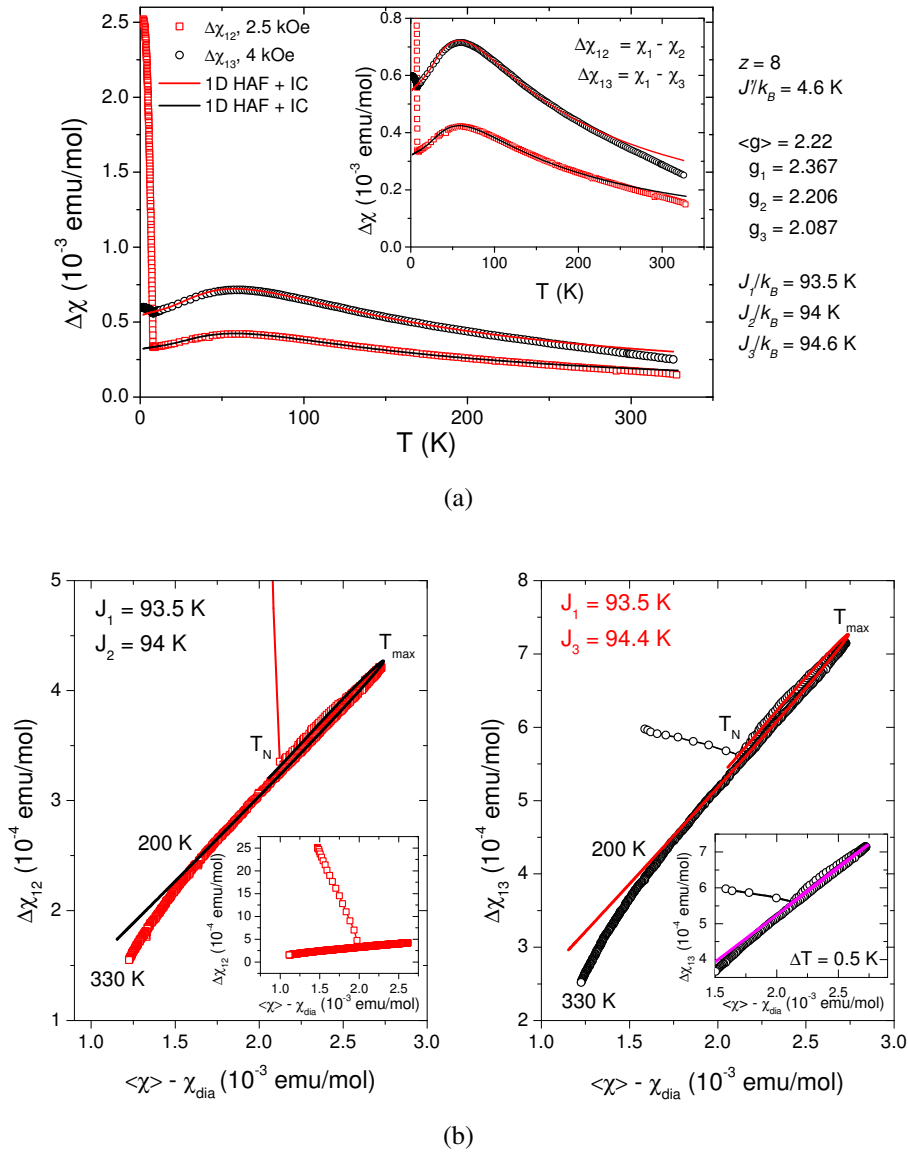
Slika 4.19(a) prikazuje temperaturnu ovisnost magnetske anizotropije mjerenu za dvije spomenute orijentacije kristala. Pri visokim temperaturama anizotropija se ponaša slično kao i susceptibilnost te pri $T \approx 60 \text{ K}$ ima široki maksimum. Vrijednosti anizotropija pri sobnoj temperaturi iznose $\Delta\chi_{12} = \chi_1 - \chi_2 = (300 \text{ K}) = 1.75 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$ i $\Delta\chi_{13} = \chi_1 - \chi_3 = (300 \text{ K}) = 2.88 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$. Pri $T_N = 8.5 \text{ K}$ obje mjerena anizotropije imaju kink što signalizira prijelaz u magnetski uređeno stanje. Ispod T_N ponašanje dviju anizotropija je različito. $\Delta\chi_{13}$ slabo raste sa sniženjem temperature, dok $\Delta\chi_{12}$ naglo raste. Ovo ponašanje odgovara antiiferomagnetski uređenom Néelovom stanju s lakom osi u ravnini 12. Prema rezultatima ESR-a [Heinrich i sur. 03], laka os je u smjeru kristalografske osi b , što znači da se ta os nalazi u ravnini 12. Iz kutne ovisnosti u uređenom stanju u toj ravnini prikazane na slici 4.18 slijedi $\chi_1 > \chi_2$, što znači da je χ_2 laka os. Drugim riječima, $\chi_2 = \chi_b$. Osi 1 i 3 nisu osi a i c , ali ravnina 13 jest ravnina ac .



Slika 4.18 – Kutna ovisnost magnetskog momenta sile u CuSb_2O_6 pri sobnoj temperaturi (ST) i 4.2 K za dvije različite orijentacije uzorka. Crne linije prikazuju prilagodbu na jednadžbu (2.31), str. 16.

Magnetska susceptibilnost je dobro opisana 1D HAF modelom sa slabom međulančanom interakcijom, pa je za očekivati da i anizotropija susceptibilnosti slijedi taj model. Na slici 4.19(a) prikazana je anizotropija susceptibilnosti 1D HAF s međulančanom interakcijom sa odgovarajućim vrijednostima g faktora, $g_1 = 2.367$ i $g_2 = 2.206$ i $g_3 = 2.087$. Uvrštena energija izmjene J je slabo anizotropna, a razlog za to bit će dan kasnije. $J' = 4.6$ i $z = 8$ kao i za susceptibilnost. Krivulje dobro opisuju mjerene vrijednosti, osim pri temperaturama $T > 200$ K pri kojima su mjerene anizotropije manje nego što predviđa model. To je skladu s ESR mjerenjima prema kojima se srednji g faktor temperaturno ne mijenja, ali se iznad 200 K mijenjaju njegove komponente i to tako da im se anizotropija smanjuje [Heinrich i sur. 03], što je prikazano na slici u tablici 4.4. Odstupanje je manje za ravninu koja sadrži os b (naša os 2) zbog toga što se g_b temperaturno ne mijenja, što se odražava u manjoj promjeni $\Delta\chi_{12}$, dok je u ravnini ac (naša ravnina 13) smanjenje anizotropije g faktora jače izraženo, što se pak odražava na $\Delta\chi_{13}$. Ispod 200 K model jako dobro opisuje mjerenu anizotropiju i to s vrijednostima g faktora koje su vrlo bliske vrijednostima dobivenim ESR mjerenjima [Heinrich i sur. 03, Gier i sur. 97].

Uzrok smanjenja anizotropije g faktora s porastom temperature je prelazak iz statičkog u dinamički Jahn-Teller režim, a u ovom slučaju lako je detektirati promjenu preko mjerene anizotropije susceptibilnosti jer ona odstupa od modela koji zadovoljava srednja susceptibilnost. U slučajevima kad model nije poznat, ovakvi efekti se mogu detektirati crtanjem dijagrama korelacije anizotropije i susceptibilnosti. To je pokazano za CuGeO_3 u prethodnom poglavlju gdje su defekti imali drukčiju temperaturnu ovisnost od intrinzične susceptibilnosti što je dalo



Slika 4.19 – Anizotropija magnetske susceptibilnosti u CuSb_2O_6 . (a) Temperaturna ovisnost anizotropije magnetske susceptibilnosti u CuSb_2O_6 mjerena u dvije međusobno okomite kristalne ravnine. Umetak prikazuje isto, ali na uvećanoj skali. Linijama je prikazana anizotropija susceptibilnosti 1D HAF s međulančanom interakcijom. Krivulje su dobivene uzimanjem vrijednosti g faktora, anizotropne energije izmjene J i međulančane interakcije J' danih s desne strane slike. (b) Korelacije anizotropija i susceptibilnosti. Linije prikazuju simulaciju za 1D HAF sa slabo anizotropnom izmjenom, s parametrima kao na slici gore. Umetak na lijevoj slici prikazuje cijelo temperaturno područje za $\Delta\chi_{12}$, a na desnoj simulaciju 1D HAF s $J/k_B = 94$ K i J' kao na glavnom panelu, ali s temperaturnim pomakom anizotropije od susceptibilnosti za $\Delta T = 0.5$ K (ružičasta linija).

velika odstupanja od korelacije. Različite temperaturne ovisnosti principalnih susceptibilnosti (koje npr. mogu doći od temperaturne ovisnosti g faktora) također se mogu detektirati na taj

način, što je objašnjeno u dodatku C. Slika 4.19(b) prikazuje dijagram korelacije za obje mjerene anizotropije. Za razliku od CuGeO₃, u CuSb₂O₆ se anizotropija i susceptibilnost dobro koreliraju u gotovo čitavom temperaturnom području. Prilagodba na pravac rađena je u temperaturnom području od 100 – 150 K. Za $\Delta\chi_{12}$ vrijedi $\Delta\chi_{12} = a_{12} \langle\chi\rangle + b_{12}$ i slično za $\Delta\chi_{13}$. Vrijednosti koeficijenata su $a_{12} = (g_1^2 - g_2^2)/\langle g \rangle^2$ i $b_{12} = -(g_1^2 - g_2^2)(\langle g \rangle^2) \langle\chi_0\rangle + \Delta\chi_{012}$, gdje je χ_0 temperaturno nezavisni dio susceptibilnosti (u našem slučaju srednja Van Vleck susceptibilnost jer smo oduzeli χ_{dia}), a $\Delta\chi_{012}$ anizotropija Van Vleckove susceptibilnosti. Slično vrijedi i za $\Delta\chi_{13}$. Koeficijenti a dobiveni prilagodbom $\Delta\chi$ o χ ovisnosti na pravac iznose $a_{12} = 0.16$ i $a_{13} = 0.27$ dobro se slažu s $(g_1^2 - g_2^2)/\langle g \rangle^2 = 0.15$ i $(g_1^2 - g_3^2)/\langle g \rangle^2 = 0.25$ gdje su uvrštene vrijednosti g faktora dane na slici 4.19(a). Iz negativne vrijednosti koeficijenta b za obje orijentacije može se zaključiti da χ_{VV} ima konačnu vrijednost i da je $|(g_1^2 - g_{2(3)}^2)/\langle g \rangle^2 \langle\chi_0\rangle| > \Delta\chi_{012(3)}$.

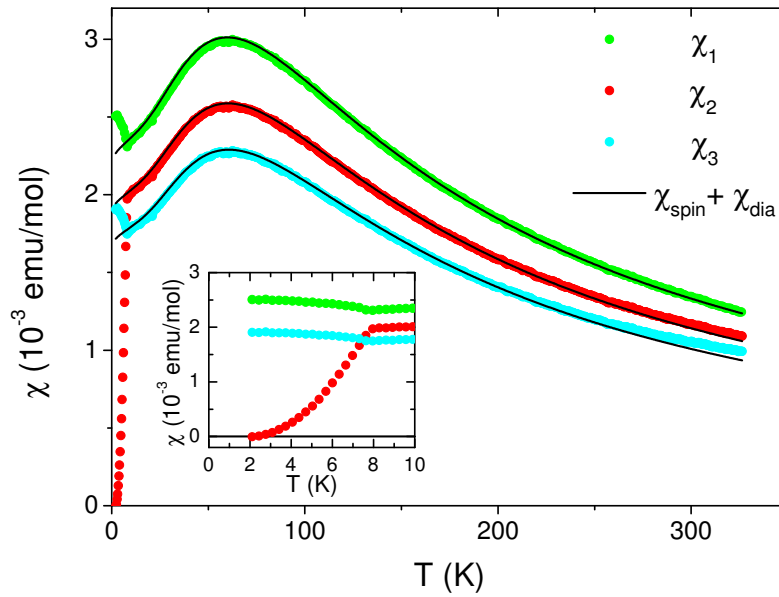
Ovisnost $\Delta\chi$ o χ odstupa od pravca pri temperaturama većim od ≈ 200 K, što je upravo područje u kojem se temperaturno mijenja anizotropija g faktora [Heinrich i sur. 03]. Sa slike 4.19(b) se vidi da se u tom temperaturnom području anizotropije smanjuju s povišenjem temperature brže nego susceptibilnost (u odnosu na niskotemperaturno korelirano područje). To je u skladu s činjenicom da se srednji g faktor temperatureno ne mijenja, a anizotropija g faktora se smanjuje u istom temperaturnom području (iznad 200 K). Pri temperaturama nižim od 200 K anizotropija i susceptibilnost su korelirane sve do temperature maksimuma $T_{max} \approx 60$ K. Ispod maksimuma također dolazi do manjeg odstupanja od linearne ovisnosti, a mogući uzrok tome je anizotropija energije izmjene, što će biti pojašnjeno kasnije. Ispod T_N obje anizotropije koreliraju sa susceptibilnosti. U dodatku C je pokazano da u uređenom stanju 3D AFM u teoriji srednjeg polja vrijedi $\Delta\chi(T) = -3 \langle\chi(T)\rangle + 3 \chi_{\perp}$ za anizotropiju mjerenu u ravnini koja sadrži laku os, što bi u ovom slučaju bila $\Delta\chi_{12}$. Prilagodbom na pravac se dobije $\Delta\chi_{12} = -3.8 \langle\chi(T)\rangle + 0.008$ za $T < T_N$. Razlika u odnosu na teoriju srednjeg polja dolazi od činjenice da u CuSb₂O₆ $\chi_{\perp}$ nije temperaturno nezavisna dok u teoriji srednjeg polja jest i nagiba nema (vidi sliku 2.6 na str. 21).

Odstupanje od linearosti u korelacijskom dijagramu znači da $\Delta\chi$ i $\langle\chi\rangle$ nemaju istu temperaturnu ovisnost. Pri visokim temperaturama do odstupanja od pravca dolazi zbog temperaturne promjene komponenti g tenzora iako se srednja vrijednost ne mijenja. No, pri temperaturama ispod maksimuma također postoji odstupanje, iako malo u usporedbi s visokim temperaturama. Jedan od razloga može biti mala anizotropija energije izmjene čiji je spinski hamiltonijan dan izrazom (4.3c) na str. 54. Pod pojmom *anizotropna izmjena* ovdje podrazumijevamo anizotropiju energije izmjene među spinovima na lancu koja predstavlja različite jakosti vezanja različitih komponenti spina, čiji je ekstremni slučaj Isingov hamiltonijan $\mathcal{H}_{Ising} = \sum_i J S_i^z S_{i+1}^z$. Prostorna anizotropija energije izmjene podrazumijeva razliku

u iznosu intralančane i međulančane interakcije, što je u ovom sustavu ostvareno, no takva anizotropija ne daje različite temperaturne ovisnosti za različite komponente susceptibilnosti. Za bakreni spin $S = 1/2$ anizotropija energije izmjene je jako mala i obično se zanemaruje, no određena ligandna okolina i putevi superizmjene mogu povećati tu anizotropiju. Eremin i Rakitin pokazali su da anizotropna izmjena može biti značajna u sustavima kod kojih ligandni polihedri dijele stranice (engl. *edge sharing*) pa superizmjena ide preko orbitala dva kisika gdje Cu-O-Cu veza čini kut blizak 90° [Eremin i Rakitin 82]. Tu pojavu su nazvali interferentna superizmjena. U CuSb_2O_6 nema takvog tipa superizmjene, no Cu-O-Sb-O-Cu svakako nije standardni tip superizmjene te je moguće da i ovdje postoji mala anizotropija J . Stoga smo pokušali reproducirati krivulje korelacije mjerene anizotropije i susceptibilnosti uz pretpostavku da 1D HAF sa slabom međulančanom interakcijom dobro opisuje svaku od principnih susceptibilnosti, ali s malo drukčijim iznosom intralančanog J -ta. Kao što se može vidjeti sa slike 4.19(b), uz pretpostavku vrlo male anizotropije J -ta moguće je reproducirati izmjerene krivulje. Dobivene vrijednosti anizotropnog J -ta koje najbolje opisuju krivulje korelacije su $J_1 = 93.5 \text{ K}$, $J_2 = 94 \text{ K}$ i $J_3 = 94.6 \text{ K}$. Maksimalna razlika dva J -ta je $\approx 1 \text{ K}$ što daje anizotropiju J -ta od svega 1%. Ovaj iznos je samo aproksimativan jer mjerenja iz kojih smo procijenili anizotropiju daju usrednjene vrijednosti fizikalnih veličina, a anizotropija energije izmjene je lokalna pojava između dva spina koju nije moguće odrediti ovakvom vrstom mjerenja, no moguće je ukazati na to da ima konačnu vrijednost. Stvarni iznos anizotropije izmjene je vjerojatno nešto veći nego što je ovdje pokazano. Naravno, oblik krivulja na slici 4.19(b) može biti i posljedica temperaturnog pomaka jedne vrste mjerenja u odnosu na drugu budući da su susceptibilnost i anizotropija mjerene na različitim aparaturama, no taj pomak bi trebao iznositi $\Delta T \geq 2 \text{ K}$ da bi se dobile krivulje kao na slici. Dozvolimo li pomak od $\Delta T = 0.5 \text{ K}$ (a realni pomak u eksperimentima je bio manji) dobije se krivulja kao u umetku na desnoj slici 4.19(b) koja očito ne može reproducirati krivulju dobivenu s mjerenim vrijednostima anizotropije i susceptibilnosti. Stoga možemo zaključiti da u CuSb_2O_6 postoji anizotropija energije izmjene koja u usporedbi s međulančanom interakcijom nije zanemariva i sigurno utječe na povišenje temperature dugodosežnog uređenja T_N .

Na slici 4.20 prikazane su tri principalne susceptibilnosti izračunate iz mjerenih anizotropija i susceptibilnosti na način opisan u dodatku B. Također su prikazane i susceptibilnosti koje daje 1D HAF s međulančanom interakcijom [Johnston i sur. 00] uz vrijednosti J , J' , z te g_1 , g_2 i g_3 dane na slici 4.19(a). Izračunatoj spinskoj susceptibilnosti je dodana i χ_{dia} jer mjerene krivulje daju ukupnu susceptibilnost. Kao što se vidi sa slike, model dobro opisuje susceptibilnosti i tek pri visokim temperaturama vidi se malo odstupanje.

Sa slike 4.20 vidi se da je susceptibilnost lake osi $\chi_2 = \chi_{||}$, a χ_1 i χ_3 su susceptibilnosti tvrde osi $\chi_{\perp}$ koje imaju različite vrijednosti zbog anizotropije g faktora. χ_2 ide u vrijed-



Slika 4.20 – Temperaturna ovisnost tri principalne susceptibilnosti u CuSb_2O_6 . Crne linije predstavljaju ukupnu susceptibilnost koja se sastoji od spinske susceptibilnosti (1D HAF sa slabom međulančanom interakcijom s parametrima kao na slici 4.19(a)) i dijamagnetske $\chi_{dia} = -1.12 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$. Umetak prikazuje isto, ali ispod T_N .

nost nula kako se temperatura snižava, što se vidi iz umetka slike 4.20. Na prvi pogled to je iznenađujuć rezultat budući da uzorak sasvim sigurno ima twinove zbog prijelaza iz tetragonske u monoklinску strukturu, zbog čega bi se očekivalo sve komponente susceptibilnosti imaju konačnu vrijednost pri $T = 0\text{K}$. No, prema [Heinrich i sur. 03] os b u uzorku je jedinstvena za sve twinove i svi imaju jednak g -faktor duž te osi. Nadalje, jedna vrsta twina (ona s oktaedrima kao u tablici 4.4) ima veći volumni udio od ostala tri twina, a sudeći po velikim iznosima mjerenih anizotropija to je slučaj i u našim uzorcima. Pad susceptibilnosti χ_2 u nulu u AFM stanju govori o tome da je ta os jedinstvena u cijelom uzorku i da je to laka os, u skladu s prijašnjim rezultatima [Heinrich i sur. 03].

4.2.3 CuSb_2O_6 - diskusija

CuSb_2O_6 je jednodimenzionalni Heisenbergov antiferomagnet koji se dugodosežno antiferomagnetski uređuje pri niskim temperaturama. Kristalna struktura ovog materijala je trodimenzionalna. Jednodimenzionalnost magnetizma proizlazi iz prostorne orijentacije $3d$ orbitala koju određuje ligandno okruženje nesporenog bakrenog spina $S = 1/2$. U kupratima bakrena orbitala elektrona s nesporenim spinom koja sudjeluje u superizmjeni je uobičajeno $3d_{x^2-y^2}$ jer se bakar nalazi u $3d^9$ stanju. To je e_g orbitala koja ima najvišu energiju u dis-

tordiranom oktaedarskom i kvadratičnom ligandnom okruženju. Međutim, za nedistordirani oktaedar e_g stanja su degenerirana (vidi sliku A.2 na str. 158), što znači da orbitala elektrona s nesparenim spinom može biti i $3d_{3z^2-r^2}$, a to bi moglo rezultirati orbitalnom neuređenošću. Za obje vrste orbitala sustav će se ponašati kao jednodimenzionalan: za $3d_{x^2-y^2}$ orbitale to su pokazali [Koo i Whangbo 01], a za $3d_{3z^2-r^2}$ [Kasinathan i sur. 08]. Stoga se iz jednodimenzionalnog ponašanja magnetske susceptibilnosti ne može zaključiti koje orbitale su zastupljene u CuSb_2O_6 te ima li ili nema orbitalnog uređenja.

Rezultati kombiniranih mjerenja magnetske susceptibilnosti i anizotropije prikazani u ovom radu ukazuju na slijedeće: međulančana energija izmjene iznosi oko 4-5% intralančane energije što je dovoljno da objasni uređenje na temperaturi $T_N = 8.5$ K. Dobiveni rezultat za $J' = 4.6$ K uz $z = 8$ prema [Irkhin i Katanin 00] daje $T_N = 17$ K, a za $z = 4$ daje $T_N = 9$ K. Međutim, postoji i slaba anizotropija energije izmjene $\Delta J/J = 1\%$ koja također doprinosi povećanju temperature uređenja u ovom jednodimenzionalnom sustavu. Dosta velik iznos međulančane energije izmjene podržava sliku s $3d_{x^2-y^2}$ orbitalama čija kutna ovisnost daje veće preklapanje i u međulančanim smjerovima. Postojanje anizotropije energije izmjene može značiti da $3d_{3z^2-r^2}$ orbitale nisu potpuno isključene jer energija magnetske anizotropije raste sa smanjenjem razlike $3d_{x^2-y^2}$ i $3d_{3z^2-r^2}$ energetske nivoa [Yushankhai i Hayn 99]. Slika koju predlažu [Kasinathan i sur. 08] (slika 4.16) dobra je jedino na visokim temperaturama pri kojima je CuO_6 oktaedar komprimiran duž vršnih kisika što preferira $3d_{3z^2-r^2}$ orbitale. Ispod strukturnog prijelaza pri 400 K oktaedri polako postaju elongirani što znači da počinju prevladavati $3d_{x^2-y^2}$ orbitale. U temperaturnom području od 400-200 K mijenja se anizotropija g faktora što je posljedica prelaska dinamičkog u statički Jahn-Teller efekt. Orbitalno uređenje u CuSb_2O_6 kako su ga predložili [Kasinathan i sur. 08] sa isključivo $3d_{3z^2-r^2}$ orbitalama stoga ne bi trebalo biti ostvareno pri temperaturama ispod sobne. No, mala deformacija CuO_6 oktaedara u odnosu na uobičajene u kupratima omogućava orbitalno neuređenje tj. slabo razbijanje degeneracije e_g orbitala zbog čega u CuSb_2O_6 nisu zastupljene samo $3d_{x^2-y^2}$ orbitale čak ni pri niskim temperaturama. Postojanje slabe anizotropne izmjene ide u prilog toj činjenici.

Iz izmjerenih anizotropija očito je da postoji jedinstvena spinska os u uređenom stanju i da se radi o kolinearnom AFM uređenju, koje odgovara strukturi koju su predložili [Kato i sur. 02], a ne odgovara onoj koju su predložili [Gibson i sur. 04], vidi sliku 4.15. Naime, u slučaju AFM uređenja u kojem spinovi u susjednim slojevima nemaju isti smjer spinskih osi, već su zarotirani za neki kut, sustav neće imati susceptibilnost $\chi_{\parallel}$ koja ide u nulu kako $T \rightarrow 0$ jer ne postoji smjer u kojem polje može biti paralelno svim spinovima u uzorku. Za slučaj da magnetska struktura u CuSb_2O_6 odgovara onoj koju su predložili [Gibson i sur. 04] obje mjerene magnetske anizotropije ispod T_N bi imale približno jednake iznose i to manje od $\Delta\chi_{12}$, a veće od $\Delta\chi_{13}$. Magnetske susceptibilnosti imale bi samo jednu tvrdu os $\chi_{\perp}$ i dvije osi duž kojih

bi susceptibilnosti bile manje od $\chi_{\perp}$, ali veće od dobivene χ_2 . Postojanje jedinstvene lake osi čija susceptibilnost ide u nulu kako $T \rightarrow 0$ podržava strukturu predloženu u [Kato i sur. 02], a opovrgava onu u [Gibson i sur. 04].

Poglavlje 5

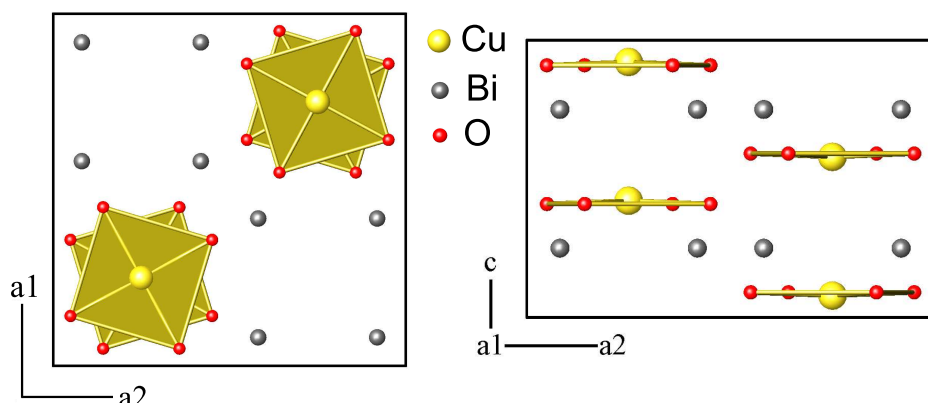
Trodimenzijski antiferomagneti s $3d^9$ spinom $S=1/2$ - Bi_2CuO_4 i Cu_3TeO_6

5.1 Bi_2CuO_4

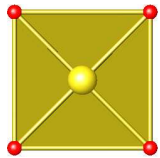
Proučavanje Bi_2CuO_4 je započelo nedugo nakon otkrića visokotemperaturne supravodljivosti u Ba-La-Cu-O kupratu [Bednorz i Müller 86]. Glavni motiv za proučavanje ovog spoja bio je isti oblik kemijske formule kao i u La_2CuO_4 koji predstavlja matricu za neke visokotemperaturne vodiče. Prvi rezultati [Sreedhar i sur. 88] svrstali su ovaj spoj u jedno-dimenzijski antiferomagnet, no vrlo brzo je pokazano da pri niskim temperaturama dolazi do dugodosežnog antiferomagnetskog uređenja. Pitanje simetrije uređenog AFM stanja još uvijek je neriješeno.

5.1.1 Kristalna struktura i magnetizam Bi_2CuO_4

Bi_2CuO_4 kristalizira u tetragonalnoj kristalnoj rešetci simetrije $P4/ncc$ s parametrima jedinične ćelije $a = b = 8.5039 \text{ \AA}$ i $c = 5.8202 \text{ \AA}$ [García-Muñoz i sur. 90]. Jedinična ćelija sadrži četiri iona bakra Cu^{2+} čiji su nespareni elektroni u $3d$ ljusci sa spinom $S = 1/2$ odgovorni za magnetizam uzorka. Ioni bizmuta Bi^{3+} imaju $6s^2$ vanjsku ljusku. Dva sparena elektrona u $6s^2$ tvore tzv. usamljeni par elektrona E (engl. *lone pair*). Ioni Bi^{3+} su okruženi ionima kisika koji tvore trigonalnu bipiramidu BiO_4E u kojoj je jedan ekvatorijalni kisik zamijenjen usamljenim parom elektrona E, zbog čega se u strukturi nalaze šupljine u kojima nema atoma. BiO_4E bipiramide su povezane i dijele rubove tvoreći $(\text{BiO}_2)_n$ lance duž osi c . Struktura Bi_2CuO_4 je prikazana na slici 5.1. Ion bakra okružen je s četiri iona kisika koji tvore kvadratične CuO_4 jedinice (vidi tablicu 5.1). Cu je blago izmaknut ($0.085 \text{ \AA}$) iz ravnine koju čine četiri okolna kisika. Kvadratične jedinice su međusobno odvojene i tvore cik-cak lance



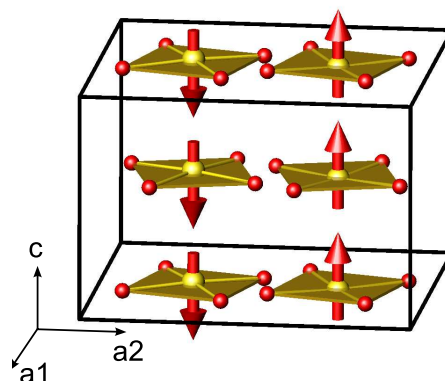
Slika 5.1 – Kristalna struktura Bi_2CuO_4 . Žuti kvadrati predstavljaju CuO_4 kvadratične jedinice sa žutim Cu u sredini i crvenim O u vrhovima. Sivo su ioni bizmuta.

CuO_4 kvadrat	Udaljenosti i kutevi	
	$\text{Cu} - \text{O} (\times 4)$	$1.94 \text{ \AA}$
	$\text{O} - \text{Cu} - \text{O} (\times 4)$	89.9°
	$(\times 2)$	175.9°

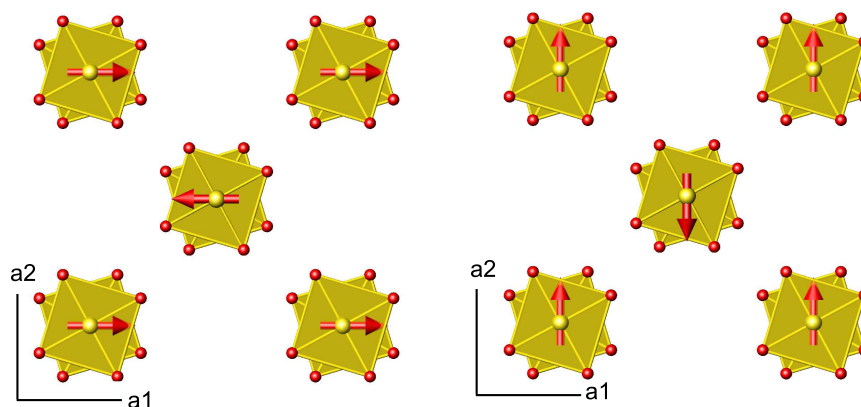
Tablica 5.1 – CuO_4 kvadrat u Bi_2CuO_4 .

duž smjera osi c te su zarotirane za $\pm 33.3^\circ$ u odnosu na smjer osi $a1$ tj. $a2$, kao što se vidi na slici 5.1. Ioni bakra duž osi c udaljeni su $2.9 \text{ \AA}$, no CuO_4 jedinice su okomite na smjer osi c te nema preklapanja kisikovih orbitala.

Magnetska susceptibilnost Bi_2CuO_4 pri visokim temperaturama slijedi Curie-Weissov zakon s negativnom vrijednosti CW temperature Θ što znači da su interakcije među magnetskim momentima bakrenih iona antiferomagnetske. Pri nižim temperaturama susceptibilnost ima uski maksimum zbog čega je u prvom objavljenom radu Bi_2CuO_4 svrstan u 1D anti-feromagnetski sustav [Sreedhar i sur. 88]. Nedugo zatim je pokazano da se ispod $T_N = 42 \text{ K}$ sustav uređuje dugodosežno anti-feromagnetski, i to neutronske mjerenjima na prašku [García-Muñoz i sur. 90], [Ong i sur. 90], [Troć i sur. 90] i kristalu [Yamada i sur. 91]. Smjer magnetskih momenata u uređenom stanju nije bilo moguće odrediti iz mjerenja na prašku pa je pretpostavljen smjer osi c , a ta magnetska struktura prikazana je na slici 5.2(a). Magnetska jedinična ćelija u uređenom stanju jednaka je polovici kristalne jedinične ćelije duž osi c . U uređenom stanju spinovi na lancu su međusobno paralelni, a antiparalelni spinovima sa susjednih lanaca. Neutronska mjerenja na kristalnim uzorcima potvrđuju takvu polarizaciju, ali vide u raspršenju i dodatne maksimume koji ukazuju na to da se spinovi nalaze u ravnini



(a) Magnetska rešetka sa simetrijom lake osi sa spinovima u smjeru osi c .



(b) Magnetska rešetka sa simetrijom lake ravnine sa spinovima u smjeru osi $a1$ ili $a2$.

Slika 5.2 – Dvije predložene konfiguracije spinova u uređenom AFM stanju u Bi_2CuO_4 .

c [Yamada i sur. 91] što je prikazano na slici 5.2(b). Mjerenja magnetske susceptibilnosti istih autora podržavaju takvu sliku. Iznos magnetske susceptibilnosti u ravnini c ispod T_N ovisi o magnetskom polju, što nije uobičajeno za antiferomagnet. U malim poljima susceptibilnost ima ponašanje slično susceptibilnosti mjerenoj duž lake osi, no u većim poljima iznos susceptibilnosti raste s porastom magnetskog polja, a u $H = 15\text{ kOe}$ susceptibilnost ima temperaturno ponašanje slično onom mjerenom duž osi c . Ovakvo ponašanje slično je spin-flop ponašanju opisanom u potpoglavlju 2.2 pri kojem se spinovi za konačni iznos magnetskog polja odmiču od smjera lake osi da bi minimizirali ukupnu magnetsku energiju. U lakoj ravnini energija anizotropije je mala što omogućava spinovima da se rotiraju od smjera lake osi u konačnom magnetskom polju što pak daje ovisnost magnetske susceptibilnosti o polju. Budući da se u Bi_2CuO_4 to događa u ravnini c , [Yamada i sur. 91] zaključuju da je ravnina c laka ravnina. U toj ravnini postoji mala anizotropija koja usmjerava spinove duž osi $a1$ ili $a2$

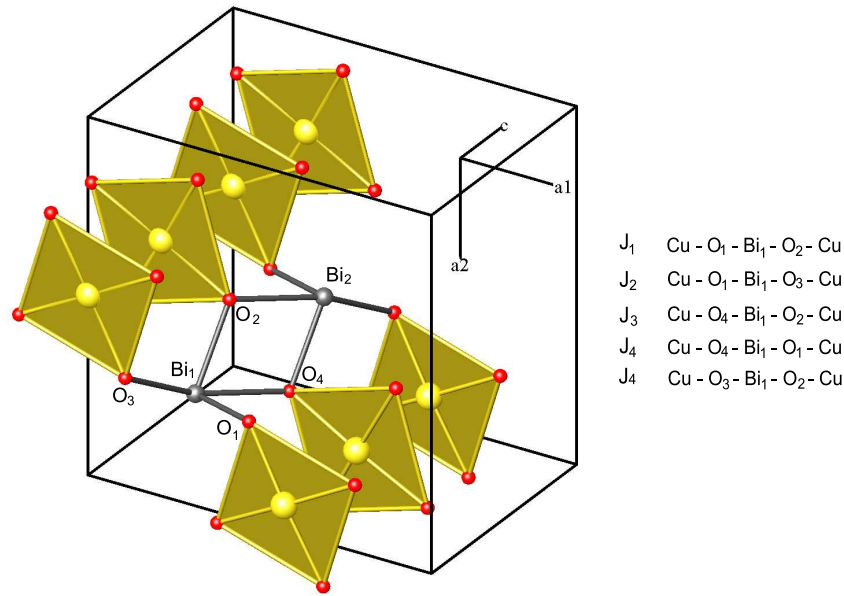
kad nema vanjskog magnetskog polja (vidi sliku 5.2), a to rezultira postojanjem dviju okomitih AFM domena. Iz svojih mjerenja susceptibilnosti [Yamada i sur. 91] su procijenili iznos konstante anizotropije $K = 10.7 \text{ erg/g}$.

Dugodosežno 3D antiiferomagnetsko uređenje u Bi_2CuO_4 ukazuje na postojanje relativno jake interakcije superizmjene među magnetskim momentima, no iz strukturnih razmatranja je očito da ona ne može biti jednostavnog Cu - O - Cu tipa. Jedina mogućnost je putanja Cu - O - Bi - O - Cu tipa. Nekoliko autora je predložilo takav oblik interakcije te su iz rezultata mjerenja odredili iznose interakcija izmjene [Attfield 89, García-Muñoz i sur. 90, Troć i sur. 90, Äin i sur. 93, Konstantinović i sur. 96]. Pri tome je bitan model magnetske rešetke tj. pretpostavka o dominantnim putevima interakcije. [Äin i sur. 93] su izmjerili magnonsku disperzijsku krivulju u Bi_2CuO_4 neelastičnim neutronske raspršenjem. Također su izračunali istu uz pretpostavku Heisenbergovog hamiltonijana s uniaksijalnom anizotropijom duž smjera [100]:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left(\sum_{i, \{\delta_i\}} J_{i, \{\delta_i\}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i, \{\delta_i\}} + \sum_{j, \{\delta_j\}} J_{j, \{\delta_j\}} \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j, \{\delta_j\}} - 2D \sum_{i,j} (S_i^z + S_j^z) \right) \quad (5.1)$$

gdje se suma proteže po svim susjedima $\{\delta_i\}$ (ili $\{\delta_j\}$) mjesta i (ili j) na rešetci; $J_{i, \{\delta_i\}}$ je energija superizmjene između spinova $\mathbf{S}_i$ na mjestu $\mathbf{r}_i$ i $\mathbf{S}_{i, \{\delta_i\}}$ na mjestu $\mathbf{r}_i + \delta_i$; D je energija uniaksijalne anizotropije. Prema [Äin i sur. 93] svaki bakreni ion u Bi_2CuO_4 ima 14 susjeda s kojima ima nezanemarljivu interakciju, a interakcija je tipa Cu - O - Bi - O - Cu što je prikazano na slici 5.3. Prilagodbom na mjerene disperzijske krivulje dobiveni su iznosi tih interakcija, a dani su u tablici 5.2. Sve četiri dominantne interakcije superizmjene su antiiferomagnetske. Feromagnetska orijentacija spinova duž osi c posljedica je jačih antiiferomagnetskih korelacija spinova na različitim lancima, a ne postojanja jakih feromagnetskih korelacija spinova na jednom lancu. Dobiveni iznos energije anizotropije je $D = 0.3 \pm 0.05 \text{ meV}$ (3.5 K).

Intenzitet Ramanovog raspršenja na dva magnona u Bi_2CuO_4 moguće je objasniti uz pretpostavku da je Heisenbergovoj izotropnoj interakciji potrebno dodati anizotropni član $\sum_{i,j} D_{ij} S_i^z S_j^z$ koji u uređenom stanju preferira smjer spinova duž osi z tj. c [Konstantinović i sur. 96]. Takva interakcija daje magnonsku disperziju koja je degenerirana na rubu Brillouinove zone kao i izmjerena disperzija [Äin i sur. 93]. Za smjer momenata u ravnini c degeneracije u disperziji nema, iz čega [Konstantinović i sur. 96] zaključuju da je Bi_2CuO_4 uniaksijalni antiiferomagnet s magnetskim momentima u smjeru osi c . No, neelastično neutronske raspršenje veće rezolucije je pokazalo da degeneracije u disperziji nema [Roessli i sur. 97]. Iznosi energija izmjene koje su [Konstantinović i sur. 96] dobili prilagodbom izračunate disperzije na mjerenu su dani u tablici 5.2, a energija anizotropije iznosi $D_4 = 0.035 \text{ meV}$. Iznosi



Slika 5.3 – Putanje interakcije superizmjene u Bi_2CuO_4 prema [Äin i sur. 93]. Na mjestu bizmuta Bi_1 može stajati i Bi_2 .

Definicija	Putanja	J (meV)	[Äin i sur. 93]	[Konstantinović i sur. 96]
$(\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c})/2 - 2\mathbf{z}\mathbf{c}$	Cu-O ₁ -Bi ₁ -O ₂ -Cu	J_1	(2.2 ± 0.15)	2.3
$(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2 - 2\mathbf{z}\mathbf{c}$	Cu-O ₁ -Bi ₁ -O ₃ -Cu	J_2	(0.7 ± 0.05)	0.63
$(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2 - 2\mathbf{z}\mathbf{c}$	Cu-O ₄ -Bi ₁ -O ₂ -Cu	J_3	(0.2 ± 0.05)	0.19
$-\mathbf{c}/2$	Cu-O ₄ -Bi ₁ -O ₁ -Cu	J_4	(0.8 ± 0.05)	0.68
$\mathbf{c}/2$	Cu-O ₃ -Bi ₁ -O ₂ -Cu	J_4'		

Tablica 5.2 – Putevi i iznosi energije superizmjene u Bi_2CuO_4 [Äin i sur. 93, Konstantinović i sur. 96]. Iznosi energije su u meV.

se dobro slažu s onima dobivenim u [Äin i sur. 93], s tom razlikom što energija anizotropije D_4 preferira spinove u smjeru osi c , a energija D u ravnini c .

Mjerenja nuklearne antiferomagnetske rezonancije potvrđuju sudjelovanje Bi u interakciji superizmjene [Gippius i sur. 98]. Na jezgri ^{209}Bi uz dipolno polje H_{dip} postoji veliko hiperfino polje H_{hf} što znači da ioni bizmuta Bi^{3+} sudjeluju u interakciji superizmjene koja je oblika Cu - O - Bi - O - Cu.

Mjerenjima elektronske spinske rezonancije (ESR) i antiferomagnetske rezonancije (AFMR) na monokristalnim uzorcima određene su vrijednosti elektronskih g faktora u Bi_2CuO_4 [Ohta i sur. 92, Petrakovskii i sur. 91, Petrakovskii i sur. 95, Ohta i sur. 98, Pankrats i sur. 99]. Vrijednosti g faktora u Bi_2CuO_4 dane su u tablici 5.3. Mjerenja u visokim frekvencijama omogućila su ispitivanje antiferomagnetskog stanja. Ispod T_N uočene su dvije rezonantne linije u ravnini c . Iz širine linije procijenjen je iznos anizotropne energije izmjene koja iznosi

	[Ohta i sur. 92]	[Petrakovskii i sur. 91]
$g_{\parallel c}$	(2.26 ± 0.01)	2.290
$g_{\perp c}$	(2.04 ± 0.01)	2.017

Tablica 5.3 – Elektronski g faktor u Bi_2CuO_4 .

1% izotropne izmjene [Ohta i sur. 92]. DM interakcija nije prisutna u Bi_2CuO_4 . AFMR modovi izmjereni u visokim frekvencijama ukazuju na to da se radi o sustavu dviju magnetskih podrešetki u lakoj ravnini [Ohta i sur. 98]. Kutna ovisnost rezonantnog polja u AFM stanju dobivena AFMR u skladu je s modelom lake ravnine s malom anizotropijom u toj ravnini [Pankrats i sur. 99]. Laka ravnina je ravnina c .

[Tanaka i Motizuki 98] su izračunali anizotropiju g faktora te anizotropne energetske doprinose u Bi_2CuO_4 koristeći teoriju kristalnog polja. Njihov račun pokazuje da je efektivna spin-orbit konstanta puno manja od slobodno ionske te umjesto -800cm^{-1} iznosi $\lambda = -200\text{cm}^{-1}$, što je posljedica jake hibridizacije Cu $3d$ orbitala s kisikovim $2p$ i $2s$ orbitalama. Magnetska dipol-dipol interakcija prema [Tanaka i Motizuki 98] preferira spinove orijentirane u smjeru osi c , a anizotropna izmjena može preferirati ili smjer c ili ravninu c , ovisno o tome koje komponente anizotropne energije izmjene prevladavaju. Rezultantni smjer će, dakle, ovisiti o kompeticiji dipol-dipol interakcije i anizotropne energije izmjene čije iznose tek treba odrediti [Tanaka i Motizuki 98].

