

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Jure Dragović

MAGNETSKO PONAŠANJE SPINSKOG STAKLA
 CrNbO_4

Zagreb, 2015

Ovaj rad je izrađen na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava, pod vodstvom doc. dr. sc. Damira Pajića te je predan na dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015.

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

ZFC - Zero Field Cooled (ohlađeno bez polja)

FC - Field Cooled (ohlađeno u polju)

ME - Memory Effect (učinak pamćenja)

TRM - Thermoremanent Magnetization (termoremanentna magnetizacija)

RKKY - Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida

DM - Dzyaloshinskii-Moriya

MPMS - Magnetic Properties Measurement System

SQUID - Superconducting Quantum Interference Device

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Magnetska svojstva tvari	1
1.1.1	Atomsko podrijetlo magnetizma	1
1.1.2	Dijamagnetizam	2
1.1.3	Paramagnetizam	3
1.1.4	Spontana magnetska uređenja	4
1.2	Spinska stakla	5
1.3	Magnetsko međudjelovanje	6
1.3.1	Direktna izmjena	6
1.3.2	RKKY međudjelovanje	6
1.3.3	Superizmjena	7
1.3.4	Dipolno međudjelovanje	7
1.3.5	Magnetska anizotropija	8
1.4	Proces zamrzavanja	9
1.5	Neergodičnost	9
1.5.1	Učinak pamćenja	10
2	Ispitivani uzorak, eksperimentalni postav i mjerenje	12
2.1	CrNbO_4	12
2.2	Eksperimentalni postav	13
2.2.1	Supravodljivi kvantni interferometar	14
2.3	Mjerenje	16
2.3.1	Ovisnost magnetizacije o temperaturi	17
2.3.2	Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju	18
3	Rezultati i rasprava	19
3.1	ZFC i FC magnetizacija	19
3.2	Susceptibilnost paramagnetskog stanja	20
3.3	Magnetske histereze	22
3.4	Magnetska relaksacija	23
3.5	Učinak pamćenja	26
4	Zaključak	28
5	Zahvala	29
6	Sažetak	33
7	Summary	34

1 Uvod

1.1 Magnetska svojstva tvari

1.1.1 Atomsko podrijetlo magnetizma

Da bi se shvatilo atomsko podrijetlo magnetizma može se promatrati atom vodika koji se sastoji od jednog elektrona i jednog protona.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Kao rješenje se dobiva kvantizirana valna funkcija koja ovisi o tri kvantna broja: glavnom n , orbitalnom l i magnetskom m_l .

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \Phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\Theta, \Phi) \quad (1.2)$$

Zbog sferne simetrije Coulombovog potencijala valnu funkciju Ψ je moguće separirati na produkt radialne funkcije R , koja ovisi samo o radijusu r i funkcije kuta Y , koja ovisi o kutovima Θ i Φ .

Glavni kvantni broj n određuje energijski nivo elektrona i najniža vrijednosti mu je $n = 1$. Orbitalni kvantni broj l određuje orbitalnu kutnu količinu gibanja $|L|$.

$$|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (1.3)$$

Magnetski dipolni moment elektrona u stanju l je također kvantiziran i iznosi:

$$m = \mu_B\sqrt{l(l+1)} \quad (1.4)$$

gdje je $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ Bohrov magneton. Međutim, postoje još dva kvantna broja koja se ne dobivaju iz Schrödingerove jednačbe. Ona ne uzima u obzir relativističke efekte tako da je za njihovo dobivanje potrebno promatrati Diracovu jednačbu. Prvi od tih kvantnih brojeva je spinski kvantni broj s , a drugi kvantni broj je m_s , koji je spinski analogon magnetskom kvantnom broju m_l . Iznos spinskog magnetskog dipolnog momenta je:

$$m = g_e\mu_B\sqrt{s(s+1)} \quad (1.5)$$

gdje se g_e naziva g-faktorom elektrona i iznosi 2.002319. Ukupni doprinos momentu kutne količine gibanja je:

$$m = g_j\mu_B\sqrt{j(j+1)} \quad (1.6)$$

gdje je $j = l + s$, a g_j Landeov g-faktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (1.7)$$

Primjeni li se vanjsko magnetsko polje H na neki materijal, ukupno magnetsko polje u materijalu je B . Veza između te dvije veličine glasi:

$$B = H + 4\pi M \quad (1.8)$$

gdje je M magnetizacija i definirana je kao magnetski dipolni moment po jedinici volumena.

Svojstva materijala nisu definirana samo iznosom i smjerom magnetizacije i ukupnog magnetskog polja, već i načinom na koji se te veličine mijenjaju sa primijenjenim vanjskim magnetskim poljem. Magnetska susceptibilnost je definirana kao:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \left[\frac{emu}{cm^3 Oe} \right]. \quad (1.9)$$

Ukoliko je ovisnost magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju linearna tada se može jednostavnije pisati:

$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (1.10)$$

Omjer ukupnog magnetskog polja i primijenjenog magnetskog polja govori o tome koliko je materijal permeabilan na vanjsko magnetsko polje, te se stoga i zove magnetska permeabilnost.

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (1.11)$$

Veza između magnetske permeabilnosti i susceptibilnosti je:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi. \quad (1.12)$$

Materijali za koje vrijedi da je $\chi < 0$ nazivaju se dijamagnetskim, a za one za koje vrijedi da je $\chi > 0$ paramagnetskim. Međutim, postoje materijali koji se uređuju, ispod neke temperature prijelaza, bez prisustva polja. Takva magnetska uređenja su: feromagnetsko, ferimagnetsko i antiferomagnetsko uređenje.

1.1.2 Dijamagnetizam

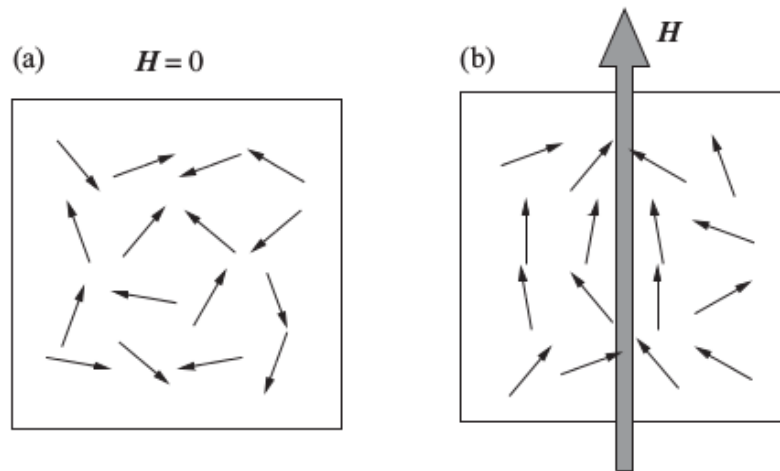
Dijamagnetski doprinos magnetskom dipolnom momentu je posljedica promjene u orbitalnom gibanju elektrona zbog vanjskog magnetskog polja. Pojavljuje se u svim materijalima, ali je zbog svog slabog utjecaja, najčešće, zasjenjen nekim drugim međudjelovanjima. Dijamagnetski doprinos se može intuitivno shvatiti kao generiranje dodatnih struja, po Lentzovu pravilu, koje žele poništiti to polje. Iznos dijamagnetske susceptibilnosti je dan izrazom:

$$\chi = -\frac{N\mu_0 Z e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle_{srednje} \quad (1.13)$$

gdje je N broj atoma po jedinici volumena, Z broj elektrona, $\langle r^2 \rangle_{srednje}$ srednji kvadratni radijus. Dijamagnetska susceptibilnost je uvijek negativna i ne postoji eksplicitna ovisnost o temperaturi, ali postoji mala temperaturna ovisnost u članu $\langle r^2 \rangle_{srednje}$ koja se najčešće zanemaruje. Iznos dijamagnetske susceptibilnosti je često zanemariv i iznosi $\sim 10^{-6}$ (CGS sustav).

1.1.3 Paramagnetizam

Paramagnetizam je efekt koji se javlja kod materijala koji imaju neto magnetski moment različit od nule. U takvom materijalu su magnetski momenti jako slabo međusobno vezani što omogućuje toplinskoj energiji da ih usmjeri u svim proizvoljnim smjerovima kao što je prikazano na slici 1.1(a). Ukoliko se primjeni magnetsko polje doći će do usmjeravanja magnetskih momenata u smjeru polja, a broj tih momenata će ovisiti o jakosti polja (slika 1.1(b)). Susceptibilnost kod paramagneta je



Slika 1.1: Shematski prikaz usmjeravanja magnetskih momenata kod paramagnetskih materijala: (a) ne postoji preferirani smjer bez prisustva magnetskog polja, (b) odgovor magnetskih momenata kad se uključi magnetsko polje srednje jakosti.

pozitivna i iznosi 10^{-3} - 10^{-5} (CGS sustav). Za razliku od dijamagnetske susceptibilnosti gdje ne postoji ovisnost o temperaturi ili je vrlo mala, kod nekih paramagneta će ta ovisnost biti značajna i ona je opisana Langevinovom teorijom. Koristi se Boltzmannova statistika da bi se izračunala vjerojatnost da će se magnetski moment nalaziti na kutu Θ s obzirom na magnetsko polje. Svaki magnetski dipol pridonosi magnetizaciji, koja je paralelna sa magnetskim poljem, sa članom $m \cos \Theta$. Pretpostavi li se da se magnetski momenti mogu orijentirati u svim smjerovima jednako za magnetizaciju se dobiva:

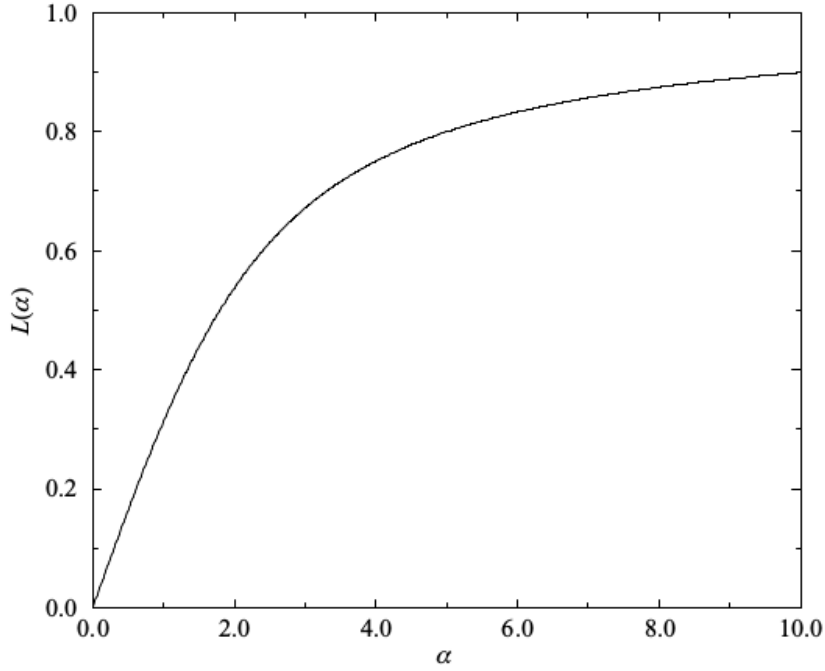
$$M = Nm \left[\coth \left(\frac{mH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{mH} \right] = NmL(\alpha) \quad (1.14)$$

gdje je $\alpha = mH/k_B T$, a $L(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha$ Langevinova funkcija. Izgled Langevinove funkcije je prikazan na slici 1.2. Za malu vrijednost α Langevinova funkcija se može razviti u Taylorov red:

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots \quad (1.15)$$

Zadrži li se samo prvi član tada se za magnetsku susceptibilnost dobiva:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (1.16)$$



Slika 1.2: Langevineova funkcija, $L(\alpha)$.

gdje je $C = Nm^2/3k_B$ Curieva konstanta. Izraz (1.16) se još naziva i Curievim zakonom. Izraz (1.14) je izveden u klasičnom slučaju, kad magnetski dipolni moment može zauzeti sve moguće orijentacije u prostoru. Međutim, magnetski dipolni moment je kvantiziran i može zauzimati samo određene orijentacije. Ukupna magnetizacija tada glasi:

$$M = NgJ\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right] = NgJ\mu_B B_J(\alpha) \quad (1.17)$$

gdje je B_J Brillouinova funkcija. Razvijajući Brillouinovu funkciju u red i zadržavajući se na prvom članu dobiva se:

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (1.18)$$

Langevinova teorija paramagnetizma pretpostavlja da su elektroni lokalizirani na atomu međutim, to nije slučaj kod prijelaznih metala. Kod njih su elektroni delokalizirani i susceptibilnost ne ovisi o temperaturi. Takva vrsta paramagnetizma se naziva Paulijev paramagnetizam i doprinos susceptibilnosti je dan izrazom

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 (N/V)}{E_F} \quad (1.19)$$

gdje je E_F Fermijeva energija.

