

Magnetska uređenja i magnetoelektrični učinak u odabranim multiferoičnim metalo-organskim bakrovim perovskitima

Šenjug, Pavla

Doctoral thesis / Disertacija

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:836506>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-14**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Pavla Šenjug

**MAGNETSKA UREĐENJA I
MAGNETOELEKTRIČNI UČINAK U ODABRANIM
MULTIFEROIČNIM METALO-ORGANSKIM
BAKROVIM PEROVSKITIMA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Pavla Šenjug

**MAGNETSKA UREĐENJA I
MAGNETOELEKTRIČNI UČINAK U ODABRANIM
MULTIFEROIČNIM METALO-ORGANSKIM
BAKROVIM PEROVSKITIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Damir Pajić

Zagreb, 2022.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Pavla Šenjug

**MAGNETIC ORDER AND MAGNETOELECTRIC
EFFECT IN THE SELECTED MULTIFERROIC
METAL-ORGANIC COPPER PEROVSKITES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Assoc. Prof. Damir Pajić, PhD

Zagreb, 2022

Doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Damira Pajića, uz potporu projekta "Razvoj karijera mladih istraživača - izobrazba novih doktora znanosti" Hrvatske zaklade za znanost, a u sklopu istraživanja započelih na Uspostavnom istraživačkom projektu "Multiferoični i magneto-električni sustavi" (UIP-2014-09-8276).

Informacije o mentoru

Damir Pajić rođen je 1974. u Virovitici, a nakon gimnazije završio je istraživački studij fizike te je zaposlen na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu od 2000. godine, kada je upisao doktorski studij fizike i zaposlio se kao znanstveni novak-asistent. Nakon stečenog stupnja doktora znanosti, s temom rada Klasična i kvantna relaksacija u izabranim nanomagnetima, odlazi na postdoktorski boravak u Ljubljani, na Institut za matematiku, fiziku i mehaniku, te se počinje baviti istraživanjem multiferoika. Povratkom u Zagreb, postaje docent 2011. godine, a zatim izvanredni profesor 2016. godine. Do sada je bio voditelj uspostavnog istraživačkog projekta HRZZ Multiferoični i magnetoelektrični sustavi, te tri bilateralna projekta, i surađivao je na 10 drugih projekata. Bavi se istraživanjem pretežno magnetskih svojstava različitih sustava, od magnetskih uređenja i faznih prijelaza u magnetskim materijalima i multiferoicima pa do niskodimenzionalnog magnetizma, nanomagneta i nanočestica, obuhvaćajući različite skupine materijala kao što su metalo-organski kompleksni spojevi, složeni oksidi metala, metalne slitine i stakla. Suautor je na 95 znanstvenih radova indeksiranih u bazi SCI, a održao je 12 predavanja i predstavio 14 postera na znanstvenim skupovima, te je suautor na preko 130 priopćenja na međunarodnim znanstvenim skupovima. Trenutno predaje Fiziku materijala i Fiziku nanomaterijala te vodi Početne fizičke praktikume i Praktikum fizike za kemičare. Bio je mentor za 11 diplomskih radova i 3 studentska rada nagrađena Rektorovom nagradom. Dobitnik je Godišnje nagrade društva sveučilišnih nastavnika mladim znanstvenicima i umjetnicima za objavljeni rad 2007., te Rektorove nagrade za vrijeme studija, a nedavno Plakete Grada Samobora. Sudjelovao je u organiziranju nekoliko znanstvenih skupova, a 2021. je vodio organizacijski odbor međunarodne škole Ultrabrzi magnetoelektrici. Od 2019. član je Glavnog odbora Europskog udruženja za magnetizam. Sudjelovao je u različitim aktivnostima Hrvatskog fizikalnog društva, organizirao je 3 godine Ljetnu školu mladih fizičara, sudjelovao je u radu Akademskog odbora 41. Međunarodne fizičke olimpijade u Zagrebu, te je 15 godina bio sastavljač zadataka za natjecanja iz fizike u Hrvatskoj.

Zahvale

Mom mentoru, izv.prof.dr.sc. Damiru Pajiću, zahvaljujem na ukazanom povjerenju, strpljenju i nesebičnoj pomoći, savjetima i trudu da se ovaj rad uspješno privede kraju. Njegova stručna pomoć, sugestije, znanje i ljudska toplina, dragocjeni su za mene kao istraživača i od velikog su značaja za moj budući rad i usavršavanje.

Prof.dr.sc Mirti Rubčić i mag.chem. Ediju Topiću koji su sintetizirali uzorke mjerene u ovom radu, zahvaljujem na cjelokupnoj suradnji tijekom mog rada na temi doktorata, stručnim sugestijama, nesebičnoj pomoći, osobnom i profesionalnom zalaganju pri izradi teze. Zahvaljujem dr.sc. Ivoru Lončariću s Instituta Ruđer Bošković i doc.dr.sc. Viti Despoji s Instituta za fiziku, koji su DFT računima potvrdili i proširili rezultate magnetskih mjerenja i izv.prof.dr.sc. Andreju Zorku i doc.dr.sc. Mateju Pregelju s Instituta Jožef Stefan u Ljubljani uz čiju su pomoć napravljena EPR mjerenja. Dr.sc. Mirti Herak s Instituta za fiziku zahvaljujem na velikom zanimanju za istraživane spojeve te iniciranju suradnje kojom će se proširiti istraživanje anizotropije mjerenjima magnetskog momenta sile. Zahvaljujem prof.dr.sc. Kreši Zadri čije je izuzetno poznavanje problematike uz korisne sugestije omogućilo uspješnu realizaciju ovog rada. Kolegi mag.phys. Dariju Barišiću zahvaljujem na korisnim savjetima i diskusiji u kojoj je učestvovao tijekom rada na doktorata.

Dragim kolegicama i prijateljicama dr.sc. Marii Čebeli, znanstvenom suradniku na Institutu za nuklearne nauke Vinča - Srbija i mag.educ.phys. et chem. Nikolini Penić (PMF) zahvaljujem na angažmanu, korisnim i stručnim sugestijama prilikom obrađivanja kristalografskog dijela disertacije te na velikoj podršci, prijateljskim i stručnim savjetima.

Kolegama s Fizičkog odsjeka zahvaljujem na pomoći tijekom izrade disertacije i na lijepim zajedničkim trenucima.

Pored ljudi koji su mi pomogli na profesionalnom planu toplo zahvaljujem svojoj obitelji, koja mi je uvijek bila oslonac i svim prijateljima koji su bili uz mene.

Sažetak

Multiferoici su materijali kod kojih istovremeno postoji više vrsta dugodosežnih uređenja. Najpoznatiji te najistraživaniji su magnetoelektrični multiferoici kod kojih se javlja magnetsko i električno uređenje, te vezanje među njima. Vezanje između uređenja omogućava mijenjanje magnetizacije električnim poljem, kao i polarizacije magnetskim poljem. Ovakvi materijali zanimljivi su zbog mogućnosti koje nude u tehnološkoj primjeni, kao na primjer u senzorima, feroelektričnim fotovoltaičima, spintronici i nanoelektronici. Osim tehnološke primjene multiferoici su značajni i za fundamentalna istraživanja međudjelovanja elektronskog naboja, spina, orbitalnih stupnjeva slobode i kristalne rešetke.

U ovom radu bit će predstavljeni rezultati istraživanja metalo-organskih materijala dvodimenzionalne i trodimenzionalne perovskitne strukture kod kojih postoji mogućnost istovremene pojave električnog i magnetskog uređenja. Motivacija za istraživanje 2D perovskita temeljenih na tetraklorokupratima(II) bio je prethodno istraživani etilamonijev tetraklorokuprat(II), na kojem je utvrđeno istovremeno postojanje magnetskog i električnog uređenja. Da bi se utvrdio utjecaj sastava i strukture na vrstu i temperaturu magnetskog uređenja, nastavljena su istraživanja niza halogenokuprata(II) s različitim organskim aminima. Kod niza anisidinijevih tetraklorokuprata(II), s tri različite konfiguracije anisidinijevog iona pokazano je kako se kristalna struktura mijenja ovisno o geometriji i elektronskoj strukturi organskog kationa. Ovisno o konfiguraciji kationa, mijenja se način udruživanja tetraklorokupratnih(II) aniona, udaljenost između susjednih bakrovih iona unutar te nagnjanje i Jahn-Teller distorzija oktaedara klorovih aniona koji okružuju bakrove katione. Sve ove promjene utječu na magnetsko ponašanje, pa su tako za *para*- i *meta*-anisidinijev tetraklorokuprat(II) utvrđeni magnetski fazni prijelazi na 9.4 K i 4.2 K, različitih karaktera, dok *ortho* spoj nema vidljiv prijelaz. Drugi niz proučavanih 2D spojeva obuhvatio je etilamonijev tetraklorokuprat(II) i njegove derivate, kod kojih okosnicu organskog sloja čine 2-kloretilamonijev, odnosno 2-brometilamonijev kation, dok anorganski sloj tvore tetraklorokupratni(II), odnosno tetrabromokupratni(II) anioni. Najveća promjena magnetskog ponašanja uočena je za $(\text{BrC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuBr}_4$ gdje je bromov ion uzrokovao promjenu osnovnog magnetskog stanja iz antiferomagnetskog u feromagnetsko. Istraživanje 3D perovskita $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ pokazalo je da se primjenom električnog polja može utjecati na magnetizaciju uzorka ispod temperature magnetskog faznog prijelaza, a primjenom magnetskog polja na iznos električne polarizacije u paramagnetskoj fazi. Uz zanimljivo magnetoelektrično ponašanje, ovaj spoj pokazuje i veliku magnetsku anizotropiju. Na kraju rada staviti ćemo rezultate u širi kontekst i pokazati perspektive daljnjeg istraživanja i razvoja ovakvih materijala.

Ključne riječi: magnetska uređenja, multiferoici, magnetoelektrično vezanje, hibridni metalo - organski perovskiti, slojeviti metalo-organski perovskiti

Extended Abstract

Multiferroics are materials with a coexistence of more than one long-range order. Particularly interesting are magnetoelectric multiferroics, where a significant coupling between magnetic and ferroelectric orders is present, thereby allowing changes of magnetization with an electric field and changes of polarization with a magnetic field. Such materials are interesting because of the possibilities they offer in technological applications, such as sensors, ferroelectric photovoltaics, spintronics and nanoelectronics. In addition to technological applications, multiferroics are also important for fundamental research of the interactions between the electric charge, spin, orbital degrees of freedom and the crystal lattice.

Due to the weak interaction between the electric and magnetic orders in type I inorganic multiferroics and low magnetization and polarization in type II, there was a need to look for new types of multiferroic materials. Recently, the research on the magnetic and electrical properties of hybrid metal-organic materials has begun. Metal-organic materials, where the metal ion is responsible for the magnetic properties and the organic cation for ferroelectric order, provide great freedom in choosing the components, and thereby the desired physical properties.

In this work, we will present the results of our research on metal-organic materials of two dimensional and three dimensional perovskite structures with the possibility of simultaneous appearance of electric and magnetic orders. The motivation for the investigation of the 2D tetrachlorocuprate perovskites was previously investigated ethylammonium tetrachlorocuprate(II), $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ on which existence of the magnetic and electric order was observed. A number of investigated 2D layered metal-organic perovskite materials, of the general chemical formula A_2BX_4 , consisted of three isomers *ortho*-, *meta*- and *para*-anisidinium tetrachlorocuprate (II), and ethylammonium tetrachlorocuprate(II) - EA_2CuCl_4 and a series of its derivatives, $ClEA_2CuCl_4$, $BrEA_2CuCl_4$, $ClEA_2CuBr_4$ i $BrEA_2CuBr_4$.

The three anisidinium tetrachlorocuprates(II), oA_2CuCl_4 , mA_2CuCl_4 and pA_2CuCl_4 , in which the anisidinium organic cation is found in three different configurations, have very different crystal structures, from oA_2CuCl_4 with unbound tetrachlorocuprate units, through a layered structure with small random displacements between the layers in mA_2CuCl_4 (small stacking faults), to the ordered layered perovskite structure pA_2CuCl_4 . Different structures result in very different magnetic behaviours. oA_2CuCl_4 shows paramagnetic behaviour at the measured temperature interval (2 - 300 K) with an indication of antiferromagnetic correlations at the lowest temperatures and possible antiferromagnetic order at temperatures below 2 K. The laye-

red perovskite structures of mA_2CuCl_4 and pA_2CuCl_4 , in which the tetrachlorocuprate layers are separated from each other by two layers of organic cations mA and pA , respectively, differ in the distances of copper ions, both within ($d_{\text{Cu-Cu}}^m > d_{\text{Cu-Cu}}^p$) as well as between layers ($d_{\text{Cu-Cu}}^m < d_{\text{Cu-Cu}}^p$). This difference, as well as the appearance of disorder in the structure of mA_2CuCl_4 leads to different temperatures of the ferromagnetic phase transitions, $T_c^m = 4.2$ K for mA_2CuCl_4 and $T_c^p = 9.6$ K for pA_2CuCl_4 . Although the Cu-Cu distance between the planes is smaller in *meta* compound, the larger Cu-Cu distance within the plane, as well as the larger deviation of the Cu-Cl-Cu bond angle from 180° and the appearance of stacking faults, result in lower T_c . The stacking faults affect the relative positions of the inorganic layer and organic cations and thus change the interactions of copper ions between (but also within) the planes. This can also be seen from the values of Weiss parameters ($\theta^m = 15.0$ K and $\theta^p = 28.7$ K), which can be taken as a measure of the strength of the interaction in the inorganic planes in 2D layered metal-organic perovskites. Investigation of this series of anisidinium tetrachlorocuprate(II) isomers has shown that a very small change of the isomer has for a consequence different crystal structures, resulting in a very different magnetic behaviour.

The second series of studied two-dimensional compounds contains ethylammonium organic cation and its derivatives, 2-chloroethylammonium cation and 2-bromoethylammonium cation, and two compounds where chlorine ions in $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ layers are replaced by bromine ions. The study of EA_2CuCl_4 and its derivatives $\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$, $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$, $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ and $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$, showed that small changes in the organic cation can give significantly different magnetic properties, and that the substitution of Cl^- with Br^- ions in the inorganic layers in addition to changing the strength of the interaction within the plane and the transition temperature, also causes the appearance of hysteresis and a significant coercive field. Compounds with 2-chloroethylammonium organic cations, similar to the starting EA_2CuCl_4 , show an antiferromagnetic ground state, with a metamagnetic transition, transition to the ferromagnetic state, already for small applied magnetic fields. Replacement of Cl^- with Br^- ion in the organic cations, leads to a completely different magnetic ground state and, in the case of 2-bromoethylammonium cations, it is ferromagnetic. Although in the compounds with tetrabromocuprate(II) layers the distances between neighbouring Cu ions are larger, higher polarizability of bromine ions leads to stronger interactions within the inorganic planes (larger Weiss parameters), and thus higher temperatures of magnetic phase transitions. The magnetoelectric properties of the four EA_2CuCl_4 derivatives were not investigated due to the small size of the

single crystals on which it was not possible to measure the magnetization. Investigation of the influence of the electric field on the magnetization on EA₂CuCl₄ single crystals, already known multiferroic, proved unsuccessful, however, a magnetization anomaly was observed at the temperatures of structural phase transitions ($T = 330, 356, 364$ K), which may be due to indirect magnetoelectric effect, mediated through the structural changes.

Magnetic measurements performed on 3D metal-organic perovskite, C(NH₂)₃Cu(HCOO)₃, showed the presence of the antiferromagnetic chains at temperatures above the antiferromagnetic phase transition ($T_N = 4.5$ K), with an intrachain interaction of -66.5 K and a much weaker positive interchain interaction. The magnetic long-range ordered state is an A-type antiferromagnetic state with canting of the spins along the c axis. The canting of spins, caused by the Dzyaloshinskii-Moriya interaction and possible symmetric anisotropic interactions, causes the appearance of a small ferromagnetic moment along the c axis and the appearance of the spontaneous magnetization ($M_S = 52.3$ emu / mol). The canting angle, obtained from the ratio of remanent magnetization in the c direction and saturation magnetization, is 0.61° . Measurements on single crystals showed that there is a large anisotropy of the net magnetic moment, with the easy axis of magnetization along the c direction and hard axis along the a direction. By applying a magnetic field, the direction of easy magnetization changes, from c axis to a axis. The reorientation of the easy axis was observed by measuring the dependence of magnetization on the magnetic field and the angular dependence of magnetization in the ac plane, and was also confirmed by measurements of the magnetic torque. Fitting the Curie-Weiss law to the temperature dependence of magnetization in different crystallographic directions showed that there is anisotropy of the g -factor up to room temperature. ESR measurements confirmed g -factor anisotropy and showed that the eigenvalues of g -tensor correspond to the crystallographic axes.

By measuring the pyroelectric current, a spontaneous polarization $P = 0.072$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ along the c direction was obtained. The influence of the magnetic field on the polarization was observed as a decrease in the value of spontaneous polarization (by 25%) due to the measurement of the pyroelectric current in a magnetic field of 50 kOe. This phenomenon is called paramagnetoelectric effect and occurs as a consequence of nonlinear magnetoelectric coupling via magnetostriction and ferroelastic effects. More importantly, the magnetoelectric effect was observed in the temperature dependence of the magnetization in the a direction as a change in magnetization ($\sim 30\%$) in the magnetically ordered phase with the application of an electric field ($E = 2.5\text{kV}/\text{cm}$). The electric field affects the guanidinium ions which then via hydro-

gen bonds cause small displacements of the formate bridge, thereby altering the symmetric and antisymmetric interaction of the superexchange, as well as the local anisotropy around the Cu cation. All these changes affect the change of the total magnetization vector and the appearance of the magnetoelectric effect.

In order to better understand the observed magnetic and magnetoelectric properties of the investigated 2D and 3D metal-organic perovskites, it is planned to conduct additional analyzes and measurements with complementary experimental techniques such as neutron scattering, electron spin resonance and magnetic torque measurements. Also, research on new metal-organic compounds, new derivatives of EA_2CuCl_4 and new 3D guanidinium metal-formate perovskites, including compounds with mixed metals, and the continuation of the search for better magnetoelectric metal-organic multiferroics are also planned.

Keywords: magnetic order, multiferroics, magnetoelectric coupling, metal-organic perovskites

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijska podloga	6
2.1. Magnetizam i magnetska uređenja	6
2.1.1. Dijamagnetizam i paramagnetizam	7
2.1.2. Dugodosežna magnetska uređenja	9
2.1.3. Magnetska anizotropija	17
2.1.4. Kristalno polje i elektronska konfiguracija prijelaznih metala	19
2.1.4.1. Jahn-Teller učinak	22
2.1.4.2. Goodenough-Kanamori-Anderson pravila	24
2.2. Feroelektrici	27
2.3. Multiferoici	32
2.3.1. Magnetoelektrični učinak	33
2.3.2. Magnetoelektrični multiferoici	34
2.4. Hibridni metalo-organski perovskiti	36
2.4.1. 3D hibridni metalo-organski perovskiti	38
2.4.2. 2D hibridni metalo-organski perovskiti	44
3. Istraživani spojevi	49
3.1. 2D hibridni perovskiti	49
3.1.1. Anisidinijevi tetraklorokuprati(II)	49
3.1.1.1. Sinteza	50
3.1.1.2. Kristalna struktura	50
3.1.2. Etilamonijev tetraklorokuprat(II), EA ₂ CuCl ₄ , i njegovi derivati	55
3.1.2.1. Sinteza	56

3.1.2.2. Kristalna struktura	56
3.2. 3D hibridni perovskit [C(NH ₂) ₃][Cu(HCOO) ₃]	57
3.2.1. Sinteza	57
3.2.2. Kristalna struktura	58
4. Eksperimentalni postav i postupak mjerenja	61
4.1. Magnetska mjerenja	61
4.2. Magneto-električna mjerenja	66
4.2.1. Polarizacija	67
4.2.2. Magnetoelektrični učinak	68
4.3. Mjereni uzorci	68
4.3.1. 2D hibridni perovskiti	68
4.3.2. 3D hibridni perovskit [C(NH ₂) ₃][Cu(HCOO) ₃]	68
5. 2D hibridni perovskiti - rezultati i rasprava	70
5.1. Anisidinijevi tetraklorokuprati(II)	70
5.2. Etilamonijev tetraklorokuprat(II), EA ₂ CuCl ₄ , i njegovi derivati	79
5.2.1. EA ₂ CuCl ₄	79
5.2.2. Derivati EA ₂ CuCl ₄	85
5.3. Perspektive i mogućnosti daljnjeg istraživanja	89
6. 3D hibridni perovskit [C(NH₂)₃][Cu(HCOO)₃] - rezultati i rasprava	91
6.1. Magnetska svojstva	91
6.1.1. Magnetska susceptibilnost	91
6.1.2. Magnetska anizotropija	94
6.2. Magneto-električna svojstva	99
6.2.1. Polarizacija	99
6.2.2. Utjecaj električnog polja na magnetizaciju	103
6.3. Perspektive i mogućnosti daljnjeg istraživanja	106
7. Zaključak	110
A. Kristalna struktura	114
A.1. Kristalografski podaci za anisidinijeve tetraklorokuprate(II) pA ₂ CuCl ₄ , mA ₂ CuCl ₄ i oA ₂ CuCl ₄	114

A.2. Kristalografski podaci za etilamonijev tetraklorokuprat(II), EA ₂ CuCl ₄ i njegove derivate	117
A.3. Kristalografski podaci za [C(NH ₂) ₃][Cu(HCOO) ₃]	121
Literatura	124
Životopis	134

Poglavlje 1

Uvod

Materijali kod kojih istovremeno postoji više vrsta uređenja nazivaju se multiferoici. Najpoznatiji te najistraživaniji su magnetoelektrični multiferoici kod kojih se javlja magnetsko i električno uređenje, te vezanje među njima. Magnetoelektrični učinak (ME učinak), odnosno utjecaj električnog polja na magnetizaciju i magnetskog polja na polarizaciju, prvi put se spominje krajem 19. stoljeća, kada je W. C. Röntgen otkrio da gibanje dielektrika u električnom polju dovodi do njegovog magnetiziranja, a P. Curie predvidio mogućnost postojanja intrinzičnog ME učinka na temelju simetrijskih razmatranja [1, 2]. Međutim, sve do 1959. godine nije pronađen niti jedan materijal u kojem bi se eksperimentalno potvrdilo postojanje intrinzičnog ME učinka. L. D. Landau i E. M. Lifshitz u svojoj knjizi "Elektrodinamika kontinuiranog medija" iz 1959. godine [3] dolaze do zaključka da postoje magnetske kristalne grupe koje dozvoljavaju pojavu člana proporcionalnog umnošku električnog i magnetskog polja (EH) u razvoju slobodne energije, te da se ME učinak može javiti samo u sustavima u kojima je narušena vremenska inverzija, međutim kažu:

"Let us point out two more phenomena, which, in principle, could exist. One is piezomagnetism, which consists of linear coupling between a magnetic field in a solid and a deformation (analogous to piezoelectricity). The other is a linear coupling between magnetic and electric fields in a media, which would cause, for example, a magnetization proportional to an electric field. Both these phenomena could exist for certain classes of magnetocrystalline symmetry. We will not however discuss these phenomena in more detail because it seems that till present, presumably, they have not been observed in any substance."

Iste godine I. E. Dzyaloshinskii je, razmatrajući simetriju oksida Cr_2O_3 , uočio da ona dozvo-

ljava postojanje magnetoelektričnog učinka.[4] Nedugo zatim, D. N. Astrov eksperimentalno potvrđuje ME učinak u Cr_2O_3 . [5] Iako su uskoro pronađeni i drugi spojevi kod kojih se javlja ME učinak [6–9], zbog malih vrijednosti ME vezanja, malog broja pronađenih ME materijala i vrlo ograničavajuće mogućnosti zamjene iona u svrhu optimizacije ME učinka, te nedostatka eksperimentalnih i teorijskih tehnika pogodnih za istraživanje ME učinka, dolazi do stagnacije istraživanja magnetoelektričnog ponašanja. Početkom 90-ih niz novih saznanja pokreće novi val istraživanja magnetoelektričnog učinka. S jedne strane, počinju se istraživati kompozitni materijali u kojima se ME učinak javlja zbog međudjelovanja dvaju materijala, magnetostriktivnog i piezoelektričnog materijala, koji sami za sebe ne dozvoljavaju ME učinak. Međutim, primjena magnetskog polja inducira naprezanje u magnetostriktivnom dijelu, te djeluje na piezoelektrični dio i time inducira električnu polarizaciju u njemu.[10, 11].

S druge strane, istraživanje multiferoičnih materijala, materijala u kojima istovremeno postoje magnetsko i feroelektrično uređenje dovelo je do otkrića nove klase multiferoika [12] u kojima ne samo da istovremeno postoje magnetsko i električno dugodosežno uređenje, već magnetizam uzrokuje pojavu feroelektričnosti. Također, proučavanje tankih filmova već poznatih multiferoika pokazalo je znatno povećanje ME učinaka u odnosu na masivni uzorak [13, 14]. Već spomenuti problem malog broja multiferoičnih materijala počinje se teorijski istraživati [15]. Razlog zašto je teško pronaći magnetoelektrične multiferoike s jakim magnetoelektričnim vezanjem dala je N. Spaldin u [16]. Naime, uvjeti za postojanje magnetskog i električnog uređenja međusobno su isključujući. Da bi neki materijal mogao imati magnetsko uređenje, mora sadržavati magnetske ione, odnosno ione čiji su elektroni u takvoj konfiguraciji da se njihovi spinski magnetski momenti međusobno ne poništavaju. To znači da mora postojati orbitala s djelomično popunjenim stanjima. Kod prijelaznih metala to je d orbitala. Feroelektricima pak pogoduje elektronska konfiguracija praznih ili potpuno popunjenih d orbitala, takozvano d^0 pravilo. Većina feroelektrika su perovskiti sa strukturom ABX_3 , gdje feroelektričnost dolazi od pomaka metalnog kationa B iz središta oktaedra okolnih aniona X (obično kisika). Pomak stabilizira kovalentno vezanje praznih d orbitala metalnih kationa i punih $2p$ orbitala okolnih kisika. [17]. Iz svega navedenog proizlazi pitanje, kako to da uopće postoje magnetski feroelektrici[16], odnosno kako zaobići takozvano d^0 pravilo. Rješenje se može naći traženjem materijala kod kojih uzrok feroelektričnosti ne dolazi od pomaka B kationa. Neki od primjera drugačijih uzroka feroelektričnosti su: stereokemijska aktivnost slobodnog (nevezujućeg) para elektrona (npr. BiMnO_3 [18]), spinske spirale (npr. Cr_2BeO_4 [19]), nabojno uređenje (npr. LuFe_2O_4 [20])

i geometrijska feroelektričnost (npr. YMnO_3 [21]), itd.

Kako bi se lakše snalazilo u sve većem broju otkrivenih multiferoika, napravljena je podjela multiferoika s obzirom na mikroskopski uzrok feroelektričnosti.[22] Dvije glavne skupine su multiferoici tipa I i multiferoici tipa II. Multiferoici tipa I su oni materijali kod kojih električno i magnetsko uređenje potječu od različitih izvora i pojavljuju se nezavisno jedno od drugog. Temperature faznih prijelaza su različite, a spontana polarizacija ima veliku vrijednost (red veličine od $10 - 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Najpoznatiji primjer multiferoika tipa I je bizmutov ferit (BiFeO_3) s temperaturama faznih prijelaza 1100 K (feroelektrični) i 643 K (antiferomagnetski), te polarizacijom od $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [23]. Multiferoici tipa II su materijali kod kojih je uzrok električnog uređenja magnetizam. Obično su to materijali u kojima postoji magnetsko spiralno uređenje, a polarizacija se javlja kao posljedica spin-orbit međudjelovanja. Vežanje između uređenja je veliko, ali je polarizacija kod ovakvih materijala puno manja (red veličine $10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [12, 24]. Da bi se zaobišao problem malog vežanja između električnog i magnetskog uređenja kod tipa I multiferoika, te problem male magnetizacije i polarizacije kod multiferoika tipa II, mogu se načiniti već spomenuti kompozitni multiferoici kod kojih se kombiniraju magnetski i feroelektrični materijali u obliku višeslojnih struktura ili samoorganizirajućih nanostruktura [14]. Drugi način je korištenje hibridnih organsko-anorganskih materijala, gdje anorganski dio sadrži magnetske ione s djelomično popunjenom d orbitalom i odgovoran je za magnetizam i magnetsko uređenje, dok se polarizacija i električno uređenje javljaju kao posljedica uređivanja organskog dijela strukture. Ovakvi materijali dozvoljavaju veliku slobodu izbora sastavnih dijelova, te se pažljivim biranjem mogu prirediti materijali željenih svojstava. [25].

U okviru ovog rada istraženi su odabrani hibridni metalo-organski perovskiti. Kao što smo već rekli, perovskiti su materijali s kristalnom strukturom tipa ABX_3 , gdje su A i B kationi različitih veličina, a X anion u oktaedarskoj koordinaciji oko manjeg B kationa. Takve jedinice oktaedarske građe se međusobno povezuju preko vrhova u trodimenzionalnu mrežu, u čije se šupljine smještaju A kationi. Skupina perovskita kod kojih je A kation i/ili X anion zamijenjen s organskim kationima, odnosno organskim anionima kao ligandima, nazivaju se hibridni organsko-anorganski perovskiti. Veliki izbor organskih skupina različitih strukturnih i kemijskih svojstava pruža mogućnost ugađanja fizikalnih svojstava materijala jednostavnim kemijskim promjenama. [26–28]. Uz spojeve koji se odlikuju trodimenzionalnom perovskitom strukturom, postoje i oni čije su strukture niže dimenzionalnosti. Primjer takvih sustava su oni opće formule A_2BX_4 , gdje je A organski monoamin, B kation metala, a X halogenidni

anion. Takvi se sustavi često nazivaju i slojevitim (2D) hibridnim anorgansko-organskim perovskitima. U strukturi opisanih spojeva izmjenjuju se organski slojevi (zapravo dvosloj organskih kationa) i anorganski slojevi nastali udruživanjem BX_4^{2-} jedinki. Amonijevi kationi povezuju se vodikovim vezama koje ostvaruje $-NH_3$ skupina s anorganskim slojem. Ovakve strukturne karakteristike osiguravaju veliku slobodu izbora organskih kationa. Ovisno o izboru organskog kationa moguće je dizajnirati materijale s vrlo slabim međudjelovanjem anorganskih slojeva koji su zanimljivi za proučavanje 2D magnetizma i prijelaza između različitih dimenzionalnosti spina (Isingov model $d = 1$, XY model $d = 2$ ili izotropni Heisenbergov model $d = 3$) [29–32].

Unatoč širokim mogućnostima pripreme 2D i 3D metalo-organskih perovskita, nije pronađeno mnogo materijala u kojima postoji značajno vezanje između magnetskog i feroelektričnog uređenja. Kako bi se mogao razumjeti razlog, potrebna su detaljna istraživanja magnetskih i feroelektričnih pojava u multiferoičnim i potencijalno multiferoičnim metalo-organskim materijalima. U ovom radu proučavat ćemo već poznati multiferoič *catena*-poli[gvanidinijev tris(μ -formijato)kuprat(II)] (GuaCuF), te niz novih potencijalno multiferoičnih slojevitih metalo-organskih materijala baziranih na poznatom multiferoičnom etilamonijevom tetraklorokupratu (EA_2CuCl_4). Kod GuaCuF fokusirati ćemo se na anizotropiju i magnetoelektrični učinak, dok ćemo kod niza 2D perovskita vidjeti kako se promjenama organskog kationa može utjecati na magnetsko ponašanje. Prvi niz 2D perovskita uključuje spojeve kod kojih je etilamonijev kation zamijenjen anisidinijevim kationima, točnije *o*-anisidinijev tetraklorokuprat(II), *m*-anisidinijev tetraklorokuprat(II), te *p*-anisidinijev tetraklorokuprat(II). Drugu skupinu spojeva čine halogenokuprati u kojima organsku okosnicu strukture čine 2-kloretilamonijev, odnosno 2-brometilamonijev kation, dok anorganske slojeve tvore međusobno udružene tetraklorokupratne(II) odnosno tetrabromokupratne(II) jedinice ($ClEA_2CuCl_4$, $BrEA_2CuCl_4$, $BrEA_2CuCl_4$, $BrEA_2CuBr_4$).

Rad je koncipiran tako da je prvo dana teorijska pozadina s pregledom najvažnijih pojmova, pregled područja s najznačajnijim primjerima multiferoičnih metalo-organskih spojeva te modela i teorija kojima se opisuju i objašnjavaju istovremena magnetska i električna uređenja i njihovo međusobno vezanje (p.2). Zatim je dan pregled kristalnih struktura istraživanih materijala i njihovih osnovnih fizičko-kemijskih svojstava (p.3), te pregled istraživačkih tehnika korištenih u radu (p.4). Poglavlja s rezultatima i raspravom spojena su radi lakšeg snalaženja i povezivanja rasprave i dobivenih rezultata. U prvom takvom poglavlju (p.5) prikazani su rezultati mjerenja magnetizacije dvodimenzionalnih slojevitih metalo-organskih bakrovih pe-

rovskitnih hibridnih spojeva, točnije etilamonijevog tetraklorokuprata(II) te njegovih derivata, koja su provedena u širokom rasponu temperatura i polja. Također su istraženi tetraklorokuprati s različitim konfiguracijama anisidinskog kationa u međusloju, te objašnjena razlika njihova magnetskog ponašanja. Potom se u sljedećem poglavlju s rezultatima i raspravom (p.6) daje pregled detaljno istraženog magnetskog ponašanja metalo-organskog gvanidinijeva bakrovog formijata trodimenzionalne perovskitne strukture. Na kraju su, u zaključnom poglavlju (p.7), rezimirani rezultati doktorskog rada i predložene daljnje perspektive.

Poglavlje 2

Teorijska podloga

2.1 Magnetizam i magnetska uređenja

U ovom poglavlju predstaviti ćemo osnovne pojmove iz magnetizma, podijeliti materijale s obzirom na njihovo ponašanje u magnetskom polju, vidjeti što se događa kod materijala u kojima magnetski momenti međusobno međudjeluju, predstaviti osnovne vrste međudjelovanja i objasniti pojam magnetske anizotropije. Detaljniji uvod u magnetizam može se pronaći u raznim knjigama o magnetizmu [33–35].

Materijale, s obzirom na to kako se ponašaju u magnetskom polju, možemo podijeliti u tri skupine. Da bi razumjeli različita ponašanja, moramo definirati prikladne fizikalne veličine. Veličina koja opisuje linearan odgovor materijala na vanjsko magnetsko polje H naziva se susceptibilnost χ , a definira se kao:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.1)$$

gdje je M magnetizacija uzorka, odnosno magnetski dipolni moment po jedinici volumena. Ovisno o predznaku i iznosu susceptibilnosti, materijale možemo podijeliti na dijamagnete ($\chi < 0$) i paramagnete ($\chi > 0$). Treća skupina materijala također ima $\chi > 0$, međutim, za razliku od paramagneta, ovdje se magnetizacija može javiti i bez primjene vanjskog magnetskog polja, te χ nije veličina koja potpuno opisuje njihovo ponašanje, već treba promatrati magnetizaciju. Za takve sustave kažemo da imaju dugodosežno magnetsko uređenje, a neki od njih su feromagnetni, antiferomagnetni i ferimagnetni.

2.1.1 Dijamagnetizam i paramagnetizam

Ako pogledamo slobodni atom, uzrok pojave magnetskog dipolnog momenta može biti spin elektrona, orbitalna kutna količina gibanja ili promjena orbitalne kutne količine gibanja do koje dolazi kada se atom nalazi u magnetskom polju. Promjena gibanja elektrona u orbitalama uzrokovana međudjelovanjem s magnetskim poljem naziva se dijamagnetski učinak, te je prisutna kod svih materijala. Međutim, magnetski dipolni moment koji se javlja kao posljedica, izrazito je mali, te kod materijala koji imaju spinsku i orbitalnu kutnu količinu gibanja ne dolazi do izražaja. Stoga dijamagnetskim materijalima nazivamo samo one koji ne pokazuju druge magnetske doprinose, odnosno čije su atomske/molekulske orbitale ili potpuno popunjene ili prazne.

Dijamagnetska susceptibilnost dana je sljedećom formulom (CGS):

$$\chi_{dia} = -\frac{NZe^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle_{av} \left[\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3 \text{Oe}} \right] \quad (2.2)$$

gdje je N broj atoma po jedinici volumena, Z broj elektrona, e naboj elektrona, m_e masa elektrona i $\langle r^2 \rangle_{av}$ srednja vrijednost kvadrata radijusa svih okupiranih orbitala. Iz formule se može vidjeti da je dijamagnetska susceptibilnost uvijek negativna, te da ne ovisi eksplicitno o temperaturi ($\langle r^2 \rangle_{av}$ vrlo slabo ovisi o T). Red veličine iznosa χ_{dia} je 10^{-6} po jedinici volumena. [33].

Budući da se dijamagnetski moment javlja kod svih materijala, kao dodatni doprinos magnetskom dipolnom momentu, u određenim slučajevima važno ga je oduzeti od mjerenog signala. Empirijska formula za dijamagnetsku susceptibilnost dana je s:

$$\chi_{dia} = kM \times 10^{-6} \left[\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3 \text{Oe}} \right] \quad (2.3)$$

gdje je M molarna masa spoja, a k faktor koji varira između 0.4 i 0.5 [36].

Paramagnetima nazivamo materijale koji sadrže magnetske atome, atome s magnetskim dipolnim momentom i u magnetskom polju nula, koji međusobno ne međudjeluju, odnosno međudjelovanje je toliko malo da toplinska energija uzrokuje nasumičnu orijentaciju momenata, te nema neto ukupnog magnetskog momenta. Uzrok pojave magnetskog dipolnog momenta kod magnetskih atoma može biti spin elektrona ili orbitalna kutna količina gibanja. Da bi atom imao neto magnetski moment, važno je da ukupna kutna količina gibanja, odnosno zbroj spinske i or-

bitalne kutne količine gibanja, bude različita od nule ($\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \neq 0$). Popunjene orbitale, zbog Paulijeovog načela isključivosti, imaju jednaki broj elektrona sa spinom gore i sa spinom dolje, te atom nema spinski magnetski moment. Slično se događa i s magnetskim momentom koji dolazi od orbitalne kutne količine gibanja, popunjene orbitale imaju orbitalni magnetski moment nula. Stoga su magnetski atomi, oni atomi kod kojih postoji orbitala koja je djelomično popunjena. Više o smještanju elektrona u orbitale bit će govora u poglavlju 2.1.4.

Kako smo već rekli, zbog toplinske energije, magnetski dipolni momenti orijentirani su nasumično, te materijal nema ukupni magnetski moment. Međutim, ako primijenimo magnetsko polje, ono će djelovati na magnetske dipolne momente, te će se oni nastojati usmjeriti duž magnetskog polja ($E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$) i javit će se neto magnetizacija. Koliko se oni uspiju usmjeriti duž polja ovisit će o jakosti magnetskog polja, te o temperaturi (zbog natjecanja s toplinskom energijom $E = k_B T$, gdje je k_B Boltzmannova konstanta). Izraz za paramagnetsku magnetizaciju, uz pretpostavku da magnetski dipolni momenti ne međudjeluju, dan je sljedećim izrazom:

$$M = N g J \mu_B B_J(x) \quad (2.4)$$

gdje je g , Landé-ov g -faktor

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.5)$$

μ_B Bohrov magneton, B_J Brillouinova funkcija

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad (2.6)$$

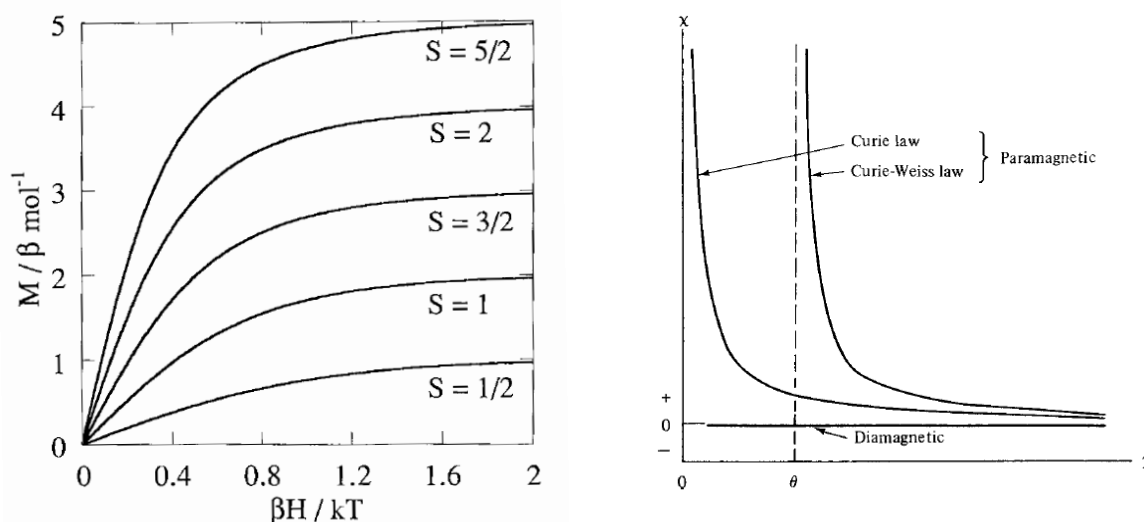
te $x = \frac{Jg\mu_B H}{k_B T}$. Za male vrijednosti x , Brillouinovu funkciju možemo razviti u red:

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J}x - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3}x^3 + \dots \quad (2.7)$$

Uzimajući samo prvi član u razvoju dobije se poznata temperaturna ovisnost paramagnetske susceptibilnosti ($\chi = M/H$), tzv. Curiejev zakon:

$$\chi = \frac{N g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.8)$$

U slučaju kada je $x \gg 1$, odnosno u jakim magnetskim poljima i na niskim temperaturama, B_J teži u 1, a magnetizacija poprima takozvanu saturacijsku vrijednost M_S :



Slika 2.1: Lijevo: ovisnost paramagnetske magnetizacije o magnetskom polju dana formulom 2.4, za različite vrijednosti kutne količine gibanja, gdje je uzeto da je $J = S$, odnosno da nema orbitalne kutne količine gibanja. Za iznos g-faktora uzeta je vrijednost 2, a $\beta \equiv \mu_B$. Preuzeto iz [36]. Desno: temperaturna ovisnost dijamagnetske i paramagnetske susceptibilnosti. Preuzeto iz [37].

$$M_S = N\mu_B gJ \quad (2.9)$$

Obično se magnetizacija, kada se prikazuje ovisnost o magnetskom polju izražava u jedinicama $N\mu_B$, kao na slici 2.1. Stoga je saturacijska vrijednost dana s gJ , odnosno u slučaju gdje nema ukupne orbitalne kutne količine gibanja, s gS .

Kod većine materijala (kada je magnetski ion neki od prijelaznih metala) magnetski moment koji dolazi od orbitalne kutne količine gibanja može se zanemariti, odnosno kažemo da je potisnuta orbitalna kutna količina gibanja (engl. *quenching of the orbital angular momentum*). Do toga dolazi zbog kristalnog polja u kojem se atom nalazi. Električno polje okolnih atoma sprječava reorijentaciju orbitala u magnetskom polju, pa orbitalna kutna količina gibanja ne doprinosi ukupnom magnetskom momentu. Kažemo da su orbitale jako vezane za kristalnu rešetku, za razliku od spina koji je jako slabo vezan za kristalnu rešetku te se lako reorijentira u magnetskom polju.

2.1.2 Dugodosežna magnetska uređenja

Do sada smo promatrali materijale kod kojih su međudjelovanja magnetskih iona bila zanemariva, odnosno toplinska energija bila je puno jača od energije međudjelovanja. Pogledajmo sada što se događa kada postoji značajno međudjelovanje magnetskih iona. P. E. Weiss je već

1906. godine, kada se još nije znalo podrijetlo međudjelovanja magnetskih iona koje uzrokuje pojavu neto ukupnog magnetskog momenta i u magnetskom polju nula, predložio teoriju molekulskog polja. Ova teorija bazira se na pretpostavci da postoji neko unutarnje srednje polje koje je proporcionalno magnetizaciji ($H_W = \gamma M$), a javlja se zbog intrinzičnih međudjelovanja lokaliziranih magnetskih dipolnih momenata koja nastoje usmjeriti momente duž istog/suprotnog smjera. Uzimajući u obzir molekulsko polje, može se lako dobiti takozvani Curie-Weissov zakon:

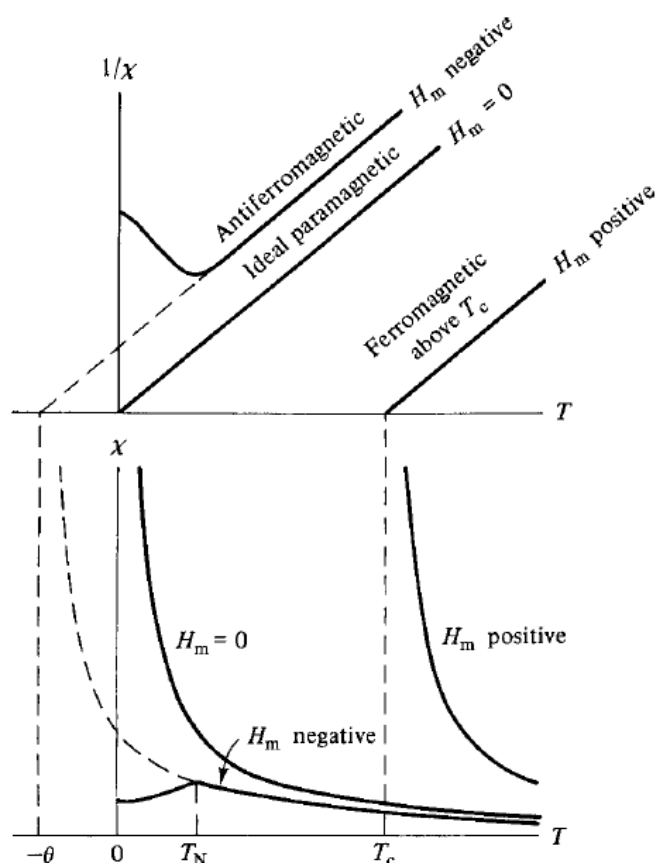
$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.10)$$

gdje je C već definirana Curiejeva konstanta, a θ Weissov parametar. Curie-Weissovom zakonom opisano je temperaturno ponašanje susceptibilnosti na temperaturama iznad faznog prijelaza (slika 2.1 desno). Predznak Weissovog parametra daje informaciju o smjeru lokalnog polja. U slučaju pozitivnog Weissovog parametra najčešće imamo feromagnetsko uređenje, a u slučaju negativnog antiferomagnetsko uređenje.