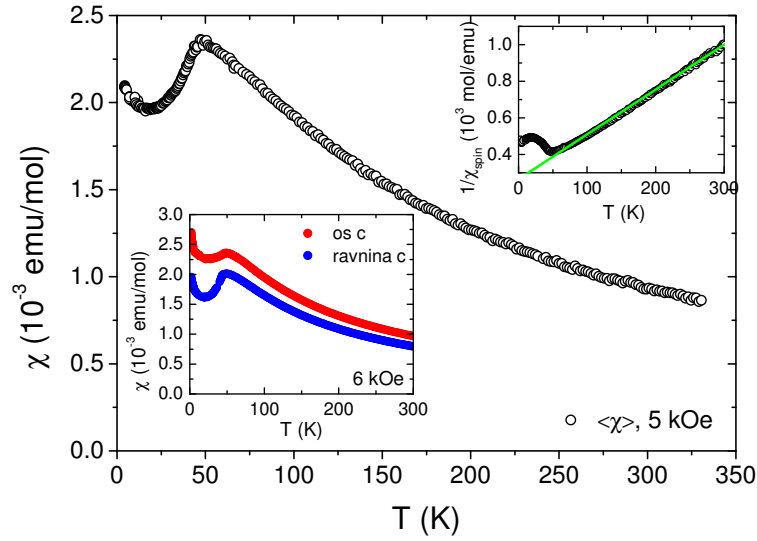
Nedavno su elektronska struktura i magnetska svojstva Bi_2CuO_4 proučavana računom strukture vrpce unutar aproksimacije lokalne (spinske) gustoće (engl. *local (spin) density approximation* - $L(S)DA$) [Janson i sur. 07]. Rezultati $L(S)DA+U$ računa također daju jaču superizmjenu za atome među lancima nego one na lancu. Iznosi integrala superizmjene donekle se razlikuju od onih dobivenih neutronske mjerenjima i Ramanovim raspršenjem, no sve metode, kako eksperimentalne tako i teorijske, dobivaju trodimenzionalnu magnetsku strukturu, tj. jaku interakciju među spinovima sa susjednih lanaca. [Janson i sur. 07] su uključivši u račun spin-orbit interakciju odredili anizotropiju uređenog stanja. Prema njihovim rezultatima u Bi_2CuO_4 je prisutna anizotropija lake osi, a ne lake ravnine tj. u AFM uređenom stanju u Bi_2CuO_4 spinovi su orijentirani u smjeru osi c , kao na slici 5.2(a). Energetska razlika dobivena njihovim računom između ta dva magnetska stanja je mala.

5.1.2 Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile Bi_2CuO_4

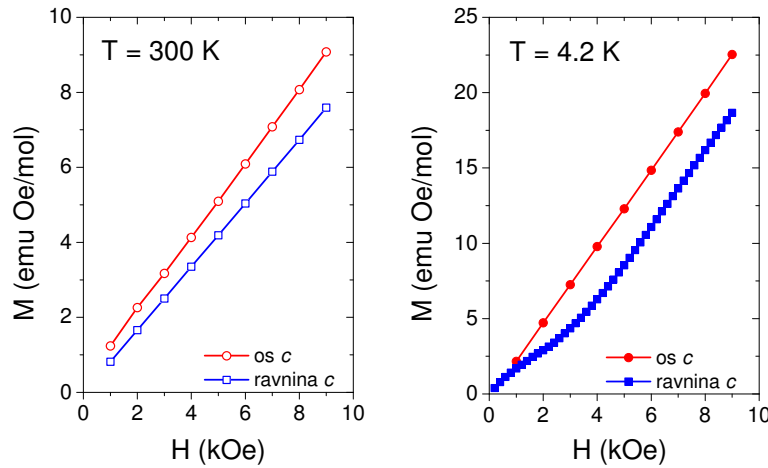
Uzorci su sintetizirani iz taljevine floating zone tehnikom [Äin i sur. 93]. Sintetizirali su ih Guy Dhalenne i Alexandre Revcolevschi s Université de Paris Sud u Orsayu u Francuskoj.

Slika 5.4(a) prikazuje srednju magnetsku susceptibilnost Bi_2CuO_4 . Uzorak je dobiven mrvljenjem monokristalnog uzorka u prah. Spinska susceptibilnost χ_{spin} dobivena je oduzimanjem dijamagnetskog doprinosa iona $\chi_{dia} = -1.09 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$ i srednjeg Van Vleckovog paramagnetskog doprinosa $\chi_{VV} = 0.44 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$ [Yamada i sur. 91], i slijedi CW zakon u širokom temperaturnom području od 70 K sve do 330 K. Prilagodba spinske susceptibilnosti na CW daje za Curiejevu konstantu $C = (0.408 \pm 0.007) \text{ emuK/mol}$ i Curie - Weissovu temperaturu $\Theta = (-100 \pm 5) \text{ K}$. Dobivena vrijednost Curiejeve konstante odgovara srednjem g faktoru od $\langle g \rangle = 2.09$ u skladu s ESR rezultatima [Ohta i sur. 92, Ong i sur. 90]. Umetak slike 5.4(a) također prikazuje susceptibilnost monokristala mjerenu s poljem u smjeru osi c (crvena krivulja) i u ravnini c (plava krivulja). U ravnini c susceptibilnost je manja i u PM i u AFM stanju. Pri $T_N = 44 \text{ K}$ susceptibilnost ima kink te se ispod te temperature naglo smanjuje sa sniženjem temperature - sustav prelazi u uređeno AFM stanje. Smanjenje susceptibilnosti je izraženije u ravnini c nego duž osi c što bi značilo da je laka os u toj ravnini. [Yamada i sur. 91] su pokazali da smanjenje susceptibilnosti ispod T_N ovisi o jakosti magnetskog polja u kojem se mjeri, a to nije uobičajeno ponašanje kolinearnog Néelovog antiferomagneta. Ispod $\approx 20 \text{ K}$ susceptibilnost ima porast sa sniženjem temperature koji podsjeća na doprinos paramagnetskih defekata. Međutim, sustavi u kojima dolazi do reorijentacije spinskih osi u magnetskom polju također mogu imati takvo ponašanje. To možemo razumjeti ako pogledamo izraz za spin flop polje uniaksijalnog antiferomagneta $H_{SF} = \sqrt{2 K_1 / (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})}$. U uniaksijalnom antiferomagnetu anizotropija susceptibilnosti $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ se smanjuje kako temperatura raste (vidi sliku 2.6(b) na str. 21). Ukoliko je K_1 temperaturno nezavisna vrijednost spin-flop polja raste kako temperatura raste. To znači da će susceptibilnost antiferomagneta koja se mjeri u polju $H \geq H_{SF}$ zagrijavanjem pri nekoj temperaturi ispod T_N spontano "flopirati" natrag u stanje kakvo ima za $H < H_{SF}$. Narine li se polje iznosa manjeg od H_{SF} u smjeru različitom od lake osi dolazi do zakretanja spinskih osi u odnosu na laku os. Kako temperatura raste, to zakretanje će se smanjivati i spinske osi će se na nekoj temperaturi vratiti u položaj lake osi. To će proizvesti susceptibilnost s minimumom u AFM stanju kakva se vidi i u Bi_2CuO_4 na slici 5.4 i u [Yamada i sur. 91]. Položaj minimuma ovisit će o iznosu magnetskog polja i u većim poljima bit će na višoj temperaturi, što je i primijećeno u mjerenoj susceptibilnosti Yamade i sur. [Yamada i sur. 91]. Ovo je primijećeno jedino za susceptibilnost u ravnini c te sugerira da u toj ravnini dolazi do reorijentacije spinskih osi u magnetskom polju.

Slika 5.4(b) prikazuje ovisnost magnetizacije o magnetskom polju pri sobnoj temperaturi i pri $T = 4.2 \text{ K}$ za polje u smjeru osi c i u ravnini c . U paramagnetskom stanju ovisnost je linearna, a u antiferomagnetskom stanju je linearna samo za polje duž osi c . U ravnini c inducirana magnetizacija je linearna u malim poljima, ali iznad $H > 2 \text{ kOe}$ se javlja odstupanje od



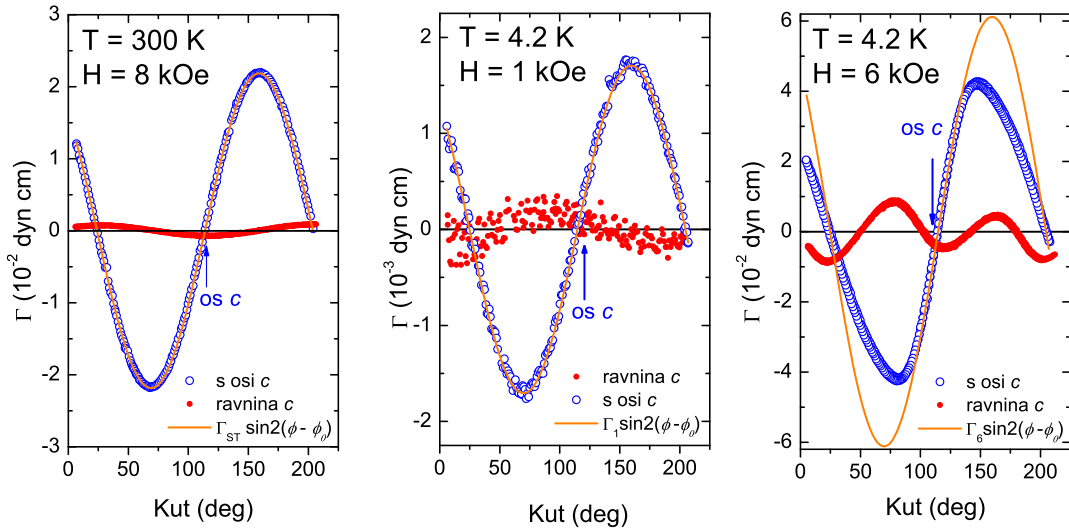
(a) Magnetska susceptibilnost Bi_2CuO_4 .



(b) Magnetizacija Bi_2CuO_4 .

Slika 5.4 – (a) Magnetska susceptibilnost praha Bi_2CuO_4 mjerena u 5 kOe. Gornji umetak prikazuje CW plot spinske susceptibilnosti, a donji susceptibilnost mjerenu na kristalnom uzorku s poljem od 6 kOe u smjeru osi c i u ravnini c . (b) Ovisnost magnetizacije M o magnetskom polju u Bi_2CuO_4 pri sobnoj temperaturi i pri $T = 4.2$ K. Prikazana su mjerenja za polje duž osi c (crveno) i u ravnini c (plavo).

linearnosti da bi iznad ≈ 5 kOe magnetizacija ponovno postala linearna i to s nagibom istim kao za polje duž osi c , ali s manjim iznosom. Prilagodba na pravac u poljima $H > 6$ kOe daje negativan odsječak na osi M . Ovaj efekt sličan je situaciji kada se mjeri magnetizacija velikog broja malih kristalića velike anizotropije gdje se kod većih polja kristalići počinju reorijentirati u smjer polja dajući veliki negativan odsječak na osi magnetizacije. Ovakvo ponašanje magnetizacije u AFM stanju u ravnini c izmjerili su i [Baran i sur. 99], a tipično je



Slika 5.5 – Kutna ovisnost momenta sile u Bi_2CuO_4 pri sobnoj temperaturi i pri 4.2 K. Prikazana je ovisnost za dvije različite orijentacije uzorka, onu u kojoj polje rotira u ravnini c i za rotaciju polja u ravnini koja sadrži os c . Prikazne su i sinusoide koje opisuju kutnu ovisnost momenta sile u paramagnetskom odzivu. Γ_{ST} je amplituda sinusoide na sobnoj temperaturi, Γ_1 pri 4.2 K u $H = 1$ kOe, a $\Gamma_6 = \Gamma_1 \cdot (6000/1000)^2$ očekivana amplituda za paramagnetski odziv u 6 kOe.

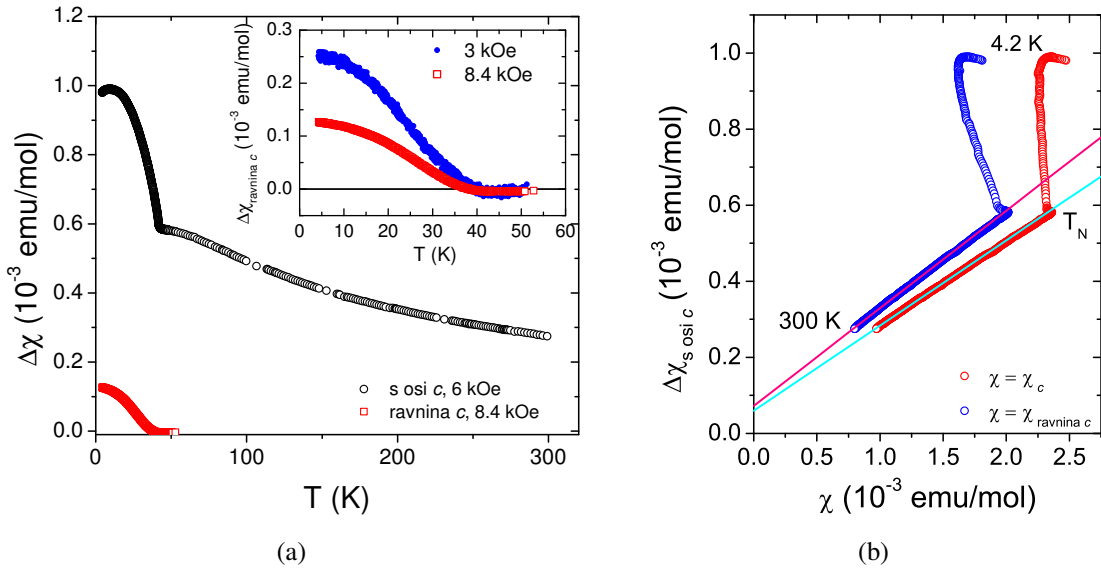
za spin-flop tip ponašanja koji se obično javlja u kolinearnom antiferomagnetu. Kao što ćemo vidjeti u nastavku, u Bi_2CuO_4 se ovakvo ponašanje javlja zbog postojanja lake ravnine.

Slika 5.5 prikazuje kutnu ovisnost magnetskog momenta sile Γ pri sobnoj temperaturi i pri $T = 4.2$ K. Γ je izmjeren za dvije međusobno okomite orijentacije uzorka: pri jednoj je polje rotirano u ravnini c , a pri drugoj je ravnina mjerenja obuhvaćala os c . Kut goniometra pri kojem je magnetsko polje bilo u smjeru osi c je prikazan na slici. Smjer osi a_1 i a_2 nije bio poznat. U paramagnetskom stanju anizotropija susceptibilnosti u ravnini koja sadrži os c iznosi $2.9 \cdot 10^{-4}$ emu/mol i 30 puta je veća od anizotropije u ravnini c koja iznosi $< 10^{-5}$ emu/mol. Za ravninu c se očekuje da bude izotropna, a mala uniaksijalna anizotropija može dolaziti od neprecizne orijentacije uzorka, tako da os c nije idealno okomita na ravninu mjerenja. U našem eksperimentalnom postavu smjer osi s većim iznosom susceptibilnosti je na kutu nule sinusoide na kojem sinusoida ima pozitivan nagib, a na slici 5.5 vidi se da je to smjer osi c što znači da $\chi_c > \chi_{\perp c}$. Prilagodba na sinusoidu perioda 180° koja odgovara paramagnetskom odzivu (poglavlje 2, jednačba (2.31)) na str. 16, daje ovisnost $\Gamma = 0.22 \sin 2(\phi - 114^\circ)$. Kut goniometra 114° je kut paralelan smjeru osi c za tu orijentaciju uzorka što znači da je kristalografska os c ujedno i jedna od magnetskih osi.

U AFM stanju kutna ovisnost momenta sile ovisi o iznosu polja i ima različito ponašanje za rotaciju u ravnini c i u ravnini koja sadrži os c . U polju $H = 1$ kOe u ravnini s osi c krivulja slijedi sinusoidalni paramagnetski odziv. Moment sile u ravnini c je jako mali u tom polju

što ide u prilog tvrdnji da je to laka ravnina. Naime, iz mjerene susceptibilnosti u toj ravnini (umetak slike 5.4(a)) smo zaključili da je laka os u toj ravnini, a ukoliko se radi o kolinearnom antiiferomagnetu s anizotropijom lake osi, anizotropija u ovoj ravnini bi morala biti usporediva s onom u ravnini koja sadrži os c . Ukoliko se pak radi o strukturi koja ima dvije međusobno okomite AFM domene, kao na slici 5.2(b), anizotropija u malim poljima bi trebala biti jako reducirana. Kutna ovisnost momenta sile mjerenja u polju $H = 6 \text{ kOe}$ ne slijedi paramagnetsku sinusoidalnu ovisnost niti za jednu od ravnina mjerenja. U ravnini c ovisnost izgleda kao sinusoida s periodom 90° sa superponiranom uniaksijalnom anizotropijom (sinusoida perioda 180°). U ravnini koja sadrži os c moment sile ima paramagnetski odziv samo u okolini osi c , a što se polje dalje odmiče od osi c deformacija je veća. Na desnom grafu na slici 5.5 prikazana je i sinusoida dobivena množenjem amplitude sinusoide u $H = 1 \text{ kOe}$ s $(6000/1000)^2$, a koja se očekuje za paramagnetski odziv. Ovi rezultati ukazuju na to da Bi_2CuO_4 u AFM stanju nema anizotropiju lake osi. Naime, u poglavlju 2.2.2 smo pokazali da je za kolinearni Néelov antiiferomagnet u polju ispod spin-flop polja kutna ovisnost momenta sile jednaka paramagnetskom odzivu: pravilna sinusoida s periodom 180° . Također smo izračunali kako izgleda kutna ovisnost za polja bliska spin flop polju u ravnini koja sadrži laku os što je prikazano na slici 2.13 na str. 30. Krivulje izmejene u AFM stanju Bi_2CuO_4 niti za jednu od ravnina ne izgledaju kao kutne ovisnosti na slici 2.13. Kutna ovisnost u ravnini c ukazuje na to da se radi o 4ϕ simetriji, ne uniaksijalnoj (2ϕ). Takva simetrija se obično naziva simetrija lake ravnine ukoliko je anizotropija u toj ravnini mala. Kutna ovisnost u ravnini s osi c također se može razumjeti u okviru simetrije lake ravnine: kako se udaljavamo od osi c komponenta polja u ravnini c je sve veća i za određenu vrijednost postaje dovoljna da počne rotirati spinove u ravnini c od položaja koji imaju u polju nula. No ta rotacija spinskih osi mijenja anizotropiju susceptibilnosti u ravnini mjerenja. Napravljena su mjerenja za nekoliko različitih vrijednosti polja za obje orijentacije. U nastavku će biti razvijen fenomenološki pristup magnetskoj anizotropiji antiiferomagneta s anizotropijom lake ravnine te će biti izračunata kutna ovisnost momenta sile za različite rotacije polja. Ti rezultati bit će uspoređeni s mjerenim krivuljama kutne ovisnosti momenta sile u AFM stanju Bi_2CuO_4 .

Slika 5.6(a) prikazuje temperaturnu ovisnost magnetske anizotropije izračunate iz mjerenog momenta sile po jednadžbi (2.31) na str. 16. Jednadžba za linearni odziv ne vrijedi ispod T_N te se stoga iz mjerenog momenta sile anizotropija susceptibilnosti može izračunati samo u PM stanju, a oznaka $\Delta\chi$ u AFM stanju je samo formalna. Ovisnost anizotropije susceptibilnosti o iznosu polja u ravnini c prikazana u umetku slike 5.6(a) odražava ovisnost magnetske susceptibilnosti o polju u toj ravnini. U PM stanju anizotropija u ravnini c je gotovo jednaka nuli, a u ravnini s osi c je tridesetak puta veća i ima temperaturnu ovisnost sličnu susceptibilnosti.



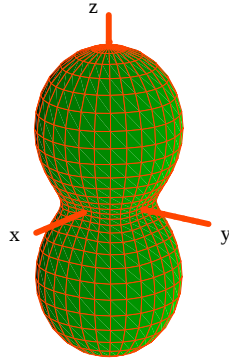
Slika 5.6 – Lijevo: Temperaturna ovisnost magnetske anizotropije u Bi_2CuO_4 . Desno: korelacija anizotropije mjerene u ravnini koja sadrži os c sa susceptibilnostima χ_c i $\chi_{\text{ravnina } c}$.

Slika 5.6(b) prikazuje korelacijski dijagram anizotropije $\Delta\chi_{\text{s osi } c}$ i susceptibilnosti χ_c te $\chi_{\text{ravnina } c}$. U čitavom PM temperaturnom području anizotropija i obje susceptibilnosti su korelirane što znači da nema dodatnih doprinosa susceptibilnosti poput PM defekata ili anizotropne izmjene. Prilagodba na pravac $\Delta\chi = a\chi + b$ daje za koeficijente pravca slijedeće vrijednosti: $a_{\text{os } c} = (g_c^2 - g_a^2)/g_c^2 = (0.2239 \pm 0.0002)$ i $a_{\text{ravnina } c} = (g_c^2 - g_a^2)/g_a^2 = (0.2566 \pm 0.0002)$. Dobivene vrijednosti slažu se s očekivanim vrijednostima (vidi tablicu 5.3), i vrijedi $a_{\text{os } c} < a_{\text{ravnina } c}$ što je u skladu s vrijednostima g faktora koje daju $(g_c^2 - g_a^2)/g_c^2 < (g_c^2 - g_a^2)/g_a^2$ jer je $g_a < g_c$. Pri $T = T_N$ krivulja ima kink zbog prelaska u AFM uređeno stanje, a ispod te temperature ima puno veći nagib, što je uobičajeno pri prelasku u magnetski uređeno stanje.

U idućem poglavlju bit će razvijen pristup magnetskoj anizotropiji antiiferomagneta s lakom ravninom preko fenomenološke energije, slično onome što je napravljeno za uniaksijalni antiiferomagnet u poglavlju 2.2.2.

Fenomenološki opis anizotropije lake ravnine i primjena na Bi_2CuO_4

U poglavlju 2.2.2 je pokazano kako se magnetska anizotropija u AFM stanju kolinearnog Néelovog antiiferomagneta može opisati preko fenomenološke slobodne energije koja sadrži izraz za magnetokristalnu uniaksijalnu energiju anizotropije $\mathcal{F}_a$ i Zeemanovu energiju $\mathcal{F}_Z$ u magnetskom polju. Ovaj pristup vrijedi za bilo koji oblik energije anizotropije. U ovom potpoglavlju izračunat ćemo semiempirički oblik kutne ovisnosti momenta sile za anizotropiju lake ravnine i usporediti ga s rezultatima mjerenja za Bi_2CuO_4 .



Slika 5.7 – Energija anizotropije sustava s lakom ravninom.

Energija anizotropije sustava s lakom ravninom, $\mathcal{F}_a$, dana je izrazom [Skomski 08]:

$$\frac{\mathcal{F}_a}{V} = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \sin^4 \theta + k_{22} \sin^4 \theta \cos 4\phi \quad (5.2)$$

gdje je V volumen uzorka, $k_1 < 0$, $k_2 < 0$ i $k_{22} < 0$ su konstante anizotropije izražene u erg/cm^3 , a θ i ϕ su polarni kutevi u sfernom koordinatnom sustavu. Za pozitivne vrijednosti k_1 i k_2 jednadžba predstavlja uniaksijalnu energiju anizotropije, a za negativne anizotropiju lake ravnine. Prava anizotropija lake ravnine je ona za koju vrijedi $k_{22} = 0$, no uobičajeno se anizotropijom lake ravnine smatra i ona za koju je $k_{22} \ll k_2$ što je najčešće slučaj u realnim sustavima s takvom anizotropijom. Ukoliko to nije slučaj imamo energiju koja ima četiri degenerirana ekvivalentna minimuma (umjesto dva kao kod uniaksijalne anizotropije). Izgled energije anizotropije lake ravnine prikazan je na slici 5.7. Za laku ravninu odabrat ćemo ravninu xy , a smjer najveće energije anizotropije neka je smjer osi z . Kod uniaksijalne energije smjer z je bio smjer minimalne energije anizotropije. Za konačni k_{22} se uobičajeno smjerovi x i y osi odabiru za minimume energije anizotropije, što znači da odabireme $k_{22} < 0$. Ukupna energija u magnetskom polju je suma energije anizotropije i Zeemanove energije:

$$\frac{\mathcal{F}}{V} = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \sin^4 \theta + k_{22} \sin^4 \theta \cos 4\phi - \frac{1}{2} \mathbf{H} \cdot \hat{\chi}_V \cdot \mathbf{H} \quad (5.3)$$

gdje je $\mathbf{H}$ magnetsko polje opisano je vektorom $\mathbf{H} = (H \cos \psi \sin \xi, H \sin \psi \sin \xi, H \cos \xi)$ (ξ kut koji polje zatvara s osi z , a ψ je kut koji projekcija polja na xy ravninu zatvara s osi x), a $\hat{\chi}_V$ je tenzor susceptibilnosti. χ_V je tzv. volumna susceptibilnost koja nema dimenziju tj. ima dimenziju emu/cm^3 (u cgs sustavu $\text{emu}=\text{cm}^3$). Uobičajeno se magnetska susceptibilnost

mjeri u emu/mol pa ćemo stoga energiju (5.3) zapisati na slijedeći način:

$$\mathcal{F} = \frac{m}{M_{mol}} \left(K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_{22} \sin^4 \theta \cos 4\phi - \frac{1}{2} \mathbf{H} \cdot \hat{\chi} \cdot \mathbf{H} \right) \quad (5.4)$$

gdje je M_{mol} molarna masa uzorka, m masa uzorka, χ je molarna susceptibilnost, a konstante K_1 , K_2 i K_{22} su izražene u erg/mol. Veza između konstanti k i K je:

$$k [\text{erg}/\text{cm}^3] = \frac{1}{V} \frac{m}{M_{mol}} K [\text{erg}/\text{mol}]. \quad (5.5)$$

U $H = 0$ spinske osi su u smjeru lakih osi, a to je za slučaj lake anizotropije smjer osi x ili y pri našem odabiru negativne konstante K_{22} . Pri stavljanju sustava u konačno polje smjer spinskih osi se mijenja u odnosu na smjer lakih osi i opisan je polarnim kutevima θ i ϕ u sfernom koordinatnom sustavu. Za polje $H = 0$ ti kutevi iznose $(\theta = \pi/2, \phi = 0)$, $(\theta = \pi/2, \phi = \pi/2)$, $(\theta = \pi/2, \phi = \pi)$ i $(\theta = \pi/2, \phi = 3\pi/2)$. Za antiiferomagnet su smjerovi $(\theta = \pi/2, \phi = 0)$ i $(\theta = \pi/2, \phi = \pi)$ degenerirani te također $(\theta = \pi/2, \phi = \pi/2)$ i $(\theta = \pi/2, \phi = 3\pi/2)$. Dijagonalni oblik tenzora susceptibilnosti antiiferomagneta, χ , je:

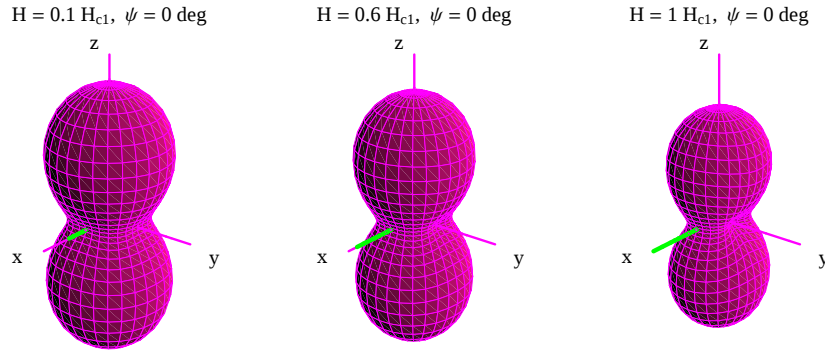
$$\chi (\mathbf{H} = 0) = \begin{bmatrix} \chi_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{bmatrix} \quad (5.6)$$

gdje smo za smjer spinske osi odabrali smjer x pa je $\chi_x = \chi_{\parallel}$. Utjecaj magnetskog polja ulazi kroz tenzor susceptibilnosti - dozvoljavamo rotaciju spinskih osi pri čemu tenzor općenito postaje nedijagonalan:

$$\chi (\mathbf{H} \neq 0) = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

gdje su:

$$\begin{aligned} \chi_{xx} &= \chi_z \cos^2 \theta \cos^2 \phi + \chi_{\parallel} \cos^2 \phi \sin^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \phi \\ \chi_{yy} &= \chi_{\perp} \cos^2 \phi + \chi_z \cos^2 \theta \sin^2 \phi + \chi_{\parallel} \sin^2 \theta \sin^2 \phi \\ \chi_{zz} &= \chi_{\parallel} \cos^2 \theta + \chi_z \sin^2 \theta \\ \chi_{xy} &= \chi_{\parallel} \sin \phi \cos \phi \sin^2 \theta - \chi_{\perp} \sin \phi \cos \phi + \chi_z \sin \phi \cos \phi \cos^2 \theta \\ \chi_{xz} &= (\chi_{\parallel} - \chi_z) \sin \theta \cos \theta \cos \phi \\ \chi_{yz} &= (\chi_{\parallel} - \chi_z) \sin \theta \cos \theta \sin \phi \end{aligned} \quad (5.8)$$



Slika 5.8 – Ukupna energija sustava s lakom ravninom u različitim magnetskim poljima usmjerenim duž smjera lake osi. Za nacrtane energije je odabrano $\chi_x < \chi_y = \chi_z$. Zelena linija predstavlja magnetsko polje.

Stavi li se antiiferomagnet u magnetsko polje $\mathbf{H}$ ukupna slobodna energija imat će nove minimume na kutevima (θ_0, ϕ_0) . Ovisno o iznosu polja postojat će dva različita minimuma ili samo jedan. Svaki minimum je dvostruko degeneriran. Slika 5.8 prikazuje kako se mijenja kutna ovisnost slobodne energije pri različitim iznosima polja koje je u smjeru lake osi. Kako polje raste ukupna energija se smanjuje što je posljedica sve većeg iznosa Zeemanove energije koja je negativna. Minimumi ostaju na kutevima $(\theta = \pi/2, \phi = 0)$ i $(\theta = \pi/2, \phi = \pi/2)$, no minimum u smjeru osi y koja je okomita na smjer polja postaje dublji od minimuma u smjeru osi x u kojem je polje. Za očekivati je da će za neku kritičnu vrijednost polja, H_{c1} , u lakoj ravnini postojati samo minimum okomit na smjer polja. Vrijednost tog kritičnog polja možemo naći na jednostavan način ukoliko pretpostavimo da je $K_1 \gg K_{22}$ te da smo u režimu malih polja koja ne mogu uzrokovati spin flop iz lake ravnine u os z . Ova situacija je vrlo često ostvarena u realnim sistemima.

Gornji zahtjevi se svode na to da spinske osi uvijek ostaju u ravnini xy i mogu mijenjati jedino kut ϕ u konačnom polju, a $\theta = \pi/2$. Tenzor susceptibilnosti tada se pojednostavljuje:

$$\chi(\mathbf{H} \neq 0) = \begin{bmatrix} \chi_{\parallel} \cos^2 \phi + \chi_{\perp} \sin^2 \phi & 1/2 (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \sin 2\phi & 0 \\ 1/2 (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \sin 2\phi & \chi_{\parallel} \sin^2 \phi + \chi_{\perp} \cos^2 \phi & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

Zanima nas rotacija polja u lakoj ravnini pa se i izraz za vektor polja pojednostavljuje $\mathbf{H} = (H \cos \psi, H \sin \psi, 0)$. Izraz za ukupnu slobodnu energiju postaje:

$$\mathcal{F} \frac{M_{mol}}{m} = K_0 + K_1 + K_2 + K_{22} \cos 4\phi + \frac{1}{2} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H^2 \cos^2(\phi - \psi) - \frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 \quad (5.10)$$

Kod spin flopa se kritično (spin flop) polje definira kao iznos polja koje je u smjeru lake osi, a pri kojem dolazi do spin flopa. Tako ćemo napraviti i u ovom slučaju, naći ćemo ϕ_0 za $\psi = 0$. To je situacija prikazana na slici 5.8. Minimizacija ukupne energije (5.10) po ϕ uz $\psi = 0$ daje minimume ϕ_{min} i maksimume ϕ_{max} :

$$\phi_{min} = 0 \text{ za } H < H_{c1}, \quad (5.11a)$$

$$\phi_{max} = 0 \text{ za } H > H_{c1}, \quad (5.11b)$$

$$\phi_{min} = \pi/2, \quad \forall H, \quad (5.11c)$$

$$\phi_{max} = \frac{1}{2} \arccos \frac{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H^2}{16 |K_{22}|} \text{ za } H < H_{c1}, \quad (5.11d)$$

gdje je kritično polje H_{c1} dano izrazom:

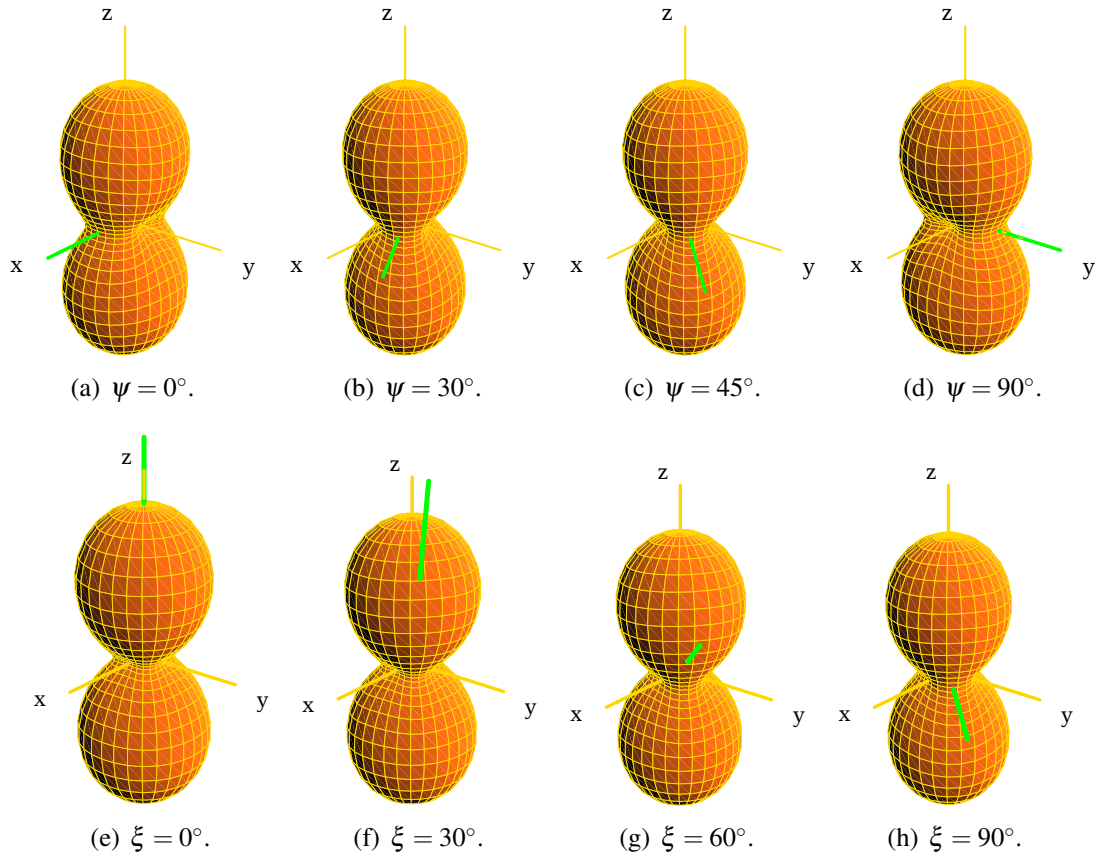
$$H_{c1} = \sqrt{\frac{16 |K_{22}|}{(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})}}. \quad (5.12)$$

To je polje pri kojem dolazi do spin flopa u lakoj ravnini. $\phi = \pi/2$ je minimum za sva polja $H \geq 0$. $\phi = 0$ je minimum samo u poljima manjim od H_{c1} , a u većim poljima postaje maksimum. Dakle, za polja manja od H_{c1} postoje dva različita minimuma u lakoj ravnini, a za veća polja samo jedan. Na polju $H = H_{c1}$ dolazi do spin flopa u lakoj ravnini. Rješenje (5.11d) postoji samo za polja $H < H_{c1}$ i u lakoj ravnini predstavlja maksimum između dva minimuma. Budući da slobodna energija ima dva ekvivalentna minimuma u polju nula, stvarni sustav imat će dvije jednako populirane okomite domene. U jednoj će spinske osi biti orijentirane duž osi x , a u drugoj duž osi y . Prema gornjoj analizi za polje orijentirano duž osi x spinske osi koje su duž osi y ostat će u svom prvobitnom položaju i neće doživjeti spin flop u lakoj ravnini.

Dalje nas zanima što se događa kada polje rotiramo u lakoj ravnini, tj. kad $\psi \neq 0$. U tom slučaju minimizacija slobodne energije (5.10) daje slijedeću jednadžbu:

$$\begin{aligned} & \sin^4 2\phi + 2 \left(\frac{H}{H_{c1}} \right)^2 \sin 2\psi \sin^3 2\phi + \left(\left(\frac{H}{H_{c1}} \right)^4 - 1 \right) \sin^2 2\phi - \\ & - 2 \left(\frac{H}{H_{c1}} \right)^2 \sin 2\psi \sin 2\phi - \left(\frac{H}{H_{c1}} \right)^4 \sin^2 2\psi = 0 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Ova jednadžba općenito ima četiri rješenja za $\sin 2\phi$ koja predstavljaju minimume i maksimume slobodne energije za različite H i ψ . Slika 5.9(a)-(d) prikazuje što se događa pri rotaciji polja u lakoj ravnini u polju $H = 0.9 H_{c1}$. Minimumi slobodne energije se odmiču od smjera lake osi. Taj odmak ovisi o iznosu i smjeru polja, a uvijek je takav da minimumi "bježe" od

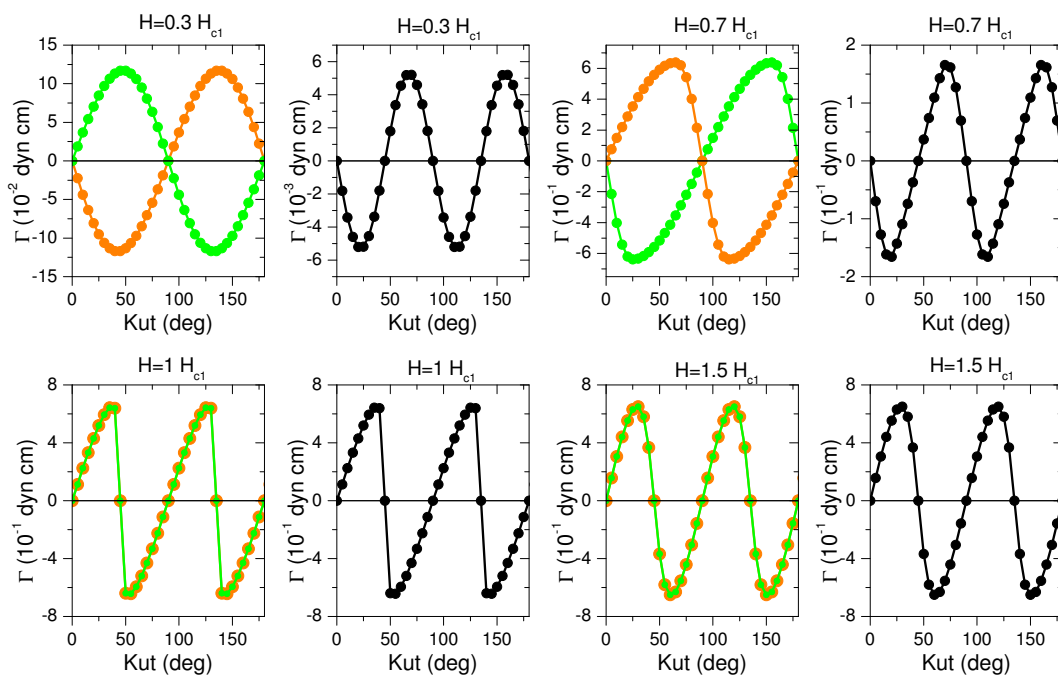


Slika 5.9 – Promjena položaja minimuma energije pri rotaciji magnetskog polja u sustavu s lakom ravninom. (a) - (d) Rotacija polja u lakoj ravnini. (e) - (h) Rotacija polja u ravnini koja sadrži os z . Za nacrtane energije je odabrano $\chi_x < \chi_y = \chi_z$, $H = 0.8 H_{c1}$, $\psi = 45^\circ$. Zelena linija predstavlja magnetsko polje.

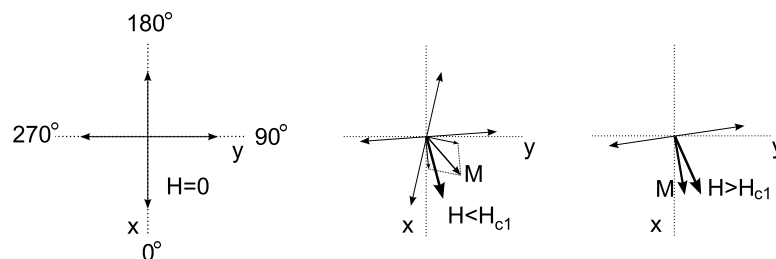
smjera polja tj. pokušavaju postaviti spinske osi okomito na smjer polja što bi se i dogodilo da nema energije anizotropije. Rotacija u ravnini koja je razapeta osi z i bilo kojim vektorom iz ravnine xy također će mijenjati položaje energetske minimuma kako se polje odmiče od osi z . To je prikazano na slici 5.9(e)-(h) za $\psi = 45^\circ$.

Sve ovo upućuje na zaključak da bez obzira u kojoj ravnini se rotira polje u AFM stanju sustava s lakom ravninom kutna ovisnost momenta sile nikad neće biti sinusoida perioda 180° kao kod AFM s uniaksijalnom simetrijom. Za rotacije u ravnini koja sadrži os z , kao na slici 5.9, u malim poljima, $H \ll H_{c1}$, odstupanje energije minimuma od položaja lake osi je jako malo te će deformacija sinusoida biti neprimjetna. To je upravo ono što vidimo u AFM stanju Bi_2CuO_4 pri mjerenju u ravnini koja sadrži os c u malim poljima, slika 5.5.

Kutna ovisnost momenta sile dobivena računski iz slobodne energije (5.4) za rotaciju polja u lakoj ravnini prikazana je na slici 5.10(a). Položaji lakih osi su na kutevima $\phi = 0^\circ$ (180°), i 90° (270°). Slika prikazuje kutnu ovisnost momenta sile za pojedine do-



(a) Kutna ovisnost momenta sile u lakoj ravnini.



(b) Zakretanje spinskih osi u AFM s lakom ravninom.