1.1.4 Spontana magnetska uređenja

Neki materijali pokazuju spontano magnetsko uređenje ispod određene temperature prijelaza. Ukoliko je riječ o feromagnetskom uređenju, magnetska susceptibilnost

slijedi Curie-Weissov zakon:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1.20)$$

gdje Θ ovisi o elektronskim međudjelovanjima. Ukoliko je riječ o antiferomagnetskom uređenju tada magnetska susceptibilnost slijedi Curie-Weissov zakon sa negativnom vrijednosti Θ . Temperatura prijelaza naziva se Neelova temperatura T_N .

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta_N} \quad (1.21)$$

Hoće li se materijal urediti antiferomagnetski ili feromagnetski, ovisiti će o predznaku integrala izmjene J_{ij} . U Heisenbergovom modelu međudjelovanje je dano izrazom:

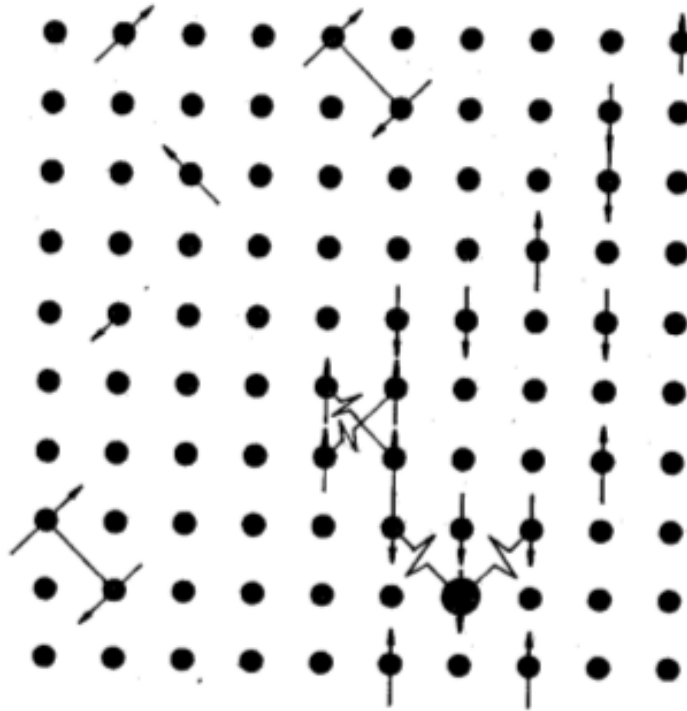
$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{s}_i \vec{s}_j. \quad (1.22)$$

Ukoliko je $J_{ij} > 0$ tada materijal preferira feromagnetsko uređenje, a u slučaju da je $J_{ij} < 0$ materijal će preferirati antiferomagnetsko uređenje. [1]

1.2 Spinska stakla

Spinska stakla se mogu definirati kao nasumični, ali i uređeni, magnetski sistemi karakterizirani sa nasumičnim, ali i uređenim zamrzavanjem spinova na dobro definiranoj temperaturi prijelaza T_f . To je metastabilno stanje koje ne posjeduje uobičajno dugodosežno prostorno uređenje. Takva definicija se može ilustrirati promotrivši 2D kvadratnu rešetku prikazanu na slici 1.3.

Čvorišta kvadratne 2D rešetke su prikazane točkama. Samo jedan udio čvorišta posjeduje magnetski moment. Takva čvorišta su rijetka, zbog smanjivanja međusobnog međudjelovanja momenata, i nasumično raspoređena u rešetci. Može se pretpostaviti da će feromagnetsko uređenje spinova biti između prvih susjeda, a antiferomagnetsko između sljedećih najbližih susjeda. Sada se može promatrati što se događa sa rešetkom na slici 1.3. Odabere li se da je u gornjem desnom kutu spin okrenut prema gore, za sva ostala čvorišta bi se trebalo moći jednostavno odrediti njihov smjer spina. Očito je da većina spinova ima željeno uređenje, ali ipak postoji mali broj onih koji ne mogu zadovoljiti vezanje sa drugim najbližim susjedima. Velika točka na slici 1.3 prikazuje upravo takav slučaj. Postoji jedan prvi susjed koji međudjeluje sa $J > 0$ (feromagnetski) i dva druga najbliža susjeda koja međudjeluju sa $J < 0$ (antiferomagnetski). Spin u zadebljanoj točki u tom slučaju ne zna u kojem se smjeru treba orijentirati to jest, takav spin se naziva "frustriranim". Takva frustracija se prenosi dalje na spinove koji se nalaze ispod njega. Ovaj primjer prikazuje zamrznuto stanje spinskog stakla. Glavna svojstva takvih struktura su nasumičnost (u lokacijama magnetskih spinova), miješano međudjelovanje (feromagnetsko i antiferomagnetsko) i pojava frustracija.



Slika 1.3: Zamrznuto spinsko staklo za $J>0$ (feromagnetsko) i $J<0$ (antiferomagnetsko) vezanje. Lomljene linije pokazuju lom veze (antiferomagnetsko ili feromagnetsko uređenje nije zadovoljeno) dok zadebljani krug predstavlja frustrirani spin.

1.3 Magnetsko međudjelovanje

1.3.1 Direktna izmjena

Hamiltonijan direktne izmjene se najčešće piše u obliku (1.22) gdje i i j predstavljaju čvorišta rešetke. Direktna izmjena uključuje preklapanje elektronskih valnih funkcija dva čvorišta, ali i Coulombovsko odbijanje. Također, treba uzeti u obzir i Pauliev princip isključena koji će onemogućivati približavanje paralelnih spinova i zbog toga reducirati Coulombovsku energiju. U najjednostavnijim slučajevima je antiferomagnetsko uređenje energijski povoljnije. Međutim, valne funkcije magnetskih d ili f elektrona trnu eksponencijalno sa udaljenosti od jezgre zbog čega je integral preklopa J_{ij} premalen za potrebno vezanje. Očito je da su potrebni drugi mehanizmi međudjelovanja za opis spinskih stakala.

1.3.2 RKKY međudjelovanje

Kod magnetskih slitina važnu ulogu imaju vodljivi elektroni koji vode na snažnije dugodosežno indirektno međudjelovanje izmjene. Takvo međudjelovanje su formulirali Ruderman, Kittel, Kasuya i Yoshida čiji Hamiltonian je oblika:

$$H = J(r)S_i \cdot S_j. \quad (1.23)$$

Umetanje magnetske nečistoće spina S_i u pozadinu vodljivih elektrona spina $s(r)$ uzrokuje prigušene prostorne oscilacije u susceptibilnosti vodljivih elektrona, i kao

posljedica toga vezanje između spinova S_i i S_j se može zapisati kao:

$$J(r) = 6\pi Z J^2 N(E_F) \left[\frac{\sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} - \frac{\cos(2k_F r)}{(2k_F r)^3} \right] \quad (1.24)$$

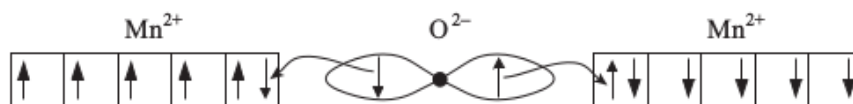
gdje je Z broj vodljivih elektrona po atomu, J konstanta izmjene, $N(E_F)$ gustoća stanja na Fermijevom nivou, k_F Fermijev moment, a r udaljenost između magnetskih nečistoća. Za velike udaljenosti izraz 1.24 se svede na:

$$J(r) = \frac{J_0 \cos(2k_F r + \Phi)}{(2k_F r)^3}. \quad (1.25)$$

Fazni faktor Φ je uključen zbog nabojne razlike i razlike u kutnoj količini gibanja između pozadine i nečistoće. Trnjenje sa faktorom $(1/r)^3$ je dovoljno slabo da obuhvaća nekoliko najbližih susjeda. Dva spina S_i i S_j koji su dovoljno blizu proizvode RKKY polarizaciju koja će se preklapati i ovisno o udaljenosti između njih će međudjelovati na način da spinove usmjere paralelno ili antiparalelno. Ukoliko se to svojstvo uzme u obzir sa nasumično odabranim mjestima magnetskih spinova očito je da će kao produkt tih efekata biti nasumični smjerovi spinova, ali i nasumične jačine vezanja spinova. Nasumičnost i natjecanje između feromagnetskih i antiferomagnetskih izmjena se u velikom udjelu postiže putem RKKY međudjelovanja.

1.3.3 Superizmjena

Kod izolatora i poluvodiča postaje bitno međudjelovanje superizmjene. Naziv superizmjena dolazi zbog međudjelovanje magnetskih kationa preko aniona, najčešće kiska. Kod njih anion predaje elektron (najčešće u p stanju) susjednim magnetskim atomima. Dolazi do kovalentnog miješanja p i d valnih funkcija. Shema superizmjene za MnO je prikazana na slici 1.4. Dva elektrona koja dolaze sa aniona, zbog Paulievog principa isključenja, moraju biti suprotnih smjerova što uzrokuje antiparalelno vezanje sa d elektronima magnetskih iona. Superizmjena može voditi i na feromagnetsko uređenje ukoliko se uzme u obzir polarizacija elektronskih orbitala kod aniona, ali i kut pod kojim dolazi do vezanja magnetskih kationa na anion.



Slika 1.4: Mehanizam superizmjene za MnO. [1]

1.3.4 Dipolno međudjelovanje

Dipolno međudjelovanje, iako je slabo, uvijek je prisutno u materijalima i ne smije se zanemarivati. Hamiltonijan dipolnog međudjelovanja glasi:

$$H_{ij}^{dip} = \frac{1}{r_{ij}^3} [p_i \cdot p_j - 3(p_i \cdot \hat{r}_{ij})(p_j \cdot \hat{r}_{ij})]. \quad (1.26)$$

U dipolno međudjelovanje je također ugrađena anizotropija koja može orijentirati spinove paralelno ili antiparalelno. Primjerice, ukoliko su spinovi orijentirani duž r_{ij} spariti će se paralelno, a ako su orijentirani okomito na r_{ij} tada će se spariti antiparalelno. Takva anizotropija igra bitnu ulogu u rezultatnom magnetskom uređenju. Dipolno međudjelovanje, za razliku od ranije navedenih međudjelovanja, uvodi eksplicitno i kutnu ovisnost, a ne samo ovisnost o udaljenosti. Iako je u dipolnom međudjelovanju ugrađena anizotropija, zbog slabe dipolne energije u usporedbi sa ostalim međudjelovanjima, najčešće se promatra kao sekundarni efekt.

1.3.5 Magnetska anizotropija

Ionska anizotropija, koja je rezultat lokalnih električnih polja u kristalnoj rešetci, je bitan izvor anizotropije. U mikroskopskoj slici ona je direktno povezana sa kristalnom simetrijom danog materijala, spinom i kutnom količinom gibanja. Određeni preferirani smjerovi su nametnuti magnetskim ionima pomoću lokalnih električnih polja u kristalnoj rešetci. Energija kod spinskih stakala se najčešće piše u obliku:

$$H = - \sum_i D_i (S_i^z)^2 \quad (1.27)$$

za amorfne materijale, ili za kristalne strukture:

$$H = -D \sum_i [(S_i^x)^4 + (S_i^y)^4 + (S_i^z)^4]. \quad (1.28)$$

Faktor D je lokalna konstanta anizotropije osim za amorfne materijale. Kod amorfni materijala D_i predstavlja distribuciju iznosa i smjerova osi koji su različiti za svaki čvor u sustavu. Kao posljedica toga, kod amorfni materijala postoji nasumična anizotropija definirana preko lokalno varirajuće "lake osi".