Na slici 2.2 prikazano je temperaturno ponašanje susceptibilnosti opisano Curie-Weissovom zakonom za feromagnetski, antiferomagnetski i paramagnetski slučaj. Kao što smo već rekli, Curie-Weissov zakon dobro opisuje ponašanje susceptibilnosti samo iznad temperature faznog prijelaza. Pogledajmo sada što se događa na temperaturama ispod faznog prijelaza, gdje se sustav nalazi u uređenom stanju. U feromagnetskom slučaju ispod faznog prijelaza, na $T < T_C$ (Curiejeva temperatura), sustav ima takozvanu spontanu magnetizaciju koja raste sa smanjenjem temperature. Veza između Curiejeve temperature prijelaza i Weissove konstante molekulskog polja γ , dana je s formulom [33]:

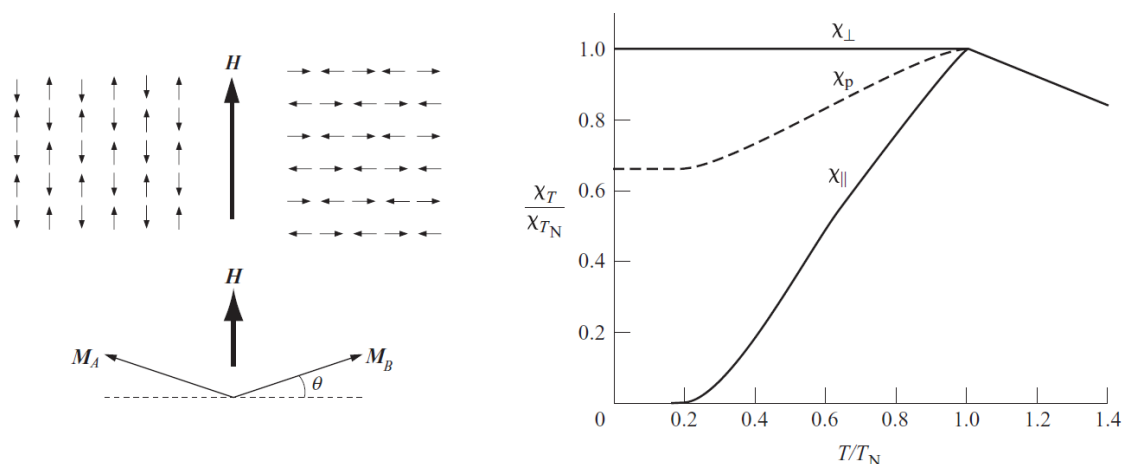
$$T_C = \frac{\gamma N m_{eff}^2}{3 k_B} \quad (2.11)$$

gdje je $m_{eff} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$, pa što je veća konstanta molekulskog polja to je temperatura prijelaza veća, odnosno kada magnetski momenti jače interagiraju potrebna je veća toplinska energija da bi narušila uređeno stanje. Kod antiferomagneta imamo negativno molekulsko polje koje usmjerava susjedne spinove antiparalelno, pa antiferomagnete možemo promatrati kao dvije identične feromagnetske podrešetke sa suprotnim spinovima. Zbog toga susceptibilnost ispod temperature faznog prijelaza T_N (Néelova temperatura) opada sa smanjenjem temperature (slika 2.2). Budući da susceptibilnost, odnosno magnetizaciju mjerimo u magnetskom



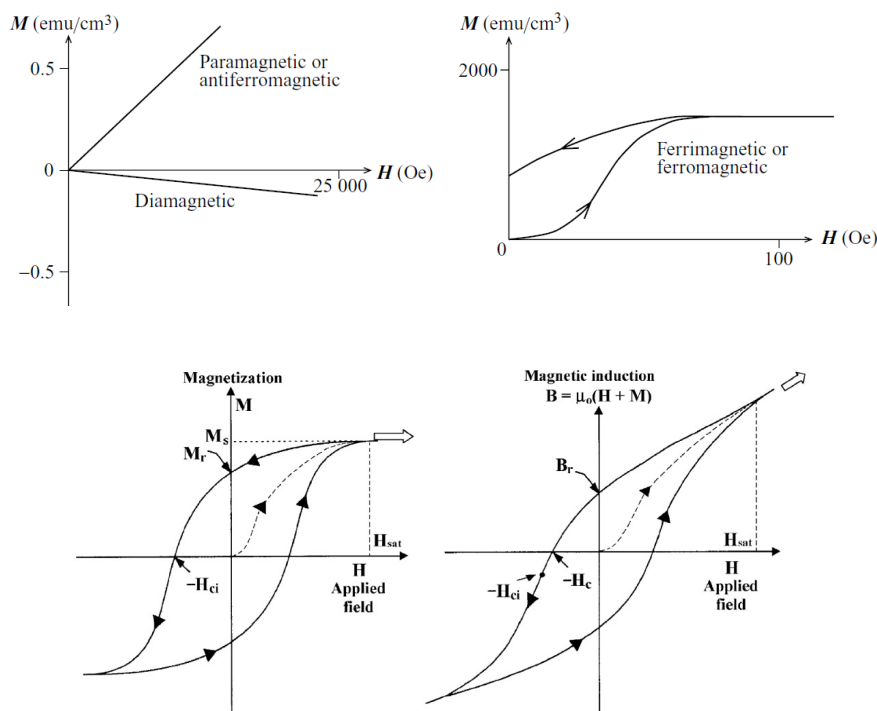
Slika 2.2: Temperaturna ovisnost susceptibilnosti kod paramagneta, feromagneta i antiferomagneta. Preuzeto iz [37].

polju, vrijednost će ovisiti o kutu između primijenjenog magnetskog polja i smjeru spontane magnetizacije dviju podrešetki. Na slici 2.3 prikazana su dva slučaja, χ_{\parallel} (kut 0°) i χ_{\perp} (kut 90°). Kada je vanjsko magnetsko polje usmjereno duž smjera magnetizacije podrešetki, susceptibilnost ide prema vrijednosti 0 kako se temperatura približava 0 K. Razlog je taj što na 0 K podrešetke su savršeno antiparalelne, nema toplinskih fluktuacija, stoga nema niti momenta sile od djelovanja magnetskog polja na magnetske dipolne momente. U slučaju kada je vanjsko magnetsko polje okomito na smjer magnetizacije podrešetki, javlja se moment sile koji zakreće magnetske dipolne momente duž smjera polja, te je susceptibilnost ispod temperature faznog prijelaza konstantna (slika 2.3). Često mjereni uzorci nisu monokristali, već su u obliku praha ili polikristala, pa se susceptibilnost može dobiti usrednjavanjem po svim smjerovima, odnosno $\chi_p = \chi_{\parallel} \langle \cos^2 \theta \rangle + \chi_{\perp} \langle \sin^2 \theta \rangle = 1/3 \chi_{\parallel} + 2/3 \chi_{\perp}$ (slika 2.3). Uz feromagnete i antiferomagnete postoje još i ferimagneti, gdje kao kod antiferomagneta imamo negativno Weissovo molekularno polje i dvije antiparalelne podrešetke, međutim, zbog različitih vrijednosti magnetizacija dviju podrešetki, postoji ukupni magnetski moment.



Slika 2.3: Temperaturna ovisnost susceptibilnosti antiferomagneta, za slučaj kada je magnetsko polje u smjeru (χ_{\parallel}) ili okomito na smjer (χ_{\perp}) magnetizacije podrešetki, te u slučaju polikristalnog uzorka (χ_p).

Kod ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju imamo nešto kompliciraniju situaciju, te magnetizacija više nije dobro opisana modelom Weissovog molekuskog polja. Na slici 2.4 prikazane su ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju za dijamagnetske, paramagnetske i antiferomagnetske materijale (lijevo), te za feromagnetske i ferimagnetske materijale (desno). Možemo vidjeti da su $M(H)$ kod dijamagneta, paramagneta i antiferomagneta linearne (za mala magnetska polja), da je potrebno veliko magnetsko polje za malu promjenu magnetizacije (mala susceptibilnost), te da se magnetizacija vraća u nulu kada se isključi magnetsko polje. Kod feromagneta i ferimagneta magnetizacija ne ovisi linearno o magnetsko polju, a mala magnetska polja uzrokuju veliku magnetizaciju. Također nakon određene vrijednosti magnetskog polja, magnetizacija se više ne povećava, odnosno kažemo da dolazi do saturacije, M_s . Međutim, ako nakon postizanja saturacijske vrijednosti isključimo magnetsko polje, magnetizacija se neće vratiti u nulu, već će imati neku pozitivnu vrijednost, takozvanu remanentnu magnetizaciju, M_r . Da bi magnetizacija postigla vrijednost nula, potrebno je primijeniti magnetsko polje u suprotnom smjeru, a vrijednost tog polja naziva se koercitivno magnetsko polje, H_c . Do ovakvog ponašanja dolazi zbog magnetskih domena koje se javljaju kao posljedica minimizacije ukupne magnetske energije kod feromagnetskih i ferimagnetskih materijala. Upravo je postojanje domena razlog zašto feromagnetski materijali često nemaju magnetizaciju bez prisutstva magnetskog polja, jer magnetski momenti različitih domena međusobno se poništavaju. Primjenom magnetskog polja dolazi do magnetiziranja materijala, odnosno širenja domena s magnetizacijom u smjeru magnetskog polja. Međutim, zbog zapinjanja domenskih zidova na različitim defektima u kristalu, magnetizacija se ne uspije vratiti u nulu za magnetsko polje nula, već je potrebno primijeniti polje H_c u suprotnom smjeru.



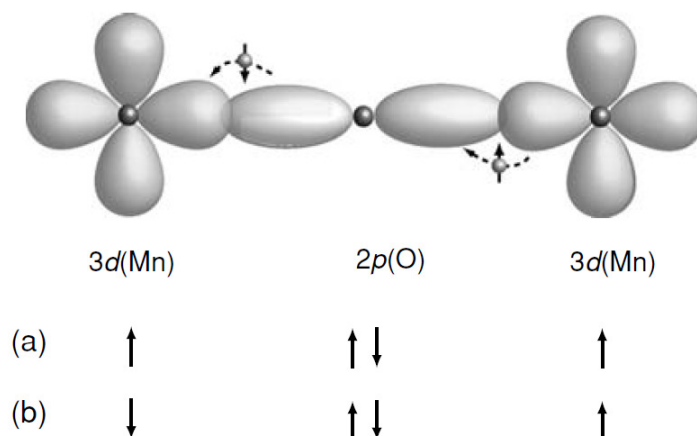
Slika 2.4: Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju. Preuzeto iz [33, 38].

Međudjelovanja izmjene

Pogledajmo sada prirodu međudjelovanja magnetskih atoma. Jakost međudjelovanja potrebnog da bi se sustav uredio na primijećenim temperaturama prevelika je da bi uzrok mogao biti magnetsko dipolno međudjelovanje dvaju magnetskih momenata, stoga uzrok uređenja moramo tražiti drugdje. Kvantnomehanički pristup problemu međudjelovanja dvaju atoma daje član u energiji međudjelovanja poznat pod nazivom integral izmjene, J_{ex} elektrostatskog podrijetla. Međudjelovanje se naziva međudjelovanje izmjene (engl. *exchange interaction*), a posljedica je kombinacije elektrostatskog Coulombovog međudjelovanja elektrona i Paulijevog načela isključenja koji kaže da dva elektrona ne mogu biti u istom kvantom stanju. Hamiltonijan koji opisuje međudjelovanje izmjene naziva se Heisenbergov hamiltonijan, a za kristalnu rešetku on iznosi:

$$\mathcal{H}_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.12)$$

gdje su \vec{S}_i i \vec{S}_j spinovi na mjestu i odnosno j u kristalnoj rešetci, J_{ij} integral izmjene, a suma ide po svim spinovima na rešetci. Iz formule možemo vidjeti da ako je $J > 0$, spinovi će se orijentirati paralelno, odnosno međudjelovanje će biti feromagnetsko, dok u slučaju $J < 0$ energijski povoljnije stanje biti će stanje s antiparalelnim spinovima, te ćemo imati antiferomagnetsko



Slika 2.5: Međudjelovanje superizmjene na primjeru dva iona Mn^{3+} premoštenih ionom kisika. Preuzeto iz [34].

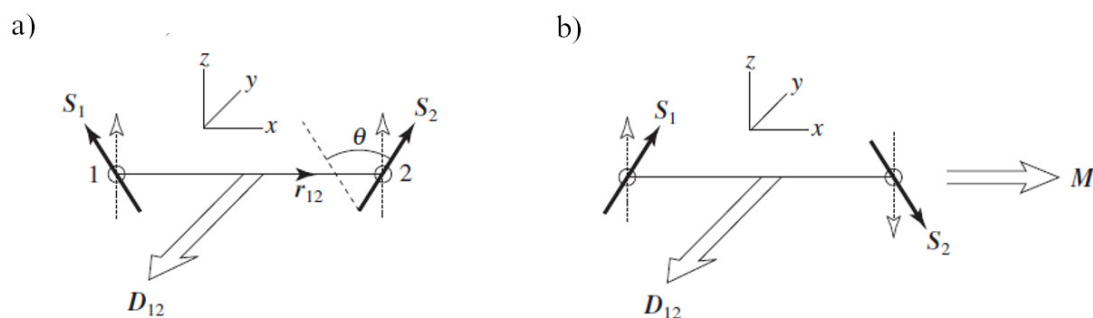
međudjelovanje. Ako povežemo J_{ex} sa Weissovim parametrom, dobijemo izraz:

$$\theta = \frac{zJ_{ex}S(S+1)}{3k_B} \quad (2.13)$$

gdje je uzeto da samo najbliži susjedi međudjeluju (z - broj najbližih susjeda). J_{ex} ima dimenziju energije, a često se izražava u kelvinima (J/k_B).

U ovom radu bavit ćemo se izolatorima s lokaliziranim elektronima. U ovakvim sustavima međudjelovanje izmjene obično se ne događa zbog direktnog preklapanja orbitala magnetskih iona (direktna izmjena), već preko hibridizacije s orbitalama takozvanih premošćujućih iona koji se nalaze između njih (npr. kisikovog ili halogenidnog aniona). Ako pogledamo okside prijelaznih metala imamo hibridizaciju $3d$ orbitala magnetskih iona i $2p$ orbitala iona kisika. Ovakvo međudjelovanje naziva se **međudjelovanje superizmjene**, te se također može opisati s Heisenbergovim hamiltonijanom (2.12). Na slici 2.5 je primjer međudjelovanja superizmjene u slučaju magnetskih iona s djelomično popunjenom d orbitalom (Mn^{3+}). Postoje dvije mogućnosti; spinovi na magnetskim ionima su međusobno (a) paralelni i (b) antiparalelni. Energijski je povoljnije stanje s antiparalelnim spinovima, zbog toga što u tom slučaju može doći do virtualnih preskoka elektrona iona kisika u $2p$ orbitali u nepopunjene $3d$ orbitale iona Mn^{3+} . Jakost i predznak međudjelovanja J_{ex} ovisi o udaljenosti između atoma, kutu veze M-O-M (metal-kisik-metal), te o zaposjednutosti i orbitalnoj degeneraciji $3d$ stanja. Više o tome bit će govora u poglavlju 2.1.4.

Uz međudjelovanje izmjene opisano Heisenbergovim hamiltonijanom, postoji još i Dzyaloshinskii-



Slika 2.6: Dzyaloshinskii-Moriya međudjelovanje u slučaju kada postoji feromagnetsko (a), odnosno (b) antiferomagnetsko međudjelovanje superizmjene. Preuzeto iz [39].

Moriya međudjelovanje.

Dzyaloshinskii-Moriya međudjelovanje je antisimetrično anizotropno međudjelovanje superizmjene. Javlja se kao posljedica uključivanja spin-orbit vezanja u teoriju superizmjene. Hamiltonijan koji opisuje ovo međudjelovanje dan je s

$$\mathcal{H}_{DM} = \vec{D} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j) \quad (2.14)$$

gdje je \vec{D} vektor koji leži duž osi visoke simetrije.

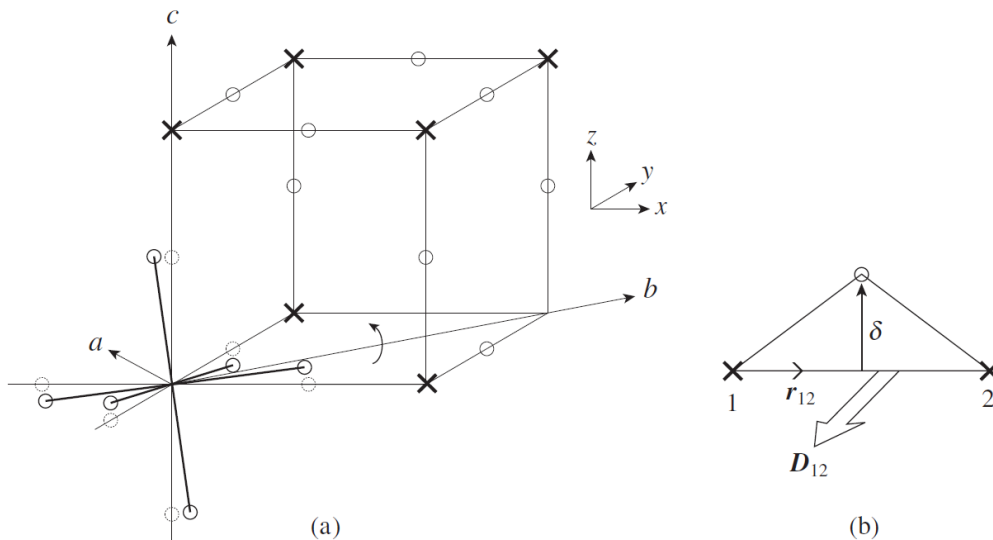
Postoji li DM međudjelovanje u kristalu ili ne, ovisi o simetriji kristala. Ako simetrija kristala dozvoljava DM međudjelovanje, u kristalu dolazi do pojave nagnjanja spinova (engl. *spin canting*). Jedna od važnih posljedica DM međudjelovanja je pojava slabog feromagnetizma kod nekih antiferomagnetskih materijala s uniaksijalnom necentrosimetričnom kristalnom strukturom, kao na primjer MnF_2 , MnCO_3 i $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, gdje antiferomagnetski momenti leže duž smjera okomitog na kristalografsku os simetrije.[34] Ovakvi materijali nazivaju se **slabi feromagneti**. Na slici 2.6 prikazana su dva slučaja s Dzyaloshinskii-Moriya međudjelovanjem. U slučaju feromagnetskog međudjelovanja superizmjene (a), DM međudjelovanje uzrokuje smanjenje ukupne magnetizacije, dok u slučaju antiferomagnetskog međudjelovanja nagnjanje spinova dovodi do narušavanja antiparalelnog uređenja, te pojave neto magnetizacije okomite na magnetizacije dviju AFM podrešetki. Kut nagnjanja proporcionalan je omjeru D/J_{ex} , što je obično mala vrijednost budući da je $D \ll J_{ex}$. Unatoč tome, dobije se znatno drugačije magnetsko ponašanje, naime od antiferomagneta slabo DM međudjelovanje načini slabi feromagnet.

T. Moriya je 1960. godine dao niz pravila, temeljenih na simetrijskim razmatranjima, pomoću kojih se lako može odrediti kada je \mathcal{H}_{DM} različit od nule i koji je dozvoljen smjer D [40]. Za

pojedinu vezu između dva susjedna magnetska iona sa \vec{S}_1 i \vec{S}_2 vrijedi:

- ako postoji centar inverzije između \vec{S}_1 i \vec{S}_2 , onda je $D_{ij} = 0$
- kada postoji zrcalna ravnina između položaja 1 i 2 okomito na vektor \vec{r}_{12} , onda je D_{12} paralelan s tom zrcalnom ravninom
- kada postoji zrcalna ravnina koja uključuje r_{12} , D_{12} je okomit na tu ravninu
- kada postoji os 2. reda okomita na \vec{r}_{12} koja prolazi kroz polovicu r_{12} , D_{12} je okomit na takvu os
- kada postoji os n-tog reda ($n > 2$) koja prolazi duž \vec{r}_{12} , D_{12} je paralelan s \vec{r}_{12} .

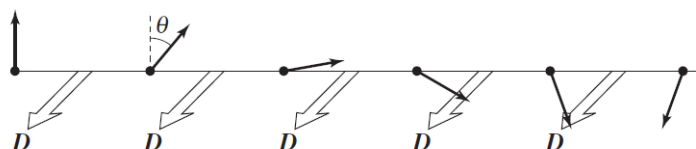
Pogledamo slučaj perovskita s kristalnom rešetkom tipa ABO_3 . Obično, zbog malog kationa A dolazi do distorzije oktaedra BO_6 odnosno rotacije oko osi $[110]$ (primjer $GdFeO_3$). Ovo ima za posljedicu nestajanje centra inverzije između susjednih magnetskih iona B (slika 2.7). Budući da postoji zrcalna ravnina između položaja 1 i 2 koja je okomita na r_{12} , te zrcalna ravnina koja uključuje vektor \vec{r}_{12} , D_{12} imati će smjer okomit na vektor \vec{r}_{12} i na vektor $\vec{\delta}$ za koji se ion kisika pomakne iz središta linije r_{12} (slika 2.7b). Kako je $\vec{D}_{12} \sim \vec{r}_{12} \times \vec{\delta}$, slijedi da što je veće naginjanje BO_6 oktaedra (veći δ), to je DM međudjelovanje jače.



Slika 2.7: Dzyaloshinskii-Moriya međudjelovanje u perovskitnoj kristalnoj strukturi, kao posljedica naginjanja BO_6 oktaedara. Magnetski ioni označeni su sa znakom x, a ioni kisika sa znakom o. Preuzeto iz [39].

DM međudjelovanje odgovorno je i za postojanje takozvanih spiralnih magnetskih uređenja. U slučaju kada istovremeno postoji feromagnetsko međudjelovanje superizmjene i DM međudjelovanje s \vec{D} istim za sve parove iona duž jednog smjera, javit će se antiferomagnetsko spiralno

uređenje sa velikim periodom (slika 2.8). Period ovisi o kutu naginjanja spinova, a kako je $\theta \sim D/J$, taj kut je mali, što znači da je period veliki. Upravo je ovaj efekt odgovoran za pojavu spiralnog uređenja kod poznatog multiferoika BiFeO_3 . DM međudjelovanje, koje se javlja ispod temperature feroelektričnog faznog prijelaza zbog narušene simetrije inverzije, dovodi do pojave spiralnog uređenja ispod temperature magnetskog faznog prijelaza s periodom od oko 700 \AA .

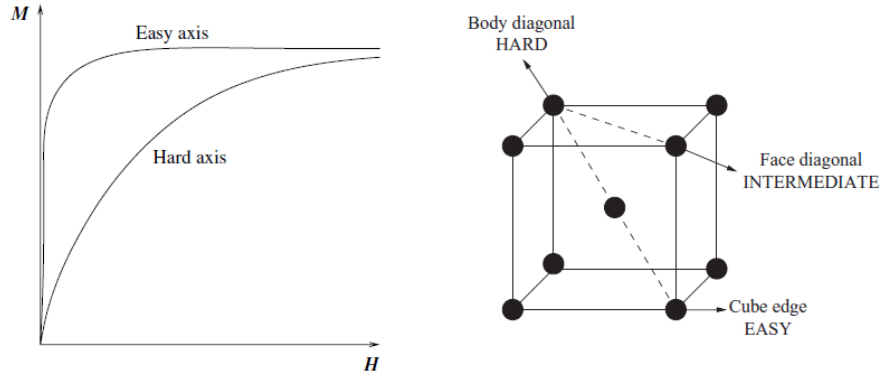


Slika 2.8: Spiralna antiferomagnetska struktura kao posljedica Dzyaloshinskii-Moriya međudjelovanja. Preuzeto iz [39].

2.1.3 Magnetska anizotropija

Magnetski anizotropni materijali su oni materijali kod kojih magnetska svojstva ovise o smjeru duž kojeg su mjerena. Vrlo često magnetizacija ima preferirani smjer u kristalu, odnosno postoji kristalografski smjer, takozvani laki smjer ili os lakog magnetiziranja (engl. *easy axis*), duž kojeg je najlakše magnetizirati uzorak. Na slici 2.9 prikazane su ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju primijenjenom duž lake i teške osi željeza s kubnom volumno-centriranom strukturom. U oba slučaja postiže se ista vrijednost magnetizacije u zasićenju (saturacijska magnetizacija), međutim da bi se postiglo zasićenje potrebno je primijeniti puno veće magnetsko polje u slučaju teške osi. Razlika u energiji po jedinici volumena uzorka magnetiziranog duž lake i teške osi naziva se magneto-kristalna energija anizotropije (engl. *magnetocrystalline anisotropy energy*).

Uzrok pojave magnetske anizotropije je relativističkog podrijetla i može se pronaći u spin-orbit vezanju. Energija potrebna da bi se magnetizacija usmjerila duž osi različite od lake osi, zapravo je energija potrebna da bi se nadvladalo spin-orbit vezanje. Magnetsko polje djeluje na spinove elektrona te se oni nastoje usmjeriti duž polja. Zbog spin-orbit vezanja orbitale također nastoje promijeniti smjer, međutim jako vezanje s kristalnom rešetkom to sprječava. Kod većine materijala spin-orbit vezanje je relativno malo, što znači da je i magnetska anizotropija mala. Energija anizotropije može se izraziti pomoću razvoja u red za kosinus kuta između magnetizacije zasićenja M_s i kristalografskih osi:



Slika 2.9: Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju primijenjenom duž osi lakog i teškog magnetiziranja. Desno primjer lakog i teškog smjera kod kubne volumno-centrirane strukture željeza. Preuzeto iz [33].

$$E_a = b_0 + \sum_{i=1,2,3} b_i \alpha_i + \sum_{i,j} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i,j,k} b_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \dots \quad (2.15)$$

gdje je su α_1 , α_2 , α_3 kosinusi kuta između magnetizacije i kristalografskih osi. Ovisno o simetriji kristala, izraz za energiju se može pojednostaviti. Za kubne sustave vrijedi:

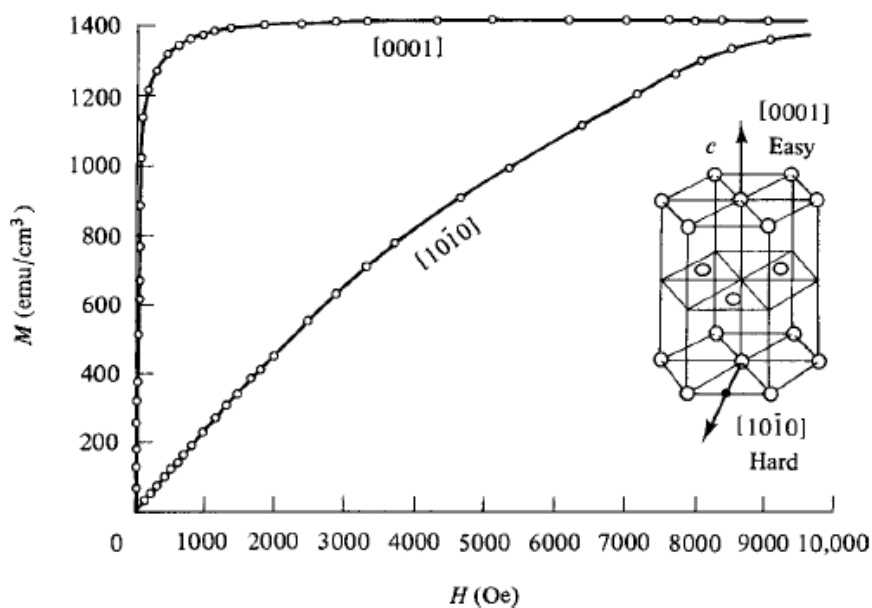
$$E_a = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (2.16)$$

gdje su konstante K_1 i K_2 takozvane konstante anizotropije, a K_0 član obično se zanemaruje, budući da ne ovisi o kutu. Tipične vrijednosti konstanta anizotropije za željezo na sobnoj temperaturi su $K_1 = 4.2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ i $K_2 = 1.5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

U slučaju heksagonske gusto pakirane strukture, kao na primjer kod kobalta (slika 2.10), imamo samo jednu laku os, os c , a svi smjerovi u baznoj ravnini jednako su teški. Ovakva struktura ima za posljednicu da energija anizotropije ovisi samo o jednom kutu (θ), kutu između magnetizacije M_s i lake osi, pa kažemo da je anizotropija sustava uniaksijalna. Energija anizotropije poprima izraz:

$$E_a = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.17)$$

Iz jednadžbe za energiju anizotropije može se vidjeti da će sustav imati laku os magnetiziranja u smjeru c kada su vrijednosti K_1 i K_2 konstanti pozitivne. Međutim, ako su K_1 i K_2 negativne, minimum energije javlja se za $\theta = 90^\circ$, te je sustav najlakše magnetizirati u ravnini okomitoj na c os.

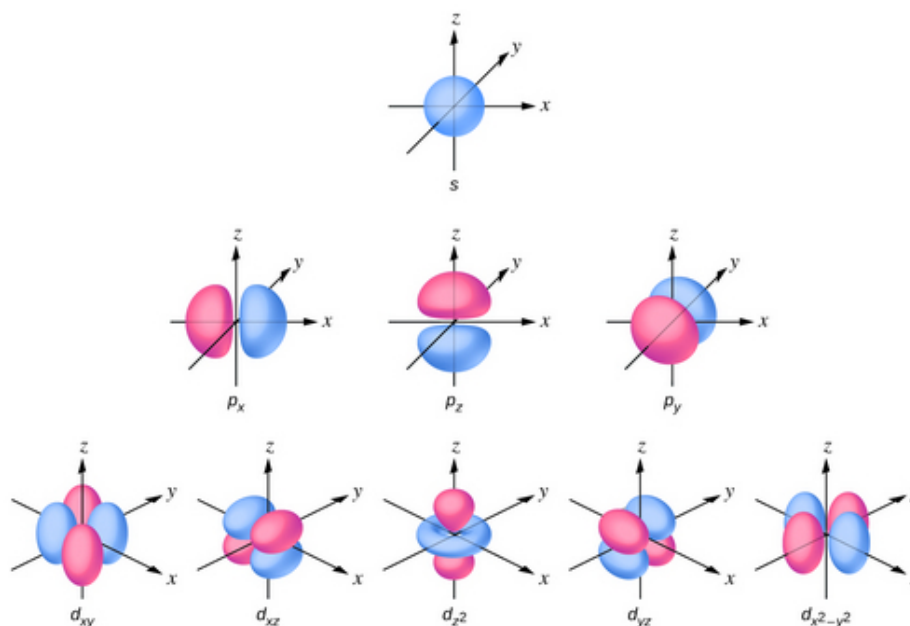


Slika 2.10: Ovisnost magnetizacije kobalta o magnetskom polju primijenjenom duž lake i teške osi. Preuzeto iz [37].

Osim spin-orbit vezanja, magnetska anizotropija se može javiti i zbog demagnetizirajućeg polja koje ovisi o obliku uzorka (engl. *shape anisotropy*). Općenito, lakše je magnetizirati uzorak u smjeru duže osi, a anizotropija je to veća što je veća razlika u duljinama osi.

2.1.4 Kristalno polje i elektronska konfiguracija prijelaznih metala

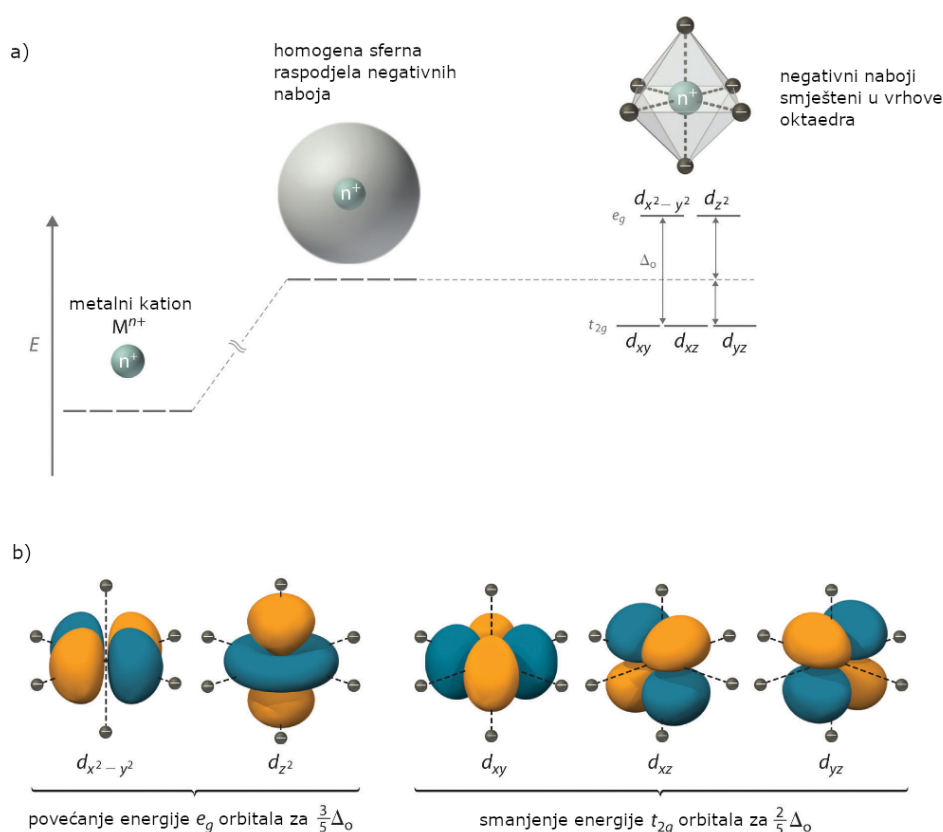
Da bismo bolje razumjeli međudjelovanje superizmjene i magnetsku anizotropiju, te pravila koja određuju predznak i jakost međudjelovanja, moramo krenuti od elektronske konfiguracije metalnih iona. U ovom poglavlju bavit ćemo se prijelaznim metalima, elementima s djelomično popunjenom vanjskom d podljuskom. d podljuska ima kvantni broj $l = 2$ te se sastoji od pet orbitala, $d_{x^2-y^2}$ ($m_l = +2$), d_{xz} ($m_l = +1$), d_{z^2} ($m_l = 0$), d_{yz} ($m_l = -1$) i d_{xy} ($m_l = -2$), u koje se može smjestiti 10 elektrona (u svaku orbitalu mogu stati 2 elektrona suprotnog spina). Na slici 2.11 prikazane su atomske orbitale s ($l = 0$), p ($l = 1$) i d ($l = 2$) podljusaka pomoću takozvanih graničnih površina, površina unutar kojih se nalazi oko 90% gustoće elektrona. Atomske orbitale može se definirati i kao područja oko atomskih jezgara s najvećom vjerojatnošću pronalazanja elektrona određene energije [41]. Kod izoliranih iona, pet d -orbitala ima jednaku energiju, te se popunjavaju po principu Hundovog pravila koje kaže da se zbog Coulombovog odbijanja elektroni popunjavaju na način da maksimiziraju ukupni spin. Što znači da se prvo svaka orbitala puni s jednim elektronom spina npr. gore, a zatim se, kada sve orbitale sadrže po jedan elektron, počinju popunjavati s drugim elektronom suprotnog spina.



Slika 2.11: Atomske orbitale s , p i d prikazane pomoću graničnih površina prostora vjerojatnosti pronalazanja elektrona za ljusku $n = 1$. Preuzeto s [42].

Kada se prijelazni metalni ion nalazi u kristalu, kristalno polje, odnosno polje okolnih iona (liganada) djeluje na elektronska stanja, te smanjuje degeneraciju orbitala. Teorija koja objašnjava cijepanje nivoa naziva se teorija kristalnog polja. Teorija kristalnog polja kreće od činjenice da na elektrone kationa prijelaznog metala djeluje električno polje okolnih aniona, odnosno električno polje elektrona liganada. Najveći utjecaj ima na elektrone u vanjskoj ljusci, u slučaju prijelaznih metala to su elektroni u d -orbitalama. Kako su d -orbitale različito prostorno usmjerene, utjecaj električnog polja liganada ovisit će o prostornom rasporedu liganada oko centralnog metalnog kationa, odnosno o koordinacijskom broju centralnog iona [41]. U slučaju sferno simetrične raspodjele elektrona liganada oko centralnog kationa, d -orbitale ostaju degenerirane, ali im se energija poveća zbog odbojnog elektrostatskog međudjelovanja sa sfernom ljuskom negativnog naboja (slika 2.12a). Međutim, ako na primjer imamo oktaedarsko okruženje, sa šest liganada smještenih na osi pravokutnog koordinatnog sustava, doći će do cijepanja degeneriranih d -orbitala na dvije orbitale s višom energijom, $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} , i tri sa nižom energijom, d_{xy} , d_{yz} i d_{yz} (slika 2.12a). Kristalno polje koje stvaraju ligandi u oktaedarskom razmještaju jače djeluje na orbitale koje su usmjerene duž osi x , y i z na kojima su smješteni negativni ligandi, a to su upravo $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} , dok su d_{xy} , d_{yz} i d_{yz} usmjerene pod kutom od 45° u odnosu na osi, odnosno u smjeru između dva liganda, gdje je odbijanje najmanje (slika 2.12b). Tri d -orbitale niže energije nazivaju se t_{2g} orbitale, a dvije orbitale više energije e_g

orbitalama. Razlika u energiji t_{2g} i e_g orbitala naziva se energija cijepanja, te se označava s Δ (Δ_o u slučaju oktaedarskog okruženja). Energija cijepanja ovisi o gustoći elektrona liganada te o vrsti i naboju centralnog metalnog iona (jače elektrostatsko privlačenje između liganada i metalnog iona). Ako bi usporedili sa slučajem sferne raspodjele naboja (od šest liganidnih elektrona), tri t_{2g} orbitale imale bi manju ($-\frac{2}{5}\Delta_o$), a dvije e_g orbitale veću energiju ($+\frac{3}{5}\Delta_o$) od pet degeneriranih orbitala u slučaju sferne simetrije (slika 2.12a). Tako da je prosječna energija d -orbitala jednaka energiji pet degeneriranih orbitala u slučaju da je tih okolnih šest naboja razmazano uniformno po sfernoj ljusci. Osim u oktaedarskom okruženju, metalni ion može se



Slika 2.12: Oktaedarsko okruženje. Preuzeto iz [43]

nalaziti i u drugim okruženjima, poput tetraedarskog ili kvadratnog. U tom slučaju dolazi do drugačijeg cijepanja energijskih nivoa. Primjer kvadratnog okruženja, sa četiri okolna liganada smještena na x i y osi koordinatnog sustava, prikazan je na slici 2.13 desno. Važna posljedica cijepanja energijskih nivoa je pojava niskospinskih i visokospinskih stanja kod nekih prijelaznih metalnih iona. Kao što smo već rekli, Hundovo pravilo kaže da je energijski povoljnije stanje s najvećim spinom. Međutim, ako imamo cijepanje, d orbitale više nisu degenerirane, odnosno više nemamo 5 orbitala jednakih energija. U tom slučaju potrebna je energija da bi se elektron smjestio u orbitalu više energije. Ako pogledamo primjer oktaedarskog okruženja

s tri t_{2g} orbitale niže energije i dvije e_g , metalni ioni, na primjer sa četiri elektrona u d orbitali, imat će dvije moguće konfiguracije, $t_{2g}^3 e_g^1$ visoko spinsku konfiguraciju i $t_{2g}^4 e_g^0$ nisko spinsku konfiguraciju. U slučaju visoko spinske konfiguracije, energija cijepanja je dovoljno mala da je energijski povoljnije zadovoljiti Hundovo pravilo, dok je u slučaju nisko spinske konfiguracije energija cijepanja veća od energije potrebne da se dva elektrona suprotnog spina nalaze u istoj orbitali.

2.1.4.1 Jahn-Teller učinak

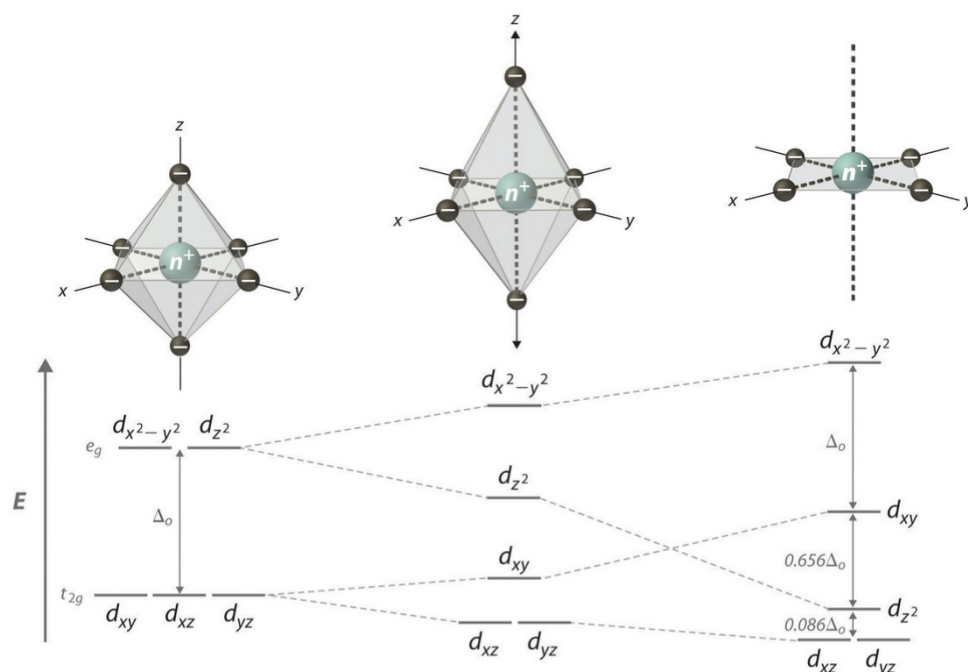
Jahn-Teller teorem kaže da ukoliko postoji degenerirano osnovno elektronsko stanje, doći će do slamanja simetrije na takav način da se ukloni degeneriranost stanja koja čini sustav energetski nestabilnim, i ostvari dodatno cijepanje energijskih nivoa. Time se smanjuje energija centralnog metalnog iona i sustav se stabilizira. [41]

Prema Jahn-Tellerovom teoremu jedina dozvoljena degeneracija u osnovnom stanju bilo kojeg kvantnog sustava je Kramerova degeneracija, tj. degeneracija stanja spina gore i dolje, kada određena orbitala sadrži samo jedan elektron, on može imati i spin gore i spin dolje. Ovo se odnosi samo na sustave bez magnetskog uređenja, tj. one koji ne narušavaju simetriju vremenske inverzije. Sve druge degeneracije su zabranjene i uklanjaju se slamanjem simetrije.

Za primjer možemo uzeti ion bakra Cu^{2+} u oktaedarskom ligandnom okruženju. Elektronska konfiguracija iona bakra Cu^{2+} je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$. Devet elektrona smještenih u d -orbitale, zbog utjecaja kristalnog oktaedarskog polja imaju elektronsku konfiguraciju $t_{2g}^6 e_g^3$, znači šest elektrona u t_{2g} orbitalama i tri elektrona u e_g orbitalama. Zbog degeneracije dviju e_g orbitala, imamo dvije mogućnosti: $d_{x^2-y^2}^1, d_{z^2}^2$ i $d_{x^2-y^2}^2, d_{z^2}^1$, odnosno ili je popunjena d_{z^2} orbitala (s dva elektrona) ili je popunjena $d_{x^2-y^2}$ orbitala. U slučaju da je d_{z^2} popunjena, elektronski oblak d_{z^2} orbitale više zastire naboj centralnog iona od elektronskog oblaka $d_{x^2-y^2}$ orbitale u kojem se nalazi samo jedan elektron, pa četiri liganda koji se nalaze na osima x i y , mogu biti bliže centralnom ionu od dvaju liganada na osi z . Takvo okruženje naziva se izduljeno oktaedarsko okruženje. Ovakvo okruženje cijepa energije orbitala i to na način kao što je prikazano na slici 2.13. Budući da su ligandi u smjeru z udaljeniji, utjecaj kristalnog polja manji je u odnosu na slučaj pravilnog oktaedra, te se energije d_{z^2} , d_{xz} i d_{yz} orbitala smanje. Isto tako se energije d_{z^2} i d_{xy} orbitala povećaju, ligandi duž x i y osi nalaze se bliže u odnosu na pravilni oktaedar, pa je njihov utjecaj na orbitale u xy ravnini veći nego što je bio prije. U suprotnom slučaju, kada je $d_{x^2-y^2}$ orbitala popunjena, doći će do nastanka spljoštenog oktaedarskog okruženja, te će se

energijski nivoi drugačije cijepati.

Ovakva deformacija javlja se i kod drugih prijelaznih metala, međutim nije uvijek toliko izražena kao kod bakra. Kod bakra se može dogoditi da je Jahn-Tellerov učinak toliko jak da umjesto izduljenog oktaedarskog okruženja, imamo kvadratnu piramidalnu koordinaciju, gdje se jedan od liganada na najduljoj osi potpuno odvoji ili kvadratnu koordinaciju gdje se oba liganada odvoje. Na slici 2.13 prikazano je kvadratno okruženje. Kao što smo već rekli, kvadratno okruženje možemo promatrati kao granični slučaj izduljenog oktaedra, ligandi na z osi potpuno se odvoje od metalnog iona. Odvajanjem liganada na z osi, njihov utjecaj na centralni ion nestaje, te dolazi do smanjenja energija d_{z^2} i d_{xz} i d_{yz} orbitala, kao i povećanja energija orbitala koje se nalaze u ravnini xy , d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$. Ovim promjenama energija mijenja se i redoslijed energija.

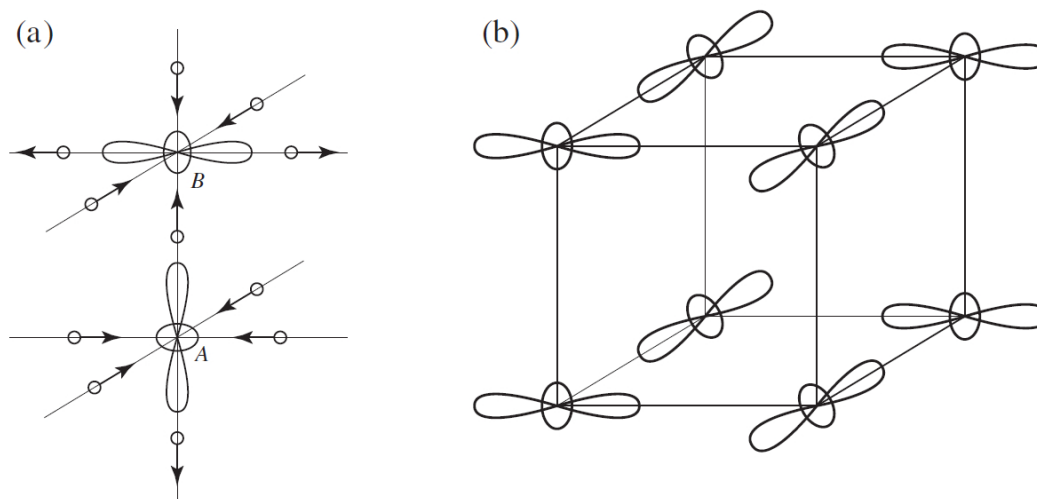


Slika 2.13: Izduženo oktaedarsko okruženje. Preuzeto iz [43]

Do sada smo promatrali izolirane metalne centre u ligandnom polju, međutim, u slučaju da imamo puno metalnih centara, koje međusobno spajaju ligandi, pojedine deformacije više nisu neovisne, već dolazi do takozvanog kooperativnog Jahn-Teller učinak (engl. *cooperative Jahn-Teller effect - CJTE*). Jahn-Teller deformacija oko jednog metalnog centra interagira s deformacijama susjednih centara, čime se dobivaju korelirane deformacije, te se simetrija kristala smanji i dolazi do strukturnog faznog prijelaza. Ovakvo uređenje naziva se orbitalno uređenje. S obzirom na to kako su deformirani susjedni centri, mogu se definirati ferodistorzije, odnosno *fero-orbitalna uređenja*, kao na primjer kad su svi oktaedri izduženi u istom smjeru, ili antifero-

distorzije, odnosno *antifero-orbitalno uređenje*, kad su susjedni oktaedri izduženi duž različitih osi.

Primjer antifero-orbitalnog uređenja prikazan je na slici 2.14. Manganit LaMnO_3 ima strukturni fazni prijelaz na 800K do kojeg dolazi upravo zbog kooperativnog Jahn-Teller učinka. Antifero-orbitalno uređenje LaMnO_3 čine izduženi oktaedri složeni tako da su izdužene osi susjednih oktaedara u baznoj ravni međusobno okomite (slika 2.14b).



Slika 2.14: Antifero-orbitalno uređenje. Preuzeto iz [39]

2.1.4.2 Goodenough-Kanamori-Anderson pravila

Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) semiempirijska pravila koriste se za određivanje predznaka (antifero ili fero) i relativne jakosti međudjelovanja superizmjene na temelju simetrije i elektronske konfiguracije interagirajućih orbitala dvaju susjednih magnetskih centara. Postoje puno različitih mogućnosti, međutim, ovdje ćemo navesti tri najčešće mogućnosti u obliku tri GKA pravila [39]:

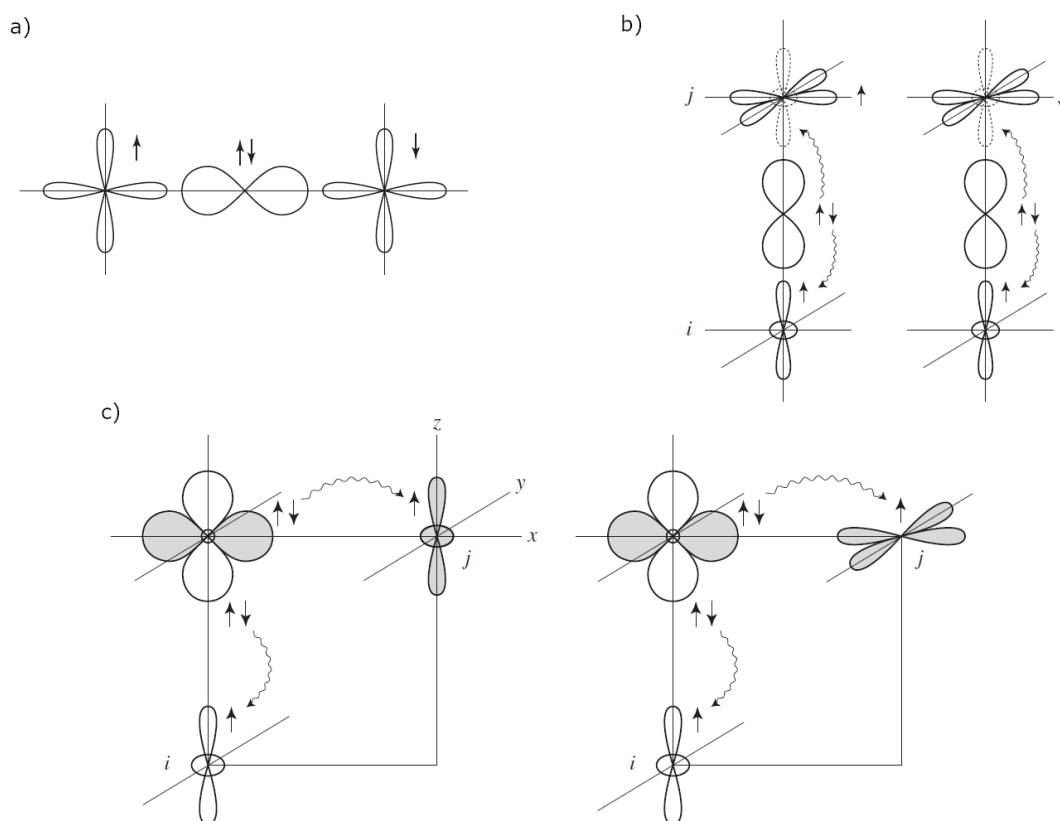
Prvo GKA pravilo: Ako se polupopunjene orbitale dvaju susjednih magnetskih centara preklapaju sa istom p orbitalom, međudjelovanje je jako i antiferomagnetsko. Izmjena se odvija preko kuta 180° (znači kut metal-ligand-metal je 180°), te je relativno jaka i antiferomagnetska kada su interagirajuće orbitale polupopunjene.