Slika 5.10 – (a) Kutna ovisnost momenta sile u lakoj ravnini antiferomagneta sa simetrijom lake ravnine. Položaji lakih osi su na kutevima $\phi = 0^\circ$ (180°), i 90° (270°). Zelene i narančaste točke predstavljaju momente sile u dvije okomite domene, a crne ukupni moment sile. (b) Pojašnjenje rezultata slike (a): zakretanje spinskih osi u antiferomagnetu s lakom ravninom.

mene (zeleni i narančasti simboli) i ukupni moment sile koji je dobiven kao zbroj doprinosa dviju domena. U poljima $H \ll H_{c1}$ svaka pojedina domena ima sinusoidalnu ovisnost perioda π kao i uniaksijalni antiferomagnet. Takvo ponašanje je očekivano jer mala polja jako malo pomiču spinske osi od položaja lake osi. Budući da su spinske osi u različitim domenama okomite, rezultatni moment sile ima sinusoidalnu ovisnost s periodom $\pi/2$ i otprilike red veličine je manji od momenta sile u jednoj domeni (za $H = 0.1 H_{c1}$ ukupni moment sile je pet redova veličine manji od momenta u pojedinoj domeni budući da je rotacija spinskih osi zanemarivo mala što praktički daje dvije sinusoide suprotne u fazi). Kako iznos polja raste pravilna sinusoidalna ovisnost u jednoj domeni postepeno nestaje, a kutna ovisnost poprima izgled sličan

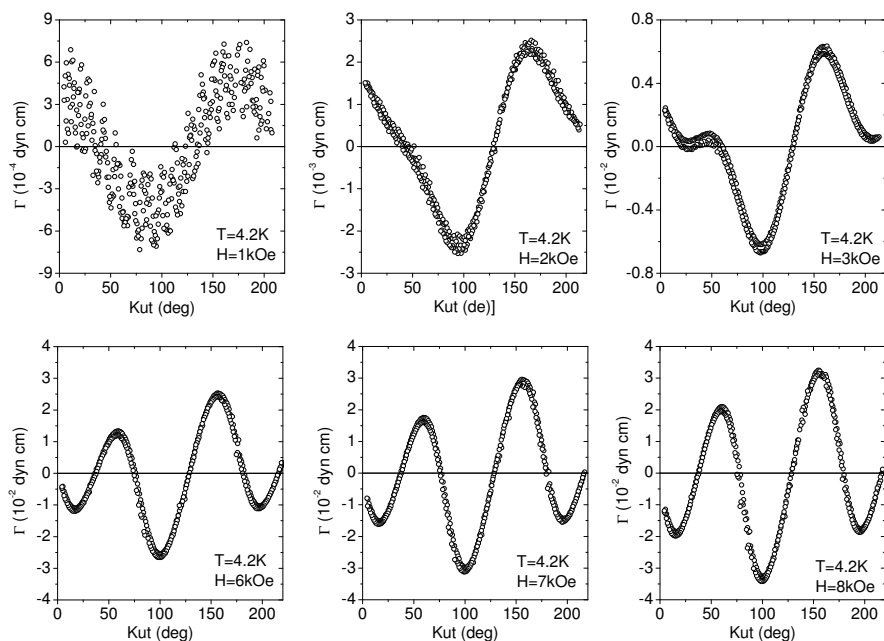
onome kod uniaksijalnog antiiferomagneta ispod spin flop polja (vidi sliku 2.13 na str. 30). Iznos maksimalnog momenta sile u jednoj domeni je manji od onog koji se očekuje za uniaksijalni antiiferomagnet. Ukupni moment sile i dalje ima periodičnost $\pi/2$, ali se krivulja deformira. Iznos ukupnog momenta sile raste i u $H = 0.7 H_{c1}$ svega je ≈ 5 puta manji od onog u pojedinoj domeni. U polju $H = H_{c1}$ više ne postoje dvije različite domene već jedna, a maksimalni iznos ukupnog momenta sile jednak je iznosu u toj domeni. Krivulja izgleda kao i kutna ovisnost antiiferomagneta u spin flop polju, ali s periodom $\pi/2$ umjesto π . Faza ove krivulje suprotna je fazi krivulja za $H < H_{c1}$. Ta promjena faze ne dešava se u polju H_{c1} već u nešto nižim poljima. U $0.7 H_{c1}$ promjene faze još nema, ali u $0.8 H_{c1}$ krivulja mijenja fazu na određenim kutevima (nije prikazano). Razlog tome je što u tom polju za neke kuteve postoje dvije domene, a za neke samo jedna. Moment sile krivulja prikazanih na slici 5.10(a) računat je svakih 5° počevši od 0° . Krivulja izračunata u $0.9 H_{c1}$ (vidi sliku 5.13) ima isti oblik kao i ona u $1 H_{c1}$, samo s nešto manjom amplitudom. To je stoga što se promjena faze događa za kuteve koji su na $< 5^\circ$ od smjera lake osi. Kako iznos polja raste iznad H_{c1} krivulja mijenja oblik prema sinusoidi s periodom $\pi/2$, ali za polja $H \geq H_{c1}$ kutna ovisnost ima konstantnu amplitudu i suprotan predznak od one u malim poljima.

Ove kutne ovisnosti mogu se lako razumjeti ako se pogleda slika 5.10(b). Smjer $\hat{x}$ na slici 5.10(b) odgovara kutu $\phi = 0^\circ$ na slici 5.10(a), a smjer $\hat{y}$ kutu 90° . Kada polje čini kut manji od 45° s osi $\hat{x}$, spinske osi duž $\hat{x}$ vide veću komponentu polja od spinskih osi duž $\hat{y}$ te se jače zakreću od smjera lake osi. Rezultantna inducirana magnetizacija $\mathbf{M} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/2$ ima smjer kao na slici 5.10(b) u sredini. Za takav smjer inducirane magnetizacije ukupni moment sile je negativan, kao što je i dobiveno za $H < H_{c1}$ na slikama 5.10(a). Kad polje čini kut od 45° sa smjerom bilo koje lake osi inducirana magnetizacija ima smjer polja te je stoga moment sile jednak nuli. U poljima $H > H_{c1}$ postoji samo jedna spinska os koja se uvijek zakreće tako da bude okomita na polje, ali zbog utjecaja anizotropije bit neće biti sasvim okomita na smjer polja već malo priklonjena smjeru bliže lake osi. Inducirana magnetizacija tad ima smjer kao na slici 5.10(b), desno, što pak daje moment sile suprotnog predznaka nego za polja $H < H_{c1}$.

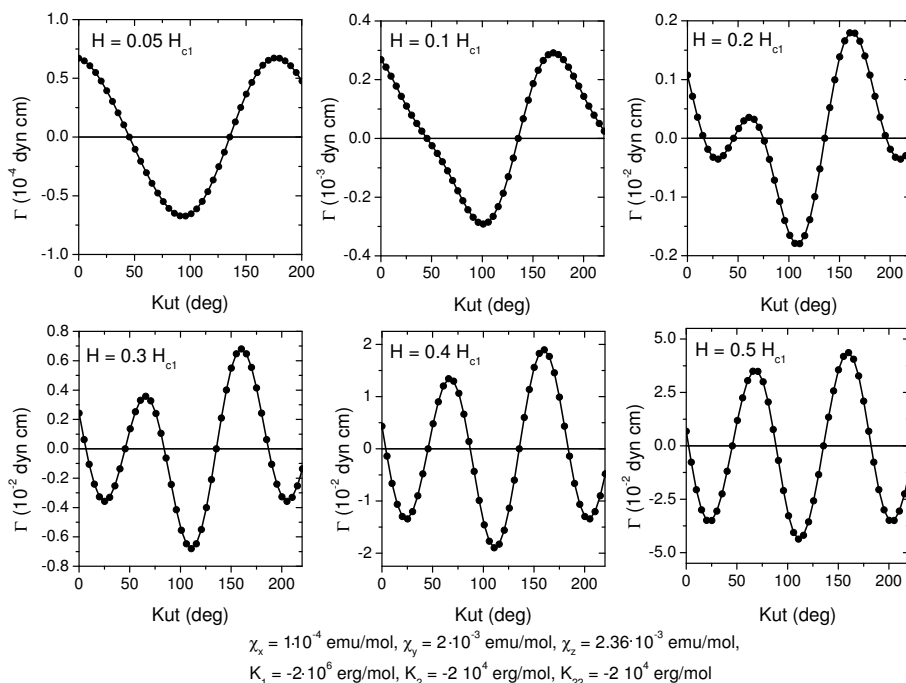
Izračunate krivulje za sustav s lakom ravninom mogu se usporediti s krivuljama dobivenim mjerenjem u Bi_2CuO_4 . Slika 5.11(a) prikazuje mjerenu kutnu ovisnost momenta sile u ravnini c u Bi_2CuO_4 u različitim poljima. U polju od 1 kOe moment sile ima jako malu amplitudu i ovisnost koja odgovara pravilnoj sinusoidi s periodom π . Amplituda sinusoida daje anizotropiju $\Delta\chi \approx 1.2 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, a očekivana anizotropija susceptibilnosti za uniaksijalni antiiferomagnet (vidi sliku 5.4) u toj ravnini iznosi $\approx 2 \cdot 10^{-3}$ emu/mol. Krivulje mjerene u većim poljima dobivaju dodatnu komponentu s periodom $\pi/2$ superponiranu na uniaksijalnu komponentu. Uniaksijalna komponenta najvjerojatnije dolazi od neprecizne orijentacije uzorka. Ta tvrdnja se može provjeriti tako da se izračuna moment sile za rotaciju polja u

ravnini koja je malo nagnuta u odnosu na laku ravninu i koja tako simulira uzorak koji nije sasvim dobro orijentiran, tj. orijentiran je tako da postoji komponenta osi c u ravnini mjerenja. Iz anizotropije dobivene mjerenjem u PM stanju u nominalnoj ravnini c može se procijeniti da je os c nagnuta za 10° od smjera okomitog na ravninu mjerenja u kojem bi trebala biti. Ravninu rotacije tada procjenjujemo tako da pogledamo osi uniaksijalne anizotropije za izmjerenu sinusoidu pri 4.2 K u $H = 1$ kOe. Ta sinusoida sugerira da je projekcija osi c na kutu goniometra 127° , a to je ujedno i kut na kojem krivulje izmjerene na većim poljima imaju nulu. Pogledamo li izračunate krivulje na slici 5.10(a), vidimo da u poljima $0.5H_{c1} < H < H_{c1}$ krivulje imaju veći i negativan nagib u okolini lakih osi nego na $\pm 45^\circ$ od njih. Usporedbom tih krivulja s mjerenim možemo zaključiti da se na kutu goniometra 127° nalazi smjer koji je zakrenut za $\pm 45^\circ$ od lakih osi u ravnini mjerenja. Dakle, projekcija osi z u računatim krivuljama treba biti na kutu $\phi = 45^\circ$ ili $\phi = 135^\circ$. Račun je napravljen za obje mogućnosti te se pokazalo da odabir $\phi = 135^\circ$ opisuje ravninu rotacije polja pri mjerenju. Rotacija magnetskog polja ($H = H_0 (\cos \psi \sin \xi, \sin \psi \sin \xi, \cos \xi)$) opisana je kutevima ψ i ξ , gdje ψ ide od 0° do 360° , a $\xi = 90^\circ - 10^\circ \cos(\psi - 135^\circ)$. Odabrana ravnina rotacije skicirana je na slici 5.12(a). Dobivene krivulje prikazane su na slici 5.11(b). Kutne ovisnosti, a i iznosi momenta sile su dobro se slažu s mjerenim prikazanim na slici 5.11(a). Za račun su odabrane vrijednosti $\chi_x = 1 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, $K_1 = -2 \cdot 10^6$ erg/mol, $K_2 = -2 \cdot 10^4$ erg/mol, $K_{22} = -2 \cdot 10^4$ erg/mol, a $\chi_y = 2 \cdot 10^{-3}$ emu/mol i $\chi_z = 2.36 \cdot 10^{-3}$ emu/mol su uzete iz mjerenja: $\chi_y = \chi_{\text{ravnina } c}(T_N)$, $\chi_z = \chi_c(T_N)$. Molarna masa uzorka iznosi $M_{\text{mol}} = 545$ g/mol, a masa uzorka $m = 0.00444$ g. Za ovakav izbor konstanti anizotropije kritično polje iznosi $H_{c1} = 13$ kOe. Ovaj iznos veći je od polja u kojima su mjereni momenti sile.

Slika 5.13(a) prikazuje izračunate krivulje kutne ovisnosti momenta sile u poljima $0.5 H_{c1} \leq H \leq H_{c1}$. Sa slike je očito da amplituda momenta sile ne raste linearno s porastom polja, a i oblik krivulja u većim poljima je drukčiji nego u manjim te ima suprotnu fazu. Ovisnost amplitude o H/H_{c1} za rotaciju polja u lakoj ravnini (krivulje prikazane na slici 5.10(a)) prikazana je na slici 5.13(b). Iznad $H \approx 0.7 H_{c1}$ amplituda ima nagli porast i u poljima $H \geq H_{c1}$ je konstanta. Kako se polje približava H_{c1} za određene smjerove polja energija ima samo jedan minimum umjesto dva zbog čega već u poljima $H \gtrsim 0.8 H_{c1}$ krivulja pri nekim kutevima mijenja fazu, a u $H \geq H_{c1}$ postoji samo jedan minimum tj. samo jedna domena za sve smjerove polja. Budući da amplituda mjerenih krivulja raste s porastom magnetskog polja i sve mjerene krivulje imaju istu fazu, očito je da smo u režimu $H < H_{c1}$ (zapravo $H < 0.8 H_{c1}$). Iznos kritičnog polja nije moguće točno odrediti iz više razloga. Prvo, trebalo bi vrlo precizno znati položaj uzorka i za taj položaj naći krivulje momenta sile koje najbolje opisuju mjerene krivulje. No, ni u tom slučaju se ne može očekivati potpuno slaganje računa i mjerenja iz razloga što u realnim sustavima postoji gibanje domenskih zidova koje repopulira domene. Pri

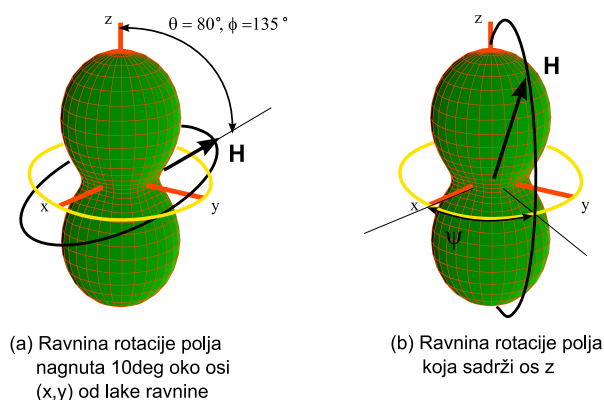


(a) Mjerena kutna ovisnost momenta sile Bi_2CuO_4 u ravnini c u AFM stanju pri $T = 4.2 \text{ K}$.



(b) Izračunata kutna ovisnost AFM s lakom ravninom za ravninu blisku lakoj ravnini.

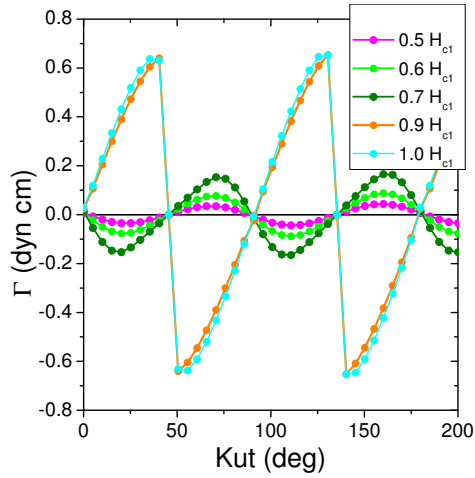
Slika 5.11 – Mjerena i izračunata kutna ovisnost momenta sile Bi_2CuO_4 u ravnini c u različitim poljima. Za račun su korištene vrijednosti prikazane na slici te je polje rotirano u ravnini koja je zarotirana u odnosu na laku ravninu za 10° oko osi (x, y) . $m = 0.00444 \text{ g}$, $M_{\text{mol}} = 545 \text{ g/mol}$.



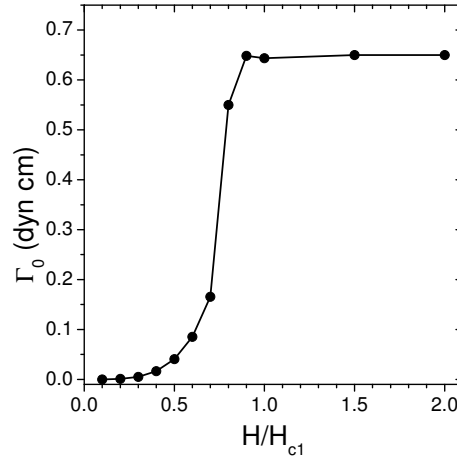
Slika 5.12 – Ravnina rotacije polja pri računu momenta sile (a) - na slikama 5.10(a) te (b) - na slikama 5.14(a) ($\psi = 20^\circ$) i 5.14(b) ($\psi = 45^\circ$). Lake ravnina je prikazana žutom bojom, a ravnina rotacije polja crnom.

računu momenta sile korištena je jednostavna slika u kojoj u uzorku uvijek postoje dvije domene jednakih volumnih udjela sve dok postoje dva različita minimuma u slobodnoj energiji. U realnim sustavima ta slika prestaje vrijediti kad polje postane dovoljno veliko da pomiče domenske zidove što je popraćeno histerezom. Sa slike 5.11(a) se vidi da u mjeranim krivuljama postoji mala histereza koja dolazi od zapinjanja domenskih zidova. Uska histereza ukazuje na to da je micanje domenskih zidova bilo malo u poljima u kojima je mjereno. Stoga je pretpostavka o dvije domene jednakih udjela vjerojatno bila zadovoljavajuće ostvarena. Iz izgleda krivulja možemo procijeniti iznos kritičnog polja H_{c1} : kutna ovisnost mjerena u polju 8 kOe ima oblik najbliži onome izračunatom za $H = 0.4 - 0.5 H_{c1}$ pa iz toga procjenjujemo $H_{c1} \approx 15 - 20 \text{ kOe}$.

Rotacija polja u ravnini koja sadrži os z (os okomitu na laku ravninu) daje drukčiju kutnu ovisnost momenta sile. Oblik krivulja ovisi o iznosu magnetskog polja, ali i o kutu ψ koji projekcija magnetskog polja zatvara sa smjerom lake osi (vidi sliku 5.12(b)). Slika 5.14(a) prikazuje krivulje izračunate u različitim poljima za $\psi = 20^\circ$, a slika 5.14(b) za $\psi = 45^\circ$. Ružičastom i plavom bojom prikazani su doprinosi pojedinih domena, a crnom bojom ukupni moment sile kao zbroj dviju domena jednakog volumnog udjela. U malim poljima krivulje su pravilne sinusoidne perioda π kao i kod uniaksijalnog antiferomagneta. Iznosi momenata sile isti su u obje domene za $\psi = 45^\circ$ dok za $\psi \neq 45^\circ$ različite domene daju različite doprinose. Za slučaj $\psi = 0^\circ$ i 90° koji nije prikazan ovdje u poljima $H < H_{c1}$ nema odstupanja od pravilne sinusoidne jer se spinske osi ne miču u poljima manjim od kritičnog. No čim se odmaknemo od smjera lake osi doći će do micanja spinskih osi. One se zakreću u lakoj ravnini tako da se odmiču od ravnine mjerenja u kojoj je polje, a to smanjuje anizotropiju susceptibilnosti u ravnini mjerenja koja je najveća kad ravnina mjerenja sadrži spinske osi. Kako se polje približava lakoj ravnini odmicanje spinskih osi sve je veće, a anizotropija sve manja, što objašnjava de-



(a) Kutna ovisnost momenta sile izračunata s parametrima kao na slici 5.11(b).

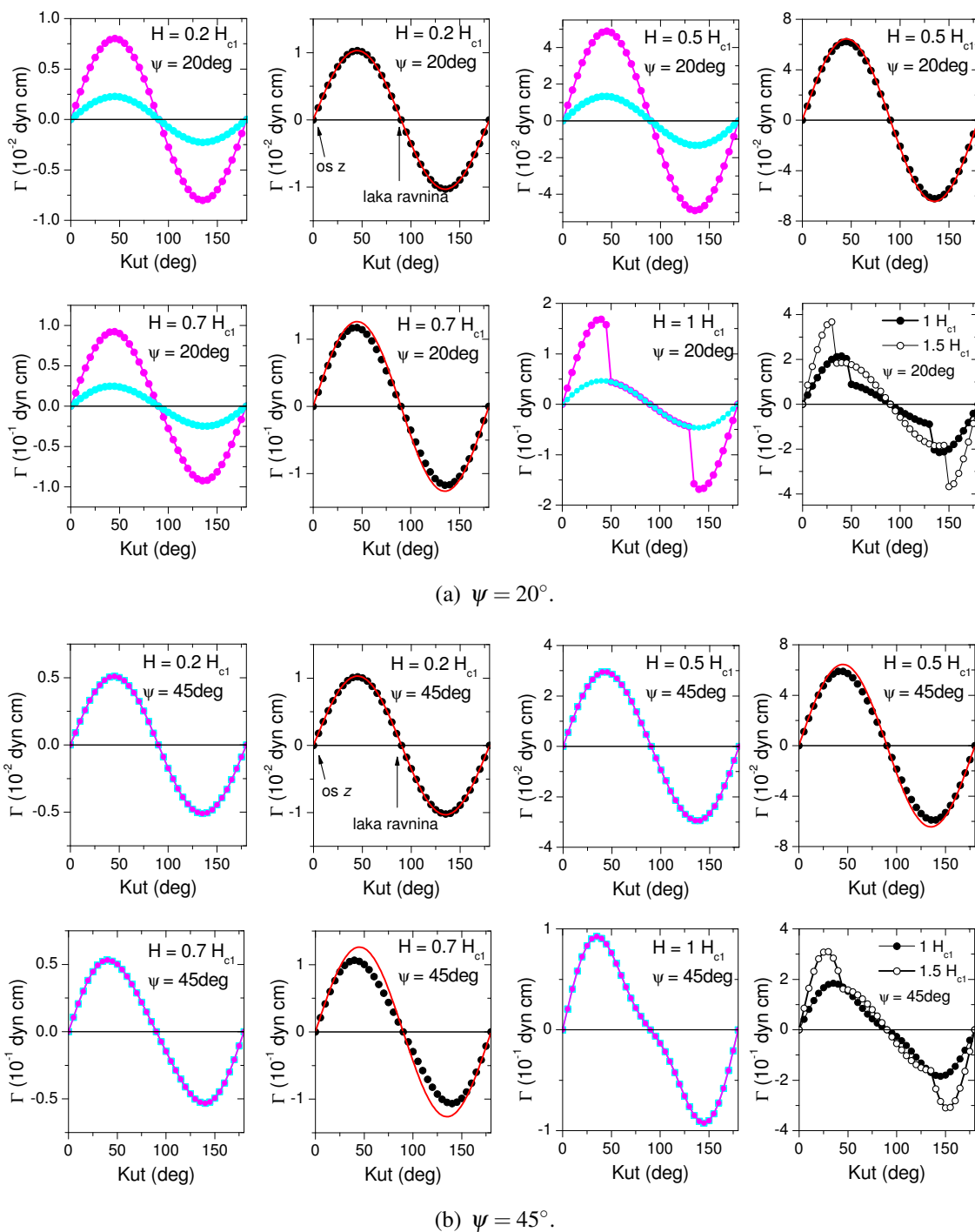


(b) Ovisnost amplitude momenta sile o H/H_{c1} u lakoj ravnini.

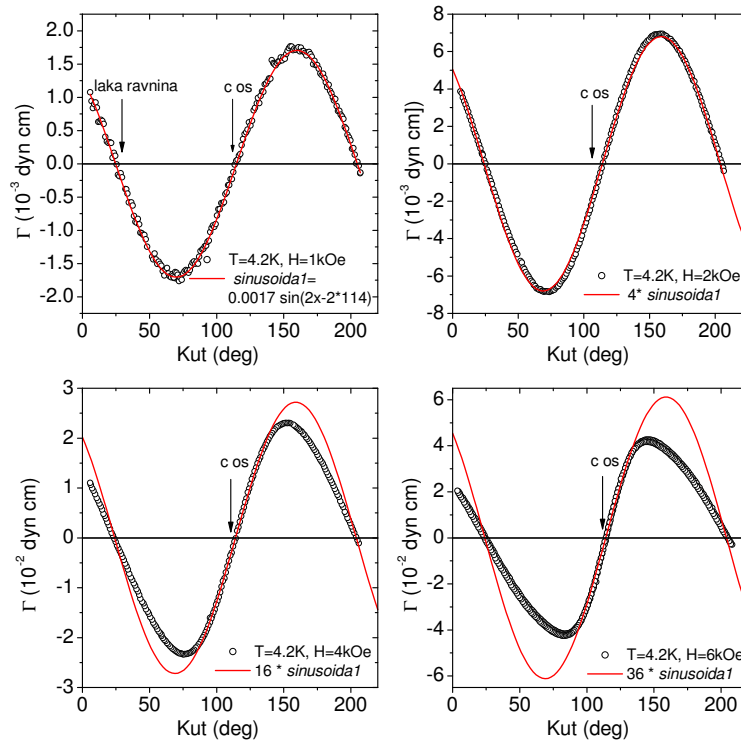
Slika 5.13 – Kutna ovisnost momenta sile u lakoj ravnini u poljima ispod i iznad H_{c1} te ovisnost amplitude o polju.

formaciju krivulja u većim poljima na slikama 5.14(a) i 5.14(b) oko kuta $\xi = 90^\circ$ na kojem je polje u lakoj ravnini. U poljima $H \geq H_{c1}$ moment sile naglo mijenja iznos na određenim kutovima koji ovise o iznosu i smjeru polja jer dolazi do spin flopa spinskih osi u lakoj ravnini. Ovisno o smjeru i iznosu polja do spin flopa u ravnini može doći u samo jednoj od domena ili u obje.

Slika 5.15 prikazuje mjerenu kutnu ovisnost momenta sile u AFM stanju Bi_2CuO_4 pri $T = 4.2 \text{ K}$. Mjerenje je vršeno na uzorku mase $m = 0.00128 \text{ g}$ te su stoga krivulje prikazane na slici 5.14 također izračunate s tom masom. Za ovu orijentaciju uzorka bio je poznat jedino smjer osi c (na kutu goniometra 114°). U malim poljima krivulja je pravilna sinusoida perioda π kao i krivulje u $0.2H_{c1}$ na slici 5.14. U većim poljima javlja se deformacija kakvu vidimo i u $H = 0.5H_{c1}$ i $H = 0.7H_{c1}$ na slikama 5.14(a) i 5.14(b) -kutna ovisnost slijedi pravilnu sinusoidu oko osi c (odn. z kod računatih krivulja), a odstupanja su to veća što je polje bliže lakoj ravnini. Iz ovoga ponovo možemo zaključiti da su krivulje mjerene u poljima nižim od H_{c1} . Budući da nije poznata točna orijentacija uzorka nije moguće točno odrediti iznos kritičnog polja, no može se procijeniti na $15 - 20 \text{ kOe}$ iz oblika mjerenih krivulja.



Slika 5.14 – Kutna ovisnost momenta sile u antiferomagneta sa simetrijom lake ravnine u ravnini koja sadrži tvrdu os. Kut ψ predstavlja kut koji projekcija polja zatvara sa smjerom lake osi. Smjer osi z na kutu 0° odn. 180° je smjer najvećeg iznosa magnetokristalne energije. Plave i ružičaste točke predstavljaju momente sile u pojedinim domenama, a crne ukupni moment sile. Crvene krivulje predstavljaju pravilne sinusoide dobivene množenjem sinusoide na 1 kOe s $H^2/1000^2$. $m = 0.00128\text{ g}$, $M_{\text{mol}} = 545\text{ g/mol}$, a konstante anizotropije i iznosi pojedinih susceptibilnosti imaju vrijednosti kao na slici 5.11.



Slika 5.15 – Mjerena kutna ovisnost momenta sile u AFM stanju Bi_2CuO_4 u ravnini koja sadrži os c pri $T = 4.2\text{ K}$.

5.1.3 Bi_2CuO_4 - zaključak

Bi_2CuO_4 je paramagnetski izolator čiji magnetizam dolazi od spina $S = 1/2$ bakrenog iona Cu^{2+} . Magnetski ion Cu^{2+} je okružen sa četiri iona kisika koji čine gotovo pravilan kvadrat koji leži u ravnini c . Zbog takvog ligandnog okruženja $3d^9$ iona nespareni elektron se nalazi u $3d_{x^2-y^2}$ orbitali. CuO_4 kvadrati u Bi_2CuO_4 ne dijele ligande pa superizmjena u ovom sustavu ide preko kompliciranijih Cu-O-Bi-O-Cu puteva. Pri $T_N = 44\text{ K}$ sustav prelazi u AFM uređeno stanje. Simetrija uređenog stanja i smjer spinova još je uvijek je otvoreno pitanje. Dio autora tvrdi da je simetrija uniaksijalna i da spinovi imaju smjer osi c u uređenom stanju, a dio da se radi o sustavu s lakom ravninom u ravnini c te da spinovi u uređenom stanju leže u toj ravnini u uređenom stanju.

Mjerenja magnetskog momenta sile potvrđuju da se ne radi o uniaksijalnoj simetriji, već o simetriji lake ravnine s malom anizotropijom u toj ravnini. Uz pretpostavku takve simetrije razvijen je fenomenološki pristup te su izračunate kutne ovisnosti momenta sile za različite ravnine rotacije magnetskog polja kakve su bile ostvarene u eksperimentu. Dobivene krivulje pokazuju jako dobro slaganje s fenomenološkim krivuljama. Iz procijenjenosti vrijednosti kritičnog polja za spin flop u lakoj ravnini, $H_{c1} \approx 15 - 20\text{ kOe}$, vrijednost energije anizotropije u toj ravnini procijenjena je na $|K_{22}| \approx 27 - 47 \cdot 10^3\text{ erg/mol}$.

Opisan fenomenološki pristup i metoda mjerenja makroskopske anizotropije ne daju uvid u mikroskopsku sliku interakcija koje daju opaženu anizotropiju. U bakrenim oksidima koji imaju CuO_2 ravnine postoji ovakav tip anizotropije lake ravnine s malom anizotropijom u lakoj ravnini. U tim sustavima postoje doprinosi više anizotropnih energija: spin-orbit interakcije, Coulombske izmjene, dipol-dipol interakcije te kvantnih fluktuacija tj. *quantum zero point energy* QZPE [Yildirim i sur. 94a, Yildirim i sur. 94b, Yildirim i sur. 95]. Kompeticija svih tih interakcija u sustavu određene simetrije određuje konačni smjer spinova u uređenom stanju tj. minimum ukupne energije anizotropije. Prema [Yildirim i sur. 95], u sustavima s lakom ravninom QZPE određuje konačni smjer spinova u lakoj ravnini jer je bez tog doprinosa ukupna energija rotacijski invarijantna u toj ravnini. Bi_2CuO_4 nema CuO_2 ravnine, no ima tetragonalnu simetriju kao i mnogi bakreni oksidi koji ih imaju. Stoga je moguće da su anizotropni energetske doprinosi slični kao i u tim sustavima. Anizotropija lake ravnine koja postoji u Bi_2CuO_4 podržava takvu sliku.

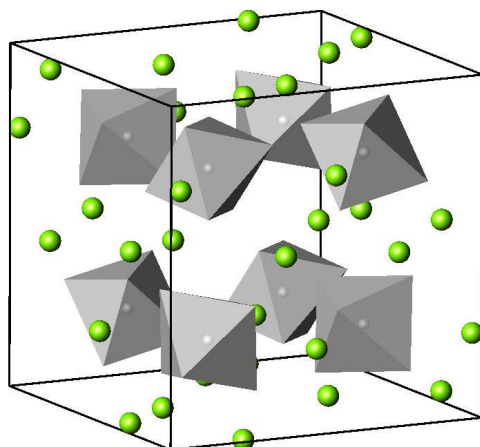
5.2 Cu_3TeO_6

Cu_3TeO_6 je paramagnetski izolator koji ima novi tip magnetske rešetke [Herak i sur. 05]. Interakcija među magnetskim momentima na toj rešetci dovodi do antiiferomagnetskog uređenja pri niskim temperaturama. Antiiferomagnetski uređeno stanje ovog sustava ima antiiferomagnetske domene jer simetrija uređenog stanja nije uniaksijalna. Simetrija uređenog stanja bit će ispitana mjerenjima magnetskog momenta sile. Dobivene krivulje bit će uspoređene s vlastitim fenomenološkim pristupom i to za dva moguća tipa kubične simetrije u ovom sustavu.

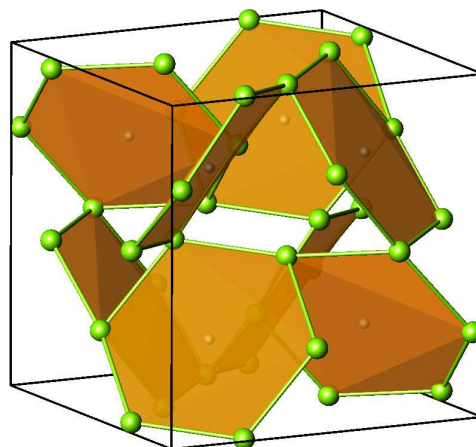
5.2.1 Kristalna struktura Cu_3TeO_6

Cu_3TeO_6 kristalizira u kubičnoj rešetci simetrije $Ia\bar{3}$ s parametrom jedinične ćelije $a = 9.537(1)\text{\AA}$ [Hostachy i Coing-Boyat 68, Falck i sur. 78]. Velika jedinična ćelija sadrži 8 atoma telura, 24 atoma bakra i 48 atoma kisika. Kristalna struktura je prikazana na slici 5.16. Ioni telura Te^{6+} su okruženi sa šest iona kisika koji tvore pravilni TeO_6 oktaedar oko telura (sivi oktaedri na slici 5.16(a)). TeO_6 oktaedri smješteni na istoj prostornoj dijagonali kubične jedinične ćelije su kristalografski ekvivalentni, a neekvivalentni su s oktaedrima smještenim na druge tri dijagonale. Nosioći magnetskog momenta u ovom sustavu su ioni bakra Cu^{2+} . Zbog toga je učinjen napor da se, koristeći publicirane podatke strukture i komercijalni program ATOMS 6.2, precizno odredi ligandna okolina Cu te pripadajuća magnetska rešetka. Pokazano je da je svaki bakreni ion okružen sa šest kisika koji tvore vrlo nepravilni CuO_6 oktaedar. Cu-O udaljenosti i O-Cu-O kutevi u CuO_6 oktaedru su prikazani u tablici 5.4. CuO_6 oktaedri tvore gustu mrežu dijeleći rubove ili vrhove. Atom Cu ima četiri susjedna atoma Cu na udaljenosti od $3.18\text{\AA}$ (bliži susjedi) i četiri na udaljenosti od $3.6\text{\AA}$ (dalji susjedi). Bliži susjedi tvore mrežu heksagona koja je prikazana na slici 5.16(b) [Herak i sur. 05].

Spinski heksagon se formira oko TeO_6 oktaedra. Ravnina heksagona je okomita na prostornu dijagonalu kubične jedinične ćelije tako da postoje četiri različite orijentacije heksagona. Jedan heksagon dijeli atome u vrhovima sa šest drugih heksagona, što je prikazano na slici 5.17(a). CuO_6 oktaedri na jednom heksagonu dijele rubove tj. dva kisika, što je prikazano na slici 5.17(b). Međutim, ukoliko kvaziravninu koju čine četiri kisika najbliža bakru smatramo ravninom u kojoj leži $3d_{x^2-y^2}$ spinska orbitala tada superizmjena može ići samo preko jednog od dva kisika koja dijele CuO_6 oktaedri, što se može vidjeti na slici 5.17(d). Drugi kisik kojeg oktaedri dijele je najdalji kisik koji bi se mogao nazvati vršnim kisikom. Cu - O - Cu putanja superizmjene čini kut od 106.2° , što bi prema GKA pravilima značilo da je superizmjena slaba antiiferomagnetska. Na slici 5.17(c) je prikazana jedinična ćelija duž prostorne dijagonale, kao i na slici 5.17(a), ali s CuO_4 kvadratima u kojima bi trebale ležati $d_{x^2-y^2}$ orbitale.



(a) Kristalna struktura [Hostachy i Coing-Boyat 68].



(b) Magnetska struktura [Herak i sur. 05].

Slika 5.16 – Kristalna struktura Cu_3TeO_6 . (a) Sivi oktaedri su TeO_6 pravilni oktaedri. Zeleno su atomi bakra. Atomi kisika nisu prikazani radi jednostavnosti. (b) Atomi bakra čine heksagone (narančasto) oko atoma telura (mala siva sfera u sredini heksagona). Heksagoni dijele vrhove.

CuO_6 oktaedar	Udaljenosti (Å)		Kutevi (°)	
	Cu-O(i) (2×)	1.95	O(i)-Cu-O'(i)	96.6
			O(i)-Cu-O(ii)	85.6
			O(i)-Cu-O(iii)	91.9
	Cu-O(ii) (2×)	2.03	O(ii)-Cu-O'(ii)	95.5
			O(ii)-Cu-O(iii)	75.4
			O(ii)-Cu-O'(iii)	72.6
	Cu-O(iii) (2×)	2.37	O(i)-Cu-O'(iii)	120.6
			O(i)-Cu-O'(ii)	166.3
			O(iii)-Cu-O'(iii)	131.7

Tablica 5.4 – CuO_6 nepravilni oktaedar u Cu_3TeO_6 . Kisici su prikazani crvenom bojom.

Vidi se da CuO_4 kvadrati tvore kompliciranu 3D mrežu u kojoj susjedni kvadrati koji dijele vrhove nisu u istoj ravnini. Ta mreža odgovara mreži spinskih heksagona prikazanoj na slici 5.17(a).

Svaki atom Cu u Cu_3TeO_6 ima četiri dalja Cu susjeda na udaljenosti od $3.6\text{\AA}$. Njihovi CuO_6 oktaedri dijele vrhove, ali CuO_4 kvadrati preko kojih bi trebala ići superizmjena uopće ne dijele kisike te se stoga može pretpostaviti da je ova veza puno slabija. Međutim, CuO_6 oktaedar je vrlo distordiran, kao što se može vidjeti na slici u tablici 4.1. Vršni oktaedri su jako nagnuti u odnosu na ekvatorijalnu ravninu te je upitno može li se valna funkcija nesporenog elektrona opisati čistom $3d_{x^2-y^2}$ orbitalom ili bi više odgovarala superpozicija $\psi = \alpha 3d_{x^2-y^2} + \beta 3d_{z^2}$. U tom slučaju interakcije među spinovima i putevi superizmjene su

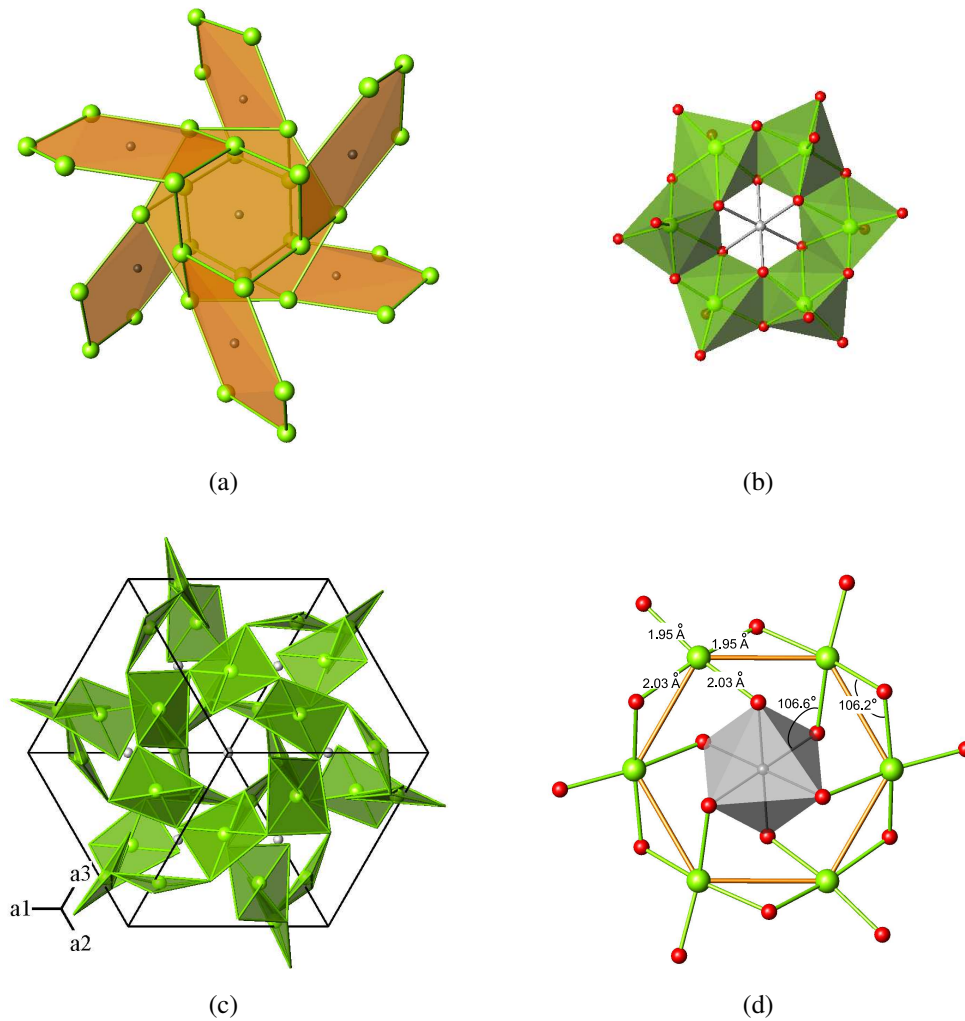
drukčiji od ovdje opisanih, a veza između drugih najbližih susjeda može biti značajna. Uzmemo li se u obzir i dalji susjedi, spinska rešetka će se sastojati od spinova koji se nalaze u vrhovima distordiranih oktaedara, što je prikazano na slici 5.18. Ukoliko spin sa svim susjedima u rešetci međudjeluje antiiferomagnetski, takva struktura će biti geometrijski frustrirana jer spin ne može istovremeno zadovoljiti sve interakcije. Ovo je slično situaciji u piroklornoj rešetci gdje tetraedri spinova dijele vrhove. Kao što ćemo vidjeti, iz mjerenja magnetske susceptibilnosti nema naznaka da se radi o jako frustriranoj magnetskoj rešetci te se može zaključiti da je u Cu_3TeO_6 prisutna spinska rešetka heksagona koji dijele vrhove prikazana na slikama 5.16(b) i 5.17.

Ovakvo dobivena magnetska rešetka predstavlja novi tip 3D magnetske rešetke u kojem, uzmemo li u obzir samo prve susjede, svaki spin ima četiri susjeda umjesto minimalno šest kao u pravoj 3D rešetci. U 2D heksagonskoj *honeycomb* rešetci heksagoni leže u ravnini i dijele stranice, a svaki spin na rešetci ima tri susjeda umjesto četiri koliko ima u 2D kvadratičnoj rešetci. U Cu_3TeO_6 ravnine susjednih heksagona su okomite na različite prostorne dijagonale kubične jedinične ćelije zbog čega se ova rešetka načinjena od 2D elemenata proteže u tri dimenzije. Ovakva rešetka nije jednostavna trodimenzionalna rešetka, te čak i ako nema prisustva frustracije može se očekivati nižedimenzionalni magnetizam.

5.2.2 Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti Cu_3TeO_6

Monokristalni uzorci na kojima su mjerene susceptibilnost i moment sile su sintetizirani metodom HBr kemijskog transporta u zapečaćenim kvarcnim posudama s temperaturnim gradijentima od $600\text{--}550^\circ$ i $450\text{--}500^\circ$. Uzorci su oblika prizmi dužine 2 mm i širine 1-2 mm.

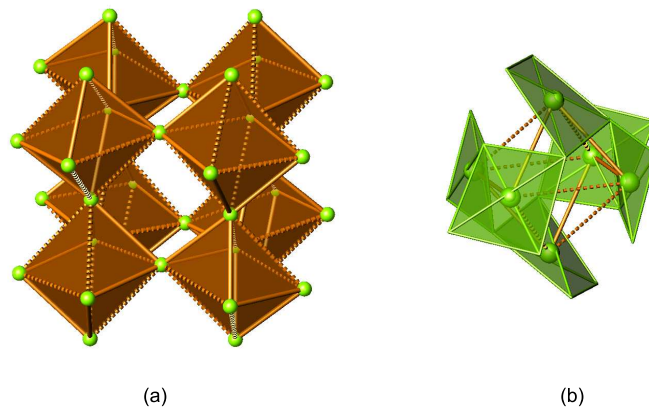
Slika 5.19(a) prikazuje temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti Cu_3TeO_6 mjerenu u 5 kOe. Polje je bilo usmjereno u kristalografskom $[1\ 1\ 1]$ smjeru. Prilagodba na CW zakon vršena je na mjernu susceptibilnost u temperaturnom području od 250-330 K. Diamagnetski doprinos iznosi $\chi_{dia} = -1.17 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, a Van Vleckov paramagnetski doprinos nije poznat tako da temperaturno nezavisni doprinos nije oduzet od susceptibilnosti. Rezultati CW prilagodbe na mjerenu susceptibilnost daju $C = (1.312 \pm 0.005)$ emu K/mol, $\Theta = (-170 \pm 1)$ K. Dobivena vrijednost Curiejeve konstante uz pretpostavljena tri spina po molu daje za g faktor iznos $g = 2.15$, što je uobičajen iznos za g-faktor Cu^{2+} spina $S = 1/2$ u oktaedarskom okruženju. Iz dobivene relativno velike negativne vrijednosti CW temperature Θ može se zaključiti da u Cu_3TeO_6 postoji dosta jaka antiiferomagnetska interakcija među magnetskim momentima. U teoriji srednjeg polja vrijedi relacija $\Theta = zJS(S+1)/k_B$, iz čega se uz pretpostavku $z = 4$ (rešetka heksagona koji dijele vrhove) za energiju izmjene dobije vrijednost: $J/k_B \approx -60$ K. Ova vrijednost je dosta mala u usporedbi s kupratima u kojima



Slika 5.17 – Simetrija heksagonske strukture i putanje superizmjene. (a) Pogled duž prostorne dijagonale kubične jedinične ćelije. (b) CuO_6 oktaedri koji čine spinski heksagon. Crveno su atomi kisika, zeleno su CuO_6 oktaedri, sivo je atom telura u centru heksagona. (c) Isto kao pod (a), ali su prikazani CuO_4 kvadrati u čijoj ravnini su $3d_{x^2-y^2}$ orbitale. (d) Put superizmjene u spinskom heksagonu. Prikazana su samo četiri najbliža kisika koji tvore CuO_4 kvadrata s $3d_{x^2-y^2}$ orbitalama.

postoji Cu - O - Cu putanja superizmjene s kutem 180° . To je stoga što put superizmjene Cu - O - Cu u Cu_3TeO_6 čini kut od svega 106° .

