

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Toni Marković

Magnetsko uređenje 3D metaloorganske mreže
 $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Zagreb, 2016

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 natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2015./2016.

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

ZFC (*eng.* zero field cooled) - ohlađeno bez polja

FC (*eng.* field cooled) - ohlađeno u polju

SQUID (*eng.* superconducting quantum interference device) - supravodljivi kvantni interferometar

MPMS (*eng.* Magnetic properties measurement system) - proizvođač squida korištenog u eksperimentu

CGS (*eng.* centimeter gram second) - sustav jedinica uobičajen u magnetizmu, sve formule u ovom radu dane su u ovom sustavu ukoliko nije drukčije naglašeno

DM (*eng.* diamagnetic) - dijamagnetski

PM (*eng.* paramagnetic) - paramagnetski

FM (*eng.* ferromagnetic) - feromagnetski

AFM (*eng.* antiferromagnetic) - antiferomagnetski

MOF (*eng.* metal-organic framework) - metaloorganska mreža

Sadržaj

1	Uvod - Magnetizam u tvarima	1
1.0.1	Osnovne veličine i pojmovi u magnetizmu	1
1.0.2	Atomsko porijeklo magnetizma	2
1.0.3	Dijamagnetizam	3
1.1	Magnetsko međudjelovanje i sustavi sa spontanim magnetskim uređenjem	3
1.1.1	Paramagnetizam	3
1.1.2	Spontano magnetsko uređenje	4
1.1.3	Slabi feromagnetizam	5
1.2	Metaloorganske mreže (MOF)	6
1.2.1	Svojstva i primjene MOF	6
1.2.2	Direktna izmjena	8
1.2.3	Superizmjena	8
1.2.4	Izmjena preko organskih mostova (C ₂ O ₄) ²⁻	8
1.2.5	Izmjena posredstvom nosioca naboja	9
2	Proučavani uzorak: 3D MOF {[Cu (bpy)₃][Mn₂ (C₂O₄)₃] · H₂O}_n	11
3	Eksperimentalni postav i mjerenje	12
3.1	SQUID i Josephsonov spoj	12
3.2	Postupak mjerenja	15
3.3	Mjerne krivulje	16
3.4	Mjereni uzorak	16
4	Rezultati i rasprava	17
4.1	ZFC i FC krivulje susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi	17
4.2	Magnetske histereze	19
4.3	Spontana magnetizacija	21
4.4	Remanentna magnetizacija i koercitivno polje	22
5	Zaključak	24

1 Uvod - Magnetizam u tvarima

1.0.1 Osnovne veličine i pojmovi u magnetizmu

Magnetski dipolni moment je mjera zakretnog momenta koji osjeća štapićasti magnet ili zatvorena petlja kojom teče struja u magnetskom polju. Za petlju površine A kojom teče struja I magnetski dipolni moment je dan izrazom (1.1).

$$\vec{m}_d = IA\hat{n} \quad (1.1)$$

gdje je \hat{n} jedinični vektor koji pokazuje okomito na površinu A a određujemo ga pravilom desne ruke. Primjenimo li magnetsko polje \vec{H} [Oe] na neki materijal, njegov odgovor nazivamo magnetskom indukcijom \vec{B} [Oe]. (Napomena: često se u fizici \vec{H} i \vec{B} oboje nazivaju magnetskim poljem) Veza magnetskog polja i magnetske indukcije dana je preko svojstva tvari koje nazivamo magnetizacijom \vec{M} (1.2).

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (1.2)$$

Magnetizacija je definirana kao ukupni magnetski moment \vec{m} unutar danog volumena V (1.3).

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} [\text{emu cm}^{-3}]; \quad \vec{m} = \sum_i \vec{m}_i \quad (1.3)$$

Magnetizacija je svojstvo tvari i ovisi o individualnim magnetskim dipolnim momentima atoma, molekula kao i o njihovoj međusobnoj interakciji. Svojstva materijala nisu u potpunosti dana samo s magnetizacijom i magnetskom indukcijom, nego je potrebno promatrati i ovisnost magnetizacije o polju. Magnetska susceptibilnost je promjena magnetizacije s magnetskim poljem i definirana je izrazom (1.4).

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}; \quad [\text{emu cm}^{-3} \text{Oe}^{-1}] \quad (1.4)$$

Ako magnetizacija ovisi linearno o magnetskom polju tada je susceptibilnost dana izrazom (1.5).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.5)$$

To nije uvijek tako, ali je najčešće istina u materijalima za niske iznose polja. Permeabilnost je definirana kao omjer magnetske indukcije u materijalu i vanjskog magnetskog polja (1.6).

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (1.6)$$

Permeabilnost i susceptibilnost su vezane relacijom (1.7).

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (1.7)$$

1.0.2 Atomsko porijeklo magnetizma

Atomsko porijeklo magnetizma kada na njega ne djeluje vanjsko magnetsko polje se može shvatiti na način da zamislimo elektron koji kruži oko jezgre kao petlju kojom teče struja te se prisjetimo da takav sustav onda ima magnetski dipolni moment. Taj doprinos nazivamo orbitalnim magnetskim momentom. Još jedan doprinos magnetskom dipolnom momentu dolazi od spina elektrona, što je intrinzični magnetski moment koji elektron posjeduje. Ovo je pojednostavljena slika, a da bismo dobili pravu sliku služimo se kvantnom mehanikom. Rješavamo zato Schrödingerovu jednadžbu (1.8) za vodikov atom.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi \quad (1.8)$$

gdje je m_e masa elektrona, a e naboj elektrona. Poznato je rješenje ove valne funkcije dano izrazom (1.9).

$$\psi_{nlm_l} = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (1.9)$$

Valna funkcija se separira na radijalni dio R koji ovisi samo o radijalnoj koordinati r i orbitalni dio Y koji ovisi samo o kutovima θ i ϕ . Da bi funkcija imala smisla brojevi n , l i m_l moraju biti kvantizirani (diskretni). Glavni kvantni broj n određuje u kojoj se orbitali nalazi elektron počevši od $n = 1$. Orbitalni kvantni broj l određuje orbitalni zakretni moment L (1.10).

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad (1.10)$$

Iz toga slijedi da je i magnetski dipolni moment elektrona m u stanju l kvantiziran te iznosi (1.11).

$$m = \mu_B \sqrt{l(l+1)}; \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (1.11)$$

gdje je μ_B Bohrov magneton. Kvantni broj m_l daje projekciju l na z os. Dva kvantna broja koje Schrödingerova jednadžba ne predviđa su spin s i projekcija spina na z os m_s . To je zbog toga što ona ne uzima u obzir relativističke efekte pa je za uzimanje u obzir i tih kvantnih brojeva potrebna Diracova jednadžba. Spinski magnetski moment m dan je izrazom (1.12).

$$m = g_e \mu_B \sqrt{s(s+1)} \quad (1.12)$$

gdje je g_e giromagnetski faktor elektrona koji približno iznosi 2. Izraženo preko ukupnog angularnog momenta $j = l + s$ izraz postaje (1.13).

$$m = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)} \quad (1.13)$$

gdje g_j nazivamo Landeovim g -faktorom. Možemo ga izraziti preko kvantnih brojeva l i s (1.14).

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (1.14)$$

1.0.3 Dijamagnetizam

Kada se atom nalazi u vanjskom magnetskom polju dolazi do promjene u orbitalnom gibanju njegovog elektrona. Ta promjena poznata je kao dijamagnetski efekt i događa se u svim atomima. Efekt je slab i najčešće je zasjenjen drugim efektima. Intuitivno je moguće shvatiti dijamagnetizam uz pomoć Lenzovog pravila. Kad upalimo vanjsko polje, njegova promjena generira dodatne struje elektromagnetskom indukcijom i to na način da se nastala dodatna struja suprotstavlja promjeni vanjskog polja. Iznos dijamagnetske susceptibilnosti za slobodan atom je dan u izrazu (1.15).

$$\chi_d = \frac{NZe^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle_{av}; \quad [\text{emu cm}^{-3}] \quad (1.15)$$

gdje je N broj atoma po jedinici volumena, Z broj elektrona u atomu, a $\langle r^2 \rangle_{av}$ srednja vrijednost kvadrata radijusa orbite u atomu. Dijamagnetska susceptibilnost je uvijek negativna. Ima slabu temperaturnu ovisnost unutar $\langle r^2 \rangle_{av}$ koja se gotovo uvijek zanemaruje. Red veličine dijamagnetske susceptibilnosti je oko 10^{-6} po jedinici volumena.

1.1 Magnetsko međudjelovanje i sustavi sa spontanom magnetskim uređenjem

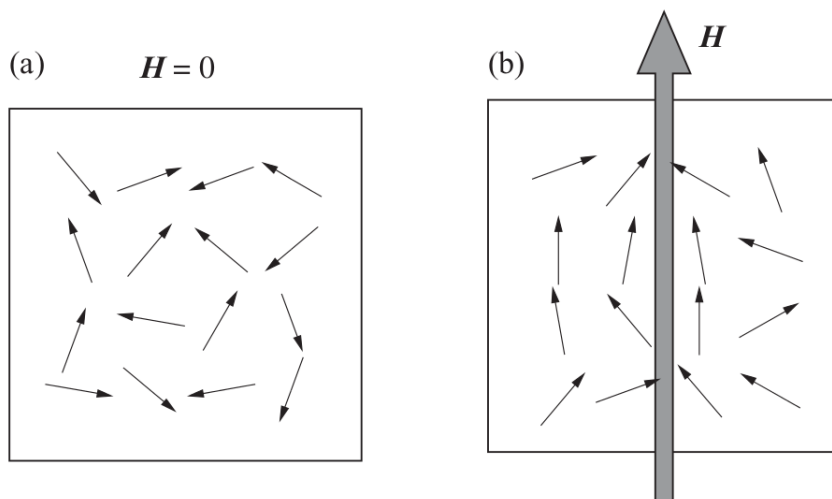
1.1.1 Paramagnetizam

Paramagnetizam se događa u sustavima u kojima atomi imaju permanentne magnetske momente. Oni su slabo vezani, pa ih termalna energija usmjerava u nasumičnom smjeru. Kada se primjeni vanjsko magnetsko polje, magnetski momenti se počinju usmjeravati u smjeru polja, a njihov udio ovisi i o jakosti polja (Slika 1.1). Vrijednost paramagnetske susceptibilnosti je negdje između $10^{-3} - 10^{-5}$ po jedinici volumena. Ovisnost susceptibilnosti o temperaturi u paramagnetskim materijalima je za razliku od dijamagnetskih značajna i može se opisati klasično Langevinovom teorijom. Pretpostavljamo da su magnetski momenti nasumično orijentirani u skladu s termalnom energijom i energijom interakcije momenata i vanjskog magnetskog polja. Račun se izvodi korištenjem Boltzmannove statistike i uz pretpostavku da se magnetski momenti bez primijenjenog vanjskog magnetskog polja mogu nasumično orijentirati u svim smjerovima jednako. Izraz za magnetizaciju u Langevinovom modelu je:

$$M = NmL(\alpha) = Nm \left[\coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \right]; \quad \alpha = \frac{mH}{k_B T} \quad (1.16)$$

gdje je $L(\alpha)$ Langevinova funkcija, a k_B Boltzmannova konstanta. Za male vrijednosti α je Langevinova funkcija približno linearna, pa razvojem funkcije u Taylorov red dobivamo:

$$M = \frac{Nm\alpha}{3} = \frac{Nm^2 H}{3k_B T} \quad (1.17)$$



Slika 1.1: Shematski su prikazani magnetski momenti u paramagnetskom materijalu bez primijenjenog vanjskog magnetnog polja (a) i sa primjenjenim poljem (b). Vidimo da su u (a) momenti usmjereni nasumično, dok su u (b) lagano otklonjeni u smjeru vanjskog polja. Preuzeto iz [1].