Pogledajmo jednostavan slučaj dvaju susjednih magnetskih centara s nepopunjenom orbitalom usmjerenom duž veze M-O-M (metal-kisik-metal) kao na slici 2.15a. Preskakanje elektrona

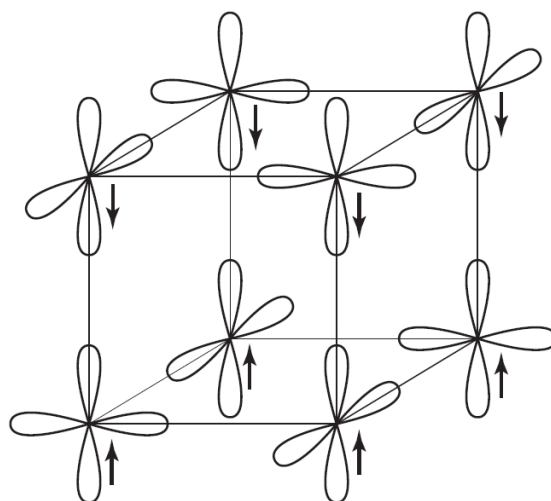
moguće je jedino u slučaju kada su spinovi susjednih magnetskih centara antiparalelni, što vodi na antiferomagnetsko međudjelovanje.

Drugo GKA pravilo: Ako se polupopunjena i prazna orbitala susjednih magnetskih centara preklapaju preko iste p orbitale, međudjelovanje je slabo i feromagnetsko.

Primjer ovakvog međudjelovanja prikazan je na slici 2.15b. U ovom slučaju imamo dva magnetska centra s jednim elektronom u e_g orbitali. U jednom magnetskom centru elektron se nalazi u d_{z^2} orbitali, a u drugom u $d_{x^2-y^2}$ orbitali. Kako su orbitale d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ ortogonalne, nema preskakivanja elektrona među njima. Međutim, može doći do preskakanja elektrona iz polupopunjene d_{z^2} orbitale u praznu d_{z^2} orbitalu drugog magnetskog centra. U ovom slučaju preskakanje je dozvoljeno i kada su spinovi na susjednim centrima paralelni (slika 2.15b lijevo) i kada su antiparalelni (slika 2.15b desno). Međutim, zbog Hundovog pravila koje kaže da je energijski povoljnije stanje u kojem su spinovi na istom atomu paralelni, međudjelovanje će biti feromagnetsko.



Slika 2.15: GKA pravila. Preuzeto iz [39]



Slika 2.16: Orbitalno uređenje KCuF_3 . Preuzeto iz [39]

Treće GKA pravilo: Ako se polupopunjene orbitale susjednih magnetskih centara preklapaju preko različitih p orbitala liganda, međusobno ortogonalnih u Hilbertovom prostoru, međudjelovanje je slabo i feromagnetsko. Do ovakvog međudjelovanja dolazi kada je kut metal-ligand-metal oko 90° .

U ovom slučaju (slika 2.15c) također su dopuštena preskakanja elektrona i kada su spinovi susjednih magnetskih centara paralelni i kada su antiparalelni, međutim, kao i kod primjera za drugo GKA pravilo, zbog Hundovog pravila, energijski je povoljnije kada su u međustanju spinovi na kisiku paralelni, iz čega slijedi da je međudjelovanje susjednih magnetskih centara feromagnetsko. Ovo vrijedi i kada su polupopunjene orbitale na susjednim magnetskim centrima iste (2.15c lijevo) i kada su različite (slika 2.15c desno).

Pogledajmo kao primjer KCuF_3 . U ovom spoju bakar je dvovalentan, Cu^{2+} , i ima elektronsku konfiguraciju $t_{2g}^6 e_g^3$. Zbog kooperativnog Jahn-Teller učinka, dolazi do orbitalnog uređenja prikazanog na slici 2.16. Cu^{2+} ion nalazi se u izduženom oktaedarskom okruženju s popunjenom d_{z^2} orbitalom i polupopunjenom $d_{x^2-y^2}$ orbitalom, te je vezan preko vrhova oktaedra sa susjednim Cu^{2+} ionima. Ako pogledamo orbitale duž z osi, vidimo da se one preklapaju, pa imamo preklapanje dvije polupunjene orbitale preko kuta 180° . Prvo GKA pravilo nam kaže da će međudjelovanje duž z osi biti antiferomagnetsko i relativno jako. Međutim, u xy ravnini polupopunjene orbitale su međusobno ortogonalne, pa ne može doći do preskakanja elektrona među njima, već se preskakanje odvija preko polupopunjene orbitale na jednom Cu^{2+} ionu i popunjene orbitale na drugom Cu^{2+} ionu. Ovaj slučaj sličan je primjeru za drugo GKA pravilo. Elektron iz popunjene orbitale može preskakati u polupopunjenu orbitalu, a zbog Hundovog

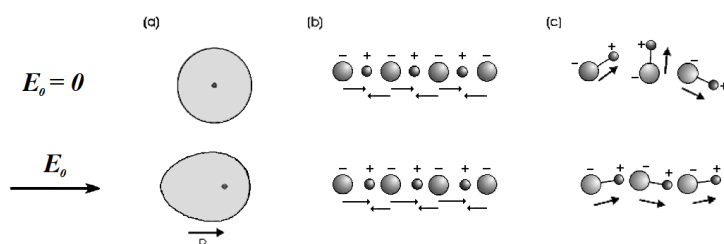
pravila energijski povoljnije će biti ako su u međustanju na Cu^{2+} ionu u različitim orbitalama nalaze dva elektrona istog spina. Slijedi da će međudjelovanje u xy ravnini biti slabo i feromagnetsko. Ovakva magnetska struktura naziva se A-tip antiferomagnetske strukture, gdje imamo feromagnetske ravnine međusobno povezane antiferomagnetski. Ono što je još zanimljivo kod magnetske strukture ovog spoja je da je feromagnetsko međudjelovanje u xy ravnini puno slabije od antiferomagnetskog međudjelovanja duž z osi, pa možemo reći da imamo 1D magnetsku strukturu koja se sastoji od antiferomagnetskih lanaca, međusobno povezanih slabim feromagnetskim međudjelovanjem.

2.2 Feroelektrici

Feroelektrici su materijali u kojima postoji spontana električna polarizacija čiji se smjer može preokrenuti primjenom vanjskog električnog polja. Iz ove definicije feroelektrika možemo vidjeti analogiju s feromagnetima, prema kojima su i dobili ime *feroelektrici*. Pojava spontane električne polarizacije, te histereza ovisnosti polarizacije o električnom polju identična je pojavi spontane magnetizacije te magnetske histereze kod feromagneta. Također kao i kod feromagneta, iznad određene temperature spontana polarizacija nestaje, te kristal prelazi iz feroelektrika u "paraelektrik", odnosno u običan dielektrik.

Dielektrici

Da bismo razumjeli feroelektrike, moramo krenuti od dielektrika i dielektrične konstante, odnosno relativne permitivnosti ϵ_r . Dielektrici su izolatori koje je moguće polarizirati primjenom električnog polja, a dielektrična konstanta, odnosno električna permitivnost je veličina koja opisuje odgovor dielektrika na primijenjeno vanjsko električno polje. Stavljanjem dielektrika u električno polje, dolazi do induciranja električnih dipola (npr. svaki atom može se polarizirati tako što se jezgra malo pomakne duž električnog polja, a središte elektronskog oblaka u suprotnom smjeru od električnog polja, slika 2.17a) ili do usmjeravanja već postojećih dipola (npr. molekule koje imaju stalni dipolni moment, slika 2.17c). Zbrajanjem svih dipola dobiju se pozitivni i negativni naboji na suprotnim plohama uzorka, te kažemo da je dielektrik polariziran. Polarizacija se definira kao električni dipolni moment po jedinici volumena, odnosno ako gledamo naboje koji se induciraju na površinama uzorka, kao naboj po jedinici površine.[44, 45].



Slika 2.17: Dielektrik u električnom polju: a) elektronska polarizabilnost; b) ionska polarizabilnost; c) orijentacijska polarizabilnost.

Piezoelektrici

Kod nekih dielektrika polarizacija se može javiti i kada uzorak nije u vanjskom električnom polju, već kao odgovor na mehaničko naprezanje. Takvi dielektrici nazivaju se *piezoelektrici*. Osim što se mehaničkim naprezanjem može polarizirati uzorak, tzv. direktni piezoelektrični učinak, može se i stavljanjem uzorka u električno polje postići da se uzorak deformira, tzv. inverzni piezoelektrični učinak. Da se dipoli ne bi poništili unutar jedinične ćelije, važno je da ona nema centar inverzije, odnosno da sustav kristalizira u necentrosimetričnoj prostornoj grupi.

Piroelektrici

Podvrsta piezoelektrika kod kojih postoji spontana polarizacija, polarizacija koja nije posljedica niti električnog polja niti mehaničkoga naprezanja, nazivaju se *piroelektrici*. Postojanje makroskopske polarizacije podrazumijeva postojanje naboja na površinama, međutim, na piroelektricima obično ne vidimo površinske naboje iz razloga što se privlačenjem iona i nabijenih čestica iz zraka piroelektrik neutralizira. Tek promjenom temperature možemo mjeriti polarizaciju, obzirom da je za neutraliziranje površine piroelektrika potrebno određeno vrijeme [44]. Mijenjanjem temperature uzorka mijenja se polarizacija, i to tako da je promjena polarizacije tijekom hlađenja suprotna promjeni tijekom grijanja. Piroelektrični koeficijent definira promjenu spontane polarizacije uslijed promjene temperature:

$$\Delta P_i = \pi_i \cdot \Delta T \quad (2.18)$$

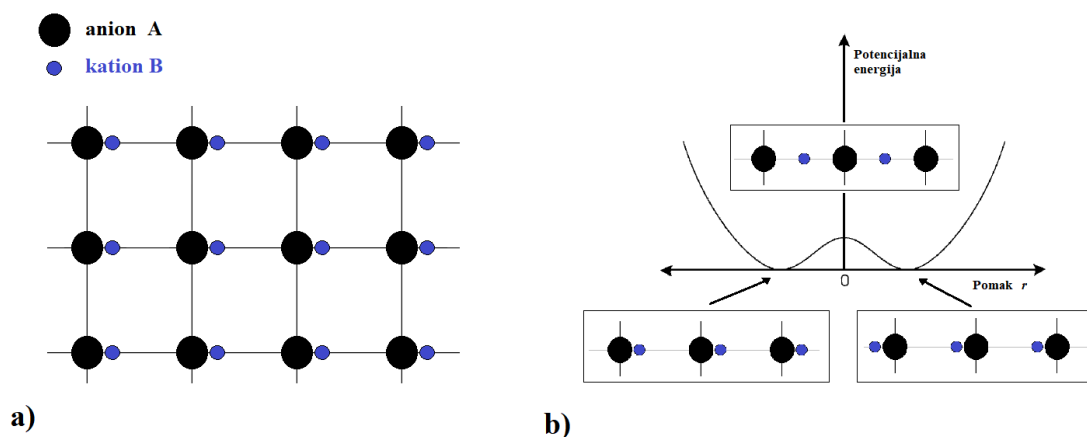
gdje π označava piroelektrični koeficijent, a i označava kristalografsku os duž koje se promatra promjena polarizacije. Uz uvjet da sustav kristalizira u necentrosimetričnoj prostornoj grupi, kod piroelektrika mora postojati i jedinstvena polarna os, odnosno smjer koji nije simetrijski

povezan niti s jednim drugim smjerom u kristalu. Od ukupno 32 točkine grupe, 20 ih je ne-centrosimetričnih koje dopuštaju piezoelektrični učinak, a od tih 20, 10 je necentrosimetričnih s jedinstvenom polarnom osi u kojima se javlja piroelektrični učinak.

Feroelektrici

Piroelektrici kojima se može promijeniti smjer spontane polarizacije primjenom električnog polja, nazivaju se *feroelektrici*. Da bismo objasnili feroelektrični učinak možemo promatrati pojednostavljenu sliku dvodimenzionalnog kristala koji se sastoji od aniona A i kationa B. Anioni su smješteni na čvorovima kvadratne rešetke, dok se kationi nalaze na horizontalnim vezama između dva aniona (slika 2.18a). Ravnotežni položaj B kationa je takav da se on uvijek nalazi bliže jednom od A iona. Ovisnost potencijalne energije o položaju B iona duž horizontalne veze dvaju aniona A, prikazana je na slici 2.18b. Postoje dva ravnotežna položaja duž horizontalne veze dvaju aniona A s istom minimalnom energijom. Da bi kation B mogao prijeći iz jednog ravnotežnog položaja u drugi, potrebna mu je energija ΔE . Kristalizacija obično kreće od više centara nukleacije, a u svakom centru kation će nasumično odabrati svoj ravnotežni položaj. Okolni kationi će zbog lokalnih međudjelovanja težiti istom ravnotežnom položaju (npr. na slici 2.18a to je bliže lijevom anionu). Kako kristal raste, dolazi do spajanja različitih nukleacijskih centara, te nastaju *domene*. U ovom slučaju domene su dijelovi kristala u kojima kationi imaju isti ravnotežni položaj, odnosno područja s istom polarizacijom. Broj različitih domena koje možemo pronaći u kristalu ovisi o tome na koliko načina se kation može pomaknuti, odnosno o broju ravnotežnih položaja.

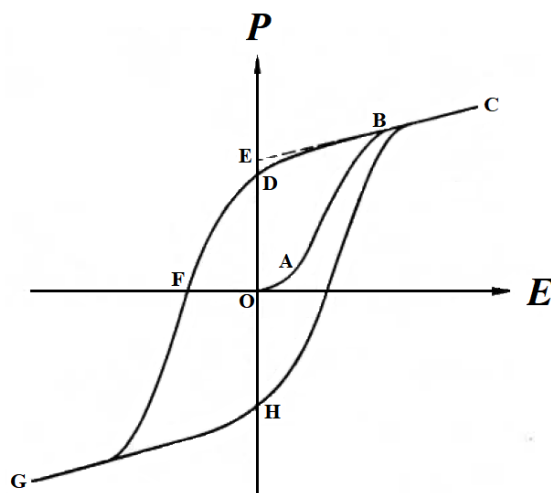
Feroelektrični kristal obično se sastoji od puno domena, te se u većini slučajeva polarizacije pojedinih domena međusobno ponište, tako da makroskopski kristal nije polariziran. Ako želimo polarizirati kristal, potrebno je primijeniti električno polje duž smjera polarizacije jedne od domena, odnosno duž jedne od polarnih osi. Ako se vratimo na naš pojednostavljeni slučaj, možemo vidjeti da je kationu B potrebna energija ΔE da bi mogao prijeći iz jednog ravnotežnog položaja u drugi (Slika 2.18b) i time preokrenuti smjer dipola. Odgovor polarizacije na mala električna polja linearno raste sve dok električno polje ne bude dovoljno jako da B kation može nadvladati energijsku barijeru ΔE i prijeći u drugo ravnotežno stanje. Na slici 2.19 prikazana je feroelektrična histereza, odnosno ovisnost polarizacije o električnom polju. Dio histereze od točke O do točke A, prikazuje linearni rast polarizacije s poljem što odgovara ponašanju



Slika 2.18: Pojednostavljeni primjer feroelektrične rešetke. a) Anioni su smješteni u čvorove kvadratne rešetke, dok se kationi nalaze u jednom od dva ravnotežna položaja. b) potencijalna energija B kationa u ovisnosti o pomaku iz nepolarnog stanja, u kojem su B kationi smješteni točno na polovici udaljenosti dvaju A aniona.

običnih dielektrika, npr. doprinosi od elektronske, ionske i orijentacijske polarizacije. Daljnjim povećavanjem polja dolazi do pomicanja granica domena i reorijentacije dipola. U dijelu histereze AB, dolazi do naglog nelinearnog porasta polarizacije, gdje polje preusmjerava dipole i granice domena se pomiču. Nakon što se svi dipoli okrenu u smjeru polja, tj. preostane samo domena s polarizacijom u smjeru polja, feroelektrik dolazi u saturacijsko područje (BC dio na feroelektričnoj histerezi). Budući da su svi dipoli usmjereni u smjeru polja, daljnji doprinosi polarizaciji dolaze od dielektričnih doprinosa (linearni porast, kao i u dijelu OA). Ako sada smanjujemo polje, polarizacija se neće vratiti u nulu za polje nula, već će imati određenu vrijednost, tzv. *remanentnu polarizaciju* (točka D na slici 2.19), što znači da će većina domena ostati usmjerena duž istog smjera. Točka E na histerezi označava *spontanu polarizaciju*, a dobivena je ekstrapolacijom linearne ovisnosti BC do ordinate. To bi bila polarizacija jedne domene kada nema vanjskog električnog polja, budući da linearni doprinos u dijelu BC dolazi samo od dielektričnih doprinosa. Da bi polarizaciju vratili na nulu, moramo primijeniti negativno električno polje. Primjenjivanjem negativnog električnog polja, domene s negativnom polarizacijom počinju rasti, da bi za vrijednost E_c , tzv. *koercitivno električno polje*, broj domena s negativnom i pozitivnom polarizacijom postao jednak, te ukupna polarizacija iščeznula (točka F na slici 2.19). Daljnjim povećavanjem negativnog električnog polja, dolazi do preokretanja svih domena i dielektričnog linearnog dijela histereze. Ponovnim smanjivanjem te okretanjem polja, ponavlja se ciklus (GHC na slici 2.19).

Promjena polarizacije s primjenom električnog polja glavna je karakteristika feroelektrika po



Slika 2.19: Feroelektrična histereza. Ovisnost polarizacije o vanjskom električnom polju.[45]

kojoj se razlikuju od piroelektrika. Činjenica da se samo primjenom električnog polja može obrnuti smjer dipola, znači da je energijska barijera koja razdvaja različite ravnotežne položaje dovoljno mala da se, u našem slučaju, kation B može pomaknuti u drugi ravnotežni položaj. Također to povlači i da su pomaci kationa B jako mali. Osim primjenom električnog polja, energiju dovoljnu za preskakanje barijere možemo dati kationu B i u obliku toplinske energije. Zagrijavanjem uzorka, toplinska energija omogućava B kationima da preskaču barijere, ali za razliku od električnog polja, toplinska energija nema preferirani položaj, pa su dipoli nasumično orijentirani, te kristal više nije polariziran. Temperatura prijelaza na kojoj kristal prelazi iz polarnog u nepolarni zove se Curiejeva temperatura.

Dielektrična konstanta, ϵ , definira se kao derivacija dielektričnog pomaka D po električnom polju E , a veza dielektričnog pomaka i polarizacije P dana je sljedećim izrazom (cgs sustav):

$$D = E + 4\pi P \quad (2.19)$$

Ako izraz deriviramo po električnom polju, dobijemo:

$$\epsilon = 1 + 4\pi k \quad (2.20)$$

gdje je k dielektrična susceptibilnost, definirana kao derivacija polarizacije po električnom polju. Budući da na Curiejevoj temperaturi dolazi do promjene polarizabilnosti, doći će i do promjene u vrijednosti dielektrične konstante. Promatrajući temperaturnu ovisnost dielektrične

konstante može se zaključiti postoji li feroelektrični prijelaz u materijalu, te na kojoj temperaturi se on javlja. Kod većine feroelektrika, dielektrična konstanta slijedi Curie-Weissov zakon (analogija s feromagnetima) na temperaturama iznad prijelaza:

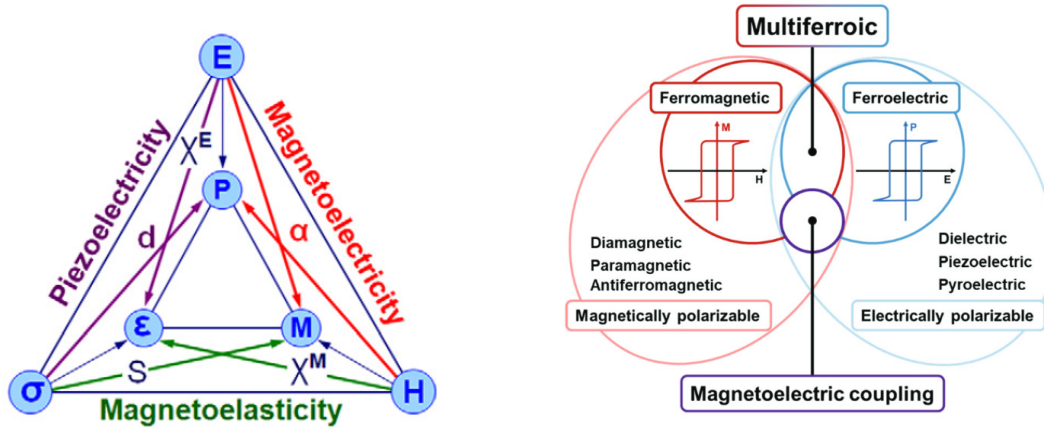
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad (2.21)$$

gdje je ε_0 temperaturno neovisna konstanta, koja se u većini slučajeva može zanemariti, C Curiejeva konstanta, a T_0 Curie-Weissov parametar. Curiejeva temperatura ne mora biti jednaka Curie-Weissovom parametru: dok su kod faznih prijelaza druge vrste one približno istih vrijednosti, kod faznih prijelaza prve vrste T_C i T_0 se razlikuju.[45].

2.3 Multiferoici

Naziv multiferoici prvi puta upotrebljava H. Schmid 1994. godine u članku "Multi-ferroic magnetoelectrics" [46] te ih definira kao materijale *"u kojima se istovremeno i u istoj fazi pojavljuju feroelektričnost, feromagnetizam i feroelastičnost te u kojima je pouzdano utvrđeno postojanje magnetske točkaste grupe pomoću magnetoelektričnih, optičkih, dielektričnih, magnetskih i drugih povezanih istraživanja na jednoj domeni monokristala."* Na slici 2.20 lijevo, prikazan je odnos između feroičnih uređenja i moguća vezanja između parametara uređenja koja dovode do vrlo zanimljivih pojava poput piezoelektričnosti (vezanje polarizacije P i deformacije ε), piezomagnetizma (vezanje magnetizacija M i deformacija ε), te magnetoelektričnosti (vezanje magnetizacije M i polarizacije P).

U ovom radu bavimo se magnetoelektričnim multiferoicima, pa će nas zanimati samo magnetska i feroelektrična uređenja. Na slici 2.20 desno prikazan je odnos između multiferoičnih materijala i materijala kod kojih se javlja magnetoelektrično vezanje. Feromagnetski i feroelektrični materijali podskupina su magnetski odnosno električno polarizabilnih materijala. Da bi materijal bio multiferoik mora istovremeno biti feromagnet i feroelektrik, međutim, to ne znači da će kod svih multiferoika postojati magnetoelektrično vezanje, odnosno da će se magnetskim/električnim polje moći utjecati i na polarizaciju/magnetizaciju. Također, magnetoelektrično vezanje se može javiti i kod materijala koji nisu feromagnet i feroelektrici. Važno je samo da su magnetski i električno polarizabilni. Pod pojmom multiferoici danas uključujemo i materijale koji istovremeno imaju bilo koja dva ili više feroična ili antiferoična uređenja (npr. antiferomagnetni ili antiferoelektrici).



Slika 2.20: Lijevo: multiferroici, odnos između feroelektričnosti (polarizacija P i električno polje E), magnetizma (magnetizacija M i magnetsko polje H) te feroelastičnosti (deformacija ε i naprezanje σ). Preuzeto iz [47]. Desno: magnetoelektrični multiferroici, preuzeto iz [48].

2.3.1 Magnetoelektrični učinak

Magnetoelektrični učinak definira se kao pojava vezanja između električnog i magnetskog polja u materijalima, odnosno pojava induciranja magnetizacije (M) električnim poljem (E) ili polarizacije P magnetskim poljem (H). Razvoj slobodne energije za magnetoelektrični sustav dan je s:

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (2.22)$$

Deriviranjem slobodne energije po električnom/magnetskom polju dobiju se izrazi za polarizaciju odnosno magnetizaciju:

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (2.23)$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (2.24)$$

gdje je su \vec{P}^S i \vec{M}^S spontana polarizacija i magnetizacija, ε_0 i μ_0 dielektrična permitivnost i magnetska permeabilnost vakuuma a $\hat{\varepsilon}$ i $\hat{\mu}$ tenzori drugog reda dielektrične permitivnosti, odnosno magnetske permeabilnosti, te se podrazumijeva suma po istim indeksima. Tenzor drugog reda $\hat{\alpha}$ opisuje linearni magnetoelektrični učinak odnosno induciranje polarizacije magnetskim poljem ili magnetizacije električnim poljem. Tenzori trećeg reda $\hat{\beta}$ i $\hat{\gamma}$ opisuju magnetoelektrični

učinak višeg reda. [49].

Da bi α mogao biti različit od nule, mora zadovoljavati određene simetrijske uvjete. Pogledajmo član u slobodnoj energiji koji opisuje linearni magnetoelektrični učinak:

$$F_{ME} = -\alpha_{ij} E_i H_j \quad (2.25)$$

Budući da slobodna energija mora biti skalarna veličina, a \vec{E} je polarni vektor (prostorna inverzija mijenja predznak vektora, $\mathcal{P}\vec{E} = -\vec{E}$, a vremenska inverzija ne mijenja, $\mathcal{T}\vec{E} = \vec{E}$) te \vec{H} aksijalni vektor ili pseudovektor ($\mathcal{P}\vec{H} = \vec{H}$, te $\mathcal{T}\vec{H} = -\vec{H}$), α mora biti neparan (mijenja predznak) s obzirom na vremensku i prostornu inverziju. To znači da se magnetoelektrični učinak može javiti samo u materijalima koji imaju narušenu vremensku (magnetski uređeni sustavi) i prostornu simetriju (necentrosimetrična kristalna grupa ili necentrosimetrično magnetsko uređenje koje naruši centar inverzije). Uz simetrijske uvjete, iznos magnetoelektričnog odgovora ograničen je iznosima dielektričnog i magnetskog odgovora, koje karakteriziraju dielektrična konstanta ϵ ili električna susceptibilnost χ_e i magnetska permeabilost μ ili magnetska susceptibilnost χ_m ($\mu = 1 + 4\pi\chi_m$) [50]:

$$\alpha < \sqrt{\chi_e \chi_m} \quad (2.26)$$

Zbog ovog uvjeta broj materijala sa značajnim magnetoelektričnim vezanjem ograničen je na materijale koji istovremeno imaju veliku električnu i magnetsku susceptibilnost, a kao što smo već spomenuli u uvodu takvih materijala je malo.

Mikroskopski uzrok pojave magnetoelektričnog učinka jako ovisi o materijalu, a općenito možemo reći da električno polje pomiče položaje magnetskih kationa u odnosu na anione i mijenja elektronske valne funkcije, čime dolazi do promjene u magnetskim međudjelovanjima.

2.3.2 Magnetoelektrični multiferoici

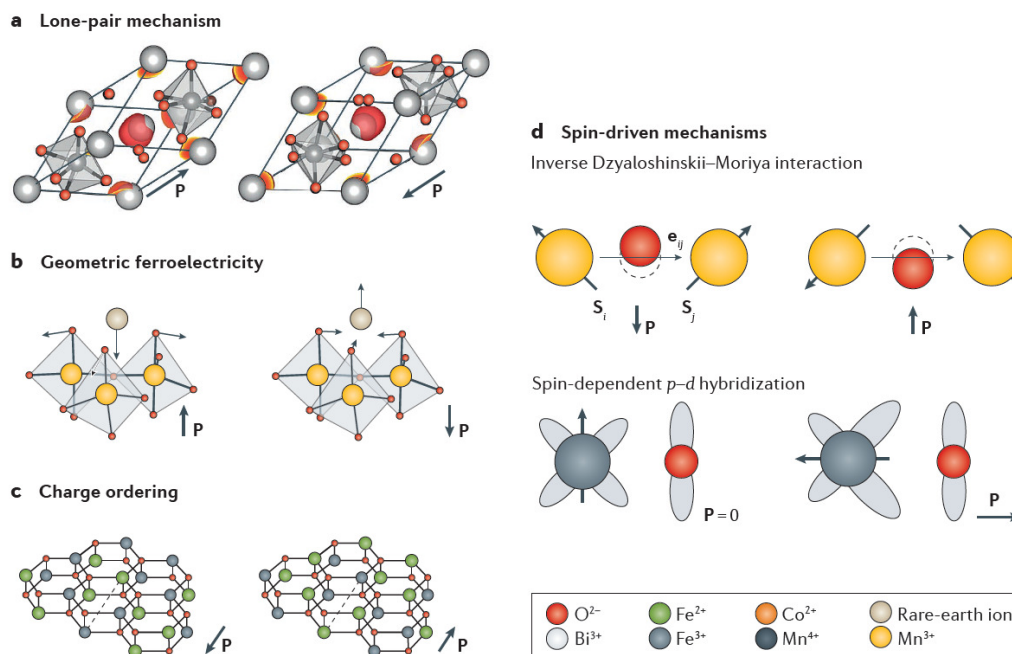
Kao što smo već spomenuli u uvodu, magnetoelektrični multiferoici se prema mikroskopskom uzroku feroelektričnosti mogu podijeliti na multiferoike tipa I i multiferoike tipa II.

Multiferoici tipa I su oni materijali kod kojih električno i magnetsko uređenje potječu od različitih izvora i pojavljuju se nezavisno jedno od drugog. Temperature faznih prijelaza su različite, a spontana polarizacija obično ima veliku vrijednost (red veličine od 10 -100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Neki od primjera multiferoika tipa I navedeni su u tablici 2.1 zajedno sa mehanizmom odgovornim

Tablica 2.1: Multiferoici tipa I

materijal	mehanizam feroelektričnosti	$P[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$T^{FE} [K]$	magnetsko uređenje	$T^M [K]$
BiFeO ₃	usamljeni par elektrona	100	1103	AFM	673
BiMnO ₃	usamljeni par elektrona	20	800	FM	100
YMnO ₃	geometrijska feroelektričnost	6	950	AFM	77
LuFe ₂ O ₄	uređenje naboja	28	350	FIM	240

za feroelektričnost, vrijednosti polarizacije te temperaturama faznih prijelaza. Kod multiferoika BiFeO₃ i BiMnO₃, feroelektričnost se javlja kao posljedica uređivanja usamljenih parova elektrona (engl. *lone pairs of electrons*) (slika 2.21a). Bi³⁺ ima dva vanjska 6s elektrona koji ne sudjeluju u formiranju kemijskih veza, već hibridiziraju s praznim p orbitalama zbog čega dolazi do strukturne distorzije i induciranja feroelektričnog uređenja. Magnetizacija u ovim materijalima javlja se zbog magnetskih iona Fe³⁺ i Mn³⁺. Drugi uzrok feroelektričnosti može biti geometrijske prirode, kao na primjer kod YMnO₃, gdje se polarizacija javlja zbog naginjanja MnO₅ blokova (slika 2.21b), a magnetizacija dolazi od Mn³⁺ iona. Mogući uzrok pojave feroelektričnosti može biti i nabojno uređenje (engl. *charge ordering*), kao na primjer kod LuFe₂O₄ [51]. LuFe₂O₄ je multiferoik s uređenjem naboja u frustriranoj trokutnoj rešetci. Dvoslojna struktura trokutne željezove rešetke i kombinacija Fe³⁺ i Fe²⁺ iona uzrokuje pojavu nabojnog uređenja na temperaturama ispod 350 K ($P \sim 28\mu\text{C}/\text{cm}^2$), što ima za posljedicu pojavu neto električne polarizacije i feroelektričnog uređenja. Ovakva feroelektričnost gdje uzrok nije pomak parova kationa i aniona, naziva se elektronska feroelektričnost. Magnetsko uređenje kod LuFe₂O₄ dolazi od antiferomagnetskih međudjelovanja Fe iona, te rezultira pojavom ferimagnetskog uređenja na temperaturama ispod 240 K. Stoga, narušenje nabojnog uređenja, npr. primjenom električnog polja, uzrokuje promjenu magnetizacije zbog vezanja spina i naboja. Multiferoici tipa II su materijali kod kojih je uzrok električnog uređenja magnetizam, odnosno magnetsko uređenje narušava simetriju inverzije i tako stvara polarno stanje. Obično su to materijali u kojima postoji magnetsko spiralno uređenje, a polarizacija se javlja kao posljedica spin-orbit međudjelovanja. Vezanje između uređenja je veliko, ali je polarizacija kod ovakvih materijala puno manja (red veličine $10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [12, 24]. U tablici 2.2 navedeni su neki primjeri multiferoika tipa II. Primjeri materijala kod kojih je uzrok pojave feroelektričnosti inverzno Dzyaloshinskii-Moriya međudjelovanje su Cr₂BeO₄ [19] i o-TbMnO₃ [12], gdje necentrosimetrična spinska struktura uzrokuje necentrosimetričnu raspodjelu naboja (slika 2.21d).



Slika 2.21: Mogući uzroci pojave polarizacije kod multiferoičnih materijala. Preuzeto iz [53].

Tablica 2.2: Multiferoični tipa II

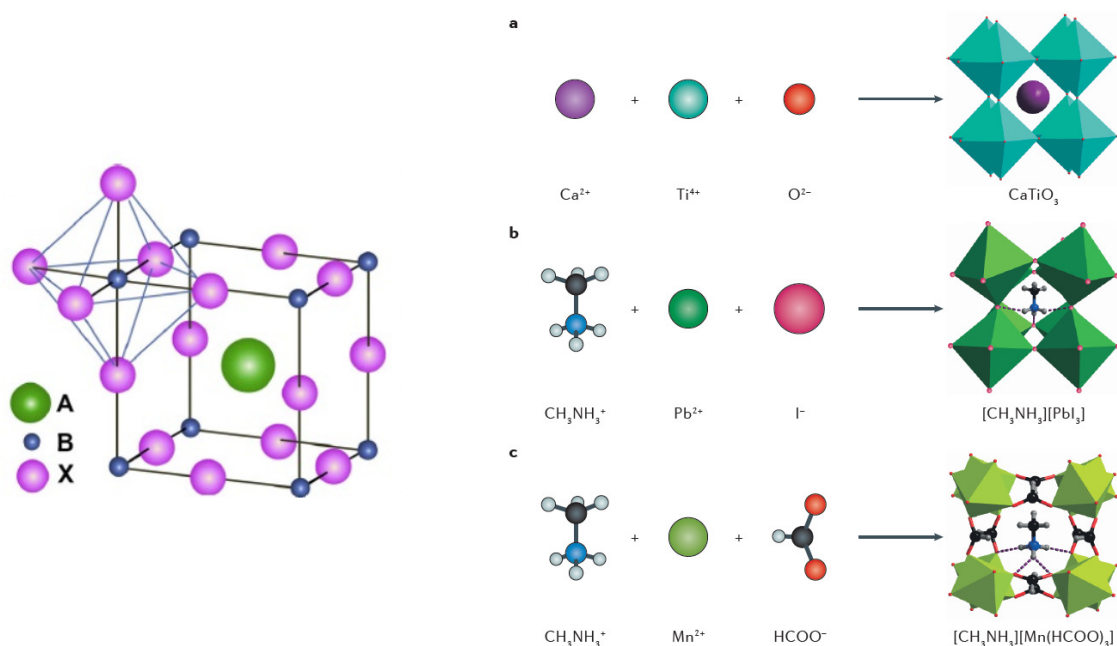
materijal	mehanizam feroelektričnosti	$P[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$	$T^{FE}[\text{K}]$
Cr_2BeO_4	inverzno DM međudjelovanje	0.003	28
$o\text{-TbMnO}_3$	inverzno DM međudjelovanje	0.06	28
CuFeO_2	$p-d$ hibridizacija	0.03	11

Drugi uzrok feroelektričnosti može biti $p-d$ hibridizacija, gdje do polarizacije dolazi zbog spin-orbit vezanja i varijacije u metal-ligand hibridizaciji (slika 2.21d). Primjer materijala s feroelektričnosti uzrokovanom $p-d$ hibridizacijom je CuFeO_2 [52].

2.4 Hibridni metalo-organski perovskiti

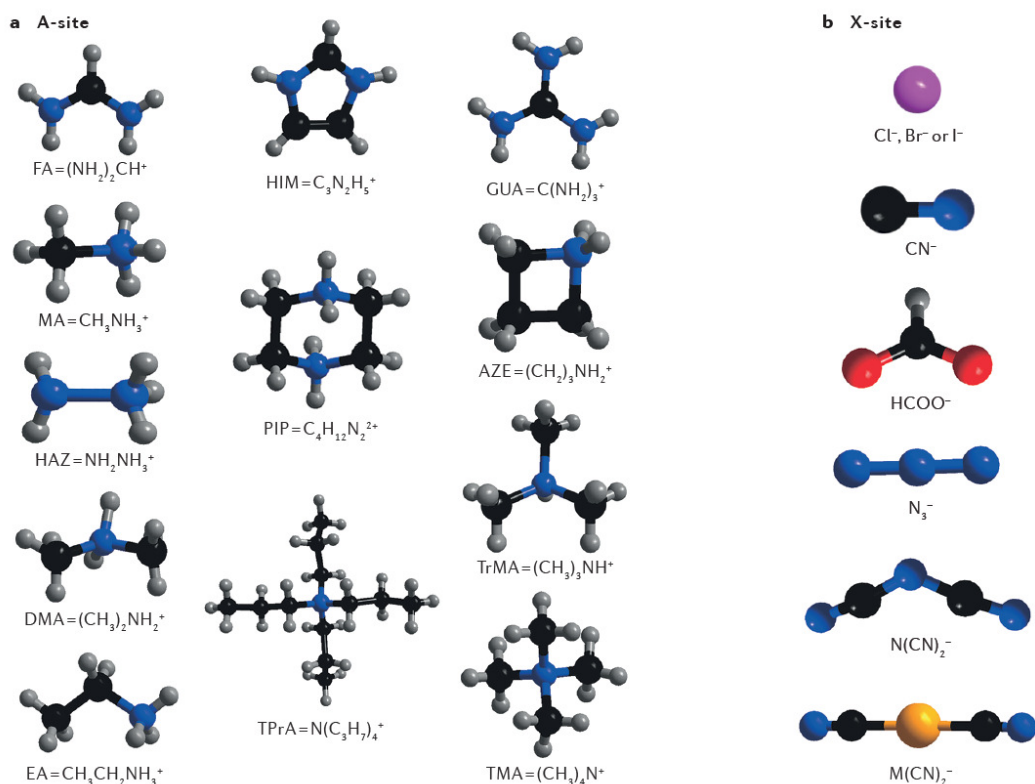
Perovskiti su materijali opće formule ABX_3 (slika 2.22 lijevo), gdje su A i B kationi različitih veličina, a X anion u oktaedarskoj koordinaciji oko manjeg B kationa. Okosnicu strukture perovskita čine jedinice oktaedarske građe koje se udružuju u trodimenzionalnu mrežu u čijim su šupljinama smješteni A kationi. Skupina perovskita kod kojih je A kation i/ili X anion zamijenjen s organskim kationima, odnosno organskim ligandima, nazivaju se hibridni organsko-anorganski perovskiti (engl. *hybrid organic-inorganic perovskites* - HOIP).

Na slici 2.22 desno prikazani su klasični, anorganski perovskit CaTiO_3 , metalo-organski perovskit $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{PbI}_3]$, gdje je samo kation na mjestu A zamijenjen s organskim kationom CH_3NH_3^+ (MA^+), te metalo-organski perovskit $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$, gdje su i A kation i B anion zamijenjeni organskim kationom (MA^+), odnosno anionom (HCOO^-). Na položaju A obično se nalaze kationi odgovarajućih amina. Neki od njih prikazani su na slici 2.23a. Na X položajima mogu se nalaziti jednovalentni jednoatomni, dvoatomni ili višeatomni ligandi (slika 2.23b). Kation na položaju B obično je metalni divalentni kation, međutim moguća je i kombinacija jednovalentnog i trovalentnog kationa metala.



Slika 2.22: Lijevo: primjer strukture perovskita. Preuzeto iz [54]. Desno: usporedba klasičnog perovskita i hibridnih metal organskih perovskita gdje su A i/ili B ioni zamijenjeni organskim kationima odnosno anionima. Preuzeo iz [27].

Uz 3D kristalne perovskitne strukture postoje i slične strukture niže dimenzionalnosti i općenite kemijske formule A_2BX_4 koje se nazivaju slojeviti perovskiti, odnosno 2D hibridni organsko-anorganski perovskiti. Anorganski slojevi odvojeni su s jednim ili dva sloja organskih kationa (ovisno o naboju kationa) koji se vežu vodikovom vezom za slojeve, obično preko NH_3 skupine. Ovakva struktura dozvoljava još veću slobodu izbora organskih kationa i vrlo različite udaljenosti između metalnih slojeva. Više o 2D metalo-organskim perovskitima bit će govora u poglavlju 2.4.2.



Slika 2.23: Lijevo: primjeri mogućih organskih kationa na položaju A. Desno: primjeri mogućih aniona na položaju X. Preuzeto iz [27].

2.4.1 3D hibridni metalo-organski perovskiti

Pogledajmo prvo 3D metalo-organske perovskite. Rekli smo da metalo-organski perovskiti dozvoljavaju veliki izbor organskih jedinaka, međutim, da bi 3D perovskitna struktura bila stabilna, organski kationi/anioni moraju zadovoljavati određene uvjete. Jedan od uvjeta je odnos veličina sastavnih dijelova. Geometrijski parametar koji opisuje stabilnost perovskitne strukture dan je s modificiranom Goldschmidtovom semi-empirijskom formulom [55]:

$$\alpha = (r_{\text{Aeff}} + r_{\text{Xeff}}) / \sqrt{2} (r_{\text{B}} + 0.5 h_{\text{Xeff}}), \quad (2.27)$$

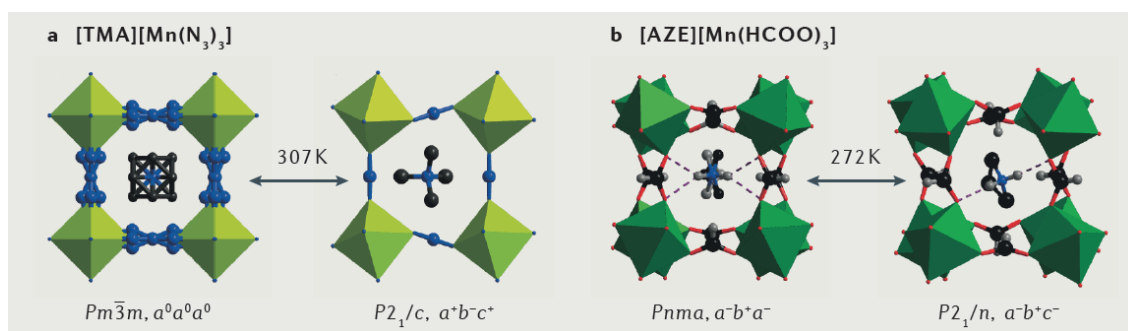
gdje je α takozvani faktor toleracije. Polumjer organskih kationa uz pretpostavku slobode rotacije oko centra mase opisani su modelom krute sfere. Efektivni ionski radijus organskog kationa na mjestu A može se dobiti iz:

$$r_{\text{Aeff}} = r_{\text{mass}} + r_{\text{ion}}, \quad (2.28)$$

gdje je r_{mass} udaljenost između središta mase jedinake i najudaljenijeg atoma od središta mase (ne uzimajući u obzir vodikove atome), a r_{ion} je ionski radijus najudaljenijeg atoma. Anion-

ska jedinka koji povezuje metalne ione, poput HCOO^- ili CN^- , zbog anizotropije potrebno je opisati valjkom, čiji su radijus r_{Xeff} , i visina h_{Xeff} dani izrazom 2.28. Na temelju poznatih metalo-organskih perovskita utvrđeno je da α , kao i kod anorganskih perovskita, uglavnom poprima vrijednosti između 0.8 i 1.0.

Kao i kod klasičnih perovskita, strukturni fazni prijelazi često su povezani s pojavom feroelektričnosti (ponekad i s pojavom magnetskog uređenja), stoga je važno razumjeti mehanizme odgovorne za strukturne prijelaze. Do strukturnih prijelaza kod klasičnih perovskita dolazi zbog pomaka iona na mjestima A i/ili B, kao i zbog naginjanja BX_6 oktaedara. Međutim, kod metalo-organskih perovskita situacija je kompliciranija. U slučaju kada je X anion višeatomni organski anion, BX_6 oktaedri više nisu povezani preko vrhova, pa oktaedri i A organski kationi imaju više slobode za distorziju i pomak. Na primjer, kod nekih perovskita s azidnim anionima dolazi do distorzije oktaedara duž istog smjera (slika 2.24a). Međutim, kod većine metalo-organskih perovskita, organski X anioni su dovoljno kruti da ne dozvoljavaju posebne rotacije susjednih oktaedara. Druga važna razlika u odnosu na klasične perovskite je organska molekula na položaju A, koja često međudjeluje s okolnim ionima preko vodikovih ili van der Waalsovih interakcija. Također, česta je pojava takozvanog dinamičnog pomaka, gdje organski kation na mjestu A (nekada i X organski anion) mijenja položaj između različitih dozvoljenih položaja. Prijelaz iz ovakvog stanja u uređeno stanje gdje A kation više ne mijenja položaj, često je praćen promjenom simetrije, te se naziva red - nered fazni prijelaz (engl. *order-disorder phase transition*). Na slici 2.24 prikazana su dva primjera strukturnih faznih prijelaza kod metalo-organskih perovskita. $[\text{TMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ (slika 2.24a) ima strukturni fazni prijelaza na 307 K, a posljedica je pomaka tetrametilamonijevog (TMA) kationa, red-nered uređivanja TMA kationa i azidnih liganada, te naginjanja MnN_6 oktaedara. Kod $[\text{AZE}][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ fazni prijelaz događa se na 272 K. Red-nered uređivanje organskog azetidinijevog kationa (AZE) i promjene u vodikovim vezama glavni su uzrok faznog prijelaza. Kao posljedica javlja se i mala promjena u nagibu MnO_6 oktaedara. Na slici 2.24 prikazani su različiti položaji organskih kationa TMA (8 različitih položaja) i AZE (2 različita položaja) koje oni mogu zauzimati iznad faznog prijelaza. U slučaju kada je organski A kation polaran, red-nered strukturni fazni prijelaz može uzrokovati pojavu feroelektričnog uređenja. Budući da je položaj koji A kation zauzima u uređenom stanju određen vezanjem s metalo-organskom mrežom preko vodikovih veza, feroelektrično uređenje jako ovisi o jakosti vodikovih veza i dipolnom momentu organskih A kationa. Također, kako feroelektrično uređenje ne dolazi od pomaka B kationa kao kod klasičnih perovskita, ne javlja



Slika 2.24: Strukturni prijelazi kod metalo-organskih perovskita. Preuzeto iz [27].