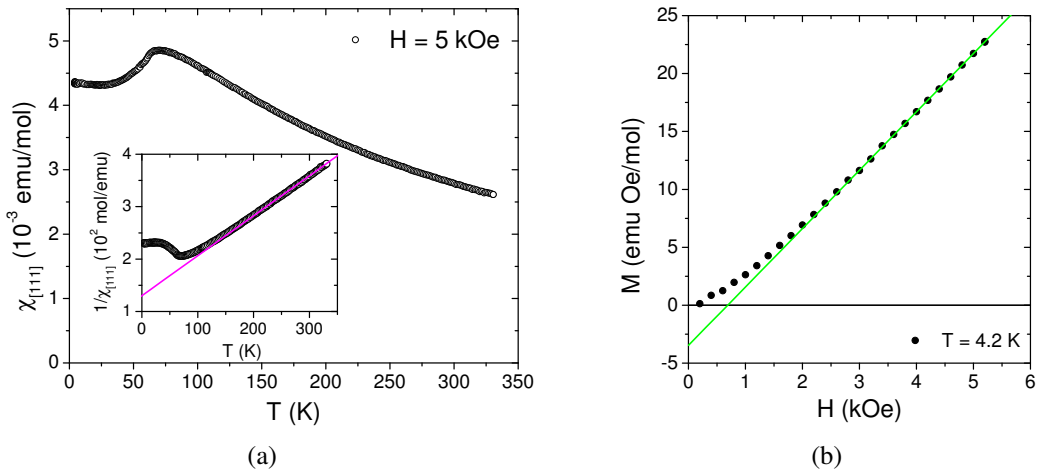
Susceptibilnost počinje odstupati od CW zakona već pri $T \lesssim 150\text{ K}$. Pri temperaturi $T \approx 70\text{ K}$ susceptibilnost ima maksimum te pri $T_N \approx 61\text{ K}$ ima "kink" koji predstavlja prijelaz u AFM uređeno stanje. Susceptibilnost ispod T_N se naglo smanjuje sa sniženjem temperature da bi zatim postala konstantna. Ovo ponašanje slično je susceptibilnosti Néelovog antiferomagneta za smjer polja između smjera lake i tvrde osi. Međutim, iznos susceptibilnosti ispod



Slika 5.18 – Mreža nepravilnih spinskih oktaedara u Cu_3TeO_6 . (a) Zeleno su ioni bakra. Pune linije predstavljaju kraće Cu-Cu veze ($3.18\text{\AA}$), a isprekidane duže veze ($3.6\text{\AA}$). (b) Jedan nepravilni spinski oktaedar s CuO_4 ekvatorijalnim ravninama koje sadrže kisike koji sudjeluju u Cu - O - Cu superizmjeni. Između CuO_4 kvadrata spojenih dužom vezom nema dijeljenja kisika.

T_N ovisi o iznosu magnetskog polja, i to vrlo slično kao kod Bi_2CuO_4 . To se vidi u mjerenjima magnetizacije i anizotropije [Herak i sur. 05] te susceptibilnosti u poljima do 5 T [Choi i sur. 08]. Slika 5.19(b) prikazuje ovisnost magnetizacije M o magnetskom polju H u AFM stanju pri $T = 4.2\text{ K}$. Ovisnost nije linearna i vrlo je slična onoj za Bi_2CuO_4 u AFM stanju, (slika 5.4 na str. 98). Krivulja je linearna u malim poljima, no već ispod 1 kOe magnetizacija počinje odstupati od linearne ovisnosti te u poljima iznad $\approx 5\text{ kOe}$ ponovo ima linearnu ovisnost, ali s većim nagibom. To znači da je mjerena susceptibilnost M/H u našoj metodi manja u nižim poljima nego u višim, što su mjerenjem susceptibilnosti u različitim poljima dobili [Choi i sur. 08]. Sve ovo vodi na zaključak da je uređeno stanje u Cu_3TeO_6 stanje s AFM domenama.

Odstupanje susceptibilnosti od CW zakona pri temperaturi od 150 K u usporedbi s temperaturom uređenja $T_N = 61\text{ K}$ te oblik PM susceptibilnosti s maksimumom ukazuju na to da se ne radi o jednostavnom 3D magnetskom sustavu. Jedan od razloga takvoj temperaturnoj ovisnosti susceptibilnosti može biti postojanje frustracije. Frustrirani sustavi se uređuju pri temperaturama puno nižim od Curie-Weissove temperature koja predstavlja aproksimaciju temperature uređenja u teoriji srednjeg polja. To je stoga što postoji puno interakcija u kompeticiji koje ne mogu istovremeno biti zadovoljene. Za geometrijski frustrirane sustave definira se fenomenološki parametar f koji je dan kao omjer Curie-Weissove temperature Θ i temperature uređenja T_N , $f = |\Theta|/T_N$, a koji predstavlja jakost frustracije [Ramirez 01]. Geometrijski jako frustriranim rešetkama se smatraju one za koje je $f > 10$. U našem slučaju $f = 2.8$ što znači da rešetka nije jako frustrirana. Nižedimenzionalni sustavi se pak uređuju pri temperaturama puno nižim od Θ zato što tek na niskim temperaturama jača utjecaj slabih međulančanih (međuslojnih) interakcija. U 3D rešetki heksagona koji dijele vrhove u Cu_3TeO_6 svaki spin

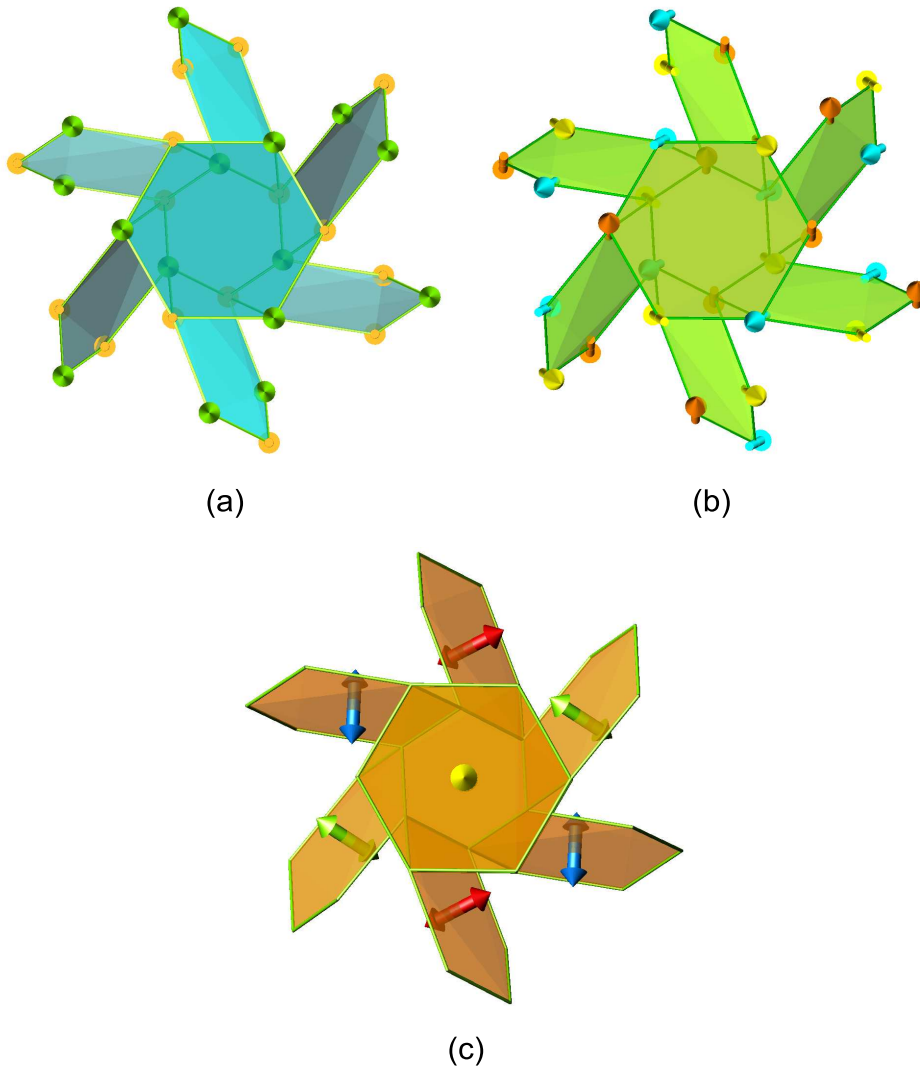


Slika 5.19 – (a) Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti χ u Cu_3TeO_6 mjerena u polju $H = 5 \text{ kOe}$ u smjeru osi $[111]$. Umetak: CW ponašanje susceptibilnosti. (b) Ovisnost magnetizacije M o magnetskom polju H pri $T = 4.2 \text{ K}$.

ima 4 susjeda, što je sličnije 2D rešetci. Kvalitativno, to bi moglo objasniti nižedimenzionalno ponašanje susceptibilnosti u paramagnetskom stanju.

5.2.3 Magnetska struktura u AFM stanju Cu_3TeO_6

Magnetsku strukturu riješila je Oksana Zaharko raspršenjem neutrona na praškastom uzorku, a objavljena je u [Herak i sur. 05]. U Cu_3TeO_6 se ispod $T_N = 61 \text{ K}$ u spektru neutronskog raspršenja pojavljuju linije koje dolaze od magnetskog doprinosa na mjestima u recipročnoj rešetci koja odgovaraju valnom vektoru $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$. Temperaturna ovisnost integriranog intenziteta magnetskih linija u spektru varira kao kvadrat Brillouinove funkcije za spin $S = 1/2$. Magnetska struktura u uređenom stanju ima trigonalnu simetriju. Postoje četiri orijentacijske spinske domene (S domene). Svaka ima svoju os u jednom od smjerova $\langle \pm 1 \pm 1 \pm 1 \rangle$ i svaka ima dva para 180° domena. Modeliranjem strukture u skladu s pravilima simetrije koje mora zadovoljavati, dobivene su dvije moguće magnetske strukture u uređenom stanju u Cu_3TeO_6 [Herak i sur. 05]. Prva je kolinearni XXX model u kojem su magnetski momenti usmjereni u $[111]$ smjeru. Susjedni spinovi na heksagonu su antiparalelni u ovom modelu. Ta struktura je prikazana na slici 5.20 (a). Druga mogućnost je nekolinearni XXZ model u kojem su spinovi malo nagnuti od smjera $[111]$. U ovom modelu su spinovi u suprotnim vrhovima heksagona antiparalelni. Nagib susjednih spinova od $[111]$ smjera u ovom modelu je mali, oko 6° . U oba slučaja u uzorku će u AFM stanju postojati četiri jednako populirane magnetske domene u polju nula. Iz mjerenja na prahu nije moguće razlučiti koja od dvije strukture je prisutna u Cu_3TeO_6 . Iznos magnetskog momenta u uređenom AFM

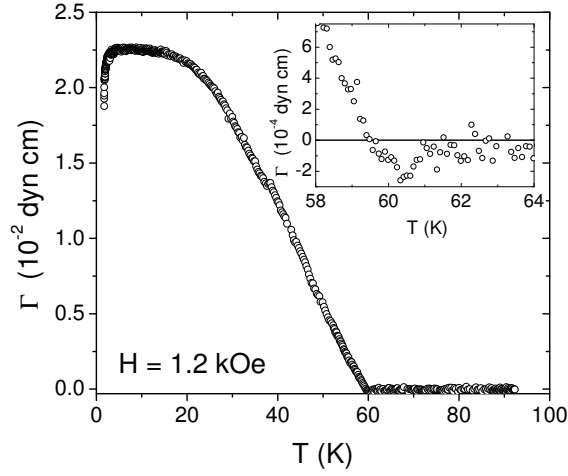


Slika 5.20 – Magnetska struktura u uređenom AFM stanju u Cu_3TeO_6 . (a) XXX model u kojem su spinovi kolinearni i usmjereni u smjeru jedne od dijagonala kubične jedinične ćelije. (b) Neko-linearni XXZ model u kojem su spinovi malo nagnuti od $[1\ 1\ 1]$ smjera. Međusobno antiparalelni spinovi su prikazani istom bojom. (c) Shematski prikaz četiri orijentacijske domene koje postoje u strukturama pod (a) i (b).

stanju pri $T = 1.5\text{ K}$ iznosi $\mu_{\text{eff}} = 0.644(7)\mu_B/\text{Cu}^{2+}$. Ta vrijednost je reducirana u odnosu na $\mu_{\text{eff}} = \mu_B$ za klasični spin $S = 1/2$. Ovakva reducirana vrijednost je uobičajena u sustavima s malom vrijednosti spina zbog utjecaja kvantnih fluktuacija.

5.2.4 Rezultati mjerenja momenta sile u Cu_3TeO_6

Slika 5.21 prikazuje temperaturnu ovisnost magnetskog momenta sile Γ . Moment sile je mjereno u 8 kOe u PM stanju i u 1.2 kOe u AFM stanju za nekoliko različitih ravnina rotacije polja. U PM stanju Cu_3TeO_6 magnetska susceptibilnost je izotropna. To je u skladu s



Slika 5.21 – Temperaturna ovisnost magnetskog momenta sile u Cu_3TeO_6 . Umetak prikazuje isto, ali u okolini faznog prijelaza.

kubičnom simetrijom i 12 magnetski neekvivalentnih CuO_6 oktaedara. U svim ravninama mjereni moment sile u PM stanju ($T > 61 \text{ K}$) gotovo potpuno iščezava. Rezultantna anizotropija susceptibilnosti iznosi svega $\Delta\chi \approx 10^{-6} \text{ emu/mol Cu}$ u usporedbi s uobičajenom anizotropijom od $10^{-4} \text{ emu/mol Cu}$ u sustavima s bakrenim spinom $S = 1/2$. Ispod $T_N = 61 \text{ K}$ dolazi do rasta magnetskog momenta sile u skladu s razvojem antiferomagnetskog uređenja. Na $T \approx 2 \text{ K}$ se vidi nagli porast momenta sile s porastom temperature koji se javlja samo za neke orijentacije polja i dolazi od spore promjene magnetizacije o čemu će biti riječi u diskusiji.

Ispod $T_N = 61 \text{ K}$ iznos momenta sile raste sa sniženjem temperature što odgovara porastu iznosa inducirane magnetizacije u AFM stanju sa sniženjem temperature. Međutim, iz momenta sile nije moguće izraziti anizotropiju susceptibilnosti jer ne vrijedi linearni odziv. To znači da se ne radi o uniaksijalnom kolineranom antiferomagnetu s jednom orijentacijskom domenom. Budući da je kristalna simetrija Cu_3TeO_6 kubična, za energiju anizotropije možemo pretpostaviti najjednostavniji kubični oblik [Skomski 08, O’Handley 00]:

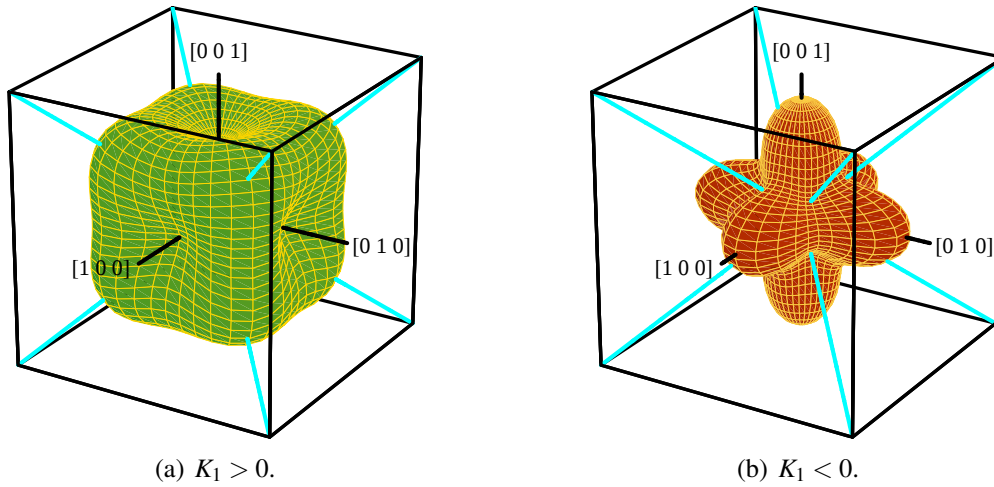
$$\mathcal{F}_a = \frac{m}{M_{mol}} K_1 (a^2 b^2 + b^2 c^2 + a^2 c^2) \quad (5.14)$$

$$a = \sin \theta \cos \phi$$

$$b = \sin \theta \sin \phi$$

$$c = \cos \theta$$

gdje je M_{mol} molarna masa uzorka, m masa uzorka, a K_1 konstanta anizotropije izražena u erg/mol. Ovakav odabir dimenzije konstante anizotropije objašnjen je u poglavlju 5.1.2. Za



Slika 5.22 – Fenomenološka energija anizotropije kubične simetrije. Energija je dana jednadžbom (5.14), a nacrtana je za $K_1 > 0$ (Fe tip) i $K_1 < 0$ (Ni tip). Plave linije predstavljaju smjerove prostornih dijagonala kubične jedinične ćelije. Crne linije prikazuju kristalografske smjerove $[100]$, $[010]$ i $[001]$ koji su označeni na slici.

$K_1 > 0$ energija anizotropije ima minimume u kristalografskim smjerovima kubične jedinične ćelije $[100]$, $[010]$ i $[001]$ i takav tip energije anizotropije se javlja u feromagnetski uređenom elementarnom željezu. Izgled te energije anizotropije je prikazan na slici 5.22(a). Taj tip energije anizotropije ima 6 minimuma od čega su za AFM 3 nedegenerirana. Antiiferomagnet s takvom anizotropijom će imati tri različite orijentacijske S domene u polju nula. Za $K_1 < 0$ energija ima minimume u smjerovima prostornih dijagonala kubične jedinične ćelije, a takva energija anizotropije javlja se u feromagnetski uređenom elementarnom niklu i prikazana je na slici 5.22(b). Iz razmatranja magnetske rešetke u Cu_3TeO_6 prikazane na slici 5.16(b) te simetrije magnetskog uređenog stanja prikazane na slici 5.20 za fenomenološku energiju anizotropije u Cu_3TeO_6 možemo pretpostaviti da ima oblik kakav postoji u elementarnom Ni, slika 5.22(b). Kao što vidimo, taj tip energije ima 8 ekvivalentnih minimuma, odn. za antiiferomagnet to predstavlja četiri nedegenerirana minimuma (za feromagnet osam). To znači da će antiiferomagnet s takvom energijom anizotropije imati četiri jednako populirane orijentacijske S domene u polju nula. Ovo je u skladu s rezultatima mjerenja momenta sile u Cu_3TeO_6 , što će sad biti pokazano.

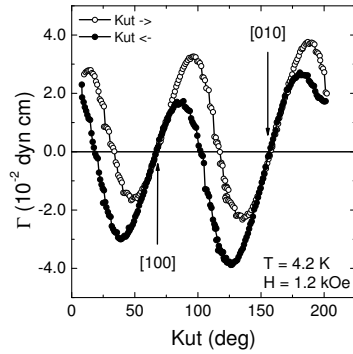
U poglavlju 2.2.2 smo pokazali da je kutna ovisnost momenta sile uniaksijalnog kolinearnog antiiferomagneta pravilna sinusoida perioda 180° ukoliko je iznos magnetskog polja puno manji od spin flop polja. Slike 5.23(a) i 5.23(b) prikazuju mjerenu kutnu ovisnost momenta sile Γ pri $T = 4.2\text{ K}$ u magnetskom polju $H = 1.2\text{ kOe}$ za dvije različite ravnine rotacije polja, (001) i $(1\bar{1}0)$. Očito je da se kutna ovisnost ne može opisati pravilnim sinusoidama perioda 180° što znači da simetrija AFM uređenog stanja u Cu_3TeO_6 nije uniaksijalna. Kutna ovisnost

momenta sile slična je ovisnosti mjerenoj u Bi_2CuO_4 , ali s puno širom histerezom.

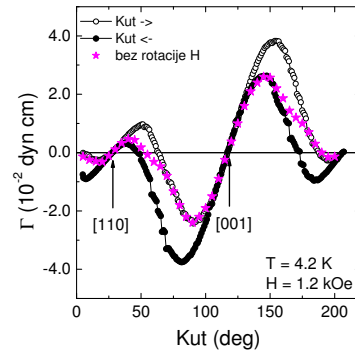
Promotrimo prvo rotaciju u ravnini (001) (okomito na smjer $[001]$). Kutna ovisnost Γ prikazana na slici 5.23(a) ima pravilno sinusoidalno ponašanje u okolini kristalografskih smjerova $[100]$ i $[010]$ koji su naznačeni na slici, a na kutevima koji su na $\pm 45^\circ$ od tih smjerova krivulja ima spin-flop tip ponašanja - naglo mijenja predznak, a javlja se i dosta široka kutna histereza. Iz rezultata za sustav s lakom ravninom smo naučili da do spin flopa dolazi na kutevima u okolini spinskih osi, a pravilno sinusoidalno ponašanje se javlja na $\pm 45^\circ$ od tih smjerova. Slike 5.24(a) i 5.24(b) prikazuju presjek ravnine mjerenja s dvama kubičnim energijama anizotropije, Ni-tipa (slika 5.24(a)) i Fe-tipa (slika 5.24(b)). U slučaju Ni-tipa anizotropije ravnina mjerenja sadrži jednake projekcije smjerova spinskih osi za sva četiri smjera spinskih osi, a lokalni minimumi u toj ravnini čine kuteve $\pm 45^\circ$ s kristalografskim smjerovima $[100]$ i $[010]$. Za anizotropiju Fe tipa je obrnuto - minimumi se nalaze na smjerovima $[100]$ i $[010]$. Ovo ide u prilog pretpostavci da je energija anizotropije u Cu_3TeO_6 Ni-tipa. Mala izmjerena razlika u iznosu susjednih maksimuma (minimuma) u ovoj ravnini se ne očekuje zbog simetrije te vjerojatno dolazi od neidealne orijentacije uzorka.

Kutna ovisnost momenta sile u ravnini $(1\bar{1}0)$, prikazana na slici 5.23(b) ima slično ponašanje, ali s puno većom razlikom u iznosima susjednih maksimuma (minimuma). Slike 5.24(c) i 5.24(d) prikazuju presjek ravnine mjerenja $(1\bar{1}0)$ kroz kubične energije anizotropije. Energija Ni tipa ima minimume na $\pm 56^\circ$ od smjera $[001]$ tj. 34° od smjera $[110]$, a energija Fe tipa minimum u smjeru $[001]$ te lokalni minimum u smjeru $[110]$. Mjerena krivulja ima pravilno sinusoidalno ponašanje u okolini smjerova $[110]$ i $[001]$ što znači da spinske osi nisu u tim smjerovima te da je energija anizotropije u Cu_3TeO_6 Ni-tipa, kako smo već zaključili i iz mjerenja u ravnini (001) .

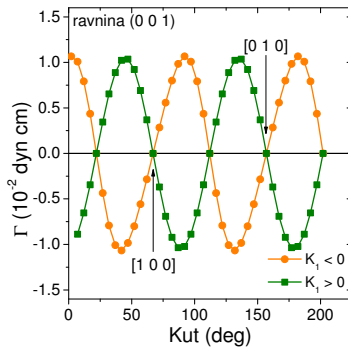
Usporedba sa sustavom s lakom ravninom te izvlačenje zaključaka usporedbom s krivuljama s takvom anizotropijom ne mora biti korektno jer ovdje postoji veći broj domena i to u sve tri dimenzije te magnetsko polje uvijek djeluje na sve domene, ali ne nužno jednako. Stoga smo izračunali kutnu ovisnost momenta sile za obje anizotropije u ravninama mjerenja na isti način kao i u poglavlju 5.1 za Bi_2CuO_4 . Slika 5.23(c) prikazuje rezultat za ravninu (001) , a slika 5.23(d) za ravninu $(1\bar{1}0)$. Radi lakše usporedbe izračunate krivulje su pomaknute u kutu isto kao i mjerene krivulje kojima je na apscisi dan kut goniometra. Očito je da krivulje dobivene s pretpostavkom anizotropije Ni-tipa dobro opisuju ponašanje mjerenih kutnih ovisnosti, a one s pretpostavkom anizotropije Fe-tipa ne. To, naravno, vrijedi za obje ravnine rotacije. U računu su uzete stvarne vrijednosti mase uzorka $m = 0.020406\text{ g}$, molarene mase $M_{mol} = 414\text{ g/mol}$ i magnetskog polja $H = 1.2\text{ kOe}$ te mjerene vrijednosti magnetske susceptibilnosti na T_N koje odgovaraju $\chi_\perp$: $\chi_y = \chi_z = 5 \cdot 10^{-3}\text{ emu/mol}$, a za $\chi_\parallel$ je pretpostavljena vrijednost $\chi_x = 3 \cdot 10^{-4}\text{ emu/mol}$. Prikazane krivulje su izračunate uz pretpostavku konstante



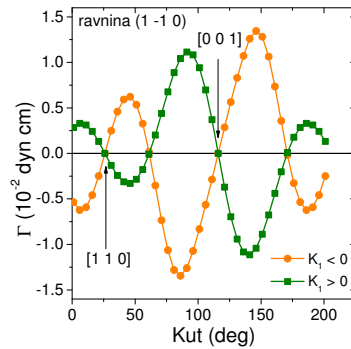
(a) Mjereni moment sile u ravni (001).



(b) Mjereni moment sile u ravni $(1\bar{1}0)$.



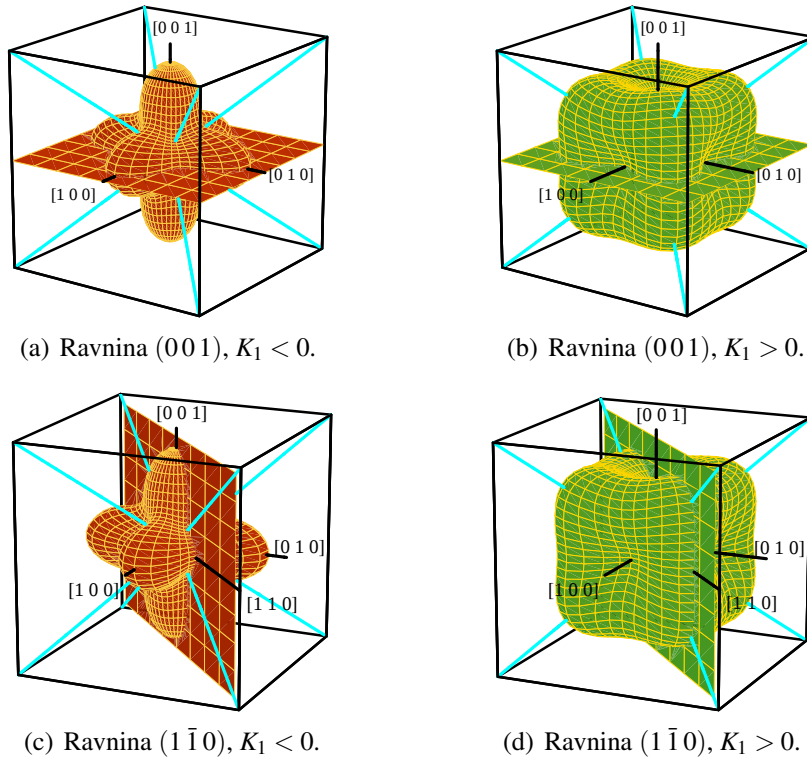
(c) Izračunati moment sile u ravni (001).



(d) Izračunati moment sile u ravni $(1\bar{1}0)$.

Slika 5.23 – (a) i (b) Kutna ovisnost magnetskog momenta sile u Cu_3TeO_6 u AFM stanju u ravni (001), (a), i ravni $(1\bar{1}0)$, (b). Prazni simboli predstavljaju rotaciju polja od manjih k većim kutevima, a puni obrnuto. Zvezdice prikazuju krivulju dobivenu mjerenjem ovisnosti o polju na fiksnom kutu uz spuštanje polja na nulu za svaku mjerenu točku. (c) i (d) Izračunati moment sile za dvije kubične anizotropije u ravni (001), (c), i $(1\bar{1}0)$, (d). Krivulje su pomaknute u kutu da bi se slagale s mjerenim krivuljama. $H = 1.2 \text{ kOe}$, $m = 0.020406 \text{ g}$, $M_{\text{mol}} = 414 \text{ g/mol}$, $|K_1| = 1.8 \cdot 10^4 \text{ erg/mol}$, $\chi_x = 3 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol}$, $\chi_y = \chi_z = 5 \cdot 10^{-3} \text{ emu/mol}$.

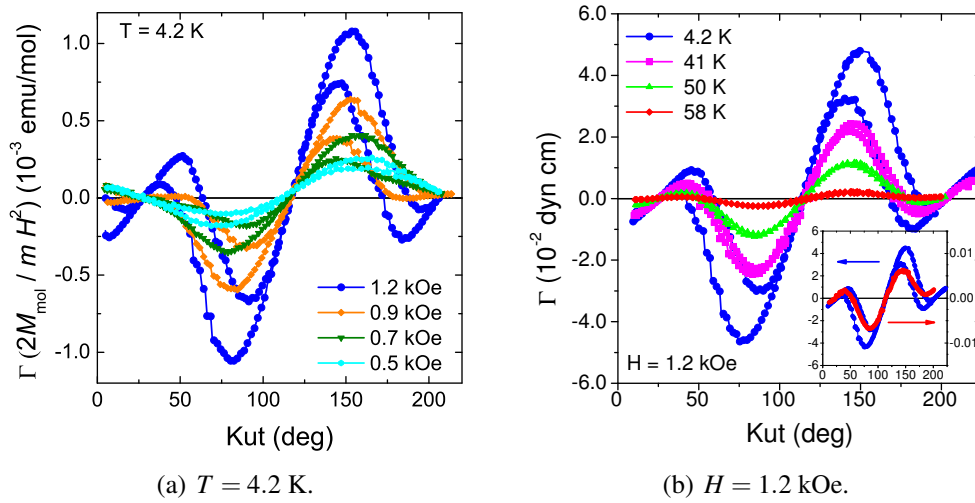
anizotropije $|K_1| = 1.8 \cdot 10^4 \text{ erg/mol}$, a dobivene vrijednosti su nešto manje od mjerenih, što je vjerojatno zbog lošeg izbora parametara χ_x i K_1 . Moguće je i da χ_y i χ_z imaju drukčije vrijednosti pri $T = 4.2 \text{ K}$ nego pri T_N jer realne susceptibilnosti nemaju uvijek temperaturno nezavisno ponašanje koje predviđa teorija srednjeg polja. U ravni (001) susjedni maksimumi (minimumi) imaju jednake iznose što se i očekuje iz simetrije pa je odstupanje mjerenih krivulja od takvog ponašanja vjerojatno uzrokovano neidealnom orijentacijom uzorka. Za rotaciju polja u ravni $(1\bar{1}0)$ izračunata anizotropija također ima manji maksimum u blizini osi $[110]$, a veći u blizini osi $[001]$. Krivulja ima nule u smjeru $[110]$ i $[001]$ osi te između tih osi, ali ne na $\pm 45^\circ$, kao u prethodnom slučaju, već na $\pm 34^\circ$ od osi $[110]$ i $\pm 56^\circ$ od osi $[001]$ što su upravo smjerovi spinskih osi za anizotropiju Ni tipa. Krivulja za anizotropiju Fe tipa ima



Slika 5.24 – Presjek ravnina mjerenja kroz dvije različite kubične anizotropije.

slično ponašanje, ali s krivom fazom i krivim nagibima u okolini kristalografskih osi. Mjerene krivulje naravno imaju općenito ponašanje kao izračunate, ali imaju i široku histerezu u kutu o kojoj će biti više riječi u diskusiji. No, može se zaključiti da simetrija AFM stanja u Cu_3TeO_6 odgovara simetriji s $K_1 < 0$ kakva postoji u Ni, a prikazana je na slici 5.22(b), a ne simetriji kakva postoji u Fe. To je u skladu s rezultatima neutronske mjerenja.

Slika 5.25(a) prikazuje kutnu ovisnost momenta sile mjerenu pri $T = 4.2\text{ K}$ u različitim poljima od 0.5 kOe do 1.2 kOe . Moment sile je pomnožen s faktorom $2M_{\text{mol}}/mH^2$ što bi u slučaju linearnog odziva dalo jednake krivulje u svim poljima, a amplituda bi predstavljala iznos anizotropije susceptibilnosti pri 4.2 K . Amplituda momenta sile raste s povećanjem polja brže nego u linearnom odzivu. Ovakvo ponašanje slično je onom koje se dobilo mjerenjem za Bi_2CuO_4 i računom za sustav s lakom ravninom s dvije domene. Razlika u odnosu na Bi_2CuO_4 je velika kutna histereza koja postoji pri svim poljima, a do koje dolazi zbog micanja domenskih zidova. Slika 5.25(b) prikazuje kutnu ovisnost momenta sile mjerenu u 1.2 kOe pri različitim temperaturama. Iznos momenta sile se smanjuje s temperaturom, a smanjuje se i histereza što znači da termičko gibanje pomaže micanju domenskih zidova.



Slika 5.25 – Kutna ovisnost momenta sile u Cu_3TeO_6 pri različitim poljima i temperaturama. (a) Ovisnost o polju pri $T = 4.2$ K. Moment sile je pomnožen s faktorom $2M_{\text{mol}}/mH^2$. (b) Ovisnost o temperaturi u $H = 1.2$ kOe. Umetak prikazuje krivulje mjerene pri $T = 4.2$ K (lijeva os) i $T = 58$ K (desna os).

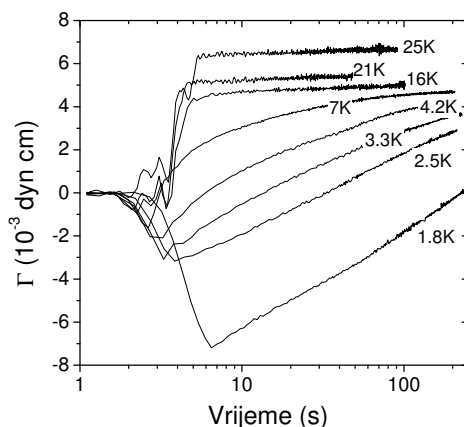
5.2.5 Cu_3TeO_6 - diskusija

O Cu_3TeO_6 je dosad objavljeno svega pet radova od čega su dva strukturna i objavljena prije više od trideset godina [Hostachy i Coing-Boyat 68, Falck i sur. 78], a tri su objavljena nedavno i bave se magnetizmom ovog sustava [Herak i sur. 05, Caimi i sur. 06, Choi i sur. 08]. Cu_3TeO_6 je 3D sustav koji sadrži novi tip spinske rešetke u kojoj gotovo planarni heksagoni spinova $S = 1/2$ dijele vrhove i tvore trodimenzionalnu spinsku rešetku u kojoj svaki spin ima samo četiri susjeda, što je manje od uobičajenih 6 ili više susjeda u drugim 3D rešetkama. Pri visokim temperaturama sustav je paramagnetski izolator koji u susceptibilnosti pokazuje frustrirano / niskodimenzionalno ponašanje: odstupanje od CW zakona pri $T \lesssim 200$ K i maksimum pri 70 K. Ispod $T_N = 61$ K sustav se uređuje dugodosežno antiiferomagnetski s magnetskim momentom u $\langle \pm 1 \pm 1 \pm 1 \rangle$ smjeru što rezultira postojanjem četiri orijentacijske antiiferomagnetske domene sa spinskim osima u smjeru prostornih dijagonala kubične jedinične ćelije. Ova simetrija uređenog stanja dobivena je neutronske mjerenjima, a potvrđuju je i mjerenja magnetskog momenta sile.

Rezultati optičkih mjerenja ukazuju na jako spin-fonon vezanje u ovom sustavu [Caimi i sur. 06, Choi i sur. 08]. Mjerenja optičke reflektivnosti u području spektra od dalekog infracrvenog do ultraljubičastog pokazala su da se ispod temperature $T^* \approx 50$ K javlja dodatni mod u spektru na energiji 208 cm^{-1} čija se temperaturna ovisnost ne može opisati Brillouinovom funkcijom [Caimi i sur. 06]. AFM uređenje s magnetskim momentom u smjeru $\langle 111 \rangle$ stvara magneto - elastično naprezanje koje može dovesti do strukturnog faznog prijelaza. [Caimi

i sur. 06] predlažu da se upravo to događa pri temperaturi $T^* = 50\text{ K}$. Smatraju da je $T^* < T_N$ zbog toga što tek na nižoj temperaturi magnetizacija postiže dovoljan iznos da spin-fonon vezanje inducira strukturni fazni prijelaz. Jako spin-fonon vezanje u nižedimenzionalnim sustavima kao u CuGeO_3 uzrokuje spin-Peierls prijelaz. No, kako je već rečeno u poglavlju 4.1, taj prijelaz se događa u PM stanju, a ne u magnetski uređenom stanju. Međutim, za trodimenzionalnu rešetku ne postoji model koji bi opisivao takav tip prijelaza. Neutronska mjerenja nisu detektirala nikakav strukturni fazni prijelaz niti promjenu kristalne simetrije sve do 2 K [Herak i sur. 05]. No, ponekad je male strukturne promjene koje prate takve prijelaze teško detektirati, što je bio slučaj i kod spin-Peierls sustava CuGeO_3 . Ukoliko zaista postoji strukturni fazni prijelaz ispod $T^* = 50\text{ K}$ onda taj prijelaz snižava simetriju kristalne rešetke. Takvo sniženje bit će popraćeno stvaranjem kristalografskih twinova. Ovakav fazni prijelaz bi se trebao vidjeti u temperaturnoj ovisnosti momenta sile, no kao što se vidi na slici 5.21 na 50 K nije uočena nikakva anomalija. Postojanje kristalografskih twinova povlači za sobom postojanje T (twin) domena koje se također mogu micati magnetskim poljem, ali na vrlo nereproducibilan način sa širokim histerezama koja ovise o iznosu polja, što je npr. uočeno u antiferomagnetskom NiO koji ima T i S domene ukoliko nije detwiniran [Uchida i sur. 67, Kurosawa i sur. 80]. T domene su rigidnije i potrebna su veća polja da ih se pokrene te daju histerezu koja raste s povećanjem polja [Uchida i sur. 67]. Kao što se vidi na slici 5.25(a), nema povećanja histereze s povećanjem polja, već se histereza čak malo smanjuje. S domene također mogu dati histerezu, ali samo u poljima koja su ispod vrijednosti spin flop polja koje monodomenizira uzorak. Do histereze dolazi zbog micanja domenskih zidova koji se za polja ispod spin - flop vrijednosti malo miču, a za polja u blizini spin - flop vrijednosti postoji veliko micanje domenskih zidova popraćeno repopulacijom domena. U Cu_3TeO_6 koji ima četiri S domene duž prostornih dijagonala postojat će za određeni raspon iznosa i smjerova polja parcijalni spin flop koji će smanjiti broj domena s četiri na tri ili dvije te još uvijek može postojati histereza. Sa slike 5.25(a) se vidi da amplituda momenta sile raste s povećanjem polja što znači da još nismo u režimu polja u kojem dolazi do spin flopa u jednoj ili više domena, što je potvrđeno i mjerenjem u većem polju od 2 kOe u kojem amplituda i dalje značajno raste (nije prikazano ovdje). Pri većim temperaturama iznos momenta sile i histereza se smanjuju što je prikazano na slici 5.25(b). Ukoliko postoji strukturni fazni prijelaz pri $T^* = 50\text{ K}$ za očekivati je da je izgled mjerenih krivulja drukčiji iznad i ispod te temperature, ali to nije uočeno, što je prikazano u umetku na slici 5.25(b) gdje je uspoređena kutna ovisnost pri 4.2 K i pri $T^* < T = 58\text{ K} < T_N$ mjerena u istom polju od 1.2 kOe.

Mjerenja Ramanovog raspršenja na Cu_3TeO_6 također pokazuju da se ispod $T^* = 50\text{ K}$ pojavljuje novi mod, no na nižoj energiji od 132 cm^{-1} koji autori pripisuju jakim magneto-elastičnim efektima [Choi i sur. 08]. Raman intenzitet raste sa sniženjem temperature, a pri T^*



Slika 5.26 – Vremenska promjena iznosa momenta sile u konstantnom magnetskom polju od $H = 1.2\text{kOe}$ pri različitim temperaturama. Vremenska os je prikazana u logaritamskoj skali. Početna nagla promjena momenta sile dolazi od početne promjene magnetskog polja.

ima kink i iza toga jači porast. Taj porast Ramanovog intenziteta autori povezuju s mogućim pomacima iona koji ne moraju nužno voditi na kolektivni strukturni fazni prijelaz, a do kojeg dolazi zbog spin - fonon vezanja rešetke i uređenih magnetskih momenata. Preliminarna dielektrična mjerenja istih autora nisu pokazala da postoji anomalija pri T^* te stoga zaključuju da nema nikakve značajne promjene u strukturi rešetke pri toj temperaturi [Choi i sur. 08].

Velika kutna histereza sa stepeničastim skokovima u mjerenom momentu sile (slike 5.23(a) i 5.23(b)) i nagli porast momenta sile pri niskim temperaturama (slika 5.21) posljedica su vrlo spore promjene iznosa momenta sile u ovom sustavu. Slika 5.26 prikazuje iznos momenta sile mjereno pri različitim temperaturama u polju 1.2kOe na kutu na kojem postoji histereza. Početna nagla promjena momenta sile dolazi od početne promjene magnetskog polja. Ispod 7K moment sile ne dostiže ravnotežnu vrijednost čak ni nakon 200 sekundi. Spora promjena momenta sile zapravo znači sporu promjenu ukupne inducirane magnetizacije. Termičko gibanje ubrzava proces, kao što se vidi sa slike. Za takvo ponašanje možda je odgovorno jako spin - fonon vezanje koje efektivno slabi s porastom temperature jer se efektivni magnetski moment smanjuje.

Nova magnetska rešetka koja se javlja u Cu_3TeO_6 iako naizgled trodimenzionalna ima mnoga svojstva nižedimenzionalnih magnetskih rešetki što je povezano s malim koordinacijskim brojem magnetskog momenta u toj rešetci i mogućim prisustvom frustracije. Optička mjerenja svjedoče o jakom spin - fonon vezanju u uređenom antiiferomagnetskom stanju te ukazuju na to da se sustav možda nalazi u blizini strukturnog faznog prijelaza induciranog spin-fonon interakcijom te je svakako zanimljiv za buduća istraživanja.

Poglavlje 6

Antiferomagneti s tetraedrima spina

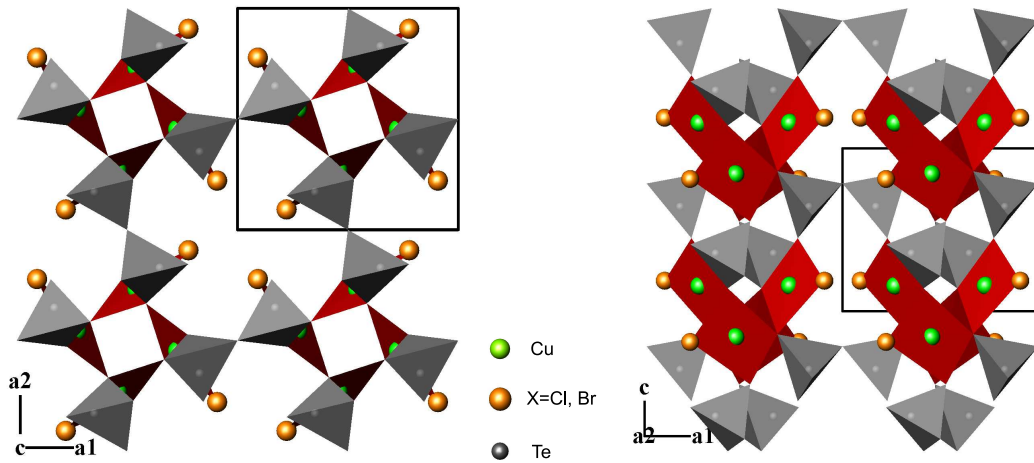
$S=1/2$ - $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

6.1 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) je sustav u kojem su magnetski ioni Cu^{2+} smješteni u vrhovima tetraedara tvoreći izolirane spinske klastere. Pri visokim temperaturama ovaj sustav pokazuje očekivani niskodimenzionalni magnetizam, no pri niskim temperaturama dolazi do dugodosežnog magnetskog uređenja zbog konačnih interakcija među tetraedrima. Neki eksperimenti ukazuju na postojanje singlet-triplet pobuđenja karakterističnih za izolirane tetraedre i u antiferomagnetski uređenom stanju.