Iz izraza za magnetizaciju lako dobivamo izraz za susceptibilnost:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{Nm^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.18)$$

gdje je C Curiejeva konstanta. Izraz (1.18) se naziva Curiejevim zakonom. U kvantnoj mehanici magnetski moment ne zauzima sve moguće orijentacije, već samo određene. Uzimajući to u obzir dobivamo nešto drukčiji izraz od (1.17).

$$M = NgJ\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right] = NgJ\mu_B B_J(\alpha) \quad (1.19)$$

Ponovno razvojem u Taylorov red i zadržavanjem na linearnom članu dobivamo izraz za susceptibilnost:

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.20)$$

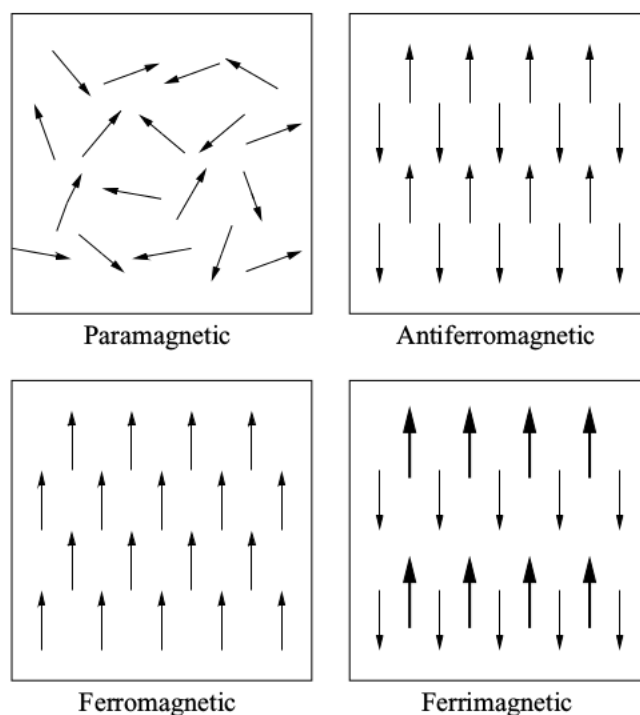
1.1.2 Spontano magnetsko uređenje

Ispod određene temperature prijelaza neki paramagnetski materijali pokazuju spontano magnetsko uređenje. Ukoliko je riječ o feromagnetskom ili ferimagnetskom uređenju (Slika 1.2) susceptibilnost je dana sa Curie-Weiss ovim zakonom:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.21)$$

No ukoliko se radi o antiferomagnetskom uređenju (Slika 1.2) susceptibilnost je dana Néelovim zakonom:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (1.22)$$



Slika 1.2: Na slici su pokazana magnetska uređenja sustava. Gore lijevo - paramagnetsko, gore desno - antiferromagnetsko, dolje lijevo feromagnetsko i dolje desno ferimagnetsko.

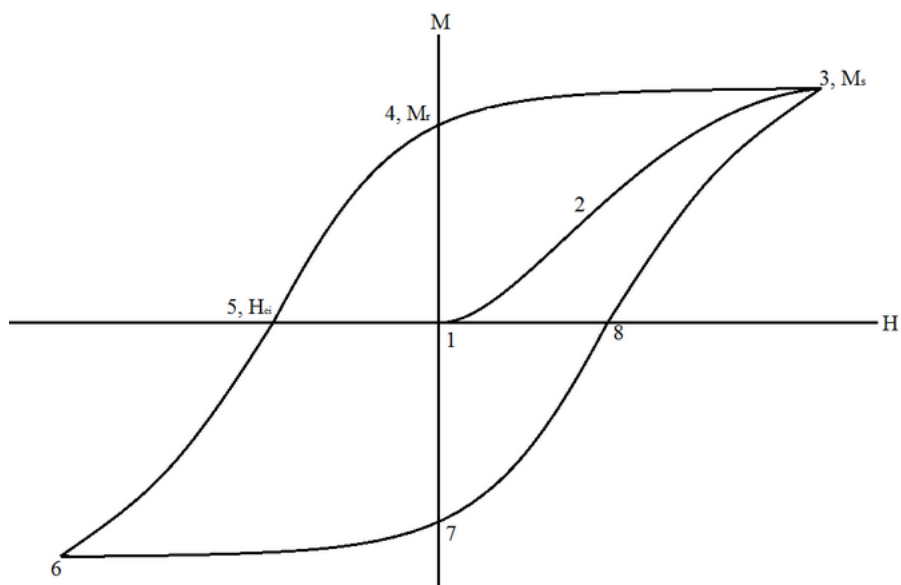
Weiss je dobio izraz za Curie-Weissov zakon pretpostavljajući postojanje unutarnjeg polja "molekularnog polja" kojeg stvaraju magnetski momenti atoma u materijalu. Molekularno polje je proporcionalno s magnetizacijom.

Krivulje histerenze su mjerenja magnetizacije u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju. One izgledaju različito za različita magnetska uređenja. Za feromagnetske i ferimagnetske materijale krivulje pokazuju visoku vrijednost magnetizacije saturacije M_s (Slika 1.3). Tvrdi magnetski materijali imaju jako široku petlju s vrlo visokom remanentnom magnetizacijom M_r i koercitivnim poljem H_c . Magnetski meki materijali imaju puno niži M_r i H_c , no svejedno jako visok u usporedbi sa AFM i PM materijalima. Za njih je krivulja histerenze pravac, kod AFM je nagib pravca manji nego u paramagnetizmu.

1.1.3 Slabi feromagnetizam

Za sustave sa niskom simetrijom, pojavljuje se još jedan član u spinskom Hamiltonijanu koji je antisimetričan. Porijeklo antisimetrične interakcije je isto kao i anizotropije u interakciji, a to je spin - orbit vezanje. Ovaj efekt nije prisutan za centrosimetrične sustave, čak ni u sustavima koji imaju rotacijsku C_{nv} ($n > 1$) simetriju. Zbog toga je antisimetrični član u većini slučajeva nula. Član u spinskom Hamiltonijanu odgovoran za antisimetričnu interakciju naziva se Dzyaloshinskii - Moriya članom:

$$H_{DM} = D_{ij} \vec{s}_i \times \vec{s}_j \quad (1.23)$$



Slika 1.3: Na slici je shematski pokazana krivulja histereze. M_s je magnetizacija saturacije, M_r remanentna magnetizacija i H_c koercitivno polje.



Slika 1.4: Antiferomagnetsko uređenje sa blago nakošenim magnetskim momentima koje rezultira s resultantnom magnetizacijom u smjeru desno. Preuzeto iz [2]

Simetrični član zove se još i član direktne izmjene:

$$H_{DI} = -J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (1.24)$$

Kada je integral izmjene J_{ij} pozitivan vezanje preko direktne izmjene je FM, a kada je negativan je ono AFM. U antiferomagnetskom slučaju antisimetrični član uzrokuje lagano nakošenje spinova u osnovnom stanju rezultirajući sa slabim feromagnetizmom (Slika 1.4). Krivulja magnetizacije u nultom polju za takav sistem ima oblik krivulje FM faznog prijelaza, samo je vrijednost magnetizacije manja od vrijednosti saturacijske magnetizacije u krivulji histereze. To koliko je vrijednost manja, tj koliko je jak slabi feromagnetizam ovisi o omjeru jakosti između antisimetrične i simetrične interakcije. Krivulje histereze u slabom feromagnetizmu nalikuju krivuljama histereze u FM uređenju, samo imaju vrlo malu remanentnu magnetizaciju i koercitivno polje.

1.2 Metaloorganske mreže (MOF)

1.2.1 Svojstva i primjene MOF

Metaloorganske mreže su spojevi koji se sastoje od metalnih kationa i organskih lanaca kao aniona koji zajedno formiraju 1D, 2D ili 3D kristalne strukture. Najzanim-

ljivija svojstva takvih spojeva su porozivnost, vodljivost, luminiscencija i magnetsko uređenje [4]. Imaju potencijalno široku primjenu od katalize, uhvata čestica plina (filter) do mogućnosti dizajna i kreiranja supramolekularnih magneta i multiferoika. Isto tako radi velikog izbora mogućih metalnih kationa i organskih radikala moguć je ogroman broj različitih metaloorganskih struktura. Tako je onda moguće dizajnirati i istraživati molekularno bazirane magnete i multiferoike gotovo po volji [3]. Multiferoici su materijali koji imaju i magnetska i električna svojstva istovremeno. Mogućnost primjene takvih materijala je ogromna, pogotovo u spintronici i računalnim memorijama. Trenutna potraga za ovakvim materijalima ide u više smjerova od kojih su jedan od perspektivnijih upravo metaloorganske mreže. One se mogu dizajnirati na način da se pokuša dobiti FM ili slabo FM vezanje unutar mreže, dok bi istovremeno postojao strukturni fazni prijelaz u organskim lancima koji je nužan za feroelektrična i feroelastična svojstva. Najzanimljiviji materijali za primjenu bi bili oni kod kojih su feromagnetska i feroelektrična svojstva vezana, tj. materijali u kojima bi bilo moguće mijenjanje magnetizacije električnim poljem ili električne polarizacije magnetskim. Oni bi dakle omogućili upravljanje zapisom podataka u računalu električnim umjesto magnetskim poljem istovremeno ubrzavajući brzinu zapisa značajno, te štedeći energiju zbog manje disipacije takvog načina zapisa. Nažalost pokazuje se da je gore spomenuto vezanje vrlo slabo. Vrlo je malo primjera gdje su se postigla oba uređenja u kontekstu MOF, a kamo li njihovo značajno vezanje. Jedna od zanimljivih strategija za dobivanje oba uređenja je ubacivanje etanola u pore ferimagnetske MOF [7]. Za ferimagnetski prijelaz u tom sistemu je odgovorna MOF, a za feroelektrični etanol smješten u porama MOF. Sustav nije stabilan na temperaturama blizu sobne, jer dolazi do izlaska etanola iz pora MOF. Pokazano je više primjera metaloorganskih spojeva koji mogu stabilizirati feromagnetsko, ferimagnetsko ili slabo feromagnetsko uređenje na niskim temperaturama [4], [6], [8]. U metaloorganskim mrežama magnetski momenti interagiraju preko posredstva organskih skupina. Pokazuje se da su neke skupine posebno zanimljive jer favoriziraju jako FM vezanje susjednih magnetskih momenata. Tako se recimo oksalatna skupina $(\text{COO})_2^-$ pokazuje kao dobar medijator elektronske interakcije između paramagnetskih metalnih iona [10], [11] što je intenzivno istraženo i optičkim tehnikama [8], [9]. Na visokim temperaturama MOFs ne pokazuju magnetsko uređenje, no kako spuštamo temperaturu tako interakcije postaju nezanemarive te očekujemo uređivanje magnetskih momenata. Ponekad interakcije znaju biti vrlo slabe (van der Waalsovog tipa) pa se kritična temperatura prijelaza mjeri u području mK. Kad ipak postoje ionske i kovalentne veze između magnetskih momenata kao medijatori interakcije, kritična temperatura je reda veličine nekoliko K do par desetaka K. Hoće li uređenje biti FM ili AFM tipa naravno ovisi jako o danom sistemu. Precizna analiza uređene strukture moguća je raspršenjem neutrona [12]. Za sad su temperature faznih prijelaza na puno pre niskim temperaturama za realnu primjenu, no intenzivno se radi na sintezi novih materijala i pokušavaju se pronaći novi mehanizmi interak-

cija koje bi ojačale FM vezanje i pomaknule temperaturu FM faznog prijelaza prema sobnoj temperaturi.