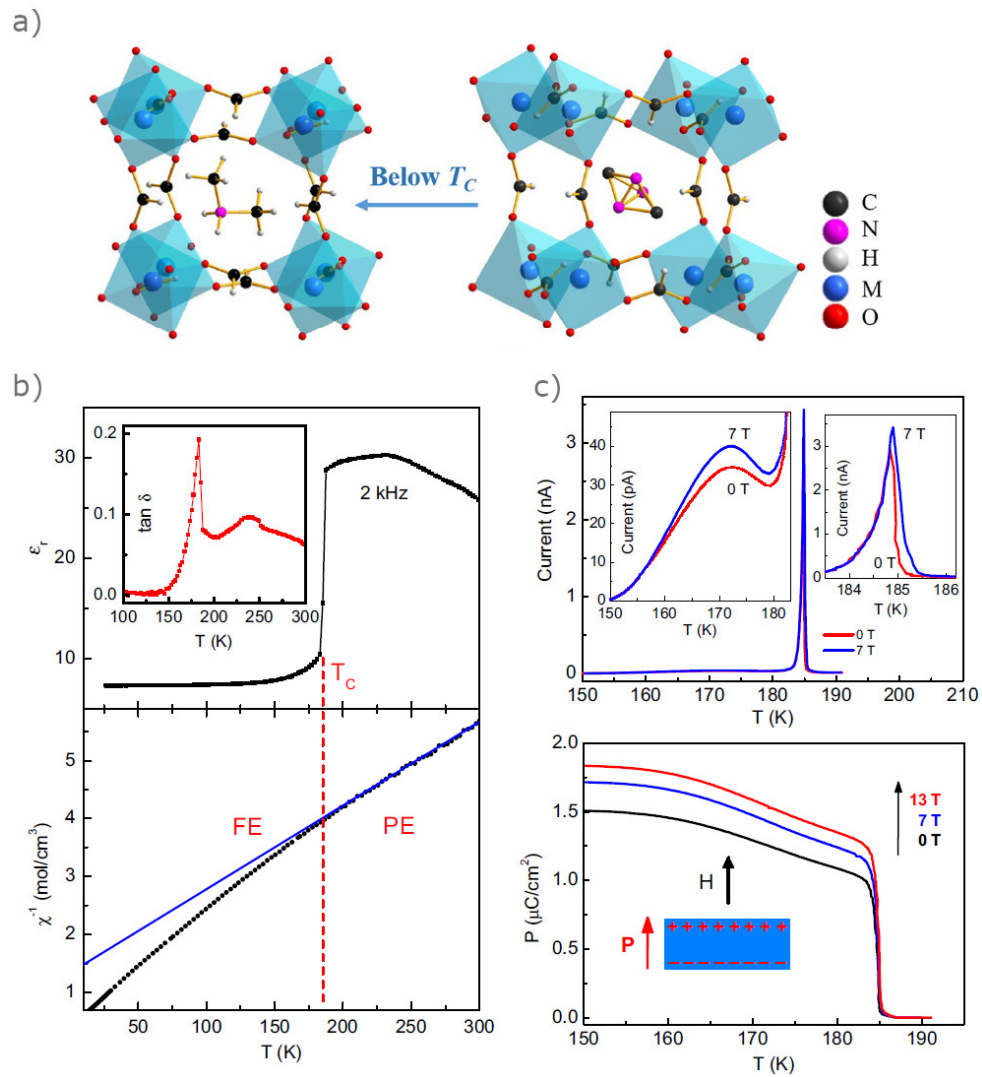
se problem istovremene pojave magnetskog i feroelektričnog uređenja.

Kombinacija različitih mehanizama koji mogu uzrokovati strukturne fazne prijelaze (pomak, naginjanje oktaedara i red-nered uređivanje) ima za posljedicu pojavu puno kompliciranijih faznih prijelaza kod metalo-organskih perovskita u odnosu na klasične, a kombinacija različitih međudjelovanja između sastavnih dijelova metalo-organskih perovskita često vodi na pojavu feroelastičnosti, multiferoičnosti i puno drugih svojstava koja nisu bila moguća u klasičnim perovskitima.

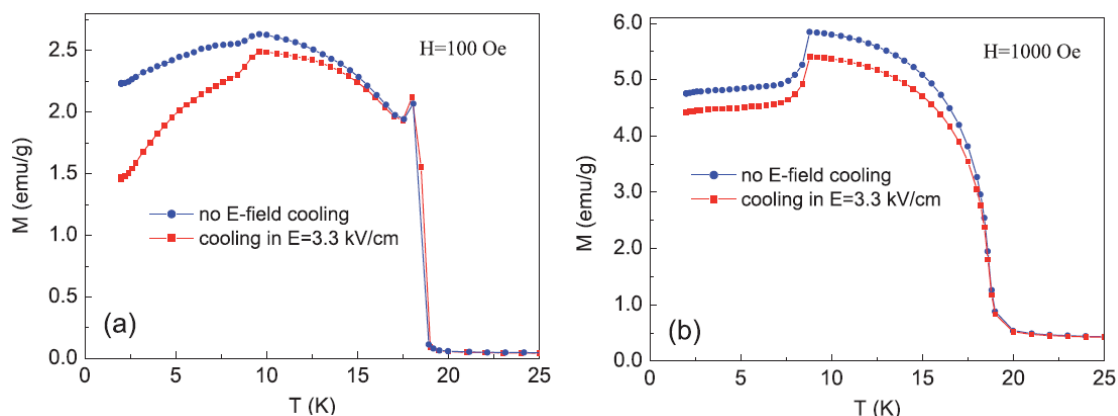
Hibridni organsko-anorganski perovskiti mogu se podijeliti s obzirom na vrstu X aniona, pa tako imamo perovskite s halogenidnim anionima ($X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), formijate ($X = \text{HCOO}^-$), azide ($X = \text{N}_3^-$), dicijamide ($X = [\text{N}(\text{CN})_2]^-$), cijanide ($X = \text{CN}^-$) itd. Za magnetizam i feroelektričnost najznačajniji su perovskiti u kojima su anionske poveznice formijatni anioni. Jedan od poznatijih je perovskit [*amine*][M(HCOO)₃] s aminskim kationima na A mjestima, dvovalentnim metalnim kationima M na B mjestima i formijatnim anionima HCOO⁻ na X mjestima [56]. Formijatni anioni (slika 2.23b), zbog svoje veličine, dopuštaju samo slabo magnetsko međudjelovanje susjednih magnetskih iona, pa se dugodosežno uređenje u ovakvim materijalima obično javlja tek ispod 50 K. Anti-anti konfiguracija formijatnog aniona uzrokuje naginjanje susjednih oktaedara i pruža mogućnost pojave necentrosimetrične izmjene, odnosno Dzyaloshinskii-Moriya međudjelovanja, koje, zajedno s izotropnim i simetričnim međudjelovanjima, rezultira magnetskim uređenjem nagnutih spinova i slabim feromagnetizmom [27]. Uređivanjem organskih kationa na A položajima dolazi do strukturnih prijelaza. Kao što smo već rekli, na višim temperaturama postoji više ekvivalentnih načina na koje se organski kationi vežu vodikovim vezama za formijatne mostove. Hlađenjem se uređuju tako da se svi vežu na isti način. Kao posljedica uređivanja može se javiti spontana polarizacija. Prvi pronađeni primjer ovakvog strukturnog prijelaza kod metalo-organskih perovskita je [DMA][M(HCOO)₃],

gdje je DMA dimetilamonijev ion $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^{2+}$ (slika 2.23a), a M dvovalentni metalni ion. Strukturna istraživanja spoja $[\text{DMA}][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ pokazala su da se iznad prijelaza DMA kation može nalaziti u tri orijentacije, dok se ispod prijelaza uređuje u jednu [57, 58] (slika 2.25a). Uz feroelektrično uređenje koje kod $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ nastaje ispod 185 K javlja se i slabo feromagnetsko uređenje na temperaturama nižim od 8.5 K. Pitanje magnetoelektričnog vezanja kod ovog materijala još je neriješeno. ME vezanje nije primijećeno u multiferoičnoj fazi (na $T < 8.5$ K), međutim, neki znanstvenici tvrde da postoji magnetoelektrično vezanje u paramagnetskoj fazi. Na slici 2.25b prikazana je temperaturna ovisnost dielektrične konstante (ϵ) duž smjera [012] i temperaturna ovisnost inverzne magnetske susceptibilnosti. Primijećeno odstupanje magnetizacije od vrijednosti dane Curie-Weissovom zakonom (plava linija) ispod temperatura feroelektričnog prijelaza objašnjeno je magnetoelastičnim vezanjem koje utječe na superizmjenju Mn^{2+} iona i na vodikove veze. Uz utjecaj električnog uređenja na magnetizaciju zapažena je i promjena feroelektrične polarizacije u velikim magnetskim poljima [59, 60] (slika 2.25c). Druga grupa znanstvenika dobila je magnetizaciju dobro opisanu Curie-Weissovom zakonom, te je mišljenja da nema magnetoelektričnog vezanja u paramagnetskoj fazi i da su prijašnji rezultati posljedica postojanja feromagnetskih nečistoća [61, 62]. Nedavno je pokazano da se kod $[\text{DMA}][\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$ također javlja feroelektrično uređenje uzrokovano uređivanjem vodikovih veza (T_C oko 181 K) i antiferomagnetsko stanje nagnutih spinova (T_N oko 37.6 K), te da magnetoelektrično vezanje postoji u paramagnetskoj fazi ispod feroelektričnog prijelaza [63].

Prvi primjer magnetoelektričnog vezanja u multiferoičnoj fazi metalo-organskih perovskita primijećen je kod $[\text{DMA}][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$ [64]. Električno polje od nekoliko kV/cm primijenjeno tijekom hlađenja uzorka, uzrokovalo je relativnu promjenu magnetizacije na niskim temperaturama od 50%. Kao i kod ostalih izostrukturalnih metalo-organskih perovskita ($[\text{DMA}][\text{M}(\text{HCOO})_3]$), red-nered strukturalni fazni prijelaz, odnosno uređivanje vodikovih veza (N-H...O), vodi na pojavu feroelektričnosti na temperaturama ispod 166 K. Antiferomagnetsko uređenje s nagnutim spinovima javlja se na temperaturama ispod 18 K. Magnetoelektrični učinak primijećen je kao utjecaj električnog polja na vrijednost magnetizacije. Mjerenje je rađeno na način da je prvo izmjerena temperaturna ovisnost magnetizacije bez električnog polja, a zatim je uzorak zagrijan iznad temperature feroelektričnog faznog prijelaza i ohlađen u električnom polju od 3.3 kV/cm primijenjenom duž smjera [012]. Mjerenjem magnetizacije nakon isključivanja električnog polja dobivena je razlika od 50% u vrijednostima magnetizacije na najnižim temperaturama (slika



Slika 2.25: [DMA][Mn(HCOO)₃] a) Struktura iznad i ispod feroelektričnog prijelaza s naznačena tri moguća položaja DMA kationa. b) Magnetoelektrično vezanje u paramagnetskoj fazi. c) Polarizacija dobivena mjerenjem piroelektrične struje duž smjera [012] u različitim magnetskim poljima. Preuzeto iz [59].



Slika 2.26: $[\text{DMA}][\text{Fe}(\text{HCOO})_3]$ Temperaturna ovisnost magnetizacije, mjerena bez i s električnim poljem. Preuzeto iz [64].

2.26). Smanjenje magnetizacije zbog primjene električnog polja objašnjeno je usmjeravanjem vodikovih veza zbog utjecaja hlađenja u električnom polju. Vezanje DMA kationa preko vodikovih veza za formijatni most utječe na međudjelovanje superizmjene (Fe-O-C-O-Fe) tako što blokira superizmjenu (mijenja kut veze i preklapanje p i d orbitala) pa nastaju mononuklearni jedno-molekulski magneti s temperaturom blokiranja od 10 K. [64]

U metal-formijatnu mrežu može se umjesto DMA kationa ugraditi gvanidinijev kation, $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ (slika 2.23a). $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ (GUA) ima 6 vodikovih atoma pomoću kojih može tvoriti tri para vodikovih veza s kisikovim atomima u formijatnim mostovima. Prethodno su ispitana svojstva skupine spojeva opće formule $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ (skraćeno GuaMF) s dvovalentnim metalnim ionima $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ i Zn^{2+} [65]. Pokazano je da se u spojevima s magnetskim ionima, GuaMnF, GuaFeF, GuaCoF, GuaNiF i GuaCuF javlja dugodosežno magnetsko uređenje antiferomagnetskih nagnutih spinova s odgovarajućim temperaturama prijelaza 8.8 K, 10.0 K, 14.2 K, 34.2 K i 4.6 K. U spoju GuaCuF primijećena je i pojava lančaste antiferomagnetske faze na temperaturama oko 45 K objašnjena kristalnom strukturom u kojoj se jedinice izdužene oktaedarske građe (Jahn-Teller učinak) slažu tako da formiraju Cu-formijat-Cu lance s manjom udaljenosti bakrovih iona od one između bakrovih iona iz susjednih lanaca. Eksperimentalna i teorijska istraživanja pokazala su da GuaCuF ima feroelektrično uređenje koje se javlja zbog Jahn Tellerove distorzije oktaedara u metal-formijatnoj mreži [66], koja preko vodikovih veza izaziva feroelektrične pomake gvanidinijevih kationa [67, 68]. Također uočeno je i značajno magnetoelektrično vezanje [68]. Više o ovom spoju bit će govora u poglavljima 3.2 i 6.

U tablici 2.3 dani su neki do sada poznatih multiferoičnih metalo-organskih perovskita, s navedenim vrstama uređenja i pripadnim temperaturama prijalaza.

Tablica 2.3: Multiferoični metalo-organski perovskiti.

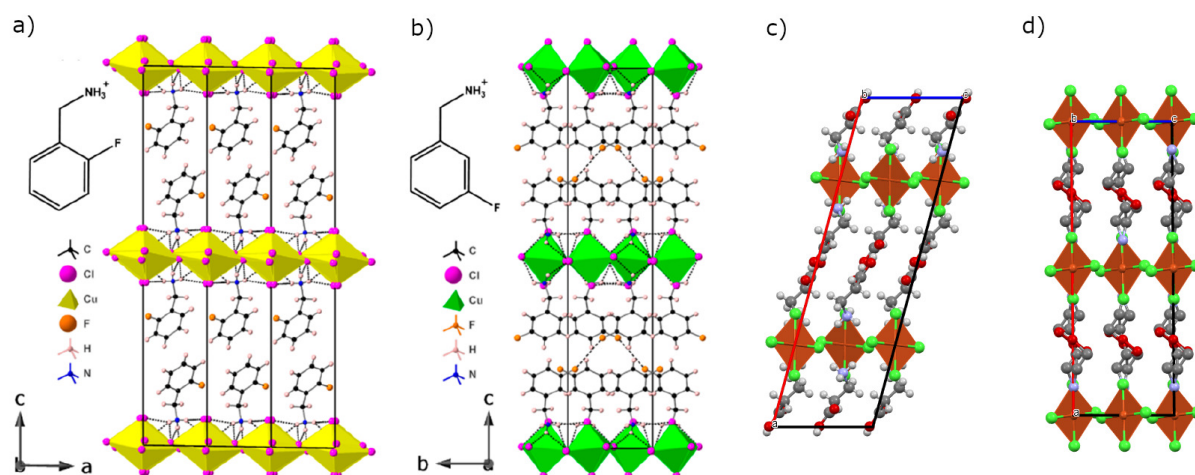
materijal	osnovno magnetsko stanje	T^M [K]	osnovno polarno stanje	T^{FE} [K]
[MA][Co(HCOO) ₃]	nagnuti AFM	15.9	AFE	90
			FE	15.9
[DMA][Mn(HCOO) ₃]	nagnuti AFM	8.5	FE	185
[DMA][Co(HCOO) ₃]	nagnuti AFM	14.9	FE	159
[DMA][Ni(HCOO) ₃]	nagnuti AFM	37.6	FE	181
[DMA][Fe(HCOO) ₃]	nagnuti AFM	18.5	AFE	164
[NH ₄][Mn(HCOO) ₃]	nagnuti AFM	8	FE	246
[NH ₄][Co(HCOO) ₃]	nagnuti AFM	9.8	FE	193
[NH ₄][Fe(HCOO) ₃]	WFM	9.4	FE	170
[GUA][Cu(HCOO) ₃]	nagnuti AFM	4.6	FE	263
[NH ₂ NH ₃][Mn(HCOO) ₃]	nagnuti AFM	7.9	FE	350
[NH ₂ NH ₃][Co(HCOO) ₃]	nagnuti AFM	13.9	AFE	380
[DMA][Mn(N ₃) ₃]	AFM	78	FE	298
[TMA][Mn(N ₃) ₃]	AFM	66	AFE	309
[TPrA][Mn(dca) ₃]	AFM	2.1	AFE	50

reference se mogu pronaći u [69]

2.4.2 2D hibridni metalo-organski perovskiti

Uz 3D kristalne perovskitne strukture postoje i slične strukture niže dimenzionalnosti i općenite kemijske formule A_2BX_4 koje se nazivaju slojeviti perovskiti, odnosno 2D hibridni organsko-anorganski perovskiti. Anorganski slojevi odvojeni su s dva sloja organskih kationa koji se vežu vodikovom vezom za anorganski sloj, obično preko NH₃ skupine. Ovakva struktura dozvoljava veliku slobodu u izboru organskih kationa čime se dozvoljavaju vrlo različite udaljenosti između metalnih slojeva i veća naginjanja oktaedara. Metalni kationi obično su Cu²⁺, Mn²⁺ i Fe²⁺, a organski kationi mogu biti raznovrsni. Neki od primjera dani su na slikama 2.27 i 2.28.

Jedan od poznatijih primjera 2D metalo-organskih magnetskih perovskita su tetraklorokuprati s



Slika 2.27: Primjeri nekih 2D metalo-organskih perovskita. a) i b) fluorobenzilamonijev tetraklorokuprat ((2-FbaH)₂CuCl₄ i (2-FbaH)₂CuCl₄), preuzeto iz [70]. c) [NH₃C₂H₄CO₂H]₂CuCl₄, i d) [CH₂OHCH₂NH₃]₂CuCl₄.

ravnolančastim organskim monoaminima vezanim za CuCl₄ slojeve, kao na primjer niz (C_nH_{2n+1}NH₃)₂CuCl₄, gdje je međudjelovanje unutar sloja feromagnetsko za sve spojeve, a između slojeva ovisi o broju ugljikovih atoma (*n*) u organskom kationu. Ovisno o broju *n* mijenja se udaljenost između slojeva, a time i njihovo međudjelovanje. Udaljenost varira od 0.997 nm za *n* = 1 do 2.58 nm za *n* = 10, dok se geometrija slojeva CuCl₄ značajno ne mijenja (udaljenost Cu-Cu unutar sloja ~ 0.525nm). Za metilamonijev (*n* = 1) tetraklorokuprat međudjelovanje između slojeva je feromagnetsko, a za više *n* antiferomagnetsko koje slabi s porastom broja C atoma. Omjer jakosti međudjelovanja slojeva i međudjelovanja unutar sloja varira između 10⁻⁴ do 10⁻⁶.

Kod slojevitih perovskita zanimljivo je proučavati i magnetsku anizotropiju. Magnetska anizotropija odgovorna je za razne zanimljive pojave, kao što su pojave različitih dimenzionalnosti spina ili pojava dugodosežnog magnetskog uređenja kod 2D materijala. Razna istraživanja pokazala su zanimljiva kritična ponašanja u blizini temperature magnetskog faznog prijelaza s prijelazima između raznih dimenzionalnosti spina, koji se javljaju kao posljedica pojave malog udjela XY anizotropije i/ili Isingove anizotropije u izotropnom Heisenbergovom međudjelovanju. Ovisno o udjelu anizotropije i omjeru jakosti međudjelovanja slojeva i međudjelovanja unutar slojeva, postojat će različite vrste prijelaza kao na primjer 2D Ising → 3D Ising kod (C_nH_{2n+1}NH₃)₂CuCl₄ s *n*=1 i 3, ili 2D Heisenberg → 3D Heisenberg → 3D Ising kod (C₂H₅NH₃)₂CuCl₄ (EA₂CuCl₄) [31, 32, 71, 72]. Slojeviti metalo-organski perovskiti zbog svoje strukture zanimljivi su i za istraživanje 2D magnetizama, te su od nedavno radi na dobi-

vanju monoslojeva 2D slojevitih hibridnih metalo-organskih perovskita s intrinzičnim feromagnetskim uređenjem [30, 73, 74].

Kod etilamonijevog tetraklorokuprata (EA_2CuCl_4) ponašanje magnetizacije u ovisnosti o temperaturi opisuje antiferomagnetski prijelaz, međutim, uz jača primijenjena polja on obično prelazi u feromagnetski, što znači da magnetsko polje uspije nadjačati slabo međudjelovanje između feromagnetskih slojeva i okrenuti sve spinove u istom smjeru. Materijali koji pokazuju ovakva svojstva nazivaju se metamagnetski materijali. Uz magnetsko uređenje, EA_2CuCl_4 ima i feroelektrično uređenje na temperaturama ispod 247 K i veliku remanentnu polarizaciju od $37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [75]. Polarizacija se javlja uslijed uređivanja vodikovih veza između tetraklorokupratne mreže i etilamonijevih kationa. Na ovom spoju nije primijećen direktan utjecaj električnog polja na magnetizaciju, već su samo uočene anomalije magnetizacije oko niza strukturnih prijelaza na temperaturama iznad feroelektričnog prijelaza [32].

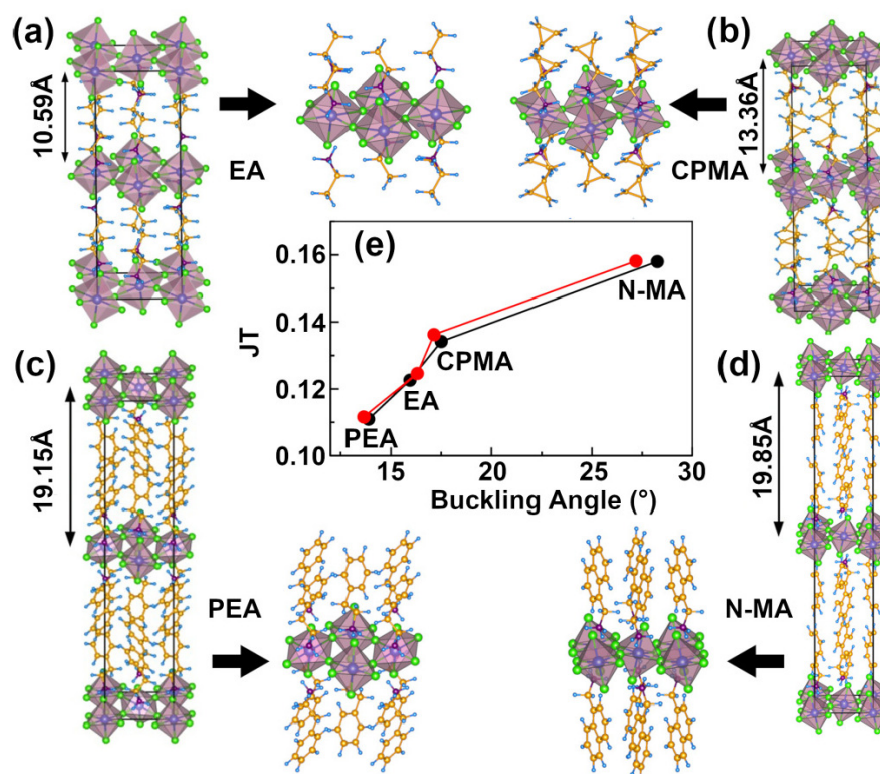
Uz EA_2CuCl_4 postoje i drugi multiferoični 2D metalo-organski perovskiti, kao na primjer $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ($\text{PEA}_2\text{CuCl}_4$). $\text{PEA}_2\text{CuCl}_4$ ima feroelektrični fazni prijelaz na temperaturi 340 K i feromagnetski na 13 K [76]. Feroelektrično uređenje javlja se kao posljedica uređivanja vodikovih veza koje povezuju PEA katione i anorganske tetraklorokupratne slojeve, što dovodi do pomaka pozitivnih amonijevih $-\text{NH}_3^+$ skupina u odnosu na negativne anorganske tetraklorokupratne slojeve, te pojave električnog dipolnog momenta. Mjerenjem piroelektrične struje dobivena je polarizacija od $P = 0.025 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [76]. Budući da do uređivanja vodikovih veza dolazi zbog naginjanja oktaedarskih jedinica u tetraklorokupratnom sloju, a feromagnetsko uređenje, odnosno magnetsko međudjelovanje superizmjene također ovisi o naginjanju oktaedara, moguća je pojava magnetoelektričnog vezanja. Do sada, prema našim saznanjima, nije objavljeno postojanje magnetoelektričnog vezanja u ovom spoju.

Nedavno je pronađen i novi materijal, 3-florobenzilamonijev tetraklorokuprat, $(3\text{-FbaH})_2\text{CuCl}_4$, koji kristalizira u polarnoj prostornoj grupi i pokazuje feromagnetska svojstva [70]. Iako dielektrična i difrakcijska mjerenja nisu potvrdila postojanje feroelektričnog faznog prijelaza, postoji mogućnost multiferoičnosti ovog materijala.

U posljednje vrijeme počinju se sve više istraživati 2D metalo-organski perovskiti i tražiti odgovori na pitanja kao što su mogućnost magnetoelektričnog vezanja, koje je u literaturi teško pronaći, pitanje mehanizma odgovornog za feroelektrično uređenje, te uzroka pojave dugodosežnog magnetskog uređenja (LRO). Zbog velike udaljenosti između tetraklorokupratnih slo-

jeva postavlja se pitanje što uzrokuje pojavu dugodosežnog uređenja. Prema Mermin-Wagner teoremu [77], 2D izotropni Heisenbergov sustav ne može se dugodosežno urediti na konačnim temperaturama, odnosno ne može doći do spontanog narušavanja simetrije. Međutim, u slučaju kada postoji anizotropija u sustavu može doći do stabiliziranja 2D LRO na konačnim temperaturama [30].

Za proučavanje 2D feromagnetizma posebno su zanimljivi slojeviti metalo-organski perovskiti s bakrovnim metalnim kationom gdje su međudjelovanja unutar anorganskog sloja najčešće feromagnetska. Nedavna istraživanja pokazala su da kod tetraklorokuratnih slojevitih sustava, jednoionska anizotropija (engl. *single ion anisotropy*), koja se javlja zbog spin-orbit međudjelovanja, može biti odgovorna za pojavu LRO. Koristeći DFT račun s uključenom magnetskom anizotropijom u obliku spin-orbit međudjelovanja, dobiveno je 2D feromagnetsko stanje s magnetizacijom u ravnini kao energijski najpovoljnije stanje jednoslojnih analoga EA_2CuCl_4 , $(C_3H_5CH_2NH_3)_2CuCl_4$, $(C_6H_5CH_2CH_2NH_3)_2CuCl_4$, i $(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2CuCl_4$ (slika 2.28) [30]. Uz anizotropiju, za pojavu LRO kod slojevitih perovskita mogu biti odgovorni dipol-dipol međudjelovanje i međudjelovanje superizmjene između slojeva. Sva ova međudjelovanja u kombinaciji s relativno jakim međudjelovanjem unutar slojeva imaju za posljedicu pojavu dugodosežnog uređenja na konačnim temperaturama. Osim međudjelovanja, uređenju mogu doprinijeti nečistoće i konačnost uzorka, gaseći infracrvena pobuđenja koja inače narušavaju uređenje [78].



Slika 2.28: 2D slojeviti metalo-organski perovskiti. a) EA₂CuCl₄, b) (C₃H₅CH₂NH₃)₂CuCl₄, c) (C₆H₅CH₂CH₂NH₃)₂CuCl₄ i d) (C₁₀H₇CH₂NH₃)₂CuCl₄. Preuzeto iz [30].

Tablica 2.4: Dvodimenzionalni metalo-organski perovskiti. J_{unutar} je međudjelovanje susjednih bakrovih iona unutar CuCl₄ slojeva, LRO vrsta dugodosežnog magnetskog uređenja (CAFM = nagnuti AFM), a $d_{1,2}$ udaljenosti između magnetskih iona unutar, odnosno između slojeva.

materijal	T^M [K]	J_{unutar}	LRO	d_1 [Å]	d_2/d_1	reference
(CH ₃ NH ₃) ₂ CuBr ₄	15.8	FM		5.466	1.888	[71]
(C ₂ H ₅ NH ₃) ₂ CuBr ₄	10.8	FM		5.541	2.061	[71]
(C ₃ H ₇ NH ₃) ₂ CuBr ₄	10.5	FM		5.548	2.3	[71]
(NH ₄) ₂ CuCl ₄	11.2	FM		5.09	1.75	[71]
(CH ₃ NH ₃) ₂ CuCl ₄	8.91	FM	FM	5.247	1.9	[71]
(C ₂ H ₅ NH ₃) ₂ CuCl ₄	10.2	FM	AFM	5.240	2.139	[71]
(C ₃ H ₇ NH ₃) ₂ CuCl ₄	7.65	FM	AFM	5.297	2.428	[71]
(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ NH ₃) ₂ CuCl ₄	9	FM	AFM			[79]
(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ NH ₃) ₂ CuBr ₄	15	FM	CAFM			[79]
(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ NH ₃) ₂ CuCl ₄	13	FM	FM	5.210	3.81	[76, 80]
(<i>o</i> -FC ₆ H ₄ CH ₂ NH ₃) ₂ CuCl ₄	5*	FM	FM	5.123 i 5.376	15.994	[70]
(<i>m</i> -FC ₆ H ₄ CH ₂ NH ₃) ₂ CuCl ₄	7*	FM	FM	5.254 i 5.202	16.256	[70]
(<i>p</i> -FC ₆ H ₄ CH ₂ NH ₃) ₂ CuCl ₄	7*	FM	FM	5.217 i 5.277	15.883	[70]

* očitano kao šiljak u $\chi T(T)$ krivulji

Poglavlje 3

Istraživani spojevi

Korišteni materijali sintetizirani su na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu (u grupi prof.dr.sc. Mirte Rubčić*), gdje je napravljena i strukturna analiza metodama difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD) i praškastom uzorku (PXRD).

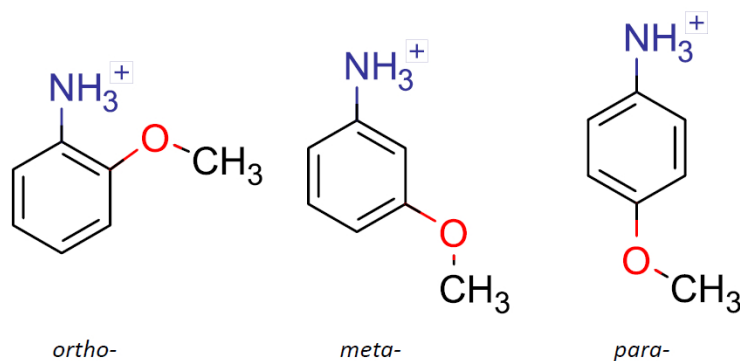
3.1 2D hibridni perovskiti

Motivacija za šire istraživanje 2D tetraklorokupratnih perovskita bila nam je prethodno istraživanje etilamonijev tetraklorokuprat(II), na kojem je utvrđeno istovremeno postojanje magnetskog i električnog uređenja ([32] i reference u radu). Da bismo vidjeli utjecaj sastava i strukture na vrstu i temperaturu magnetskog uređenja, nastavili smo istraživanje na nizu tetraklorokuprata(II) i tetrabromokuprata(II) s različitim organskim skupinama.

3.1.1 Anisidinijevi tetraklorokuprati(II)

Anisidin (ili metoksianilin) postoji u obliku tri konstitucijska izomera: *ortho*-anisidin (2-metoksianilin), *meta*-anisidin (3-metoksianilin), *para*-anisidin (4-metoksianilin). Izomeri anisidina i odgovarajući anisidinijevi kationi međusobno se razlikuju po geometriji (slika 3.1) i po elektronskoj strukturi, zahvaljujući elektron-donirajućem efektu metoksi-skupine. Stoga je za očekivati da će se svojstva materijala izvedenih iz različitih izomera anisidina značajno razlikovati.

*Sintezu 2D i 3D hibridnih metalo-organskih perovskita radili su mag. chem Edi Topić i prof. dr. sc. Mirta Rubčić, a u sintezi 3D *catena*-poli[gvanidinijevog tris(μ -formijato) kuprata(II)] bili su angažirani i mag. chem. Kristina Smokrović i izv. prof. dr. sc. Ivica Đilović



Slika 3.1: Izomeri anisidinijevog kationa.

3.1.1.1 Sinteza

Anisidinijevi tetraklorokuprati(II) ili metoksianilinijevi tetraklorokuprati(II) opće formule $(C_6H_4NH_3OCH_3)_2CuCl_4$, pripremljeni su kristalizacijom iz otopine željenog izomera anisidina i bakrovog(II) klorida. Kristali odgovarajuće kvalitete pripremljeni su iz smjese acetonitril / koncentrirana klorovodična kiselina. *Ortho*–anisidinijev (2-metoksianilinijev) tetraklorokuprat(II) kristalizira u obliku tamnozelenih romboedara, *meta*-anisidinijev (3-metoksianilinijev) tetraklorokuprat(II) kristalizira u obliku tankih svijetlozelenih prizmi, a *para*-anisidinijev tetraklorokuprat(II) u obliku zlatnih pločica.

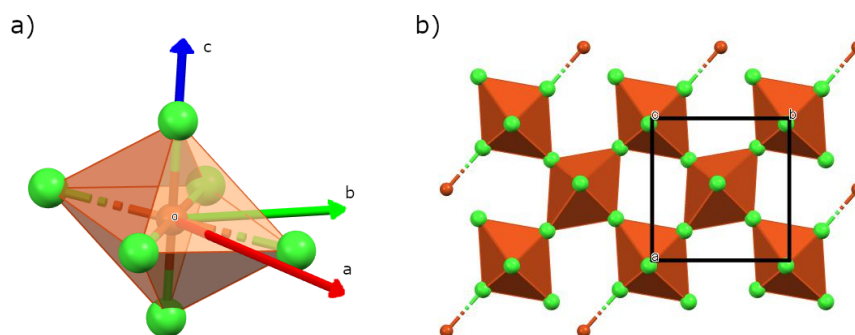
3.1.1.2 Kristalna struktura

Kristalne strukture određene su difrakcijom na jediničnim kristalima (*ortho*- i *para*-) te difrakcije na praškastom uzorku (*meta*-). Eksperimentalni podaci i rezultati utočnjavanja strukturnih modela prikazani su u tablici A.1, a najvažniji geometrijski parametri kristalne strukture dani su u dodatku u tablici A.2.

***Para*-anisidinijev tetraklorokuprat(II)** kristalizira u ortorombskom sustavu u prostornoj grupi *Pbca*, s duljinama stranica jedinične ćelije $a = 7.39 \text{ \AA}$, $b = 7.15 \text{ \AA}$ i $c = 36.15 \text{ \AA}$. Kristalografski podaci dobiveni utočnjavanjem kristalne strukture dani su u dodatku u tablici A.1.

Struktura *para*-anisidinijevog tetraklorokuprata(II) (pA_2CuCl_4) može se opisati kao slojevita perovskitna struktura A_2BX_4 . Udaljenosti između bakrovih iona značajno su manje u dva smjera (oko $5,5 \text{ \AA}$) nego u trećem ($>15 \text{ \AA}$). Bakrovi kationi, Cu^{2+} nalaze se u izduženoj oktaedarskoj koordinaciji (slika 3.2a). Svaki bakrov ion koordiniran je s četiri iona klorida u ekvatorijalnim položajima, od kojih su dva vezana duljom vezom, l ($d(Cu-Cl) = 2.900 \text{ \AA}$) i dva kratkom vezom s_1 ($d(Cu-Cl) = 2.293 \text{ \AA}$), te s dva aksijalno koordinirana iona klorida vezana kratkom vezom s_2

($d(\text{Cu-Cl}) = 2.285 \text{ \AA}$). Susjedni bakrovi ioni u ab ravni vezani su preko vrhova oktaedara tako da je klor koji premošćuje susjedne bakrove ione vezan za jedan bakar dužom vezom a za drugi s kraćom vezom. Odnosno, smjer izduženja oktaedarskog okruženja iona bakra je približno okomit u susjednim Cu^{2+} ionima (slika 3.2b). Ovako uređenje naziva se antifero-distorzijsko uređenje, a prisutno je kod mnogih bakrovih perovskita (na primjer u već spomenutom KCuF_3 - poglavlje 2.1.4.2).



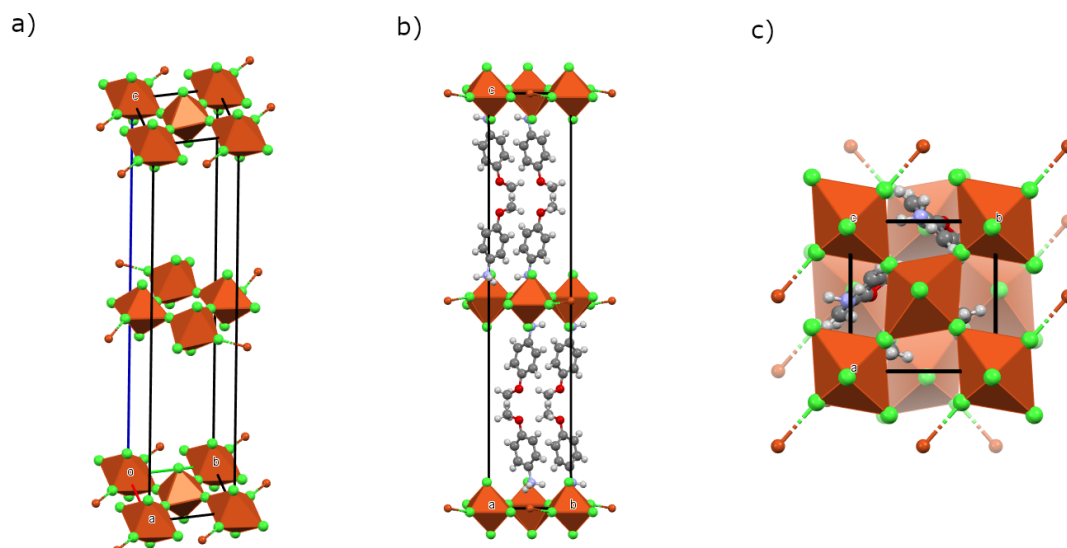
Slika 3.2: *Para*-anisidinijev tetraklorokuprat(II). Ioni bakra prikazani su narančastom, a ioni klora zelenom bojom. a) Oktaedarsko okruženje bakrovog kationa. b) Međusobno povezani oktaedarski koordinirani bakrovi ioni u ab ravni, jedinična ćelija prikazana je crnim pravokutnikom, s horizontalnom a osi te vertikalnom b osi.

Jedinična ćelija prikazana je na slici 3.3. Kako bi se bolje vidjeli slojevi $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ na slici 3.3a nisu prikazani organski kationi. Bakrovi ioni u susjednim slojevima ne nalaze se na istim xy koordinatama, već su pomaknuti za oko pola duljine stranice jedinične ćelije (takozvana Ruddleson-Popper perovskitna struktura). Za svaki sloj $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, s gornje i donje strane, iznad/ispod približno kvadratnih šupljina, vežu se vodikovim vezama dva sloja anisidinijevih kationa (slika 3.4). Slojevi anisidinijevih kationa koji razdvajaju slojeve $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ međusobno nisu povezani vodikovim vezama (slika 3.3b).

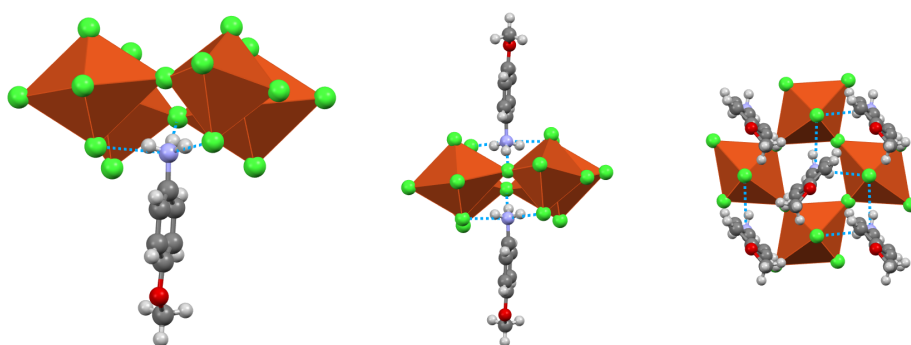
Udaljenost između susjednih bakrovih iona iznosi 5.1 \AA , a udaljenost bakrovih iona susjednih $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ slojeva 18.1 \AA .

Ekvatorijalna ravnina oktaedra nije paralelna s bazom jedinične ćelije, već tvori kut od 10.4° , a oktaedri se naizmjenice naginju u cik-cak motivu. Potencijalni razlog opažanja ovakve kristalne strukture mogao bi biti efikasnije pakiranje organskih kationa u dvosloje, omogućeno izduženijom geometrijom kationa (tablica A.2, parametar AR, eng. aspect ratio).

***Meta*-anisidinijev tetraklorokuprat(II)** kristalizira u monoklinskom kristalografskom sustavu u prostornoj grupi $C2/c$, s duljinama stranica jedinične ćelije $a = 34.12 \text{ \AA}$, $b = 8.14 \text{ \AA}$



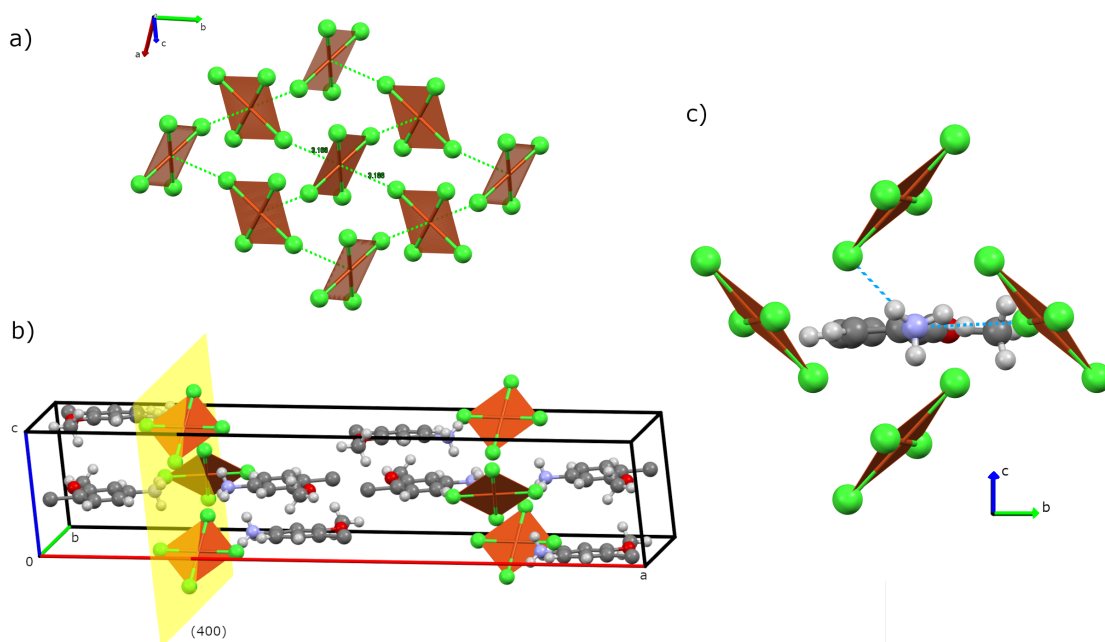
Slika 3.3: *Para*-anisidinijev tetraklorokuprat(II). Ioni bakra prikazani su narančastom, a ioni klora zelenom bojom. Ugljik sivom, dušik svijetlo plavom, kisik crvenom i vodik svjetlo sivom bojom. a) Jedinичna ćelija bez organskih kationa. b) Jedinичna ćelija, prikaz duž *a* osi. c) Prikaz jedinичne ćelije duž *c* osi.



Slika 3.4: Vodikove veze u *para*-anisidinijevom tetraklorokupratu(II).

$c = 7.02\text{\AA}$, te kutevima $\alpha = \gamma = 90^\circ$ i $\beta = 95.06^\circ$. Kristalografski podaci dobiveni utočnjavanjem kristalne strukture dani su u dodatku u tablici A.1.

Kod *meta*-anisidinijevog tetraklorokuprata(II) (mA_2CuCl_4), bakrovi kationi Cu^{2+} nalaze se u izduženoj oktaedarskoj koordinaciji s izduženjem oktaedra većim nego kod pA_2CuCl_4 , pa možemo reći da je koordinacija zapravo kvadratno-planarna, s duljinama veza $d(Cu-Cl) = 2.277\text{\AA}$ i $d(Cu-Cl) = 2.288\text{\AA}$ i da ioni klora koji bi se nalazili u izduženim vrhovima oktaedra pripadaju susjednim kvadratno-planarnim jedinicama. Na slici 3.5a prikazane su kvadratno planarna okruženja bakrovih iona plohama narančaste boje s naznačenim udaljenostima, $d(Cu-Cl) = 3.166\text{\AA}$, između bakrovog iona i iona klora susjednih kvadratno-planarnih jedinica (izduženi vrhovi oktaedra).



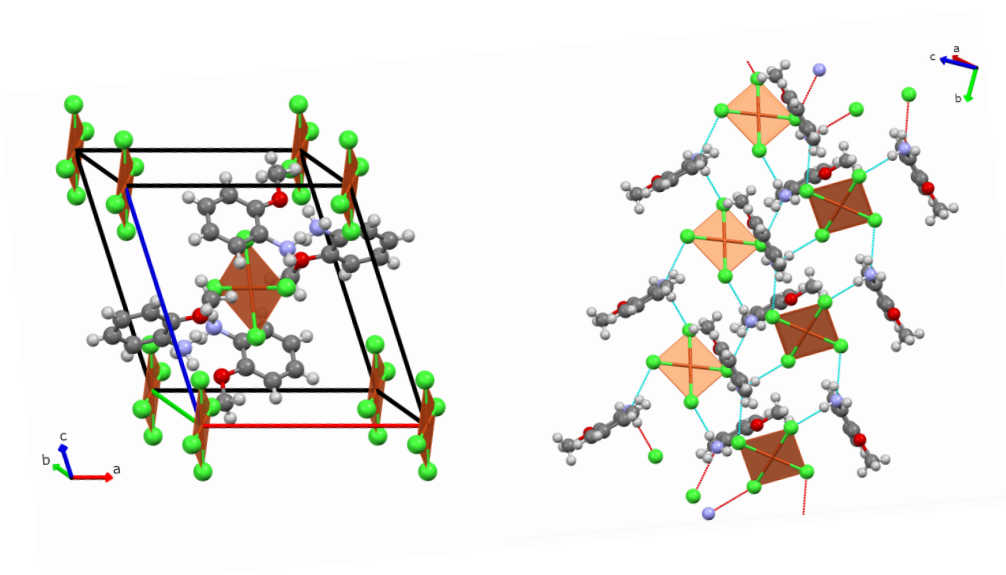
Slika 3.5: *Meta*-anisidinijev tetraklorokuprat(II).

Kao i kod pA_2CuCl_4 , struktura se može opisati slojevima $[CuCl_4]^{2-}$ koje razdvajaju dva sloja anisidinijskih kationa vezanih vodikovim vezama za klorove ione u $[CuCl_4]^{2-}$ slojevima (slika 3.5b,c). Na slici 3.5b prikazana je jedinična ćelija mA_2CuCl_4 s naznačenom ravninom u kojoj su smješteni ioni bakra unutar istog sloja $[CuCl_4]^{2-}$. Unutar $[CuCl_4]^{2-}$ ravnine, imamo slično uređenje kao i kod pA_2CuCl_4 sa približno okomitim smjerovima izduženja susjednih oktaedara. Udaljenost između susjednih bakrovih iona unutar $[CuCl_4]^{2-}$ slojeva iznosi 5.5 Å, a udaljenost bakrovih iona susjednih $[CuCl_4]^{2-}$ slojeva 15.7 Å. Ekvatorijalna ravnina oktaedra kao i kod *para*-spoja nagnuta je u odnosu na bazu jedinične ćelije, te se oktaedri naizmjenice nagnju u cik-cak motivu. Kut koji zatvara s bazom jedinične ćelije je 12.5° .

***Ortho*-anisidinijev tetraklorokuprat(II)** kristalizira u monoklinskom kristalografskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/n$, s duljinama stranica jedinične ćelije $a = 10.8 \text{ \AA}$, $b = 7.6 \text{ \AA}$ i $c = 12.1 \text{ \AA}$, te kutevima $\alpha = \gamma = 90^\circ$ i $\beta = 111.58^\circ$. Kristalografski podaci dobiveni utočnjavanjem kristalne strukture dani su u dodatku u tablici A.1.

Kristalna struktura *ortho*-anisidinijevog tetraklorokuprata(II) (oA_2CuCl_4) građena je od tetraklorokupratnih(II) jedinica smještenih u vrhovima i u sredini jedinične ćelije, dok ostatak prostora popunjavaju *ortho*-anisidinijski kationi (slika 3.6 lijevo). Tetraklorokupratni(II) dianion je centrosimetričan s obzirom na ion bakra, no udaljenosti između bakrova iona i dvaju simetrijski neekvivalentnih iona klora nisu identične, već se po duljini razlikuju za oko 1%, što je

odlika gotovo svih literaturno opisanih tetrahalogenokuprata(II), pa se takav motiv može naći i u ostalim ovdje opisanim strukturama. Još jedna značajka zajednička svim, pa i ovdje opisanim amonijevim tetrahalogenokupratima je prisutnost relativno kratkih vodikovih veza koje tvore amonijeve skupine organskog kationa i halogenidni ioni tetrahalogenokupratnih(II) jedinica (slika 3.6 desno). Udaljenosti između susjednih magnetski aktivnih iona je relativno velika (približno 7.6 \AA) u svim smjerovima, pa se ne očekuje pojava magnetski uređenog stanja.