6.1.1 Kristalna struktura i magnetizam $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$, ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) su dva izostrukturna spoja koja kristaliziraju u tetragonskoj kristalnoj rešetci koja pripada prostornoj grupi $P\bar{4}$ [Johnsson i sur. 00]. Parametri jedinične ćelije su $a = 7.6209(3)\text{\AA}$ i $c = 6.3200(4)\text{\AA}$ za $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ te $a = 7.8355(2)\text{\AA}$ i $c = 6.3785(2)\text{\AA}$ za $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$. Magnetizam u ovim spojevima dolazi od iona bakra Cu^{2+} s nesparenim elektronom u 3d ljusci koji je nosilac spina $S = 1/2$. Bakreni ion okružen je s tri kisika i klorom odn. bromom koji čine distordirani CuO_3X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) kvadrat. Cu-O udaljenosti i O-Cu-O kutevi u CuO_3X kvadratu dane su u tablici 6.1. CuO_3X kvadrati su kristalografski ekvivalentni, ali magnetski nisu. Kristalna struktura ovih spojeva prikazana je na slici 6.1. Četiri CuO_3X kvadrata su povezana preko kisika O1 i tvore $[\text{Cu}_4\text{O}_8\text{X}_4]_n$ klastere. Četiri atoma Cu u klasterima tvore nepravilne tetraedre, što je prikazano na slici 6.2. Cu-Cu udaljenosti i Cu-O-Cu kutevi među atomima Cu u tetraedru dani su u tablici 6.2. Svaki atom Cu u tetraedru povezan je s dva atoma Cu udaljena $3.229\text{\AA}$ ($3.196\text{\AA}$) i s jednim atomom Cu udaljenim $3.591\text{\AA}$ ($3.543\text{\AA}$) u



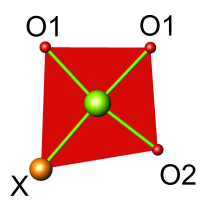
Slika 6.1 – Kristalna struktura $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Zeleno su ioni bakra, narančasto ioni klora (broma). Nepravilni crveni kvadrat predstavlja CuO_3X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) kvadrat. Sivo su TeO_3E tetraedri. Atomi kisika u vrhovima tetraedra i kvadrata nisu prikazani radi jednostavnosti. Crni pravokutnik označava jediničnu ćeliju.

spoju s Cl (Br). To vodi na zaključak da postoje dvije interakcije superizmjene između atoma Cu u tetraedru, J_1 između bližih atoma Cu i J_2 između daljih. Međutim, samo bliži atomi Cu dijele kisik, dalji nemaju superizmjenu Cu-O-Cu oblika sa zajedničkim kisikom. Manja intratetraedarska udaljenost među atomima Cu i veća jedinična ćelija u spoju s Br sugerira da je intratetraedarska interakcija u tom spoju jača, a intertetraedarska slabija, nego u spoju s Cl. Ioni telura Te^{4+} u ovim spojevima imaju $5s^2$ usamljene parove elektrona E (engl. *lone pairs*). Usamljeni parovi elektrona E skupa s tri iona O tvore oko atoma Te klasični koordinacijski poliedar, $[\text{TeO}_3\text{E}]$ prikazan sivom bojom na slici 6.1. $[\text{TeO}_3\text{E}]$ poliedri tvore trodimenzionalnu mrežu koja odvaja Cu_4 tetraedre u $[100]$ i $[010]$ smjeru, dok su u $[001]$ smjeru spinski tetraedri povezani preko jednog $[\text{TeO}_3\text{E}]$ poliedra tvoreći tako spinske kolone duž osi c . Usamljeni parovi elektrona tvore šupljine bez atoma oko nizova spinskih tetraedara.

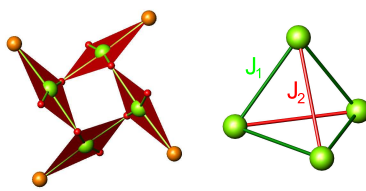
Magnetska susceptibilnost oba spoja ima izraženi maksimum što je karakteristično za nižedimenzionalne sustave, a ispod maksimuma se naglo smanjuje sa sniženjem temperature zbog čega su [Johnsson i sur. 00] pretpostavili da se radi o sustavu magnetski izoliranih spinskih tetraedara čiji magnetizam se može opisati hamiltonijanom:

$$\mathcal{H} = J_1 (\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4\mathbf{S}_1) + J_2 (\mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_4) \quad (6.1)$$

gdje je J_1 energija izmjene između prvih susjeda, a J_2 između drugih susjeda, kao što je prikazano na slici u tablici 6.2. [Johnsson i sur. 00] su izračunali temperaturnu ovisnost su-

CuO ₃ X tetraedar	Udaljenosti (Å)			Kutevi (°)		
		X=Cl	X=Br		X=Cl	X=Br
	Cu - O1	1.971	1.964	O1-Cu-O1	86.3	86.2
		1.976	2.013			
	Cu - O2	1.948	1.942	O1-Cu-O2	84.1	84.2
					170.4	170.2
	Cu - X	2.225	2.374	O1-Cu-X	96.4	96.7
					176.2	175.9
				O2-Cu-X	93.2	92.8

Tablica 6.1 – CuO₃X (X=Cl, Br) nepravilni kvadrat u Cu₂Te₂O₅Cl₂ i Cu₂Te₂O₅Br₂. Zelena sfera u sredini je atom Cu.

Cu tetraedar	Udaljenosti (Å)		Kutevi (°)	
	X=Cl	X=Br	X=Cl	X=Br
	J_1 Cu-Cu	3.229 3.196	Cu-O1-Cu	109.8 106.9
	J_2 Cu-Cu	3.591 3.543		

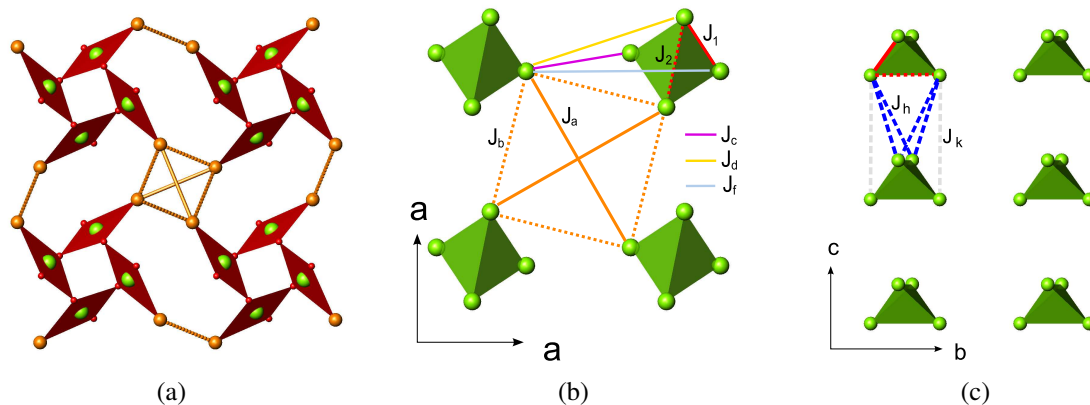
Tablica 6.2 – Spinski tetraedar u Cu₂Te₂O₅X₂ (X=Cl, Br). Lijeve slike prikazuju atome bakra skupa s ligandnim okruženjem, a desna sam spinski tetraedar. J_1 i J_2 su energije superizmjene. Cu-O-Cu most postoji jedino za J_1 .

susceptibilnosti sustava opisanog hamiltonijanom (6.1):

$$\chi_{spin}(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4 k_B T} \frac{2 e^{-\beta J_1} + 4 e^{-2\beta J_1 + \beta J_2} + 10 e^{-3\beta J_1}}{1 + 3 e^{-\beta J_1} + e^{-2\beta J_1 + 2\beta J_2} + 6 e^{-2\beta J_1 + \beta J_2} + 5 e^{-3\beta J_1}} \quad (6.2)$$

gdje je $\beta = 1/k_B T$. Gornji izraz je potrebno pomnožiti s 2 jer oba spoja imaju dva bakra po molu. Izračunata susceptibilnost dobro se slaže s mjerenom uz $J_1 = J_2 = 38.5 \text{ K}$ za spoj s Cl i $J_1 = J_2 = 43 \text{ K}$ za spoj s Br. Ovo je iznenađujuć rezultat jer se iz strukture spinskog tetraedra očekuje da $J_2 < J_1$. Osnovno stanje spinskog tetraedra opisanog hamiltonijanom (6.1) je uvijek singlet što znači da $\chi \rightarrow 0$ kako $T \rightarrow 0$ i da postoji spinski procjep Δ . Ukoliko je $J_1 \cong J_2$ ovaj sustav će imati velik broj niskoležećih singletnih stanja ispod singlet-triplet procjepa. To će biti ostvareno i u slučaju kad postoji slabo vezanje među tetraedrima. Ovo je karakteristika jako frustriranih magneta.

Mjerenja specifičnog toplinskog kapaciteta pokazala su da se Cu₂Te₂O₅Cl₂ uređuje anti-feromagnetski ispod $T_N = 18.2 \text{ K}$ [Lemmens i sur. 01]. Mjerenja susceptibilnosti, specifičnog



Slika 6.2 – Magnetska rešetka spinskih tetraedara u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). (a) CuO_3X klasteri sa međutetraedarskom izmjenom preko halogenih elemenata Cl ili Br (narančaste linije). (b) Shematski prikaz intertetraedarske super-superizmjene. J_1 i J_2 su energije izmjene među spinovima u tetraedru (crvene linije), a $J_a, J_b, J_c, J_d, J_f, J_h$ i J_k su energije izmjene među spinovima iz različitih tetraedara. (c) Lanci spinskih tetraedara u ravnini ac . Notacija odgovara onoj danoj u [Whangbo i sur. 03b] i [Jensen 09].

toplinskog kapaciteta i Ramanovog raspršenja pokazala su da se i $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ uređuje antiferomagnetski pri $T_N = 11.4\text{K}$ te da u spoju s Br postoji tzv. longitudinalni magnon koji se javlja zbog kvantnih fluktuacija koje reduciraju iznos magnetskog momenta u uređenom stanju sustava [Gros i sur. 03]. Dugodosežno antiferomagnetsko uređenje ukazuje na značajnu interakciju među spinskim tetraedrima te je očito da model izoliranih tetraedara (6.1) nije dovoljan za opis magnetizma u ovim spojevima. Za objašnjenje spektara dobivenih Ramanovom spektroskopijom u hamiltonijan je uvedena međutetraedarska interakcija te Dzyaloshinskii-Moriya anizotropni doprinos između spinova u tetraedru [Jensen i sur. 03]. Iz rezultata Ramanove spektroskopije na uzorcima $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2$ s različitim vrijednostima x između 0 i 1, [Jensen i sur. 03] predlažu drukčija uređena AFM stanja u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ i $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$. Prema njihovom modelu u spoju s bromom su spinovi vezani izmjenom J_2 međusobno paralelni, no antiparalelni spinovima drugog para. U spoju s $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ spinovi vezani energijom J_2 su antiparalelni i okomiti na spinove iz drugog para.

Svi predloženi modeli pretpostavljaju da su J_1 i J_2 dominantne interakcije, a intertetraedarska izmjena ima puno manji iznos od intratetraedarske. Međutim, pogledamo li spinski tetraedar skupa s njegovim ligandnim okruženjem, slika u tablici 6.2, vidimo da su susjedni spinovi bakra vezani preko kisika čiji Cu-O-Cu kut je bliži 90° nego 180° , što znači da bi, prema GKA pravilima, izmjena među susjednim magnetskim momentima, J_1 , trebala biti slaba antiferomagnetska. Momenti koji bi trebali međudjelovati energijom J_2 nemaju tipični Cu - O - Cu most preko kojeg se propagira superizmjena, a iz orijentacije CuO_3X kvadrata

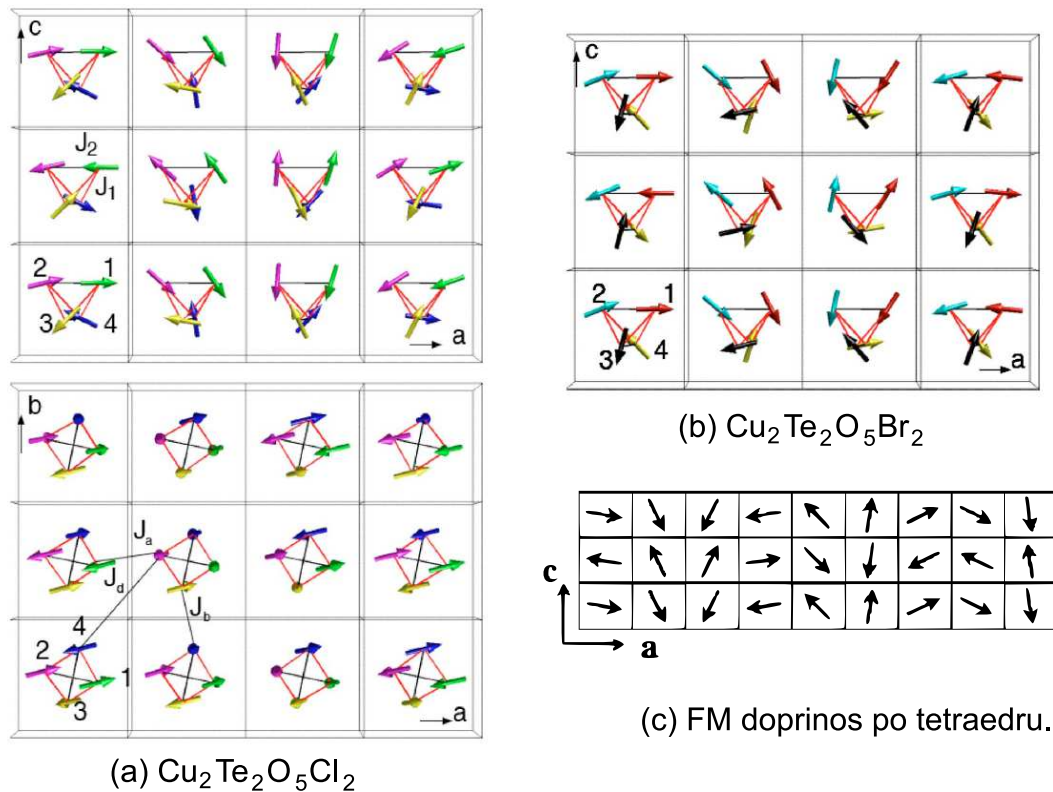
se vidi (slika u tablici 6.2) da se njihove magnetske orbitale praktički uopće ne preklapaju. Iz ovog razmatranja slijedi da bi izmjena J_2 spinova u tetraedru trebala biti zanemarivo malog doprinosa, dok bi s druge strane utjecaj super-superizmjene tipa $\text{Cu} - \text{L} \cdots \text{L} - \text{Cu}$ trebao biti značajan (L predstavlja ligande, što su u ovom slučaju O i X). [Whangbo i sur. 03b] su predložili kvalitativno pravilo za jakost super-superizmjene po kome je superizmjena to jača što je kut $\angle \text{Cu} - \text{L} \cdots \text{L} - \text{Cu}$ veći i što je $\text{L} \cdots \text{L}$ udaljenost manja. [Whangbo i sur. 03b] su u modelu spinskih dimera izračunali kako se u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) međusobno odnose energije izmjene J_1 , J_2 , J_a i J_b koje imaju značenje kao na slici 6.2. Dobili su slijedeće rezultate:

$$J_a > J_1 \geq J_b > J_2 \quad \text{za } \text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2, \quad (6.3)$$

$$J_a > J_b \gg J_1 > J_2 \quad \text{za } \text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2. \quad (6.4)$$

Iz ovoga slijedi da je najjača energija izmjene u oba spoja intertetraedarska energija super-superizmjene J_a koja ide preko halogenih elemenata Cl odn. Br. U spoju s Cl intratetraedarska energija J_1 je jača od intertetraedarske J_b , dok je u spoju s Br obrnuto. U oba spoja energija J_2 je najmanja. Energija koja veže slojeve spinskih tetraedara također je vrlo slaba. Sličan rezultat dobili su i [Valentí i sur. 03] koji su lineariziranom muffin tin orbital (LMTO) metodom izračunali Cu-Cu hopping parametre t za različite puteve interakcije. Njihov račun također daje za najjaču interakciju onu koja ide preko halogenih elemenata, a za oba spoja J_2 je zanemarivo malog iznosa u usporedbi s ostalim hopping parametrima.

Iz rezultata mjerenja neutronske raspršenja na praškastom i monokristalnom uzorku $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ i $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ predložena je magnetska struktura uređenog stanja. U spoju s Cl mogu se javiti dva valna vektora $\mathbf{k}_{\text{Cl}} = (0.150, 0.422, 1/2)$ i $\mathbf{k}'_{\text{Cl}} = (-0.150, 0.422, 1/2)$, a u spoju s Br samo jedan $\mathbf{k}'_{\text{Br}} = (-0.172, 0.356, 1/2)$ [Zaharko i sur. 04, Zaharko i sur. 06]. Valni vektor $\mathbf{k}$ se ne javlja u svim uzorcima iz čega autori zaključuju da je pojava vezana uz prisustvo nečistoća i defekata. Magnetska struktura je nesumjerljiva s kristalnom rešetkom i vrlo je komplicirana, a za oba uzorka je prikazana na slici 6.3. U tom modelu strukture spinovi se rotiraju po helikoidi s propagacijskim vektorom $\mathbf{k}'$ i to u ravnini ac (do na pogrešku u prilagodbi od $\pm 5^\circ$). Magnetski momenti u jednom spinskom tetraedru nisu kolinearni već su međusobno nagnuti. Momenti 1 i 2 na slici 6.3 su skoro kolinearni dok su momenti 3 i 4 skoro okomiti. Magnetski momenti zadržavaju međusobne kuteve pri rotaciji iz ćelije u ćeliju. Duž osi c magnetsko uređenje se propagira tako da je svaki spin na položaju (x, y, z) u tetraedru antiparalelan s istovjetnim spinom u ćelijama na $(x, y, z \pm c)$. Razlika između magnetskih struktura u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ i $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ je u kutevima koje magnetski momenti u jediničnoj ćeliji međusobno zatvaraju. Detaljni opis se nalazi u [Zaharko i sur. 06]. Magnetski moment



Slika 6.3 – Magnetska struktura uređenog magnetskog stanja u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) [Zaharko i sur. 06]. (a) Slika prikazuje $\mathbf{k}'$ magnetsku sturkturu u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ koja je češće zastupljena od $\mathbf{k}$ strukture. Gornja slika prikazuje ravninu ac , a donja ab . J_d i J_a su krivo označeni, vidi tekst. Ishodište je pomaknuto za $[0\ 0\ 1/2]$ u odnosu na kristalografsku jediničnu ćeliju. (b) $\mathbf{k}'$ magnetska struktura u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ u ravnini ac . (c) ac ravnina s resultantnim magnetskim momentom tetraedra u $\mathbf{k}'$ magnetskoj strukturi $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

u uređenom stanju iznosi $\mu_{\text{Cl}} = 0.88(1)\mu_B$ i $\mu_{\text{Br}} = 0.395(5)\mu_B$. Jako reducirani moment u spoju s Br znači da su kvantne fluktuacije u tom spoju jače te da je taj spoj bliži kvantnoj kritičnoj točki [Zaharko i sur. 06].

Na slici 6.3(a) su označene energije superizmjene J_1 i J_2 u tetraedru te intertetraedarska energija J_d koja odgovara dijagonalnoj super-superizmjeni preko halogenih elemenata (J_a na slici 6.2) i intertetraedarske energije J_a i J_b između spinova sa susjednih tetraedara (J_b na slici 6.2). Ove oznake slijede oznake tih energija dane u [Valentí i sur. 03], a bitno je napomenuti da su putevi interakcije na slici označeni krivo iako se [Zaharko i sur. 06] u tekstu referiraju na dobre puteve. Naime, energija J_d na slici ne odgovara putanji koja ide sa spina 2 jednog tetraedra na spin 4 na dijagonalnom tetraedru, već sa spina 3 na spin 4. Ista energija je i po drugoj dijagonali između spinova 1 i 2. J_a i J_b pak su energije super superizmjene između spina 1 i spina 3 sa susjednog tetraedra itd., kao što je označeno na slici 6.2 za J_b . Pogleda li se pažljivije magnetska struktura vidi se da su spinovi sa dijagonalnih tetraedara vezani

preko J_d skoro antiparalelni što bi potvrdilo teoriju koja predviđa da je ta interakcija antiferomagnetska i dominantna [Whangbo i sur. 03b, Valentí i sur. 03]. Naravno, antiparalelnost tih spinova može biti i slučajna posljedica drugih, jačih interakcija. Struktura $\mathbf{k}_{\text{Cl}}$ je detaljno opisana u [Zaharko i sur. 04], a glavna razlika u odnosu na $\mathbf{k}'_{\text{Cl}}$ je da se spinovi ne rotiraju u ravnini već čine "nagnute parove spinova" [Zaharko i sur. 04]. Ova struktura se ne javlja u svakom od uzoraka te stoga nije prikazana ovdje, a razlog pojavi valnog vektora $\mathbf{k}_{\text{Cl}}$ mogli bi biti defekti [Zaharko i sur. 06].

Ova dva sustava nalaze se na granici različitih dimenzionalnosti. S jedne strane su nula-dimenzionalni izolirani spinski tetraedri, a s druge trodimenzionalna rešetka koju čine interagirajući tetraedri. $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) se dugodosežno magnetski uređuju što znači da su magnetske rešetke u ovim spojevima trodimenzionalne, no Ramanova spektroskopija ukazuje na koegzistenciju 3D uređenja sa singletnim pobuđenjima koja su tipična za izolirani tetraedar [Lemmens i sur. 01, Gros i sur. 03, Choi i sur. 09]. Takvi sustavi uobičajeno su iznimno osjetljivi na vanjske utjecaje poput magnetskog polja, nečistoća i tlaka. Utjecaj hidrostatskog tlaka na temperaturu maksimuma u susceptibilnosti T_{max} i temperaturu AFM prijelaza T_N te na valni vektor uređenja u oba spoja proučavali su [Crowe i sur. 06] i to na uzorcima $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_2$ s $x = 0, 0.73$ i 1 . Uočene su bitne razlike među Cl i Br spojevima. U spoju s Br s povećanjem tlaka T_{max} raste, a T_N se smanjuje što znači da sustav ide prema stanju izoliranih klastera, dok u spoju s Cl T_{max} raste s povećanjem tlaka, ali i T_N raste iako sporije. Spoj s $x = 0.73$ ima ponašanje negdje između: T_N vrlo slabo raste s porastom tlaka (sporije nego u Cl). Različito ponašanje spojeva s Cl i Br pod tlakom ukazuje na to da su dominantne interakcije u spoju s Br različite od onih u spoju s Cl. Valni vektor AFM uređenja se ne mijenja s porastom tlaka.

Pitanje dominantnih interakcija u ovim spojevima i dalje je neriješeno. Nesumjerljiva magnetska struktura opisana je u teoriji srednjeg polja hamiltonijanom koji sadrži intra- i intertetraedarske interakcije te DM interakciju [Jensen 09]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_t(i) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha i, \beta j} J_{i,j}^{\alpha, \beta} \mathbf{S}_{\alpha i} \cdot \mathbf{S}_{\beta j} - \sum_{\alpha i} 2\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_{\alpha i} - \\ - \frac{1}{2} (2\mu_B)^2 \sum_{\alpha i, \beta j} \sum_{\xi, \eta} D^{\xi, \eta}(\alpha i, \beta j) S_{\alpha i}^{\xi} S_{\beta j}^{\eta} \end{aligned} \quad (6.5)$$

gdje supskript i (j) predstavlja i -ti (j -ti) tetraedar, $\alpha = 1, 2$ i $\beta = 3, 4$ predstavlja spinove 1 i 2, odn. 3 i 4 u tetraedru. $\mathcal{H}_t$ je hamiltonijan izoliranog tetraedra, $J_{i,j}^{\alpha, \beta}$ predstavlja međutetraedarsku interakciju između spina $\mathbf{S}_{\alpha i}$ na mjestu $\mathbf{r}_{\alpha i}$ (mjesto α na tetraedru i) i spina $\mathbf{S}_{\beta j}$ (mjesto β na tetraedru j). $\mathbf{H}$ je magnetsko polje, a zadnji član u hamiltonijanu (6.5) predstavlja dipol - dipol interakciju koja je, iako slaba, anizotropna. Hamiltonijan izoliranog

	J_1 (K)	J_2	J_a	J_b	J_c	J_d	J_f	J_h	J_k	D_1
X = Cl	40.9	1	0.8	-0.1	-0.1	-0.3	-0.03	0.1	-0.42	0.03
X = Br	47.5	0.7	0.17	0.33	0.1	-0.35	-0.1	0.1	-0.22	0.03

Tablica 6.3 – Energije izmjene i DM interakcije u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ (X=Cl, Br) prema [Jensen 09]. J_1 je izražena u Kelvinima, a ostale interakcije u iznosu J_1 . Pozitivan predznak predstavlja AFM interakciju, a negativan FM. Notacija je preuzeta iz [Jensen 09], a značenje pojedinih energija izmjene prikazano je na slici 6.2. D_1 je iznos DM anizotropne interakcije.

spinskog tetraedra uključuje izotropnu Heisenbergovu interakciju i anizotropnu Dzyaloshinskii - Moriya (DM) interakciju [Jensen 09]:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_t = & J_1 (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \cdot (\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4) + J_2 (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4) + \\
 & + D_1 [\cos \theta_D (S_1^a S_3^c - S_1^c S_3^a + S_2^c S_4^a - S_2^a S_4^c) \\
 & + \sin \theta_D (S_1^c S_4^a - S_1^a S_4^c + S_2^a S_3^c - S_2^c S_3^a) \\
 & + \cos \theta_D (S_1^b S_4^c - S_1^c S_4^b + S_2^c S_3^b - S_2^b S_3^c) \\
 & + \sin \theta_D (S_1^b S_3^c - S_1^c S_3^b + S_2^c S_4^b - S_2^b S_4^c)]
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

J_1 i J_2 su energije superizmjene između spinova na tetraedru kao na slici 6.2, D_1 je iznos Dzyaloshinskii - Moriya vektora, a θ_D je kut koji vektor čini u ravnini aa s osi a . Uočimo da u ovom modelu DM vektor nema komponentu u smjeru osi c . Razlog tome je što se spinovi u uređenom stanju nalaze u ravnini okomitoj na ravninu aa , pa se iznos DM vektora u smjeru c može zanemariti. DM interakcije nema između spinova 1 i 2 te 3 i 4 jer na spojnici tih spinova tj. atoma bakra postoji centar inverzije, a prema Moriyinim pravilima u tom slučaju je DM vektor jednak nuli [Moriya 60a]. U modelu (6.5) intratetraedarske interakcije su tretirane egzaktno, a intertetraedarske u teoriji srednjeg polja. Iznosi parametara hamiltonijana (6.5) dobiveni su traženjem magnetske strukture uređenog stanja koja je najbliža mjerenoj. Pri tome je pretpostavljena sumjerljiva struktura koja je bliska mjerenoj nesumjerljivoj. Dipol - dipol interakcija je zanemarena. Rezultati za oba spoja su dani u tablici 6.3.

Neelastična neutronska mjerenja na monokristalima $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ i $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ [Prša i sur. 09] samo se kvalitativno slažu s izračunatim spektrima hamiltonijana (6.5) u teoriji srednjeg polja i aproksimaciji nasumične faze (engl. *random phase approximation*, RPA) [Jensen 09]. U spoju s Cl postoji slabi nedisperzivni mod na energiji 6 meV te intezivan disperzivni mod koji se sastoji od četiri moda s procjepom. Ispod procjepa u okolini vektora uređenja $\mathbf{k}'$ postoji jedan mod poput Goldstonovog moda - nema procjepa i ima linearnu disperziju, no taj mod ima vrlo slab intenzitet. U uređenom stanju zbog tetragonalne simetrije postoje dvije domene: jedna s valnim vektorom $\mathbf{k}' = (-0.150, 0.422, 1/2)$ i druga s valnim vektorom zaro-

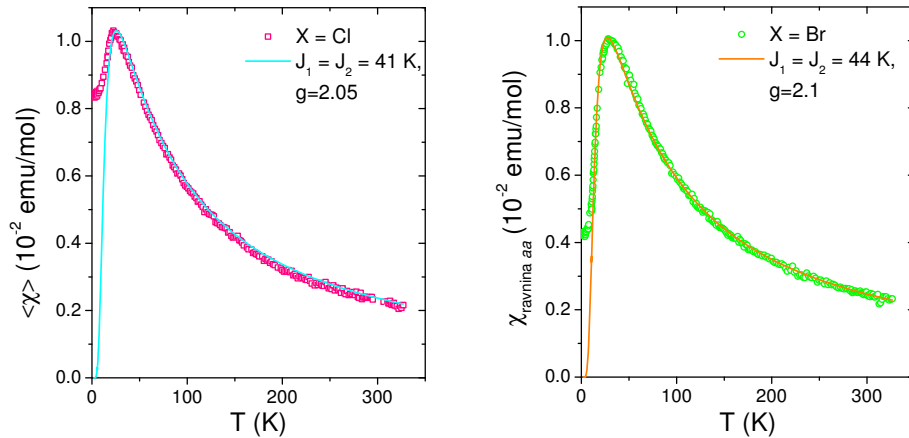
tiranim za 90° u ravnini aa , $\mathbf{k}'_{90}$. Napomenimo da $\mathbf{k}'_{90}$ nije isto što i drugi valni vektor koji se može javiti u spoju s Cl, $\mathbf{k} = (0.150, 0.422, 1/2)$. Svako domeni doprinose dva od četiri disperzivna moda. Neelastična neutronska mjerenja na monokristalu spoja s Br također ukazuju na postojanje disperzivnog moda, ali se zbog male mase uzorka i time smanjene rezolucije nije moglo utvrditi (ne)postojanje moda poput Goldstoneovog. U RPA analizi hamiltonijana (6.5) mod poput Goldstoneovog ima veći intenzitet od moda s energetske procjepom, a izračunati energetski procjep je četiri puta manji od mjerenog [Prša i sur. 09, Jensen 09]. Temperaturna ovisnost spektra je također neobična: procjep se zatvara pri $T = T_N$, no iznad T_N i dalje postoji značajni doprinos od kvazielastičnog raspršenja te slabiji od neelastičnog i to u oba spoja, ali je jače izraženo u spoju s Br. Ovakvo ponašanje je karakteristično za nižedimenzionalne sustave u kojima prigušeni spinski valovi postoje na temperaturama puno višim od T_N zbog sporog smanjenja korelacijske duljine s porastom temperature. [Prša i sur. 09] smatraju da ovakvo neobično ponašanje dolazi zbog kvantne prirode faznog prijelaza pri kojem singlet - triplet pobuđenja spinskih tetraedara prelaze u spinske valove magnetski uređenog stanja 3D magnetske rešetke.

Ovi spojevi se ne ponašaju kao tipični geometrijski frustrirani spojevi poput piroklorne ili kagome rešetke: nema razlike u FC (field cooled) i ZFC (zero field cooled) susceptibilnostima mjerenim u malim poljima, te nema frekventne ovisnosti ac susceptibilnosti [Jagličić i sur. 06], što su pojave koje se uobičajeno javljaju u spinskim staklima ili spinskim tekućinama.

6.1.2 Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

Monokristalni uzorci su sintetizirani metodom transporta u halogenoj pari. Sintetizirao ih je Helmuth Berger sa EPFL u Lausanne u Švicarskoj. Kristali rastu u obliku pločica. Uzorci s Br su poluprozirni tamnozelene boje, a s Cl svijetlo zelene. Elektronskom mikroanalizom potvrđena je dobra stehiometrija svih komponenti u uzorcima.

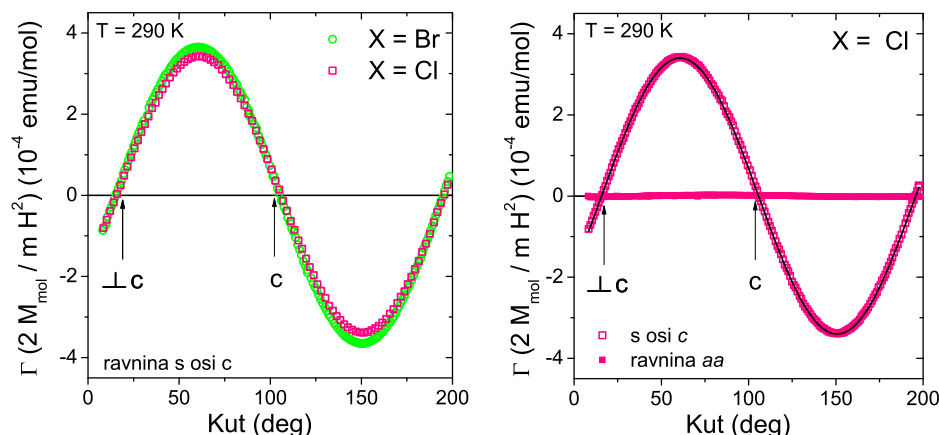
Slika 6.4 prikazuje mjerenu temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Susceptibilnost $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ je mjerena s magnetskim poljem u ravnini aa . Masa uzorka iznosila je $m = 3.23$ mg. Susceptibilnost $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ mjerena je na smrvljenom monokristalnom uzorku mase $m = 2.85$ mg s nasumično poslaganim kristalićima. Obje susceptibilnosti mjerene su u polju od 9 kOe. Prilagodba mjerenih susceptibilnosti na CW zakon daje Curiejeve konstante koje odgovaraju g-faktorima Cu^{2+} spina $S = 1/2$ od 2.15 za spoj s Br i 2.05 za spoj s Cl. Te vrijednosti su unutar uobičajenih za g faktor iona Cu^{2+} . Za oba uzorka CW temperatura iznosi $\Theta \approx -50$ K, što ukazuje na slabu AFM interakciju među magnetskim momentima. Temperaturno nezavisni doprinos susceptibilnosti nije oduzet od



Slika 6.4 – Magnetska susceptibilnost $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Linije predstavljaju susceptibilnosti tetraedra spinova $S = 1/2$ izračunate po formuli (6.2) za odabrane parametre kao na slici.

mjerenih vrijednosti zbog nepoznavanja iznosa van Vleckovog paramagnetskog doprinosa. Susceptibilnost spoja s Cl ima maksimum pri $T_{\text{max}} \approx 23$ K, a spoja s Br pri $T_{\text{max}} \approx 30$ K. Veća temperatura maksimuma u spoju s Br ukazuje na to da je intratetraedarsko vezanje jače nego u spoju s Cl, što je u skladu s manjim Cu-Cu intertetraedarskim razmacima u spoju s Br, vidi tablicu 6.2. Na slici 6.4 je nacrtana temperaturno ovisna magnetska susceptibilnost izoliranih Cu_4 tetraedara danu izrazom (6.2). Obje mjerene susceptibilnosti imaju maksimume pri niskim temperaturama, a izračunate krivulje dosta dobro opisuju mjerene vrijednosti uz $J_1/k_B = J_2/k_B = 41$ K i $g=2.05$ za spoj s Cl i $J_1/k_B = J_2/k_B = 44$ K i $g=2.1$ za spoj s Br. Te vrijednosti slične su onima koje su dobili [Johnsson i sur. 00] ($J_{\text{Cl}}/k_B = 38.5$ K i $J_{\text{Br}}/k_B = 43$ K), no ti autori su u prilagodbu uzeli i temperaturno nezavisni doprinos kao slobodni parametar. Izraz (6.2) opisuje spinsku susceptibilnost dok mjerena sadrži dijamagnetski doprinos i Van Vleckov paramagnetski doprinos koji nije poznat. Dijamagnetski doprinos iona iznosi $\chi_{\text{dia}}^{\text{Cl}} = -1.14 \cdot 10^{-4}$ emu/mol u spoju s Cl i $\chi_{\text{dia}}^{\text{Br}} = -1.22 \cdot 10^{-4}$ emu/mol u spoju s Br. Susceptibilnost je dobro opisana izrazom (6.2) u širokom temperaturnom području, izuzev niskih temperatura ispod maksimuma.

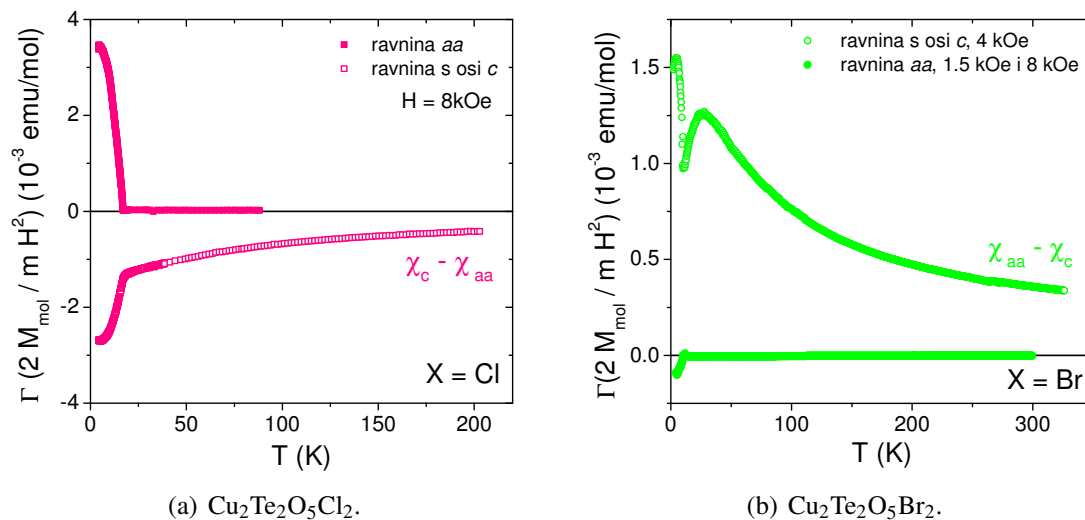
Slika 6.5 prikazuje kutnu ovisnost momenta sile Γ u PM stanju u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ i $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$. Γ je pomnožen s faktorom $2M_{\text{mol}}/mH^2$ (m je masa, M_{mol} molarna masa, H magnetsko polje) tako da u PM stanju amplituda sinusoida iznosi $\Delta\chi$. Mjerene kutne ovisnosti slijede jednadžbu (2.31) na str. 16 koja opisuje PM odziv. Jedna magnetska os je duž osi c . Položaj kristalografske osi a nije bio poznat. U ravnini aa anizotropija susceptibilnosti oba uzorka na sobnoj temperaturi iznosi $\approx 10^{-6}$ emu/mol, a u ravnini koja sadrži os c iznosi $\Delta\chi_{c,aa}^{\text{Br}} = 3.6 \cdot 10^{-4}$ emu/mol i $\Delta\chi_{c,aa}^{\text{Cl}} = 3.4 \cdot 10^{-4}$ emu/mol, gdje je $\Delta\chi_{c,aa} = \chi_c - \chi_{aa}$. Spoj s Br ima nešto veću anizotropiju $\Delta\chi_{c,aa}$ od spoja s Cl. Susceptibilnost u smjeru osi c manja je



Slika 6.5 – Kutna ovisnost momenta sile u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) u paramagnetskom stanju. Lijeva slika prikazuje usporedno kutne ovisnosti momenta sile za oba spoja mjerene u ravnini koja sadrži os c , a desna kutne ovisnosti za $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ mjerene u ravnini aa i ravnini koja sadrži os c (oznake se odnose samo na tu ravninu).

od susceptibilnosti u ravnini aa , $\chi_c < \chi_{aa}$, a ravnina aa je magnetski izotropna, $\Delta\chi_{aa} = 0$. To je u skladu s kristalnom strukturom i položajima CuO_3X nepravilnih kvadrata, vidi sliku 6.1. Okomica na CuO_3X , duž koje se očekuje najveća komponenta g tenzora, ima veliku projekciju na ravninu aa i malu na smjer c . Zbog orijentacije kvadrata ukupni doprinos g tenzora u toj ravnini je izotropan iako je lokalno za jedan kvadrat anizotropan.

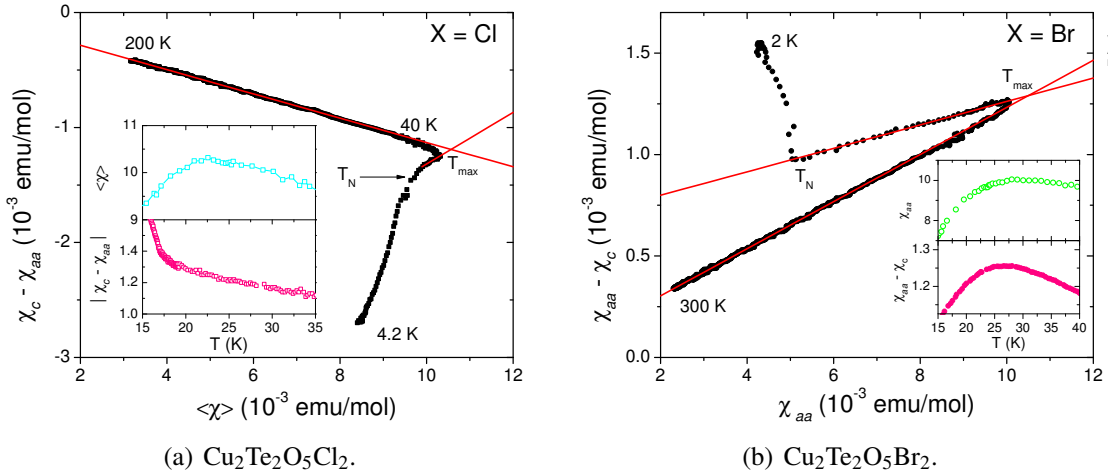
Slika 6.6 prikazuje temperaturnu ovisnost magnetskog momenta sile pomnoženog s $2M_{mol}/mH^2$. U PM stanju to je jednako anizotropiji magnetske susceptibilnosti, $\Delta\chi$, ali u AFM stanju, kao što ćemo vidjeti, ne vrijedi linearni odziv i ne može se iz mjenog momenta sile izračunati anizotropija na način opisan u poglavlju 2.1. U spoju s Cl pri temperaturi $T_N^{\text{Cl}} = 17\text{ K}$ moment sile ima kink i zatim naglo raste sa sniženjem temperature za obje orijentacije što odgovara prelasku u antiferomagnetski uređeno stanje. Izmjerena temperatura uređenja je za stupanj niža od one drugih autora koja iznosi $T_N^{\text{Cl}} = 18 - 18.2\text{ K}$. U spoju s Br kink se javlja pri $T_N^{\text{Br}} = 11.1\text{ K}$ i ispod te temperature moment sile također raste u obje ravnine mjerenja. Ova temperatura uređenja ne razlikuje se puno od one koju su deklarirali drugi autori $T_N^{\text{Br}} = 11.2 - 11.4\text{ K}$ te se mala razlika može pripisati različitoj termometriji. Eventualni utjecaj magnetskog polja na temperaturu uređenja provjeren je mjerenjem u različitim poljima, te se pokazalo da magnetska polja korištena u eksperimentu ($H \leq 8\text{ kOe}$) ne utječu na iznos temperature uređenja. Razlog sniženoj temperaturi prijelaza u spoju s Cl mogu biti defekti. Zamjena klora bromom snižava temperaturu uređenja jer povećava udaljenost među tetraedrima. No, ukoliko pretpostavimo linearno sniženje temperature uređenja s koncentracijom, koncentracija Br bi trebala biti $> 10\%$. Paramagnetske nečistoće koje se smještaju na mjestima spinova sudjeluju u AFM uređenju te se neće vidjeti



Slika 6.6 – Temperaturna ovisnost magnetskog momenta sile u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) mjerena u ravnini *aa* i ravnini koja sadrži os *c*. $\Gamma(2M_{\text{mol}}/mH^2) = \Delta\chi$ u PM stanju.

kao niskotemperaturni porast susceptibilnosti, no imat će utjecaj na temperaturu maksimuma susceptibilnosti. Taj efekt je dosta izražen u CuGeO_3 , kao što je pokazano u poglavlju 4.1.2, a slično se događa i u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_{2-x}\text{Br}_x$ i $\text{Cu}_{1.99}\text{Co}_{0.01}\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ [Jagličić i sur. 06]. U našem slučaju temperatura maksimuma ima istu vijednost kao i kod drugih autora za čisti $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $T_{\text{max}} = 23 \text{ K}$. Ukoliko se zaista radi o defektima, onda to moraju biti defekti koji povećavaju međutetraedarsku udaljenost što ne bi trebalo utjecati na temperaturu maksimuma koja ovisi o intratetraedarskim interakcijama, a istovremeno smanjuju temperaturu dugodosežnog uređenja. Eksperimentalni rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti pokazuju da zamjena klora bromom povećava temperaturu uređenja, ali istovremeno smanjuje temperaturu maksimuma [Crowe i sur. 06, Jagličić i sur. 06]. Dosad nije objavljen rad u kojem se detaljno proučavao utjecaj defekata na magnetsku susceptibilnost ovih sustava.