1.2.2 Direktna izmjena

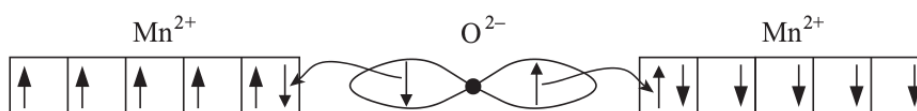
Direktna izmjena govori o vezanju prostorno fiksiranih spinova \vec{s}_i elektrona u izolatoru. Dobar opis je dan Heisenbergovim Hamiltonijanom:

$$H_{DI} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (1.25)$$

Gdje j i i označavaju čvorišta rešetke, a J_{ij} je konstanta vezanja između dva elektrona na različitim atomima. Ona je najčešće negativna što promovira antiparalelno AFM vezanje. Ona opada naglo s udaljenosti tako da je između nenajbližih susjeda efektivno zanemariva, čime ona ne doprinosi značajno u MOF.

1.2.3 Superizmjena

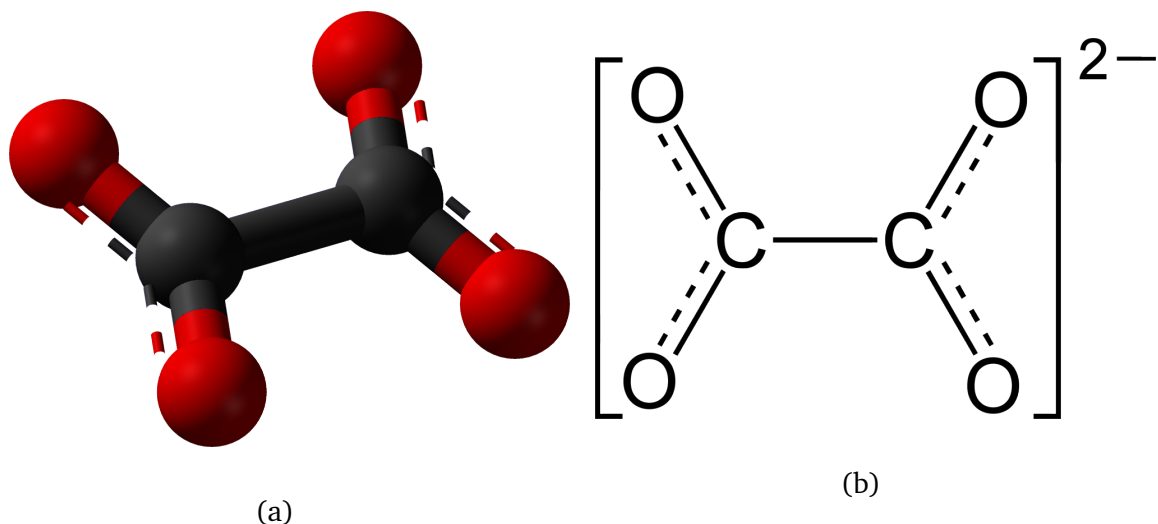
Do superizmjene dolazi najčešće u oksidima prijelaznih metala i odgovorna je za antiferomagnetsko uređenje u takvim materijalima. Najpoznatiji primjer je MnO (Slika 1.5). Ova interakcija se isto dobro opisuje Heisenbergovim Hamiltonijanom (1.25) gdje sad J_{ij} ovisi o kutu između metal-kisik-metal veze i konfiguraciji d elektronske orbitale prijelaznog metala. Za isti magnetski kation u metal-kisik-metal kojem su obje orbitale ili pune ili prazne u slučaju da je kut 180° interakcija je AFM, a u slučaju da je 90° veza je FM. Sličan mehanizam, samo preko većih organskih skupina je bitan za prijenos interakcije u MOF.



Slika 1.5: Mehanizam superizmjene u MnO . Preuzeto iz [1]

1.2.4 Izmjena preko organskih mostova $(C_2O_4)^{2-}$

$(C_2O_4)^{2-}$ se naziva oksalatna skupina. Ona je planarna i visoko simetrična (Slika 1.6). Poznato je da je dobar medijator interakcije među metalnim kationima u sustavima poput metaloorganskih mreža [11]. Detaljna analiza prenošenja interakcije je vrlo zahtjevna i često puta nije ni moguća s jednostavnim argumentima, već je potrebno posezati za *ab initio* izračunima kako bi se dobilo slaganje eksperimenta i predviđanja. Navest ćemo samo neke jednostavne ideje koje su važne za interakcije putem oksalatnog mosta, no iako važne često puta nisu dovoljne za kvantitativan opis interakcije. Prva ideja je ideja topologije, tj. toga da je oksalatna skupina planarna molekula kojoj magnetske orbitale leže u ravnini u kojoj je i molekula. Dakle ukoliko



Slika 1.6: a) Oksalatna skupina (C_2O_4)²⁻ u štapić kuglica modelu. Vanjske četiri (crvene) kuglice su kisikovi atomi, unutarnje dvije (crne) kuglice su ugljikovi atomi. b) Oksalatna skupina prikazana kemijskom strukturnom formulom. Preuzeto s [16]

imamo dva metalna kationa povezana preko oksalatnog mosta, njihove d orbitale mogu ležati u istoj ravnini kao i kisikove p orbitale iz oksalatne skupine. Takva konfiguracija omogućuje značajno preklapanje valnih funkcija i velik integral izmjene. Ovaj mehanizam naravno vrlo snažno zavisi o okruženju metalnog kationa, jer u principu nema simetrijskog argumenta koji bi sprječavao da metalne d orbitale budu u ravnini okomitoj na p orbitale oksalatne skupine, značajno smanjujući interakciju. Druga važna ideja je promatranje energija orbitala metalnih kationa i oksalatne skupine. Za malu razliku u energiji između d metalnih orbitala i magnetskih orbitala kisika u oksalatnoj skupini elektroni će biti jače delokalizirani ponovno pridonoseći jačanju integrala vezanja. Jakost vezanja ne ovisi samo o geometriji i međusobnom položaju orbitala, već i o distorziji planarne oksalatne skupine. Pokazuje se slabljenje integrala vezanja distorzijom oksalatne skupine [2].

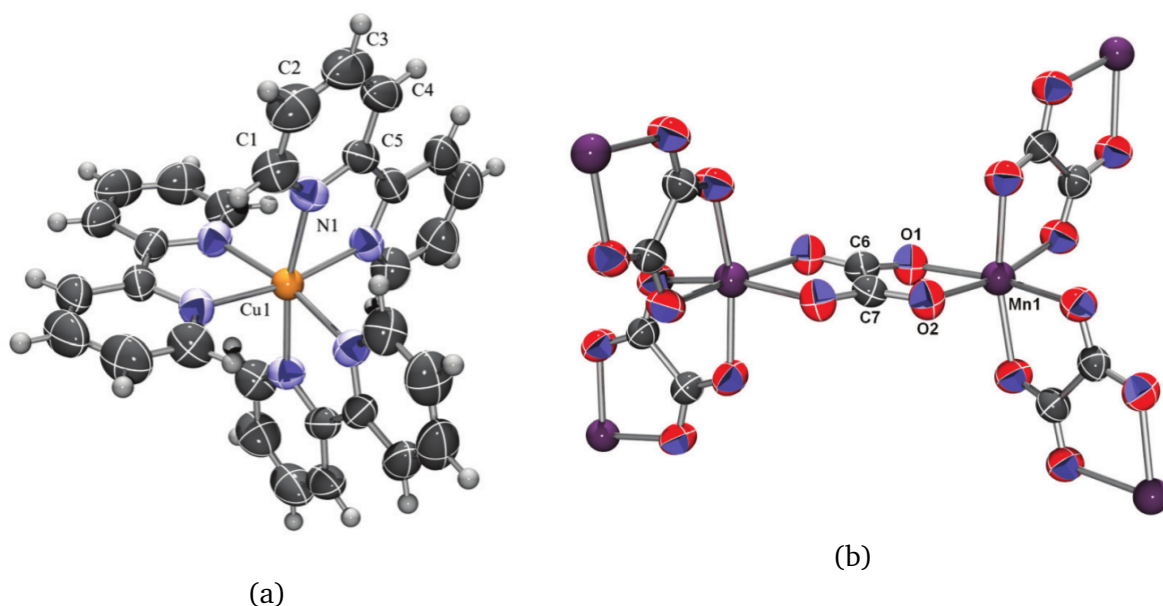
1.2.5 Izmjena posredstvom nosioca naboja

Lokalizirani magnetski momenti interagiraju međusobno preko slobodnih nosioca naboja na tri načina: RKKY interakcija, Zenerov model izmjene i dvostruka izmjena (Zenerova). Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida interakcija je najjednostavnija i opisuje interakciju između jednog magnetskog momenta i slobodnog elektronskog plina. Izračun je egzaktni i pokazuje se da integral interakcije J naglo pada s udaljenosti R i oscilira u predznaku (1.26).

$$J(R) = \frac{m^* k_F^4}{\hbar^2} F(2k_F R); \quad F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} \quad (1.26)$$

U gornjem izrazu m^* je efektivna masa elektrona, a k_F Fermijev valni vektor. Izmjena posredstvom nosioca naboja zahtijeva postojanje slabo vezanih nosioca koji bi mogli

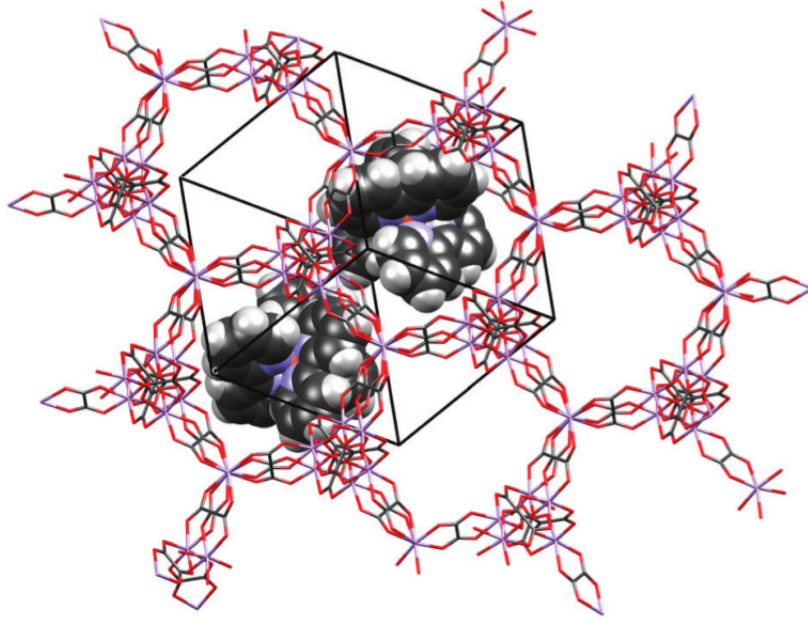
prenositi interakciju, što u MOF nije slučaj ukoliko su izolatorske. U slučaju $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ koja je izolatorska, mehanizam izmjene posredstvom nosioca naboja nema utjecaja, a spomenut je radi potpunosti pregleda.



Slika 2.1: a) Struktura $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kationa. b) Struktura $[\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ polimernog aniona. Preuzeto iz [5].

2 Proučavani uzorak: 3D MOF $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Uzorak metaloorganske mreže $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ sastoji se od $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kationa (Slika 2.1a), polimernih $[\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ aniona (Slika 2.1b) i molekula vode. Oba metalna atoma Mn i Cu nalaze se na visoko simetričnim pozicijama u mreži (Slika(2.2)) i oba se nalaze u oktaedralnim okruženjima (Slika 2.1a i 2.1b). Svaki je Mn atom u anionu povezan s druga tri Mn atoma preko oksalatnih mostova (Slika 2.1b). Bakrovi atomi nisu povezani preko funkcionalnih skupina direktno, već kationi $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ leže unutar šupljina mreže koju čine polimerni anioni $[\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_n^{2n-}$ (Slika(2.2)). Time su bakrovi atomi prostorno međusobno puno dalje, a i daleko od manganovih atoma. Očekivao bi se vrlo slab prijenos vezanja u takvoj konfiguraciji između Cu atoma i ostalih atoma Cu ili Mn. Za razliku od toga značajno vezanje bi se očekivalo među Mn atomima koji su povezani oksalatnim skupinama za koje se zna da su dobri medijatori magnetskih interakcija.