Slika 3.6: *Ortho*-aminodimetilamonijev tetraklorokuprat(II).

Iako je osnovna gradivna jedinica tetraklorokupratnog(II) iona gotovo identična u sva tri spoja, međusobno povezivanje tih jedinica nije, pa tako anorganska okosnica *meta*-spoja tvori nešto prorijeđeniju tetraklorokupratnu ravninu (s većim razmakom unutar ravnine, d_{ip}), ali s manjim razmakom između ravnina (d_{oop}), dok *para*-spoj tvori gušću ravninu s većim razmakom između slojeva. Iz tih geometrijskih podataka može se očekivati da će međudjelovanje magnetskih iona u ravnini biti najjače u *para*-spoju. Ova tri spoja ukazuju na geometrijsku fleksibilnost, ali i svojevrsna ograničenja slojevite geometrije u tetraklorokupratnim(II) solima – čak i relativno veliki kationi mogu tvoriti slojevite strukture, uz uvjet da ne remete povezivanje između pojedinih anorganske okosnice, odnosno da je organski kation najveći u smjeru okomitom na ravnine.

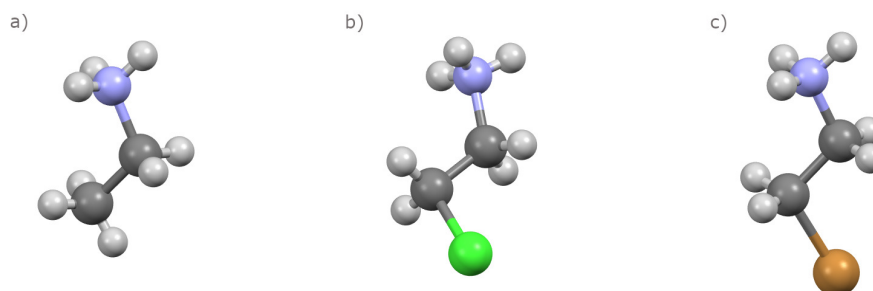
3.1.2 Etilamonijev tetraklorokuprat(II), EA₂CuCl₄, i njegovi derivati

Etilamonijev tetraklorokuprat(II) (EA₂CuCl₄), kao i mnoge dvosoli jednostavnih amina, poznati su već desetljećima [81], no njegova magnetska i električna svojstva počela su se istraživati tek nedavno. Etilamonijev tetraklorokuprat(II) kristalizira iz otopine etilamonijevog klorida i bakrovog klorida u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini. Kristalna struktura ovog spoja utvrđena je u širokom temperaturnom rasponu ([32] i reference u radu), no ona nije konzistentna s opaženim feroelektričnim uređenjem ispod 237 K. Rentgenska difrakcija na jediničnom kristalu pri temperaturi nižoj od temperature feroelektričnog uređenja ukazuje na centrosimetričnu prostornu grupu *Pbca* (tablica A.3), ali bi prava simetrija jedinične ćelije trebala biti niža i polarna, primjerice *Pca2₁*. Istraživanja precizne nuklearne i elektronske strukture su u tijeku.

Kao i kod prethodno opisanih slojevitih *meta*- i *para*-anisidinijevih tetraklorokuprata(II), etilamonijev tetraklorokuprat(II) gradi slojevit anorgansku okosnicu sačinjenu od jedinki deformirane oktaedarske građe spojenih preko vrhova (antiferodistorzijsko uređenje). Između tetraklorokupratnih slojeva ugrađuje se dvosloj etilamonijevih iona povezanih vodikovim vezama s aksijalnim i ekvatorijalnim kloridnim ionima (slika 3.8). Razmak između bakrovih iona van ravnine otprilike je dvostuko veći nego unutar ravnina ($d_{oop} = 10.6 \text{ \AA}$, $d_{ip} = 5.2 \text{ \AA}$).

Etilamonijev tetraklorokuprat(II) predstavlja prikladan temeljni spoj (engl. *parent compound*) za proučavanje utjecaja kemijskih modifikacija na strukturu i svojstva ove klase slojevitih materijala, pošto je etilamonijev ion lišen svih kemijskih funkcionalnosti (osim amonijeve skupine, potrebne za izgradnju slojevite strukture), sterički je nezahtjevan, a derivati etilamina su komercijalno dostupni ili lako pripravljivi. Stoga, kao prvi korak ka boljem razumijevanju utjecaja kemijske funkcionalizacije na svojstva materijala, pripremljen je i okarakteriziran niz 2-halogenoetilamonijevih tetrahalokuprata(II).

Niz ovih spojeva uključuje: 2-kloroetilamonijev tetraklorokuprat(II) (ClEA₂CuCl₄), 2-bromoetilamonijev tetraklorokuprat(II) (BrEA₂CuCl₄), 2-kloroetilamonijev tetrabromokuprat(II) (ClEA₂CuBr₄) i 2-bromoetilamonijev tetrabromokuprat(II) (BrEA₂CuBr₄). Spojevi imaju istu stehiometriju kao polazni EA₂CuCl₄, ali se razlikuju po dodatnom halogenom atomu vezanom na etilamonijev ion (slika 3.7), te halogenidnom ionu koji tvori anorgansku okosnicu. ClEA₂CuCl₄ i ClEA₂CuBr₄ su opisani u literaturi [82, 83], a druga dva spoja nisu do sad opisani.



Slika 3.7: Organski kationi: a) etilamonijev b) 2-kloroetilamonijev c) 2-bromoetilamonijev kation.

3.1.2.1 Sinteza

Sva četiri derivata EA_2CuCl_4 mogu se dobiti mehanokemijskom sintezom željenog 2- halogenoetilamonijevog halogenida i bezvodnog bakrovog halogenida, a jedinične kristale moguće je pripremiti prekrizacijom dobivenog spoja iz sustava acetonitril/halogenovodična kiselina (pri čemu se za tetraklorokuprate koristi klorovodična, a za tetrabromokuprate bromovodična kiselina). Spoj $BrEA_2CuCl_4$ je nestabilan s obzirom na zamjenu bromovog atoma na organskom kationu, pa je kristalizaciju potrebno provesti brzo, što rezultira izrazito malim i sraslim jediničnim kristalima.

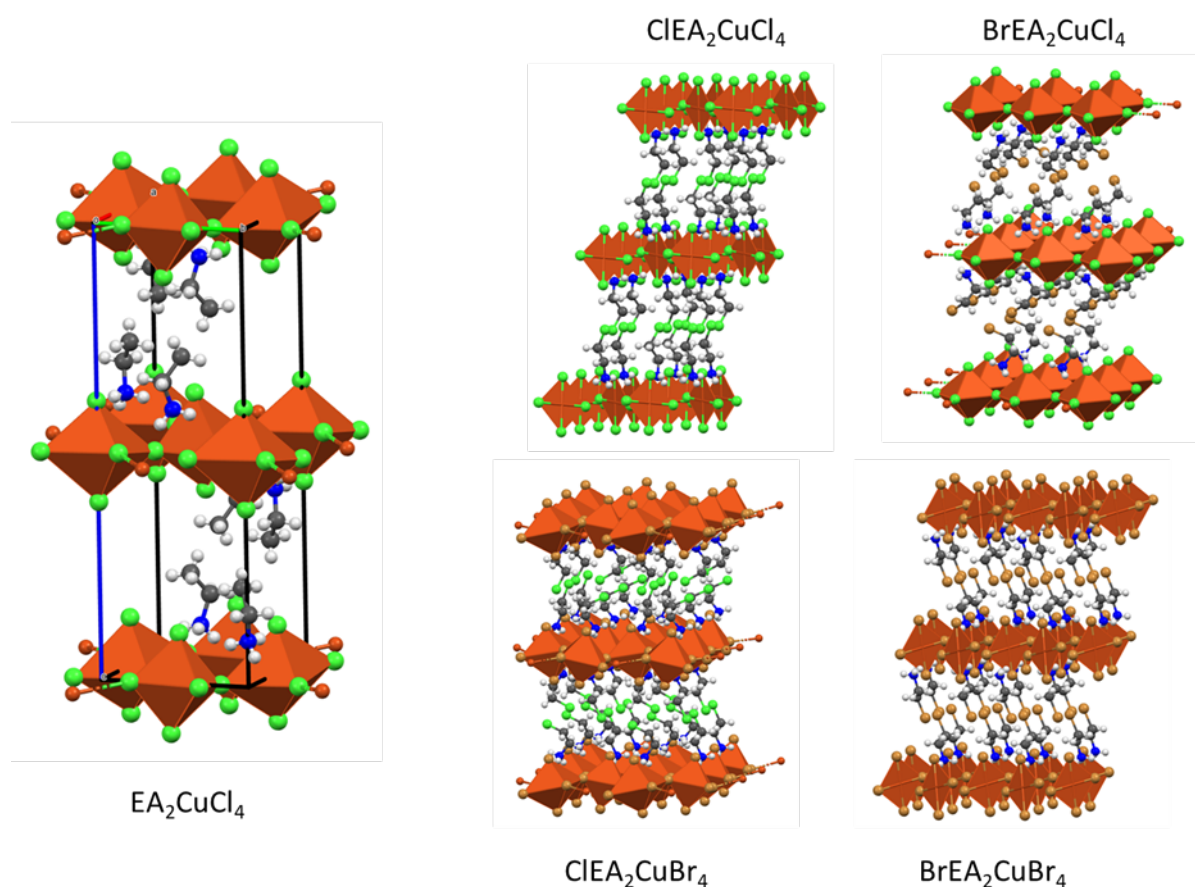
3.1.2.2 Kristalna struktura

Kristalografski podaci dobiveni utočnjavanjem kristalne strukture dani su u dodatku u tablici A.3. $ClEA_2CuCl_4$ i $BrEA_2CuBr_4$ kristaliziraju u monoklinskom sustavu u centrosimetričnoj prostornoj grupi $P2_1/c$, dok $ClEA_2CuBr_4$ i $BrEA_2CuCl_4$ kristaliziraju u polarnim prostornim grupama, Pc monoklinskog sustava i $P4_32_12$ tetragonskog sustava.

Rentgenska strukturalna analiza ovih spojeva pokazala je da sva četiri spoja grade kristalnu strukturu sličnu onoj od EA_2CuCl_4 , uz nešto veće udaljenosti između bakrovih iona, kako u ravnini tako i van ravnine (tablica A.5), što je očekivano s obzirom na prosječno 2 Å dulji 2- halogenoetilamonijev kation, no nešto kraće nego što bi se očekivalo od potpuno "raslojenog" dvosloja. Halogeni atomi na organskom kationu slažu se u približno istoj ravnini, zbog čega je dvosloj nešto kraći, odnosno pojedini slojevi kationskog dvosloja prodiru jedan u drugog.

Iako kvalitativno slični tetraklorokupratnim spojevima, tetrabromokupratni spojevi grade nešto prorijeđeniji anorganski sloj, što je posljedica većeg promjera bromidnog iona. S druge strane, međuslojna udaljenost u tetrabromokupratima je nešto manja nego u tetraklorokupratima. Ipak, geometrija same halogenokupratne podjedinice, povezivanje kationskog i anionskog dijela strukture vodikovim vezama i motiv povezivanja oktaedrijskih jedinica u ravnini ostaju

iznenađujuće robusni i usporedivi između svih pripremljenih spojeva.

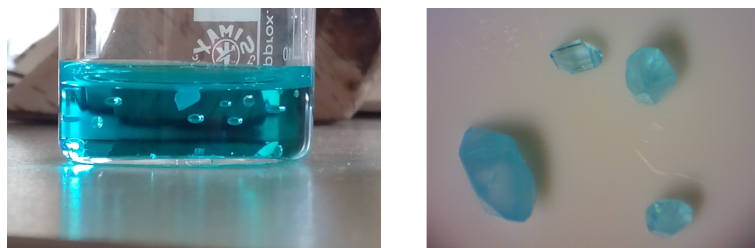


Slika 3.8: Prikaz struktura etilamonijevog tetraklorokuprata i njegovih derivata.

3.2 3D hibridni perovskit [C(NH₂)₃][Cu(HCOO)₃]

3.2.1 Sinteza

Catena-poligvanidinijev tris(μ -formijato)kuprat(II), [C(NH₂)₃][Cu(HCOO)₃] (GuaCuF), dobio je kristalizacijom iz vodene otopine. Za pripremu jediničnih kristala ovog spoja koristio se sljedeći postupak: gvanadinijev karbonat, C(NH₂)₃CO₃ (0.38 g, 2.1 mmol) otopi se u 6 mL vode, a u nastalu otopinu doda se 0.23 g mravlje kiseline. Nakon otapanja gvanadinijevog karbonata, otopini se doda otopina bakrovog(II) nitrata (0.10 g Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O u 2 mL vode). Uparavanjem dobivene otopine na sobnoj temperaturi nastaju jedinični kristali željenog produkta (slika 3.9). Čistoća dobivenih uzoraka provjerena je PXRD metodom. Detaljni opisi sinteze i analize dani su u [84].



Slika 3.9: Kristali produkta gvanidinijevog bakrovog(II) formijata dobiveni kristalizacijom iz vodene otopine.

3.2.2 Kristalna struktura

Kristalna struktura određena je iz difrakcijskih maksimuma prikupljenih pomoću Oxford Xcalibur difraktometra, pri temperaturi od 100 K. Osnovni kristalografski podaci dani su u tablici A.6.

Struktura je riješena u polarnoj prostornoj grupi $Pna2_1$, a dobiveni podaci slažu se s podacima dobivenim u prijašnjim istraživanjima metodama neutronske i rentgenske difrakcije [66, 85–88]. Istraživanja difrakcije na različitim temperaturama pokazala su da se kristalna struktura najbolje opisuje u prostornoj grupi $Pna2_1$ u temperaturnom području od 30 do 300 K. Pritom se vektori jedinične ćelije a i c produljuju s povećanjem temperature, dok vektor b ostaje približno isti do 120 K, a produljuje se tek na višim temperaturama. Sustav pokazuje anizotropno termičko ponašanje s relativnim promjenama parametara rešetke nezavisnim u sva tri smjera. [87] U paraelektričnoj fazi (na $T > 272$ K) očekuje se da sustav prelazi u $Pnan$ prostornu grupu, minimalnu centrosimetričnu nadgrupu prostorne grupe $Pna2_1$. No, mjerenja rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu (kod nas) pri 330 K pokazala su da sustav u paraelektričnoj fazi zadržava simetriju prostorne grupe $Pna2_1$. S obzirom da je prostorna grupa $Pna2_1$ kiralna, a naslovni spoj ne sadrži molekulsku kiralnost, topljivosti strukturnih enantiomera bit će podjednake u akiralnom okruženju. Stoga, za očekivati je da će kristali ove tvari sadržavati oba strukturna enantiomera u podjednakim omjerima, odnosno da će kristalizirati kao inverzijski sraslaci. Udio enantiomerno čiste komponente u nekom kristalu može se približno odrediti Flackovim parametrom (x) prilikom utočnjavanja kristalne strukture:

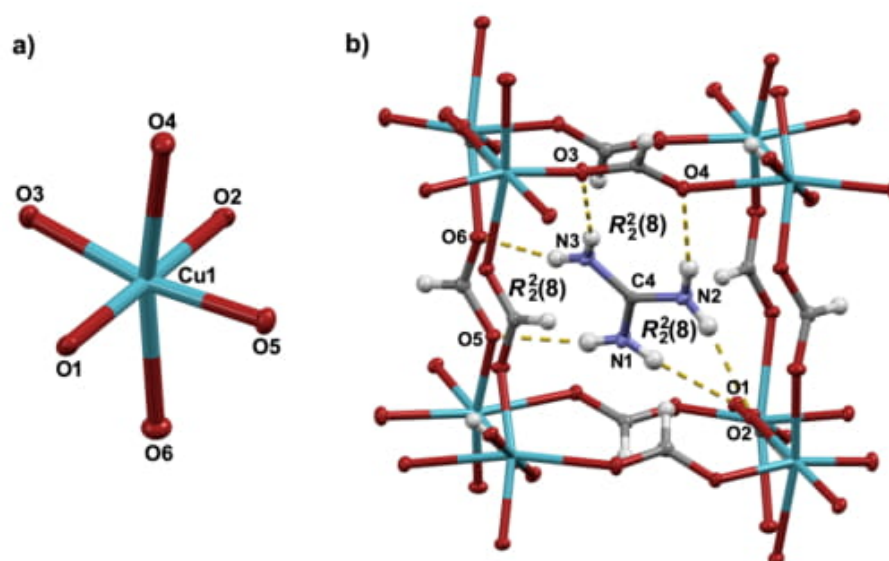
$$I(hkl) = (1 - x)|F(hkl)|^2 - x|F(-h - k - l)|^2 \quad (3.1)$$

Flackov parametar 0 znači da je kristal enantiomerno čist, 0-0.5 da je inverzijski sraslac s udjelom inverzne komponente, a Flackov parametar od 0.5 znači da se radi o tzv. racemičnom

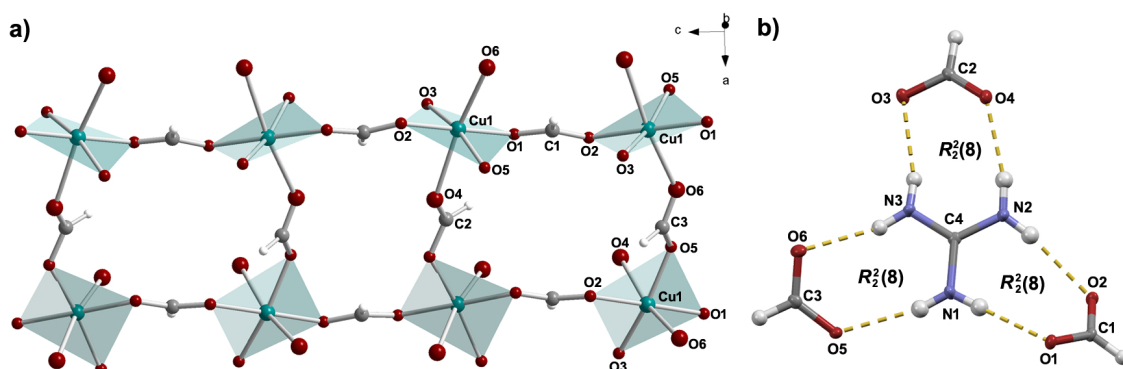
sraslacu, gdje su udjeli obiju komponenti jednaki. Većina prethodnih istraživanja navode Flackov parametar za izučavane kristale u rasponu od 0.3-0.5. Strukturnim izučavanjem kristala dobivenih u prethodno opisanom postupku sinteze utvrdilo se da su neki kristali bili enantiomerno čisti (Flackov parametar 0), a većina su imali Flackov parametar u rasponu od 0.3 do 0.4.

GuaCuF kristalizira u ortorombskom sustavu sa sličnim duljinama a i b stranica, te nešto dužom c stranicom (tablice A.6). Asimetrična jedinica sadrži jedan bakrov ion a jediničnu ćeliju tvore 4 asimetrične jedinice. Bakrovi ioni vežu se preko formijatnih mostova duž c osi te duž $[110]$ i $[\bar{1}10]$ smjerova. Struktura se može opisati kao bakar-formijatna, $[\text{Cu}(\text{HCOO})_3]^-$, 3D mreža s gvanidinijevim kationima $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, smještenim u približno kubnim šupljinama (slika 3.10). Ioni bakra (Cu^{2+}) nalaze se u izduženom oktaedarskom okruženju s takozvanom 2 + 4 geometrijom (Slika 3.10). Takvo izduženje često se pripisuje Jahn-Tellerovom efektu. Dva kisika u aksijalnim pozicijama udaljenija su od iona bakra nego ostalih četiri u ekvatorijalnim pozicijama. Dakle, anorganska mreža definirana je dugačkim Cu–O vezama (atomi kisika O4 i O6 sa slike 3.10), te četiri kraće, od kojih su dvije srednje dugačke (Cu1–O3 i Cu1–O5) i dvije kratke veze (Cu1–O1 i Cu1–O2). Duljine veza navedene su u tablici A.7. Izduženi oktaedri CuO_6 posloženi su tako da je izdužena os uvijek okomita na c os. Tako postavljeni oktaedri definiraju lance duž c osi koji sadrže CuO_4 jedinice s kraćim Cu–O vezama, a susjedni Cu ioni unutar lanaca premošteni su preko *anti* – *anti* formijatnih mostova, te srednje dugačkih veza Cu–O (slika 3.11). Udaljenost susjednih bakrovih iona $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ unutar lanaca je 5.643(3) Å. Bakrovi ioni iz susjednih lanaca povezani su također preko *anti* – *anti* formijatnih mostova s jednom dugačkom i jednom kratkom Cu–O vezom, te je udaljenost $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ između lanaca 6.1617(5) Å i 6.1838(5) Å. Ekvatorijalna ravnina CuO_6 oktaedra zatvara kut od oko 30° s vektorima b i c osi, te je približno paralelna s a osi.

Gvanidinijevi kationi smješteni su u približno kubne šupljine $[\text{Cu}(\text{HCOO})_3]^-$ mreže te su vezani sa šest relativno jakih vodikovih veza, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$. Graf-set notacijom [89] vodikove veze u ovom sustavu mogu se opisati kao tri ne-ekvivalentna $\text{R}_2^2(8)$ prstena. Na slikama 3.10b i 3.11b prikazane su vodikove veze gvanidinijevog kationa s okolnim formijatnim mostovima. U tablici A.8 nalaze se podaci koji opisuju geometriju vodikovih veza.



Slika 3.10: a) Jahn-Teller izduženo oktaedarsko okruženje Cu²⁺ kationa u GuaCuF; b) Gvanidinijev kation smješten u približno kubnim šupljinama 3D mreže bakar-formijata. Gvanidinijev kation veže se s 6 vodikovih veza za formijatne mostove. Vodikove veze na b) prikazane su žutom iscrtkanom linijom.



Slika 3.11: (a) Lanci CuO₄ jedinica, koje sačinjavaju dvije kratke i dvije srednje dugačke Cu–O veze. Lanci se protežu duž *c* kristalografske osi i čine ih srednje dugačke Cu–O veze s formijatnim anionima. Lanci su međusobno povezani preko jedne kratke i jedne duge Cu–O veze s forijatnim mostom. (b) Gvanidinijev kation povezan vodikovim vezama za okolne formijatne mostove. Vodikove veze prikazane su žutim isprekidanim linijama.

Poglavlje 4

Eksperimentalni postav i postupak mjerjenja

Istraživanje magnetskih te magneto-električnih svojstava rađeno je na Quantum Design MPMS 5 i MPMS 3 SQUID magnetometrima u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

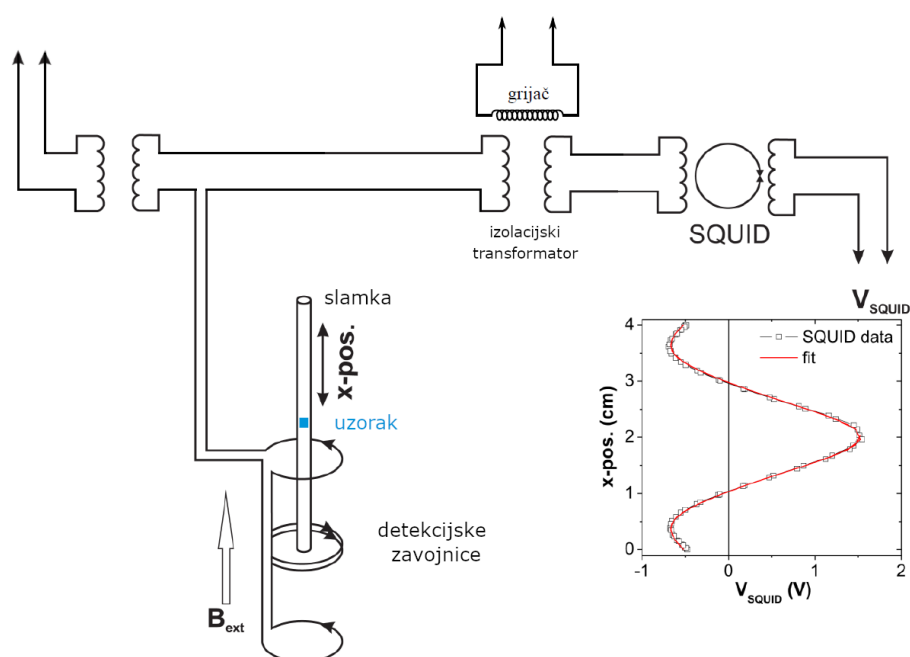
4.1 Magnetska mjerjenja

Za istraživanja magnetskih svojstava najčešće se koristi takozvani SQUID detektor (engl. *Superconducting Quantum Interferometer Device*) koji omogućava vrlo precizno određivanje magnetskog momenta. Sastoji se od dva supravodiča odvojena tankim izolatorskim slojevima tvoreći tako dva paralelna Josephsonova spoja kroz koja supravodljivi Cooperovi parovi elektrona mogu kvantnomehanički tunelirati. Ovakva konfiguracija jako je osjetljiva na promjenu magnetskog toka unutar petlje, što omogućava precizno mjerenje magnetizacije, odnosno magnetskog momenta uzorka.

Sva magnetska i magnetoelektrična mjerjenja u ovom radu napravljena su s MPMS 5 i MPMS 3 (engl. *Magnetic Property Measurement System*) magnetometrima. Shema načina detekcije magnetskog dipolnog momenta prikazana je na slici 4.1. Pomicanjem uzorka kroz supravodljive detekcijske zavojnice dolazi do promjene toka te induciranja struje u zavojnicama. Struja inducirana u detekcijskim zavojnicama zatim se preko izolacijskog transformatora dovodi do preciznog strujno naponskog pretvarača u kojem je ključan element SQUID detektor. Svaka promjena struje u detekcijskim zavojnicama uzrokuje promjenu magnetskog toka kroz SQUID

detektor te daje promjenu izlaznog napona. Na taj način dobije se ovisnost izlaznog napona, V_{SQUID} , o položaju uzorka, te se računalnom prilagodbom funkcije koja opisuje prolazak idealnog dipola kroz detekcijske zavojnice može odrediti iznos magnetskog momenta uzorka (slika 4.1).

Mjerenjem ovisnosti magnetskog momenta uzorka o temperaturi te o magnetskom polju dobivaju se saznanja o magnetskom ponašanju uzorka. Za postizanje temperatura u rasponu od 1.8 K do 400 K koristi se kriogeni sustav s tekućim helijem, gdje se kontrola temperature uzorka osigurava kontrolom temperature plina helija oko prostora uzorka. Supravodljiva zavojnica namotana oko detekcijskih zavojnica koristi se za postizanje magnetskih polja do ± 55 kOe.

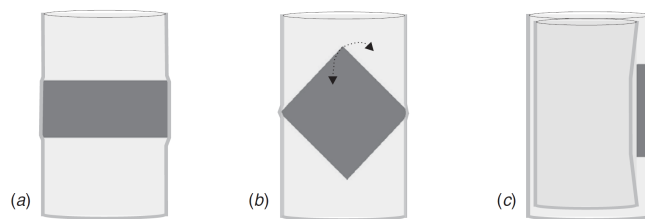


Slika 4.1: Shema sustava za mjerenje magnetskog momenta.

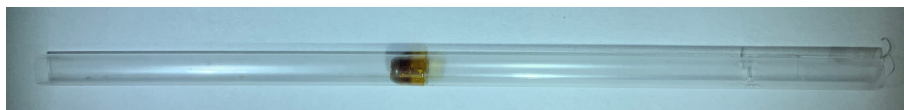
Oduzimanje dijamagnetskog doprinosa ampule

Kod mjerenja magnetskog momenta uzorka važno je smanjiti doprinos pozadine, odnosno doprinos nosača uzorka. Zbog toga se, kada je moguće uzorak stavlja u plastičnu slamku (slika 4.2), koja zbog svoje približne homogenosti ne inducira struju pomicanjem kroz detekcijske zavojnice. Obično se s malo vakuumske masti uzorak dodatno pričvrsti za stijenke slamke. Kod manjih uzoraka koristi se druga slamka manjeg polumjera te se uzorak stavlja između dviju slamki (slika 4.2c).

U slučaju da imamo uzorak u obliku praha, uzorak se stavlja u želatinsku ampulu te zatim u



Slika 4.2: Postavljanje uzorka na nosač za uzorak. a), b) uzorak učvršćen unutar jedne slamke. c) mali uzorak učvršćen između dvije slamke. Preuzeto iz [90].



Slika 4.3: Ampula s prahom uzorka smještena u slamku za mjerenje.

slamku (slika 4.3). Ovakav način postavljanja uzorka ima za posljedicu pojavu dijamagnetskog doprinosa momenta ampule, te je u slučaju malih uzoraka, odnosno uzoraka s malim magnetskim momentom, potrebno oduzeti doprinos ampule na mjerenoj temperaturi i magnetskom polju.

Longitudinalna i transverzalna magnetizacija

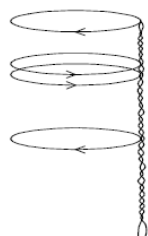
Korišteni MPMS 5 magnetometar ima mogućnost mjerenja longitudinalne i transverzalne komponente magnetizacije. Longitudinalna komponenta magnetizacije odnosi se na komponentu duž smjera primijenjenog magnetskog polja, dok se transverzalna komponenta odnosi na komponentu magnetizacije okomitu na smjer polja. Mjerenje transverzalne komponente duž bilo kojeg smjera u ravnini okomitoj na smjer polja omogućeno je transverzalnim rotatorom.

Na slici 4.4 prikazane su detekcijske zavojnice za mjerenje longitudinalnog (sl.4.4a) i transverzalnog (sl.4.4b) momenta. Konfiguracija detekcijskih zavojnica je takva da tvori gradiometar drugog reda. U longitudinalnom slučaju to su četiri kružne koaksijalne petlje jednakih polumjera koje leže u ravnini okomitoj na magnetsko polje te imaju suprotne polaritete, dvije središnje petlje namotane su u suprotnom smjeru od dviju vanjskih (slika 4.4a). Ovakva konfiguracija omogućava eliminaciju vremenski varirajućih homogenih i linearno gradijentnih magnetskih polja.

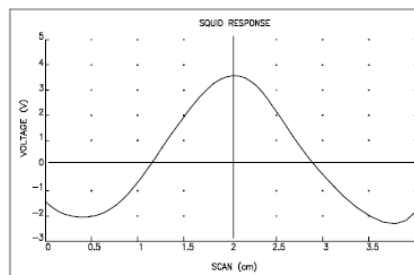
Da bi se moglo mjeriti transverzalnu komponentu, zavojnice moraju biti postavljene okomito na transverzalni moment, stoga se koristi konfiguracija prikazana na slici (slika 4.4b). Tri para simetričnih takozvanih sedlastih zavojnica, namotane su tako da detektiraju samo transverzalno

polje. Kao i kod longitudinalnih detekcijskih zavojnica, vanjske zavojnice namotane su u suprotnom smjeru od središnjih, a površina središnje zavojnice dvostruko je veća od vanjskih. Time je, po istom principu kao i kod zavojnica za mjerenja longitudinalne komponente, omogućena eliminacija vremenski varirajućih homogenih polja i polja s linearnim gradijentom.

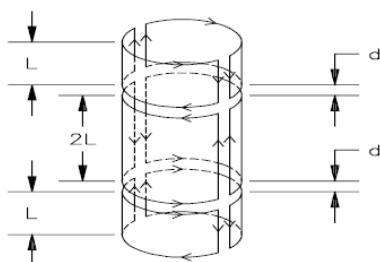
(a) Longitudinal Pickup Coils



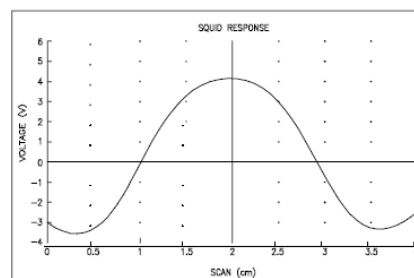
LONGITUDINAL SQUID RESPONSE



(b) Transverse Pick Up Coils



TRANSVERSE SQUID RESPONSE

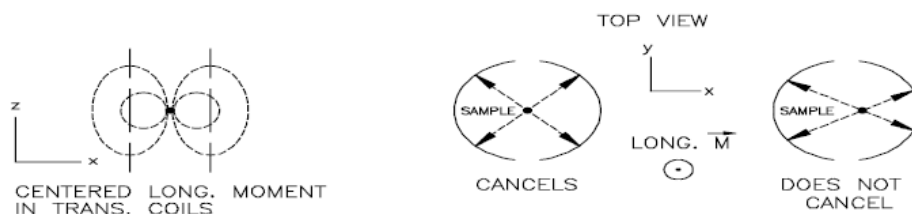


Slika 4.4: Detekcijske zavojnice za mjerenje longitudinalnog i transverznog magnetskog momenta. Preuzeto iz [91].

Kod mjerenja transverznog momenta jako je važno radijalno centrirati uzorak, kako bi se eliminirao doprinos longitudinalne komponente magnetizacije koja je obično puno veća od transverzne (magnetsko polje je duž longitudinalnog smjera). Na slici 4.5 lijevo prikazane su silnice magnetskog polja longitudinalnog dipolnog momenta idealno radijalno centriranog. U ovom slučaju doprinos longitudinalnog momenta se poništava zbog simetrične konfiguracije parova nasuprotnih zavojnica, međutim, kada se uzorak ne nalazi u centru, doprinosi se ne poništavaju, te uz transverzalnu komponentu magnetizacije imamo i doprinos longitudinalne komponente.

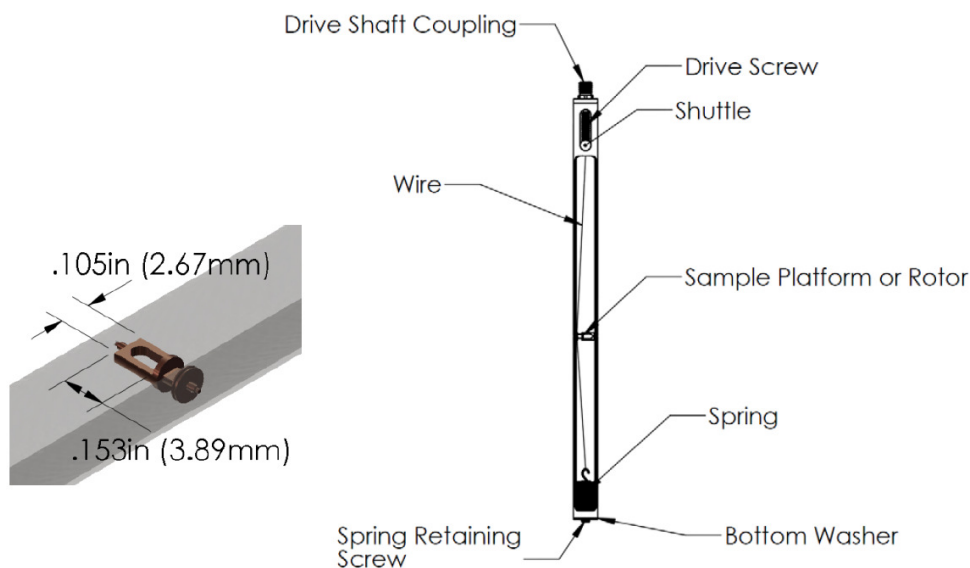
Horizontalni rotator

MPMS 3 SQUID magnetometar sadrži opciju horizontalni rotator (HR), koja omogućava mjerenje kutne ovisnosti magnetskog momenta u anizotropnim uzorcima. Nosač uzorka (slika 4.6)



Slika 4.5: Radijalno centriranje uzorka za mjerenje transverznog magnetskog momenta. Preuzeto iz [91].

pruža mogućnost rotacije uzorka oko osi okomite na smjer magnetskog polja, odnosno mjerenje longitudinalne komponente magnetizacije duž različitih smjerova u kristalu. Uzorci se stavljaju na postolje za uzorak (slika 4.6 lijevo) koje omogućava okretanje uzorka za 370° s minimalnim korakom od 0.1° .

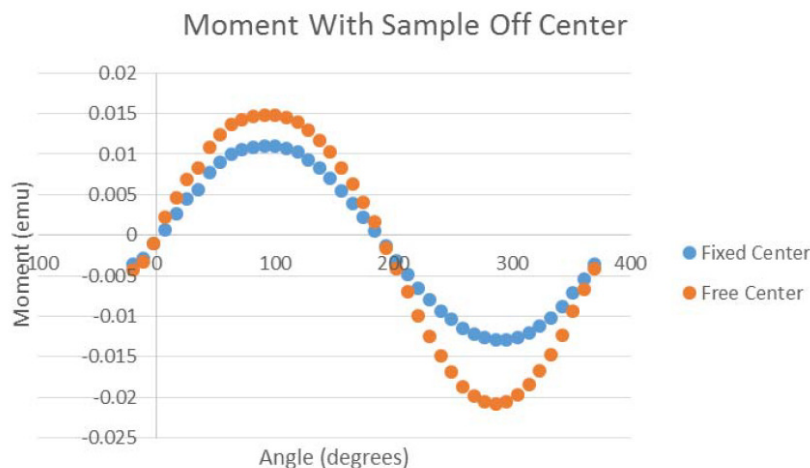


Slika 4.6: Nosač uzorka za horizontalni rotator MPMS 3 magnetometra. Preuzeto iz [92].

Primjer mjerenja kutne ovisnosti magnetizacije komadića feromagneta prikazan je na slici 4.7. U slučaju da uzorak nije moguće staviti na os rotacije, centar uzorka će se pomicati prilikom rotacije i uzrokovati greške u prilagodbi i dobivanju magnetskog momenta. Zbog toga je važno u prilagodbi odgovarajuće funkcije na ovisnost izlaznog napona V_{SQUID} o položaju uzorka ostaviti centar uzorka kao slobodan parametar.

Mjerenja u jako malim poljima - ULF opcija

Za istraživanje magnetskih svojstava ponekad je važno mjeriti magnetizaciju u magnetskom polju nula ili u jako malim poljima. U tim slučajevima, koristi se opcija Ultra Low Field (ULF)

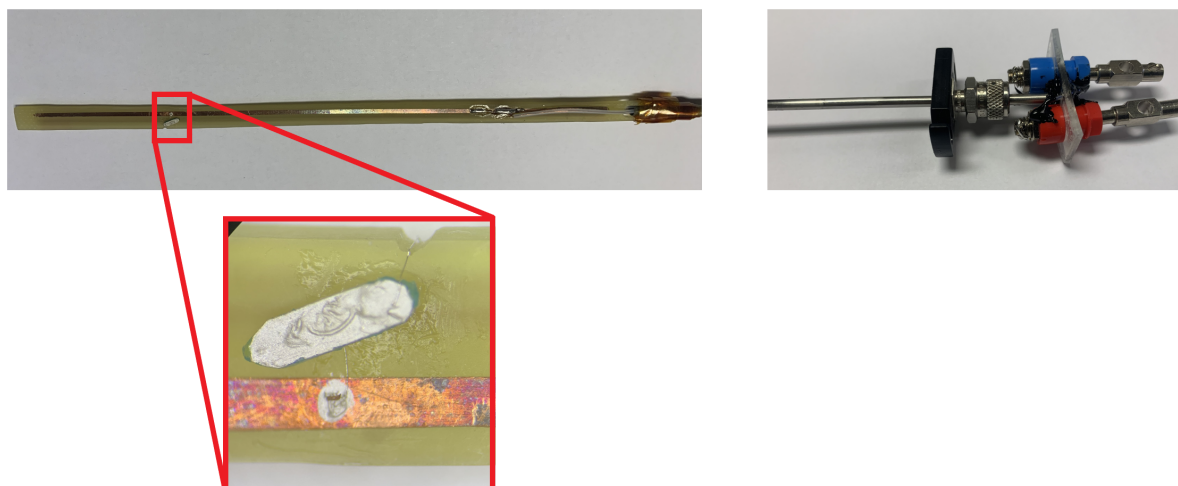


Slika 4.7: Mjerenje kutne ovisnosti magnetskog momenta anizotropnog uzorka koristeći horizontalni rotator MPMS 3 magnetometra. Plavi i žuti kružići označavaju dva različita načina dobivanja magnetskog momenta prilagodbom odgovarajuće funkcije na ovisnost izlaznog napona V_{SQUID} o položaju uzorka. Plavi kružići označavaju prilagodbu funkcije gdje je centar uzorka fiksiran, a žuti kružići prilagodbu gdje je centar uzorka slobodan parametar. Preuzeto iz [92].

MPMS 3 magnetometra, koja omogućava poništavanje rezidualnog magnetskog toka u supravodljivom magnetu i precizno namještanje magnetskog polja do ± 5 Oe (preciznost od $\pm(0.02$ Oe + 0.5% primijenjenog polja)). Poništavanje magnetskog polja postiže se puštanjem odgovarajuće struje kroz takozvane kompenzacijske klasične zavojnice namotane oko prostora uzorka. ULF opcija može postići nominalno magnetsko polje nula unutar intervala ± 0.05 Oe na području ± 10 mm oko centra supravodljivog magneta.[93]

4.2 Magneto-električna mjerenja

Za mjerenje magneto-električnog učinka, te polarizacije izrađen je poseban nosač za uzorak (slika 4.8) s provedenim vodičima do uzorka smještenog u MPMS 5 SQUID magnetometru. Nosač omogućava mjerenja na temperaturama od 2 K do sobne temperature. Spajanjem uzorka s postavljenim električnim kontaktima na izvor visokog napona moguće je proizvesti električno polje na uzorku reda veličine 10 kV/cm. Nanošenjem srebrne paste na nasuprotne površine uzorka napravljene su elektrode koje su zatim spojene tankom žicom za bakrene trake na nosaču uzorka (slika 4.8).



Slika 4.8: Nosač za mjerenje polarizacije i magnetoelektričnog učinka s montiranim uzorkom. Na uvećanoj slici vidi se uzorak GuaCuF premazan srebrnom pastom i spojen žičicama za bakrene trake.

4.2.1 Polarizacija

Postoje razni načini mjerenja polarizacije, jedan od kojih je mjerenje piroelektrične struje prilikom promjene temperature. Kao što smo već spomenuli u teorijskom uvodu (poglavlje 2.2), promjena polarizacije uslijed promjene temperature definirana je veličinom koja se naziva piroelektrični koeficijent. Promjenom temperature mijenja se spontana polarizacija, a time i količina naboja na površini uzorka:

$$dq = S \frac{dP}{dT} dT, \quad (4.1)$$

gdje je dq promjena naboja na površini (S) uzorka, $\frac{dP}{dT}$ promjena polarizacije s promjenom temperature. Mjerenjem tako inducirane piroelektrične struje $\left(I = \frac{dq}{dt}\right)$ tijekom hlađenja, može se dobiti vrijednost spontane polarizacije:

$$P_S(T) = \frac{1}{S} \int_0^{t(T)} Idt, \quad (4.2)$$

gdje je P_S spontana polarizacija, a S površina elektroda na uzorku.

Za mjerenje polarizacije, elektrode se stavljaju na nasuprotne površine okomite na smjer polarne osi. Spajanjem preciznog elektrometra (Keithley 6517B) mogu se mjeriti vrlo male struje. Mjerenje se radi na način da se konstantnom brzinom hladi/grije uzorak i zapisuje vrijednost piroelektrične struje u ovisnosti o vremenu odnosno temperaturi. Integracijom struje po vremenu te dijeljenjem s površinom elektroda dobije se vrijednost spontane polarizacije uzorka

na određenoj temperaturi postignutoj u danom trenutku. Kako nas zanima vrijednost spontane polarizacije, mjerenje se radi u električnom polju nula. Često se kod mjerenja piroelektrične struje radi polarizacija uzorka (engl. *poling*), odnosno električno polje primjenjuje se na temperaturama iznad feroelektričnog faznog prijelaza te se uzorak hladi u električnom polju. Nakon hlađenja, električno polje se isključi i uzorak se kratko spoji kako bi se riješili naboja koji su se nakupili na površinama prilikom hlađenja u električnom polju. Konačno se piroelektrična struja mjeri u grijanju, obično brzinama 1-5 K/min. Na ovaj način postiže se usmjeravanje feroelektričnih domena i neovisnost o početnoj domenskoj strukturi.

4.2.2 Magnetoelektrični učinak

Magnetoelektrični učinak mjereno je na dva načina, primjenom električnog polja pri mjerenju magnetizacije i primjenom magnetskog polja prilikom mjerenja polarizacije (piroelektrične struje). U oba načina korišten je MPMS 5 magnetometar za mijenjanje temperature, primjenu magnetskog polja i mjerenje magnetizacije. Povezivanjem MPMS 5 magnetometra s izvorom visokog napona, odnosno s elektrometrom omogućena je kontrola električnog polja i mjerenje piroelektrične struje. Kod primjene električnog polja potrebno je provjeriti teče li struja kroz uzorak, kako se uočena promjena magnetizacije ne bi pripisala zagrijavanju uzorka. Iako kod izolatora ne bi trebala teći struja, često postoji neka struja curenja (engl. *leakage current*).

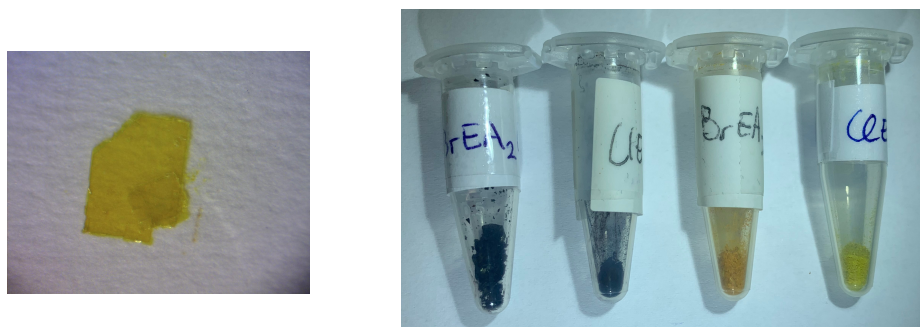
4.3 Mjereni uzorci

4.3.1 2D hibridni perovskiti

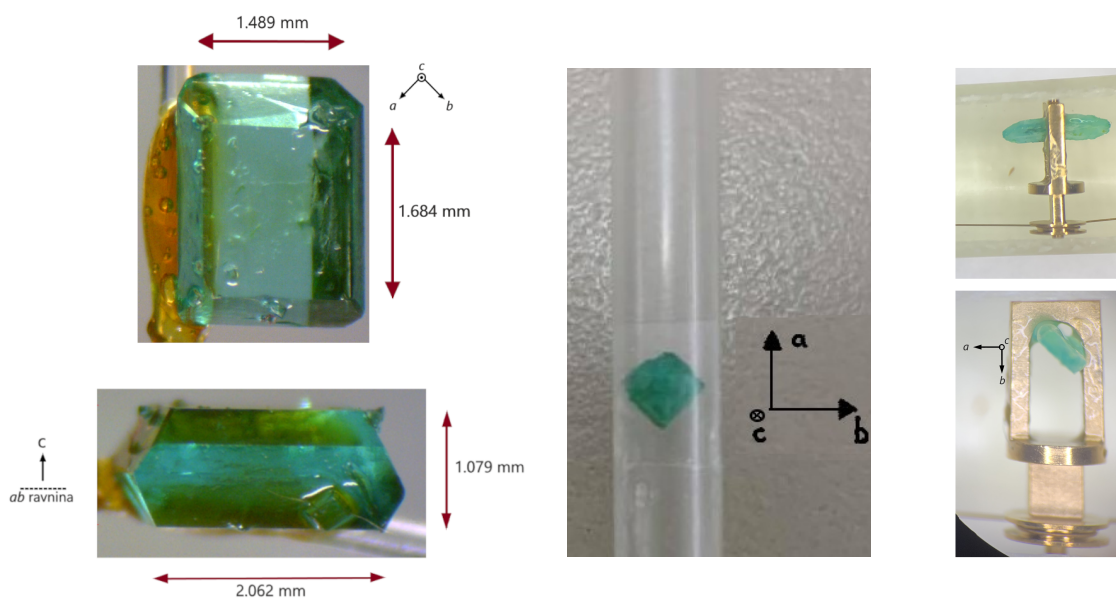
Monokristali 2D hibridnih metalo-organskih perovskita dobiveni sintezom bili su premali za mjerenje magnetizacije, pa su mjerenja rađena na usitnjenom prahu. Jedini spoj s dovoljno velikim monokristalima bio je EA_2CuCl_4 (dimenzija $2.02 \text{ mm} \times 2.81 \text{ mm} \times 0.05 \text{ mm}$). Na slici 4.9 prikazan je niz derivata EA_2CuCl_4 .