U PM stanju magnetska susceptibilnost $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) je dobro opisana modelom izoliranih tetraedara s izotropnom Heisenbergovom interakcijom među spinovima u tetraedru, što se vidi na slici 6.4 koja prikazuje mjerene i izračunate susceptibilnosti. Magnetsko uređenje se javlja zbog prisustva interakcije među tetraedrima. Ukoliko su sve interakcije u sustavu izotropne i postoji samo jedan temperaturno ovisan doprinos magnetskoj susceptibilnosti, temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti i njene anizotropije će biti jednaka, odn. postojat će korelacija između magnetske susceptibilnosti i njene anizotropije, što je detaljnije opisano u dodatku C. Prisustvo defekata s vlastitom temperaturnom ovisnosti, kao u CuGeO_3 , može dati odstupanje od korelacije. Drugi mogući razlog je postojanje dodatne anizotropije uz (obično) temperaturno nezavisnu anizotropiju g faktora, a to je anizotropija



Slika 6.7 – Korelacija anizotropije i susceptibilnosti u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Umetci prikazuju okolinu temperature maksimuma u susceptibilnosti i anizotropiji.

energije izmjene. U $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) je zbog simetrije prisutna anizotropna Dzyaloshinskii - Moriya (DM) interakcija među spinovima na tetraedru [Moriya 63]. Crtanjem dijagrama korelacije možemo provjeriti vidi li se u našim rezultatima prisustvo te interakcije.

Dijagrami korelacije za oba sustava su prikazani na slici 6.7. Korelaciju anizotropije i susceptibilnosti je u oba sustava moguće napraviti samo za ravninu koja sadrži os c jer je anizotropija praktički jednaka nuli u ravnini aa . Kao što se vidi sa slike 6.7, anizotropija i susceptibilnost su u oba slučaja dobro korelirane u PM stanju pri visokim temperaturama. U spoju s Cl do odstupanja od korelacije dolazi pri temperaturi od ≈ 40 K, a u spoju s Br pri nešto nižoj temperaturi od ≈ 35 K. U visokotemperaturnom području gdje su anizotropija i susceptibilnost korelirane za spoj s Cl vrijedi:

$$\Delta\chi_{s\text{ osi } c}^{\text{Cl}} = a_{\text{Cl}} \langle\chi_{\text{Cl}}\rangle + b_{\text{Cl}} \quad (6.7a)$$

$$\text{gdje je } a_{\text{Cl}} = (g_c^2 - g_a^2)/\langle g \rangle^2, \quad (6.7b)$$

a za spoj s Br:

$$\Delta\chi_{s\text{ osi } c}^{\text{Br}} = a_{\text{Br}} \chi_{aa}^{\text{Br}} + b_{\text{Br}} \quad (6.8a)$$

$$\text{gdje je } a_{\text{Br}} = (g_a^2 - g_c^2)/g_a^2. \quad (6.8b)$$

Iako ne znamo položaj osi a , u $\Delta\chi_{s\text{ osi } c}$ zbog izotropije ravnine aa u PM stanju makroskopska komponenta g tenzora ima iznos g_a za bilo koji smjer u toj ravnini. Pri visokim temperaturama koeficijenti iznose $a_{\text{Cl}} = -0.106$, $a_{\text{Br}} = 0.116$ što su vrijednosti koje se mogu reproducirati g faktorima s iznosima uobičajenim za bakreni spin $S = 1/2$. Koeficijent za spoj s Cl je negati-

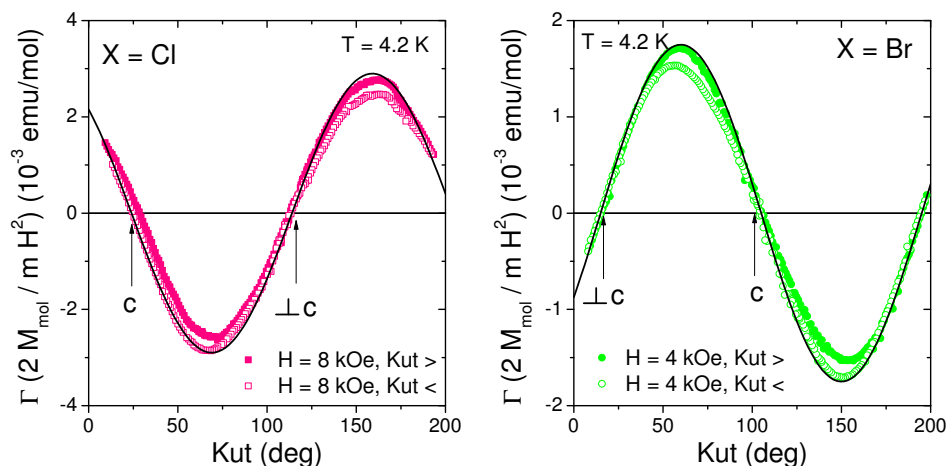
van jer je mjerena anizotropija $\chi_c - \chi_{aa}$ negativna što znači $g_c^{\text{Cl}} < g_a^{\text{Cl}}$, a za spoj s Br pozitivan jer je mjerena anizotropija $\chi_{aa} - \chi_c$, koja je pozitivna iz istog razloga, $g_c^{\text{Br}} < g_a^{\text{Br}}$. Oko temperature maksimuma dolazi do promjene nagiba u oba spoja. U spoju s Cl nagib mijenja predznak ispod temperature maksimuma i iznosi $a_{\text{Cl}} = 0.224$ u blizini maksimuma, a ispod te temperature nagib postaje još veći. U spoju s Br predznak ostaje isti, ali je nagib dvos-
truko manji ispod temperature maksimuma, $a_{\text{Br}} = 0.058$. Promjena nagiba znači da mjerena anizotropija i susceptibilnost nemaju jednake temperaturne ovisnosti. Promjena predznaka u spoju s Cl dolazi od toga što se susceptibilnost snižava s temperaturom, a iznos anizotropije susceptibilnosti raste, što je prikazano u umetku slike 6.7(a). U spoju s Br i susceptibilnost i njena anizotropija se smanjuju sa sniženjem temperature, što je prikazano u umetku slike 6.7(b). Ispod T_{max} susceptibilnost u ovim spojevima se smanjuje kako se temperatura snižava, bez obzira na smjer magnetskog polja [Prester i sur. 04, Choi i sur. 09]. U čitavom temperaturnom području vrijedi odnos $\chi_c < \chi_{aa}$, kao što se vidi na slici 6.6, a iznos $\chi_c - \chi_{aa}$ raste kako se temperatura snižava, što znači da se u spoju s Cl χ_c brže smanjuje sa sniženjem temperature nego χ_{aa} , $d\chi_c/dT > d\chi_{aa}/dT$. U spoju s Br je obrnuto - ispod temperature maksimuma se anizotropija susceptibilnosti $\chi_{aa} - \chi_c$ snižava sporije s temperaturom nego iznad T_{max} što znači da se χ_c snižava sporije s temperaturom nego χ_{aa} . Ovaj zadnji zaključak nije sasvim ispravan jer i ispod T_{max} anizotropija i susceptibilnost su korelirane, ali s manjim nagibom, a ukoliko imaju različitu temperaturnu ovisnost ne bi trebale biti korelirane.

Iz izraza (6.7b) i (6.8b) za koeficijente a_{Cl} i a_{Br} vidimo da do promjene nagiba može doći ukoliko postoji temperaturna promjena g faktora. No, temperaturna promjena g faktora je uvijek popraćena strukturnim promjenama (iako ne nužno strukturnim faznim prijelazom) koje nisu detektirane u ovim uzorcima. Stoga temperaturnu promjenu g faktora odbacujemo kao moguć razlog nekoreliranosti. Drugi moguć razlog je prisustvo defekata koje daje svoj nezavisni temperaturno ovisni doprinos Curiejevog tipa, kao kod CuGeO_3 . Snižena temperatura uređenja T_N u spoju s Cl u odnosu na onu drugih autora može značiti da u tom spoju ima defekata. No, u spoju s Br izmjerena T_N odgovara onoj drugih autora (do na nepouzdanost u mjerenju), a odstupanje od korelacije se također javlja. Treći moguć razlog nekoreliranosti anizotropije i susceptibilnosti je postojanje dodatnog anizotropnog doprinosa koji jača pri niskim temperaturama, a pri visokim temperaturama je dovoljno malog iznosa da ne mijenja bitno temperaturnu ovisnost susceptibilnosti. U $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) zbog simetrije postoji anizotropna DM interakcija među spinovima na tetraedru. Također postoji i simetrična anizotropna izmjena koja dolazi od spin orbit vezanja. Moriya je pokazao da je jakost DM interakcije proporcionalna $(\Delta g/g) J$, dok je jakost simetrične anizotropne izmjene proporcionalna $(\Delta g/g)^2 J$, gdje je Δg odstupanje g-faktora od slobodno elektronske vrijednosti [Moriya 60a]. Za uobičajeno odstupanje g faktora Cu^{2+} spina $S = 1/2$ to znači da je DM interak-

cija red veličine jača od anizotropne izmjene. Nekoreliranosti anizotropije i susceptibilnosti pri niskim temperaturama u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) bar dijelom pridonosi anizotropna DM interakcija. Ispod T_N anizotropija i susceptibilnost su korelirane s puno većim nagibom nego u PM stanju, kao što se vidi na slici 6.7, što je uobičajeno za AFM uređeno stanje (dodatak C). Iznos nagiba ovisi o smjeru polja, a budući da AFM spinska struktura nije kolinearna nema predviđanja za te iznose.

Kutna ovisnost momenta sile daje informacije o simetriji uređenog stanja. Iz rezultata neutronskih mjerenja očekujemo da simetrija nije uniaksijalna. Slika 6.8 prikazuje kutnu ovisnost momenta sile u uređenom stanju pri $T = 4.2 \text{ K}$ u ravnini koja sadrži os c . Γ je pomnožen s $2M_{\text{mol}}/mH^2$. Položaj osi c je označen na slici za oba uzorka. I u uređenom stanju vrijedi $\chi_c < \chi_{\perp c}$ za oba spoja. Kutna ovisnost u oba uzorka ima isti oblik te podsjeća na pravilnu sinusoidu perioda 180° , no postoji malo odstupanje popraćeno histerezom oko osi c . Krivulje su nesimetrične s obzirom na nulu, a pomak prema pozitivnijim ili negativnijim vrijednostima ovisi o smjeru rotacije magnetskog polja. Smjer osi $\perp c$ u odnosu na kristalografske osi nije bio poznat, no raspršenjima x-zraka na uzorku s Cl čiji rezultati su prikazani na slici 6.8 određen je točan položaj osi c koji je odmaknut za 5° iz ravnine mjerenja. Prikazani položaj osi c je projekcija prave osi c na ravninu mjerenja. Prema magnetskoj strukturi koja se javlja u uređenom stanju u ovom sustavu prikazanoj na slici 6.3, ravnina ac je laka ravnina jer se u njoj nalaze spinovi koji se rotiraju po helikoidi. U $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) zbog utjecaja DM interakcije spinovi nisu kolinearni kao u Bi_2CuO_4 te je značenje lake ravnine drukčije nego u Bi_2CuO_4 . U $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) laka ravnina je ravnina u kojoj se spinovi rotiraju iz ćelije u ćeliju propagirajući tako magnetsko uređenje. Laka ravnina u Bi_2CuO_4 je ravnina male anizotropije u kojoj se spinske osi kolinearnih magnetizacija podrešetki mogu rotirati u malim poljima pri čemu spinovi i dalje ostaju kolinearni (do na naginjanje magnetizacija podrešetki tako da daju konačnu induciranu magnetizaciju). Drugim riječima, u Bi_2CuO_4 u polju nula unutar jedne domene imamo dobro definirane spinske osi koje su u smjeru lakih osi. U $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) nema takvih spinskih osi, već se može reći da postoje dvije okomite *spinske ravnine* koje daju dvije okomite orijentacijske domene. Zbog male anizotropije u ravnini aa magnetsko polje može repopulirati te dvije domene. Rotacija polja u ravnini koja sadrži os c će također utjecati na repopulaciju domena što može objasniti mjerenu malu histerezu u toj ravnini.

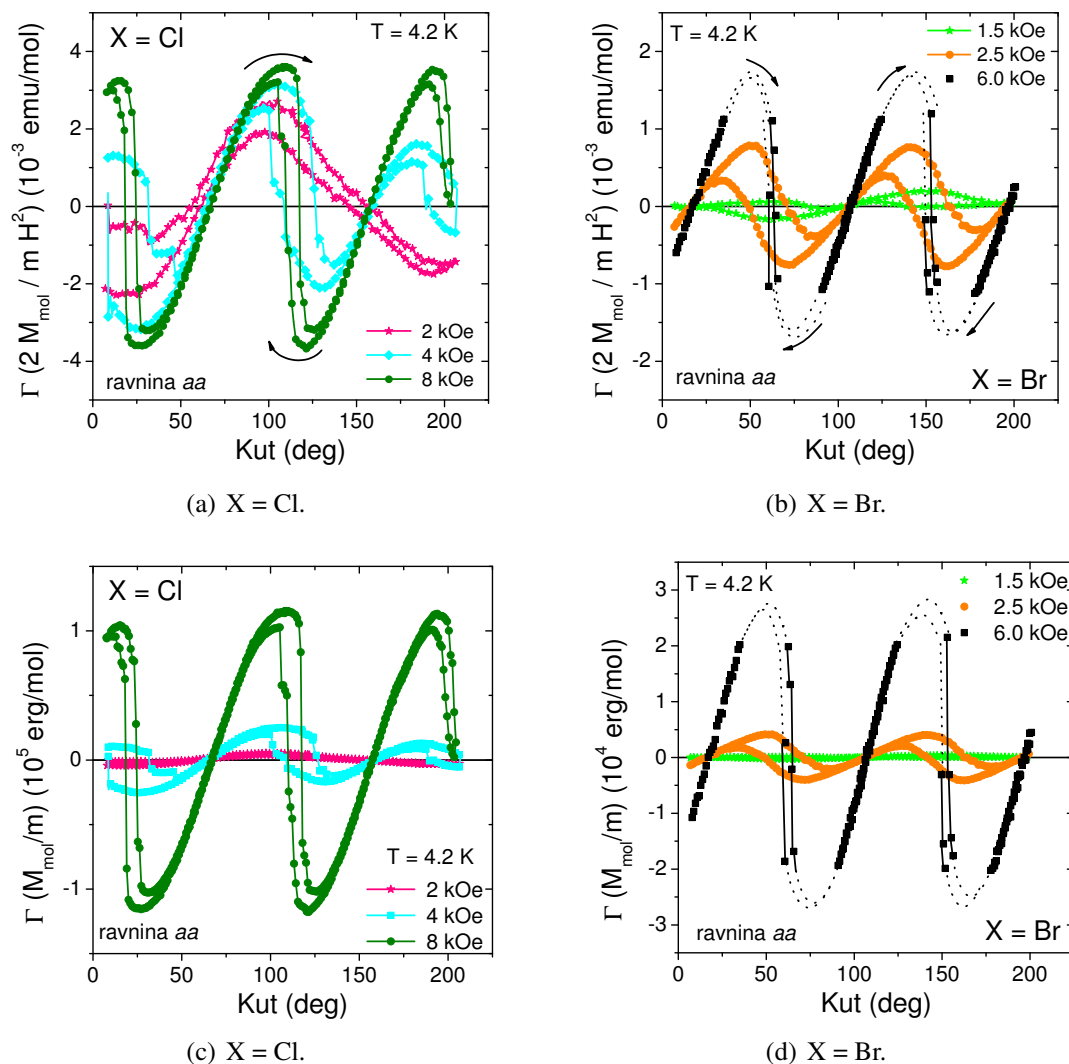
Slika 6.9 prikazuje kutnu ovisnost momenta sile Γ u ravnini aa za $\text{X}=\text{Cl}$ i $\text{X}=\text{Br}$. Na slikama 6.9(a) i 6.9(b) Γ je pomnožen s $2M_{\text{mol}}/mH^2$ da bi se bolje vidio oblik kutne ovisnosti svih mjerenih krivulja. Na slikama 6.9(c) i 6.9(d) Γ je pomnožen s M_{mol}/m što daje moment sile u erg/mol. Sa slika 6.9(c) i 6.9(d) se vidi da s porastom magnetskog polja iznos momenta sile raste. Kutna ovisnost je slična krivuljama koje su izmjerene za Cu_3TeO_6 u kojem pos-



Slika 6.8 – Kutna ovisnost magnetskog momenta sile u uređenom stanju u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br) u ravnini koja sadrži os c pri $T = 4.2\text{ K}$. Crne linije predstavljaju pravilne sinusoide perioda 108° . $Kut >$ je oznaka za rotaciju polja od manjih k većim kutevima, a $Kut <$ obrnuto.

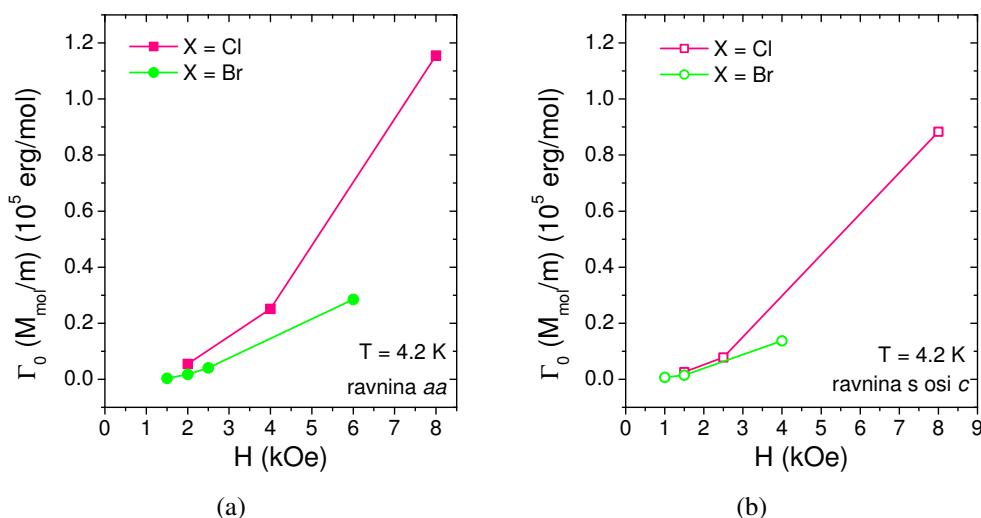
toje antiferomagnetske domene. I za $\text{X}=\text{Cl}$ i za $\text{X}=\text{Br}$ postoji široka kutna histereza, a oblik kutne ovisnosti sugerira da svaki spoj ima dvije AFM domene. Široka histereza dolazi od micanja domenskih zidova. Histereza se proteže u gotovo čitavom području kuteva. Prema modelu strukture dobivenom neutronske mjerenjima u sustavu zbog simetrije trebaju postojati dvije okomite domene, jedna sa spinovima koji rotiraju po helikoidi u ravnini $(1\ 0\ 1)$, a druga i kristalografski ekvivalentnoj ravnini $(0\ 1\ 1)$ okomitoj na tu ravninu. Na slikama 6.9(a) i 6.9(b) se vidi da krivulje nemaju jednake iznose susjednih maksimuma (minimuma) u malim poljima. U poglavlju 5.1.2 smo vidjeli da do toga može doći zbog neprecizne orijentacije uzorka pri kojoj se mjerenje vrši u nekoj ravnini koja je malo nagnuta u odnosu na ravninu aa . U tom slučaju nesimetrija susjednih ekstrema bi morala postojati u svim poljima, no to ovdje nije slučaj u većim poljima, kao što se može vidjeti za krivulju mjerenu u 8 kOe za $\text{X}=\text{Cl}$ i u 6 kOe za $\text{X}=\text{Br}$. Razlog nesimetrije u malim poljima može biti nejednaka naseljenost različitih domena. Kad polje postane dovoljno veliko da monodomenizira uzorak, nesimetričnost će nestati. Nejednaka naseljenost dviju orijentacijskih domena je zapažena u $\text{X}=\text{Cl}$, a do monodomeniziranja dolazi u poljima $H \geq 5\text{ kOe}$ [Zaharko i sur. 05]. Za $\text{X}=\text{Br}$ nema podataka o kritičnom polju i populiranosti domena, no prema rezultatima prikazanim na slici 6.9(b) situacija je slična kao za $\text{X}=\text{Cl}$, ali je kritično polje manje.

Na slikama 6.9(c) i 6.9(d) moment sile pomnožen je s M_{mol}/m i izražen u erg/mol. Iako momenti sile u dva sustava nisu mjereni u istim poljima, sa slike se vidi da je moment sile po molu tvari manji u spoju s Br nego s Cl. To znači da je inducirana magnetizacija manja u spoju s Br nego u spoju s Cl, što je posljedica manjeg efektivnog magnetskog momenta u spoju s Br. Iz dobivenih krivulja uzete su vrijednosti maksimuma s većim iznosom (Γ_0) te



Slika 6.9 – Kutna ovisnost momenta sile u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) u ravnini *aa* pri $T = 4.2 \text{ K}$. Za spoj s Br crtkanim linijama je prikazano očekivano ponašanje krivulje za smjerove polja za koje je signal bio izvan dometa instrumenta. (a)-(b) Moment sile Γ pomnožen je s $2 M_{\text{mol}} / (m H^2)$. (c)-(d) Moment sile Γ pomnožen je s M_{mol} / m .

je nacrtana njegova ovisnost o magnetskom polju koja je prikazana na slici 6.10(a). U svim mjerenim poljima maksimalni moment sile ima veću vrijednost za spoj s Cl. Slična analiza napravljena je za oba spoja i za moment sile u ravnini koja sadrži os *c*, a rezultat je prikazan na slici 6.10(b). Moment sile po molu je nešto veći u spoju s Cl nego s Br. To je u skladu s većim iznosom efektivnog magnetskog momenta u spoju s Cl [Zaharko i sur. 06].



Slika 6.10 – Ovisnost amplitude momenta sile Γ_0 o magnetskom polju za $X=\text{Cl}$ i $X=\text{Br}$ pri $T = 4.2 \text{ K}$. (a) Ravnina aa . (b) Ravnina koja sadrži os c .

6.1.3 $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) - diskusija

Izmjerena je makroskopska magnetska anizotropija u PM i magnetski uređenom stanju $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$). Pri visokim temperaturama oba sustava su magnetski izotropni u ravnini aa i anizotropni u ravnini koja sadrži os c . Iznos anizotropije susceptibilnosti u PM stanju može se objasniti anizotropijom g faktora iznosa tipičnog za Cu^{2+} spin $S = 1/2$. Magnetska susceptibilnost ima maksimum pri temperaturi $T_{\max} = 23 \text{ K}$ za $X=\text{Cl}$ i $T_{\max} = 30 \text{ K}$ za $X=\text{Br}$.

Magnetska susceptibilnost ($\langle\chi\rangle$ za $X=\text{Cl}$ i χ_{aa} za $X=\text{Br}$) i anizotropija $|\chi_c - \chi_{aa}|$ imaju jednaku temperaturnu ovisnost pri visokim temperaturama. U blizini temperature maksimuma temperaturna ovisnost anizotropije susceptibilnosti se počinje razlikovati od temperaturne ovisnosti susceptibilnosti i to pri 40 K za $X=\text{Cl}$ i 35 K za $X=\text{Br}$, što se vidi u dijagramu korelacije, slika 6.7. Temperaturnu promjenu g faktora možemo odbaciti kao moguć uzrok ovom odstupanju jer bi ta promjena morala biti značajna i stoga popraćena strukturnim promjenama koje nisu detektirane u ovim uzorcima. Različita temperaturna ovisnost susceptibilnosti i anizotropije može se javiti zbog prisustva dodatnog doprinosa defekata koji može postati značajan pri niskim temperaturama. Stupanj manja temperatura uređenja T_N od one koju deklariraju drugi autori u spoju s Cl može biti posljedica postojanja defekata u ovom sustavu. Pri niskim temperaturama nema porasta susceptibilnosti Curiejevog tipa, no moguće je da defekti sudjeluju u AFM uređenju što bi objasnilo nedostatak porasta susceptibilnosti. Prisustvo nemagnetskih defekata na regularnom mjestu iona Cu^{2+} na tetraedru može dati takvo ponašanje. Nedostatak bakra u tetraedru dat će spinski trokut koji će se ponašati kao

PM defekt konačnog spina pri visokim temperaturama. Kada sustav prijeđe u uređeno stanje zbog utjecaja međutetraedarskih interakcija svi spinovi u trokutu sudjelovat će u uređenju te stoga neće imati svoj nezavisni doprinos. U CuGeO_3 prisustvo defekata značajno mijenja vrijednost temperature maksimuma u susceptibilnosti, kao što je pokazano u pogl. 4.1.2. U $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) prisustvo defekata također značajno pomiče vrijednost temperature maksimuma u susceptibilnosti [Crowe i sur. 06, Jagličić i sur. 06], no to u našim rezultatima nije primijećeno. Osim toga, odstupanje od korelacije temperature ovisnosti susceptibilnosti i njene anizotropije javlja se i u spoju s Br kod kojeg, sudeći prema T_N i T_{max} , nema defekata. Stoga razlog odstupanju od korelacije bar djelomično mora biti doprinos anizotropne interakcije među magnetskim momentima koja rezultira dodatnom anizotropijom u susceptibilnosti uz onu g faktora. Efekt anizotropne interakcije izmjene jest da daje drukčiju temperaturnu ovisnost susceptibilnosti mjerenih u smjerovima različitog iznosa anizotropne energije. U pogl. 4.2.2 smo vidjeli kako prisustvo simetrične anizotropne izmjene u CuSb_2O_6 utječe na odstupanje od korelacije anizotropije i susceptibilnosti. U $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) je zbog simetrije prisutna antisimetrična anizotropna DM interakcija među spinovima na tetraedru. Iz-nos te interakcije je puno manji od izotropne interakcije izmjene te se njen doprinos stoga ne primjećuje pri visokim temperaturama. DM anizotropna interakcija može dati različitu temperaturnu ovisnost susceptibilnosti mjerenih u različitim kristalografskim smjerovima kojima je pridružen različit iznos energije izmjene. Kao ekstremni primjer navodimo spin 1/2 Kagome spoj $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ u kojem DM interakcija daje potpuno različite temperaturne ovisnosti susceptibilnosti mjerene u Kagome ravnini i okomito na ravninu [Rigol i Singh 07a, Rigol i Singh 07b].

Mjerena kutna ovisnost momenta sile u magnetski uređenom stanju u oba sustava pokazuje da se ne radi o kolinearnom Néelovom antiiferomagnetu. Prema predloženoj magnetskoj strukturi uređenog stanja nekolinearni spinovi rotiraju od ćelije do ćelije po helikoidi u ravnini ac , koja se stoga može nazvati lakom ravninom. No, zbog tetragonalne simetrije u strukturi postoje dvije međusobno okomite ravnine ac što daje dvije međusobno okomite domene. Svaka od međusobno okomitih domena može imati dvije kiralne domene i dvije 180° domene. Naša makroskopska mjerenja mogu razlikovati samo okomite domene, a kiralne i 180° domene ne. Kutna ovisnost u ravnini koja sadrži os c u oba spoja je slična deformiranoj sinusoidi perioda 180° (PM odziv), ali ima malu kutnu histerezu. $\chi_c < \chi_{aa}$ što znači da magnetski moment u uređenom stanju ima značajnu projekciju na os c . Kutna ovisnost u ravnini aa također je slična u oba spoja, a pokazuje prisustvo AFM domena (dvije domene) sa širokom kutnom histerezom koja dolazi od micanja domenskih zidova. Budući da magnetsko polje rotacijom u ravnini aa može repopulirati domene, iz rezultata mjerenja je očito da magnetski moment u uređenom stanju ima projekciju i na ravninu aa . To je u skladu s predloženom magnet-

skom strukturom u uređenom stanju [Zaharko i sur. 04, Zaharko i sur. 05, Zaharko i sur. 06]. Kutne ovisnosti momenta sile mjerene u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) podsjećaju na one mjerene u Bi_2CuO_4 i još više u Cu_3TeO_6 . I ta dva sustava su sustavi s domenama, ali s kolinearnim magnetizacijama podrešetki. Ti sustavi u uređenom stanju imaju dobro definirane spinske osi unutar jedne domene, a u polju nula položaj spinskih osi poklapa se s položajem jedne od lakih osi. U $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) postoji spinska ravnina te u analogiji s rotacijom spinske osi u odnosu na laku os u Bi_2CuO_4 i Cu_3TeO_6 , u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) se može reći da u konačnom magnetskom polju spinska ravnina rotira u odnosu na laku ravninu. Polja potrebna za monodomenizaciju uzorka iznose $H \geq 5\text{kOe}$ za $X = \text{Cl}$ i $2.5 \leq H \leq 6\text{kOe}$ što znači da su pripadne energije anizotropije u ravnini aa male, što je u skladu s činjenicom da je u PM stanju ravnina aa izotropna. Iznos efektivnog magnetskog momenta u uređenom stanju manji je u spoju s Br nego s Cl, u skladu s rezultatima neutronske mjerenja.

Poglavlje 7

Zaključak

U ovom radu, koristeći visokorazlučive statičke metode za mjerenje susceptibilnosti i magnetskog momenta sile, proučavano je šest izolatorskih spojeva: CuGeO_3 , CuSb_2O_6 , Bi_2CuO_4 , Cu_3TeO_6 i $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Proučavani spojevi sadrže bakreni ion Cu^{2+} koji ima jedan nespareni elektron u vanjskoj $3d$ ljusci. Nespareni elektron je nosilac spina $S = 1/2$. Orbitalni moment bakrenog iona je $L = 2$, no zbog utjecaja kristalnog polja efektivni orbitalni moment je smrznut, $\langle L \rangle = 0$, te stoga jedino spin nesparenog elektrona doprinosi magnetizmu ovih spojeva. Ioni kisika tvore ligandno okruženje oko magnetskog iona Cu^{2+} , osim u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) u kojem je jedan od liganada i halogeni element $\text{X}=\text{Cl}$ ili Br . U CuGeO_3 , CuSb_2O_6 i Cu_3TeO_6 ligandi tvore nepravilne CuO_6 oktaedre, u Bi_2CuO_4 nepravilni CuO_4 kvadrat, a u $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) nepravilni CuO_3X kvadrat. Magnetski momenti u ovim spojevima međudjeluju interakcijom superizmjene. Dominantni putevi interakcije određuju dimenziju D magnetske rešetke. Proučavani spojevi spadaju u niskodimenzionalne CuGeO_3 i CuSb_2O_6 , trodimenzionalne Bi_2CuO_4 i Cu_3TeO_6 i sustave na granici različitih dimenzionalnosti (0D i 3D) $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).

Izolatori s magnetskim ionima su pri visokim temperaturama paramagneti (PM) što znači da imaju linearan odziv na vanjsko magnetsko polje. Kristalno polje ligandne okoline magnetskog iona ima simetriju nižu od kubične te je stoga PM odziv obično anizotropan. U pogl. 2 detaljno je opisana anizotropija makroskopske magnetske susceptibilnosti u linearnom odzivu te je pokazano kako se ona može kvantitativno odrediti mjerenjem magnetskog momenta sile. U istom poglavlju je makroskopska magnetska anizotropija opisana preko fenomenološke energije anizotropije te je za uniaksijalni Néelov antiferomagnet (AFM) izračunata kutna ovisnost momenta sile. U malim magnetskim poljima i u AFM vrijedi linearni odziv. Fenomenološkim pristupom je objašnjen fenomen spin flopa koji se javlja u uniaksijalnom antiferomagnetu u velikim poljima te su postavljeni temelji za fenomenološki opis anizotropije u antiferomagnetima sa simetrijom drukčijom od uniaksijalne. Time su kombinirani rezultati

dviju statičkih magnetskih metoda za isti uzorak kvalitativno unaprijeđeni u interpretacijama složenih magnetskih sustava.

U pogl. 3 opisane su eksperimentalne tehnike kojima su proučavani gore navedeni uzorci: Faradayeva metoda mjerenja magnetske susceptibilnosti i metoda mjerenja magnetskog momenta sile. Kombinacija tih visokorazlučivih magnetskih metoda omogućava kvantitativno određivanje magnetske anizotropije i razlučivanje doprinosa defekata od intrinzičnog doprinosa te detektiranje dodatnih anizotropnih doprinosa poput anizotropne energije izmjene.

CuGeO_3 je niskodimenzionalni sustav koji je najbolje opisan kao jednodimenzionalni (lančasti) sustav s relativno jakom međulančanom interakcijom u kojem postoji dominantna intralančana interakcija između prvih i drugih susjeda. Jako spin - fonon vezanje u ovom spoju vodi na spin-Peierls prijelaz pri $T_{SP} = 14.25$ K. Reducirana temperatura prijelaza $T_{SP} = 12.4$ K uzorka proučavanog u ovom radu ukazuje na prisustvo defekata koncentracije $< 1\%$. Kombinacijom mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile pokazano je da defekti pri niskim temperaturama daju doprinos susceptibilnosti C_{def}/T^α , $\alpha = 0.64 - 0.72$. Ovakav oblik doprinosa defekata javlja se u 1D sustavima u kojima se defekti nalaze na mjestu regularnog spina na lancu i ne rezultira rezanjem lanca na mjestu defekta već promjenom iznosa energije izmjene među regularnim spinovima između kojih je defekt. Anizotropna vrijednost koeficijenta α dobivena prilagodbom ukazuje na moguću anizotropiju interakcije izmjene kakva se može javiti u sustavima u kojima CuO_6 oktaedri dijele rubove, što je slučaj u CuGeO_3 . Oduzimanjem doprinosa defekata dobiva se intrinzična susceptibilnost sustava u SP stanju sa spinskim procjepom koja iščezava kako $T \rightarrow 0$. Mjerenja temperaturne ovisnosti momenta sile pokazala su da za anizotropiju intrinzične susceptibilnosti u CuGeO_3 vrijedi $\chi_b > \chi_a > \chi_c$, dok za spinove defekata vrijedi $\chi_c > \chi_a > \chi_b$. Dva su moguća tipa defekata koji mogu dati takvu susceptibilnost. Jedan tip su spinovi iona bakra u drukčijem ligandnom okruženju od oktaedarskog (npr. tetraedarsko okruženje), a drugi tip su ioni koji imaju spin veći od $S = 1/2$ kod kojih postoji cijepanje energetske nivoa u kristalnom polju. Takvi su npr. ioni Ni^{2+} sa spinom $S = 1$. Defekti poput Zn, Mg ili Si su isključeni jer ne daju promjenu predznaka anizotropije ukupne susceptibilnosti detektirane u našem uzorku.

CuSb_2O_6 je 1D Heisenbergov antiferomagnet s nezanemarivom međulančanom interakcijom koja iznosi 4-5% intralančane energije izmjene J . Energija izmjene ima nekonvencionalnu putanju oblika Cu - O - Sb - O - Cu. Detektirana je i vrlo mala anizotropija energije izmjene od $1\%J$. Ta dva doprinosa daju magnetsko uređenje pri konačnoj temperaturi. Nezanemariva međulančana interakcija veća od anizotropne energije izmjene znači da se nespareni elektron nalazi u $3d_{x^2-y^2}$ orbitali, a ne u $3d_{3z^2-r^2}$ orbitali koja preferira veću anizotropiju energije izmjene i manju interlančanu interakciju.

Fenomenološki pristup uniaksijalnom antiferomagnetu opisan u pogl. 2.2.2 u ovom radu

je proširen na simetrije drukčije od simetrije lake osi [Herak i sur. 09]. U tom pristupu je pokazano da se mjerenjem magnetskog momenta sile može odrediti simetrija uređenog stanja te je to demonstrirano za dva trodimenzionalna antiiferomagneta sa simetrijama drukčijim od simetrije lake osi (uniaksijalne simetrije). Bi_2CuO_4 je 3D sustav u kojem nema standardnih puteva superizmjene Cu - O - Cu tipa već superizmjena ide preko atoma bizmuta: Cu - O - Bi - O - Cu. Interakcija je dovoljno jaka da se sustav uredi dugodosežno antiiferomagnetski pri $T_N = 42\text{ K}$. Rezultati mjerenja momenta sile u kombinaciji s fenomenološkim pristupom dokazuju da je simetrija uređenog stanja u Bi_2CuO_4 simetrija lake ravnine s dvije okomite AFM domene u polju nula. Izračunate kutne ovisnosti za uniaksijalni antiiferomagnet ne slažu se s onima mjerenim u Bi_2CuO_4 te je tako dan odgovor na dosad neriješeno pitanje simetrije uređenog stanja u Bi_2CuO_4 : radi se o simetriji lake ravnine, a ne lake osi.

U ovom radu je pokazano da Cu_3TeO_6 ima novi tip 3D magnetske rešetke koji ima mali koordinacijski broj koji više odgovara nižedimenzijskim rešetkama. To je u skladu s maksimumom u susceptibilnosti koji je detektiran u ovom 3D sustavu koji se pri $T_N = 61\text{ K}$ uređuje antiiferomagnetski. CuO_6 oktaedri u Cu_3TeO_6 dijele rubove tvoreći 3D mrežu spinskih heksagona, ali put interakcije izmjene u ovom sustavu još uvijek je neriješen problem. Korištenjem proširenog fenomenološkog pristupa, na sličan način kao za Bi_2CuO_4 , određen je tip kubične simetrije u uređenom stanju u Cu_3TeO_6 . Rezultat je u skladu s neutronske mjerenjima. Tip simetrije je takav da u Cu_3TeO_6 postoje četiri AFM domene u polju nula.

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) je sustav koji se nalazi na granici dimenzionalnosti. Magnetsku rešetku tvore izolirani spinski tetraedri dimenzije $D=0$, a interakcija među tetraedrima daje 3D magnetsku rešetku i dugodosežno magnetsko uređenje pri $T_N = 18\text{ K}$ za $\text{X}=\text{Cl}$ i $T_N = 11.2\text{ K}$ za $\text{X}=\text{Br}$. Uređeno stanje je opisano nesumjerljivim valnim vektorom. Kombinacija mjerenja susceptibilnosti i momenta sile ukazuje na postojanje slabe anizotropne interakcije izmjene koja je u ovom sustavu antisimetrična Dzyaloshinskii-Moriya interakcija. U PM i u uređenom stanju vrijedi $\chi_c < \chi_{aa}$, a ravnina aa je u PM stanju izotropna. Mjereni moment sile pokazuje da magnetski moment u uređenom stanju u oba sustava ima podjednake komponente u smjeru osi c i u ravnini aa , što je u skladu s neutronske mjerenjima. U uređenom stanju postoje dvije magnetske domene. Primjenom magnetskog polja u ravnini aa moguće je repopulirati domene u oba sustava. U spoju s Br potrebno je manje polje za repopulaciju domena što ukazuje na manju anizotropiju u ravnini aa u tom spoju.

Spojevi proučavani u ovom radu su paramagneti koji pri niskim temperaturama imaju nemagnetsko ili antiiferomagnetski uređeno stanje. Odziv takvih sustava u malim poljima je vrlo slab te su takvi sustavi izvan dosega komercijalnih postava za mjerenje magnetskog momenta sile, osim za mjerenja u vrlo visokim poljima ($H > 10\text{ T}$). Aparatura za mjerenje momenta sile kućne izrade korištena za mjerenja čiji rezultati su prikazani u ovom radu uspješno je

proširila mogućnosti te metode i na mala polja ($H < 1$ T) i sustave sa slabim magnetskim odzivom. Kombinacija visokorazlučivih metoda mjerenja magnetske susceptibilnosti i momenta sile vrlo je efikasna eksperimentalna metoda za kvantitativno određivanje makroskopske magnetske anizotropije magnetskih izolatora. Pokazano je da je tom metodom moguće precizno odrediti prisustvo i tip defekata u uzorku te prisustvo anizotropne energije izmjene koja je često marginalizirana u teorijskim istraživanjima bakrenih spojeva. U kombinaciji s fenomenološkim pristupom magnetskoj anizotropiji u ovom radu su kvalitativno proširene interpretacijske mogućnosti dviju spomenutih eksperimentalnih metoda te je pokazano da je moguće odrediti tip simetrije uređenog magnetskog stanja.

Dodatak A

Cijepanje energetskih nivoa u kristalnom polju i magnetska anizotropija

U poglavlju 2 je detaljno opisana makroskopska anizotropija magnetske susceptibilnosti u paramagnetskom odzivu te kako se ona može odrediti mjerenjem magnetskog momenta sile. Pri tome nije rečeno koji su mikroskopski uzroci postojanja magnetske anizotropije. Magnetska anizotropija izolatora uobičajeno se opisuje tzv. *teorijom kristalnog ili ligandnog polja* koja je izvan dometa ovog rada, a detaljno je obrađena u npr. [Figgis i Hitchman 00]. Neki rezultati te teorije bitni za ovaj rad bit će ukratko opisani u ovom dodatku.

Pod pojmom makroskopska magnetska anizotropija mislimo na anizotropan magnetski odziv na magnetsko polje: iznos i smjer inducirane makroskopske magnetizacije u uzorku ovisit će o smjeru magnetskog polja¹. Očito je da takvo ponašanje mora dolaziti od nekakvog intinzičnog polja u uzorku koje uništava sfernu simetriju. U prvoj aproksimaciji to polje dolazi od liganada (susjednih iona) koji okružuju magnetski ion te se stoga taj pristup problemu magnetske anizotropije naziva *teorija ligandnog polja*. Hamiltonijan slobodnog iona je:

$$\mathcal{H}_0 = -(\hbar^2/8\pi^2m)\nabla^2 - Z_{eff}e^2/r \quad (\text{A.1})$$

gdje je $\hbar$ Planckova konstanta, m masa elektrona, a Z_{eff} efektivni nuklearni naboj. Svojstvene funkcije hamiltonijana (A.1) su:

$$\Psi_{nlm} = R_{nl} Y_l^m \quad (\text{A.2})$$

gdje je R_{nl} radijalna, a Y_l^m kutna komponenta valne funkcije. n je glavni kvantni broj, l je orbitalni kvantni broj, a m magnetski kvantni broj. Uobičajeno se umjesto o valnim funkci-

¹Ovdje ćemo se ograničiti na paramagnetski odziv u kojem zanemarujemo demagnetizaciju i shape anizotropiju.

jama govori o elektronskim orbitalama (s (Y_0^0), p ($p_0 = Y_1^0, p_{\pm 1} = Y_1^{\pm 1}$), d ($d_0 = Y_2^0, d_{\pm 1} = Y_2^{\pm 1}, d_{\pm 2} = Y_2^{\pm 2}$), f...)). Kugline funkcije $Y_l^{\pm m}$ za neki m imaju isti oblik, ali se razlikuju po smjeru rotacije elektronskog oblaka oko osi z . Za vizualizaciju orbitala uobičajeno se ne koriste rješenja Y_l^m već tzv. realne funkcije koje su linearne kombinacije Y_l^m i Y_l^{-m} orbitala. Tako su p orbitale dane izrazima:

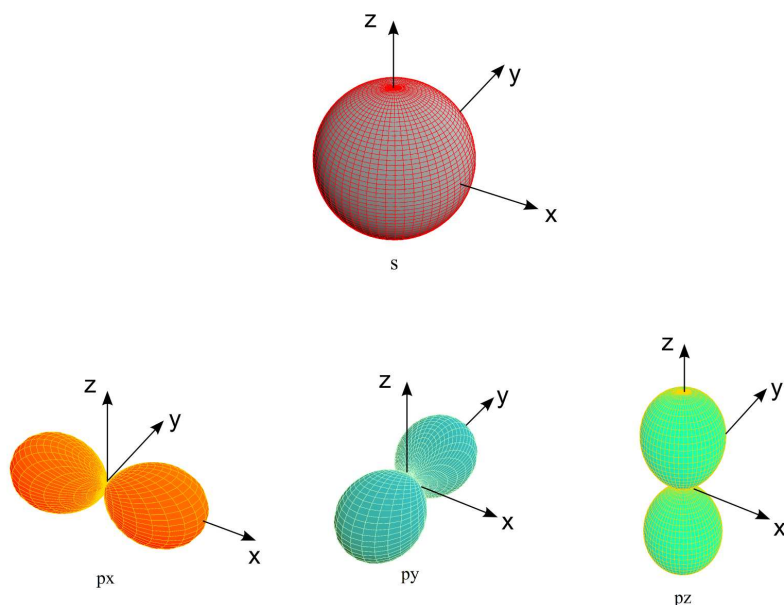
$$\begin{aligned} p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_{-1}) \\ p_y &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (p_1 - p_{-1}) \\ p_z &= p_0 \end{aligned} \tag{A.3}$$

Kutna ovisnost tih 2p orbitala prikazana je na slici A.1. Slika također prikazuje i 1s orbitalu koja ima sfernu simetriju. Ove 2p orbitale imaju ioni kisika koji su vrlo često ligandi u raznim spojevima, napose u spojevima bakrenih oksida o kojima je u riječ u ovom radu. 2p kisikove orbitale sudjeluju u interakciji superizmjene koja je oblika M - L - M (Metal - Ligand - Metal), a jakost i predznak interakcije ovise o kutevima koje M - L - M veze čine. Za neke konfiguracije javlja se i tzv. anizotropna izmjena koja je pak dodatni izvor magnetske anizotropije i nije uključena u teoriju ligandnog polja te u ovom poglavlju o njoj neće biti riječi. 3d orbitale dane su izrazima:

$$\begin{aligned} d_{xy} &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (d_2 - d_{-2}) \\ d_{yz} &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (d_1 + d_{-1}) \\ d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (d_1 - d_{-1}) \\ d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (d_2 + d_{-2}) \\ d_{z^2} &= d_0 \end{aligned} \tag{A.4}$$

a njihova kutna ovisnost je prikazana na slici A.2. To su elektronske orbitale koje imaju 3d elektroni bakrenog iona Cu^{2+} .