Slika 2.2: Kristalno pakiranje metaloorganske mreže $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ u smjeru $[111]$. 3D mreža manganskih atoma povezana oksalatnim mostovima (štapići) u čijim se dekadagonalnim šupljinama nalaze kationi $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (kuglice). Preuzeto iz [5]

3 Eksperimentalni postav i mjerenje

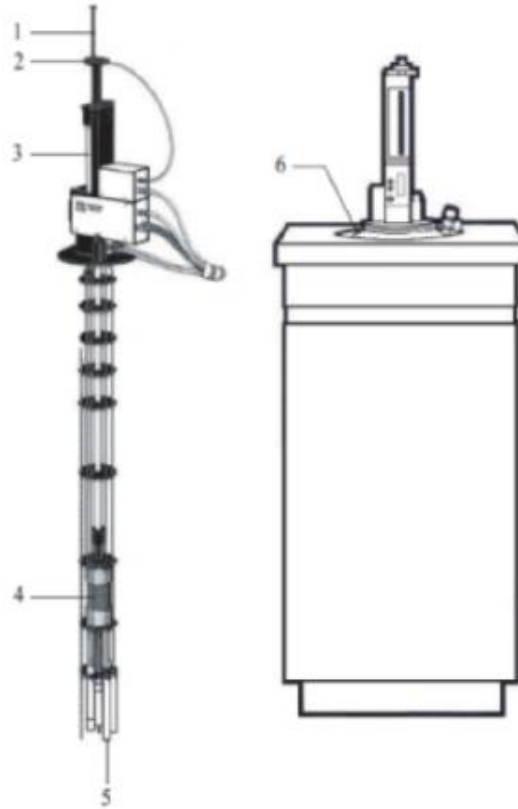
Mjerni uređaj je komercijalni MPMS (Magnetic Property Measurement System) SQUID magnetometar koji se nalazi na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava. MPMS SQUID može precizno mjeriti magnetski moment materijala u rasponu od 1.7 do 400 K, a sa dodatkom i do 800 K uz maksimalno polje 5.5 T u oba smjera. Shema uređaja prikazana je na slici (Slika 3.1)

3.1 SQUID i Josephsonov spoj

SQUID magnetometar čine dva paralelno spojena Josephsonova spoja (Slika 3.2). Josephson je pokazao da supravodljivi Cooperovi parovi elektrona mogu kvantnomehanički tunelirati kroz tanku izolatorsku barijeru. Dva takva spoja u petlji će biti jako osjetljivi na promjene magnetskog toka unutar petlje. To omogućuje precizno mjerenje magnetskog momenta uzorka. Za opis rada SQUID-a promatramo valne funkcije Cooperovih parova za koje možemo napisati dvije vezane diferencijalne jednačbe:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \mu_1 \psi_1 + K \psi_2 \quad (3.1)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \mu_2 \psi_2 + K \psi_1 \quad (3.2)$$



- 1 - nosač uzorka
- 2 - sustav za zakretanje uzorka
- 3 - sustav za pomicanje uzorka
- 4 - supravodljivi magnet
- 5 - SQUID
- 6 - "dewar" posuda

Slika 3.1: MPMS SQUID magnetometar. Preuzeto iz [14].

gdje je K matrični element prijelaza elektronskog para preko barijere, a μ_1 i μ_2 najniža energetska stanja na obje strane. Rješenja valnih funkcija pretpostavljamo u obliku:

$$\psi_1 = \sqrt{n_1} \exp[i\theta_1] \quad (3.3)$$

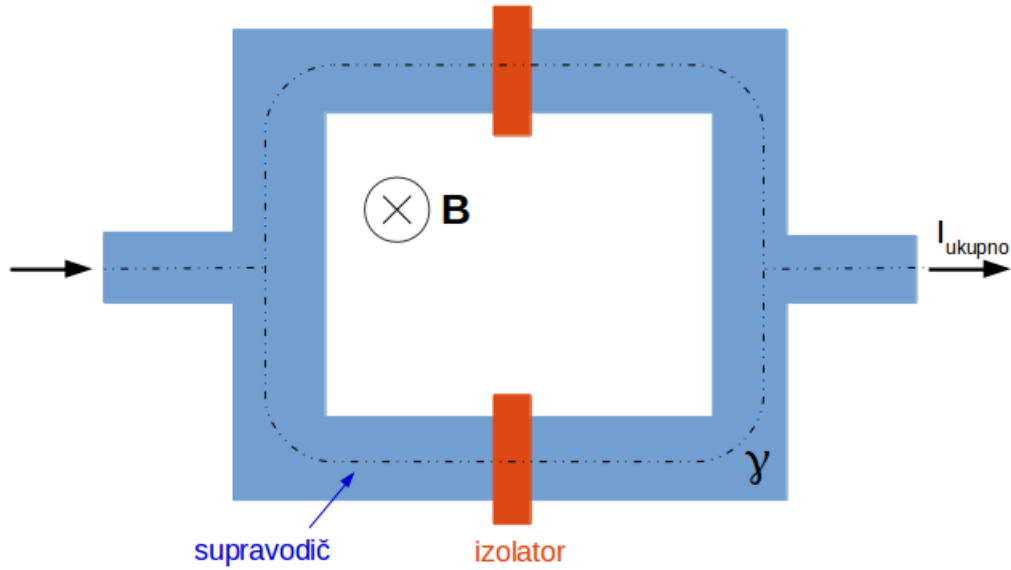
$$\psi_2 = \sqrt{n_2} \exp[i\theta_2] \quad (3.4)$$

gdje su n_1 i n_2 gustoće Cooperovih parova s jedne i druge strane barijere, a θ_1 i θ_2 faze valnih funkcija. Uvrštavajući pretpostavljena rješenja (3.3) i (3.4) u diferencijalne jednadžbe (3.1) i (3.2) i uz malo sređivanja dobivamo:

$$\hbar \frac{\partial n_1}{\partial t} = -\hbar \frac{\partial n_2}{\partial t} = 2K \sqrt{n_1 n_2} \sin(\theta_2 - \theta_1) \quad (3.5)$$

$$-\hbar(\theta_2 - \theta_1) = \mu_2 - \mu_1 \quad (3.6)$$

Vremenske derivacije gustoća Cooperovih parova možemo prepoznati kao struja $I = \partial n_1 / \partial t$. Ako se na rubove supravodiča primjeni napon V tada će se energetske nivoe pomaknuti prema relaciji $\mu_2 - \mu_1 = 2 \text{ eV}$. Koristeći supstituciju $\delta = \theta_1 - \theta_2$ možemo



Slika 3.2: SQUID magnetometar se sastoji od dva paralelno spojena Josephsonova spoja. Ukupna struja ovisi o toku magnetskog polja B kroz petlju γ .

izračunati struju:

$$I = \frac{2K\sqrt{n_1 n_2}}{\hbar} \sin \delta \quad (3.7)$$

Gornji rezultat nazivamo Josephsonovim efektom, a struju Josephsonovom strujom ili superstrujom. Vidimo da Josephsonova struja ovisi o razlici u fazi između valnih funkcija prije i poslije barijere (3.7). Dobiva se i diferencijalna jednadžba za fazu:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (3.8)$$

Dakle kad je na krajeve supravodiča stavljen napon $V(t)$, za fazu dobivamo:

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{2e}{\hbar} \int V(t) dt \quad (3.9)$$

gdje je δ_0 integracijska konstanta, a $2e$ naboj Cooperovog para. Dakle ukoliko je postavljen napon, kroz spoj teče struja visoke frekvencije koja se usrednji u nulu. Bez napona teče struja između $-I_0$ i $I_0 = 2Kn_0/\hbar$, ovisno o razlici u fazi. Spajanjem dva Josephsonova spoja u paralelu možemo uočiti interferenciju između struja u gornjoj i donjoj strani petlje. Vrijedi da struja na izlazu ovisi o linijskom integralu vektorskog potencijala duž petlje γ obuhvaćene Josephsonovim spojevima. Razlika faza tada se može napisati kao:

$$\delta_{dolje} - \delta_{gore} = \frac{2e}{\hbar} \oint_{\gamma} \vec{A} \cdot d\vec{s} = \frac{2e}{\hbar} \Phi \quad (3.10)$$

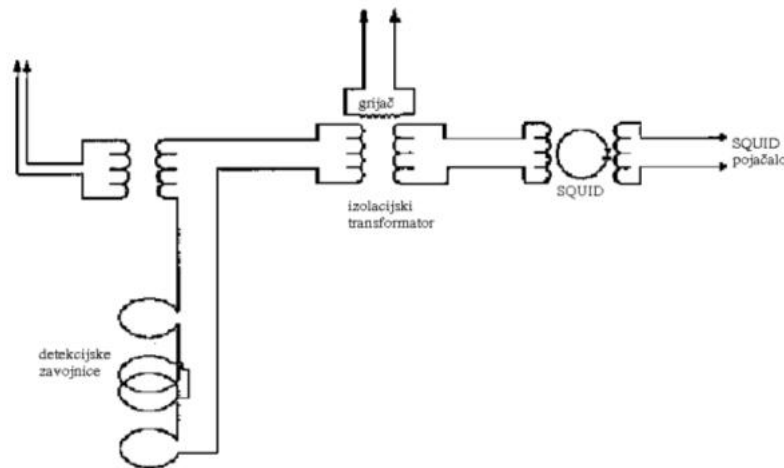
gdje je e naboj elektrona, a Φ tok magnetskog polja kroz petlju γ . Onda se može pokazati da je izraz za izlaznu struju iz SQUID-a dan sa:

$$I_{ukupno} = I_0 \sin \delta_0 \cos \frac{e\Phi}{\hbar} \quad (3.11)$$

Maksimalna vrijednost se pojavljuje za $\Phi = k\pi\hbar/e$, gdje je k cijeli broj, a $\pi\hbar/e$ elementarni magnetski tok koji iznosi $2 \cdot 10^{-13} \text{ Tm}^2$. Magnetski tok je kvantiziran, a najmanji mogući je dan s elementarnim magnetskim tokom. Posljedično zbog tako male vrijednosti magnetskog toka SQUID može mjeriti jako precizno promjene magnetskog polja ΔB [13].

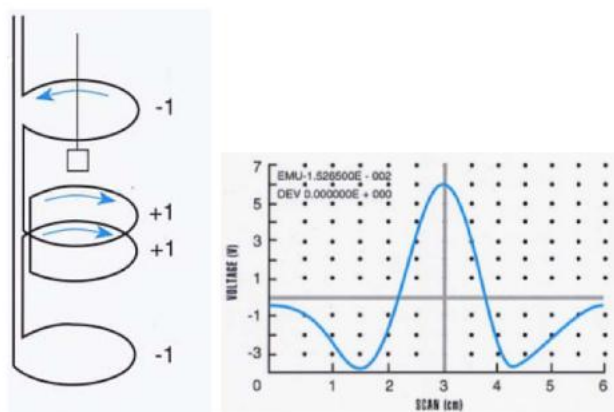
3.2 Postupak mjerenja

Uzorak se pomiče kroz detekcijsku zavojnicu koja je induktivno povezana sa SQUID-om na koji se nastavlja jako precizni strujno naponski pretvarač i pojačalo. Uzorak se stavlja u dugu plastičnu slamku čiji doprinos se ne detektira zbog njene homogenosti. Detekcijska zavojnica je zapravo supravodljiva žica sa četiri navoja postavljena u konfiguraciju gradiometra drugog reda (Slika 3.3). Vanjske zavojnice su namotane u jednom smjeru, dok su unutarnje namotane u suprotnom. Promjer zavojnica je



Slika 3.3: Shematski prikaz sustava za mjerenje magnetskog momenta uzorka SQUID magnetometra. Preuzeto iz [14].