4.3.2 3D hibridni perovskit $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$

Magnetska mjerenja na $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ rađena su na prahu ($m = 39.61 \text{ mg}$) i na monokristalima. Korišteno je više monokristala čije mase su varirale od 5.1 do 11.6 mg. Na slici 4.10 prikazana su tri različita monokristala.



Slika 4.9: Monokristal EA_2CuCl_4 (lijevo) i niz njegovih derivata (desno), redom: $BrEA_2CuBr_4$, $ClEA_2CuBr_4$, $BrEA_2CuCl_4$, $ClEA_2CuCl_4$.



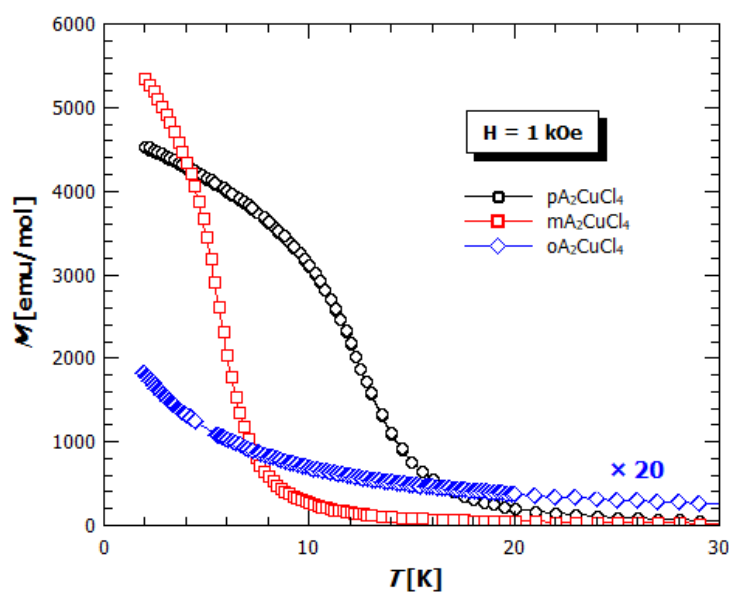
Slika 4.10: Tri različita monokristala $[C(NH_2)_3][Cu(HCOO)_3]$ korištena u mjerenjima. U sredini je prikazan kristal pripremljen za mjerenje magnetizacije duž a smjera. Desno: monokristal na rotatoru, namješten tako da mjeri ovisnost magnetizaciju o kutu u ac ravnini.

Poglavlje 5

2D hibridni perovskiti - rezultati i rasprava

5.1 Anisidinijevi tetraklorokuprati(II)

Mjerenja magnetizacije *para*, *meta* i *ortho*- anisidinijevih tetraklorokuprata(II) (pA_2CuCl_4 , mA_2CuCl_4 i oA_2CuCl_4) rađeno je samo na prahu iz razloga što nije bilo moguće sintetizirati dovoljno velike monokristale. Temperaturne ovisnosti magnetizacije mjerene u magnetskom polju od 1 kOe za uzorke *para*, *meta* i *ortho*-anisidinijevih tetraklorokuprata prikazane su na slici 5.1. Sa slike se može primijetiti vrlo različito magnetsko ponašanje.



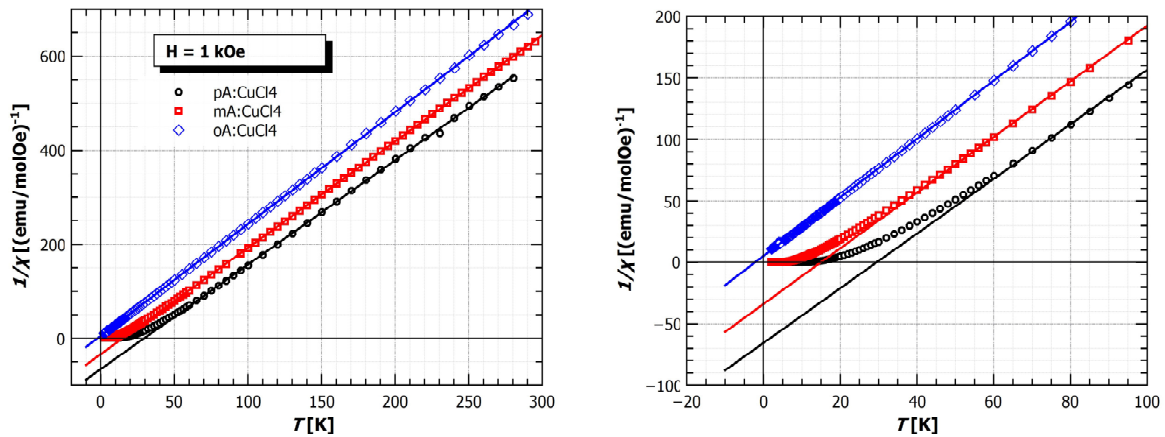
Slika 5.1: Temperaturna ovisnost magnetizacije *para*, *meta* i *ortho* anisidinijevog tetraklorokuprata u magnetskom polju 1 kOe. Magnetizacija oA_2CuCl_4 pomnožena je s faktorom 20.

Kod pA_2CuCl_4 i mA_2CuCl_4 može se primijetiti postojanje magnetskog faznog prijelaza (nagli porast magnetizacije na temperaturi prijelaza), sustav prelazi iz paramagnetskog stanja u magnetski uređeno stanje. Iz oblika krivulje magnetizacije, te vrijednostima magnetizacije na najnižim mjerenim temperaturama, možemo pretpostaviti da se radi o feromagnetskom uređenju. Kod oA_2CuCl_4 nije uočen magnetski prijelaz, oblik i vrijednosti magnetizacije ukazuju na paramagnetsku ovisnost magnetizacije (na slici je magnetizacija oA_2CuCl_4 pomnožena s faktorom 20, kako bi se bolje vidjela temperaturna ovisnost). Kako su temperature faznih prijelaza male, možemo prilagodbom Curie-Weiss zakona na visoko-temperaturnom dijelu dobiti vrijednosti g -faktora i Weissov parametar (θ). Prilagodba Curie-Weissovog zakona rađena je na temperaturnoj ovisnosti recipročne susceptibilnosti (slika 5.2), a rezultati su dani u tablici 5.1. Dobivene vrijednosti g -faktora odgovaraju vrijednostima g -faktora za Cu^{2+} ion koje se mogu pronaći u literaturi [36]. g -faktor ovisi o lokalnom okruženju atoma, pa nije neobično da se vrijednosti razlikuju za pA_2CuCl_4 , mA_2CuCl_4 i oA_2CuCl_4 . Što se tiče Weissovog parametra, dobivene vrijednosti potvrđuju gornje zaključke o magnetskim međudjelovanjima. Kod pA_2CuCl_4 imamo najjača međudjelovanja, što se vidi u najvećoj vrijednosti θ , te rezultira višom temperaturom prijelaza (magnetska međudjelovanja mogu nadvladati termičku energiju na višim temperaturama). Pozitivan predznak Weissovih parametara znači da se radi o feromagnetskim međudjelovanjima. Kod mA_2CuCl_4 imamo nešto manji pozitivni Weissov parametar, feromagnetska međudjelovanja su slabija te se fazni prijelaz nalazi na nižoj temperaturi. Za oA_2CuCl_4 Weissov parametar dovoljno je mali da bi se moglo zaključiti da je sustav paramagnetski, a da se mogući prijelaz u magnetski uređeno stanje događa na jako niskim temperaturama, budući da se ne vidi odstupanje prilagodbe Curie-Weissovog zakona od podataka.

Tablica 5.1: Rezultati prilagodbe Curie-Weiss zakona na temperaturnu ovisnost recipročne susceptibilnosti. θ označava Weissov parametar, a χ_D dijamagnetski doprinos.

spoj	θ	g -faktor	χ_D
pA_2CuCl_4	28.7(1) K	2.19(1)	$-0.670(1) \cdot 10^{-3}$ emu/molOe
mA_2CuCl_4	15.0(1) K	2.17(1)	$-0.362(1) \cdot 10^{-3}$ emu/molOe
oA_2CuCl_4	- 2.1(1) K	2.12(1)	$-0.298(1) \cdot 10^{-3}$ emu/molOe

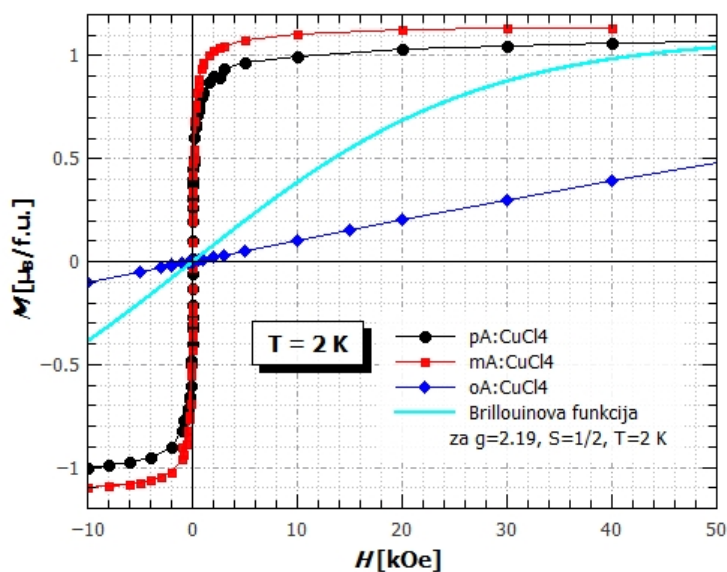
Pogledajmo sada ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju za pA_2CuCl_4 , mA_2CuCl_4 i oA_2CuCl_4 (slika 5.3). Magnetizacija pA_2CuCl_4 i mA_2CuCl_4 ima tipičan oblik meke feromagnetske his-



Slika 5.2: Lijevo: temperaturna ovisnost recipročne susceptibilnosti za pA_2CuCl_4 , mA_2CuCl_4 i oA_2CuCl_4 . Pune linije crne, crvene i plave boje prikazuju prilagodbu Curie-Weiss-ovog zakona na recipročnu susceptibilnost. Desno: uvećana temperaturna ovisnost recipročne susceptibilnosti za pA_2CuCl_4 , mA_2CuCl_4 i oA_2CuCl_4 .

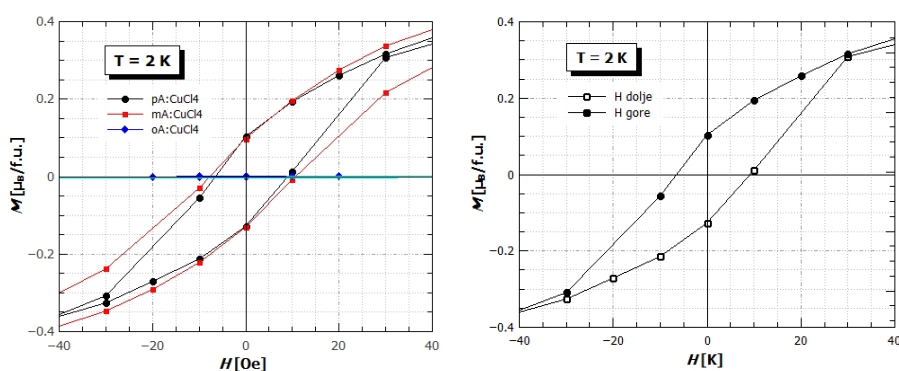
tereze, magnetizacija naglo raste na malim poljima i brzo postiže saturacijsku vrijednost. Za jedan ion bakra Cu^{2+} ($S = 1/2$) po formulskoj jedinki saturacijska magnetizacija trebala bi iznositi oko $1 \mu_B$ ($M_s = gS\mu_B$), što se slaže s našim rezultatima ako uzmemo u obzir da je g-faktor nešto veći od 2. Na slici 5.3, radi bolje usporedbe, prikazana je i ovisnost magnetizacije idealnog paramagneta dana s $M(H) = gSB(x)$ gdje je $B(x)$ Brillouinova funkcija, a $x = gS \frac{\mu_B H}{k_B T}$ (spin 1/2, g-faktor 2.19 i temperatura 2 K). Jasno se vidi razlika između paramagnetskog i feromagnetskog ponašanja pA_2CuCl_4 i mA_2CuCl_4 . Što se tiče ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju za oA_2CuCl_4 ona bi se, na temelju zaključaka donesenih iz $\chi(T)$ ovisnosti, trebala poklapati s ovisnosti magnetizacije idealnog paramagneta. Međutim, ovisnost magnetizacije oA_2CuCl_4 je linearna, što bi moglo upućivati na prisustvo antiferomagnetskih međudjelovanja. Razlog ovakvog ponašanja može biti postojanje antiferomagnetskog faznog prijelaza na temperaturi manjoj od 2 K, koji nismo mogli primijetiti u temperaturnoj ovisnosti magnetizacije zbog nemogućnosti mjerenja na temperaturama manjim od 2 K.

Iz uvećane ovisnosti magnetizacije oko magnetskog polja nula (slika 5.4 lijevo), mogli bismo pogrešno zaključiti da kod pA_2CuCl_4 i mA_2CuCl_4 postoji histereza s koercitivnim poljem od oko 10 Oe, međutim ako razdvojimo ovisnosti mjerene pri mijenjanju magnetskog polja od +50 kOe do -50 kOe (prazni kružići na slici 5.4 desno), te pri mijenjanju magnetskog polja od -50 kOe do +50 kOe (puni kružići), vidimo da magnetizacija poprima vrijednost nula za magnetsko polje +10 Oe kada mjerimo magnetizaciju od +50 do -50 kOe, što je suprotno od definicije koercitivnog polja, kao magnetskog polja suprotnog predznaka od magnetizacije, potrebnog da



Slika 5.3: Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju na temperaturi od 2 K za *para* (crni kružići), *meta* (crveni kvadratići) i *orto* (plavi rombovi) anisidinijev tetraklorokuprat. Tirkiznom punom linijom prikazana je Brillouinova funkcija za temperaturu 2 K, g-faktor 2.19, i spin 1/2.

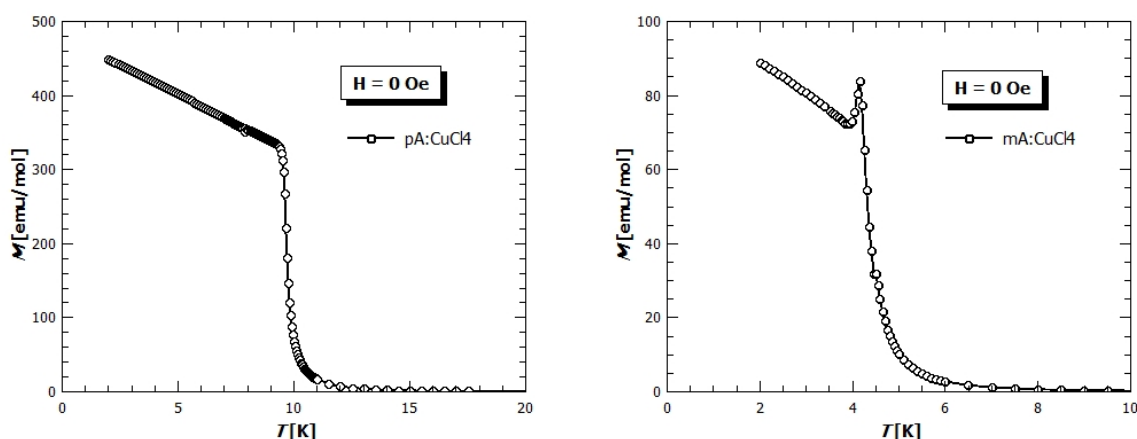
bi se poništila remanentna magnetizacija (više u poglavlju 2.1.2). Ovakvo ponašanje primjećuje se i inače kod mjerenja jako mekih feromagneta na SQUID magnetometru. Remanentno magnetsko polje supravodljivog magneta veće je od koercitivnog polja uzorka, što znači da će u slučaju kada imamo negativno remanentno polje ukupno polje biti nula na malim pozitivnim vrijednostima primjenjenog magnetskog polja. U našem slučaju magnetizacija je nula u magnetskom polju +10 Oe, što znači da je remanentno polje supravodljivog magneta nešto veće od 10 Oe.



Slika 5.4: Lijevo: uvećana ovisnost magnetizacije o magnetskom polju na temperaturi od 2 K za *para* (crni kružići), *meta* (crveni kvadratići) i *orto* (plavi rombovi) anisidinski tetraklorokuprat. Desno: $M(H)$ za pA_2CuCl_4 s naznačenim smjerom mjerenja. Praznim kružićima označene su vrijednosti magnetizacije mjerene pri mijenjanju magnetskog polja od +50 kOe do -50 kOe, a punim kružićima pri mijenjanju magnetskog polja od -50 kOe do +50 kOe.

Da bi se što točnije odredila temperatura magnetskog faznog prijelaza, potrebno je promatrati

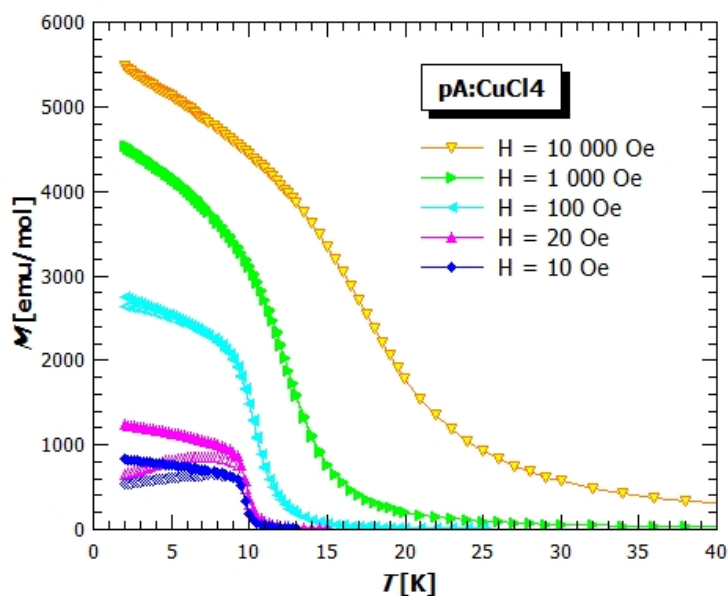
temperaturnu ovisnost magnetizacije u malim poljima. Na slici 5.5 prikazane su temperaturne ovisnosti magnetizacije pA_2CuCl_4 (lijevo) i mA_2CuCl_4 (desno) u magnetskom polju nula. Mjerenja su napravljena odmah nakon što je supravodljivi magnet ohlađen, odnosno prije paljenja magnetskih polja, čime je omogućeno mjerenje magnetizacije u polju nula, odnosno u Zemljinom magnetskom polju (nema remanentnog magnetskog polja supravodljivog magneta). Za temperature faznih prijelaza uzete su vrijednosti temperatura u točki infleksije magnetizacije. Kod pA_2CuCl_4 Curiejeva temperatura, odnosno temperatura magnetskog faznog prijelaza iznosi $T_C = 9.6$ K, dok kod mA_2CuCl_4 ona iznosi $T_C = 4.2$ K.



Slika 5.5: Temperaturna ovisnost spontane magnetizacije pA_2CuCl_4 (lijevo) i mA_2CuCl_4 (desno).

Para-anisidinijev tetraklorokuprat(II) Temperaturne ovisnosti magnetizacije pA_2CuCl_4 u različitim magnetskim poljima prikazane su na slici 5.6. U većim magnetskim poljima magnetizacija se počinje ranije povećavati, te dostiže veće vrijednosti na nižim temperaturama. Smanjivanjem magnetskog polja uzorak je sve teže magnetizirati te se javlja ireverzibilnost magnetizacije, odnosno dolazi do razdvajanja ZFC (prazni simboli) i FC (puni simboli) krivulje.

Na slici 5.7 prikazane su ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju mjerene na različitim temperaturama. Možemo primijetiti da se povećanjem temperature odgovor magnetizacije na magnetsko polje smanjuje, te ovisnost postaje sve sličnija paramagnetskoj. Uz mjerene magnetizacije nacrtane su i magnetizacije za idealni paramagnet opisane Brillouinovim funkcijama za temperature 2 K (crna iscrtkana linija), 15 K (zelena iscrtkana linija) i 50 K (roza iscrtkana linija), g-faktor 2.19 i spin 1/2. Vidimo da se ovisnost magnetizacije na 15 K još uvijek jako razlikuje od paramagnetske ovisnosti (zeleni rombovi prikazuju mjerenu magnetizaciju, a zelena iscrtkana linija ovisnost magnetizacije idealnog paramagneta). Na 50 K ovisnost magnetizacije

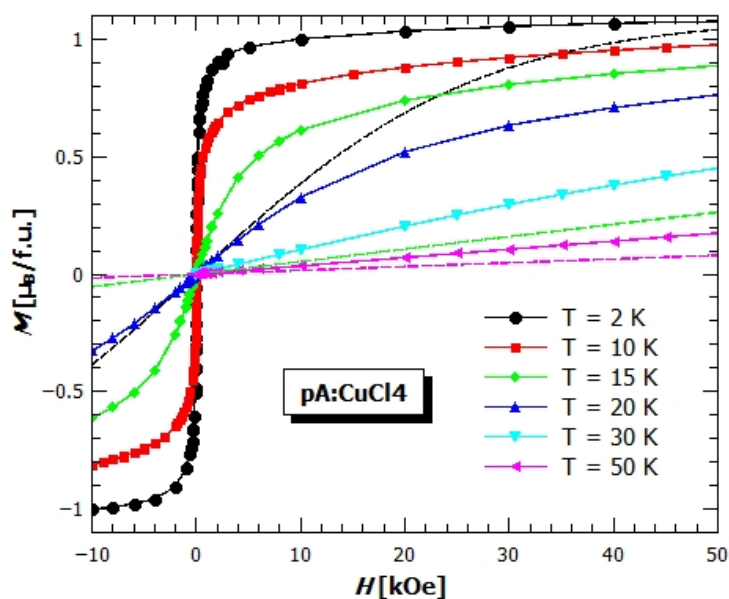


Slika 5.6: Temperaturna ovisnost magnetizacije pA_2CuCl_4 u različitim magnetskim poljima. Praznim simbolima označene su ZFC krivulje, a punim FC krivulje.

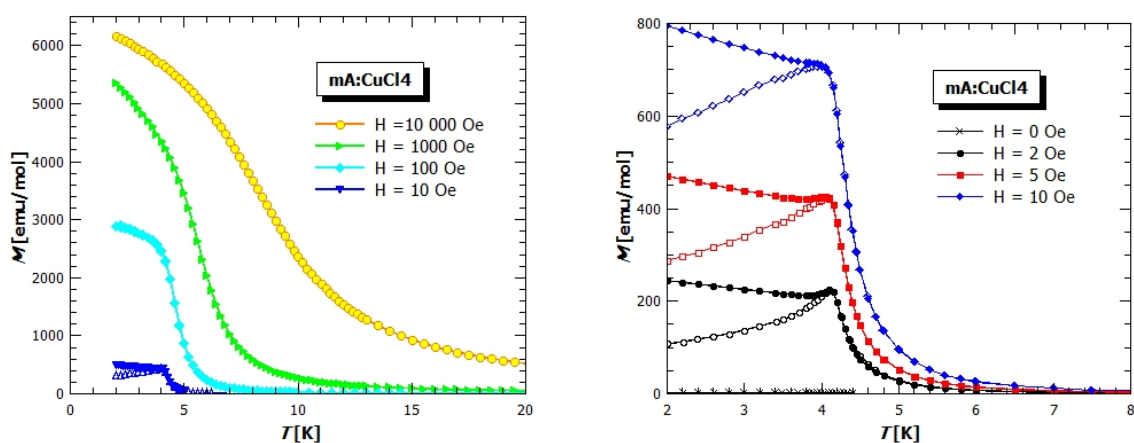
postaje linearna, međutim, još uvijek je nešto veća od paramagnetske. Razlog možemo pronaći u kristalnoj strukturi materijala. U poglavlju 3.1.1 vidjeli smo da pA_2CuCl_4 ima slojevitost strukturu s klorokupratnim slojevima $[CuCl_4]^{2-}$ međusobno odvojenim s dva sloja anisidinskih kationa. Ovakva struktura upućuje na veliku razliku jakosti međudjelovanja bakrovih iona unutar sloja i između slojeva $[CuCl_4]^{2-}$. Međudjelovanje slojeva vrlo je slabo zbog čega se sustav dugodosežno uredi tek na niskim temperaturama. Međutim, na temperaturama iznad T_C međudjelovanja unutar slojeva su još uvijek značajna, te ne možemo reći da je sustav paramagnetski, a veća magnetizacija u skladu je s feromagnetskim međudjelovanjima u anorganskim ravninama.

Meta-anisidinijev tetraklorokuprat(II) Kao što smo vidjeli iz temperaturne ovisnosti spontane magnetizacije, mA_2CuCl_4 ima nešto drugačiju temperaturnu ovisnost od one tipičnog feromagneta. Postojanje oštrog maksimuma u temperaturnoj ovisnosti magnetizacije obično ukazuje na postojanje aniferomagnetskih faznih prijelaza, međutim kako je iznos magnetizacije znatno veći nego kod antiferomagneta i magnetizacija ubrzo nakon maksimuma nastavlja rasti, možemo zaključiti da ne dolazi do antiferomagnetskog uređenja, već do natjecanja različitih međudjelovanja oko temperature prijelaza.

Temperaturne ovisnosti magnetizacije u raznim magnetskim poljima prikazane su na slici 5.8.



Slika 5.7: Ovisnost magnetizacije pA_2CuCl_4 o magnetskom polju mjerene na različitim temperaturama. Izcrtanim linijama prikazane su ovisnosti magnetizacije idealnog paramagneta za temperature 2 K (crna), 15 K (zeleno) i 50 K (roza), te $g=2.19$ i $S=1/2$.

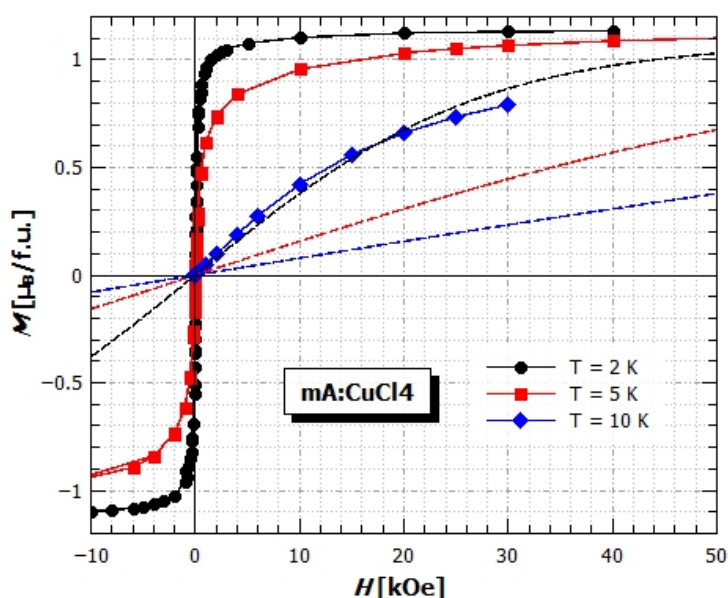


Slika 5.8: Temperaturna ovisnost magnetizacije mA_2CuCl_4 u različitim magnetskim poljima.

Vidimo da se ireverzibilnost javlja na 10 Oe i niže. Na desnoj strani prikazana je magnetizacija u malim poljima. Ako usporedimo oblik ovisnosti sa spontanom magnetizacijom (slika 5.5 desno), možemo primijetiti da još uvijek postoji maksimum na temperaturi prijelaza, međutim, povećavanjem polja, on se smanjuje. Razdvajanje ZFC (prazni simboli) i FC (puni simboli) krivulja sličnije je razdvajanju koje se pojavljuje kod spinskih stakala, nego kod feromagneta. Zbog natjecanja različitih međudjelovanja kod spinskih stakala, imamo takozvane "zamrznute" smjerove nasumično orijentiranih magnetskih dipolnih momenata, koje magnetsko polje ne uspije usmjeriti duž polja u slučaju ZFC krivulje, međutim hlađenje u magnetskom polju donekle uspije, no ne u tolikoj mjeri kao što bi kod feromagneta. Iz strukturne analize utvrđeno je da

postoji nered u strukturi, odnosno nered u slaganju slojeva (engl. *stacking faults*). Susjedni slojevi nasumično su pomaknuti jedan u odnosu na drugog s tim da udaljenost između slojeva ostaje ista. Male promjene položaja anisidinskog kationa u odnosu na anorganski sloj mogu utjecati na međudjelovanje i time stvoriti nasumičnost potrebnu za primijećeno ponašanje.

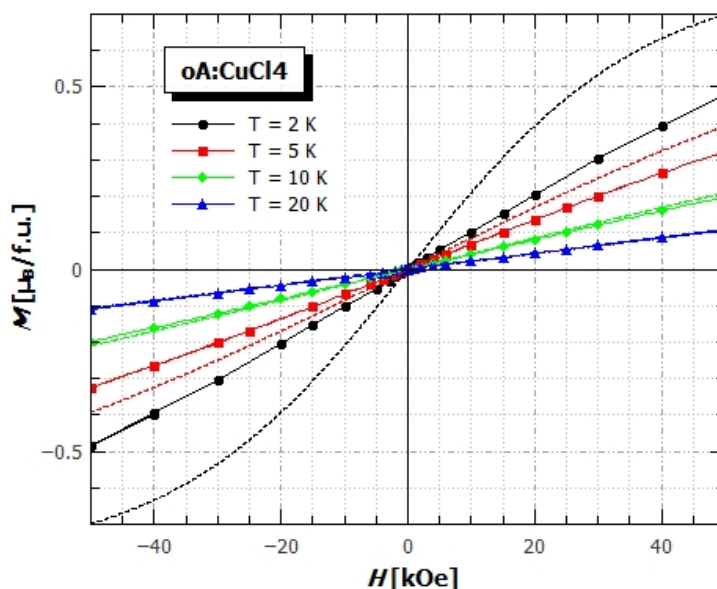
Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju prikazana je na slici 5.9. Uz mjerene podatke prikazane su i ovisnosti magnetizacije za idealni paramagnet na temperaturama 2 K (crna iscrtkana linija), 5 K (crvena iscrtkana linija) i 10 K (plava iscrtkana linija). Kao i kod pA_2CuCl_4 , i ovdje imamo slojevitost strukturu s vrlo slabim međudjelovanjima $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ slojeva, pa su na temperaturama iznad faznog prijelaza međudjelovanja unutar ravnina još uvijek značajna, te se ovisnost magnetizacije o magnetskom polju ne može opisati Brillouinovom funkcijom.



Slika 5.9: Ovisnost magnetizacije mA_2CuCl_4 o magnetskom polju mjerene na različitim temperaturama. Iscrtkanim linijama prikazane su ovisnosti magnetizacije idealnog paramagneta za temperature 2 K (crna), 5 K (crvena) i 10 K (plava), te $g=2.17$ i $S=1/2$.

Ortho-anisidinijev tetraklorokuprat(II) Temperaturna ovisnost magnetizacije oA_2CuCl_4 u magnetskom polju 1000 Oe (slika 5.1 i 5.2) ne ukazuje na prisutnost magnetskog faznog prijelaza u mjerenom temperaturnom rasponu i može se dobro opisati s Curiejevom krivuljom paramagnetske susceptibilnosti. Međutim, linearna ovisnost magnetizacije o magnetskom polju na temperaturi od 2 K ne slaže se sa zaključkom da se radi o paramagnetskom materijalu. Na slici 5.10 prikazane su ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju na različitim temperaturama. Uz mjerene podatke prikazane su i ovisnosti magnetizacije za idealni paramagnet na temperaturama 2, 5, 10 i 20 K isprekidanim linijama crne, crvene, zelene i plave boje. Sa slike vidimo da

na temperaturi od 2 K imamo veliko odstupanje od idealnog paramagneta, međutim, već je na 5 K ono manje, a na 10 i 20 K mjereni podaci i ovisnost magnetizacije idealnog paramagneta se poklapaju. Ovakvo ponašanje sugerira da u sustavu postoje dominantna ali slaba antiferomagnetska međudjelovanja koja bi eventualno mogla urediti sustav na temperaturama manjim od 2 K. Antiferomagnetska međudjelovanja na 2 i 5 K još su dovoljno jaka da se primjete u $M(H)$ (slično ponašanje moglo se vidjeti i kod pA_2CuCl_4 i mA_2CuCl_4 , slike 5.7 i 5.9).



Slika 5.10: Ovisnost magnetizacije oA_2CuCl_4 o magnetskom polju mjerene na različitim temperaturama. Iscrtkanim linijama prikazane su ovisnosti magnetizacije idealnog paramagneta za temperature 2 K (crna), 5 K (crvena), 10 K (zeleni) i 20 K (plava), te $g=2.12$ i $S=1/2$.

Usporedimo li dobivena magnetska ponašanja sa strukturom istraživanih spojeva (tablica A.2), možemo vidjeti da iako je kod pA_2CuCl_4 udaljenost između bakrovih iona u susjednim slojevima veća nego kod mA_2CuCl_4 ($d_{oop}^p = 18.1 \text{ \AA}$, $d_{oop}^m = 15.7 \text{ \AA}$), udaljenost Cu-Cu unutar slojeva je manja ($d_{ip}^p = 5.1 \text{ \AA}$, $d_{ip}^m = 5.5 \text{ \AA}$), što znači da veća udaljenost slojeva ne vodi nužno na manju temperaturu faznog prijelaza. Odnosno, ostvarenju dugodosežnog uređenja više doprinose jača međudjelovanja unutar ravnine, nego udaljenost ravnina. Uz udaljenost susjednih Cu-Cu magnetskih iona, za jakost međudjelovanja unutar tetraklorokupratnih slojeva važan je i kut veze Cu-Cl-Cu. Susjedne bazne ravnine oktaedara $CuCl_6$ nagnute su u odnosu na ravninu jedinične ćelije u suprotnim smjerovima, te kut veze Cu-Cl-Cu nije 180° , već 163.82° kod pA_2CuCl_4 i 157.46° kod mA_2CuCl_4 , a veće odstupanje od 180° vodi na slabija međudjelovanja iona bakra (manji θ kod mA_2CuCl_4). Također, za manju temperaturu prijelaza odgovoran je i nered u strukturi, odnosno nered u slaganju slojeva, kod mA_2CuCl_4 . Nered utječe na rela-

tivne položaje anorganskog sloja i organskih kationa, a time i na međudjelovanje bakrovih iona između ali i unutar anorganskih ravnina, što se može vidjeti iz vrijednosti Weissovih parametara $\theta^p = 28.7$ K i $\theta^m = 15.0$ K, koje se kod 2D slojevitih metalo-organskih perovskita mogu uzeti kao mjera jakosti međudjelovanja u anorganskoj ravnini. Feromagnetska međudjelovanja unutar anorganskog sloja ($\theta > 0$) mogu se objasniti antifero-distorzijskim slaganjem izduljenih oktaedara u tetraklorokupratnom sloju (vidi poglavlje 3.1.1), što vodi na antifero-orbitalno uređenje i pojavu feromagnetskih međudjelovanja. Ovakvo uređenje često se može primijetiti kod bakrovih(II) slojevitih perovskita [70, 71, 76, 79].

Ako se kod mA_2CuCl_4 uistinu radi o spinskom staklu izazvanom strukturnim neredom, ovaj primjer otvorio bi nove teme u 2D slojevitim metalo-organskim perovskitima i potrebu za istraživanja drugim tehnikama. Zanimljivo bi bilo promatrati kako i zašto mala promjena organskog dijela (konformacija izomera) može promijeniti sustav iz spinskog stakla u feromagnet ili anti-feromagnet.

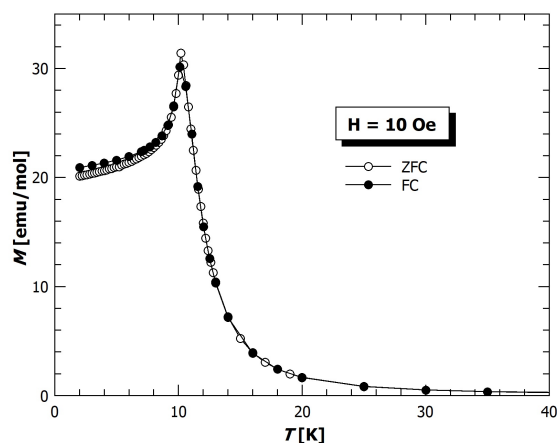
Istraživanjem niza anisidinijevih tetraklorokuprata(II) pokazali smo kako se vrlo malom promjenom izomera može postići različito slaganje u kristalu, što ima za posljedicu vrlo različito magnetsko ponašanje.

5.2 Etilamonijev tetraklorokuprat(II), EA_2CuCl_4 , i njegovi derivati

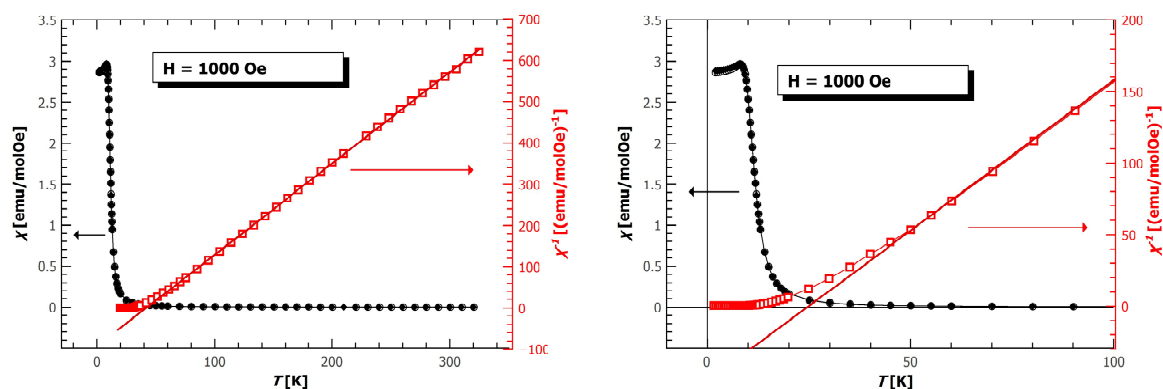
5.2.1 EA_2CuCl_4

Temperaturna ovisnost magnetizacije mjerena na prahu EA_2CuCl_4 u magnetskom polju 10 Oe, prikazana je na slici 5.11. Oblik temperaturne ovisnosti upućuje na postojanje antiferomagnetskog faznog prijelaza. Naime, oštar maksimum u $M(T)$ krivuljama (i ZFC i FC), karakterističan je za antiferomagnetske prijelaze jer se hlađenjem uzorka ispod temperature prijelaza spinovi uređuju antiparalelno i tako smanjuju ukupnu magnetizaciju. Položaj vrha uzima se za Néelovu temperaturu faznog prijelaza (T_N) iz paramagnetske u antiferomagnetsku fazu. Iz naših mjerenja dobili smo vrijednost Néelove temperature 10.2 K, što se slaže s temperaturama dobivenim u već objavljenim radovima [75, 94].

Na slici 5.12 prikazane su temperaturne ovisnosti susceptibilnost i recipročne susceptibilnosti u magnetskom polju 1000 Oe. Prilagodbom Curie-Weiss zakona na recipročnu susceptibil-

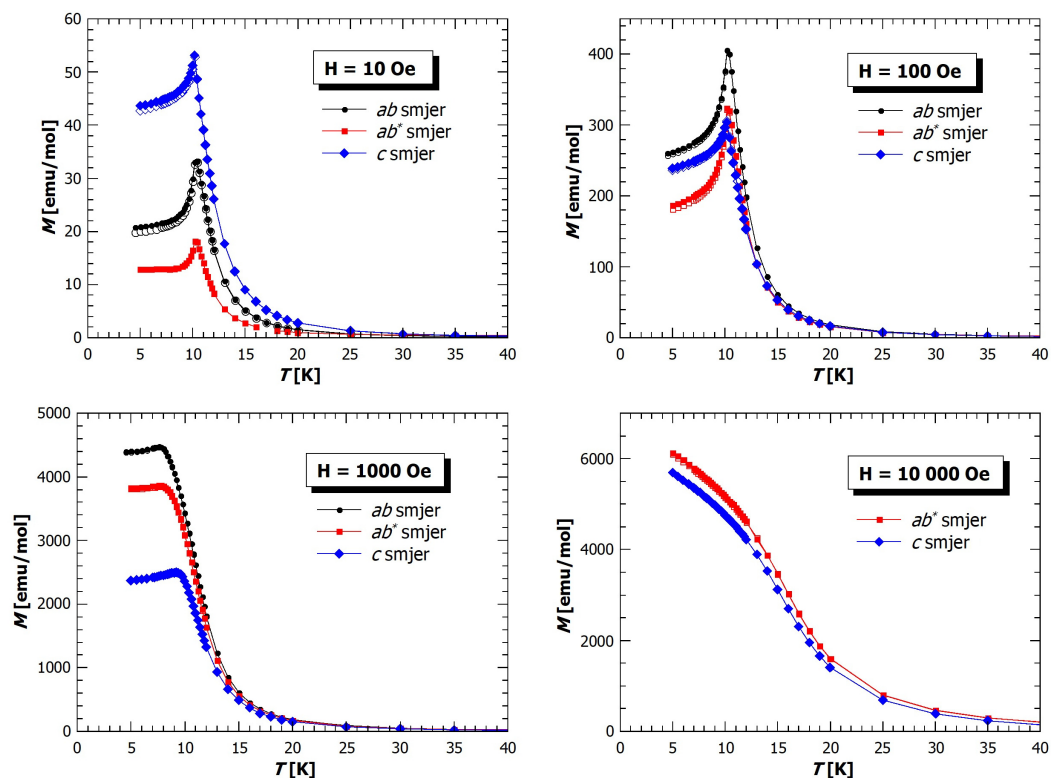


Slika 5.11: Temperaturna ovisnost magnetizacije EA₂CuCl₄ u magnetskom polju od 10 Oe. ZFC magnetizacija prikazana je praznim kružićima, a FC magnetizacija punim.



Slika 5.12: Temperaturna ovisnost susceptibilnosti (crni kružići) i recipročne susceptibilnosti (crveni kvadrati) EA₂CuCl₄ u magnetskom polju od 1kOe. Crvenom linijom prikazana je prilagodba Curie-Weiss zakona na recipročnu susceptibilnost. Desno: uvećani niske temperaturni dio.

nost u temperaturnom rasponu od 50 - 300 K, dobili smo g-faktor bakrovog Cu²⁺ iona 2.24 i Weissov parametar 25 K. Dobivena vrijednost g-faktora slaže se s očekivanom vrijednošću za g-faktor bakrovog Cu²⁺ iona u oktaedarskom okruženju [36]. Na temelju temperaturne ovisnosti magnetizacije u magnetskom polju 10 Oe zaključili smo da se radi o antiferomagnetu, pa bi očekivali da je Weissova temperatura negativna. Međutim, kod izvoda Curie-Weissovog zakona uzima se pretpostavka srednjeg polja, stoga Weissov parametar daje srednju vrijednost međudjelovanja. To znači da je dominantno međudjelovanje bakrovih Cu²⁺ iona feromagnetno, a ne da je EA₂CuCl₄ antiferomagnet. Odnosno, zbog puno manjeg međudjelovanja slojeva u 2D slojevitim metalo-organskim perovskitima, Weissov parametar obično daje dobru mjeru jakosti međudjelovanja unutar anorganskog sloja. Ovo se slaže s prijašnjim istraživanjima koja su pokazala da EA₂CuCl₄ ima karakteristike 2D Heisenbergova feromagneta na širem temperaturnom intervalu iznad temperature prijelaza T_N. [94]



Slika 5.13: Temperaturna ovisnost magnetizacije polikristalnog listića EA_2CuCl_4 . ZFC magnetizacija prikazana je praznim kružićima, a FC magnetizacija punim. Crnim kružićima prikazana je magnetizacija mjerena u ab ravnini, tzv. ab smjer. Crvenim kvadratićima magnetizacija mjerena u ab ravnini u smjeru okomitom na ab smjer, tzv. ab^* smjer. Plavim rombovima prikazana je magnetizacija mjerena u c smjeru, u smjeru okomiom na površinu listića, odnosno ab ravninu.

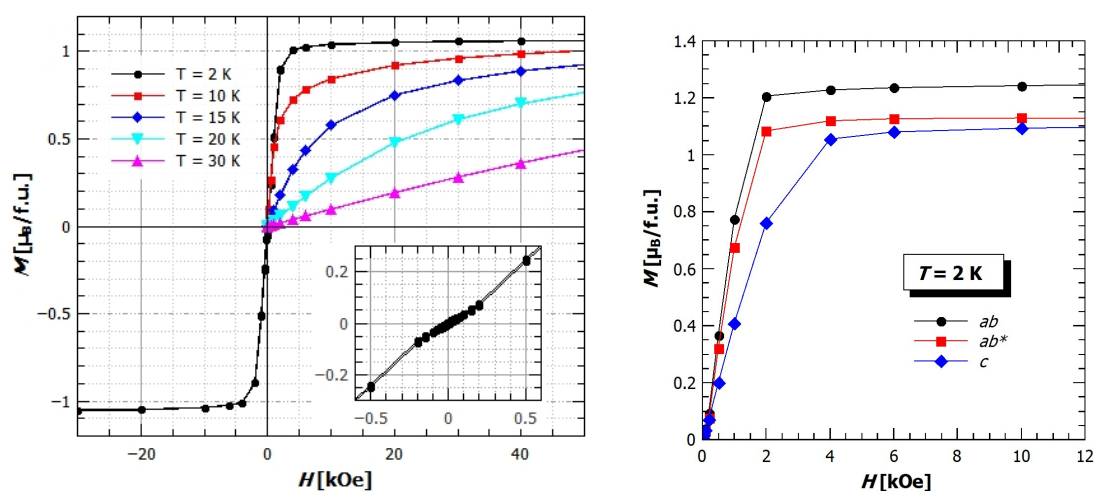
Na slici 5.13 prikazana su mjerenja magnetizacije na polikristalnom listiću EA_2CuCl_4 u različitim smjerovima i u različitim magnetskim poljima. Polikristalni listić ima dobro definiranu c os, os okomita na površinu listića, međutim, zbog srastanja više listića a i b smjer nisu dobro definirani. Mjerena je magnetizacija u c smjeru (plavi rombovi) i u dva međusobno okomita smjera u ab ravnini, nazvanim ab (crni kružići) i ab^* (crveni kvadratići) smjerom. Mjerene su ZFC (prazni simboli) i FC (puni simboli) magnetizacije, no nije uočena značajna razlika. Različite vrijednosti magnetizacije mjerene u različitim smjerovima upućuju na postojanje magnetske anizotropije. Zanimljivo je primijetiti kako se laka magnetska os mijenja s jakosti primjenjenog magnetskog polja. U polju od 10 Oe (slika 5.13 gore lijevo) laka os je u c smjeru. Povećanjem magnetskog polja, postaje sve teže magnetizirati uzorak u c smjeru, da bi u polju od 1000 Oe c smjer postala teška os (slika 5.13 dolje lijevo). Ako pogledamo kako se oblik i iznos temperaturne ovisnosti magnetizacije mijenja s magnetskim poljem, možemo vidjeti da u većim poljima antiferomagnetski maksimum nestaje, te magnetizacija na nižim temperatu-

rama poprima vrijednosti blizu saturacijske vrijednosti od 5585 emu/mol (za jedan Cu^{2+} po formulskoj jedinki - spin 1/2). Ovakvo ponašanje može se objasniti ako pogledamo kristalnu strukturu EA_2CuCl_4 . Antifero-orbitalno uređenje unutar $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ravnine upućuje na feromagnetsko međudjelovanje susjednih iona bakara unutar ravnine, dok velika udaljenost između susjednih feromagnetskih ravnina onemogućuje jako međudjelovanje ravnina. DFT računi pokazali su da je međudjelovanje unutar ravnine feromagnetsko, $J_1 = 18.9$ K, a međudjelovanje susjednih ravnina vrlo slabo antiferomagnetsko $J_2 = -0.05$ K [95]. Puno slabije međudjelovanje $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ravnina od međudjelovanja unutar ravnina omogućava da magnetsko polje uspije nadjačati AFM međudjelovanje, te preokrenuti spinove u isti smjer, odnosno u ravninu okomitu na smjer magnetskog polja, gdje zatim dolazi do postepene rotacije prema smjeru polja (spin flop). Ovakav prijelaz iz antiferomagnetskog stanja u feromagnetsko naziva se metamagnetski prijelaz [96, 97]. Ako pogledamo što se događa kod metamagnetskog prijelaza, možemo objasniti promjenu c osi iz lake u tešku os. U malim poljima, spinovi leže u ab ravnini duž a smjera [94]. Primjenom magnetskog polja u smjeru okomitom na smjer spinova (smjer c), lakše ćemo magnetizirati sustav nego ako primijenimo magnetsko polje duž smjera antiferomagnetski uređenih spinova (lakše je nagnuti spinove duž smjera polja). Međutim, kada primijenimo magnetsko polje duž osi a veće od vrijednosti kritičnog magnetskog polja na kojem dolazi do metamagnetskog prijelaza, spinovi obje antiferomagnetske podrešetke se zarotiraju i usmjere skoro okomito na smjer magnetskog polja (nagnuti prema magnetskom polju), takozvano nagnuto spin-flop stanje (engl. *canted spin-flop state*) (SF), te postaje lakše magnetizirati uzorak. Kako promatramo proizvoljni smjer u ab ravnini, nije moguće reći što se događa s magnetizacijom u b smjeru.