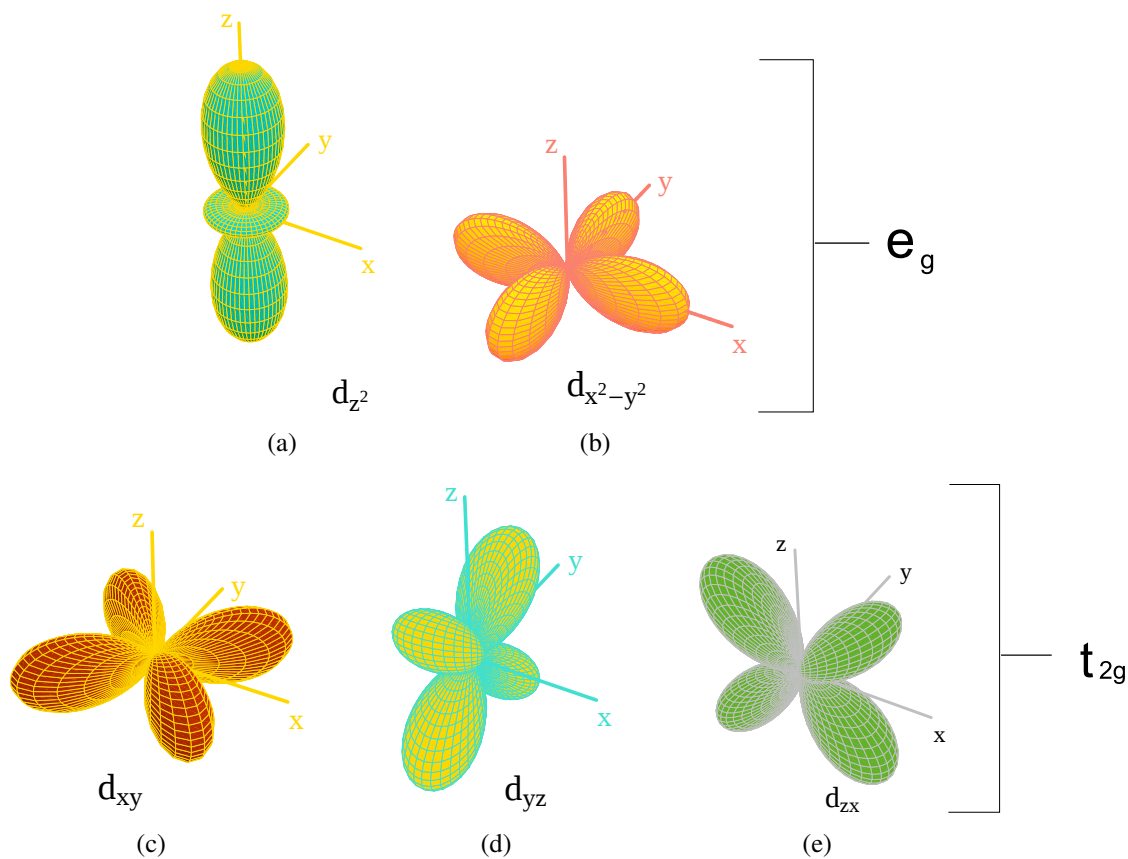
Gore prikazana elektronska stanja su degenerirana kad nema vanjskog magnetskog polja, no to vrijedi samo za slobodne ione. Ioni u kristalima nisu slobodni već se nalaze u ligandnom polju koje je opisano potencijalom $V(r)$. Taj potencijal razbija degeneraciju elektronskih stanja magnetskog iona, a novi energetski dijagram ovisi o konfiguraciji liganada oko magnetskog iona koja se obično naziva konfiguracijski poliedar, tj. ovisi o *elemen-*



Slika A.1 – 1s i 2p atomske orbitale.

tima simetrije konfiguracijskog poliedra. Elementi simetrije koje zadovoljava takav poliedar smještaju ga u određenu *točkastu grupu*, dok se simetrija kristalne strukture kojoj pripada poliedar naziva *prostorna grupa*. Riječ grupa dolazi od matematičke teorije grupa koja se koristi za opis svojstava simetrije molekula i kristala. Notacija koja je usvojena od strane kristalografa te primjena teorije grupa na simetriju kristala opisana je u brojnim knjigama, uključujući Međunarodne tablice kristalografije, a ovdje ćemo navesti samo jednu knjigu koja može poslužiti kao dobar uvod u tu problematiku te uključuje sve bitne reference [Kettle 95].

U koordinacijskom poliedru lokalne koordinatne kartezijske osi odabiru se tako da se poklapaju s metal - ligand vezama, s tim što se za os z uvijek odabire os koja uključuje najveći broj rotacijskih elemenata simetrije. Kompleks u kojem ligandi tvore pravilni oktaedar oko metalnog iona pripada O_h točkastoj grupi. Pravilni tetraedar pripada T_d točkastoj grupi, a pravilni kvadrat D_{4h} točkastoj grupi. S obzirom na simetriju kompleksa uobičajeno je valne funkcije iona označiti simbolima koji označavaju tu simetriju. Za 3d ione spinski i orbitalni dio valne funkcije može se razmatrati odvojeno te se orbitalni dio transformira kao A, B, E ili T gdje simbol označava simetriju valne funkcije s obzirom na rotaciju i broj valnih funkcija tog tipa. A i B se odnose na nedegenerirani skup, E na par orbitalnih valnih funkcija (dvostruko degenerirani skup), a T na trostruko degenerirani skup. Velika slova označavaju energetske nivoe koji nastaju pri interakciji elektrona s ligandima i međusobnoj interakciji ukoliko postoji više nesparenih elektrona. Mala slova označavaju orbitale ili skupove orbitala. Ukoliko je točkasta grupa centrosimetrična reprezentacije nose podskept g ili u što dolazi od njemačke riječi *gerade* (parno) ukoliko valna funkcija ne mijenja predznak pri inverziji kroz centar odn.

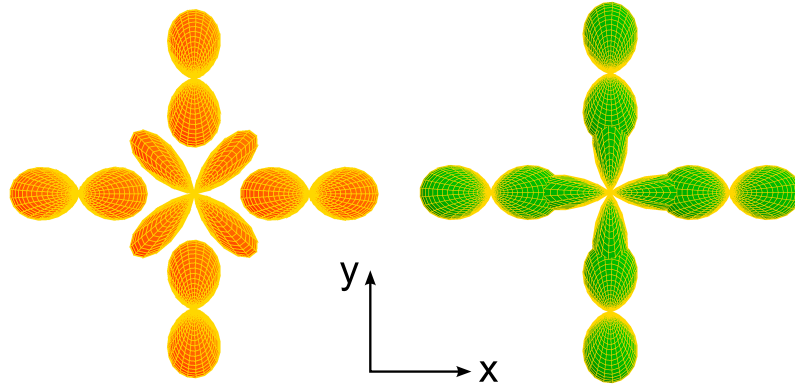


Slika A.2 – 3d atomske orbitale.

ungerade (neparno) ukoliko mijenja. U točkastoj grupi O_h valne funkcije d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} se transformiraju kao t_{2g} , a $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} kao e_g (vidi sliku A.2).

Slika A.3 prikazuje kako prisustvo liganada može razbiti degeneraciju 3d stanja. Sa slike je očito da $3d_{xy}$ orbitale u danom ligandnom okruženju imaju nižu energiju (povoljnije su) od $3d_{x^2-y^2}$ orbitala jer se elektronski oblaci liganada i magnetskog iona manje preklapaju za $3d_{xy}$. Većina uzoraka proučavana u ovom radu ima CuO_6 nepravilni oktaedar kao osnovnu magnetsku jedinicu, te slika A.4 prikazuje cijepanje energetske nivoa za takav oktaedar te kako se kompresija i elongacija koje su obično prisutne u realnim kompleksima odražavaju na energetske nivoe. U pravilnom oktaedru orbitale t_{2g} su degenerirane i imaju nižu energiju od degeneriranih e_g orbitala. Elongacija oktaedra razbija degeneraciju e_g orbitala tako da d_{z^2} ima nižu energiju od $d_{x^2-y^2}$ dok kompresija čini suprotno. Dodatne deformacije te razbijanje degeneracije u drugim simetrijama pokrivene su u knjizi [Figgis i Hitchman 00] i izvan dometa su ovog dodatka. Spomenut ćemo još samo kako se ovo cijepanje odražava na magnetsku anizotropiju kompleksa koji sadrže ovakve koordinacijske poliedre.

Hamiltonijan koji opisuje atom ili ion u vanjskom magnetskom polju glasi [Blundell 07]:



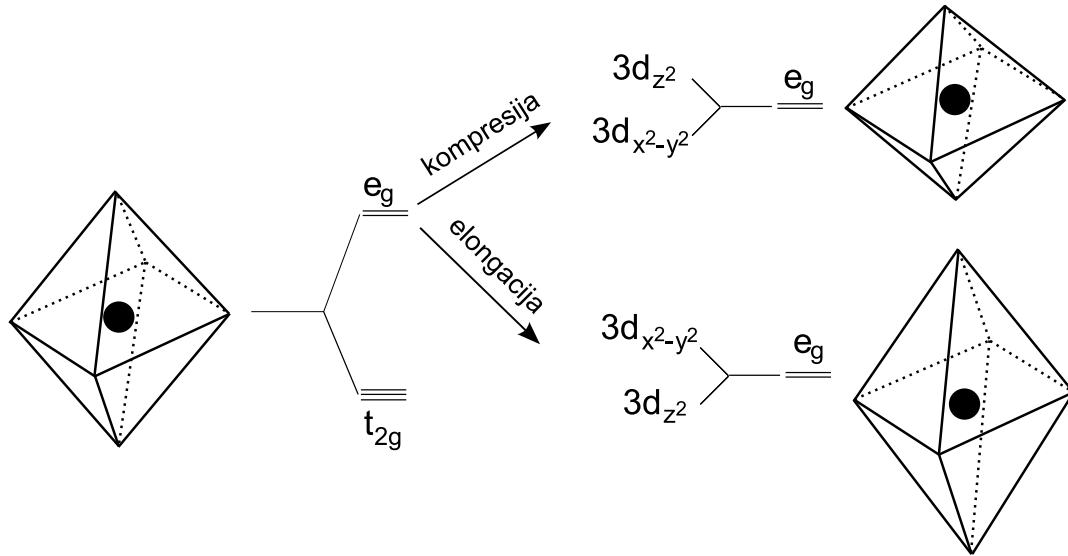
Slika A.3 – 3d orbitale u ligandnom polju. Lijevo je prikazana d_{xy} orbitala, a desno $d_{x^2-y^2}$ orbitala okružena kisikovim 2p orbitalama. 3d orbitale više nisu degenerirane: d_{xy} ima nižu energiju od $d_{x^2-y^2}$.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(\mathbf{r}) + \mathcal{H}_{so} + \mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_{i=1}^Z (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2 \quad (\text{A.5})$$

gdje je $\mathcal{H}_0$ hamiltonijan slobodnog iona, $V(\mathbf{r})$ potencijal koji opisuje interakcije naboja koji dolaze od jezgri i od elektrona i općenito je vrlo kompliciran, $\mathcal{H}_{so} = -\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ je hamiltonijan koji opisuje spin - orbit vezanje gdje je λ spin-orbit konstanta, $\mu_B (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$ je član koji opisuje paramagnetski odziv na vanjsko magnetsko polje, a $\frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\mathbf{B} \times \mathbf{r}_i)^2$ dijamagnetski odziv na magnetsko polje. Suma ide po svim elektronima u atomu kojih ima Z . Potencijal $V(\mathbf{r})$ može se tretirati unutar tzv. teorije kristalnog polja ili uzimajući u obzir prostornu raspodjelu orbitala unutar teorije ligandnog polja koja uzima u obzir metal-ligand veze [Figgis i Hitchman 00]. Rješenja hamiltonijana (A.5) za $\mathbf{B} = 0$ daju valne funkcije ψ_i s vlastitim energijama E_i . Iz toga proizlazi ukupni magnetski moment iona $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Dijamagnetizam dolazi od orbitalnog gibanja elektrona svih atoma u uzorku, a dijamagnetska susceptibilnost dana je izrazom [Vleck 32]:

$$\chi_{dia} = -N \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (\text{A.6})$$

gdje je N broj atoma ili iona u kristalu, Z je broj elektrona jednog iona, a $\langle r_i^2 \rangle$ je srednja vrijednost kvadrata radijusa orbite i -tog elektrona. Dijamagnetska susceptibilnost iona je vrlo mala (reda veličine $\leq 10^{-4}$ emu/mol za Cu^{2+} ion) i temperaturno je nezavisna. Tablice izračunatih dijamagnetskih susceptibilnosti raznih iona uključujući i organske molekule postoje u nekoliko knjiga, npr. [Selwood 56, Kahn 93]. Paramagnetizam se prema jednadžbi (A.5) javlja kod iona koji imaju orbitalni moment $\mathbf{L}$ i spinski moment $\mathbf{S}$. Za slobodne ione taj član daje Curiejev zakon za temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti, $\chi = C/T$. Međutim, slabi



Slika A.4 – Cijepanje energetske nivoa 3d orbitala u oktaedarskom ligandnom polju. U idealnom oktaedru tri t_{2g} orbitale su degenerirane i dvije e_g orbitale također. U komprimiranom oktaedru e_g orbitale se cijepaju tako da je $d_{x^2-y^2}$ niža u energiji od d_{z^2} , a u elongiranom je obrnuto.

paramagnetizam mogu dati i popunjene elektronske ljuske čije osnovno stanje nema angularnog momenta, kao što je pokazao Van Vleck [Vleck 32, Kahn 93]. Van Vleck je pretpostavio da se energija E_i valne funkcije ψ_i u magnetskom polju može razviti u red potencija magnetskog polja H :

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} H + E_i^{(2)} H^2 + \dots \quad (\text{A.7})$$

gdje je $E_i^{(0)}$ svojstvena vrijednost hamiltonijana bez prisustva magnetskog polja, a $E_i^{(1)}$ i $E_i^{(2)}$ su Zeemanovi koeficijenti prvog i drugog reda. Uz pretpostavku Boltzmannove raspodjele energijskih nivoa za magnetsku susceptibilnost se dobije slijedeći izraz:

$$\chi = N \sum_i \frac{\left(E_i^{(1)2} / k_B T - 2 E_i^{(2)} \right) e^{-E_i^{(0)} / k_B T}}{\sum_i e^{-E_i^{(0)} / k_B T}} \quad (\text{A.8})$$

gdje su Zeemanovi koeficijenti izračunati uz pomoć perturbacijske teorije:

$$E_i^{(1)} = \langle \psi_i | \mathbf{H}_{ZE} | \psi_i \rangle \quad (\text{A.9a})$$

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_i | \mathbf{H}_{ZE} | \psi_j \rangle^2}{\left(E_i^{(0)} - E_j^{(0)} \right)} \quad (\text{A.9b})$$

gdje je:

$$\mathbf{H}_{ZE} = \mu_B (\mathbf{L} + g \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad (\text{A.10})$$

Zeemannov operator, $\mathbf{L}$ je ukupni orbitalni moment, $\mathbf{S}$ spinski moment, a g je elektronski g faktor. Koeficijent (A.9a) predstavlja magnetski moment iona induciran vanjskim magnetskim poljem. Ukoliko ion nema ukupnog angularnog momenta tj. ukoliko mu je osnovno stanje singletno stanje, taj koeficijent je nula. Drugi Zeemanov koeficijent uključuje sumaciju po svim stanjima $j \neq i$ i predstavlja inducirani moment koji dolazi od pobuđenja iz stanja i (osnovnog stanja) u više stanje j , te u principu suma ide po svim višim pobuđenim stanjima. Susceptibilnost koja dolazi od tog člana (koji se naziva i *Zeemanov efekt drugog reda*) naziva se *Van Vleckova paramagnetska susceptibilnost* i dana je izrazom:

$$\chi_{VV} = -2N\mu_B^2 \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | (\mathbf{L} + g\mathbf{S}) \mathbf{H} | \psi_j \rangle^2}{(E_0^{(0)} - E_j^{(0)})} \quad (\text{A.11})$$

Van Vleckova paramagnetska susceptibilnost je temperaturno neovisna i mala (obično iznosi oko 10^{-4} emu/mol ili manje [Kahn 93]). Kod iona s konačnim angularnim momentom Zeemanov doprinos prvog reda je red do dva veličine veći, ovisno o iznosu angularnog momenta. Za ione 3d prijelaznih metala ligandno polje može smrznuti orbitalni angularni moment (engl. *quenching*)) iako je $\mathbf{L} \neq 0$ te magnetsko polje djeluje samo na spin $\mathbf{S}$. Za e_g orbitale orbitalni moment je uvijek smrznut jer ne postoji rotacija koja bi pretvorila d_{z^2} u $d_{x^2-y^2}$. To je slučaj i kod bakrenog Cu^{2+} iona koji je u $3d^9$ konfiguraciji i nosi spin $S = 1/2$. Osnovno stanje slobodnog bakrenog iona je 2D ($L = 2, S = 1/2$). U pravilnom oktaedarskom okruženju bakreni ion ima orbitalnu konfiguraciju $t_{2g}^6 e_g^3$ što znači da nespareni elektron koji je odgovoran za magnetizam zauzima e_g orbitalu te je orbitalni angularni moment smrznut. Ion je tada u 2E_g energetsom stanju. No, u tetraedarskom ligandnom okruženju ion ima orbitalnu konfiguraciju $e_g^4 t_{2g}^5$ što znači da nespareni elektron zauzima t_{2g} orbitalu i orbitalni angularni moment nije potpuno zamrznut. U tablici 9.3. u knjizi [Figgis i Hitchman 00] dan je popis osnovnih stanja 3d iona te njihovih stanja (terma) u oktaedarskom i tetraedarskom ligandnom polju te je navedeno da li je pripadni orbitalni moment zamrznut ili ne.

Usprkos zamrznutom orbitalnom doprinosu, magnetski moment kompleksa koji sadrže takve ione razlikuje se od onog koji se očekuje za čisti spinski doprinos. Razlog tome djelomice leži u doprinosu Van Vleckovog paramagnetizma. No, veći doprinos dolazi od činjenice da zbog spin-orbit vezanja zamrzavanje orbitalnog doprinosa nije potpuno. Zbog spin-orbit vezanja nije moguće potpuno razdvojiti spinsku i orbitalnu valnu funkciju. Operator spin - orbit vezanja je:

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{A.12})$$

gdje je λ konstanta spin-orbit vezanja, a $\mathbf{L}$ i $\mathbf{S}$ su orbitalni i spinski angularni moment terma tj. energetskog stanja. Za slobodni ion bakra Cu^{2+} iznos spin-orbit vezanja je $\lambda = -830 \text{ cm}^{-1}$.

Spin-orbit vezanje dozvoljava slabo miješanje pobuđenog stanja s osnovnim stanjem [Figgis i Hitchman 00]. Rezultat toga je promjena g faktora, a stoga i efektivnog magnetskog momenta i susceptibilnosti u odnosu na čisto spinsku vrijednost. Za E_g stanja koja ima bakar u oktaedarskom okruženju nove vrijednosti tih veličina su:

$$g = g_e (1 - 2\lambda/\Delta) \quad (\text{A.13a})$$

$$\mu_{\text{eff}} = (1 - 2\lambda/\Delta) \mu_{\text{eff}}^{\text{spin}} \quad (\text{A.13b})$$

$$\chi = (1 - 4\lambda/\Delta) \chi^{\text{spin}} \quad (\text{A.13c})$$

gdje superskript *spin* označava čisto spinsku vrijednost, a Δ je procjep između osnovnog i pobuđenog stanja koje spin - orbit vezanje miješa. Van Vleckova susceptibilnost za E_g stanje iznosi:

$$\chi_{VV} = 4N_A \mu_B^2 / \Delta \quad (\text{A.14})$$

Upravo kroz spin-orbit vezanje ulazi magnetska anizotropija. Naime, odstupanje g faktora od slobodnoelektronske vrijednosti, jednačba (A.13a), ovisi o smjeru koji ima polje u odnosu na osi simetrije, a te osi određuje ligandno okruženje magnetskog iona. U slučaju bakrenog iona Cu^{2+} anizotropija g faktora ovisi o ligandnom okruženju na slijedeći način. Za izduženi oktaedar liganada osnovno stanje je ${}^2B_{1g}(x^2 - y^2)$, a g faktori za polje duž smjera apikalnih liganada (smjer izduženja) $g_{\parallel}$ i okomito na taj smjer $g_{\perp}$ su [Figgis i Hitchman 00]:

$$g_{\parallel} = 2.0023 - 8\lambda k_{\parallel}^2 / [E({}^2B_{2g}(xy)) - E({}^2B_{2g}(x^2 - y^2))] \quad (\text{A.15a})$$

$$g_{\perp} = 2.0023 - 2\lambda k_{\perp}^2 / [E({}^2E_g(xz, yz)) - E({}^2B_{2g}(x^2 - y^2))] \quad (\text{A.15b})$$

gdje su $k_{\parallel}$ i $k_{\perp}$ koeficijenti redukcije spin - orbit vezanja koji dolaze od kovalentnosti, $E({}^2B_{2g}(x^2 - y^2))$ je energija osnovnog stanja, a $E({}^2B_{2g}(xy))$ i $E({}^2E_g(xz, yz))$ energije pobuđenog stanja. Faktor redukcije smanjuje odstupanje g faktora od čisto elektronske vrijednosti i u principu može biti anizotropan, ali glavni doprinos anizotropiji ne dolazi od toga već zato što u izraz za $g_{\parallel}$ i $g_{\perp}$ ulaze energije različitih pobuđenih stanja. Magnetska susceptibilnost koja je proporcionalna kvadratu g faktora također će biti anizotropna, a i Van Vleckova susceptibilnost će biti anizotropna jer sadrži iste energetske procjepe Δ kao i g faktor.

U slučaju komprimiranog oktaedra osnovno stanje je ${}^2A_{1g}(z^2)$, a komponente g faktora su:

$$g_{\parallel} = 2.0023 \quad (\text{A.16a})$$

$$g_{\perp} = 2.0023 - 6\lambda k_{\perp}^2 / [E({}^2E_g(xz, yz)) - E({}^2A_{1g}(z^2))] \quad (\text{A.16b})$$

$g_{\parallel}$ jednak je g faktoru slobodnog elektrona što se može interpretirati kao beskonačno velik razmak između osnovnog i pobuđenog stanja te je Van Vleckov doprinos u tom smjeru nula, no u okomitom smjeru je konačan.

Za drukčije deformacije oktaedara ili drukčije ligandno okruženje slika je drukčija, ali čim simetrija točkaste grupe odstupa od kubične (pravilne oktaedarske) javlja se magnetska anizotropija u prvom i drugom Zeemanovom koeficijentu tj. u spinskoj i u Van Vleckovoj susceptibilnosti. Detalji o anizotropiji g faktora u raznim okruženjima mogu se naći u knjizi [Abragam i Bleaney 70].

Bitno je još napomenuti da gore opisano cijepanje elektronskih nivoa u kristalnom polju nije jedini uzrok magnetske anizotropije. Postojanje anizotropne energije izmjene također može biti uzrok magnetskoj anizotropiji.

Dodatak B

Tenzor susceptibilnosti i mjerenje anizotropije

Prilikom mjerenja magnetskog momenta sile uzorak se montira na kvarcnu nit (nosač uzorka). Nit je u vanjskom koordinatnom sustavu (x, y, z) orijentirana tako da je duljina niti duž pozitivnog smjera osi z , pozitivan smjer osi x je okomit na prednju stranu pločice koja drži uzorak. y os se odabire tako da čini desni koordinatni sustav s osima x i z . U vanjskom koordinatnom sustav tenzor susceptibilnosti općenito ima nedijagonalan oblik:

$$\hat{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{xy} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{xz} & \chi_{yz} & \chi_{zz} \end{bmatrix}. \quad (\text{B.1})$$

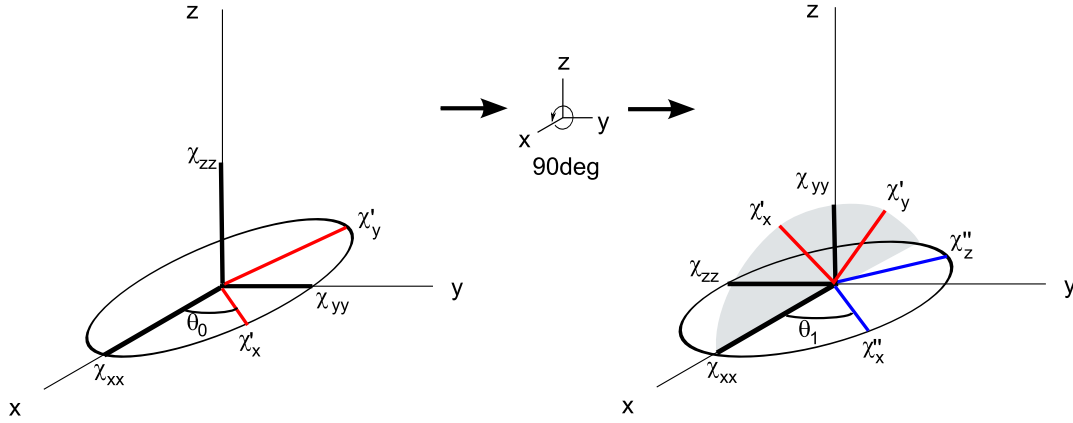
Pokazali smo da mjerenjem magnetskog momenta sile rotacijom polja u ravnini xy dobivamo anizotropiju susceptibilnosti u toj ravnini $\Delta\chi'_{xy} = (\chi'_x - \chi'_y)$, jednađba (2.30), gdje se χ'_x i χ'_y ne poklapaju nužno s χ_{xx} i χ_{yy} , što je prikazano na slici B.1. Zbog detaljnije analize napišimo ponovo odnos mjerene anizotropije i komponenti tenzora:

$$\theta_0 = \frac{1}{2} \arctg \left(\frac{2\chi_{xy}}{\chi_{xx} - \chi_{yy}} \right) \quad (\text{B.2})$$

$$\chi_{xx} - \chi_{yy} = (\chi'_x - \chi'_y) \cos 2\theta_0 \quad (\text{B.3})$$

$$\chi_{xy} = \frac{1}{2} (\chi'_x - \chi'_y) \sin 2\theta_0 \quad (\text{B.4})$$

Bitno je uočiti da pri mjerenju određujemo i kut θ_0 - to je kut na kojem se nalazi jedna od nula sinusoide - ona na kojoj je χ'_x . Dakle, odmah je određena nedijagonalna komponenta tenzora χ_{xy} , a anizotropija dviju susceptibilnosti duž osi x i y , $\chi_{xx} - \chi_{yy}$, dana je izrazom (B.3).



Slika B.1 – Odnos komponenti tenzora susceptibilnosti koje se mogu izmjeriti preko momenta sile. Desna slika predstavlja sustav na lijevoj slici zarotiran za 90° oko osi x .

Pri mjerenju druge orijentacije uzorak se može zarotirati za 90° oko osi x (to je najčešća rotacija koja se radi u praksi) što je prikazano na slici B.1, desno. Pri tome je komponenta χ_{xx} ostala nezarotirana, a komponente χ_{yy} i χ_{zz} su zamijenile mjesta. Sad se mjeri anizotropija $\Delta\chi''_{xz} = \chi''_x - \chi''_z$. Uočimo da $\chi''_x \neq \chi'_x$ koja se mjerila u prethodnoj orijentaciji i općenito čini neki kut θ_1 s osi x koji također mjerimo. Na isti način kao i prije komponenta tenzora χ_{xz} je dana izrazom:

$$\chi_{xz} = \frac{1}{2} (\chi''_x - \chi''_z) \sin 2\theta_1, \quad (\text{B.5})$$

a anizotropija $\chi_{xx} - \chi_{zz}$ je dana izrazom:

$$\chi_{xx} - \chi_{zz} = (\chi''_x - \chi''_z) \cos 2\theta_1 \quad (\text{B.6})$$

dok je kut θ_1 koji susceptibilnost χ''_x čini s osi x :

$$\theta_1 = \frac{1}{2} \arctg \left(\frac{2\chi_{xz}}{\chi_{xx} - \chi_{zz}} \right). \quad (\text{B.7})$$

Rotacijom oko osi y za 90° mjeri se χ_{yz} te $\chi_{yy} - \chi_{zz}$. Mjerenje susceptibilnosti praška daje srednju susceptibilnost koja je suma dijagonalnih elemenata tenzora susceptibilnosti:

$$\langle \chi \rangle = \frac{1}{3} (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) \quad (\text{B.8})$$

Susceptibilnosti χ_{yy} i χ_{zz} mogu se izraziti preko χ_{xx} te je stoga kombinacijom tih mjerenja moguće naći sve komponente tenzora susceptibilnosti (B.1). Uočimo da u gornju jednadžbu ulaze komponente triju međusobno okomitih susceptibilnosti, χ_{xx} , χ_{yy} i χ_{zz} , te se stoga direktno mjerene anizotropije $\Delta\chi'_{xy} = \chi'_x - \chi'_y$ i $\Delta\chi''_{xz} = \chi''_x - \chi''_z$ ne mogu koristiti pri računanju triju

susceptibilnosti već se moraju koristiti anizotropije $\chi_{xx} - \chi_{yy}$ i $\chi_{xx} - \chi_{zz}$ koje se izračunaju iz mjerenih uz pomoć jednadžbi (B.3) i (B.6). Dijagonalizacijom dobivenog tenzora mogu se dobiti iznosi principalnih magnetskih susceptibilnosti¹, χ_1 , χ_2 i χ_3 te njihova rotacija u odnosu na vanjski koordinatni sustav i geometriju uzorka. Ovdje je bitno napomenuti da je to u principu moguće samo za savršena mjerenja - mjerenja koja daju apsolutno točne iznose anizotropija i pri kojima pretpostavljena orijentacija uzorka zaista odgovara stvarnoj orijentaciji. Ovo prvo u našim vrlo preciznim mjerenjima predstavlja manji problem, ali stvarna orijentacija uzorka može biti veći problem. Naime, uzorak leži na ravnoj kvarcnoj pločici koja je okomita na ravninu rotacije. U idealnom slučaju tako montiran uzorak imat će željenu os također okomitu na ravninu rotacije, ali ukoliko ploha uzorka s kojom uzorak leži na pločici nije paralelna s tom osi, stvarna orijentacija uzorka neće biti jednaka pretpostavljenoj. Uzorke koji nemaju lijepo definirane plohe teško je sa sigurnošću zarotirati za točno određeni kut.

Srećom, često je moguće odrediti iznose principalnih susceptibilnosti bez određivanja svih komponenti tenzora. Pogreške i dalje postoje, ali se barem mogu procijentiti i ne mora se raditi s tenzorom koji ima krive komponente. Najjednostavniji takav slučaj je kad su principalne susceptibilnosti u smjeru osi vanjskog koordinatnog sustava. Kod monokristalnih uzoraka to je često slučaj, a prepoznaje se tako što dvije rotacije zarotirane za 90° oko neke osi za moment sile daju sinusoidne koje imaju nule u smjerovima osi x i y u našem vanjskom koordinatnom sustavu. Drugi slučaj je kad se jedna principalna os poklapa s nekom od osi vanjskog sustava, što je prikazano na slici B.2. Za slučaj kad se smjer principalne susceptibilnosti χ_1 poklapa sa smjerom osi x vrijedi $\chi_{xx} = \chi_1$. U tom slučaju nule sinusoidne momenta sile nalaze se u smjeru osi x i y . Provjera da je x zaista principalna os može se napraviti rotacijom za 90° oko osi x - nule moraju ostati na istom mjestu. Mjerenje momenta sile daje anizotropiju

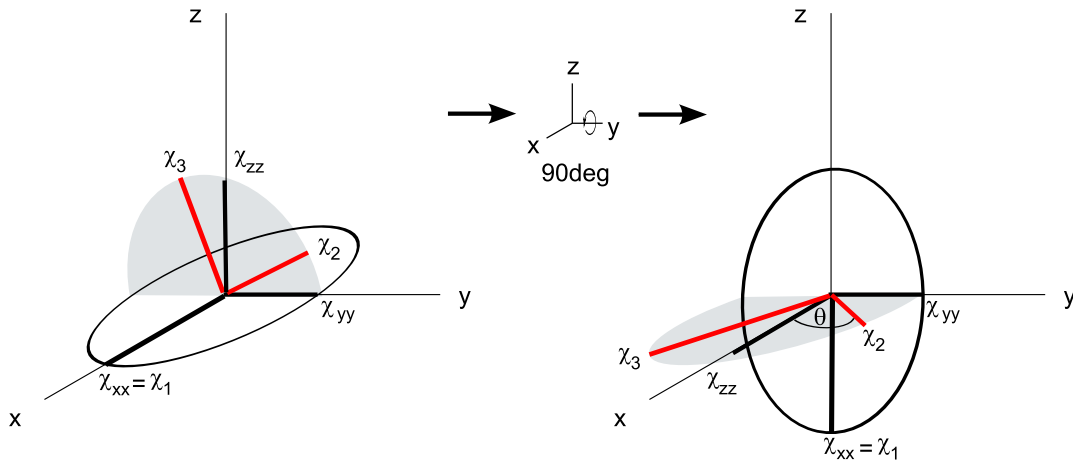
$$\Delta\chi_{xy} = \chi_{xx} - \chi_{yy}, \quad (\text{B.9})$$

a $\chi_{xy} = 0$. Rotacija oko osi y za 90° daje situaciju kao na slici B.2, desno. Ako principalne osi nisu u smjeru vanjskih osi imat ćemo sinusoidu čije nule odstupaju od smjera vanjskih osi za kut θ (što mjerimo) i mjerit ćemo stvarnu anizotropiju susceptibilnosti $\chi_2 - \chi_3$ koja je s anizotropijom $\chi_{zz} - \chi_{yy}$ povezana jednadžbom:

$$\chi_{zz} - \chi_{yy} = (\chi_2 - \chi_3) \cos 2\theta \quad (\text{B.10})$$

Susceptibilnosti χ_{yy} i χ_{zz} možemo iz jednadžbi (B.9) i (B.10) izraziti preko χ_{xx} i mjerenjem

¹Magnetske osi sustava ne moraju se poklapati s kristalnim osima. Tenzor susceptibilnosti dijagonalan je s obzirom na magnetske osi.



Slika B.2 – Geometrija mjerenja anizotropije susceptibilnosti za koju je moguće izračunati i principalne magnetske susceptibilnosti χ_1 , χ_2 i χ_3 . Desna slika predstavlja sustav na lijevoj slici zarotiran za 90° oko osi y .

srednje susceptibilnosti za koju vrijedi jednađžba (B.8) izračunati vrijednost $\chi_{xx} = \chi_1$. No, budući da istovremeno za srednju susceptibilnost vrijedi:

$$\langle \chi \rangle = \frac{1}{3} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) \quad (\text{B.11})$$

te budući da smo izmjerili $\Delta\chi_{23} = \chi_2 - \chi_3$, možemo izračunati i druge dvije principalne susceptibilnosti, χ_2 i χ_3 .

Dodatak C

Korelacija anizotropije i susceptibilnosti

Temperaturna ovisnost anizotropije susceptibilnosti u kombinaciji sa temperaturnom ovisnosti susceptibilnosti može poslužiti za detekciju pojava kao što su nižedimenzionalne spinske fluktuacij, orbitalno uređenje, cijepanje u polju nula (ZFS), strukturni prijelazi uzrokovanih Jahn-Teller ionima, anizotropne izmjene te prisustvo malog broja defekata. Za to služi tzv. korelacijski dijagram u kojem se prikazuje ovisnost anizotropije o susceptibilnosti s temperaturom kao implicitnim parametrom. Ideja iza tog dijagrama je slijedeća. Temperaturna ovisnost srednje magnetske susceptibilnosti paramagneta¹ izražena u emu/mol može se prikazati ovako:

$$\langle \chi(T) \rangle = N N_A \langle g \rangle^2 \mu_B^2 S(S+1) f_s(T) + \langle \chi_0 \rangle \quad (\text{C.1})$$

gdje je N broj magnetskih iona po kemijskoj formuli, N_A Avogadrova konstanta, $\langle g \rangle$ srednji g faktor, S spinski broj, a $f_s(T)$ predstavlja temperaturnu ovisnost susceptibilnosti koja ovisi o sustavu. $\langle \chi_0 \rangle$ je temperaturno nezavisni dio susceptibilnosti. Za magnetsku anizotropiju mjerenu u ravnini xy možemo na isti način pretpostaviti da vrijedi:

$$\Delta \chi_{xy}(T) = N N_A (g_x^2 - g_y^2) \mu_B^2 S(S+1) f_a(T) + \Delta \chi_{0xy} \quad (\text{C.2})$$

gdje su g_x i g_y g -faktori koji odgovaraju susceptibilnostima u x i y smjeru, $\Delta \chi_{0xy}$ je temperaturno nezavisni doprinos, a $f_a(T)$ opisuje temperaturnu ovisnost magnetske anizotropije².

¹ Isto vrijedi i za susceptibilnost χ_i mjerenu duž kristalografskog smjera i , no tada u izraz (C.1) ulazi g faktor g_i i temperaturna ovisnost susceptibilnosti χ_i , $f_{si}(T)$, koja općenito može biti drukčija od $f_s(T)$.

² Budući da je $\Delta \chi_{xy} = \chi_x - \chi_y$, ovakav zapis temperaturne ovisnosti anizotropije susceptibilnosti znači da je $f_a(T) = (g_x^2 f_{sx}(T) - g_y^2 f_{sy}(T)) / (g_x^2 - g_y^2)$, gdje je $f_{sx}(T)$ ($f_{sy}(T)$) temperaturna ovisnost susceptibilnosti χ_x (χ_y).

Iskoristivši gornje jednadžbe za ovisnost anizotropije o susceptibilnosti možemo pisati:

$$\Delta\chi_{xy}(T) = \frac{g_x^2 - g_y^2}{\langle g \rangle^2} \cdot \frac{f_a(T)}{f_s(T)} \langle \chi(T) \rangle - \frac{g_x^2 - g_y^2}{\langle g \rangle^2} \cdot \frac{f_a(T)}{f_s(T)} \langle \chi_0 \rangle + \Delta\chi_{0xy} \quad (C.3)$$

što možemo pisati:

$$\Delta\chi_{xy}(T) = a(T) \langle \chi(T) \rangle + b(T) \langle \chi_0 \rangle + \Delta\chi_{0xy} \quad (C.4)$$

Za slučaj kada je temperaturna ovisnost susceptibilnosti i anizotropije jednaka, $f_s(T) = f_a(T)$, a g faktori temperaturno nezavisni, odnos anizotropije i susceptibilnosti na temperaturi T je linearan:

$$\Delta\chi_{xy}(T) = a \langle \chi(T) \rangle + b \quad (C.5)$$

gdje su koeficijenti a i b dani izrazima:

$$a = \frac{g_x^2 - g_y^2}{\langle g \rangle^2}, \quad (C.6a)$$

$$b = -\frac{g_x^2 - g_y^2}{\langle g \rangle^2} \langle \chi_0 \rangle + \Delta\chi_{0xy}. \quad (C.6b)$$

U praksi izmjerene točke anizotropije i susceptibilnosti nikad nemaju iste temperaturne vrijednosti te je potrebno napraviti interpolaciju obiju temperaturno ovisnih krivulja na istom temperaturnom intervalu. Ukoliko je dobivena krivulja pravac iz koeficijenta a u jednadžbi (C.5) dobiva se omjer $(g_x^2 - g_y^2)/\langle g \rangle^2$. U paramagnetskom stanju za većinu sustava krivulja korelacije jest pravac, barem u nekom temperaturnom području.

U magnetski uređenom stanju krivulja općenito ne mora biti pravac. U teoriji srednjeg polja za 3D antiferomagnet krivulja jest pravac jer jedina temperaturna ovisnost dolazi od $\chi_{\parallel}$ budući da je $\chi_{\perp}$ temperaturno neovisna. Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti u teoriji srednjeg polja prikazana je u potpoglavlju 2.2.2, na slici 2.6, str. 21. Za susceptibilnost u AFM stanju pri temperaturi T vrijedi $\langle \chi(T) \rangle = 2/3 \chi_{\perp}$, a za anizotropiju $\Delta\chi(T) = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}(T)$. U tom slučaju možemo pisati:

$$\Delta\chi(T) = -3 \left(\frac{2}{3} \chi_{\perp} + \frac{1}{3} \chi_{\parallel}(T) \right) + 3 \chi_{\perp} = -3 \langle \chi(T) \rangle + 3 \chi_{\perp} \quad (C.7)$$

Dakle, za 3D AFM u teoriji srednjeg polja koeficijent a iz jednadžbe (C.5) je $a = -3$, a $b = 3 \chi_{\perp}$. Ukoliko koreliramo anizotropiju mjerenu u ravni koja sadrži tvrde osi (koje u teoriji srednjeg polja nemaju temperaturnu ovisnost) sa srednjom susceptibilnosti, koeficijenti

pravca su $a = 0$, $b = \Delta\chi$. Stvarni 3D AFM nikad nisu savršeno opisani teorijom srednjeg polja, obično stoga što $\chi_{\perp}$ ima neku temperaturnu ovisnost pa se uvijek javljaju odstupanja od linearnosti.