2.02 cm, a ukupna duljina detekcijskih zavojnica je 3.04 cm. Detekcijska zavojnica je u središtu supravodljivog magneta kako bi se osiguralo što homogenije polje. U idealnom slučaju, kada su površine navoja jednake, dodatne inducirane struje koje mogu doći npr. od relaksacije magneta se zbog konfiguracije poništavaju. To je naravno u praksi nemoguće. Njih se dodatno eliminira zagrijavanjem jednog dijela zavojnice nakon svake promjene polja kako bi zavojnica prestala biti supravodljiva. Tako onda dodatne inducirane struje istrnu zbog prisutnog ohmskog otpora. Prije početka mjerenja uzorak je potrebno postaviti u središte detekcijske zavojnice. Prolaskom uzorka kroz detekcijsku zavojnicu (Slika 3.4 lijevo) inducira se napon oblika (Slika 3.4 desno). MPMS magnetometar ima ugrađen software koji izvodi nelinearnu prilagodbu funkcije koja se dobije prolaskom magnetskog dipola kroz konfiguraciju detekcijskih zavojnica na izlazni signal i iz toga izračunava magnetski moment uzorka.



Slika 3.4: Lijevo: Detekcijske zavojnice u MPMS magnetometru. Desno: Izlazni signal SQUID-a prilikom prolaska magnetskog dipola kroz detekcijske zavojnice u konfiguraciji prikazanoj lijevo. Preuzeto iz [14].

3.3 Mjerne krivulje

Prilikom mjerenja ovisnosti magnetizacije o temperaturi potrebno je izmjeriti tzv. ZFC i FC krivulje. ZFC krivulju mjerimo tako da sistem hladimo bez primjenjenog polja sa sobne temperature do niskih temperatura. Zatim se uključuje magnetsko polje i mjeri se magnetski moment uzorka od te temperature natrag do sobne temperature. Zatim se mjeri FC krivulja tako da se sistem hladi od sobne temperature s upaljenim magnetskim poljem i zatim se u istom polju mjeri magnetski moment u grijanju uzorka natrag do sobne temperature. Skok u ZFC i FC krivulji nam govori o tome na kojoj temperaturi se događa fazni prijelaz. Ukoliko se one razdvajaju ispod temperature prijelaza to nam govori da postoji ireverzibilnost u sustavu koja može doći od anizotropije ili asimetričnih interakcija.

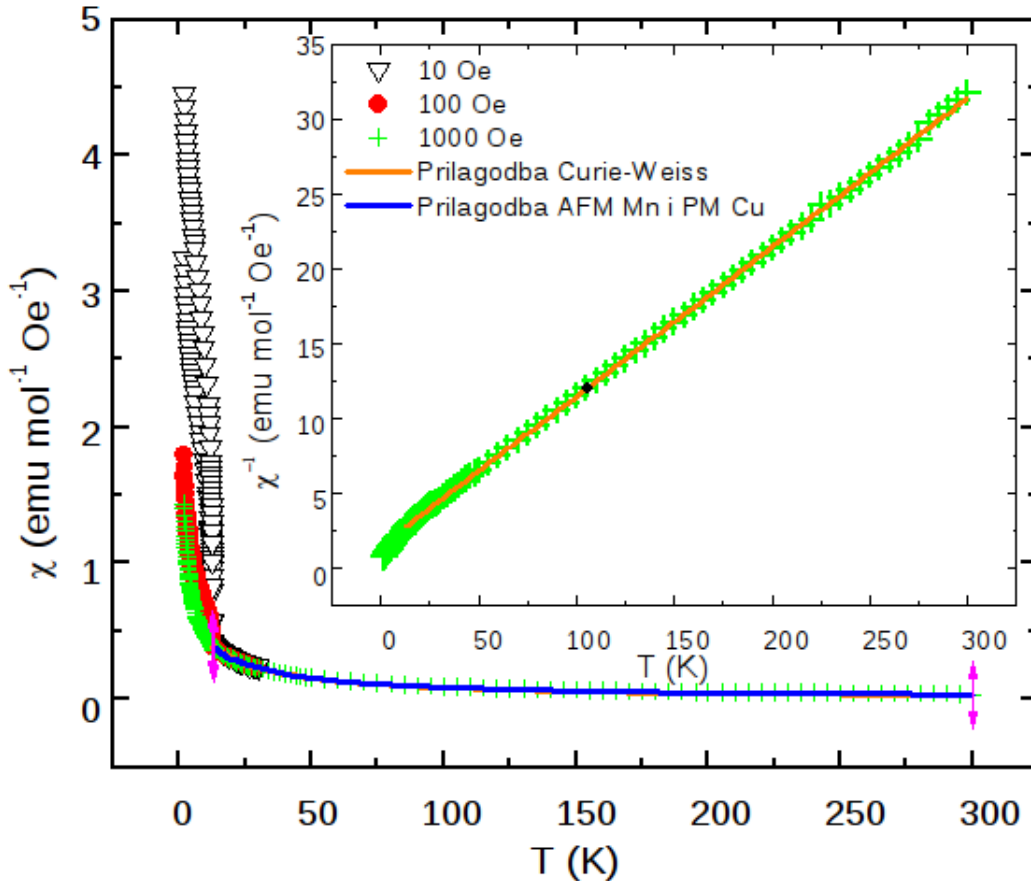
Prilikom mjerenja ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju mjerimo tzv. krivulje histereze. Uzorak se stabilizira na određenoj temperaturi i zatim se upali magnetsko polje koje mijenjamo od maksimalne do minimalne vrijednosti i natrag u određenim koracima. Oblik krivulje histereze nam puno govori o magnetskom uređenju sustava.

3.4 Mjereni uzorak

Uzorak $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ sintetiziran je od strane M. Jurić i suradnika i u suradnji s njima karakteriziran je dijelom i u ovom laboratoriju [5], a ovaj rad predstavlja nastavak istraživanja magnetskog uređenja ovog spoja. Prije mjerenja uzorak je u obliku praha stavljen u plastičnu ampulu, te se sve skupa onda unosilo u MPMS SQUID radi mjerenja magnetskog momenta. Doprinos magnetskom momentu od ampule je procijenjen prema njenoj masi i oduzet od mjerenja.

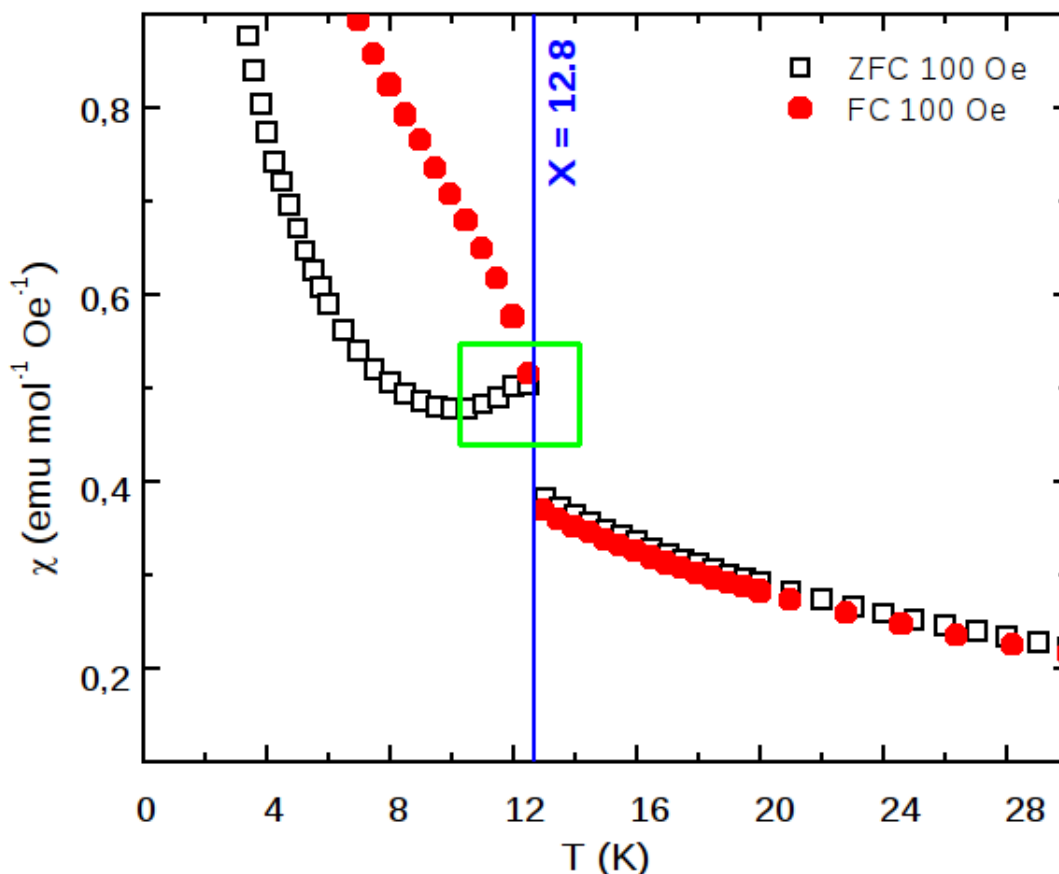
4 Rezultati i rasprava

4.1 ZFC i FC krivulje susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi



Slika 4.1: ZFC i FC krivulje magnetske susceptibilnosti uzorka pri poljima 10, 100 i 1000 Oe. Krivulje prilagodbe, jedna prilagodba Curie-Weissovog modela (4.1), a druga modela zasebnih (neinteragirajućih) mreža Cu i Mn (4.2). Roze vertikalne strelice na grafu prikazuju raspon temperatura u kojima je provedena prilagodba. U desnom gornjem kutu je prikazan graf recipročne susceptibilnosti pri 1000 Oe u ovisnosti o temperaturi.

Mjerena je ovisnost magnetizacije o temperaturi za nametnuta vanjska magnetska polja od 10, 100 i 1000 Oe (Slika 4.1). Temperatura faznog prijelaza određena je kao temperatura na kojoj se pojavljuju skokovi u ZFC i FC krivuljama i iznosi $T_c = 12.8$ K (Slika 4.2). Uvijanje ZFC krivulje prema dolje tj. šiljak u ZFC krivulji (Zeleni pravokutnik Slika 4.2) je karakterističan potpis AFM faznog prijelaza. U PM fazi iznad temperature prijelaza sve se krivulje poklapaju (Slika 4.1), dok ispod temperature prijelaza imamo razdvajanje krivulja za svako nametnuto vanjsko polje i razdvajanje ZFC i FC krivulja za pojedino vanjsko polje. To ukazuje na ireverzibilnost u sustavu ispod temperature prijelaza. Prvo smo proveli prilagodbu Curie - Weissovog zakona



Slika 4.2: ZFC i FC krivulje ovisnosti magnetske susceptibilnosti o temperaturi na 100 Oe uvećano oko faznog prijelaza na $T_c = 12.8\text{K}$. Plava vertikalna linija pokazuje temperaturu faznog prijelaza. šiljak u ZFC krivulji neposredno ispod faznog prijelaza (unutar zelenog pravokutnika) je karakterističan potpis AFM uređenja. Malo razdvajanje krivulja iznad temperature faznog prijelaza dolazi od male relaksacije magneta tokom mjerenja.

uz dodatni dijamagnetski član:

$$\chi = \chi_d + \frac{C}{T - \theta} \quad (4.1)$$

Krivulja prilagodbe dobro opisuje eksperimentalne podatke (Slika 4.1), a rezultati prilagodbe na krivulju 1000 Oe iznad T_c dali su $C = (9.6 \pm 0.1) \text{ emu K mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ i $\theta = (-12.9 \pm 0.3) \text{ K}$. To je u dobrom slaganju sa rezultatom iz karakterizacije uzorka [5]. Ista prilagodba je prikazana i u gornjem desnom kutu grafa (Slika 4.1), gdje se lijepo vidi linearna ovisnost recipročne susceptibilnosti o temperaturi kako je i očekivano. Negativan predznak za θ ukazuje na AFM interakciju. To je uskladu sa uočenim šiljkom u ZFC krivulji. Prilagodba se izvodila na krivulju 1000 Oe jer je ona najpreciznije mjerena, najmanje ovisna o malom remanetnom polju u magnetu koje dolazi od zarobljenih vrtloga u supravodljivom magnetu, a reda je veličine 3 – 5 Oe. To što je rezultat Néelove temperature iz prilagodbe vrlo blizu temperaturi prijelaza govori o vrlo niskoj magnetskoj spinskoj frustraciji. To znači da se spin

može slobodno orijentirati u svim smjerovima jednako, tj. nijedan smjer nije jako otežan zbog interakcija u sistemu.