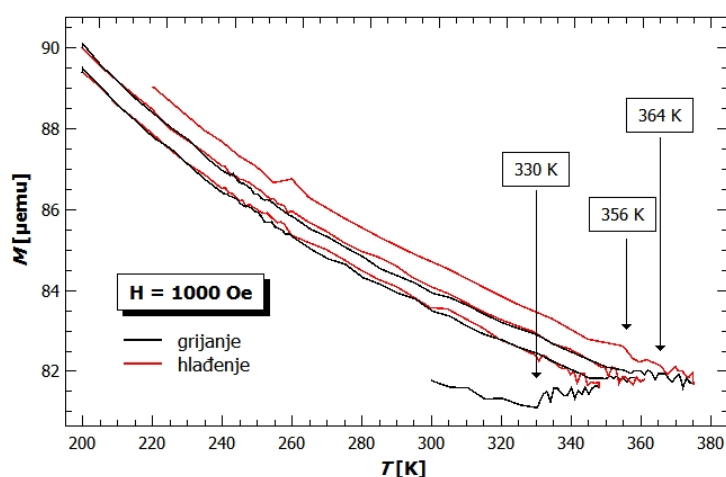
Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju mjerena na prahu EA_2CuCl_4 na različitim temperaturama prikazana je na slici 5.14 lijevo. Magnetizacija na temperaturama ispod faznog prijelaza pokazuje feromagnetsku ovisnost s naglim porastom magnetizacije te saturacijom. Saturacijska magnetizacija iznosi $1.05 \mu_B$ po Cu^{2+} ionu (na 2 K i 10 kOe), što odgovara očekivanoj saturacijskoj vrijednosti za spin 1/2. Umetak na slici 5.14 lijevo prikazuje uvećani dio ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju na 2 K za mala polja. Možemo primijetiti da se magnetizacija u malim poljima mijenja sporo i linearno, međutim, nakon 70 Oe dolazi do naglijeg porasta magnetizacije. Kao što smo već spomenuli, ovakvo ponašanje karakteristično je za metamagnete. Magnetsko polje $H_{SF} = 70$ Oe označava vrijednost polja na kojem dolazi do metamagnetskog prijelaza. Linearan dio odgovara antiferomagnetskom ponašanju, vidljivom

u $M(T)$ ovisnostima mjerenim u malim poljima (slika 5.13 gore), dok veća polja uspiju nadjačati slaba antiferomagnetska međudjelovanja slojeva, te orijentirati sve spinove duž magnetskog polja.

Na slici 5.14 desno, prikazana je ovisnost magnetizacije o magnetskom polju mjerena na polikristalnom listiću. Mjerena je magnetizacija duž smjerova ab , ab^* i c , gdje su ab i ab^* dva međusobno okomita smjera u ab ravnini (isti kao i kod mjerenja $M(T)$ slika 5.13). Razlika u magnetizacijama mjerenim duž različitih smjerova potvrđuje postojanje anizotropije primijećene u $M(T)$ mjerenjima. Na temelju dobivenih $M(H)$ ovisnosti možemo zaključiti da laka os u većim poljima leži u ab ravnini, što se slaže s prijašnjim rezultatima objavljenim u [94].



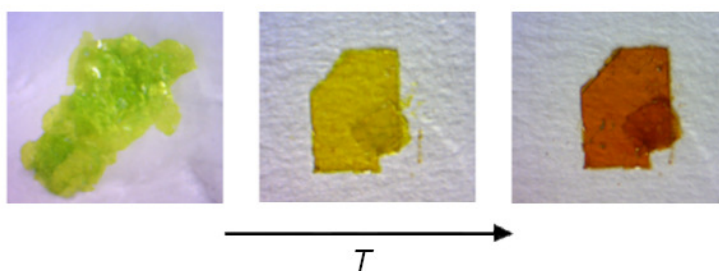
Slika 5.14: Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju za EA_2CuCl_4 .



Slika 5.15: Temperaturna ovisnost magnetizacije oko strukturnih faznih prijelaza.

Kod EA_2CuCl_4 postoje četiri strukturna fazna prijelaza na visokim temperaturama, 247 K, 330 K, 356 K i 364 K [75, 98]. Mjerenjem magnetizacije EA_2CuCl_4 pri grijanju i hlađenju oko

ovih strukturnih prijelaza primijećene su male promjene magnetizacije (slika 5.15). Prelaskom temperature strukturnog prijelaza magnetizacija se ne vraća po istoj krivulji, već poprima nešto veće vrijednosti. Ovakvo ponašanje događa se na svim strukturnim prijelazima. Uzrok može biti promjena g-tenzora do koje dolazi zbog promjene nagiba i Jahn-Teller distorzije oktaedarski koordiniranog bakra koja se događa kod strukturnih prijelaza [98]. U radu [98] pronađene su tri strukturne faze EA_2CuCl_4 , I, II i III. Na sobnoj temperaturi sustav se nalazi u fazi III, gdje su JT izduženi oktaedri nagnuti zbog međudjelovanja s NH_3 skupinama, a nagnuta os (engl. *tilt axis*) skoro paralelna b osi (6.5°). Kristalna struktura je ortorombska s prostornom grupom $Pbca$. Na višim temperaturama sustav prelazi u II fazu, s monoklinskom prostornom grupom $P2_1/c$. Ovdje je nagnuta os skoro paralelna a osi. Konačno, na temperaturi od 364 K sustav prelazi u ortorombsku fazu s prostornom grupom $Pbcm$, gdje oktaedri više nisu nagnuti. Sve ove promjene utječu na g-tenzor, a time i na ukupnu magnetizaciju EA_2CuCl_4 .

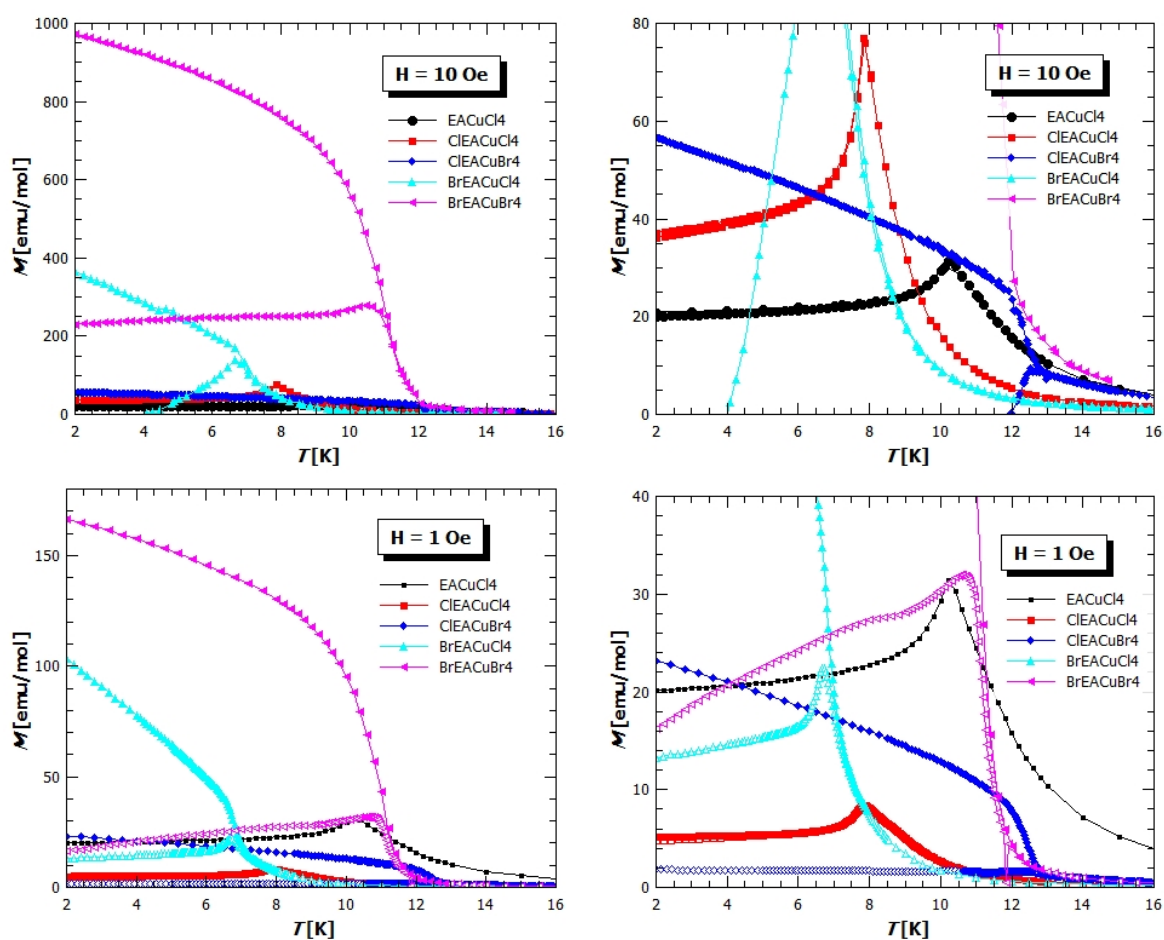


Slika 5.16: Promjena boje kristalića EA_2CuCl_4 s promjenom temperature.

Uz zanimljiva magnetska svojstva, EA_2CuCl_4 pokazuje i zanimljiva termokromna svojstva. Na sobnoj temperaturi, kristalići EA_2CuCl_4 žute su boje (slika 5.16 sredina). Hlađenjem boja se mijenja u svijetlo zelenu (slika 5.16 lijevo), a ponovnim grijanjem do sobne temperature boja se vraća u početnu. Ovakvo ponašanje već je primijećeno i objavljeno u [75, 99] te objašnjeno kao posljedica strukturnih distorzija u blizini temperature feroelektričnog faznog prijelaza, koje promijene energijski procijep [100]. U slučaju grijanja uzorka iznad sobne temperature, boja se mijenja iz žute preko narančaste u crveno-smeđu (slika 5.16 desno), a hlađenjem do sobne vraća se u žutu. Kao i kod hlađenja, uzrok promjene boje mogu biti različite promjene u strukturi kod prelaska strukturnih faznih prijelaza. Promjena boje iz žute u crvenu kod ovog spoja uočena i objavljena je u [100] kao posljedica primijenjog tlaka.

5.2.2 Derivati EA_2CuCl_4

Pogledajmo sada kako dodavanje halogenog atoma na etilamonijev kation i zamjena klor/brom u anorganskom sloju utječe na magnetska svojstva. Na slici 5.17 prikazane su temperaturne ovisnosti magnetizacije mjerene na prahu uzoraka EA_2CuCl_4 , $\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$, $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$, $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$ i $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$. Na desnoj strani slike uvećani je dio s malim vrijednostima magnetizacije, kako bi se bolje vidjele temperaturne ovisnosti uzoraka s manjom magnetizacijom. Sa slike se jasno vidi da se magnetsko ponašanje znatno promijeni dodavanjem iona klora i broma u strukturu.



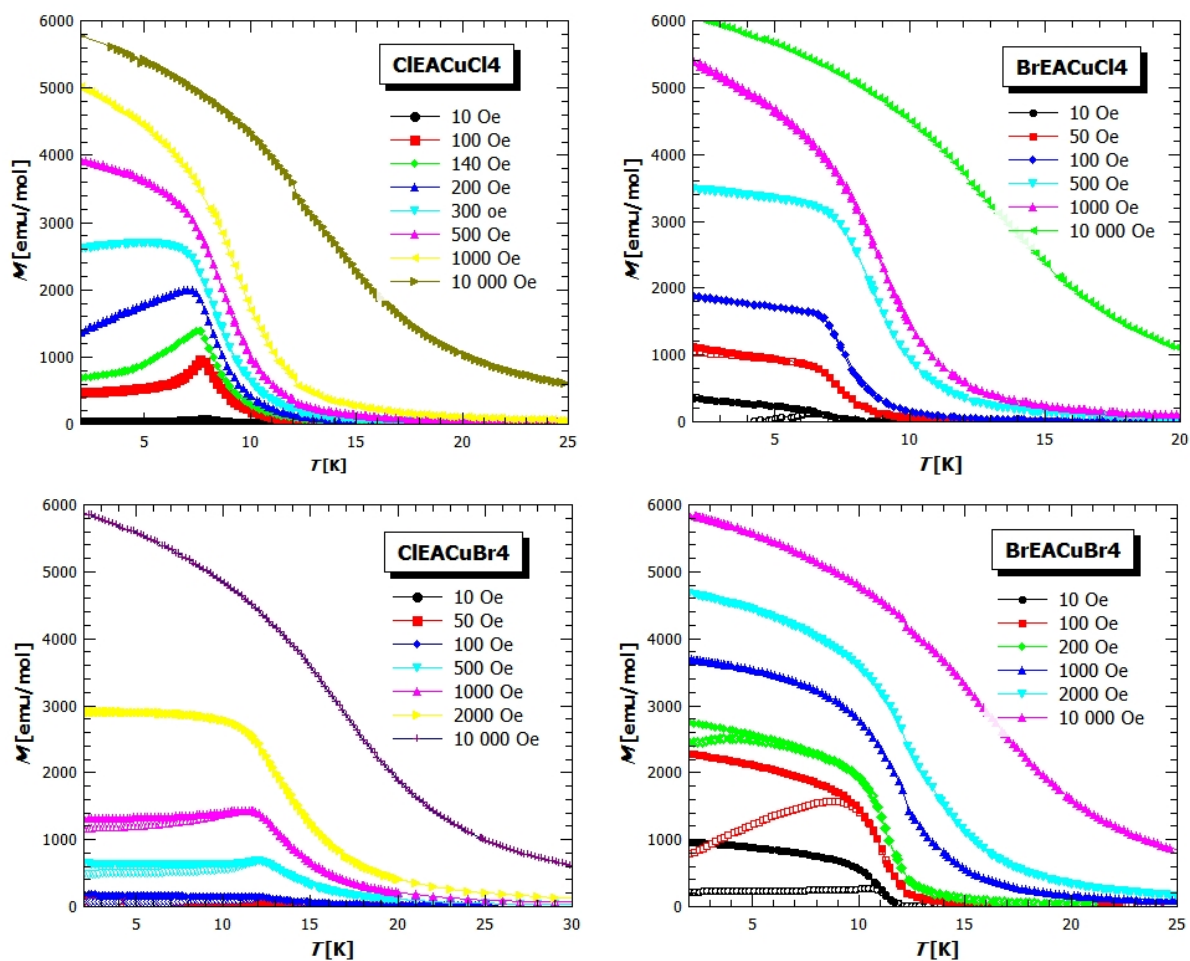
Slika 5.17: Temperaturna ovisnost magnetizacije mjerena na prahu uzoraka EA_2CuCl_4 (crni kružići), $\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$ (crveni kvadratići), $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ (plavi rombovi), $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$ (tirkizni trokuti) i $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$ (rozi trokuti). ZFC (šuplji simboli) i FC (puni simboli). Magnetizacije su mjerene u magnetskom polju od 10 Oe (gore) i 1 Oe (dolje). Magnetsko polje 1 Oe postignuto je ULF opcijom (vidi poglavlje 4.1) na MPMS 3 magnetometru. Podaci za EA_2CuCl_4 dobiveni su samo mjerenjem u 10 Oe.

Pogledajmo prvo temperature na kojima dolazi do magnetskih faznih prijelaza (tablica 5.2). Najvišu temperaturu imaju $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ i $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$, $T_C = 12.4$ K i $T_C = 10.8$ K. Zatim slijedi početni spoj EA_2CuCl_4 s temperaturom prijelaza 10.2 K, te konačno $\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$ i

$\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$, s temperaturama prijelaza $T_C = 7.8$ K i $T_C = 6.7$ K. Možemo primijetiti da ioni broma u slojevima $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ utječu na jakost međudjelovanja unutar slojeva (najveći Weissov parametar - tablica 5.2), te se dugodosežno uređenje javlja na višim temperaturama. Uz različite temperature prijelaza, spojevi se veoma razlikuju po obliku i iznosu $M(T)$ krivulje. $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$ i $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$ imaju znatno veće vrijednosti magnetizacije od ostalih. Kod $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$ možemo vidjeti ponašanje karakteristično za feromagnetske materijale: nagli porast magnetizacije ispod faznog prijelaza, velika magnetizacija na 2 K (970 emu/mol), te razdvajanje ZFC i FC krivulje. EA_2CuCl_4 i $\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$ imaju znatno manje vrijednosti magnetizacije i oblik krivulje karakterističan za antiferomagnete, gdje dolazi do smanjenja magnetizacije ispod temperature faznog prijelaza. Iako $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ pokazuje karakteristični feromagnetski porast magnetizacije na temperaturi prijelaza u $M(T)$ u 10 Oe, mala vrijednost magnetizacije upućuje na slabi feromagnetizam. Razlika u ZFC i FC krivulji magnetizacije upućuje na postojanje histereze, stoga negativnu ZFC magnetizaciju u 10 Oe (slika 5.17 desno, plava) možemo objasniti ako uzmemo u obzir da je uzorak hlađen u negativnom remanentnom polju, a magnetsko polje od 10 Oe nije bilo dovoljno da preokrene spinove na najnižim temperaturama, odnosno, koercitivno polje $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ veće je od 10 Oe.

Zanimljivo je vidjeti što se događa s temperaturnom ovisnosti magnetizacije u većim poljima. Na slici 5.18 prikazane su $M(T)$ krivulje mjerene u različitim magnetskim poljima za uzorke $\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$, $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$, $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ i $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$. Kod $\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$ (gore lijevo) i $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ (dolje lijevo) vidimo slično ponašanje kao kod EA_2CuCl_4 , gdje je primjena jačih magnetskih polja uzrokovala okretanje spinova u istom smjeru, odnosno prelazak iz antiferomagnetskog u feromagnetsko stanje. Dok je kod $\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$ već s relativno malim poljima postignut prijelaz u feromagnetsko stanje ($H > 300$ Oe), kod $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ to je postignuto tek s poljima većim od 2000 Oe. $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$ (gore desno) i $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$ (dolje desno) pokazuju feromagnetsko ponašanje, s tim da kod $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$ nemamo ireverzibilnosti u $M(T)$, ZFC i FC krivulje magnetizacije se poklapaju, dok je kod $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$ razdvajanje ZFC i FC krivulje veliko i u polju od 200 Oe.

Curie-Weiss prilagodba napravljena je na temperaturnoj ovisnosti recipročne susceptibilnosti u magnetskom polju 1000 Oe za sve uzorke. Dobivene vrijednosti g-faktora te Weissovog parametra dane su u tablici 5.2. Iznosi g-faktora odgovaraju vrijednostima g-faktora Cu^{2+} iona u oktaedarskom okruženju [36]. Male razlike u iznosima g-faktora mogu potjecati od malih razlika u oktaedarskom okruženju, međutim može biti posljedica i nepouzdanosti mjerenja, na

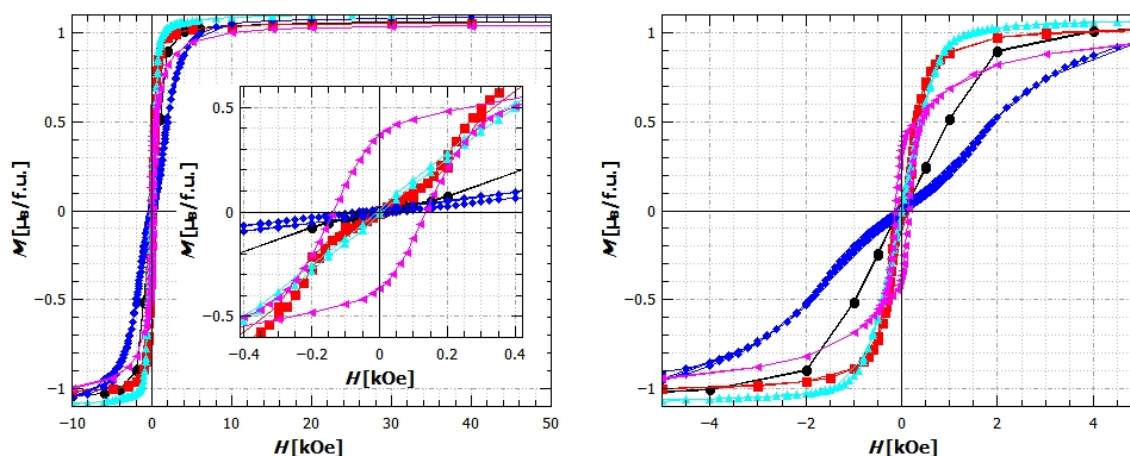


Slika 5.18: Temperaturna ovisnost magnetizacije mjerena na prahu uzoraka $\text{CIEA}_2\text{CuCl}_4$ (gore lijevo), $\text{CIEA}_2\text{CuBr}_4$ (gore desno), $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$ (dolje lijevo) i $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$ (dolje desno) u različitim magnetskim poljima. ZFC (šuplji simboli) i FC (puni simboli).

visokim temperaturama signal je mali, te pozadina značajno doprinosi (moguće različite pozadine). Da bismo mogli nešto više reći o g-faktorima, trebalo bi koristiti druge eksperimentalne metode kao na primjer ESR.

Pogledajmo sada kako izgledaju ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju. Na slici 5.19 prikazane su $M(H)$ krivulje izmjerene na spojevima EA_2CuCl_4 (crni), $\text{CIEA}_2\text{CuCl}_4$ (crveni), $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$ (tirkizni), $\text{CIEA}_2\text{CuBr}_4$ (plavi) i $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$ (rozi). Možemo primijetiti (slika 5.19 lijevo) da magnetizacija kod svih spojava saturira u očekivanu vrijednost za spin 1/2 od bakra Cu^{2+} ($M_s = gS$) već za relativno mala magnetska polja. Međutim, ako pogledamo kako se magnetizacija ponaša u poljima oko nule (slika 5.19 lijevo, umetak), možemo vidjeti značajnu razliku u ponašanju magnetizacije. Prvo što možemo primijetiti je velika histereza kod spoja $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$, s koercitivnim poljem 140 Oe i remanentnom magnetizacijom od $0.37 \mu_B/\text{f.u.}$. Ovakvo ponašanje slaže se sa rezultatima dobivenim iz $M(T)$ ovisnosti, te potvrđuje feromag-

netnsko osnovno stanje $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$. Kod spojeva $\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$ te $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ možemo primijetiti ponašanje slično kao kod EA_2CuCl_4 , magnetizacija za mala polja sporo linearno raste, do polja 150 Oe, odnosno 1000 Oe, gdje dolazi do naglog porasta magnetizacije, te konačno saturacije. Kao što smo rekli kod EA_2CuCl_4 , i ovdje se radi o metamagnetima, s osnovnim antiferomagnetskim stanjem kojem magnetsko polje može preokrenuti spinove i usmjeriti ih duž polja. Antifero-orbitalno uređenje u $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, odnosno $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ ravnini upućuje na feromagnetsko međudjelovanje, stoga po analogiji s EA_2CuCl_4 možemo reći da imamo feromagnetske ravnine međusobno vezane jako slabim antiferomagnetskim međudjelovanjima. Osim metamagnetskog ponašanja $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ ima i histerezu s koercitivnim poljem $H_C = 70$ Oe i remanentnom magnetizacijom $M_R = 0.014 \mu_B/\text{f.u.}$ Kod spoja $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$ nije primijećena promjena nagiba u malim poljima, već magnetizacija kontinuirano raste, te dostiže saturaciju u polju od 2 kOe. Da bismo mogli nešto više i preciznije reći o metamagnetskim prijelazima, potrebno je napraviti mjerenja na monokristalima, budući da mjerenja na prahu daju usrednjenu vrijednost magnetizacije duž svih smjerova.



Slika 5.19: Prikazi ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju na 2 K mjerene na prahu uzoraka EA_2CuCl_4 (crni kružići), $\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$ (crveni kvadratići), $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ (plavi rombovi), $\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$ (tirkizni trokuti) i $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$ (rozi trokuti).

U tablici 5.2 nalaze se vrijednosti magnetskih parametara dobivenih iz mjerenja magnetizacije u ovisnosti o temperaturi i magnetskom polju za 2D slojevite perovskite: etilamonijev tetraklorokuprat i njegove derivate. Možemo primijetiti da ioni broma u sloju Cu^{2+} povećavaju jakost međudjelovanja, pa time i temperaturu prijelaza, te doprinose pojavi histereze i koercitivnog polja, dok ioni broma u organskim kationima uzrokuju feromagnetsko međudjelovanje slojeva odnosno feromagnetsko osnovno stanje. Ako usporedimo dobiveno ponašanje sa strukturnim parametrima (tablica 5.2 i tablica A.5), možemo vidjeti da iako je udaljenost susjednih bakrovih

iona unutar anorganskog sloja najveća kod tetrabromokuprata ($d_{ip} = 5.49\text{\AA}$ kod $\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$ i $d_{ip} = 5.57\text{\AA}$ kod $\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$), magnetska međudjelovanja su najjača, što se može vidjeti iz vrijednosti Weissovog parametra koji daje dobru procjenu jačine međudjelovanja unutar ravnina (tablica 5.2). Razlog možemo pronaći u vrsti halogenidnog iona. Iako je ion broma veći, valentni elektroni nalaze se u višoj ljusci, pa su time i udaljeniji od jezgre, te više polarizabilni, što može imati za posljedicu jača magnetska međudjelovanja. [101]

Tablica 5.2: Podaci za niz 2D hibridnih perovskita, EA_2CuCl_4 i njegovi derivati.

spoj	EA_2CuCl_4	$\text{ClEA}_2\text{CuCl}_4$	$\text{BrEA}_2\text{CuCl}_4$	$\text{ClEA}_2\text{CuBr}_4$	$\text{BrEA}_2\text{CuBr}_4$
T_N [K]	10.2	7.8	-	12.4	-
T_C [K]	-	-	6.7	-	10.8
θ [K]	25	24	22	33	30
g-faktor	2.24	2.15	2.22	2.16	2.10
H_C [Oe]	-	-	-	70	140
M_R [μ_B /f.u.]	-	-	-	0.014	0.37
M_S [μ_B /f.u.]	1.06	1.05	1.11	1.09	1.04
H_{SF} [Oe]	200	150	-	1000	-
<i>Strukturni parametri</i>					
$d_{ip}(\text{Cu-Cu})$ [\AA]	5.19	5.27	5.27	5.49	5.57
$d_{oop}(\text{Cu-Cu})$ [\AA]	10.62	12.62	12.00	11.62	11.90
$\angle\text{Cl-Cu-Cl}$ [$^\circ$]	167.5	169.1	172.6	156.9 159.6 168.7 172.6	160.1

5.3 Perspektive i mogućnosti daljnjeg istraživanja

U planu je nastavak istraživanja 2D slojevitih hibridnih metalo-organskih perovskita, posebice magnetske anizotropije, kritičnog ponašanja i magnetoelektričnog efekta. Osim magnetskih

mjerenja na SQUID magnetometru, planira se i korištenje drugih eksperimentalnih tehnika, poput elektronske spinske rezonancije (ESR) i mjerenja momenta magnetske sile za istraživanje magnetske anizotropije, te neutronske difrakcije za istraživanje magnetske i kristalne strukture i magnetoelektričnog efekta. Do sada su napravljena preliminarna mjerenja na ESR-u* za EA_2CuCl_4 i niz njegovih derivata, te neuronska difrakcija† za EA_2CuCl_4 . Preliminarna ESR mjerenja pokazala su da postoji anizotropija g-faktora na sobnoj temperaturi za EA_2CuCl_4 , $CIEA_2CuCl_4$ i $BrEA_2CuCl_4$, s dvije komponente g-faktora sličnih vrijednosti i trećom značajno različitom. Spektar $CIEA_2CuBr_4$ i $BrEA_2CuBr_4$ znatno je širi od spojeva s $CuCl_4$ anorganskim slojem, pa nije bilo moguće određivanje anizotropnog g-tenzora, već je određena samo prosječna vrijednost g-faktora.

spoj	g_x	g_y	g_z	g_{av}
EA_2CuCl_4	2.162	2.163	2.054	-
$CIEA_2CuCl_4$	2.175	2.149	2.057	-
$BrEA_2CuCl_4$	2.104	2.154	2.052	-
$CIEA_2CuBr_4$	-	-	-	2.104
$BrEA_2CuBr_4$	-	-	-	2.086

Tablica 5.3: g-faktori EA_2CuCl_4 i njegovih derivata dobiveni ESR mjerenjima.

Neutronsom difrakcijom utvrđeno je da EA_2CuCl_4 , na temperaturama ispod feroelektričnog faznog prijelaza, kristalizira u polarnoj prostornoj grupi niže simetrije od do sada predložene $Pbca$. Praćenjem temperaturne ovisnosti necentrosimetričnog vrha pokazano je njegovo iščezavanje na temperaturi feroelektričnog faznog prijelaza.

Osim za određivanje magnetske strukture, korištenjem neutronske difrakcije pokušat će se promatrati i utjecaj magnetskog i električnog polja na magnetsku strukturu, čime bi se moglo utvrditi postojanje magneto-električnog učinka.

U planu su i novi pokušaji sinteze s ciljem dobivanja većih monokristala, kako bi se mogla provesti mjerenja polarizacije i magnetske anizotropije.

*u suradnji s izv. prof. dr. sc. Andrejem Zorkom i doc. dr. sc. Matejem Pregeljom s instituta Jožef-Stefan u Ljubljani

†mjerenja napravili mag. chem. Edi Topić s Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu i dr. sc. Romain F. Sibille s Paul Scherrer Instituta, u Laboratoriju za neutronska raspršenja i oslikavanje, PSI

Poglavlje 6

3D hibridni perovskit

[C(NH₂)₃][Cu(HCOO)₃] - rezultati i

rasprava

6.1 Magnetska svojstva

6.1.1 Magnetska susceptibilnost

Mjerenje magnetske susceptibilnosti pokazalo je da uz 3D magnetsko uređenje na 4.6 K, na višim temperaturama postoji i 1D lančasta magnetska faza. Na slici 6.1 prikazana je temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti, u polju od 1 kOe, izmjerena na prahu GuaCuF. Sa slike se može uočiti da postoji magnetski fazni prijelaz na niskoj temperaturi. Prijelaz ima feromagnetski oblik, sa naglim porastom susceptibilnosti na temperaturi prijelaza, te zasićenjem na nižim temperaturama, međutim, iznos magnetskog momenta u području zasićenja premali je za feromagnetski materijal. Feromagnetska saturacija za spin 1/2 od iona bakra Cu²⁺ na velikim poljima trebala bi biti oko 5585 emu/mol. Ovakvo magnetsko ponašanje odgovara ponašanju slabih feromagneta (engl. *weak ferromagnet*), gdje imamo antiferomagnetsko osnovno stanje u kojem spinovi nisu potpuno antiparalelni, već su nagnuti za neki kut te daju neto magnetski moment (više u poglavlju 2.1.2). Na temperaturama iznad faznog prijelaza (slika 6.1, umetak) može se uočiti široki brijeg sa maksimumom na 45 K koji se može pripisati postojanju antiferomagnetskih lanaca sa relativno jakim unutar-lančanim međudjelovanjem. Jakost unutar-lančanih međudjelovanja dobivena je prilagodbom Bonner-Fisherove formule za antife-

romagnetske lance spina 1/2 [36]:

$$\chi_{lanci} = \frac{N_A \beta^2 g^2}{k_B T} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3}, \quad (6.1)$$

gdje je $x = |J|/k_B T$ i J međudjelovanje superizmjene između susjednih magnetskih iona unutar lanaca definirana hamiltonijanom $\mathcal{H} = -J \sum S_i \cdot S_{i+1}$. Dobivene su vrijednosti $J = (-65.5 \pm 0.1)$ K i $g = (2.18 \pm 0.02)$, s $RMSE$ (Root Mean Squared Error) $1.37 \cdot 10^{-5}$.

Nešto bolji opis mjerenja dobije se ako uzmemo u obzir veze između lanaca kao korekciju srednjeg polja, formula za susceptibilnost glasi:

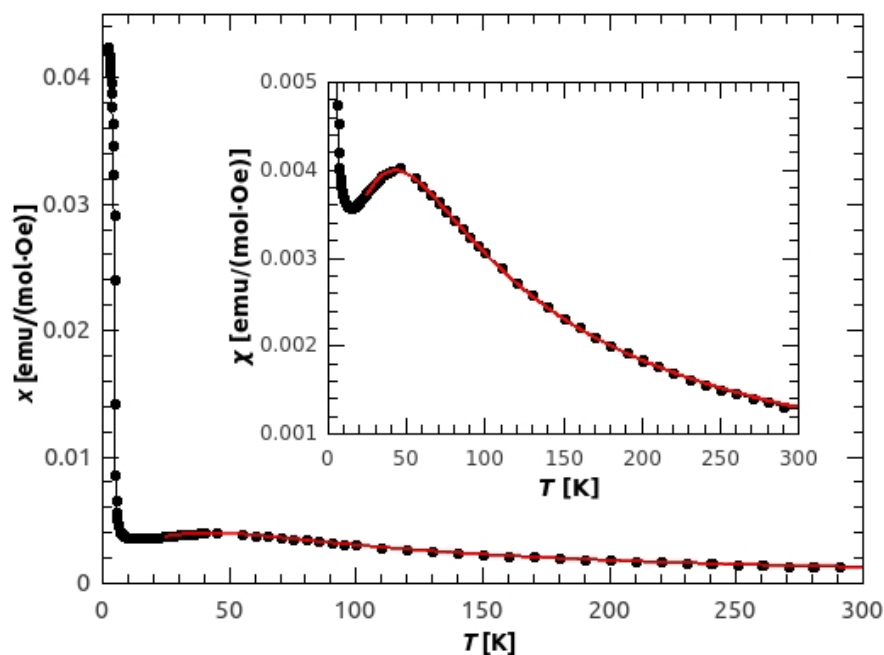
$$\chi = \frac{\chi_{lanci}}{1 - \frac{zj}{N_A \beta^2 g^2} \chi_{lanci}}, \quad (6.2)$$

gdje je χ_{lanci} susceptibilnost dana Bonner-Fisherovom formulom (6.1), j međudjelovanje susjednih lanaca i $z = 4$ broj najbližih lanaca. Prilagodбом gornje formule dobiju se sljedeće vrijednosti međudjelovanja i g-faktora: $J = (-66.5 \pm 0.3)$ K, $g = (2.17 \pm 0.02)$ i $j = (8.3 \pm 2.6)$ K, s $RMSE = 1.23 \cdot 10^{-5}$. Pozitivna vrijednost međudjelovanja susjednih lanaca ($j = 8.3$ K), upućuje na ferromagnetsko međudjelovanje lanaca, pa možemo reći da imamo A-tip antiferomagnetske strukture, gdje su ferromagnetske ravnine povezane antiferomagnetskim međudjelovanjima, odnosno u našem slučaju antiferomagnetske lance povezane ferromagnetskim međudjelovanjima.

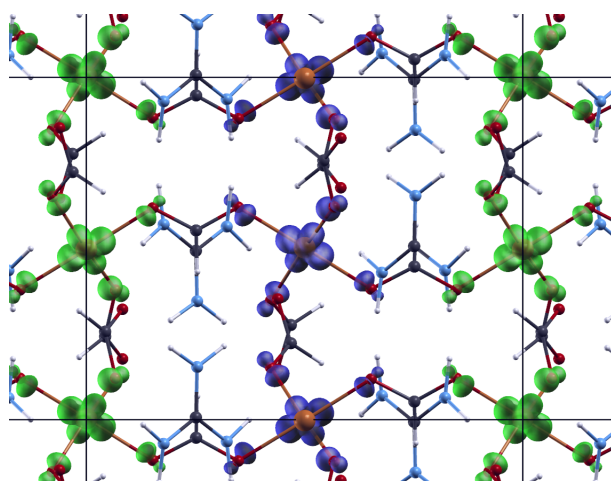
DFT-račun*, potvrđuje rezultate dobivene iz magnetske susceptibilnosti. Dobiveno je osnovno magnetsko stanje A-tipa s vrijednostima međudjelovanja superizmjene $J_c = -886$ K i $J_{ab} = 296$ K (slika 6.2). Razlog ovako velikim vrijednostima međudjelovanja je korištenje PBE funkcionala za potencijal izmjene i korelacije koji delokalizira d elektrone pa se dobivaju veće vrijednosti međudjelovanja superizmjena. Točnije vrijednosti ($J_c = -63.3$ K i $J_{ab} = 12$ K), dobivene su u referenci [67], gdje je korišten DFT račun u kojem su međudjelovanja dobivena mapiranjem na isti Heisenbergov model ($H = -\sum J_{ij} S_i S_j$), ali s dodanim Hubbardovim članom.

Za objašnjenje osnovnog magnetskog stanja mogu se promatrati orbitale. Orbitalno uređenje GuaCuF slično je orbitalnom uređenju kod KCuF₃ (primjer dan u poglavlju 2.1.4.2). Izdužena os oktaedra nalazi se približno u xy ravnini, a smjer izduženja je približno okomit za susjedne Cu²⁺ ione (antiferro-orbitalno uređenje). Slijedi da su polupopunjene orbitale susjednih Cu²⁺ iona (elektronska konfiguracija $t_{2g}^6 e_g^3$) u xy ravnini međusobno ortogonalne te da je međudje-

*napravljen od strane dr.sc. Ivora Lončarića s Instituta Ruđer Bošković i doc.dr.sc. Vite Despoje s Instituta za fiziku.



Slika 6.1: Temperaturna ovisnost molarne susceptibilnosti izmjerene u $H = 1$ kOe na prahu GuaCuF. Crvena linija prikazuje prilagodbu Bonner-Fisher formule za spinske lance spina $S=1/2$, uz korekcije srednjeg polja zbog međudjelovanja lanaca. Umetak: uvećani prikaz temperaturne ovisnosti u području iznad faznog prijelaza.

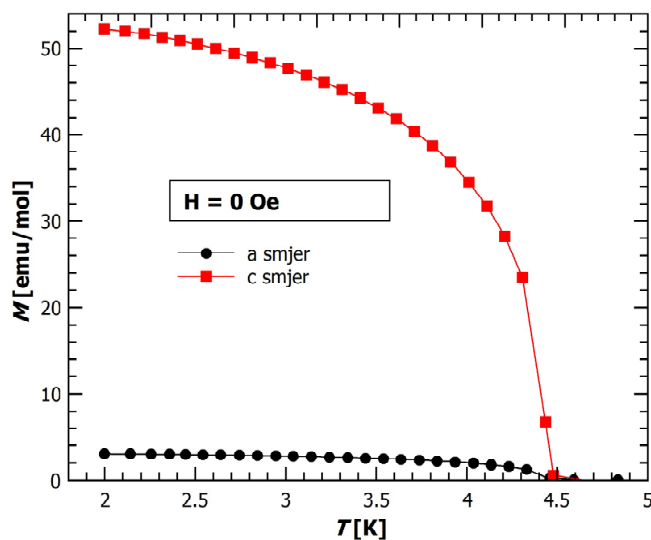


Slika 6.2: Gustoća spinske polarizacije osnovnog stanja. Polarizacija spin-gore prikazana je s plavim površinama a polarizacija spin-dolje sa zelenim površinama. Horizontalni smjer je smjer kristalografske c osi, dok je vertikalni smjer kristalografski $a + b$ smjer.

lovanje slabo i feromagnetsko. Duž z osi, polupolunjene orbitale usmjerene su u približno istom smjeru, te je međudjelovanje jače i antiferomagnetsko. Time se i na temelju promatranja orbitala može zaključiti da je osnovno magnetsko stanje A-tip antiferomagneta s antiferomagnetskim lancima, međusobno vezanim slabim feromagnetskim međudjelovanjem. Za detaljnije objašnjenje pogledati poglavlje 2.1.4.2 i primjer KCuF_3 [102].

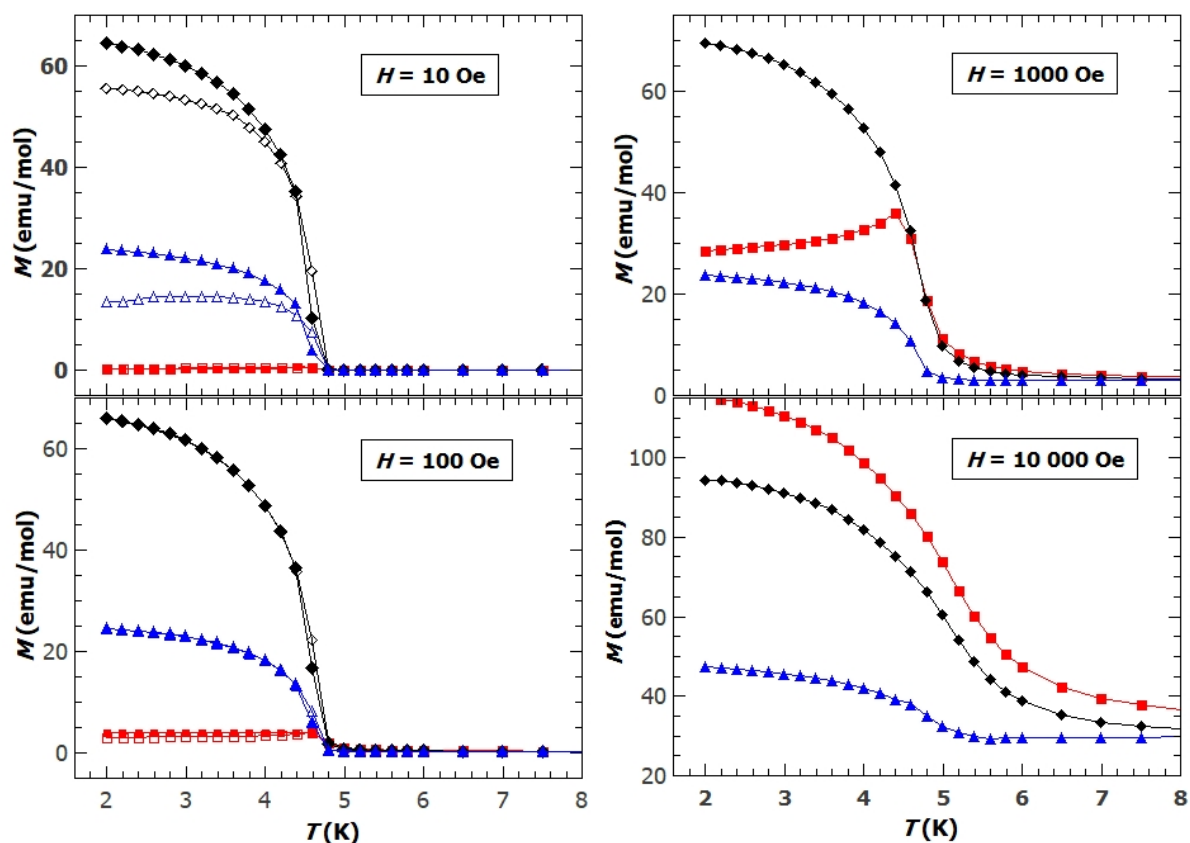
6.1.2 Magnetska anizotropija

Mjerenja magnetizacije na monokristalu GuaCuF pokazala su da postoji velika magnetska anizotropija, odnosno da magnetsko ponašanje ovisi o smjeru u kojem mjerimo magnetizaciju te o smjeru vanjskog magnetskog polja. Pogledajmo prvo spontanu magnetizaciju, magnetizaciju koja se javi hlađenjem iz paramagnetskog stanja u magnetskom polju 0 Oe. Na slici 6.3 prikazana je temperaturna ovisnost magnetizacije mjerene u magnetskom polju 0 Oe duž kristalografskog smjera a i c . Sa slike vidimo da je vektor spontane magnetizacije usmjeren u smjeru koji malo odstupa od c smjera (budući da imamo neku malu magnetizaciju i u a smjeru), međutim moguće je i da kod mjerenja magnetizacije u smjeru a kristal nismo savršeno usmjerili duž a osi, pa mjerimo komponentu vektora spontane magnetizacije usmjerene duž c osi. Iznos vektora spontane magnetizacije iznosi 52.3 emu/mol, što je relativna velika spontana magnetizacija za metalo-organske materijale sa slabim feromagnetskim uređenjem. Iz temperaturne ovisnosti spontane magnetizacije, može se najpreciznije odrediti kritičnu temperaturu, odnosno temperaturu ispod koje se uspostavlja slabo feromagnetsko dugodosežno uređenje. Za temperaturu prijelaza uzeta je vrijednost temperature u točki infleksije magnetizacije $T_N = 4.45\text{K}$. Dobivena vrijednost temperature prijelaza slaže se s vrijednošću dobivenom u [65].



Slika 6.3: Anizotropija spontane magnetizacije izmjerene na monokristalu GuaCuF duž smjera a i smjera c .

Na slici 6.4 prikazana je magnetizacija mjerena na monokristalu GuaCuF duž različitih kristalografskih smjerova te u različitim magnetskim poljima, primijenjenim duž smjera mjerenja magnetizacije. Prikazan je samo niskotemperaturni dio, gdje je anizotropija najuočljivija. Na lijevoj strani slike 6.4 prikazana je magnetizacija mjerena u slabijim poljima, 10 Oe i 100 Oe.



Slika 6.4: Anizotropija temperature ovisnosti magnetizacije izmjerene na monokristalu GuaCuF. Priказane su temperature ovisnosti za četiri različita magnetska polja usmjerena duž kristalografskih smjerova a (crveni kvadratići), b (plavi trokuti) i c (crni rombovi). Šuplji simboli predstavljaju ZFC magnetizaciju, a puni simboli FC magnetizaciju.

U polju 10 Oe, može se za smjer b i c primijetiti postojanje ireverzibilnosti magnetizacije, ZFC magnetizacija razlikuje se od FC magnetizacije. Ireverzibilnost postoji i u a smjeru, samo se zbog premale vrijednosti magnetizacije u odnosu na smjerove b i c ne može primijetiti na slici 6.4. Dapače, ireverzibilnost (od oko 25%) postoji u a smjeru i u polju od 100 Oe. Velika razlika u vrijednostima magnetizacije u različitim smjerovima potvrđuje postojanje velike magnetske anizotropije na temperaturema ispod magnetskog faznog prijelaza. Mjerenja u malim magnetskim poljima pokazuju da je laka magnetska os u c smjeru, a teška u a smjeru. Ovdje govorimo o lakoj i teškoj osi makroskopske magnetizacije. Naime kako je GuaCuF antiferomagnet s nagnutim spinovima (CAFМ), laka os odnosi se na smjer u kojem se nekompenzirani magnetski moment od nagnutih antiferomagnetski uređenih spinova najlakše javlja. Odnosno, ako primijenimo magnetsko polje u smjeru različitom od lake osi, dobit ćemo znatno manju makroskopsku magnetizaciju. Ono što je zanimljivo kod ovog materijala je da se laka i teška

os mijenjaju s jačinom primijenjenog magnetskog polja. Povećanjem polja sustav postaje sve lakše magnetizirati u smjeru a , da bi konačno u polju 1 kOe a os postala laka os, a b teška os. Mjerenje ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju (slika 6.5) potvrdilo je gornje zaključke o anizotropiji GuaCuF. Vidimo da u najmanjim poljima, do oko 20 Oe, magnetizacije u smjeru b i c naglo rastu i dostignu vrijednost od oko $M_c = 0.012\mu_B/f.u.$ i $M_b = 0.003\mu_B/f.u.$ (jedna formulska jedinka – f.u. sadrži jedan ion bakra Cu^{2+}). Nakon naglog početnog rasta, nastavljaju sporo linearno rasti istom brzinom (isti nagib kod $M_b(T)$ i $M_c(T)$). Magnetizacija u a smjeru počinje rasti s poljem puno sporije, te postiže samo $M_a = 0.0002\mu_B/f.u.$ na 20 Oe. Nakon 20 Oe nastavlja rasti istom početnom brzinom, te na 800 Oe postiže veću vrijednost magnetizacije od one mjerene u b smjeru, dok na 2300 Oe postiže vrijednost veću od magnetizacije u c smjeru. Nakon 3000 Oe, postaje teže povećavati magnetizaciju M_a te nagib $M(H)$ postaje jednak nagibima magnetizacije u smjeru b i c .