Dodatna anizotropija proizlazi iz Dzyaloshinskii-Moriya (DM) međudjelovanja. Hamiltonijan se može pisati kao:

$$H_{ij} = -D_{ij} \cdot (S_i \times S_j). \quad (1.29)$$

DM međudjelovanje opisuje proces u kojem je vodljivi elektron raspršen od spina S_i koji nakon toga međudjeluje sa nemagnetskim raspršivačem sa kojim postiže jako spin-orbit vezanje, te se na kraju raspršuje od drugog magnetskog raspršivača spina S_j . Iz tog srednjeg koraka, spin-orbit raspršenja, potječe DM anizotropija. U D_{ij} ulazi vektorski produkt $(R_i \times R_j)$ gdje R_i i R_j predstavljaju položaje dvaju spinova u odnosu na nemagnetski raspršivač smješten u ishodište sustava. Ukupni rezultat ove anizotropije je usmjeravanje spinova u jednom smjeru, što je drugačije u usporedbi sa jednoosnom anizotropijom (paralelno ili antiparalelno). Makroskopska energija DM i jednoosne energije se može zapisati kao:

$$E_{AN} = -K_1 \cos \Theta - \frac{1}{2} K_2 \cos^2 \Theta \quad (1.30)$$

gdje Θ predstavlja kut koji rotira spinove od njihovih zamrznutih smjerova. K_1 je jednosmjerna konstanta anizotropije koja mijenja predznak pri rotaciji od π , a K_2 je jednoosna konstanta anizotropije koja ostaje ista prilikom iste rotacije za π .

1.4 Proces zamrzavanja

Zanimljivo je promotriti što se događa sa magnetskim spinovima dok se temperatura spušta sa jako visokih temperatura $T \gg T_f$ do $T \rightarrow T_f$.

Za $T \rightarrow \infty$ postoji samo paramagnetsko stanje, to jest postoje samo nasumično orijentirani spinovi koji su posljedica jako visoke temperature. Kada se temperatura smanji na $T > T_f$, mnogi od nasumično orijentiranih spinova se skupljaju u klasterne ili čak domene, koje mogu rotirati. Takvi klasteri mogu tvoriti feromagnetsko uređenje te davati veliki moment to jest, ponašati se kao superparamagnet. Spinovi koji se ne skupe u takve klasterne ostaju nezavisni te pomažu u prijenosu međudjelovanja između klastera i time utječu na relaksaciju materijala.

Kada se temperatura približava temperaturi prijelaza $T \rightarrow T_f$, dolazi do dugodosežnih međudjelovanja zbog odsustva nereda koji je bio prouzročen visokom temperaturom. Sistem se pokušava smjestiti u svoje osnovno stanje ($T = 0$) to jest, sistem pokušava pronaći nasumične položaje osi da bi zadovoljio lokalne anizotropije u kojima će doći do zamrzavanja spinova. Međutim, tu veliku ulogu ima i spinska frustracija koja generira degeneraciju u sistemu, to jest dopušta da se sistem zaustavi u nekom od mnoštva metastabilnih stanja.

Kod spinskog stakla teško je utvrditi o kakvoj je vrsti prijelaza riječ. Postoji nekoliko teorija: T_f može predstavljati kritičnu temperaturu kao što je T_C , postupno blokiranje rotacija klastera tako da se sistem polako postavlja u zamrznuto stanje ili ipak nekakva kombinacija tih teorija. Međutim, još uvijek ne postoji potpuna mikroskopska teorija staklastih prijelaza. [2]

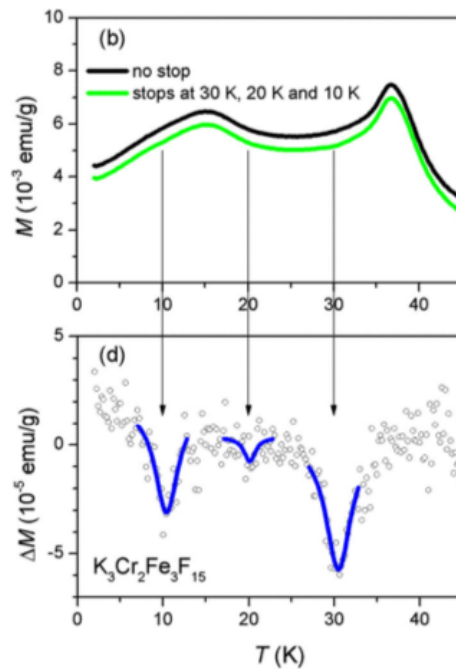
1.5 Neergodičnost

Ergodična hipoteza u fizici govori o sistemu u kojem se vremenski prosjek termodinamičke veličine smije izjednačiti sa statističkom srednjom vrijednošću te veličine, to jest zaposjednuće svih mikrostanja u faznom prostoru koja imaju istu energiju su jednako vjerojatna. Međutim, kod spinskih stakala dolazi do loma ergodičnosti, to jest jako se teško postiže termodinamička ravnoteža. Obična stakla također slamaju ergodičnost, sistem se ponaša kao krutina u nekom mjerljivom vremenu, no na jako velikim vremenskim skalama se ponaša kao tekućina. Tipični fizikalni fenomeni koji se mogu povezati sa neergodičnom fazom spinskog stakla ($T < T_f$) su sljedeći: (i) velika razlika u magnetskim susceptibilnostima između hlađenja u polju (Field Cooled - FC) i hlađenja bez polja (Zero Field Cooled - ZFC) ispod temperature prijelaza T_f ; (ii) ZFC susceptibilnost pokazuje maksimum na temperaturi prijelaza

koji je frekventno ovisan; (iii) postojanje krivulje sloma ergodičnosti u $(H - T)$ faznom dijagramu; (iv) nelinearna susceptibilnost χ_3 pokazuje oštru anomaliju u blizini prijelaza; (v) logaritamska relaksacija termoremanentne magnetizacije (TRM); (vi) učinak pamćenja (engl. *Memory Effect* - ME), izotermalno starenje pokazuje drugačije ponašanje magnetizacije nakon negativnog temperaturnog ciklusa, i (vii) "pomlađivanje", mali pozitivni ciklus unutar neergodične faze briše ranije napravljene ciklus starenja [3]. Princip mjerenja ZFC i FC krivulja je objašnjen u poglavlju 2.3.1.

1.5.1 Učinak pamćenja

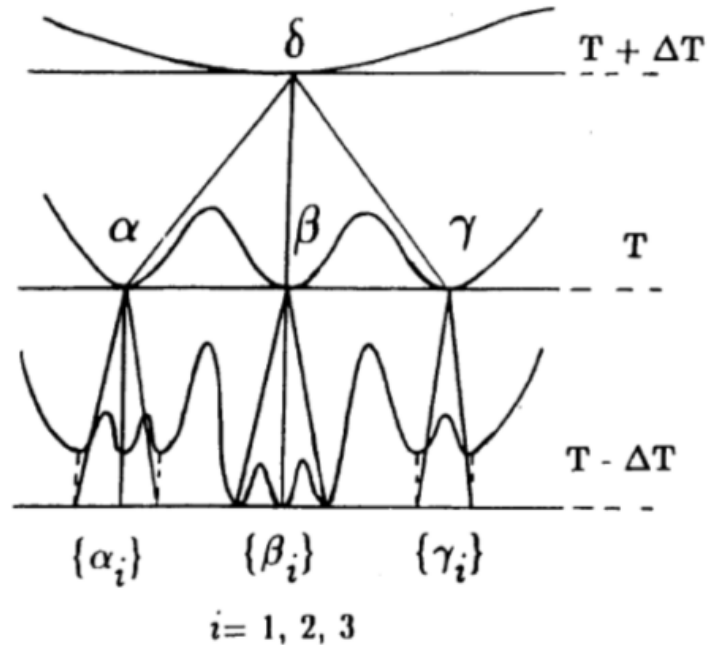
Učinak pamćenja se eksperimentalno manifestira kao promjena u magnetizaciji, prilikom hlađenja u nultom polju M_{zfc} , za slučaj kad je sistem stario neko vrijeme i slučaj kada starenja nije bilo. Primjer takvog rezultata je prikazan na slici 1.5.



Slika 1.5: Učinak pamćenja kod $K_3Fe_5F_{15}$. Magnetsko polje tijekom mjerenja je bilo $H=4$ Oe, temperature starenja su pokazane strelicama, a vrijeme starenja je bilo $t_w=1$ h. [4]

Da bi se objasnio učinak pamćenja, predložen je opis tog efekta preko hijerarhijske organizacije metastabilnih stanja kao funkcije temperature (Slika 1.6) [5]. Na fiksnoj temperaturi T , starenje odgovara polaganim prijelazima spinskog stakla preko brojnih metastabilnih stanja. Kada se temperatura smanji sa T na $T - \Delta T$, dolovi slobodne energije se dijele na manje dolove koji su odvojeni novim barijerama. Međutim, ukoliko je ΔT dovoljno velik prijelazi se događaju samo između dolova koji imaju najnižu energiju, tako da se sačuva pamćenje koja je definirano na temperaturi T . Pamćenje se može "pročitati" zagrijavanjem materijala na temperaturu T i izbrisati zagrijavanjem na temperaturu $T + \Delta T$.

U modelu kapljice (droplet model) spinska stakla se smatraju "pokrivenim feromagnetima" koji imaju dva osnovna stanja koja se natječu prilikom starenja na nekoj temperaturi $T < T_f$. Nasumično orijentirani spinovi postaju lokalno uređeni, zbog minimizacije energije, i počinju praviti domene. Frustracije ovaj proces čine jako spo-



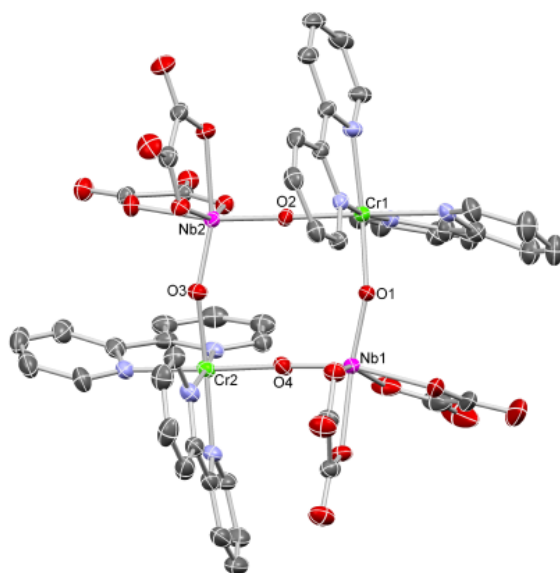
Slika 1.6: Shematski prikaz hijerarhijske strukture metastabilnih stanja kao funkcija temperature.

rim tako da dolazi do skoka od mikroskopskih vremenskih skala (koje su svojstvena feromagnetskim materijalima) do makroskopskih vremenskih skala. Nepostojanje očitih makroskopskih simetrija onemogućava promatranje ponašanja mikroskopskih domena. Međutim, Monte-Carlo simulacije su pokazale da sa porastom vremena starenja dolazi do rasta područja koje imaju jedinstveno lokalno uređenje to jest, da dolazi do rasta magnetskih domena po cijelom materijalu [6]. Dokaz tomu je i "pamćenje" uzorka koji zapamtio temperaturu starenja iako je, nakon starenja, prepolovljen.

2 Ispitivani uzorak, eksperimentalni postav i mjerenje

2.1 $CrNbO_4$

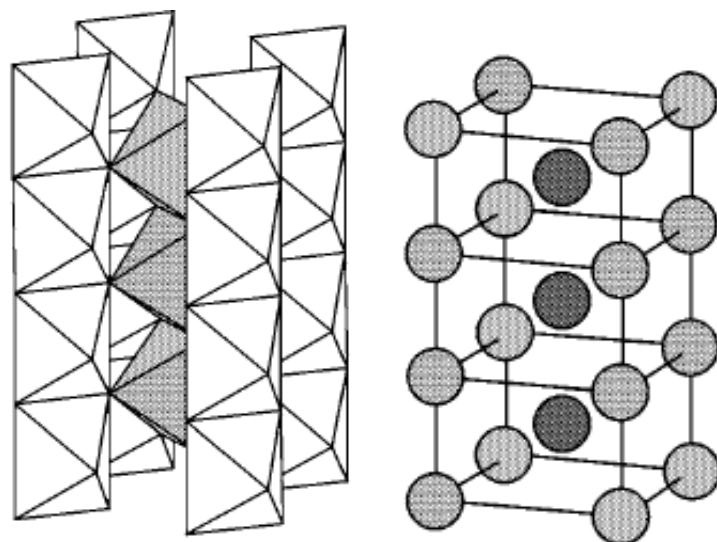
U posljednje vrijeme, zbog svojih strukturnih i fizikalnih svojstava, intenzivno se istražuju višekomponentni oksidi koji sadrže niobij. Dobiveni rezultati ukazuju na vrlo zanimljiva strukturna i fizikalna svojstva koja mogu biti korisna u razvoju tehnologije, posebice kao feroelektrici i piezoelektrici, ionski vodiči, ali i katalizatori u nekolicini vrlo zahtjevnih procesa. Na Institutu Ruđer Bošković razvijena je metoda dobivanja višekomponentnih oksida termičkim tretmanom metalo-organskih kompleksnih spojeva [7]. U sklopu tih istraživanja sintetiziran je i $CrNbO_4$ koji je dobiven termičkim tretmanom na $1000^{\circ}C$ metalo-organskog kompleksnog spoja $[Cr(bpy)_2(\mu-O)_2Nb(C_2O_4)_2]_2 \cdot 3H_2O$ ($bpy = 2,2'$ -bipyridine) (Slika 2.1). Takva molekula ima kvadratnu $\{Cr_2Nb_2(\mu-O_4)\}$ jezgru gdje su Cr^{3+} i Nb^{5+} ioni smješteni u vrhovima kvadrata, a na središtima stranica su atomi kisika. Metoda dobivanja miješanih metalnih oksida preko termičkog tretmana metalo-organskih mreža je pokazala mnoga poboljšanja u odnosu na ostale metode: (i) dobiveni materijal je puno homogeniji iz razloga što se metali miješaju na atomskoj razini; (ii) dobiveni materijal ima relativno visoku specifičnu površinu iz razloga što su oksidi formirani pri nešto "blažim" uvjetima; (iii) puno je veća kontrola stehiometrije metala u konačnom pro-



Slika 2.1: Tetranuklearna molekula $\{Cr(bpy)_2Nb_2(\mu-O_4)\}$. Elipse, koje predstavljaju pomak, su prikazane sa 30% vjerojatnosti. Vodikovi atomi na aromatskom prstenu su ispušteni zbog jasnoće slike. [7]

duktu; (iv) ne postoje duge procedure mljevenja. Oksalatni anioni, $C_2O_4^{2-}$ se lako raspadaju na plinovite faze CO_2 i CO [8].