Promatrajući strukturu spoja utvrdili smo da je moguće da se zapravo AFM uređuje samo Mn mreža, dok Cu mreža ostaje PM. To možemo provjeriti prilagodbom teorijskog modela koji bi odgovarao takvoj situaciji:

$$\chi = \chi_d + \frac{C_{Cu}}{T} + \frac{C_{Mn}}{T - \theta} = \chi_d + \frac{N\mu_B^2}{3k_B} \left[g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu} + 1) \frac{1}{T} + 2 \cdot g_{Mn}^2 S_{Mn}(S_{Mn} + 1) \frac{1}{T + \theta} \right] \quad (4.2)$$

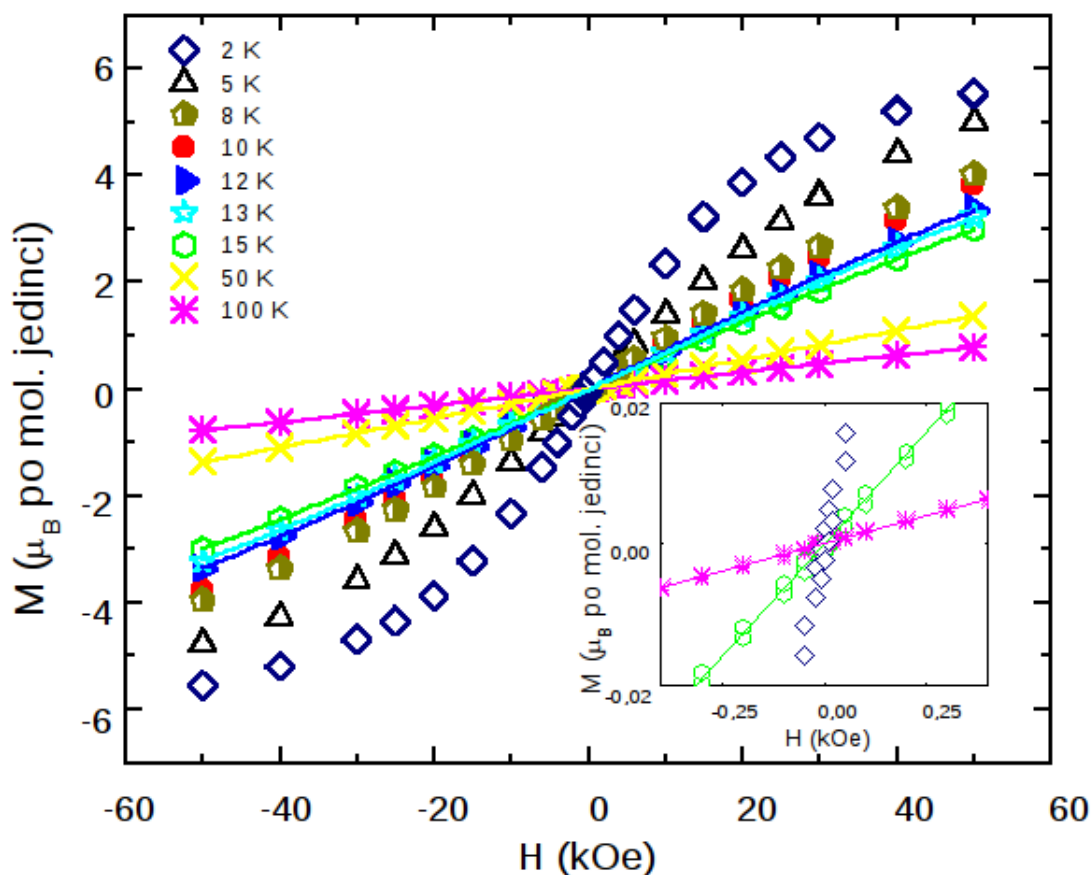
gdje je N Avogadrov broj, μ_B Bohrov magneton, $S_{Cu} = 1/2$ spin bakra, a $S_{Mn} = 5/2$ spin mangana, g_{Cu} i g_{Mn} giromagnetski faktori Cu i Mn respektivno. Takva prilagodba je isto provedena na krivulji 1000 Oe (Slika 4.1). Zbog previše parametara prilagodbe bilo je potrebno fiksirati giromagnetski faktor Cu na teorijski predviđenu vrijednost za Cu u oktaedralnom okruženju, kakvo i je u našem uzorku, $g_{Cu} = 2.12$ [2]. Tada se dobiva rezultat za giromagnetski faktor Mn $g_{Mn} = (2.011 \pm 0.006)$ i Néelovu temperaturu $\theta = (-13.1 \pm 0.2)$ K. Obje vrijednosti su u skladu s očekivanjima. Ova prilagodba opisuje eksperimentalne podatke još bolje od prilagodbe (4.1), što je teško vidjeti na grafu, ali se vidjelo dobro iz rezidualnih suma prilagodbi. To ukazuje na to da se mreža Mn uređuje AFM dok Cu mreža ostaje u PM stanju sve do 2 K što je u skladu sa prijašnjim očekivanjem dobivenim analizom strukture spoja i prijenosa interakcija preko organskih mostova.

4.2 Magnetske histereze

Mjerenja ovisnosti magnetizacije M u vanjskom magnetskom polju H za različite temperature prikazana su na grafu (Slika 4.3). Jedinice su Bohrovi magnetoni po molekulkovoj jedinici. To su uobičajene jedinice za prikaz krivulja magnetizacije jer se onda na y-osi može očitati zasićena prosječna vrijednost projekcije spina (1.19), (4.3).

$$M_{b.m.} = \frac{M}{N\mu_B} = SB_S(\alpha); \quad [\mu_B \text{ po mol. jedinici}] \quad (4.3)$$

Krivulje su pravci u PM stanju iznad temperature faznog prijelaza, a i ispod do otprilike temperature od 5 K gdje se primjećuje početak saturacije koji je jasno vidljiv na krivulji za 2 K. To pokazuje da je sustav u PM stanju iznad temperature faznog prijelaza. Ispod faznog prijelaza se počinje primjećivati i pojavljivanje remanentne magnetizacije i koercitivnog polja indicirajući nesavršeno AFM uređenje (Slika 4.3 desno dolje), tj. pojavu slabog feromagnetizma zbog blage nakošenosti spinova u AFM uređenju. Krivulje prilagodbe su Brillouinove funkcije (1.19) zasebno za Cu i Mn. U prilagodbi je ponovno previše slobodnih parametara, pa smo g_{Cu} ponovno fiksirali na teorijski predviđenu vrijednost u ovakvim sustavima $g_{Cu} = 2.12$. Vrijednosti dobivene za efektivni moment mangana $\mu_{eff}(Mn)$ (4.4) [15] prikazane su na grafu



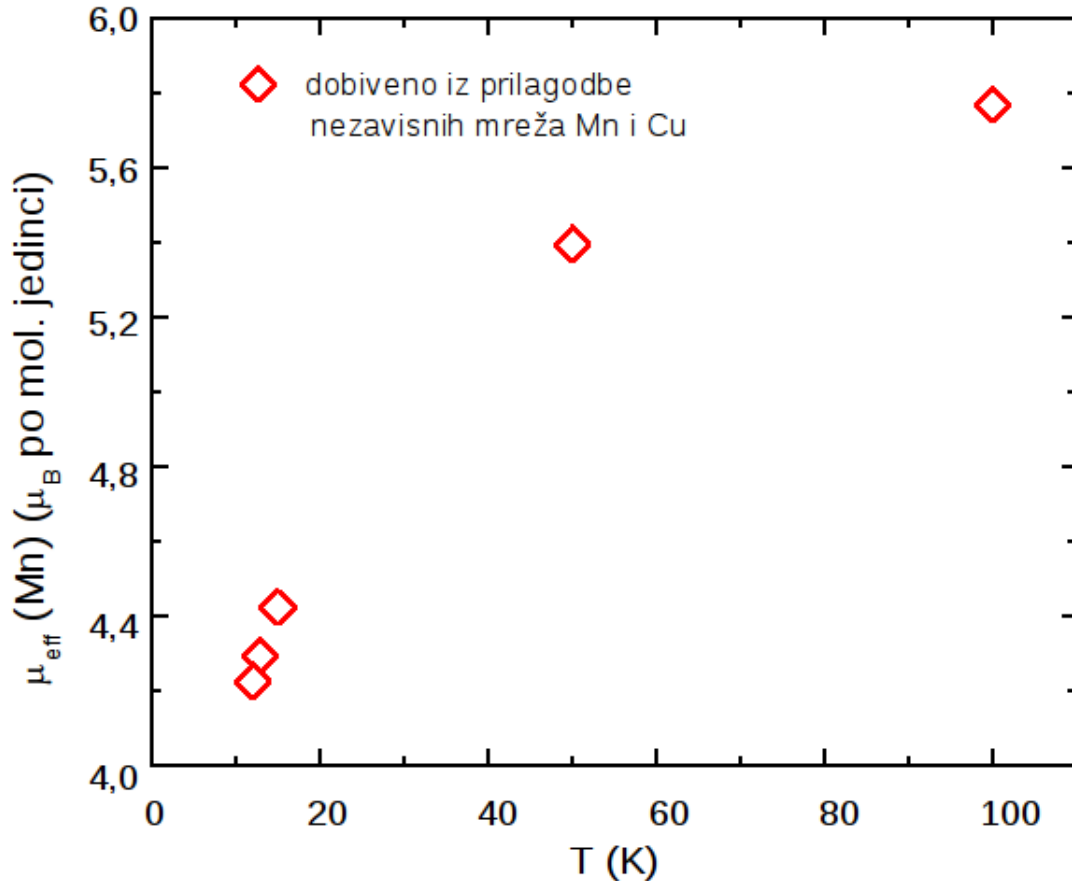
Slika 4.3: Krivulje magnetske histerenze uzorka. Sve prilagodbe su Brillouinove funkcije za nezavisne mreže Cu i Mn. U desnom donjem kutu vidimo uvećane krivulje za 2, 15 i 100 K oko polja 0 Oe.

(Slika 4.4). Efektivni moment se računa po formuli:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N}C} = g\sqrt{S(S+1)}; \quad [\text{emu po mol. jedinci}] \quad (4.4)$$

gdje je C iz formule (1.21) tj. (1.22). Pad efektivne vrijednosti momenta Mn s temperaturom ukazuje na AFM vezanje u manganovoj mreži. Prilagodba se vršila samo za temperature iznad faznog prijelaza, jer formula za Brillouinovu funkciju vrijedi isključivo u PM režimu.