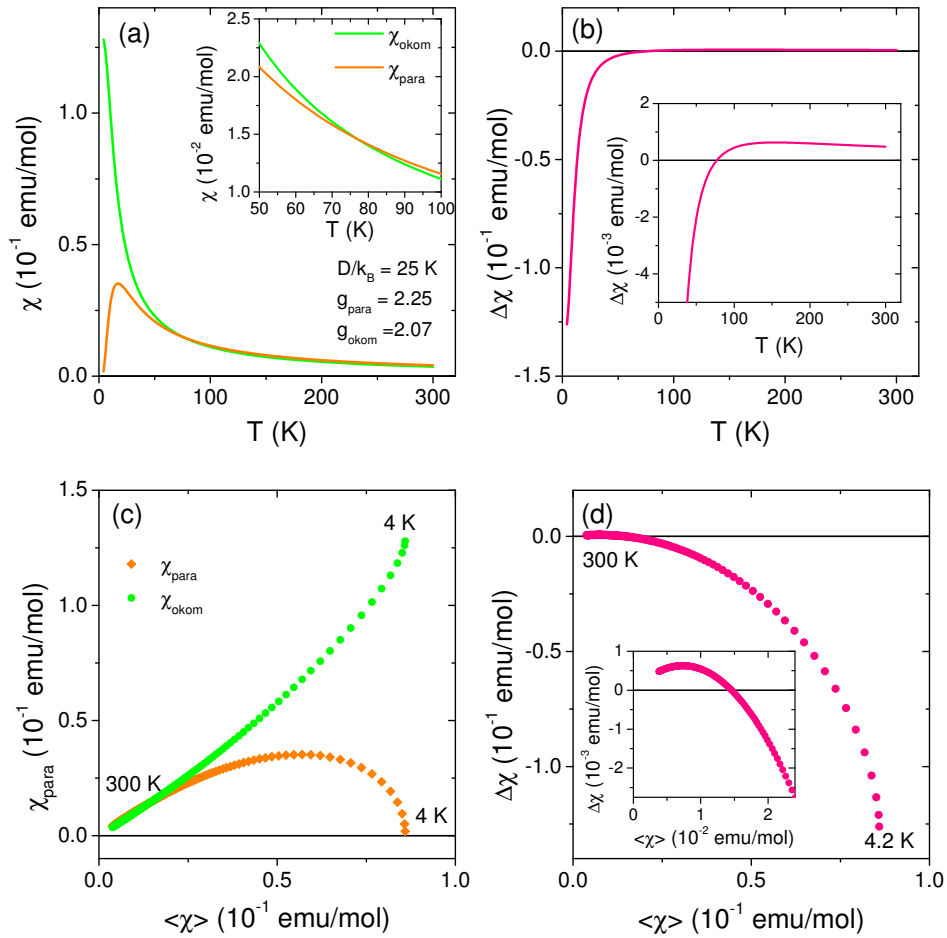
Kad krivulja korelacije odstupa od pravca znači da $f_s(T) \neq f_a(T)$. Jedan od razloga može biti prisustvo defekata koji daju Curiejev doprinos susceptibilnosti koji jača tek pri niskim temperaturama što dovodi do prestanka korelacije. Intrinzična promjena temperaturne ovisnosti može se dogoditi zbog npr. pojave jednodimenzionalnih strukturnih korelacija koja postoji kod spin-Peierls sustava ili prelazak iz orbitalno neuređenog u orbitalno uređeno stanje. Ove pojave mijenjaju vrijednosti g faktora tj. daju mu temperaturnu ovisnost koja je različita za različite komponente g faktora zbog čega je temperaturna ovisnost susceptibilnosti χ_x i χ_y različita što rezultira odstupanjem od pravca u korelacijskom dijagramu. Drugi tip intrinzične promjene temperaturnih ovisnosti koje daju odstupanje od korelacije je postojanje anizotropne izmjene (za razliku od izotropne). To si možemo predočiti ako zamislimo da ista temperaturna ovisnost $f(T)$ opisuje χ i $\Delta\chi = \chi_x - \chi_y$, ali je energija izmjene J koja ulazi u temperaturnu ovisnost susceptibilnosti χ_x i χ_y različita. Posljedica toga je da χ_x i χ_y imaju različite temperaturne ovisnosti iako su g faktori temperaturno nezavisni.

Utjecaj ligandnog polja odn. spin-orbit vezanja na ione koji imaju spin veći od 1/2 poznat je kao *zero field splitting* (ZFS) odn. cijepanje u polju nula. Ukoliko se takav magnetski ion nalazi u npr. oktaedarskom okruženju, uz anizotropiju g faktora javit će se i dodatna anizotropija zbog koje je temperaturna ovisnost susceptibilnosti mjerena u smjeru paralelnom apikalnim ligandima, χ_{para} različita od one mjerene s poljem u okomitom smjeru, χ_{okom} [Kahn 93, Carlin i van Duyneveldt 77]. Susceptibilnosti χ_{para} i χ_{okom} su dane izrazima [Carlin i van Duyneveldt 77]:

$$\chi_{para} = \frac{2 N_A g_{para}^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{e^{-D/T}}{(1 + 2 e^{-D/T})} \quad (C.8a)$$

$$\chi_{okom} = \frac{2 N_A g_{okom}^2 \mu_B^2}{D} \frac{1 - e^{-D/T}}{(1 + 2 e^{-D/T})} \quad (C.8b)$$

gdje je D parametar cijepanja u polju nula. Taj parametar može biti pozitivan ili negativan. Slika C.1 prikazuje temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti za $D = 25$ K, njenu anizotropiju i dijagrame korelacije susceptibilnosti χ_{para} i χ_{okom} s $\langle\chi\rangle$, te $\Delta\chi$ sa $\langle\chi\rangle$. U području temperatura u kojem nema velike razlike u temperaturnoj ovisnosti dviju susceptibilnosti χ_{para} i χ_{okom} , te susceptibilnosti su relativno dobro korelirane s $\langle\chi\rangle$ ili jedna s drugom (nije prikazano). To je područje visokih temperatura. Pri temperaturama pri kojima različita temperaturna ovisnost dolazi do izražaja javlja se i značajno odstupanje od korelacije. Anizotropija susceptibilnosti je puno osjetljivija na razliku u temperaturnim promjenama te nije dobro ko-



Slika C.1 – Magnetska susceptibilnost, anizotropija i korelacija tih dviju veličina za sustav koji ima cijepanje u polju nula (ZFS). (a) Temperaturna ovisnost magnetskih susceptibilnosti χ_{para} i χ_{okom} . (b) Temperaturna ovisnost anizotropije susceptibilnosti. $\Delta\chi = \chi_{para} - \chi_{okom}$. (c) Korelacija χ_{para} (χ_{okom}) s $\langle\chi\rangle$. (d) Korelacija anizotropije susceptibilnosti $\Delta\chi$ s $\langle\chi\rangle$.

relirana ni na višim temperaturama pri kojima se susceptibilnosti čine korelirane. Korelacija mjerene anizotropije sa susceptibilnosti stoga je puno osjetljivija proba od korelacija sviju različitih susceptibilnosti, pogotovo kad se radi o vrlo slabim promjenama kakve nastaju npr. kod prisustva slabe anizotropije energije izmjene ili DM interakcije.

Literatura

- [Abragam i Bleaney 70] A. Abragam i B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions*, Clarendon Press, Oxford, UK (1970).
- [Äin i sur. 93] M. Äin, G. Dhalenne, O. Guiselin, B. Hennion, i A. Revcolevschi, *Magnon dispersion curve of antiferromagnetic Bi_2CuO_4* , Phys. Rev. B **47**, 8167 (1993).
- [Anderson i sur. 98] P. E. Anderson, J. Z. Liu, i R. N. Shelton, *Magnetic anisotropy of the nickel-doped spin-Peierls cuprate CuGeO_3* , Phys. Rev. B **57**, 11492 (1998).
- [Anderson 50] P. W. Anderson, *Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction*, Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
- [Anderson 63] P. W. Anderson, *Theory of magnetic exchange interactions - exchange in insulators and semiconductors*, Solid State Phys. **14**, 99 (1963).
- [Ashcroft i Mermin 76] N. W. Ashcroft i N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Thomas Learning Inc. (1976).
- [Attfield 89] J. P. Attfield, *Exchange striction and exchange constants in Bi_2CuO_4* , J. Phys.: Condens. Matter **1**, 7045 (1989).
- [Baran i sur. 99] M. Baran, Y. P. Gaidukov, N. P. Danilova, A. V. Inushkin, A. Jedrzejczak, Y. A. Koksharov, V. N. Nikiforov, A. Revcolevschi, R. Szymczak, i H. Szymczak, *Low temperature magnetic ordering in Bi_2CuO_4* , J. Magn. Magn. Matter. **196-197**, 532 (1999).
- [Bednorz i Müller 86] J. Bednorz i K. Müller, *Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Z. Phys. B **64**, 289 (1986).
- [Blundell 07] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press (2007).
- [Bogdanov i sur. 07] A. N. Bogdanov, A. V. Zhuravlev, i U. K. Rößler, *Spin-flop transition in uniaxial antiferromagnets: Magnetic phases, reorientation effects and multidomain states*, Phys. Rev. B **75**, 094425 (2007).
- [Bonner i Fisher 64] J. C. Bonner i M. E. Fisher, *Linear Magnetic Chains With Anisotropic Coupling*, Phys. Rev. **135**, A640 (1964).
- [Braden i sur. 96] M. Braden, G. Wilkendorf, J. Lorenzana, M. Äin, G. J. M. M. Behruzi, G. Heger, G. Dhalenne, i A. Revcolevschi, *Structural analysis of CuGeO_3 : Relation between nuclear structure and magnetic interaction*, Phys. Rev. B **54**, 1105 (1996).

- [Bulaevskii 69] L. N. Bulaevskii, *Magnetic susceptibility of a chain of spins with antiferromagnetic interaction*, Sov. Phys. Solid State **11**, 921 (1969).
- [Bulaevskii i sur. 72] L. N. Bulaevskii, A. V. Zvarykina, Y. S. Karimov, R. B. Lyubovskii, i I. F. Schegolev, *Magnetic Properties of Linear Conducting Chains*, Sov. Phys. JETP **62**, 725 (1972).
- [Caimi i sur. 06] G. Caimi, L. Degiorgi, H. Berger, i L. Forró, *Optical evidence for a magnetically driven structural transition in the spin web Cu_3TeO_6* , Europhys. Lett. **75**, 496 (2006).
- [Carlin i van Duyneveldt 77] R. L. Carlin i A. J. van Duyneveldt, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*, Springer-Verlag (1977).
- [Castilla i sur. 95] G. Castilla, S. Chakravarty, i V. J. Emery, *Quantum Magnetism of CuGeO_3* , Phys. Rev. Lett. **75**, 1823 (1995).
- [Choi i sur. 08] K. Y. Choi, P. Lemmens, E. S. Choi, i H. Berger, *Lattice anomalies and magnetic excitations of the spin web compound Cu_3TeO_6* , J. Phys.: Cond. Matter **20**, 505214 (2008).
- [Choi i sur. 09] K.-Y. Choi, H. Nojiri, N. S. Dalal, H. Berger, W. Brenig, i P. Lemmens, *Anomalous frequency and intensity scaling of collective and local modes in a coupled-spin tetrahedral system $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$* , Phys. Rev. B **79**, 024416 (2009).
- [Crowe i sur. 06] S. J. Crowe, M. R. Lees, D. M. K. Paul, R. I. Bewley, J. Taylor, G. McIntyre, O. Zaharko, i H. Berger, *Effect of externally applied pressure on the magnetic behavior of $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_2$* , Phys. Rev. B **73**, 144410 (2006).
- [Demishev i sur. 05] S. Demishev, A. Semeno, N. Sluchanko, N. Samarin, A. Pronin, V. Glushkov, H. Ohta, S. Okubo, M. Kimata, K. Koyama, M. Motokawa, i A. Kuznetsov, *Disorder-driven quantum critical behaviour in CuGeO_3 doped with magnetic impurity*, Physica B **359-361**, 1315 (2005).
- [Eremin i Rakitin 82] M. V. Eremin i Y. V. Rakitin, *Interference of superexchange interactions*, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, L259 (1982).
- [Eremina i sur. 93] R. M. Eremina, M. V. Eremin, V. N. Glazkov, H.-A. Krug von Nidda, i A. Loidl, *Anisotropic exchange interactions in CuGeO_3 probed by electron spin resonance spectroscopy*, Phys. Rev. B **68**, 014417 (1993).
- [Fabricius i sur. 98] K. Fabricius, A. Klümper, U. Löw, B. Büchner, T. Lorenz, G. Dhalenne, i A. Revcolevschi, *Reexamination of the microscopic couplings of the quasi-one-dimensional antiferromagnet CuGeO_3* , Phys. Rev. B **57**, 1102 (1998).
- [Falck i sur. 78] L. Falck, O. Lindqvist, i J. Moret, *Tricopper(II) Tellurate(VI)*, Acta Cryst. B **34**, 896 (1978).

- [Figgis i Hitchman 00] B. N. Figgis i M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH (2000).
- [Fukuyama i sur. 96] H. Fukuyama, T. Tanimoto, i M. Saito, *Antiferromagnetic Long Range Order in Disordered Spin-Peierls Systems*, J. Phys. Soc. Jpn **65**, 1182 (1996).
- [García-Muñoz i sur. 90] J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, F. Sapiña, M. J. Sanchez, R. Ibáñez, i D. Beltrán-Porter, *Crystal and magnetic structures of Bi_2CuO_4* , J. Phys: Condens. Matter **2**, 2205 (1990).
- [Geertsma i Khomskii 96] W. Geertsma i D. Khomskii, *Influence of side groups on 90° superexchange: A modification of the Goodenough-Kanamori-Anderson rules*, Phys. Rev. B **54**, 3011 (1996).
- [Gibson i sur. 04] B. J. Gibson, R. K. Kremer, A. V. Prokofiev, W. Assmus, i B. Ouladdiaf, *Elastic neutron diffraction study of long-range antiferro-magnetic order in the $S = 1/2$ quantum chain system CuSb_2O_6* , J. Magn. Magn. Materials **272-276**, 927 (2004).
- [Giere i sur. 97] E.-O. Giere, A. Brahim, H. J. Deiseroth, i D. Reinen, *The Geometry and Electronic Structure of the Cu^{2+} Polyhedra in Trirutile-Type Compounds $\text{Zn}(\text{Mg})_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_2\text{O}_6$ and the Dimorphism of CuSb_2O_6 : A Solid State and EPR Study*, J. Solid State Chem. **131**, 236 (1997).
- [Gippius i sur. 98] A. A. Gippius, A. N. Vasil'ev, G. A. Petrakovskii, A. V. Zalessky, W. Hoffmann, K. Lüders, G. Dhalenne, i A. Revcolevschi, *Observation of $^{63,65}\text{Cu}$ and ^{209}Bi nuclear resonance in antiferromagnetic Bi_2CuO_4* , J. Magn. Magn. Matter. **184**, 358 (1998).
- [Glazkov i sur. 02] V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, K. Uchinokura, i T. Masuda, *Separation of the magnetic phases at the Néel point in the diluted spin-Peierls magnet CuGeO_3* , Phys. Rev. B **65**, 144427 (2002).
- [Glazkov i sur. 05] V. N. Glazkov, A. I. Smirnov, H.-A. K. von Nidda, A. Loidl, K. Uchinokura, i T. Masuda, *Field-Controlled Phase Separation at the Impurity-Induced Magnetic Ordering in the Spin-Peierls Magnet CuGeO_3* , Phys. Rev. Lett. **94**, 057205 (2005).
- [Goodenough 55] J. B. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M(II)}]\text{MnO}_3$* , Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [Grenier i sur. 02] B. Grenier, P. Monod, M. Hagiwara, M. Matsuda, K. Katsumata, S. Clément, J.-P. Renard, A. L. Barra, G. Dhalenne, i A. Revcolevschi, *Electron spin resonance of Ni-doped CuGeO_3 in the paramagnetic, spin-Peierls and antiferromagnetic states: Comparison with nonmagnetic impurities*, Phys. Rev. B **65**, 094425 (2002).
- [Grenier i sur. 98a] B. Grenier, J.-P. Renard, P. Veillet, C. Paulsen, R. Calemczuk, G. Dhalenne, i A. Revcolevschi, *Magnetic susceptibility and phase diagram of $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ single crystals*, Phys. Rev. B **57**, 3444 (1998a).

- [Grenier i sur. 98b] B. Grenier, J.-P. Renard, P. Veillet, C. Paulsen, G. Dhalenne, i A. Revcolevschi, *Scaling in dimer breaking by impurities in CuGeO₃: A comparative study of Zn-, Mg-, Ni-, and Si-doped single crystals*, Phys. Rev. B **58**, 8202 (1998b).
- [Gros i sur. 03] C. Gros, P. Lemmens, M. Vojta, R. Valenti, K.-Y. Choi, H. Kageyama, Z. Hiroi, N. V. Mushnikov, T. Goto, M. Johnsson, i P. Millet, *Longitudinal magnon in the tetrahedral spin system Cu₂Te₂O₅Br₂*, Phys. Rev. B **67**, 174405 (2003).
- [Gukasov i Brown 02] A. Gukasov i P. J. Brown, *Determination of atomic site susceptibility tensors from polarized neutron diffraction data*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 8831 (2002).
- [Hase i sur. 93a] M. Hase, I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, i H. Obara, *Effects of Substitution of Zn for Cu in the Spin-Peierls Cuprate, CuGeO₃: The Suppression of the Spin-Peierls Transition and the Occurance of New Spin-Glass State*, Phys. Rev. Lett. **71**, 4095 (1993a).
- [Hase i sur. 93b] M. Hase, I. Terasaki, i K. Uchinokura, *Observation of the Spin-Peierls Transition in Linear Cu²⁺ (Spin-1/2)Chains in an Inorganic Compound CuGeO₃*, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993b).
- [Hase i sur. 96] M. Hase, K. Uchinokura, R. J. Birgeneau, K. Hirota, i G. Shirane, *Neutron-Scattering Study of Magnetism in Single-Crystal Cu_{1-x}Zn_xGeO₃*, J. Phys. Soc. Jpn **65**, 1392 (1996).
- [Heinrich i sur. 03] M. Heinrich, H.-A. Krug von Nidda, A. Krimmel, A. Loidl, R. Eremina, A. D. Ineev, B. I. Kochelaev, A. V. Prokofiev, i W. Aßmus, *Structural and magnetic properties of CuSb₂O₆ probed by ESR*, Phys. Rev. B **67**, 224418 (2003).
- [Herak i sur. 05] M. Herak, H. Berger, M. Prester, M. Miljak, I. Živković, O. Milat, D. Drobac, S. Popović, i O. Zaharko, *Novel spin lattice in Cu₃TeO₆: an antiferromagnetic order and domain dynamics*, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 7667 (2005).
- [Herak i sur. 09] M. Herak, M. Miljak, G. Dhalenne, i A. Revcolevschi (2009), *Easy plane anisotropy in Bi₂CuO₄*, rad u pripremi.
- [Hirota i sur. 94] K. Hirota, D. E. Cox, J. E. Lorenzo, G. Shirane, J. M. T. M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya, i I. Tanaka, *Dimerization of CuGeO₃ in the Spin-Peierls State*, Phys. Rev. Lett. **73**, 736 (1994).
- [Hostachy i Coing-Boyat 68] A. Hostachy i J. Coing-Boyat, *Structure cristalline de Cu₃TeO₆*, C. R. Acad. Sc. Paris Ser. B **267**, 1435 (1968).
- [Imry i sur. 75] Y. Imry, P. Pincus, i D. Scalapino, *Phase transitions in quasi - one - dimensional magnetic structures: Quantum effects*, Phys. Rev. B **12**, 1978 (1975).
- [Irkhin i Katanin 00] V. Y. Irkhin i A. A. Katanin, *Calculation of Néel temperature for S = 1/2 Heisenberg quasi-one-dimensional antiferromagnets*, Phys. Rev. B **61**, 6757 (2000).

- [Itoh i sur. 96] M. Itoh, M. Sugahara, T. Yamauchi, i Y. Ueda, *Knight shift, electric-field gradient, and electronic state in the spin-Peierls compound CuGeO₃: ^{63,65}Cu NMR in a single crystal*, Phys. Rev. B **53**, 11606 (1996).
- [Jagličić i sur. 06] Z. Jagličić, S. E. Shawish, A. Jeromen, A. Bilušić, A. Smontara, Z. Trontelj, J. Bonča, J. Dolinšek, i H. Berger, *Magnetic ordering and ergodicity of the spin system in the Cu₂Te₂O₅X₂ family of quantum magnets*, Phys. Rev. B **73**, 214408 (2006).
- [Janson i sur. 07] O. Janson, R. O. Kuzian, S.-L. Drechsler, i H. Rosner, *Electronic structure and magnetic properties of the spin-1/2 Heisenberg magnet Bi₂CuO₄*, Phys. Rev. B **76**, 115119 (2007).
- [Jensen 09] J. Jensen, *Interacting spin-(1/2) tetrahedral system Cu₂Te₂O₅X₂ (X=Cl,Br): A mean-field and random phase approximation analysis*, Phys. Rev. B **79**, 014406 (2009).
- [Jensen i sur. 03] J. Jensen, P. Lemmens, i C. Gros, *Magnetic Raman scattering of the ordered tetrahedral spin-1/2 clusters in Cu₂Te₂O₅(Br_{1-x}Cl_x)₂ compounds*, Europhys. Lett. **64**, 689 (2003).
- [Johnsson i sur. 00] M. Johnsson, K. W. Törnroos, F. Mila, i P. Millet, *Tetrahedral Clusters of Copper(II): Crystal Structures and Magnetic Properties of Cu₂Te₂O₅X₂ (X = Cl, Br)*, Chem. Matter. **12**, 2853 (2000).
- [Johnston i sur. 00] D. C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula, i P. C. Canfield, *Thermodynamics of spin S=1/2 antiferromagnetic uniform and alternating - exchange Heisenberg chains*, Phys. Rev. B **61**, 9558 (2000).
- [Kahn 93] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH (1993).
- [Kanamori 59] J. Kanamori, *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 (1959).
- [Kasinathan i sur. 08] D. Kasinathan, K. Koepernik, i H. Rosner, *Quasi-One-Dimensional Magnetism Driven by Unusual Orbital Ordering in CuSb₂O₆*, Phys. Rev. Lett. **100**, 237202 (2008).
- [Kato i sur. 02] M. Kato, K. Kajimoto, K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Nishi, i K. Kakurai, *Magnetic Structure of CuSb₂O₆*, J. Phys. Soc. Jpn **71**, Suppl.187 (2002).
- [Kettle 95] S. F. A. Kettle, *Symmetry and Structure: Readable Group Theory for Chemists*, Wiley (1995).
- [Konstantinović i sur. 96] M. J. Konstantinović, Z. Konstantinović, i Z. V. Popović, *Two - magnon light scattering in Bi₂CuO₄*, Phys. Rev. B **54**, 68 (1996).
- [Koo i Whangbo 01] H.-J. Koo i M.-H. Whangbo, *Examination of the Anisotropic Spin Exchange Interactions of CuM₂O₆ (M = Sb, V, Nb) by Spin Dimer Analysis*, J. Solid State Chem. **156**, 110 (2001).

- [Kurosawa i sur. 80] K. Kurosawa, M. Miura, i S. Saito, *Magnetic torque measurements on NiO (111) platelets*, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13**, 1521 (1980).
- [Lemmens i sur. 01] P. Lemmens, K.-Y. Choi, E. E. Kaul, C. Geibel, K. Becker, W. Brenig, R. Valenti, C. Gros, M. Johnsson, P. Millet, i F. Mila, *Evidence for an Unconventional Magnetic Instability in the Spin-Tetrahedra System $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$* , Phys. Rev. Lett. **87**, 227201 (2001).
- [Lorenzo i sur. 99] J. E. Lorenzo, L. P. Regnault, J-P-Boucher, B. Hennion, G. Dhalenne, i A. Revcolevschi, *Anisotropy of the spin interactions in the spin-Peierls compound CuGeO_3 : A new magnetic excitation branch*, Europhys. Lett. **45**, 619 (1999).
- [Manabe i sur. 98] K. Manabe, H. Ishimoto, N. Koide, Y. Sasago, i K. Uchinokura, *Antiferromagnetic long-range order in $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$* , Phys. Rev. B **58**, R575 (1998).
- [Masuda i sur. 98] T. Masuda, A. Fujioka, Y. Uchiyama, I. Tsukada, i K. Uchinokura, *Phase Transition between Dimerized-Antiferromagnetic and Uniform-Antiferromagnetic Phases in the Impurity-Doped Spin Peierls Cuprate CuGeO_3* , Phys. Rev. Lett. **80**, 4566 (1998).
- [Masuda i sur. 00] T. Masuda, I. Tsukada, K. Uchinokura, Y. J. Wang, V. Kiryukhin, i R. J. Birgeneau, *First-order phase transition between dimerized-antiferromagnetic and uniform-antiferromagnetic phases in $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{GeO}_3$* , Phys. Rev. B **61**, 4103 (2000).
- [Mermin i Wagner 66] N. D. Mermin i H. Wagner, *Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models*, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [Miljak i Cooper 75] M. Miljak i J. R. Cooper, *A Faraday Magnetometer for the Measurement of Small Liquid-Quenched Alloy Samples*, Fizika **7**, 49 (1975).
- [Miljak i sur. 05] M. Miljak, M. Herak, A. Revcolevschi, i G. Dhalenne, *Anisotropic spin-Peierls state in the inorganic compound CuGeO_3* , Europhys. Lett- **70**, 369 (2005).
- [Miljak i sur. 80a] M. Miljak, B. Korin, J. Cooper, K. Holczer, i A. Jánossy, *Low temperature magnetic susceptibility of quasi one-dimensional conductors*, J. Phys. France **41**, 639 (1980a).
- [Miljak i sur. 80b] M. Miljak, B. Korin, J. R. Cooper, K. Holczer, G. Grüner, i A. Jánossy, *Low temperature magnetic susceptibility of some quasi one-dimensional organic conductors*, J. Magn. Magn. Matter. **15-18**, 219 (1980b).
- [Moriya 60a] T. Moriya, *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*, Phys. Rev. **120**, 91 (1960a).
- [Moriya 60b] T. Moriya, *New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction*, Phys. Rev. Lett. **4**, 228 (1960b).
- [Moriya 63] T. Moriya (1963), *Magnetism* (ed. G. T Rado and H. Suhl), vol. 1, chapter 3, pages 85–125, Academic Press, New York.

- [Mostovoy i sur. 98] M. Mostovoy, D. Khomskii, i J. Knoester, *Phase diagram of disordered spin-Peierls systems*, Phys. Rev. B **58**, 8190 (1998).
- [Nakua i sur. 91] A. Nakua, H. Yun, J. N. Reimers, J. E. Greedan, i C. V. Stager, *Crystal Structure, Short Range and Long Range Magnetic Ordering in CuSb_2O_6* , J. Solid State Chem. **91**, 105 (1991).
- [Nakua i Greedan 95] A. M. Nakua i J. E. Greedan, *Confirmation of Long-Range Magnetic Order in CuSb_2O_6* , J. Solid State Chem. **118**, 199 (1995).
- [Néel 52] L. Néel, *Antiferromagnetism and Ferrimagnetism*, Proc. Phys. Soc., London, Section A **65**, 869 (1952).
- [Nishi i sur. 94] M. Nishi, O. Fujita, i J. Akimitsu, *Neutron scattering study on the spin-Peierls transition in quasi - one -dimensional magnet CuGeO_3* , Phys. Rev. B **50**, 6508 (1994).
- [Nojiri i sur. 97] H. Nojiri, T. Hamamoto, Z. J. Wang, S. Mitsudo, M. Motokawa, S. Kimura, H. Ohta, A. Ogiwara, O. Fujita, i J. Akimitsu, *Magnetic phase diagram and antiferromagnetic resonance in $\text{CuGe}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_3$* , J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1331 (1997).
- [Nye 57] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals - Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford Clarendon Press (1957).
- [O'Handley 00] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, inc. (2000).
- [Ohta i sur. 98] H. Ohta, Y. Ikeuchi, S. Kimura, S. Okubo, H. Nojiri, M. Motokawa, S. Hosoya, K. Yamada, i Y. Endoh, *High field AFMR measurement of Bi_2CuO_4* , Physica B **246-247**, 557 (1998).
- [Ohta i sur. 92] H. Ohta, K. Yoshida, T. Matsuya, T. Nanba, M. Motokawa, K. Yamada, Y. Endoh, i S. Hosoya, *EPR and AFMR of Bi_2CuO_4 in Submillimeter Wave Region*, J. Phys. Soc. Jpn **61**, 2921 (1992).
- [Okamoto i Nomura 92] K. Okamoto i K. Nomura, *Fluid-dimer critical point in $S = 1/2$ antiferromagnetic Heisenberg chain with next nearest neighbor interactions*, Phys. Lett. A **169**, 433 (1992).
- [Ong i sur. 90] E. W. Ong, G. H. Kwei, R. A. Robinson, B. L. Ramakrishna, i R. B. Von Dreele, *Long-range antiferromagnetic ordering in Bi_2CuO_4* , Phys. Rev. B **42**, 4255 (1990).
- [Oseroff i sur. 95] S. B. Oseroff, S.-W. Cheong, B. Aktas, M. F. Hundley, Z. Fisk, i L. W. Rupp, Jr., *Spin-Peierls State versus Néel State in Doped CuGeO_3* , Phys. Rev. Lett. **74**, 1450 (1995).
- [Pankrats i sur. 99] A. I. Pankrats, D. Y. Sobyenin, A. M. Vorotinov, i G. A. Petrakovski, *Antiferromagnetic resonance in Bi_2CuO_4 single crystals*, Solid State Comm. **109**, 263 (1999).

- [Petrakovskii i sur. 95] G. A. Petrakovskii, K. A. Sablina, A. I. Pankrats, V. M. Vorotinov, A. Furrer, B. Roessli, i P. Fischer, *Magnetic state and spin dynamics of Bi_2CuO_4* , J. Magn. Magn. Matter. **140-144**, 1991 (1995).
- [Petrakovskii i sur. 91] G. A. Petrakovskii, K. A. Sablina, A. M. Vorotinov, V. N. Vasiliev, A. I. Kruglik, A. D. Balaev, D. A. Velikanov, i N. I. Kiselev, *Magnetic, resonance, and electrical properties of single crystal and amorphous Bi_2CuO_4* , Solid State Comm. **79**, 317 (1991).
- [Pouget i sur. 94] J. P. Pouget, L. P. Regnault, M. Aïn, B. Hennion, J. P. Rennard, P. Veillet, G. Dhalenne, i A. Revcolevschi, *Structural Evidence for a Spin Peierls Ground State in the Quasi-One-Dimensional Compound CuGeO_3* , Phys. Rev. Lett. **72**, 4037 (1994).
- [Prester i sur. 04] M. Prester, A. Smontara, I. Živković, A. Bilušić, D. Drobac, H. Berger, i F. Bussy, *Ground-state order and spin-lattice coupling in tetrahedral spin systems $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}$ or Cl)*, Phys. Rev. B **69**, 180401(R) (2004).
- [Prša i sur. 09] K. Prša, H. M. Rønnow, O. Zaharko, N. B. Christensen, J. Jensen, J. Chang, S. Streule, M. Jiménez-Ruiz, H. Berger, M. Prester, i J. Mesot, *Anomalous Magnetic Excitations of Cooperative Tetrahedral Spin Clusters*, Phys. Rev. Lett. **102**, 177202 (2009).
- [Ramirez 01] A. P. Ramirez (2001), *Handbook of Magnetic Materials* (ed. K. H. J. Buschow)), vol. 13, chapter 4, pages 423–520, Amsterdam: Elsevier Science.
- [Renard i sur. 95] J.-P. Renard, K. L. Dang, P. Veillet, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, i L.-P. Regnault, *Competition between Spin-Peierls Phase and Three-Dimensional Antiferromagnetic Order in $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$* , Europhys. Lett. **30**, 475 (1995).
- [Revcolevschi i sur. 99] A. Revcolevschi, U. Ammerahl, i G. Dhalenne, *Crystal growth of pure and substituted low-dimensionality cuprates CuGeO_3 , La_2CuO_4 , SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 and $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ by the floating zone and travelling solvent zone methods*, J. Crystal Growth **198/199**, 593 (1999).
- [Riera i Dobry 95] J. Riera i A. Dobry, *Magnetic susceptibility in the spin-Peierls system CuGeO_3* , Phys. Rev. B **51**, 16098 (1995).
- [Rigol i Singh 07a] M. Rigol i R. R. P. Singh, *Kagome lattice antiferromagnets and Dzyaloshinsky - Moriya interactions*, Phys. Rev. B **76**, 184403 (2007a).
- [Rigol i Singh 07b] M. Rigol i R. R. P. Singh, *Magnetic susceptibility of the Kagome Antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$* , Phys. Rev. Lett. **98**, 207204 (2007b).
- [Roessli i sur. 97] B. Roessli, B. Fåk, M. T. Fernández-Díaz, K. Sablina, i G. Petrakovskii, *Polarization analysis of spin waves in Bi_2CuO_4* , Physica B **234-236**, 726 (1997).
- [Rohrer i Thomas 69] H. Rohrer i H. Thomas, *Phase Transitions in the Uniaxial Antiferromagnet*, J. Appl. Phys. **40**, 1025 (1969).

- [Sasago i sur. 96] Y. Sasago, N. Koide, K. Uchinokura, M. C. Martin, M. Hase, K. Hirota, i G. Shirane, *New phase diagram of Zn-doped CuGeO_3* , Phys. Rev. B **54**, R6835 (1996).
- [Schulz 96] H. J. Schulz, *Dynamics of Coupled Quantum Spin Chains*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2790 (1996).
- [Selwood 56] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York, 2nd edition (1956).
- [Shapira i Foner 70] Y. Shapira i S. Foner, *Magnetic Phase Diagram of MnF_2 from Ultrasonic and Differential Magnetization Measurements*, Phys. Rev. B **1**, 3083 (1970).
- [Shastry i Sutherland 81] B. S. Shastry i B. Sutherland, *Excitation Spectrum of a Dimerized Next-Neighbor Antiferromagnetic Chain*, Phys. Rev. Lett. **47**, 964 (1981).
- [Skomski 08] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*, Oxford University Press (2008).
- [Sreedhar i sur. 88] K. Sreedhar, P. Ganguly, i S. Ramasesha, *Investigations on Bi_2CuO_4 : a quasi - one - dimensional oxide system*, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 1129 (1988).
- [Tanaka i Motizuki 98] N. Tanaka i K. Motizuki, *Anisotropy of g-Factor and Magnetic Anisotropy Energy of Antiferromagnetic Cu-Compound Bi_2CuO_4* , J. Phys. Soc. Jpn **67**, 1755 (1998).
- [Tippie i Clark 81] L. C. Tippie i W. G. Clark, *Low-temperature magnetism of quinolinium (TCNQ)₂, a random-exchange Heisenberg antiferromagnetic chain. I, Static properties*, Phys. Rev. B **23**, 5846 (1981).
- [Todo i Shibasaki 08] S. Todo i A. Shibasaki, *Improved chain mean-field theory for quasi-one-dimensional quantum magnets*, Phys. Rev. B **75**, 224411 (2008).
- [Tornow i sur. 99] S. Tornow, O. Entin-Wohlman, i A. Aharony, *Anisotropic superexchange for nearest and next-nearest coppers in chain, ladder and lamellar cuprates*, Phys. Rev. B **60**, 10206 (1999).
- [Troć i sur. 90] R. Troć, J. Janicki, I. Filatow, P. Fisher, i A. Murasik, *Three - dimensional magnetic properties of Bi_2CuO_4* , J. Phys.: Condens. Matter **2**, 6989 (1990).
- [Uchida i sur. 67] E. Uchida, N. Fukuoka, H. Kondoh, T. Takeda, Y. Nakazumi, i T. Nagamiya, *Magnetic Anisotropy of Single Crystals of NiO and MnO* , J. Phys. Soc. Jpn **23**, 1197 (1967).
- [Valentí i sur. 03] R. Valentí, T. Saha-Dasgupta, C. Gros, i H. Rosner, *Halogen-mediated exchange in the coupled - tetrahedra quantum spin systems $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)*, Phys. Rev. B **67**, 245110 (2003).
- [Vleck 32] J. H. V. Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press (1932).

- [Völlenkle i sur. 67] H. Völlenkle, A. Wittmann, i H. Nowotny, *Crystal Structure of CuGeO₃*, Monatshefte für Chemie **98**, 1352 (1967).
- [Waldmann 07] O. Waldmann, *Field-induced level crossings in spin clusters: Thermodynamics and magnetoelastic instability*, Phys. Rev. B **75**, 174440 (2007).
- [Whangbo i sur. 03a] M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, i D. Dai, *Spin exchange interactions and magnetic structures of extended magnetic solids with localized spins: theoretical descriptions on formal, quantitative and qualitative levels*, J. Solid State Chem. **176**, 417 (2003a).
- [Whangbo i sur. 03b] M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, D. Dai, i D. Jung, *Interpretation of the Magnetic Structures of Cu₂Te₂O₅X₂ (X = Cl, Br) and Ca_{3.1}Cu_{0.9}RuO₆ on the Basis of Electronic Structure Considerations: Cases for Strong Super-Superexchange Interactions Involving Cu²⁺ Ions*, Inorg. Chem. **42**, 3898 (2003b).
- [Winkelmann i sur. 95] H. Winkelmann, E. Gamper, B. Büchner, M. Braden, A. Revcolevschi, i G. Dhalenne, *Giant anomalies of the thermal expansion at the spin-Peierls transition in CuGeO₃*, Phys. Rev. B **51**, 12884 (1995).
- [Yamada i sur. 91] K. Yamada, K. Takada, S. Hosoya, Y. Watanabe, Y. Endoh, N. Tomonaga, T. Suzuki, T. Ishigaki, T. Kamiyama, H. Asano, i F. Izumi, *Three - Dimensional Antiferromagnetic Order and Anisotropic Magnetic Properties in Bi₂CuO₄*, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2406 (1991).
- [Yamamoto i sur. 97] Y. Yamamoto, H. Ohta, M. Motokawa, O. Fujita, i J. Akimitsu, *The Observation of g-Shifts in Spin Peierls Material CuGeO₃ by SubmillimeterWave ESR*, J. Phys. Soc. Jpn **66**, 1115 (1997).
- [Yasuda i sur. 05] C. Yasuda, S. Todo, K. Hukushima, F. Alet, M. Keller, M. Troyer, i H. Takayama, *Néel Temperature of Quasi-Low-Dimensional Heisenberg Antiferromagnets*, Phys. Rev. Lett. **94**, 217201 (2005).
- [Yildirim i sur. 95] T. Yildirim, A. B. Harris, A. Aharony, i O. Entin-Wohlman, *Anisotropic spin Hamiltonians due to spin-orbit and Coulomb exchange interactions*, Phys. Rev. B **52**, 10239 (1995).
- [Yildirim i sur. 94a] T. Yildirim, A. B. Harris, O. Entin-Wohlman, i A. Aharony, *Spin Structures of tetragonal Lamellar Copper Oxides*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3710 (1994a).
- [Yildirim i sur. 94b] T. Yildirim, A. B. Harris, O. Entin-Wohlman, i A. Aharony, *Symmetry, Spin-Orbit Interactions, and Spin Anisotropies*, Phys. Rev. Lett. **73**, 2919 (1994b).
- [Yushankhai i Hayn 99] V. Y. Yushankhai i R. Hayn, *Anisotropic superexchange of a 90° Cu-O-Cu bond*, Europhysics Letters **47**, 116 (1999).
- [Zaharko i sur. 04] O. Zaharko, A. Daoud-Aladine, S. Streule, J. Mesot, P.-J. Brown, i H. Berger, *Incommensurate Magnetic Ordering in Cu₂Te₂O₅X₂ (X = Cl, Br) Studied by Neutron Diffraction*, Phys. Rev. B **93**, 217206 (2004).

- [Zaharko i sur. 06] O. Zaharko, H. Rønnow, J. Mesot, S. J. Crowe, D. M. Paul, P. J. Brown, A. Daoud-Aladine, A. Meents, A. Wagner, M. Prester, i H. Berger, *Incommensurate magnetic ordering in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) studied by single crystal neutron diffraction*, Phys. Rev. B **73**, 064422 (2006).
- [Zaharko i sur. 05] O. Zaharko, H. M. Rønnow, A. Daoud-Aladine, S. Streule, F. Junanyi, J. Mesot, H. Berger, i P. J. Brown, *Incommensurate magnetism in the coupled spin tetrahedra system $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$* , Fiz. Nizk. Temp. **31**, 1068 (2005).

Životopis

Mirta Herak rođena je 04. prosinca 1976. godine u Vinkovcima, Hrvatska.

Obrazovanje:

Osnovna škola: Vinkovci (1983.-1991.)

Srednja škola: Prirodoslovno - matematička gimnazija

Koprivnica (1991.-1992.) i Vinkovci (1992.-1995.)

Dodiplomski studij: Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb (1995.-2001.)

Fizički odsjek, smjer dipl. ing. fizike

Diplomski rad: *Ispitivanje transportnih svojstava $RuSr_2GdCuO_2$,*

3. prosinac 2001., voditelj dr. sc. Ana Smontara

Poslijediplomski studij: Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb (2002.-2009.)

Fizički odsjek, smjer Fizika čvrstog stanja

Radno iskustvo:

Od 14. 01. 2002. zaposlena kao znanstveni novak na Institutu za fiziku, Bijenička 46, Zagreb

Voditelj:

dr. sc. Ana Smontara od siječnja 2002. do svibnja 2003.,

dr. sc. Marko Miljak od svibnja 2003. - 2009.

Trenutno zaposlena u zvanju asistenta u Laboratoriju za statička magnetska mjerenja na Institutu za fiziku na projektu:

Defekti i interakcije izmjene u niskodimenzionalnim ($D < 3$) magnetskim sistemima
(voditelji dr. sc. Marko Miljak/dr. sc. Đuro Drobac)

Popis radova

Znanstveni radovi u CC časopisima

1. Ana Akrap, Vladan Stojanović, Mirta Herak, Marko Miljak, Neven Barišić, Helmuth Berger i László Forró, *Transport and magnetic properties of BaVSe₃*, Physical Review B **78**, 235111 (2008).
2. Marko Miljak, Mirta Herak, Ognjen Milat, Nenad Tomašić i Helmuth Berger, *The magnetic state of the low dimensional CuTe₂O₅ compound below 20 K*, Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 505210 (2008).
3. Mirta Herak, Marko Miljak, Ana Akrap, László Forró i Helmuth Berger, *Magnetic Anisotropy of Paramagnetic and Ferromagnetically Ordered State of Single Crystal BaVSe₃*, Journal of the Physical Society of Japan **77**, 093701 (2008).
4. Marko Miljak, Richard Becker, Mirta Herak, Mladen Prester, Ognjen Milat, Mats Johnsson i Helmuth Berger, *A new modification of nickel selenite NiSeO₃ - crystal structure and magnetic properties*, Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 196203 (2007).
5. Richard Becker, Mats Johnsson, Helmuth Berger, Mladen Prester, Ivica Živković, Djuro Drobac, Marko Miljak i Mirta Herak, *Crystal Structure and magnetic properties of Co₇(TeO₃)₄Br₆ - a new cobalt tellurite bromide*, Solid State Sciences **8**, 836 (2006).
6. Richard Becker, Helmuth Berger, Mats Johnsson, Mladen Prester, Željko Marohnić, Marko Miljak i Mirta Herak, *Crystal structure and magnetic properties of Co₂TeO₃Cl₂ and Co₂TeO₃Br₂*, Journal of Solid State Chemistry **179**, 836 (2006).
7. Mirta Herak, Helmuth Berger, Mladen Prester, Marko Miljak, Ivica Živković, Ognjen Milat, Đuro Drobac, Stanko Popović i Oksana Zaharko, *Novel spin lattice in Cu₃TeO₆: an antiferromagnetic order and domain dynamics*, Journal of Physics: Condensed Matter **17**, 7667 (2005).
8. Marko Miljak, Mirta Herak, Alexandre Revcolevschi i Guy Dhalenne, *Anisotropic spin-Peierls state in the inorganic compound CuGeO₃*, Europhysics Letters **70**, 369 (2005).

Sažetci u zbornicima skupova

1. Ante Bilušić, Mirta Herak i Ana Smontara, *Transport topline u novim kvazikristalnim materijalima* Zbornik Povzetkov, Irmančnik Belić, Lidija (ur.). Ljubljana : Društvo za vakuumsko tehniku Slovenije, 13-14, (2003).

2. Mirta Herak, Ante Bilušić, Đuro Drobac, Helmuth Berger i Ana Smontara, *Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of Polycrystalline $RuSr_2GdCu_2O_8$ Material*, Book of Abstracts, NATO Advance Research Workshop on Concepts in Electron Correlation and 2nd Hvar Workshop on Strongly Correlated Electrons, Veljko Zlatić (ur.), Hvar, Institut za fiziku, 48, (2002), (poster).
3. Mirta Herak, Ante Bilušić, Đuro Drobac, Ana Smontara i Helmuth Berger, *Transport Properties of High-Tc Ruthenocuprate $RuSr_2GdCu_2O_8$* , Europhysics conference abstracts, Battistig, G., Hajdu, Cs., Nagy, D. L., Szilagy, E. (ur.), Budimpešta : European Physical Society, 135-135, (2002), (poster).
4. Mirta Herak, Ante Bilušić, Đuro Drobac, Helmuth Berger, László Forró i Ana Smontara, *Ispitivanje transportnih svojstava $RuSr_2GdCu_2O_8$* , Knjiga sažetaka, Treći znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, Jakšić, Milko, Kokanović, Ivan, Milošević, Slobodan (ur.), Zagreb, Hrvatsko fizikalno društvo, 65,(2001),(predavanje).
5. Ana Smontara, Mirta Herak, Ante Bilušić i Helmuth Berger, *Heat and charge conduction in $RuSr_2GdCu_2O_8$* , Abstract of 26th International Thermal conductivity Conference and 14th International Thermal Expansion Symposium, Cambridge (2001).

Radovi u postupku objavljivanja

1. M. Herak, M. Miljak, G. Dhalenne and A. Revcolevschi, *Easy plane anisotropy in Bi_2CuO_4* , rad poslan u *Journal of Physics: Condensed Matter*.