Prema strukturnim podacima, $CrNbO_4$ predstavlja jedan od $AA'O_4$ oksida koji kristaliziraju u rutilnoj strukturi (prostorna grupa $P 4_2/m 2_1/n 2/m$) u kojima okta-



Slika 2.2: Kristalna struktura CrNbO₄. (lijevo) shema oktaedara kisika povezanih u lance. (desno) uređenje kationa kroma i niobija prema tipu AlWO₄ (metalni ioni su smješteni u središte oktaedara) . [9]

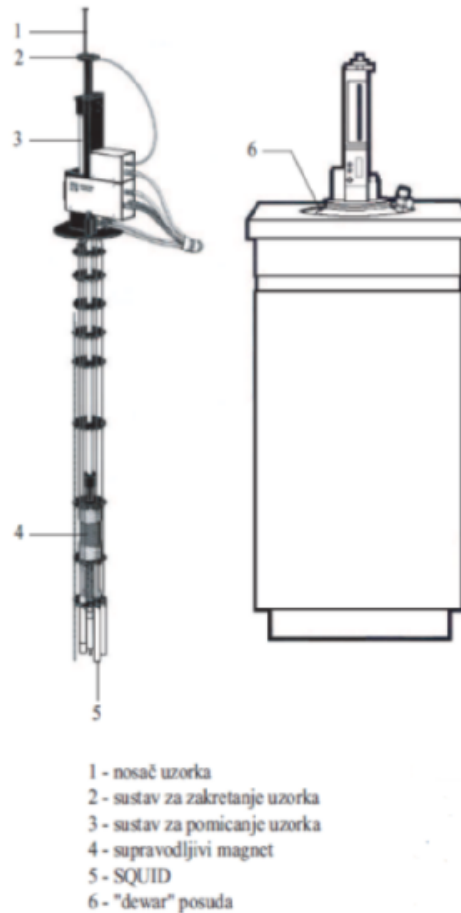
edri kisika dijele suprotne bridove koji formiraju lance duž c osi (Slika 2.2 lijevo). Susjedni lanci (drugačije osjenčani) dijele vrhove oktaedara. Ukoliko se uklone ioni kisika iz rutilne strukture, metalni ioni će čini tetragonsku BCC strukturu sa $4/m\ 2/m\ 2/m$ simetrijom. U tom slučaju koordinacijske sfere mogu zauzimati parni broj kationa (2, 4, 8 ili 16). Rendgenska difrakcija ukazuje na veliki stupanj lokalnog uređenja izomorfnih iona u oksidu. [9]

Lokalno uređenje je većinom rezultat elektrostatskog međudjelovanja preko iona kisika koji je okružen sa različito nabijenim kationima [10]. Kationi popunjavaju oktaedre, u istom lancu ili u susjednom, ali također moguće su i kombinacije. Neutronskom difrakcijom se za CrNbO₄ dobiva uređenje prikazano na slici 2.2 (desno), što odgovara kristalnoj strukturi AlWO₄ [11]. Najvjerojatnije kationi jednog metala popunjavaju jedan lanac, a drugog metala drugi lanac. U takvoj konfiguraciji smanjuju vjerojatnost formiranja kristala u obliku nabijenih klastera. Međutim, to ne mora biti slučaj. Ranija istraživanja također pokazuju niskotemperaturni prijelaz u spinsko staklo. Mjerenje Braggovog raspršenja na 4.8 K i 77 K su se pokazala identičnima što se može objasniti nasumičnim rasporedom iona Cr³⁺ u rutilnoj strukturi. Međutim, neutronska mjerenja pokazuju blage promjene u raspršenju na tim temperaturama što ukazuje da prijelaz na 9.5 K nije strukturni, već je magnetski [12].

2.2 Eksperimentalni postav

Mjerenja su vršena magnetometrom komercijalnog imena MPMS (Magnetic Property Measurement System) na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava. MPMS koristi SQUID

(Superconducting Quantum Interference Device) kao precizni strujno-naponski pretvarač koji omogućava mjerenje magnetskog momenta materijala. MPMS omogućuje istraživanje magnetskih pojava u rasponu temperatura od $1.7K$ do $400K$ te sa posebnim dodatkom i do $800K$ u primjenjenim magnetskim poljima do $5.5T$ u dva smjera. Glavni dijelovi MPMS magnetometra su prikazani na slici 2.3 [13].



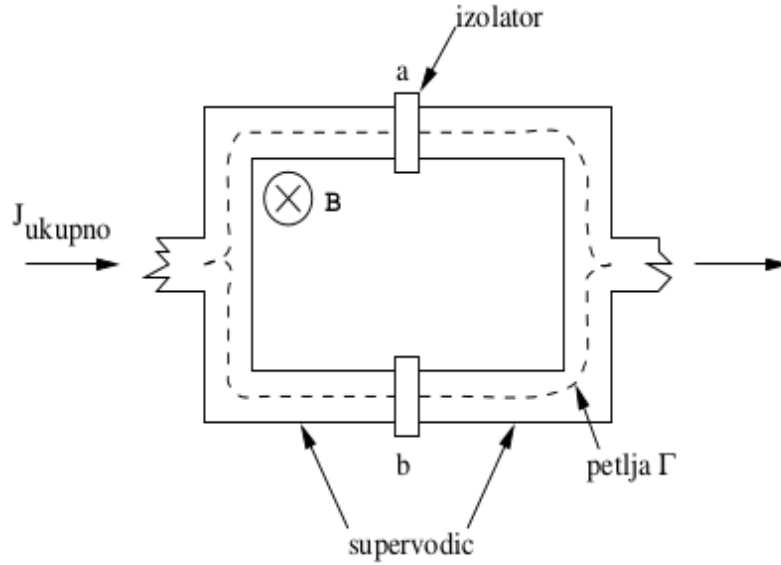
Slika 2.3: MPMS SQUID magnetometar.

2.2.1 Supravodljivi kvantni interferometar

SQUID radi na principu Josephsonovog spoja. Josephson je pokazao da supravodljivi elektroni, Cooperovi parovi, mogu tunelirati kroz tanku izolatorsku barijeru. Zatvorena petlja sa dva Josephsonova spoja će biti jako osjetljiva na promjene magnetskog toka kroz nju te će to omogućiti precizno bilježenje promjena magnetskog polja (Slika 2.4). Princip rada SQUID-a se može shvatiti promatrajući valne funkcije Cooperovih parova. Promatra se dinamika valnih funkcija sa obje strane barijere, te se mogu zapisati dvije vezane Schrödingerove jednačbe:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \mu_1 \Psi_1 + K \Psi_2 \quad (2.1a)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \mu_2 \Psi_2 + K \Psi_1 \quad (2.1b)$$



Slika 2.4: SQUID magnetometar je paralelan spoj dva Josephsonova spoja. Ukupna struja ovisi o magnetskom toku kroz petlju Γ .

gdje K predstavlja matrični element prijelaza elektronskog para preko bedema, a μ_1 i μ_2 najniža energetska stanja na obje strane. Ansatz valnih funkcija se može pisati kao:

$$\Psi_1 = \sqrt{n_1} e^{i\Theta_1} \quad (2.2a)$$

$$\Psi_2 = \sqrt{n_2} e^{i\Theta_2} \quad (2.2b)$$

gdje su n_1 i n_2 gustoće Cooperovih parova, a Θ_1 i Θ_2 faze. Uvrštavajući (2.2a) i (2.2b) u (2.1a) i (2.1b) dobiva se:

$$\hbar \frac{\partial n_1}{\partial t} = -\hbar \frac{\partial n_2}{\partial t} = 2K \sqrt{n_1 n_2} \sin(\Theta_2 - \Theta_1) \quad (2.3a)$$

$$-\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Theta_2 - \Theta_1) = \mu_2 - \mu_1. \quad (2.3b)$$

To su dvije najbitnije jednačbe za Josephsonov efekt, ali daju se još pojednostavniti. Vremenska derivacije gustoće Cooperovih parova se može zapisati kao struja $I = \frac{\partial n_1}{\partial t}$. Ako se na rubove supravodiča primjeni napon V tada će se energetska stanja pomaknuti prema relaciji $\mu_2 - \mu_1 = 2eV$. Koristeći supstituciju $\delta = \Theta_1 - \Theta_2$ dobiva se struja:

$$I = \frac{2K \sqrt{n_1 n_2}}{\hbar} \sin \delta. \quad (2.4)$$

Izraz (2.4) predstavlja glavni rezultat teorije Josephsonovog spoja. Struja I se naziva Josephsonovom strujom ili superstrujom. Jednako je važan i izraz za fazu:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar}. \quad (2.5)$$

Za faznu razliku pri nametanju potencijalne razlike $V(t)$ dobiva se:

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{2e}{\hbar} \int V(t) dt \quad (2.6)$$

gdje δ_0 integracijska konstanta, a $2e$ naboj para elektrona. Stavljanjem napona kroz spoj će teći struja visoke frekvencije i usrednjiti se u nulu. Bez napona će teći struja između $-I_0$ i $I_0 = 2Kn_0/\hbar$, zavisno o faznoj razlici, što je i eksperimentalno uočeno [14].

Spajanjem dva Josephsonova spoja u paralelu kao na slici 2.4 dobiva se kvantna interferencija. Na izlazu se dobiva struja koja ovisi o linijskom integralu vektorskog potencijala duž petlje obuhvaćene vodičima i Josephsonovim spojevima u paraleli. Razlika faza se može zapisati kao:

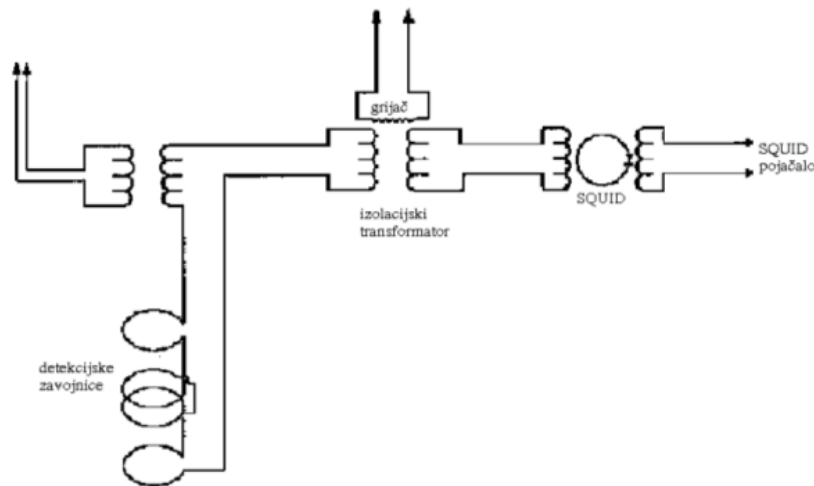
$$\delta_b - \delta_a = \frac{2e}{\hbar} \oint_{\Gamma} \vec{A} \cdot d\vec{s} = \frac{2e}{\hbar} \Phi \quad (2.7)$$

gdje je e naboj elektrona, a Φ magnetski tok kroz petlju. Koristeći trigonometrijske identitete pokaže se da se ukupna struja svede na:

$$I_{ukupno} = I_0 \sin \delta_0 \cos \frac{e\Phi}{\hbar}. \quad (2.8)$$

Maksimalna vrijednost se pojavljuje za $\Phi = n\frac{\pi\hbar}{e}$ gdje je n cijeli broj, a $\pi\hbar/e$ elementarni magnetski tok koji iznosi $2 \cdot 10^{-13} Tm^2$. Tako mala vrijednost magnetskog toka Φ omogućava jako precizno mjerenje promjena magnetskog polja ΔB [15].