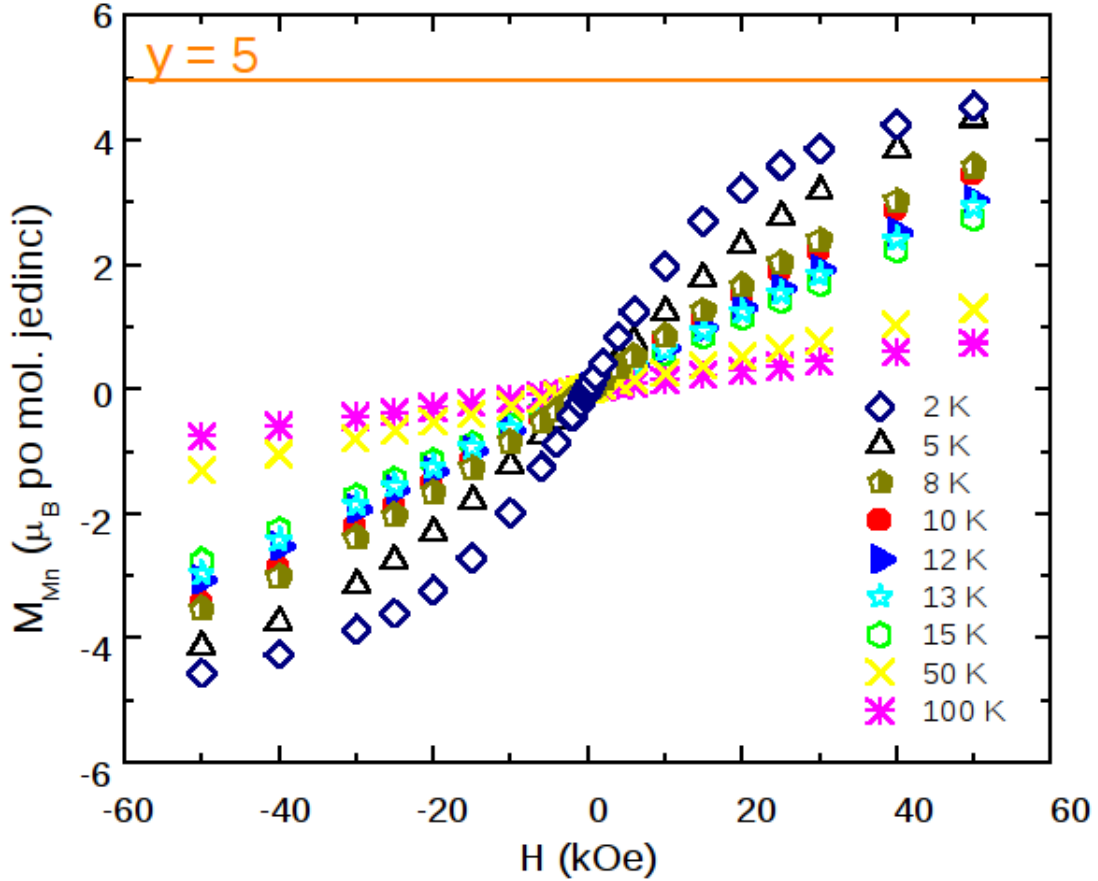
Dalje možemo od ovisnosti magnetizacije uzorka o magnetskom polju oduzeti doprinos bakrove PM mreže dobivene iz prilagodbe (4.2), gdje bismo onda očekivali vidjeti vrijednost zasićene magnetizacije za Mn mrežu kako ide u dvostruku vrijednost spina mangana tj. u vrijednost $5 \mu_B$ po molekulskoj jedinci. Dvostruka vrijednost je tu zato jer se radi o dva atoma Mn u molekulskoj jedinci. Ako pogledamo graf (Slika 4.5) vidimo da vrijednost magnetizacije na 2 K naizgled saturira prema vrijednosti $M = 5 \mu_B$ po molekulskoj jedinci baš kako je i očekivano.



Slika 4.4: Efektivni moment atoma Mn $\mu_{\text{eff}}(\text{Mn})$ u mreži u ovisnosti o temperaturi, dobiven prilagodbom Brillouinovih funkcija za nezavisnu Cu mrežu i nezavisnu Mn mrežu.

4.3 Spontana magnetizacija

Izmjerena je i magnetizacija uzorka bez primijenjenog magnetskog polja. U magnetu postoji malo remanentno polje od supravodljivih vrtloga koje je neodređeno, a reda je veličine 3-5 Oe. Iako ono postoji mjerenje spontane magnetizacije ipak i dalje u dobroj mjeri govori o uređenju u sustavu. Na grafu je prikazana ovisnost magnetizacije uzorka o temperaturi bez primijenjenog polja (Slika 4.6). Crni kvadrati prikazuju magnetizaciju uzorka, a crvene točke magnetizaciju uzorka s oduzetim doprinosom od paramagnetskog bakra iz rezultata dobivenih prilagodbom (4.2). Vidimo da se krivulja označena crnim kvadratima lagano odvaja prema gore u odnosu na krivulju označenu crvenim točkama koja naizgled saturira u konstantnu vrijednost, što je i očekivano za antiferomagnetski uređenu mrežu mangana s lagano nakošenim spinovima. Vrijednost saturacijske magnetizacije manganove mreže koja je oko $0.0033 \mu_B$ po molekulskoj jedinici, što je vrlo mala vrijednost u usporedbi sa saturacijskom magnetizacijom od $5 \mu_B$ po molekulskoj jedinici Mn mreže (Slika 4.5). To opet pokazuje da uređenje nikako nije FM, ali nije ni savršeno AFM, već su magnetski momenti lagano nakošeni u odnosu na savršenu AFM mrežu potvrđujući pojavu slabog fero-



Slika 4.5: Graf dobiven oduzimanjem doprinosa bakrove mreže od mjerenja na grafu (Slika 4.3). Magnetizacija Mn mreže u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju za razne temperature. Horizontalna linija $y = 5$ pokazuje očekivanu vrijednost saturacije magnetizacije Mn mreže.

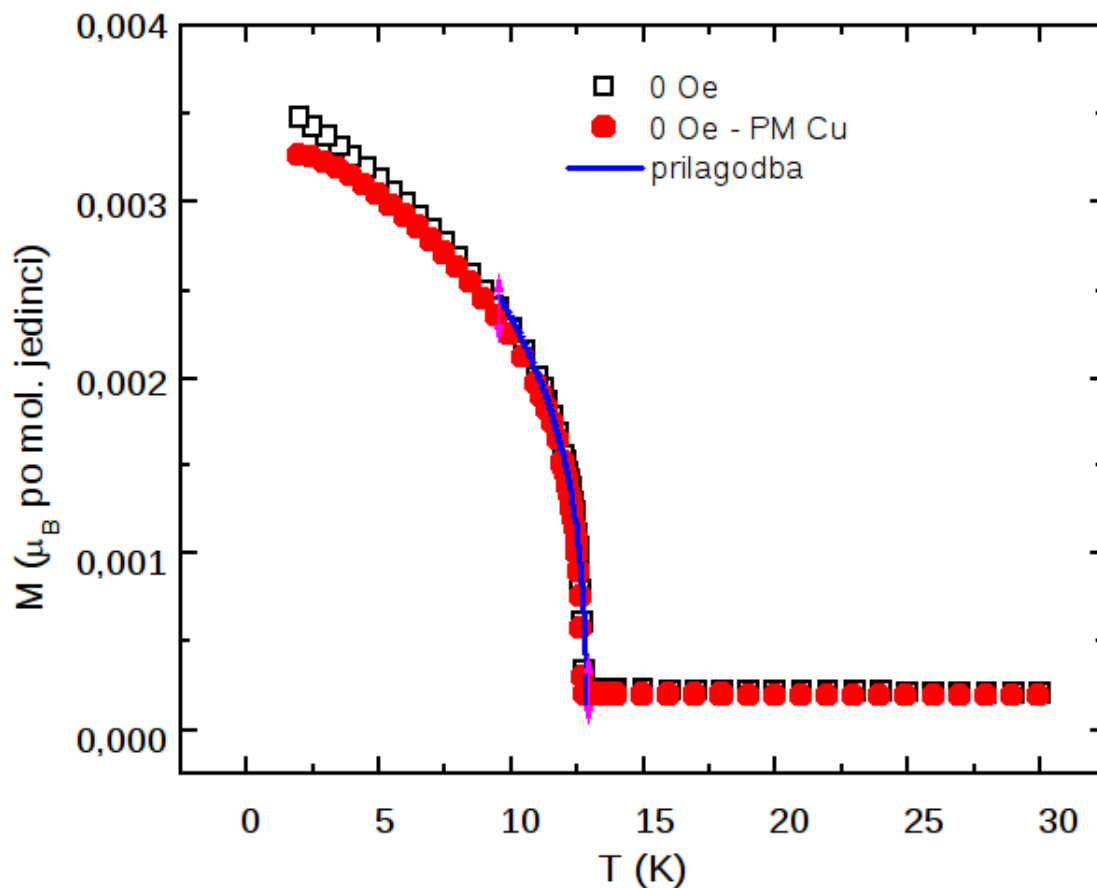
magnetizma u sistemu. Provedena je i prilagodba na graf spontane magnetizacije kao parametra uređenja u sustavu:

$$M_{Mn} \propto (T_c - T)^\beta; \quad T < T_c \quad (4.5)$$

Gornja formula vrijedi samo u blizini prijelaza. Vrijednost kritičnog eksponenta dobivenog iz prilagodbe je $\beta = 0.27 \pm 0.4$, dok je očekivana vrijednost kritičnog eksponenta za 3D sustav 0.32 [17]. Dakle rezultat je u razumnom skladu s očekivanjem, no malo odstupanje pobuđuje interes za daljnje istraživanje, naročito izmjeničnim magnetskim tehnikama, s ciljem još preciznijeg opisa prirode faznog prijelaza i osnovnog magnetskog stanja.

4.4 Remanentna magnetizacija i koercitivno polje

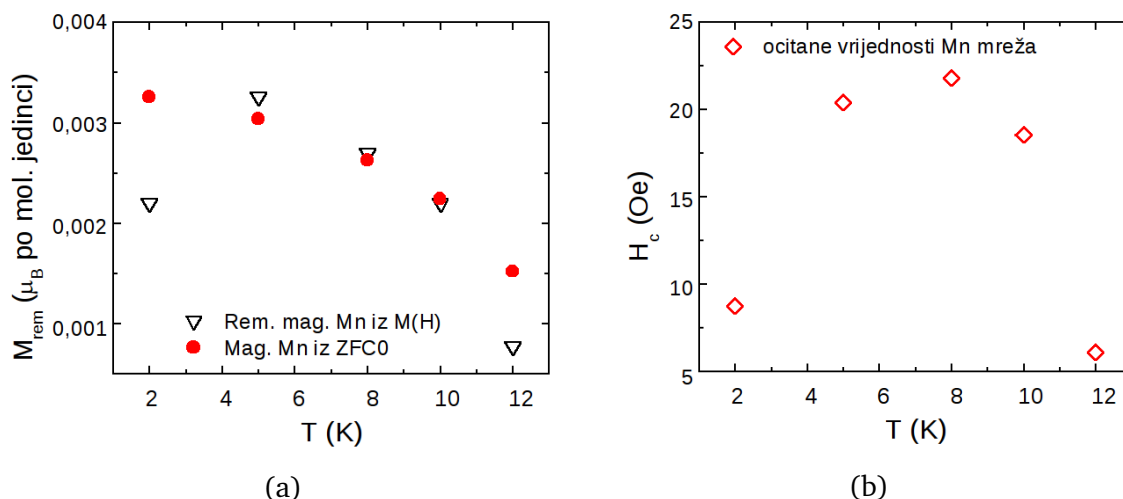
Ukoliko usporedimo remanentnu magnetizaciju Mn mreže, očekivali bismo sličan rezultat kao za mjerenje spontane magnetizacije Mn mreže. Ta dva rezultata prikazana su na grafu (Slika 4.7a). Za temperature 5, 8 i 10 K vidimo dobro poklapanje točaka



Slika 4.6: Magnetizacija M u ovisnosti o temperaturi T bez primijenjenog polja. Crni kvadrati označavaju sponatnu magnetizaciju cijelog uzorka, dok crveni krugovi označavaju magnetizaciju uzorka s oduzetim doprinosom paramagnetskog Cu za polje od 4 Oe (približno remanentno polje u magnetu). Plava linija je prilagodba kritičnog ponašanja parametra uređjenja. Roze vertikalne strelice označavaju područje u kojem je provedena prilagodba.

koje je u skladu s očekivanjem. Kod temperature 12 K do odstupanja je moglo doći jer je ta temperatura već blizu faznog prijelaza, pa su fluktuacije značajne. Za temperaturu od 2 K do odstupanja je moglo doći zbog toga jer je oduzeta korekcija za Cu prevelika, zato jer je korekcija to značajnija što je niža temperatura. Isto tako u slučaju 2 K neodređenost remanentnog polja magneta igra veliku ulogu. Da bi se to detaljno objasnilo potrebno je provesti daljnje istraživanje.