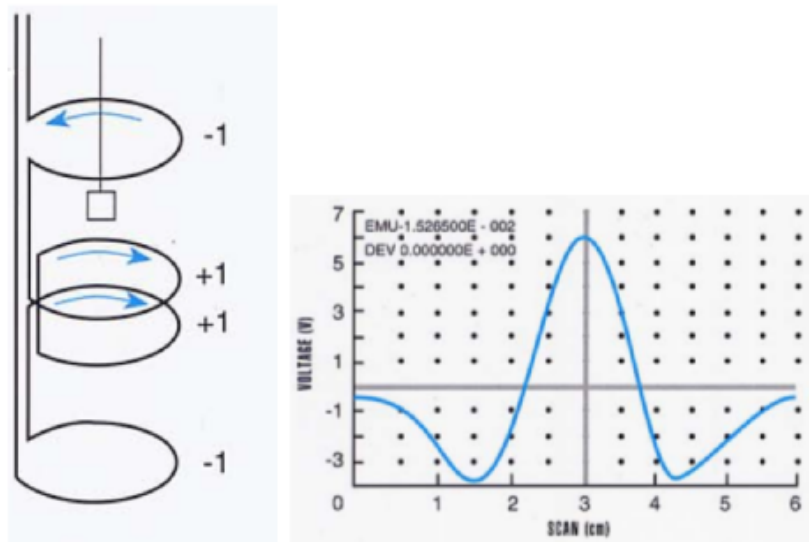
2.3 Mjerenje



Slika 2.5: Sustav za mjerenje magnetskog momenta u smjeru vanjskog magnetskog polja.

Mjerenje se vrši na način da se uzorak pomiče kroz detekcijsku zavojnicu koja je induktivno povezana sa SQUID-om koji je dio jako preciznog strujno-naponskog pretvarača. Uzorak se postavlja u dugu plastičnu slamku čiji se doprinos, zbog homogenosti, ne detektira. Detekcijska zavojnica je supravodljiva žica sa četiri navoja konfigurirana kao gradiometar drugog reda. Središnja dva navoja su motana u jednom smjeru dok su dva navoja na rubovima motana u drugom smjeru. Promjer je

2.02cm, a ukupna duljina 3.04cm. Postavlja se u središte supravodljivog magneta da bi bila u što homogenijem magnetskom polju. Također, zbog točnijeg mjerenja vrlo je bitno eliminirati relaksaciju magneta koja inducira dodatnu struju u detekcijskoj zavojnici. U idealnom slučaju, kada su površine navoja jednake, inducirane struje se zbog konfiguracije poništavaju. Međutim, to je tehnički teško izvedivo. Inducirana struja se eliminira na način da se jedan dio zavojnice zagrije nakon svake promjene polja. Također, prije početka svakog mjerenja potrebno je uzorak centrirati to jest, smjestiti ga točno u središte detekcijske zavojnice. Prolaskom uzorka kroz detekcijske zavojnice (Slika 2.6 (lijevo)) inducira se napon oblika prikazanog na slici 2.6 (desno). MPMS SQUID magnetometar za svaki signal radi nelinearnu prilagodbu funkcije koja bi se dobila prolaskom magnetskog dipola kroz konfiguraciju detekcijske zavojnice i iz te prilagodbe izračunava magnetski moment.



Slika 2.6: (lijevo) detekcijske zavojnice. (desno) izlazni signal SQUID-a pri prolasku magnetskog dipola kroz gradiometar drugog reda. [13]

2.3.1 Ovisnost magnetizacije o temperaturi

Prilikom mjerenje ovisnosti magnetizacije o temperaturi potrebno je napraviti takozvane ZFC i FC krivulje. ZFC krivulje nastaju na način da se sistem iz paramagnetskog stanja ohladi bez prisustva polja do niske temperature, tada se uključuje polje te se uzorak ponovno zagrijava i mjeri se magnetizacija. FC krivulje nastaju na način da se sistem iz paramagnetske faze ohladi u polju te se u istom tom polju grije i mjeri magnetizacija. Razdvajanje ZFC i FC krivulja će ukazivati na zamrzavanje spinske strukture to jest, na fazni prijelaz ili ako je riječ o nanočesticama, ukazivati će na temperaturu blokiranja.

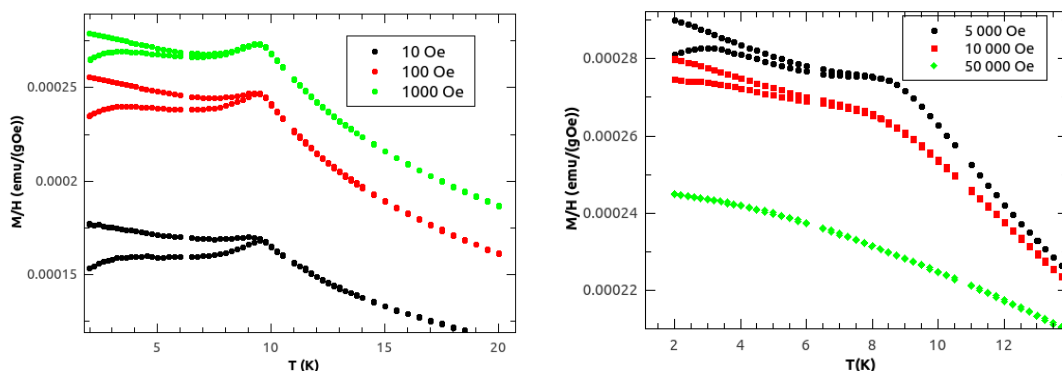
2.3.2 Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju

Mjerenjem ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju nastaju krivulje histereze. Uzorak se na konstantnoj temperaturi stavlja u magnetsko polje koje iz svoje maksimalne vrijednosti u jednom smjeru ide u maksimalnu vrijednost u suprotnom smjeru i tako ponovno. Za različita magnetska uređenja izgled krivulja histereze će biti bitno drugačiji. Za feromagnetske materijale krivulje histereze su široke i pokazuju jako veliko koercitivno polje H_c i remanentnu magnetizaciju M_r . Za antiferomagnete, ali i paramagnete krivulje histereze su pravci, koji kod antiferomagneta ipak pokazuju malo koercitivno polje.

3 Rezultati i rasprava

3.1 ZFC i FC magnetizacija

Mjerena je ovisnost magnetizacije o temperaturi za primijenjena magnetska polja u rasponu od $1 - 50000 \text{ Oe}$. Temperatura faznog prijelaza T_f je određena kao temperatura na kojoj dolazi do razdvajanja ZFC i FC krivulja to jest, približno temperatura u kojoj inverzna susceptibilnost χ^{-1} odstupa od pravca. Iako paramagnetsko stanje slijedi Curie-Weissov zakon ipak u blizini faznog prijelaza dolazi do međudjelovanja spina što vodi na blago odstupanje inverzne susceptibilnosti od idealnog pravca. Razdvajanje ZFC i FC krivulja ne vodi nužno na zaključak da je riječ o spinskim staklima, takvo ponašanje govori o magnetskim ireverzibilnostima koje nisu uvijek povezane sa kolektivnim ponašanjem, kao npr. kod superparamagnetskih nanočestica [16]. Kod njih je za razdvajanje zaslužna magnetska anizotropija nanočestica, a ne kolektivno ponašanje. Međutim, prestanak rasta FC magnetizacije ispod temperature prijelaza, što nije slučaj za superparamagnetske nanočestice, ukazuje na kolektivno ponašanje. Također, kod nanočestica je krivulja magnetizacije puno "šira" na temperaturi prijelaza za razliku od spinskog stakla gdje je relativno "oštra". Razdvajanje ZFC i FC krivulja za različita magnetska polja ispod temperature prijelaza je prikazano na slici 3.1. Temperatura prijelaza je određena u polju od $H=10 \text{ Oe}$ i iznosi $T_f=9.5 \text{ K}$. Na temperaturi prijelaza ZFC krivulja ima maksimalnu vrijednost, dok FC krivulja zadržava sličnu magnetizaciju koju je imala na temperaturi prijelaza i ispod prijelaza što ukazuje na usporavanje spinskih fluktuacija.

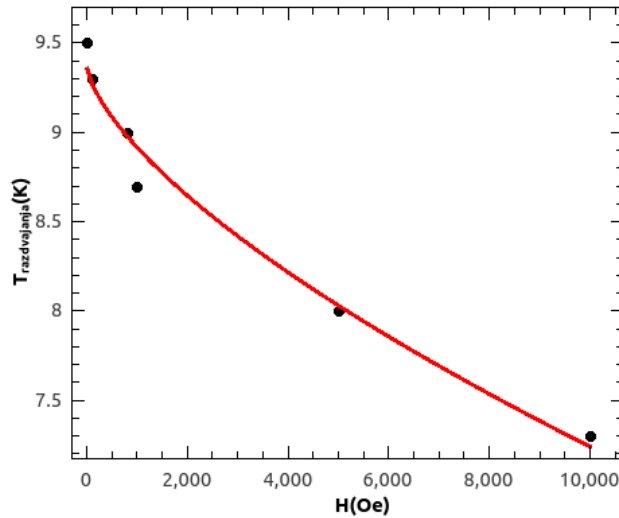


Slika 3.1: Ovisnost magnetizacije (M_{ZFC} i M_{FC}) o temperaturi za polja u rasponu od $0 < H < 50000 \text{ Oe}$. (lijevo) ZFC i FC krivulje u poljima od $H=10, 100$ i 1000 Oe . Da se izbjegne preklapanje, krivulje u $H=100 \text{ Oe}$ su pomaknute prema dolje za $0.00002 \text{ emu}/(\text{gOe})$. (desno) ZFC i FC krivulje u poljima od $H=5000, 10000$ i 50000 Oe .

Uočava se da povećanjem magnetskog polja H dolazi do pomaka točke razdvajanja na niže temperature. Na $H=50000 \text{ Oe}$ razdvajanja nema do temperature od 2 K . Pomicanje točke razdvajanja ukazuje na "mekanu" magnetsku strukturu koja je

Tablica 3.1: Temperature razdvajanja ZFC i FC krivulja u različitim magnetskim poljima.

Magnetsko polje (Oe)	10	100	800	1000	5000	10000	50000
Temperatura razdvajanja (K)	9.5	9.3	9	8.25	8	7.3	-



Slika 3.2: Almeida-Thouless linija

karakteristična za spinska stakla. Da je riječ o spinskom staklu ukazuje i postojanje Almeida-Thouless (AT) [17] [18] krivulje koja daje ovisnost temperature razdvajanja o veličini polja $T_{\text{razdvajanje}} \propto H^{(2/3)}$. Temperature razdvajanja ZFC i FC krivulja u različitim magnetskim poljima su prikazane u tablici 3.1, a graf u kojem je prikazana AT krivulja na slici 3.2.

Promjena u ponašanju ZFC krivulja na temperaturi od $\sim 3.5\text{K}$ u polju od $H = 10\text{ Oe}$ se može shvatiti kao još jedna dodatna temperatura smrzavanja T_{f2} . Većina spinskih klastera ili domena CrNbO_4 postaje neergodična na višoj temperaturi smrzavanja T_f , ali ostatak to čini tek na nešto nižoj temperaturi. Dokaz tome je i pomicanje dodatne temperature smrzavanja prema nižim temperaturama prilikom povećavanja magnetskog polja. U polju od $H = 5000\text{ Oe}$ dodatna temperatura smrzavanja se pomiče na $T_{f2} = 3\text{ K}$ dok efekt u polju od $H = 50000\text{ Oe}$ u potpunosti iščezava do temperature od 2 K . Sličan efekt je opažen i kod $\text{Al}_{73}\text{Mn}_{23}\text{Fe}_4$ [3].