Koercitivno polje govori o potrebnom polju da bi se anulirala vrijednost remanentne magnetizacije. Ono je mjera tvrdoće magnetskog sustava. Na grafu (Slika 4.7b) je prikazana vrijednost koercitivnog polja manganove mreže. Očekivao bi se porast koercitivnog polja sa smanjenjem temperature. Situacija pokazana grafom je drukčija, opet zbog toga što oduzeta korekcija za Cu dominira na niskim temperaturama i to što zapravo ne znamo koliko je točno remanentno polje magneta.



Slika 4.7: a) Usporedba remanentne magnetizacije Mn mreže (crni trokuti) i rezultat za magnetizaciju Mn mreže u nultom polju (crveni krugovi). b) Koercitivno polje Mn mreže u ovisnosti o temperaturi.

5 Zaključak

Metaloorganske mreže su vrlo složeni sustavi u kojima nije uvijek lako teorijski objasniti predznak i jačinu integrala vezanja u sustavu. Često se zato mora pristupiti problemu preko tzv. *ab initio* izračuna kako bi se pronašlo osnovno stanje sistema. Ta složenost i veliki broj različitih konfiguracija i kombinacija metalnih atoma i organskih lanaca u strukturama iako otežava teorijsko objašnjavanje pridonosi uvelike potencijalnoj primjeni ovih sustava zbog koje su oni prvenstveno i zanimljivi. Među brojnim primjenama nama su najzanimljivije one u molekularnim magnetima i multiferocima koje se danas intenzivno istražuju. U ovom radu je ispitivano magnetsko uređenje metaloorganske mreže $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ mjerenjima na MPMS SQUID magnetometru. Analizom mjerenja pokazan je fazni prijelaz na 12.8 K u mjerenjima ZFC i FC krivulja na svim poljima. Utvrđeno je i razdvajanje ZFC i FC krivulja ispod temperature prijelaza ukazujući na ireverzibilnost koja može dolaziti od asimetričnih interakcija u sistemu. Provedene su prilagodbe Curie-Weissovog zakona i prilagodba kombinacija Curieovog zakona za Cu mrežu i Curie-Weissovog zakona za Mn mrežu. To je napravljeno zato jer je analizom strukture utvrđena mogućnost nezavisnog uređenja Mn atoma preko oksalatne skupine, a vrlo slabog vezanja Cu atoma, pa je očekivano ponašanje bilo magnetsko uređenje Mn mreže sa nezavisnim paramagnetskim doprinosom Cu iona. Dobiveni rezultati prilagodbe dali su Néelovu temperaturu $\theta = -12.9$ K u Curie-Weiss prilagodbi i $\theta = -13.1$ K za uređenu mrežu samog mangana pokazujući da se radi o antiferomagnetskoj interakciji. Ovako bliska vrijednost temperature faznog prijelaza i one dobivene iz prilagodbe ukazuje na zanemarive spinske frustracije u sistemu. Mjerenjem krivulja histereze za različite temperature, samim njihovim oblikom i kasnije prilagodbom Brillouinovih funkcija u paramagnetskoj fazi utvrđeno je slabo feromagnetsko

uređenje u sustavu. Određeno je opadanje efektivnog momenta mangana s temperaturom potvrđujući antiferomagnetsku interakciju u Mn mreži. Vrijednost saturirane magnetizacije manganove mreže na visokim poljima je u skladu sa očekivanim spinom Mn koji iznosi $5/2$. Uočena je i pojava male remanentne magnetizacije i koercitivnog polja ispod temperature faznog prijelaza u skladu s već opaženim slabim feromagnetizmom. Mjerenjem spontane magnetizacije se pokazalo da je u skladu sa remanentnom magnetizacijom iz krivulja histereze s blagim odstupanjem ispod 5 K, te da joj je saturirani iznos vrlo mali, svega $0.0033 \mu_B$ po molekulskoj jedinici u usporedbi s vrijednosti od $5 \mu_B$ po molekulskoj jedinici zasićene magnetizacije manganove mreže. To isto potvrđuje da se ne radi o feromagnetskom uređenju, već da antiferomagnetsko uređenje nije savršeno nego su spinovi blago nakošeni što se manifestira kao slabi feromagnetizam. Blago odstupanje vrijednosti kritičnog eksponenta u spontanoj magnetizaciji od očekivanog i malo odstupanje rezultata za remanentnu magnetizaciju na vrlo niskim temperaturama od očekivanja pobuđuju interes za daljnje istraživanje, posebice izmjeničnim magnetskim tehnikama u cilju boljeg shvaćanja interakcija i preciznijeg opisa magnetskog uređenja u ovoj MOF.

Zahvale

Želio bih se zahvaliti svom mentoru doc.dr.sc. Damiru Pajiću na savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Literatura

- [1] Spaldin, N. *Magnetic Materials Fundamentals and Application*, 2nd ed. Cambridge Uni. Press, (2011)
- [2] Kahn, O. *Molecular Magnetism*, 1st ed. VCH Publishing, (1993)
- [3] Rogez, G.; Viart, N.; Drillon, M.; *Multiferroic Materials: The Attractive Approach of Metal–Organic Frameworks (MOFs)* // *Angew. Chem. Int. Ed.* , Vol. 49, (2010), p. 1921-1923
- [4] Kuppler, R.J.; Timmons, D.J.; et al. *Potential applications of metal-organic frameworks* // *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 253, (2009), p. 3042-3066
- [5] Jurić, M.; Pajić, D.; et al. *Magnetic order in a novel 3D oxalate-based coordination polymer $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$* // *Dalton trans.*, Vol. 44, (2015), p. 20626
- [6] Habjanič, J; Jurić, M.; et al. *A 3D Oxalate-Based Network as a Precursor for the CoMn_2O_4 Spinel: Synthesis and Structural and Magnetic Studies* // *Inorg. Chem.*, Vol. 53, (2014), p. 9633-9643
- [7] Cui, H; Wang, B.; et al. *Ferroelectric porous molecular crystal, $\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, exhibiting ferrimagnetic transition* // *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, (2006), p. 15074-15075
- [8] Pointillart F, J; Train, C.; et al. *Enantioselective self-assembly, crystallographic structure and magnetic properties of the two enantiomers of the optically active canted antiferromagnet $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{ox})_3]$* // *J. Am. Chem. Soc.*, *Asymmetry*, Vol. 17, (2006), p. 1937–1943
- [9] Pointillart F, J; Train, C.; et al. *Chiral Templating Activity of Tris(bipyridine)ruthenium(II) Cation in the Design of Three-Dimensional (3D) Optically Active Oxalate-Bridged $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{Cu}_{2x}\text{Ni}_{2(1-x)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\}_n$ ($0 \leq x \leq 1$; bpy) 2,2'-bipyridine): Structural, Optical, and Magnetic Studies* // *Chem. Mater.*, (2004), Vol. 16, p. 832-841
- [10] Decurtins S, J; Schmalle, H.W.; et al. *A Concept for the Synthesis of 3-Dimensional Homo- and Bimetallic Oxalate-Bridged Networks $[\text{M}_2(\text{ox})_3]_n$. Structural, Mossbauer, and Magnetic Studies in the Field of Molecular-Based Magnets* // *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 116, (1994), p. 9521-9528
- [11] Rao, C.N.R.; et al. *Metal Carboxylates with Open Architectures* // *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 43, (2004), p. 1466-1496

- [12] Decurtins, S; Schmalle, H.W.; et al. Three-Dimensional Helical Supramolecules - Elucidation of Magnetic Ordering for an Antiferromagnetic Phase // Adv. Mater., Vol. 8, (1996), p. 647
- [13] Blomgren, J., (1998), The Josephson effect, <http://fy.chalmers.se/~delsing/LowTemp/Labbar/SQUIDlab-rev3.pdf>
- [14] McElfresh, M. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements , 1st ed. Purdue Uni, (1994)
- [15] Kittel, C. Introduction to solid state physics, University of California, Berkley, 8th edition, (2005)
- [16] (24.04.2016), Wikipedia: Oxalate, <https://en.wikipedia.org/wiki/Oxalate>
- [17] Bunde, A.; Havlin, S.; Percolation I, 1st ed. Springer, (1996)

Sažetak

Toni Marković, Magnetsko uređenje 3D metaloorganske mreže $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Metaloorganske mreže su izuzetno zanimljive zbog svoje potencijalno široke primjene, od katalize i uhvata plinova, primjena u molekularnim magnetima i multiferoicima. U ovom radu je ispitivano magnetsko uređenje metaloorganske mreže $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ mjerenjima na MPMS SQUID magnetometru. Iscrpnom analizom ZFC i FC krivulja magnetske susceptibilnosti utvrđene su antiferomagnetske interakcije u mreži manganovih iona ispod temperature faznog prijelaza $T_c = 12.8$ K, dok bakrovi ioni ostaju u paramagnetskom stanju sve do temperature 2 K. Daljnjom analizom krivulja magnetske histereze, spontane magnetizacije, remanentne magnetizacije i koercitivnog polja utvrđeno je postojanje slabog feromagnetizma u sustavu koji dolazi od jako malo nakošenih spinova Mn u odnosu na savršeno antiferomagnetsko uređenje.

Ključne riječi: magnetsko uređenje, metaloorganske mreže, slabi feromagnetizam

Abstract

Toni Marković, Magnetic ordering in 3D metal-organic framework $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Metal-organic frameworks are extremely interesting because of their potential application ranging from catalysis, gas trapping to molecular magnets and multiferroics. Magnetic ordering of a metal-organic framework $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_3][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ was investigated using an MPMS SQUID magnetometer. Thorough analysis of ZFC and FC curves of magnetic susceptibility showed an antiferromagnetic interaction between manganese ions in the framework below the phase transition temperature of $T_c = 12.8$ K, while the copper framework exhibits no ordering down to 2 K. With further analysis of magnetization hysteresis curves, the spontaneous magnetization curve, residual magnetizations and coercive fields existence of weak ferromagnetism was observed. It originates from slight Mn spin canting from the perfect antiferromagnetic ordering.

Key words: magnetic ordering, metal-organic framework, weak ferromagnetism

Životopis

Toni Marković rođen je 5.11.1992. u Zenici, BiH. Završio 2011. XV. gimnaziju u Zagrebu. Vodio je pripreme za natjecanja iz fizike u XV. gimnaziji od 2011. do 2014., a od 2013. godine je jedan od voditelja priprema za olimpijadu iz fizike. Također je vodio projekt i radionicu na Ljetnoj školi znanosti u Požegi i Višnjanu. Sudjelovao je na IHRS BioSoft ljetnoj školi iz biofizike u Jülichu 2014. Bio je demonstrator na kolegijima opća fizika, klasična elektrodinamika, praktikum za kemičare i napredni fizički praktikum. Dobitnik je državne stipendije 2012. i stipendije grada Zagreba od 2013. nadalje. Trenutno je student 5. godine istraživačkog smjera fizike na PMF-u s prosjekom ocjena 4.98 i 279 ostvarenih ECTS bodova.