3.2 Susceptibilnost paramagnetskog stanja

Analiza magnetske susceptibilnosti $\chi(T)$ u paramagnetskoj (ergodičnoj) fazi iznad temperature prijelaza je ispitana pretpostavljajući ispravnost Curie-Weissovog zakona (1.20). On će dati iznos Curieve konstante C koja je povezana sa iznosom spina, a predznak Curie-Weissove temperature će dati informaciju o tipu vezanja spinova.

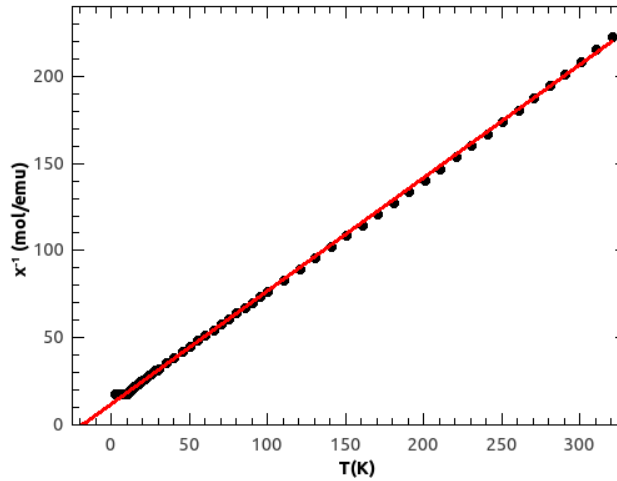
Međutim, prilikom obrađivanja podataka potrebno je Curie-Weissov zakon formulirati u obliku:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} + D \quad (3.1)$$

gdje konstanta D odgovara dijamagnetskom doprinosu atoma u spoju CrNbO_4 . Pascal je 1940. godine dao grubi empirijski izraz za dijamagnetski doprinos molekule:

$$\chi^D = kM_r \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (3.2)$$

gdje M_r molarna masa komponente, a k konstanta koja ovisi o tipu molekula. Ovaj izraz se temelji na pretpostavci da je dijamagnetska susceptibilnost aditivna i da se χ^D može izraziti kao suma dijamagnetskih doprinosa pojedinih atoma/elektrona u molekuli [19] [20].



Slika 3.3: Magnetska susceptibilnost $\chi(T)$ mjerena je u temperaturnom rasponu od 2 – 300K u polju od $H=1000$ Oe i prikazana je u obliku $\chi^{-1}(T)$ u ovisnosti o T . Puna linija je linearna prilagodba izraza $\chi^{-1} = (T - \Theta)/C$ iznad 30K, a točke su izmjerene vrijednosti magnetskog momenta od kojih je oduzet dijamagnetski doprinos plastične ampule u koju je prah CrNbO_4 postavljen.

Nelinearnom prilagodbom Curie-Weissovog zakona se dobivaju konstante koje pomažu pri analizi materijala: $C=1.6$ emu K/mol, $\Theta=-21.9$ K i $D=0.000589$ emu/mol. Negativna vrijednost Θ odgovara antiferomagnetskom uređenju ispod temperature prijelaza po Weissovoj teoriji molekulskog polja [1], a iz Curieve konstante se može odrediti efektivni magnetski moment materijala. Izraz (1.18) se može zapisati i kao:

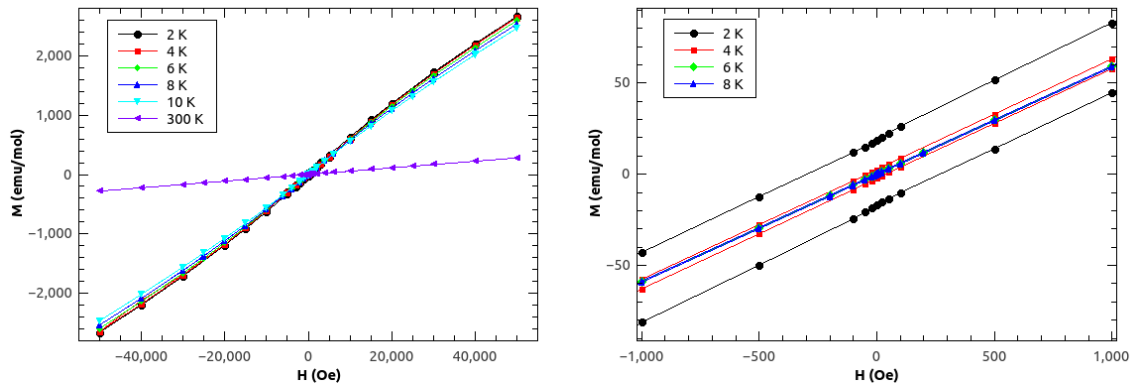
$$\chi = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (3.3)$$

gdje je $\mu_{eff}^2 = g^2 S(S + 1)\mu_B^2$ efektivni magnetski moment. On se može izračunati iz izraza [21]:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N} C} \quad (3.4)$$

gdje je C Curieva konstanta koja je dobivena nelinearnom prilagodbom. Efektivni magnetski moment je $\mu_{eff}=3.57 \mu_B$ što odgovara spinu $3/2$. Krom ima elektronsku konfiguraciju $[Ar]3d^54s^1$, a niobij $[Kr]4d^45s^1$. Četiri atoma kisika u jednoj formulskoj jedinici vežu na sebe osam elektrona. Niobij koji najčešće ne nosi spin [22] [23] nalazi se u stanju Nb^{5+} , a Cr daje 3 elektrona i nalazi se u stanju Cr^{3+} . Iz Curieve konstante koristeći izraze (1.18), (3.3) i (3.4) dobiva se da je spin formulske jedinice $3/2$. Taj se rezultat i očekuje zbog elektronskih konfiguracija supstituenata. Elektron koji se nalazi u s orbitali u ionu Cr^{3+} prelazi u d orbitalu koja mu je energetski povoljnija. U d orbitali se spinovi sparuju po Hundovim pravilima [21] u ukupni spin $3/2$.

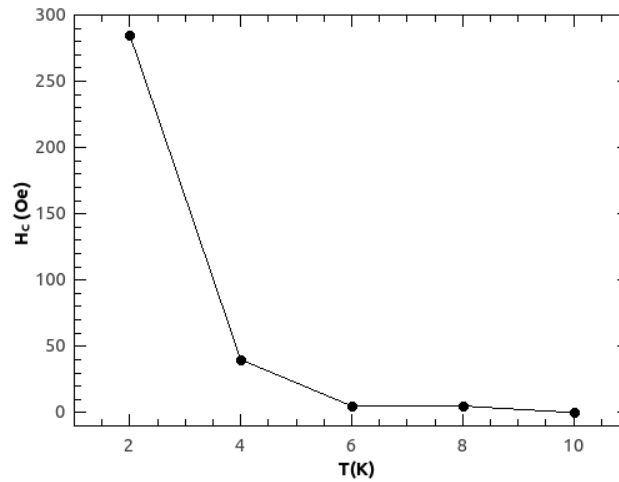
3.3 Magnetske histereze



Slika 3.4: (lijevo) magnetske histereze na različitim temperaturama. (desno) uvećani dijelovi histereze sa lijeve slike (histereze na 10 i 300 K nisu prikazane zbog preglednosti).

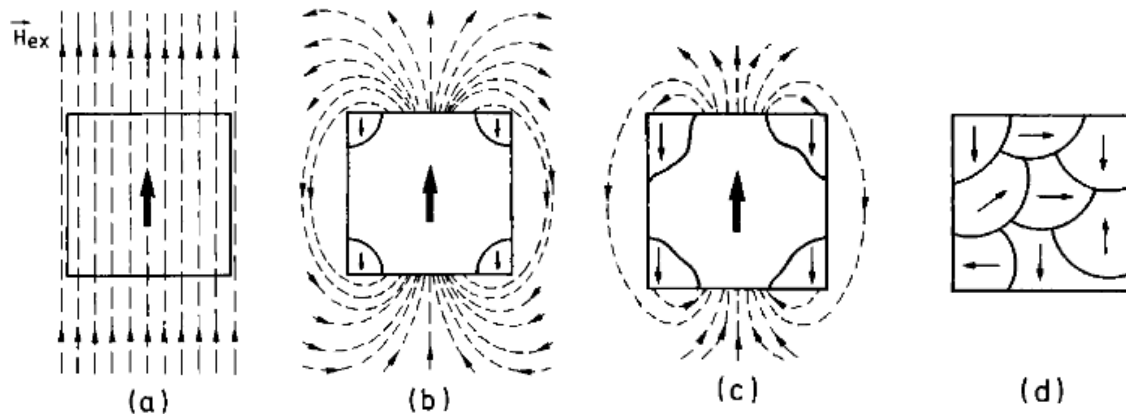
Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju $M(H)$ do $5T$ u oba smjera, ispod i iznad temperature prijelaza $T_f=9.5$ K prikazana je na slici 3.4. Krivulje magnetskih histereza se ne ponašaju kao karakteristične feromagnetske ili antiferomagnetske histereze već ukazuje da je riječ o spinskim staklima. Koercitivno polje H_c opada sa porastom temperature što je svojstveno magnetskim klasterima i domenskim strukturama neergodične faze [24]. Na 2 K koercitivno polje je $H_c=285$ Oe, dok na višim temperaturama brzo opada, na 4 K je 40 Oe, a na 6 i 8 K je ~ 5 Oe kao što je prikazano na slici 3.5. Jako veliko koercitivno polje na 2 K se može objasniti dodatnim smrzavanjem na 3.5 K koje je diskutirano ranije. Iznad temperature prijelaza materijal je paramagnetičan te su krivulje histereze pravci bez koercitivnog polja, čak i na temperaturi od 10 K koja je samo za 0.5 K iznad temperature prijelaza. Magnetske histereze ne saturiraju do polja od 5 T što ukazuje da nije riječ o feromagnetu. U polju od 5 T vrijednost magnetskog momenta po ionu Cr^{3+} je $\sim 0.47 \mu_B$ što je značajno manje od ranije dobivenog maksimalnog momenta od $3.57 \mu_B$. Magnetski moment od $0.47 \mu_B$ također daje potvrdu da krivulje histereze zaista nisu antiferomagnetske.

Kod antiferomagneta bi magnetski moment bio za nekoliko redova veličine manji.



Slika 3.5: Koercitivno polje na različitim temperaturama.

3.4 Magnetska relaksacija



Slika 3.6: Relaksacija magnetizacije kod permanentnog magneta: (a) potpuno magnetizirano stanje, (b) brzo nastajanje domena sa suprotnom magnetizacijom, (c) kritično stanje kod kojeg počinje spora relaksacija, (d) konačno stanje gdje je ukupni magnetski moment nula. [25]

Magnetska relaksacija iz nekog metastabilnog stanja u termodinamički stabilno stanje je nelinearni efekt. Takav efekt je spor zbog eksponencijalno dugih vremena života metastabilnih stanja. Zajednička osobina svih sporih relaksacijskih procesa je logaritamska ovisnost relaksacije o vremenu. Shema spore relaksacije magnetizacije je prikazana na slici 3.6. Isključivanjem magnetskog polja, gotovo trenutačno, dolazi do stvaranja magnetskih domena i njihovog gibanja. Domene se zaustavljaju na centrima zapinjanja, koji predstavljaju potencijalne barijere, i sprječavaju trenutnu

demagnetizaciju materijala. Početno brzo gibanje zidova se zaustavlja na nekoj vrijednosti magnetizacije $M=M_c$. Najjednostavnija pretpostavka evolucije barijera, za slučaj kad M padne ispod M_c je:

$$U = U_0 \left(1 - \frac{M}{M_c}\right). \quad (3.5)$$

Ukoliko je preskakanje domenskih zidova preko potencijalne barijere samo termički efekt, tada se može pisati:

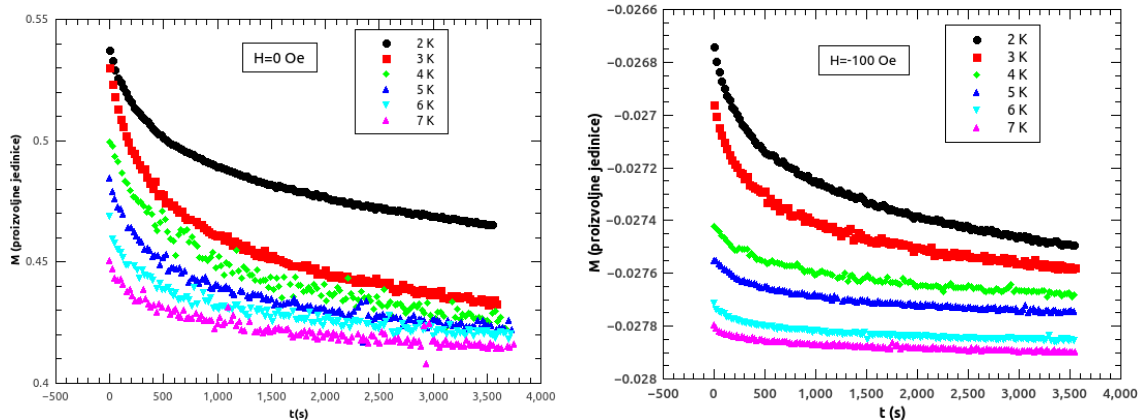
$$\frac{dM}{dt} \propto \exp \left[- \left(\frac{U_0}{T} \right) \left(1 - \frac{M}{M_c}\right) \right]. \quad (3.6)$$

Razvojem izraza (3.5) oko M_c zahtjeva se da $M(t)$ ne odstupa previše od M_c . Rješenje jednadžbe (3.6) je:

$$M(t) = M(t_0) \left[1 - \frac{T}{U_0} \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right] \quad (3.7)$$

gdje je $M(t_0) \approx M_c$. Taj uvjet je uvijek ispunjen za niske temperature, to jest za $T \ll U_0$. Koeffcijent ispred $\ln(t)$ se naziva brzina logaritamske relaksacije, a povijesno se još zadržao i naziv *magnetska viskoznost*. Brzina logaritamske relaksacije se može zapisati:

$$S = - \frac{1}{M(t_0)} \frac{\partial M}{\partial \ln(t)}. \quad (3.8)$$



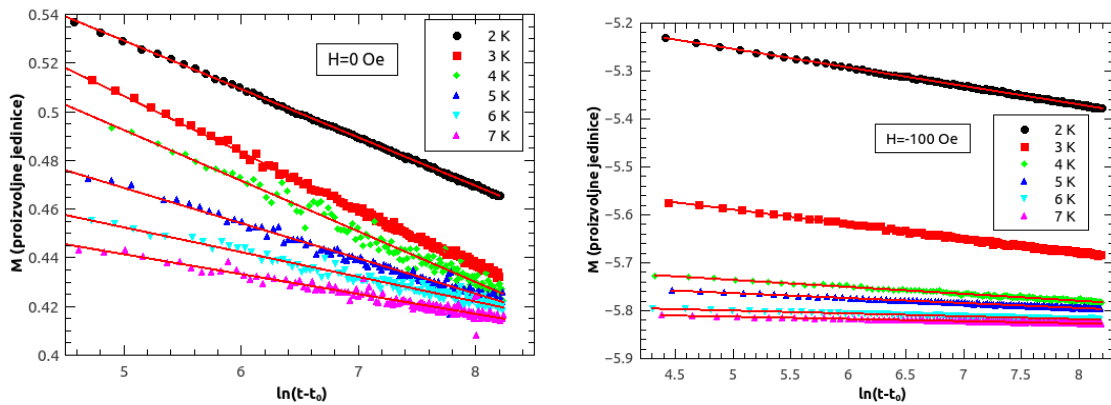
Slika 3.7: Relaksacija magnetizacije na različitim temperaturama u poljima od (lijevo) $H=0$ Oe i (desno) $H=-100$ Oe.

Magnetska relaksacija je mjerena ispod temperature prijelaza $T_f=9.5$ K. Mjerenje je vršeno na način da se uzorak zagrijao u paramagnetsku fazu gdje je uključeno magnetsko polje od $H=100$ Oe. Nakon toga je uzorak ohlađen na željenu temperaturu gdje u jednom slučaju polje isključeno $H=0$ Oe, a u drugom slučaju je uključeno polje od $H=-100$ Oe. Na slici 3.7 prikazana su oba slučaja. Mjerenje relaksacije je trajalo 1 h. Promjena u magnetizaciji, za slučaj kad je magnetsko polje postavljeno u $H=0$ Oe, je u intervalu od 5 do 15% dok je u slučaju kad je magnetsko polje

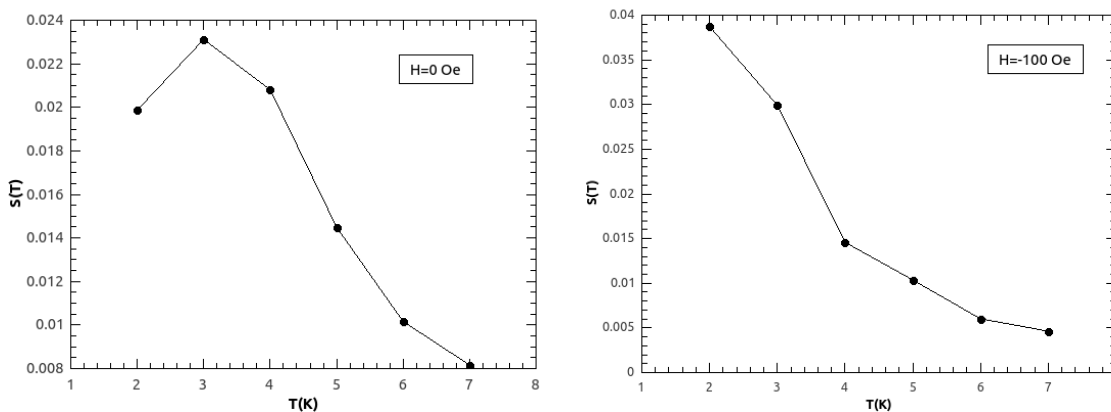
postavljeno u $H=-100$ Oe promjena magnetizacije u intervalu od 1 do 3% ovisno o temperaturi. Iako mjerenje u polju od -100 Oe ne predstavlja pravu relaksaciju sistema, ono je korišteno iz razloga što MPMS SQUID magnetometar puno točnije postavlja velika magnetska polja od manjih. Razlog tome je zatočenje magnetskih tokova u supravodljivom magnetu koji generiraju polje od nekoliko Oe. Na slici 3.8 je prikazana ovisnost magnetizacije o $\ln(t - t_0)$. Vrijednost t_0 je određena nelinearnom prilagodbom magnetskih relaksacija, prikazanih na slici 3.7, na funkciju:

$$M = M_0 - S \ln(t - t_0) \quad (3.9)$$

t_0 predstavlja vrijeme koje protječe tijekom promjene polja, za koje se već odvija razvoj sustava prema kritičnom stanju te ono iznosi 60 - 90 s.



Slika 3.8: Magnetizacija u ovisnosti o $\ln(t - t_0)$ za različite temperature u polju od (lijevo) 0 Oe i (desno) -100 Oe.

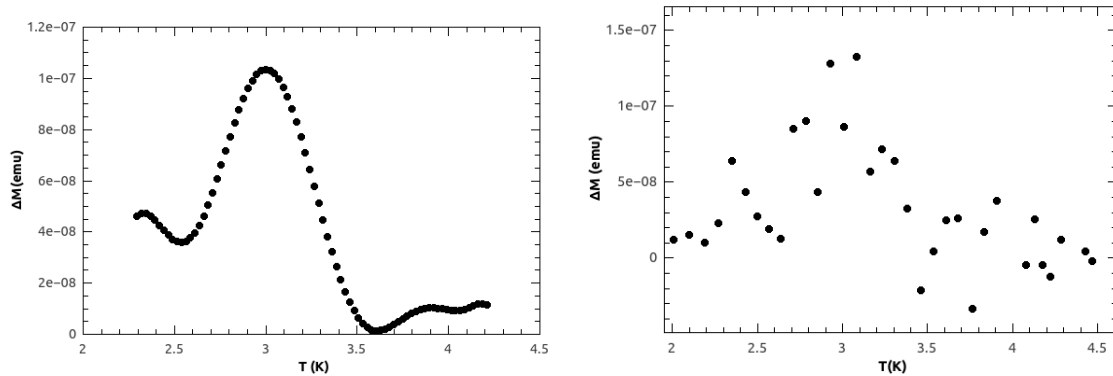


Slika 3.9: Ovisnost brzine logaritamske relaksacije S o temperaturi za relaksaciju u polju od (lijevo) 0 Oe i (desno) -100 Oe.

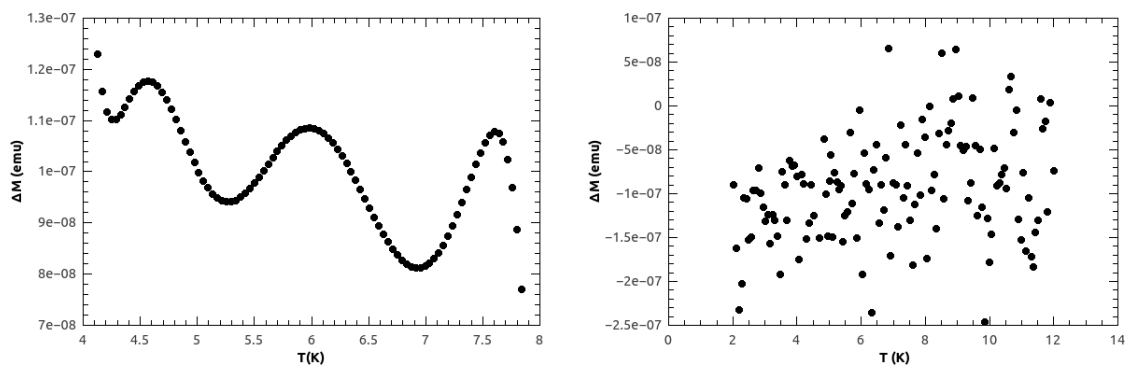
Na slici 3.9 je prikazana ovisnost brzine logaritamske relaksacije o temperaturi. Ona predstavlja nagib pravaca prikazanih na slici 3.8. U 0 Oe maksimum je na 3 K

dok u -100 Oe maksimalna vrijednost je u početnoj temperaturi 2 K. Teorijski se očekuje smanjivanje brzine logaritamske relaksacije sa snižavanjem temperature, što je i opaženo prilikom relaksacija u 2 i 3 K u 0 Oe. Treba uzeti u obzir mogućnost jako brze relaksacije materijala u velikom polju. Na to ukazuje i promjena magnetizacije tijekom 1 h koja je, za više temperature, manja od 1 %. Kao što je ranije diskutirano, vrijednost konstante t_0 je reda veličine 60 - 90 s što je za ovaj sistem pokazalo predugim.

3.5 Učinak pamćenja



Slika 3.10: Učinak pamćenja na 3 K. (lijevo) učinak pamćenja dobiven oduzimanje nelinearnih prilagodbi dviju krivulja magnetizacije, (desno) učinak pamćenja dobiven oduzimanje mjerenih točaka dviju krivulja magnetizacije.



Slika 3.11: Učinak pamćenja na 6.5 K. (lijevo) učinak pamćenja dobiven oduzimanje nelinearnih prilagodbi dviju krivulja magnetizacije, (desno) učinak pamćenja dobiven oduzimanje mjerenih točaka dviju krivulja magnetizacije.

Dokaz neergodičnosti sustava je pojava učinka pamćenja. Mjerena je referentna ZFC krivulja na način da se sistem iz paramagnetskog stanja ohladio bez prisustva polja do 2 K gdje je uključeno polje od 5 Oe, zatim se mjerila magnetizacija do

paramagnetskog stanja. Nakon toga je ponovno isključeno magnetsko polje u paramagnetskom stanju te se sistem hladio do temperature u kojoj je materijal stario 1 h nakon čega je ponovno ohlađen do 2 K. Ponovno je uključeno polje od 5 Oe te je mjerena magnetizacija do paramagnetskog stanja. Brzina hlađenja i grijanja je bila 0.2 K/min. Memorijski efekt bi se trebao očitovati kao razlika u magnetizaciji dviju mjerenih krivulja [26] [27]. Na slici (3.10 (lijevo)) prikazan je učinak pamćenja na temperaturi od 3K na način da su napravljene nelinearne prilagodbe na krivulje magnetizacije koje su zatim oduzete. Veliki maksimum je centriran na 3 K dok maksimum na 2.3 K nije fizikalni već proizlazi iz nelinearne prilagodbe. Dokaz tome je i nepostojanje takvog maksimuma na slici 3.10 (desno) gdje su oduzeti sirovi podaci bez bilo kakvih popravki. Na slici 3.11 prikazan je pokušaj temperaturnog zapisivanja na 6.5 K no iz grafa je očito da nema nikakve bitne razlike na toj temperaturi u odnosu na okolne. Sistem je stario 1 h kao i na 3 K. (lijevo) oscilatorno ponašanje je rezultat nelinearne prilagodbe, a (desno) je rezultat unutar šuma. Na učinak pamćenja bi trebala jako utjecati niža temperatura smrzavanja koja se nalazi na 3.5 K. Iako sistem prelazi u spinsko staklo na temperaturi od 9.5 K, uzimajući u obzir nemogućnost potpunog isključenja magnetskog polja i "mekanu" magnetsku strukturu spinskog stakla, vrlo je vjerojatno da se magnetski spinovi do niske temperature smrzavanja jednostavno nisu dovoljno smrznuli to jest, imaju dovoljno veliku termičku energiju koja ne dopušta spinsko vezanje. U tom slučaju učinak pamćenja je jako teško opaziti. Jako usko temperaturno područje, od 2 - 3.5 K nas ograničava na samo jednu temperaturu zapisivanja iz razloga što je to efekt koji je raširen na nekoliko Kelvina. Takvo što se može iz modela kapljice. U temperaturnom intervalu između dviju temperatura smrzavanja u sustavu se počinju formirati magnetske domene. Zbog visoke temperature $T_{f2} < T < T_f$ magnetske domene ne rastu, nego ostaje veliki broj slobodnih spinova koji zasjenjuju neergodičnost sustava.

4 Zaključak

Spinska stakla pokazuju izuzetnu matematičku složenost, što je i razlog zašto još ne postoji potpuna mikroskopska teorija koja objašnjava sve efekte vezane za takve sustave, stoga se oni i danas intenzivno istražuju. U ovom radu je ispitivano magnetsko ponašanje spinskog stakla CrNbO_4 pomoću MPMS SQUID magnetometra. Analiza temperaturne ovisnosti magnetizacije u svim poljima je pokazala fazni prijelaz na 9.5 K. Opaženo je pomicanje temperature razdvajanja ZFC i FC krivulja u različitim magnetskim poljima. Nelinearna prilagodba Almeida-Thouless krivulje daje dobro poklapanje sa eksperimentalno utvrđenim temperaturama razdvajanja ZFC i FC krivulja što je karakteristično za spinska stakla. Koristeći Curie-Weissov zakon, u paramagnetskom stanju, dobiven je efektivni magnetski moment materijala. Iz njega je zaključeno da je Cr^{3+} magnetski ion i da ima 3 elektrona u d orbitali koji se po Hundovim pravilima sparuju u spin $3/2$. Ion Nb^{5+} ima ispražnjene valentne orbitale i on je nemagnetski. Također, negativna vrijednost Curie-Weissove temperature ukazuje da je međudjelovanje dominantno antiferomagnetsko što je svojstveno spinskim staklima. Međutim, krivulje histereze nisu klasične antiferomagnetske, pravci sa malim koercitivni poljem, ali nisu ni feromagnetske, krivulje koje su daleko od saturacije i imaju veliko koercitivno polje. Krivulje histereze su blago savinute na visokim poljima i pokazuju malo koercitivno polje što je karakteristika spinskih stakala. Brzina logaritamske relaksacije pokazuje maksimum na niskoj temperaturi te se smanjuje sa zagrijavanjem sistema. To ukazuje na dosta brzu relaksaciju to jest, činjenicu da je mjeren sami kraj relaksacije na što ukazuje i mala promjena magnetizacije u ovisnosti o vremenu. Učinak pamćenja je opažen na temperaturi od 3 K, ali ne i na višim temperaturama što ukazuje na važnost dodatne temperature zamrzavanja na 3.5 K. Može se zaključiti da je CrNbO_4 spinsko staklo čiji fazni prijelaz nije strukturni već magnetski. Opažena je magnetska relaksacija i učinak pamćenja što je izravni dokaz neergodičnosti sistema. Kvantitativna analiza magnetskih svojstava pokazuje zajedničke karakteristike koje su svojstvene širokoj skupini spinskih stakala.

5 Zahvala

Želio bih posebno zahvaliti svom mentoru doc. dr. sc. Damiru Pajiću na svom uloženom trudu i vremenu, te posebice na konstruktivnim komentarima i savjetima.

Literatura

- [1] Spaldin, N. A. Magnetic materials, fundamentals and applications, 2nd ed. Cambridge University Press, 2011.
- [2] Mydosh, J. A. Spin glasses: an experimental introduction, Taylor-Francis London · Washington, DC 1993.
- [3] Dolinšek, J.; Slanovec, J.; Jagličić, Z.; Heggen, M.; Balanetsky, S.; Feuerbacher, M.; Urban, K. Broken ergodicity, memory effect, and rejuvenation in Taylor-phase and decagonal $\text{Al}_3(\text{Mn,Pd,Fe})$ complex intermetallics. // Physical Review B. Vol. 77, (2008), 064330.
- [4] Jagličić, Z.; Pajić, D.; Trontelj, Z. Dolinšek, J.; Jagodič, M. Magnetic memory effect in multiferroic $\text{K}_3\text{Fe}_5\text{F}_{15}$ and $\text{K}_3\text{Cr}_2\text{Fe}_3\text{F}_{15}$. // Applied Physics Letters. Vol. 102, (2013), 242410.
- [5] Vincent, E. Ageing, rejuvenation and memory: the example of spin glasses // Course at the summer school in the University of Luxembourg.
- [6] Fisher, D. S.; Huse, D. A. Nonequilibrium dynamics of spin glasses. // Physical Review B. Vol. 38, 1(1988), 373-385.
- [7] Jurić, M.; Dubraja Androš, L.; Popović, J. A heterometallic oxalate compound with $\{\text{Cr}_2\text{Nb}_2(\mu\text{-O}_4)\}$ core as precursor for mixed oxide. // European Crystallographic Meeting. Rovinj Croatia, 23rd-28th August 2015.
- [8] Jurić, M.; Popović, J.; Šantić, A.; Molčanov, K.; Brničević, N.; Planinić, P. Single-step preparation of the mixed $\text{Ba}^{II}\text{Nb}^V$ oxides from heteropolynuclear oxalate complex. // Journal of Physics: Condensed Matter. Vol. 52, 4(2013), 1832 - 1842.
- [9] Bokov, A. A.; Protsenko, N. P.; Ye, Z. -G. Relationship between ionicity, ionic radii and order/disorder in complex perovskites. // Journal of Physics and Chemistry of Solids . Vol. 73, 2(2003), 165-168.
- [10] Smirnov, Y. E.; Zvereva, I. A. Cation distribution and interatomic interactions in oxides with heterovalent isomorphism: VII. CrNbO_4 and LiFeO_2 Oxides. // Russian Journal of General Chemistry. Vol. 61, 6(2000), 1519.
- [11] Doumerc, J. P.; Vlasse, M.; Pouchard, M.; Hagemuller, P. Synthèse, croissance cristalline, propriétés structurales et physiques d'un nouveau tungstate+ V d'aluminium AlWO_4 . // Journal of Solid State Chemistry. Vol. 14, 1(1975), 144.
- [12] Norlund Christensen, A.; Johansson, T.; Lebech, B. Magnetic properties and structure of chromium niobium oxide and iron tantalum oxide. // Journal of Physics C: Solid State Physics. Vol. 9, 10(1976), 2601.

- [13] McElfresh, M. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements - Featuring Quantum Design's magnetic property measurement system, Purdue University, 1994.
- [14] Anderson, P. W.; Rowell, J. M. Probable observation of the Josephson superconducting tunneling effect. // *Physical Review Letters*. Vol. 10, (1963), 230.
- [15] Blomgren, J., (1998), The Josephson effect, <http://fy.chalmers.se/~delsing/LowTemp/Labbar/SQUIDlab-rev3.pdf>
- [16] Novosel, N.; Reissner, M.; Zadro, K.; Pajić, D.; Jerčinović, M.; Buljan, M.; Radić, N. Magnetic properties of nickel nanoparticles embedded in amorphous Al₂O₃ matrix. // *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 568, (2014), 042022.
- [17] Singh, M. K.; Katiyar, R. S.; Prellier, W.; Scott, J. F. The Almeida-Thouless line in BiFeO₃: is bismuth ferrite a mean field spin glass?. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol. 21, (2009), 042202.
- [18] Nakamura, S.; Soeya, S.; Ikeda, N.; Tanaka, M. Spin-glass behavior in amorphous BiFeO₃. // *Journal of Applied Physics*. Vol. 74, (1993), 5652 - 5657.
- [19] Bain, N. A.; Berry, J. F. Diamagnetic corrections and Pascal's Constants. // *Journal of Chemical Education*. Vol. 85, 4(2008), 532 - 536.
- [20] Pople, J. A. Molecular-orbital theory of diamagnetism. II. Calculation of Pascal constants for some noncyclic molecules. // *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 37, 1(1962), 60 - 66.
- [21] Kittel, C. Introduction to solid state physics, University of California, Berkeley, 8th edition, 2005.
- [22] Chen, W.; Zhai, H.; Zhang, Y.; Huang, X.; Wang, L. On the electronic and structural properties of tri-niobium oxide clusters Nb₃O_n-(n=3-8): photoelectron spectroscopy and density functional calculations. // *The Journal of Physical Chemistry A*. Vol. 114, (2010), 5958 - 5966.
- [23] Otogonbaatar, U.; Ma, W.; Youssef, M.; Yildiz, B. Effect of niobium on the defect chemistry and oxidation kinetics of tetragonal ZrO₂. // *The Journal of Physical Chemistry A*. Vol. 118, (2014), 20122 - 20131.
- [24] Karmakar, S.; Chaudhuri, B. K.; Chan, C. L.; Yang, H. D. Origin of low temperature memory and aging effects in spin glass like La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ nanomanganite. // *Journal of Applied Physics*. Vol. 108, (2010), 113916.
- [25] Chudnovsky, E. M.; Tejada, J. Macroscopic quantum tunneling of the magnetic moment, Cambridge University Press, 1998.

- [26] Dupuis, V.; Vincent, E.; Bouchaud, J. P.; Hammann, J.; Ito, A.; Katory Aruga, H. Aging, rejuvenation, and memory effects in Ising and Heisenberg spin glasses. // Physical Review B. Vol. 64, (2001), 174204.
- [27] Jonason, K.; Vincent, E.; Hammann, J.; Bouchaud, J. P.; Nordblad, P. Memory and chaos effects in spin glasses. // Physical Review Letters. Vol. 81, 15(1998), 3243 - 3246.

6 Sažetak

Jure Dragović, Magnetsko ponašanje spinskog stakla CrNbO_4

Spinska stakla pokazuju izuzetnu matematičku složenost, što je i razlog zašto još ne postoji potpuna mikroskopska teorija koja objašnjava sve efekte vezane za takve sustave. Takvi sustavi pokazuju rijetke neergodične efekte poput učinka pamćenja i magnetske relaksacije. U ovom radu je proučavano magnetsko ponašanje spinskog stakla CrNbO_4 pomoću MPMS SQUID magnetometra. Temperaturno ponašanje magnetizacije u različitim magnetskim poljima ukazalo je na fazni prijelaz iz paramagnetskog stanja u spinsko staklo na 9.5 K. Određen je efektivni magnetski moment koji nosi Cr^{3+} ion što odgovara spinu 3/2. Negativna Curie-Weissova temperatura vodi na antiferomagnetsko uređenje. Međutim, izgled krivulja histereze ipak ukazuje na dodatna međudjelovanja, što je i karakteristično za spinska stakla. Neergodičnost sustava je potvrđena opažanjem magnetske relaksacije i učinka pamćenja. Kvantitativna analiza magnetskih svojstava pokazuje zajedničke karakteristike svojstvene širokoj skupini spinskih stakala.

Ključne riječi: magnetizam, spinsko staklo, miješani metalni oksidi

7 Summary

Jure Dragović, Magnetic behaviour of spin-glass CrNbO₄

Mathematical complexity of spin-glass structures is the main reason why complete microscopic theory of such systems still doesn't exist. Spin-glass systems exhibit rare non-ergodic effects like memory effect and magnetic relaxation. Magnetic properties of spin-glass chromium niobium oxide were investigated by MPMS SQUID magnetometer. Temperature dependence of magnetization in different magnetic fields shows phase transition from paramagnetic to spin-glass state at 9.5 K. Assuming the validity of Curie-Weiss law effective magnetic moment was calculated and it corresponds to Cr³⁺ ion with spin 3/2. Negative Curie-Weiss temperature suggests antiferromagnetic coupling. However, hysteresis curves suggests there are some additional interactions which are consistent with spin-glass structures. Non-ergodic behaviour was confirmed by observing the magnetic relaxation and memory effect. Quantitative analysis of magnetic properties shows common characteristics for wide range of spin-glass systems.

Key words: Magnetism, Spin-Glass, Mixed-Metal Oxides