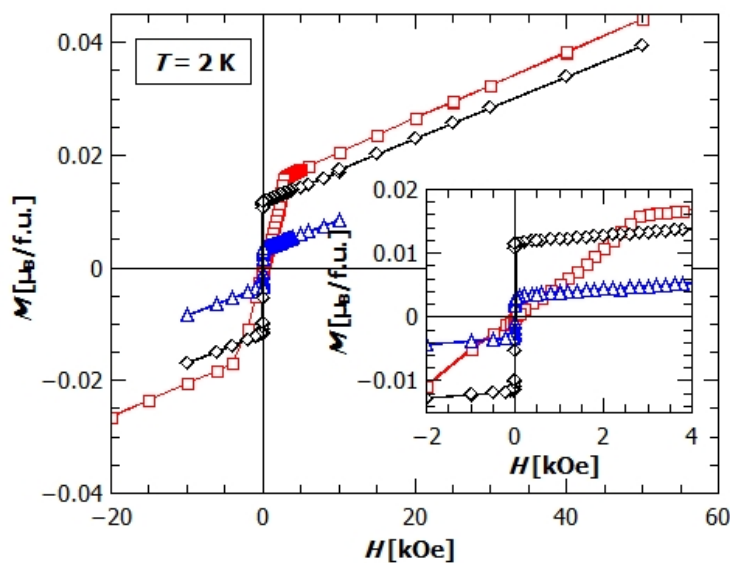
Iz ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju može se također primjetiti da saturacija nije postignuta niti na poljima od 50 kOe. Vrijednost magnetizacije u polju od 50 kOe iznosi oko $0.04 \mu_B/f.u.$, dok bi za jedan ion bakra Cu^{2+} sa spinom $1/2$ po formulskoj jedinki, saturacija trebala biti u $1\mu_B/f.u.$. Ovakvo ponašanje odgovara ponašanju antiferomagneta s nagnutim spinovima, odnosno slabom feromagnetizmu. Spin flip odnosno flop, nije bilo moguće primjetiti zbog nemogućnosti primjene dovoljno jakih polja.

Procjena kuta naginjanja spinova može se dobiti iz omjera remanentne magnetizacije u smjeru naginjanja spinova i saturacijske magnetizacije ($M_{satur} = gS$), koji je jednak sinusu kuta naginjanja:

$$\sin(\gamma) = \frac{M_R}{M_{satur}} \quad (6.3)$$

Za vrijednost remanentne magnetizacije može se uzeti vrijednost $0.0115 \mu_B/f.u.$, koja se dobije ekstrapolacijom linearne ovisnosti na višim magnetskim poljima do magnetskog polja 0. U tom slučaju za kut naginjanja dobije se vrijednost od 0.61° . Ako uzmemo omjer M_{spont}^c/M_{satur} , uz $M_{spont}^c = 0.0093\mu_B/f.u.$, dobije se $\gamma = 0.49^\circ$. Razlika se može pripisati domenama koje postoje u slučaju spontane polarizacije, dok se ekstrapolacijom linearne ovisnosti dobije magnetizacija jednodomenskog stanje u polju 0 Oe.

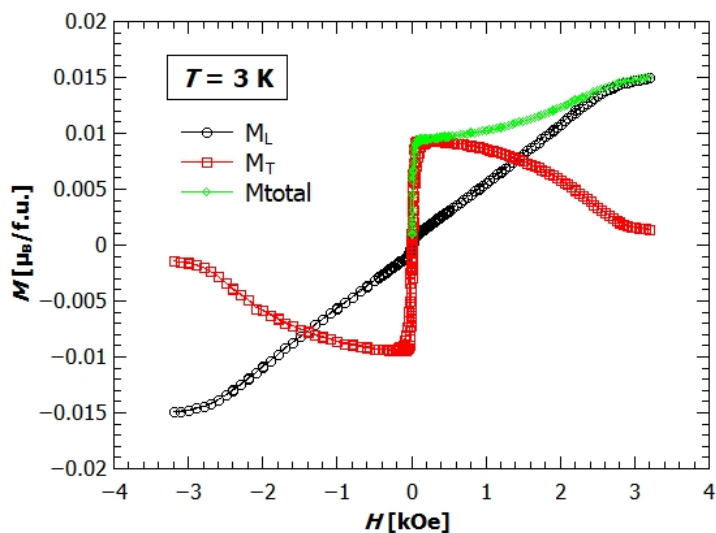
Koliko je anizotropija GuaCuF velika najbolje se može vidjeti sa slike 6.6. Na slici je prikazana ovisnost magnetizacije o magnetskom polju usmjerenom duž a osi. Istovremeno je mjerena magnetizacija duž primijenjenog polja - longitudinalana magnetizacija (crni kružići) te mag-



Slika 6.5: Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju na temperaturi od 2 K. Magnetizacija je mjerena i magnetsko polje usmjerno duž kristalografskih smjerova a (crveni kvadratići), b (plavi trokuti) i c (crni rombovi). Umetak: uvećana ovisnost magnetizacije oko 0 Oe.

netizacija okomito na primjenjeno polje tzv. transverzalna magnetizacija (crveni kvadratići). Smjer mjerenja transverzalne magnetizacije određen je korištenjem horizontalnog rotatora, te traženjem maksimuma magnetizacije u ravnini okomitoj na magnetsko polje. U našem slučaju transverzalna magnetizacija mjerena je duž c osi, budući da je c os laka os, te je vektor spontane magnetizacije u c smjeru (u ovom slučaju maksimum transverzalne magnetizacije tražimo u polju 0 Oe). Sa slike se može uočiti da je magnetizacija u bc ravnini veća od magnetizacije u a smjeru iako je magnetsko polje usmjereno duž a osi. Tek polja veća od 3 kOe uspiju nadjačati anizotropiju GuaCuF i magnetizirati kristal u smjeru polja. Iz longitudinalne i transverzalne magnetizacije možemo dobiti iznos i smjer ukupnog magnetskog momenta, te promatrati kako se mijenja s magnetskim poljem. Iznos ukupnog magnetskog momenta također je prikazan na slici 6.6 (zeleni rombovi). Vidimo da je za mala magnetska polja vektor ukupne magnetizacije duž c osi. Povećavajući polje, smjer vektora ukupne magnetizacije mijenja se skoro linearno prema a smjeru do otprilike 2.5 kOe, kada postaje skoro paralelan s a osi.

Anizotropija je uočljiva i na temperaturama iznad faznog prijelaza. Pogledajmo sliku 6.7 na kojoj su prikazane recipročne susceptibilnosti za a , b i c smjer. Prilagodbom Curie-Weiss zakona na izmjerene podatke, dobivene su sljedeće vrijednosti Weissovog parametra, θ i g-faktora:



Slika 6.6: Anizotropija ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju.

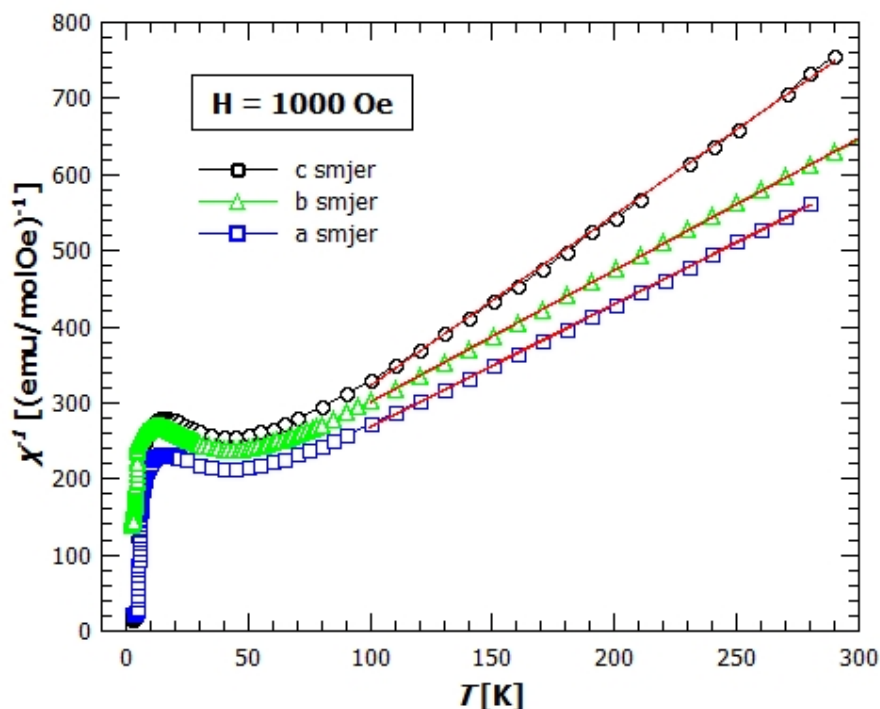
smjer	θ	g -faktor
a	- 65 K	2.57
b	- 73 K	2.48
c	- 44 K	2.18

Vidimo da su vrijednosti za g_a i g_b sličnih iznosa, dok je vrijednost g_c dosta manja.

Vrijednosti g -faktora dobivene su i iz ESR mjerenja[†], te su na sobnoj temperaturi $g_a = 2.247$, $g_b = 2.202$ i $g_c = 2.119$. Vidimo da su vrijednosti g_a i g_b približno iste, te dosta veće od vrijednosti g_c . Također, kao i kod g -faktora dobivenih iz susceptibilnosti, g_a je nešto veći od g_b . Mogući razlog odstupanja vrijednosti dobivenih iz susceptibilnosti od onih dobivenih ESR-om je mala vrijednost susceptibilnosti na visokim temperaturama, te mogući dijamagnetski doprinosi koji postaju značajni na višim temperaturama ako je susceptibilnost dovoljno mala.

Pojava anizotropije može se objasniti promatranjem kristalne strukture. Izduženi oktaedri, koji su kod susjednih bakrovih iona nagnuti u suprotne strane, utječu na lokalnu anizotropiju Cu^{2+} iona. Za više detalja potrebno je koristiti eksperimentalne tehnike prikladnije za istraživanje magnetske anizotropije i njenog mikroskopskog podrijetla, kao na primjer tehnike korištene u [103, 104].

[†]u suradnji s izv. prof. dr. sc. Andrejem Zorkom i doc. dr. sc. Matejem Pregeljkom s instituta Jožef-Stefan u Ljubljani



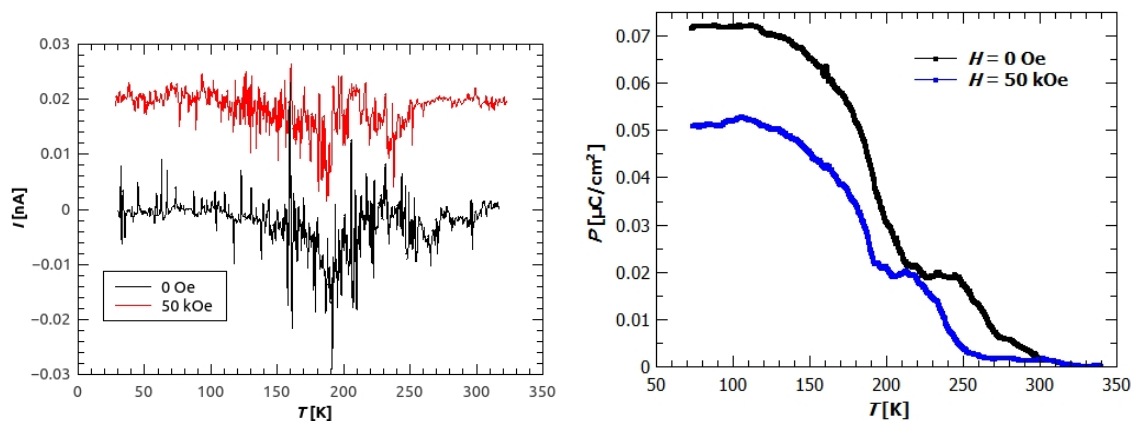
Slika 6.7: Anizotropija iznad magnetskog faznog prijelaza.

6.2 Magneto-električna svojstva

6.2.1 Polarizacija

Polarizacija GuaCuF dobivena je metodom mjerenja piroelektrične struje (više u 2.2 i 4.2). Piroelektrična struja mjerena je bez primjene električnog polja, hlađenjem uzorka generira se naboj na električnim kontaktima nanesenim na ab ravnine kristala. Integracijom struje po vremenu dobije se ovisnost spontane polarizacije o temperaturi. Na slici 6.8 lijevo, prikazana je temperaturna ovisnost izmjerene piroelektrične struje u magnetskom polju 0 Oe i 50 kOe (magnetsko polje primijenjeno u a smjeru). Integriranjem izmjerenih vrijednosti piroelektrične struje po vremenu dobivene su temperaturne ovisnosti spontane polarizacije prikazane na slici 6.8 desno. Na slici se može primijetiti utjecaj vanjskog magnetskog polja na električnu polarizaciju. Polje od 50 kOe potisne polariziranje uzorka, te vrijednost spontane polarizacije padne s $0.072 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na $0.053 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Kako je polarizacija, odnosno piroelektrična struja mjerena bez primjenjenog električnog polja, može se primijetiti postepeno stvaranje/formiranje feroelektričnog uređenja. Uređivanje dipola događa se postupno. Kod mjerenja bez magnetskog polja, hlađenjem uzorka iz paraelektrične faze, polarizacija počinje rasti na oko 270 K, te dostigne vrijednost od $0.019 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na 245 K. Nakon početnog rasta, daljnje uređivanje dipola prestaje, te je polarizacija

konstantna do otprilike 210 K, gdje se ponovno dipoli počinju uređivati, te polarizacija naglo raste. Konačnu vrijednost spontane polarizacije uzorak postiže na temperaturi od 110 K, te ona iznosi $0.072 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Slično ponašanje primijećeno je i kod mjerenja u magnetskom polju. Magnetsko polje opire se uređivanju dipola tako da se prijelaz događa na nešto nižim temperaturama, te je konačna vrijednost koju polarizacija dostigne oko 75% vrijednosti koju uzorak ima bez magnetskog polju.



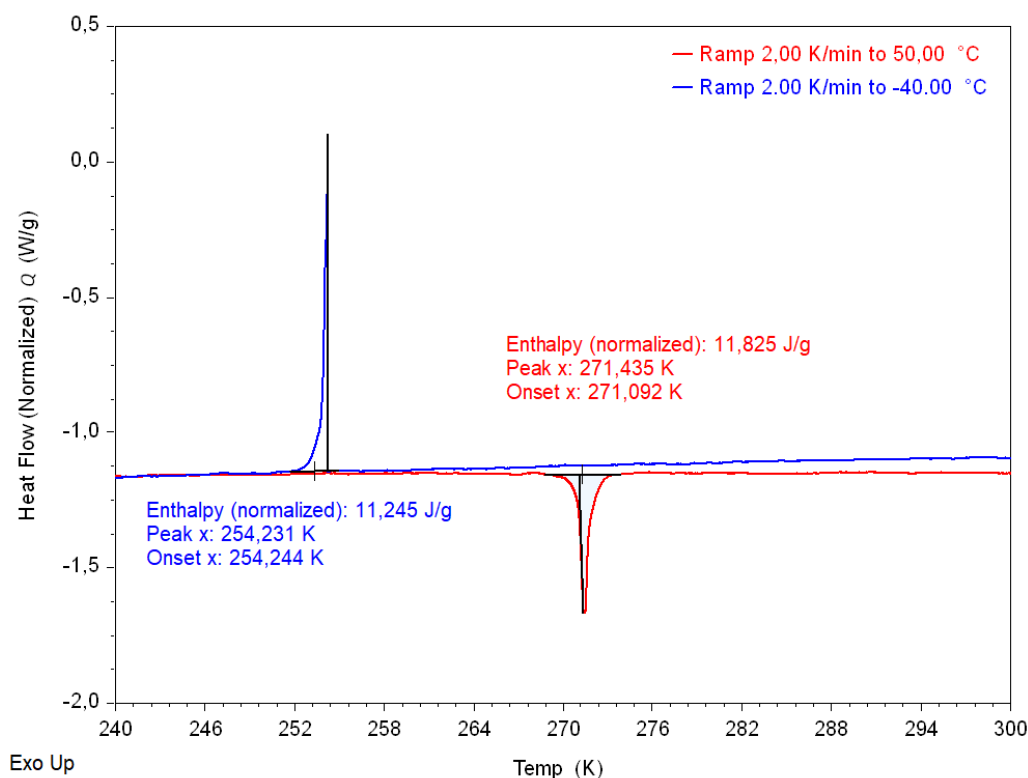
Slika 6.8: Mjerenje polarizacije GuaCuF. Lijevo: piroelektrična struja mjerena u magnetskom polju nula (crna linija) i u magnetskom polju 50 kOe (crvena linija pomaknuta je za +0.02 nA kako bi se bolje vidjela). Desno: temperaturna ovisnost polarizacije GuaCuF mjerene duž c smjera u hlađenju. Crni kružići opisuju mjerenje u magnetskom polju nula, a plavi kvadratići mjerenje u polju 50 kOe.

Sličan utjecaj magnetskog polja na električnu polarizaciju primijećen je i u [68], gdje je polarizacija mjerena u magnetskom polju 0, 70 i 110 kOe primijenjenom u ab ravnini. U tom radu polarizacija je također dobivena metodom mjerenja piroelektrične struje, međutim, prije mjerenja piroelektrične struje, uzorak je ohlađen iz paraelektrične faze u električnom polju od 6 keV/cm, te je piroelektrična struja mjerena tijekom grijanja. Dobivene vrijednosti polarizacije bile su $0.11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $0.023 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $0.011 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ za polja 0, 70 i 110 kOe. Za temperaturu prijelaza uzeta je vrijednost $T_C = 277\text{K}$, na kojoj je primijećen nagli porast polarizacije u $P(T)$ ovisnosti. Razliku između naših rezultata i rezultata dobivenih u [68] (veća vrijednost polarizacije, te viša temperatura prijelaza) možemo objasniti načinom mjerenja piroelektrične struje. U radu [68] mjerena je piroelektrična struja na takozvanom polariziranom uzorku (engl. *poled sample*), dobivenom hlađenjem uz primijenjeno električno polje. Električno polje omogućilo je lakše uređivanje dipola, te postizanje uređenja na višim temperaturama, dok smo mi mjerili spontano uređivanje električnih dipola, bez pomaganja električnim poljem.

Zanimljivo je primijetiti da se utjecaj magnetskog polja na polarizaciju primjećuje u paramag-

netskoj fazi (tzv. paramagnetoelektrično učinak -PME učinak). Pretpostavka je da se PME učinak javlja kao posljedica nelinearnog magnetoelektričnog vezanja preko magnetostrikcije i feroelastičnih efekata [68].

Razlikovna pretražna kalorimetrija[‡] (DSC) pokazala je da postoji ireverzibilno termalno ponašanje koje se može pripisati feroelektrično-paraelektričnom faznom prijelazu. Nagla promjena toplinskog toka (endotermni signal) u grijanju uočena je na 271 K, dok je u hlađenju ona na 254 K. Dobiveno toplinsko ponašanje slaže se s rezultatima u [68], gdje je uz mjerenje DSC-a mjerena i dielektrična konstanta duž c smjera tijekom grijanja i hlađenja, te su dobivene različite temperature na kojima se javlja maksimum dielektričnog odziva kod grijanja (263K) odnosno hlađenja (227K). Na temelju ovako velike razlike u temperaturama prijelaza kod grijanja i hlađenja može se zaključiti da je riječ o faznom prijelazu prvog reda [68].



Slika 6.9: DSC mjerenja na $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ (crveno - grijanje (2 K/min); plavo - hlađenje (2 K/min)).

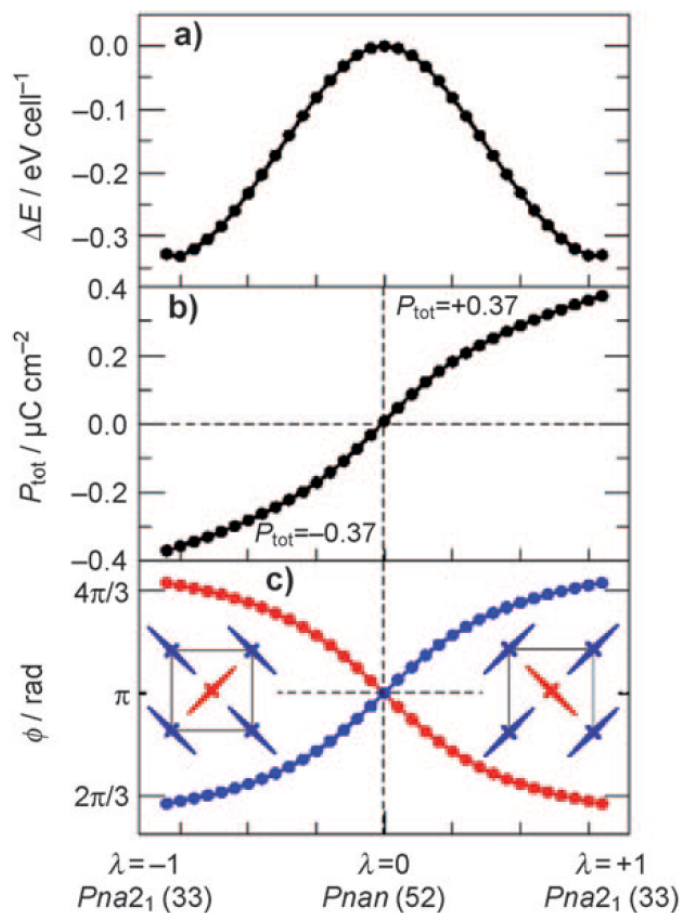
Teorijska proučavanja polarizacije napravljena su u radovima [67] i [68]. Na temelju *ab-initio* DFT računa u kombinaciji sa simetrijskom analizom, pokazano je da feroelektrična polarizacija potječe od induciranog dipolnog momenta na $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ organskom kationu. Gvanidinijev

[‡]Izmjereno na Kemijskom odsjeku.

kation je nepolarna molekula, međutim, stavljanjem u kristalno polje dolazi do narušavanja simetrije Gua⁺ kationa, te on postaje polaran. Promatranjem evolucije polarizacije u odnosu na polarno izobličenje iz feroelektričnog stanja s polarizacijom $-P$ preko paraelektrične faze do feroelektričnog stanja $+P$, te evolucije antiferodistorzijskog uređenja izduženih oktaedara (antifero-orbitalno uređenje) u odnosu na polarni pomak, pokazano je da postoji korelacija između feroelektričnosti i antiferodistorzijskog uređenja (slika 6.10). Antiferodistorzijsko uređenje može se promatrati kao dvije podrešetke, jedna s izduženom osi oktaedra duž [1,1,0] smjera, druga s izduženom osi duž okomitog smjera [$\bar{1}$,1,0]. Prelaskom iz polarnog stanja s polarizacijom $+P$ u stanje s negativnom polarizacijom $-P$, podrešetke izduženih oktaedara zamjene smjer izduženih osi. Antiferodistorzijsko uređenje u GuaCuF je centrosimetrično, međutim, vezanjem preko vodikovih veza s Gua⁺ kationima, slama simetriju inverzije atomskih pomaka gvanidinijevih kationa u jediničnoj ćeliji, te se zbroj induciranih dipolnih momenata više ne poništava već daje ukupni električni dipolni moment u c smjeru. Što znači da se feroelektrična polarizacija javlja kao posljedica Jahn-Tellerovog učinka i antiferodistorzijskog uređenja koje vezanjem preko vodikovih veza utječe na uređivanje električnih dipola gvanidinijevih kationa [67, 68].

Za računanje polarizacije DFT-om, promatra se centrosimetrična grupa više simetrije u paraelektričnoj fazi, u slučaju GuaCuF to je $Pnan$ centrosimetrična prostorna grupa. Tako dobivena vrijednost odračunava se od polarizacije izračunate za pripadnu polarnu necentrosimetričnu grupu niže simetrije te se dobije vrijednost polarizacije tog materijala. Dobivena je vrijednost polarizacije $0.19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, što ne odgovara vrijednosti dobivenoj u [67] ($0.37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), ali se može objasniti drugačijim postavkama računa.

Da bismo mogli uspoređivati vrijednosti polarizacije dobivene DFT-om s eksperimentalno dobivenim vrijednostima, moramo uzeti u obzir uočene dvojne domene u kristalu. Omjer udjela dviju domena koji je oko 40:60, znači da se samo oko 20% ukupne polarizacije neće poništiti. Eksperimentalna vrijednost, $P = 0.072 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ je oko 19% vrijednosti dobivene u [67], a 38% od ovdje izračunatih $0,19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, što pokazuje relativno dobro slaganje s količinom domena čiji se doprinosi ne poništavaju.

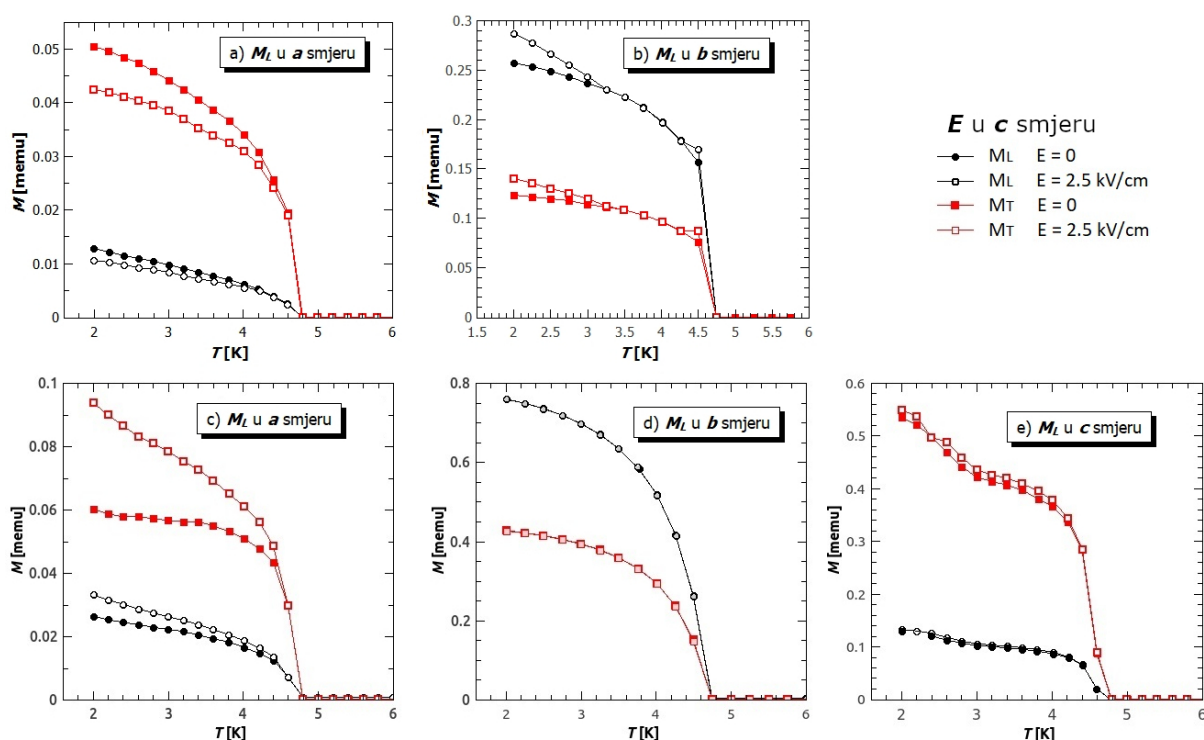


Slika 6.10: DFT račun za polarizaciju. Preuzeto iz [67].

6.2.2 Utjecaj električnog polja na magnetizaciju

Mjerenjem temperaturne ovisnosti magnetizacije bez i s električnim poljem, primijetili smo promjenu vrijednosti iznosa magnetizacije na temperaturama ispod magnetskog faznog prijelaza. Na slici 6.11 prikazana je magnetizacija mjerena bez (puni simboli) i s (prazni simboli) električnim poljem primijenjenim u smjeru c osi. Na slici 6.11 prikazano je pet različitih mjerenja utjecaja električnog polja na temperaturnu ovisnost magnetizacije. Mjerenja su rađena u različitim remanentnim poljima supravodljivog magneta te u više pokušaja orijentiranja kristala. Slike 6.11a,b prikazuju mjerenja magnetizacije u remanentnom polju nula, koje je bilo moguće postići samo nakon prvog hlađenja supravodljivog magneta prije uključivanja polja, dok su na slikama 6.11c,d,e prikazana mjerenja u raznim remanentnim poljima nepoznatih vrijednosti. Kako bi se osigurala mjerenja u magnetskom polju nula, tj. poništilo remanentno magnetsko polje, u paramagnetskoj fazi primijenjeno je magnetsko polje iznosa dovoljnog da poništi signal koji se javlja zbog prisutnog remanentnog polja. Pa je tako kod mjerenja prikazanog na slici 6.11c primijenjeno pozitivno magnetsko polje od 9 Oe, dok je kod mjerenja 6.11d primijenjeno

polje od 5 Oe. Za svako od mjerenja prikazanih na slici 6.11, uz longitudinalnu magnetizaciju (magnetizacija u smjeru magnetskog polja) mjerena je i transverzalna komponenta magnetizacije (pogledati poglavlje 4.1), odnosno maksimalna vrijednost magnetizacije u ravnini okomitoj na smjer magnetskog polja. Longitudinalna magnetizacija prikazana je crnim kružićima, a transverzalna crvenim kvadratićima. Mjerenja magnetizacije rade se tijekom grijanja, i to tako da se prvo snimi magnetizacija bez električnog polja od 2 K do 6 K, zatim se na 6 K uključi električno polje, te se uzorak ohladi u električnom polju, pa mjeri ponovo od 2 K do 6 K. To znači da je jedina razlika između prvog mjerenja 2-6 K i drugog, primijenjeno električno polje, te će do promjene vektora magnetizacije doći isključivo zbog utjecaja električnog polja.



Slika 6.11: Utjecaj električnog polja na magnetizaciju. Prikazano je pet različitih mjerenja, (a,b) mjerenja u $H=0$ odnosno u Zemljinom magnetskom polju odmah nakon hlađenja supravodljivog magneta (bez remanentnog magnetskog polja), te (c,d,e) u nepoznatom remanentnom magnetskom polju. Crni kružići predstavljaju longitudinalnu magnetizaciju, a crveni kvadratići transverzalnu magnetizaciju. Popunjeni/prazni simboli označavaju mjerenja magnetizacije bez/sa električnim poljem od $E = 2.5 \text{ kV/cm}$ primijenjenim u c smjeru.

Sa slike 6.11 se može vidjeti da se najjači učinak električnog polja javlja kada se magnetizacija mjeri u a smjeru. Električno polje uspije promijeniti magnetizaciju za 17%, odnosno 21% u longitudinalnom smjeru a dok je promjena u transverzalnom smjeru 16% i 36% (slike 6.11a,c). U slučaju prikazanom na slici 6.11b utjecaj električnog polja na longitudinalnu magnetizaciju mjerenu u b smjeru primijećen je u relativnoj promjeni vrijednosti magnetizacije od 10%, dok

je relativna promjena transverzalne komponente iznosila 12%. Utjecaj električnog polja u longitudinalnom i transverzalnom smjeru nije uočen za mjerenja prikazana na slikama 6.11d i e, gdje je longitudinalna magnetizacija mjerena duž b osi (sl. 6.11d) i duž c osi (sl.6.11e). Iz ovih rezultata može se zaključiti da najveći utjecaj električno polje ima na magnetizaciju u a smjeru, te da svi utjecaji električnog polja na magnetizaciju duž drugih kristalografskih smjerova proizlaze od nesavršenog orijentiranja kristala na nosaču uzorka. Zbog oblika kristala, tj. odnosa površina i kristalografskih smjerova, najlakše je bilo orijentirati kristal tako da je c smjer duž smjera magnetskog polja supravodljivog magneta, odnosno da je longitudinalna komponenta u smjeru c osi. Pa tako imamo na slici 6.11e samo M_c u longitudinalnom smjeru, te M_b u transverzalnom smjeru (budući da je a smjer teški smjer, a transverzalnu komponentu tražimo kao maksimalnu vrijednost magnetizacije u ravnini okomitoj na c smjer). U slučaju da uzorak nije savršeno orijentiran, odnosno da longitudinalna komponenta ne mjeri samo magnetizaciju duž a osi, postojat će komponenta M_a i u transverzalnom smjeru. Na ovaj način možemo objasniti promjenu u transverzalnoj komponenti magnetizacije uočenu na slikama 6.11a i c, te promjenu u longitudinalnom i transverzalnom smjeru na slici 6.11b. Također, uzrok veće promjene u transverzalnom smjeru (sl.6.11c) može biti remanentno magnetsko polje koje smanjuje utjecaj električnog polja na longitudinalnu magnetizaciju. Kako u transverzalnom smjeru nema remanentnog polja, promjena magnetizacije u transverzalnom smjeru biti će veća. Izostanak značajnijeg utjecaja električnog polja kod mjerenja prikazanih na slikama 6.11d i e, moguće je pripisati boljoj orijentaciji i većem remanentnom magnetskom polju. Osim mjerenja utjecaja električnog polja primijenjenog u c smjeru, promatrali smo i utjecaj električnog polja primijenjenog duž a i b smjera, međutim nije uočena promjena magnetizacije. Važno je napomenuti da promjenu magnetizacije nastalu primjenom električnog polja nije bilo moguće poništiti isključivanjem električnog polja, niti primjenom električnog polja u suprotnom smjeru, već je početnu vrijednost magnetizacije bilo moguće ostvariti samo zagrijavanjem kristala na sobnu temperaturu, odnosno iznad feroelektričnog faznog prijelaza.

Detaljniju analizu i usporedbu različitih mjerenja, te odgovore na pitanja kao što je zašto električno polje u jednom slučaju smanji iznos magnetizaciju a u drugom poveća (slika 6.11a i c) nije bilo moguće dobiti zbog previše nepoznatih parametara kao što su različita remanentna polja, nesavršeno orijentiranje kristala, Zemljino magnetsko polje, različito domensko uređenje itd. Da bi mogli bolje objasniti kako električno polje utječe na magnetizaciju, potrebno je napraviti druga mjerenja, kao što su na primjer proučavanje utjecaja električnog polja na magnetske vr-

hove u neutronske difrakciji, kao i promatranje magnetskih domena pomoću magneto-optičkog Kerrovog učinka, te korištenjem mikroskopskih magnetskih proba kao kod ESR-a ili mionske spinske rotacije.

Slični magneto-električni učinak pronađen je i u radu [68] gdje je utjecaj električnog polja primijenjenog u c smjeru uočen kao relativna promjena magnetizacije u ab ravnini duž smjera [110] od 7%. Za razliku od naših mjerenja, ondje je magnetizacija mjerena u magnetskom polju od 1 kOe, koje drugačije utječe na formiranje domena, te se osnovno stanje kristala ohlađenog tako velikom magnetskom polju znatno razlikuje od onog ohlađenog bez magnetskog polja, odnosno u malim poljima, Zemljinom te remanentnom magnetskom polju. Također primijenjeno je znatno veće električno polje ($E = 4.8$ kV/cm).

Za objašnjenje magnetoelektričnog ponašanja možemo pogledati mehanizam električne polarizacije, detaljno opisan u [67, 68]. Električno polje utječe na orijentaciju gvanadinijevih iona, te preko vodikovih veza uzrokuje male pomake formijatnog mosta, čime se mijenja simetrično i anti-simetrično međudjelovanje super-izmjene i lokalna anizotropija oko Cu kationa. Ovakve promjene mogu biti uzrok magnetoelektričnog učinka, odnosno promjene vektora ukupne magnetizacije koji dolazi od nagnutih spinova u antiferomagnetkom uređenju, što jako ovisi o Dzyaloshinskii-Moriya članu. Da bi se točnije objasnilo mikroskopsko podrijetlo relativno jakog magnetoelektričnog učinka u GuaCuF, potrebna su daljnja istraživanja i korištenje novih tehnika.

6.3 Perspektive i mogućnosti daljnjeg istraživanja

Nedavno su, u suradnji s dr.sc. R.F. Sibille s Paul Scherrer Instituta, u Laboratoriju za neutronska raspršenja i oslikavanje napravljena mjerenja neutronske difrakcije na monokristalu GuaCuF.[§] Dobivena je magnetska struktura osnovnog stanja, te je potvrđeno antiferomagnetsko osnovno stanje A-tipa s nagnutim spinovima i neto magnetskim momentom u c smjeru. Praćenjem magnetskog vrha koji se ne pojavljuje u nuklearnom raspršenju potvrđena je temperatura magnetskog faznog prijelaza od 4.6 K. U planu je nastavak istraživanja neutronske raspršenjem. Praćenjem intenziteta magnetskih vrhova na 2 K u ovisnosti o magnetskom i električnom polju dobit će se ovisnost vektora magnetskog momenta o električnom i magnetskom

[§]mjerenja napravili mag. chem. Edi Topić s Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu i dr. sc. Romain F. Sibille s Paul Scherrer Instituta

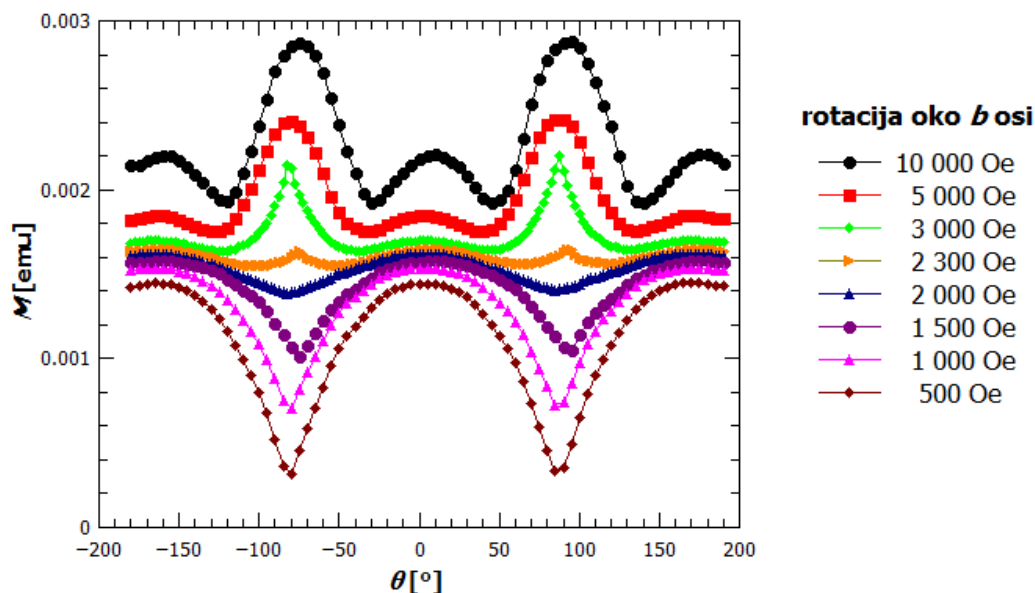
polju. Na ovaj način omogućit će se direktan uvid, na mikroskopskoj skali, u magnetoelektrično vezanje i magnetsku anizotropiju, i dobivanje novih informacija koje bi mogle pomoći u traženju objašnjenja velikog magnetoelektričnog učinka i velike magnetske anizotropije ovog hibridnog magneto-električnog materijala.

Osim nastavka mjerenja neutronske raspršenja, u planu su i mjerenja momenta magnetske sile[¶] kako bi se detaljnije istražila magnetska anizotropija. Preliminarna mjerenja potvrdila su naše rezultate dobivene mjerenjem na SQUID magnetometru. Pronađena je lančasta faza duž c -osi, s unutarlančanim međudjelovanjem od $J = -75$ K i antiferomagnetskim faznim prijelazom na $T_N = 4.6$ K s razvojem slabe feromagnetske komponente duž c smjera zbog naginjanja spinova uslijed Dzyaloshinskii-Moriya međudjelovanja. Tu slabu feromagnetsku komponentu moguće je prebaciti u suprotan smjer primjenom magnetskog polja od 7 Oe. Također mjerenja su pokazala da na temperaturi od 4.2 K postoji metamagnetski prijelaz, odnosno da dolazi do reorijentacije antiferomagnetski uređenih spinova ovisno o jakosti primijenjenog magnetskog polja. Uzrok pojave ovog prijelaza još se istražuje, kao i ovisnost temperature prijelaza o smjeru i jakosti magnetskog polja. U planu je i modeliranje izmjerenih podataka kako bi se dobila jakost Dzyaloshinskii-Moriya međudjelovanja i energijske vrijednosti ostalih članova u spinskom hamiltonijanu.

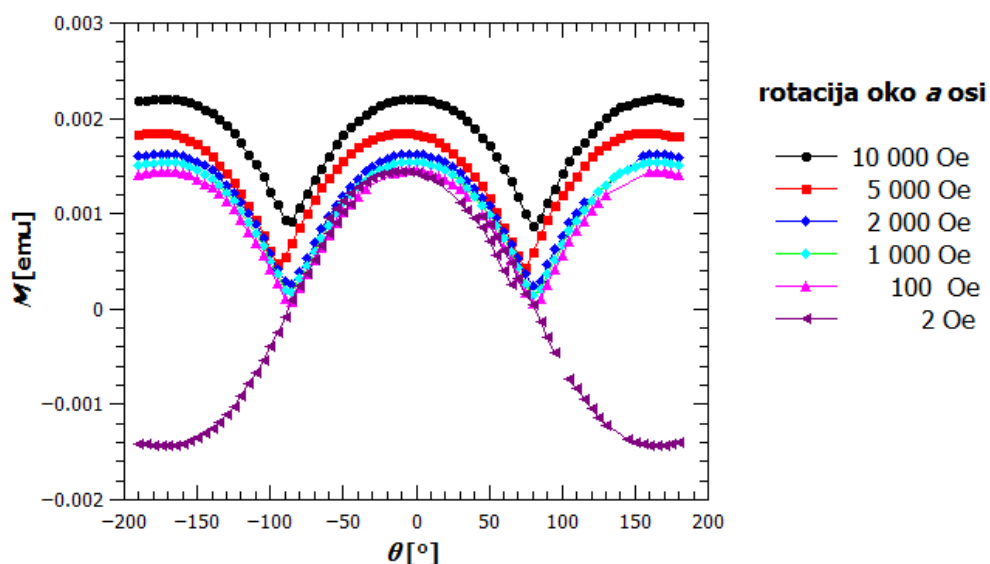
Pomoću horizontalnog rotatora MPMS 3 magnetometra, napravljena su i preliminarna mjerenja kutne ovisnosti magnetizacije u ac , bc i ab ravnini (slike 6.12, 6.12 i 6.14). U slučaju mjerenja magnetizacije u ac ravnini (slika 6.12), primijećena je reorijentacija magnetskih osi s primjenom magnetskog polja. U najmanjim poljima smjer lakog magnetiziranja je duž c osi, međutim, primjenom jačih magnetskih polja laka os mijenja se iz c osi u a os. Reorijentacija se događa u intervalu vrijednosti magnetskih polja od 2 kOe do 2.3 kOe. Ovakvo ponašanje odgovara već donesenim zaključcima na temelju mjerenja ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju. Kod mjerenja magnetizacije u ravnini bc ne dolazi do promjene laka osi, sve krivulje imaju isti oblik, s maksimumima i minimumima magnetizacije na istim vrijednostima kuta. Mali pomak koji se može uočiti između nekih krivulja dolazi od sistematske pogreške u postavljanju i očitavanju kuta, koja se javlja kada se kutne ovisnosti mjere u različitim smjerovima rotacije. Negativne vrijednosti, odnosno sinusoidalna kutna ovisnost magnetizacije za magnetsko polje 2 Oe javlja se iz razloga što magnetsko polje ne uspije promijeniti smjer spontane magnetizacije,

[¶]mjerenja i analizu radila dr. sc. Mirta Herak s Instituta za fiziku u Zagrebu

već se rotacijom mjeri samo komponenta vektora spontane magnetizacije. Kod mjerenja kutne ovisnosti magnetizacije u ab ravnini nije uočena očekivana promjena lake osi iz razloga što je signal u magnetskim poljima za koja se očekuje promjena bio premali, te nije bilo moguće mjeriti magnetizaciju. Detaljnija analiza i modeliranje dobivenih ovisnosti je u planu nakon što se dovrši analiza momenta magnetske sile čemu su ovo komplementarni rezultati.

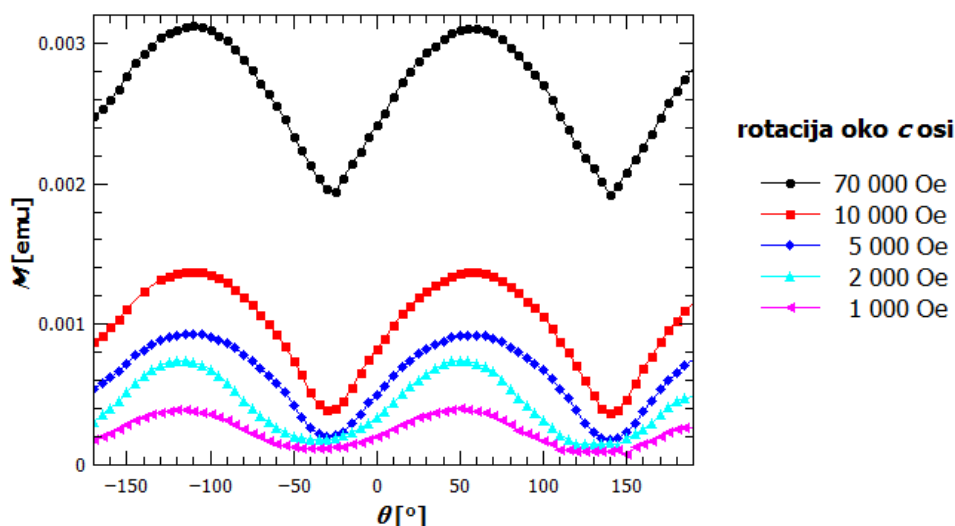


Slika 6.12: Kutna ovisnost magnetizacije u ac ravnini. Kut 0° odgovara magnetizaciji mjerenoj duž kristalografske osi c , a kut 90° magnetizaciji duž kristalografske osi a .



Slika 6.13: Kutna ovisnost magnetizacije u bc ravnini. Kut 0° odgovara magnetizaciji mjerenoj duž kristalografske osi c , a kut 90° magnetizaciji duž kristalografske osi b .

U zadnje vrijeme radi se na poboljšanju magnetoelektričnih svojstva i povećanju temperatura



Slika 6.14: Kutna ovisnost magnetizacije u ab ravnini. Kut 60° odgovara magnetizaciji mjerenoj duž kristalografske osi a , a kut 150° magnetizaciji duž kristalografske osi b .

faznih prijelaza. Jedan mogući smjer je miješanje različitih metala u metalo-organskoj mreži. Do sada je najbolje poboljšanje predviđeno u [105] kod $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{HCOO})_3]$ gdje je teorijskim računima pokazano značajno povećanje temperature magnetskog faznog prijelaza ($T_c = 56$ K) i vrijednosti magnetizacije ($2\mu_B/\text{TM}$) te polarizacije ($P = 9.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) u odnosu na GuaCuF ali i na ostale metalo-organske perovskite. Iako ovaj materijal još nije uspješno sintetiziran, teorijski računi predviđaju termodinamičku stabilnost na temelju izračunate entalpije vezanja (engl. *enthalpy of formation*) i mogućnost sintetiziranja ovog materijala.

Poglavlje 7

Zaključak

Multiferoici, kao materijali s istovremenim magnetskim i električnim uređenjem, poznati su već dulje vrijeme u skupini anorganskih materijala. Međutim, zbog slabog vezanja između električnog i magnetskog uređenja kod jedne vrste anorganskih multiferoika odnosno male magnetizacije i polarizacije kod druge vrste, javila se potreba za traženjem novih vrsta multiferoičnih materijala. U potrazi za boljim magnetoelektričnim multiferoičnim materijalima u zadnje vrijeme krenulo se s istraživanjem magnetskih i električnih svojstava hibridnih metalo-organskih materijala. Metalo-organski materijali, gdje je metalni ion odgovoran za pojavu magnetskih svojstava, a organski kation za pojavu feroelektričnog uređenja, pružaju veliku slobodu izbora sastavnih dijelova, te se pažljivim biranjem mogu dobiti željena fizikalna svojstva.

U ovom radu proučavana su magnetska i magnetoelektrična svojstva odabranih 2D i 3D hibridnih metalo-organskih perovskita s ciljem boljeg razumijevanja magnetskih i električnih uređenja, te mogućnosti magnetoelektričnog vezanja. Niz istraživanih 2D slojevitih metalo-organskih perovskitnih materijala, općenite kemijske formule A_2BX_4 , sastojao se od tri izomera *ortho*-, *meta*- i *para*-anisidinijevi tetraklorokuprati(II), te etilamonijevog tetraklorokuprata(II) - EA_2CuCl_4 i niza njegovih derivata, $CIEA_2CuCl_4$, $BrEA_2CuCl_4$, $CIEA_2CuBr_4$ i $BrEA_2CuBr_4$.

Tri anisidinijeva tetraklorokuprata(II), oA_2CuCl_4 , mA_2CuCl_4 i pA_2CuCl_4 , u kojima se anisidinijev organski kation nalazi u tri različite konfiguracije, imaju vrlo različite kristalne strukture, od oA_2CuCl_4 s nevezanim tetraklorokupratnim jedinicama, preko slojevite strukture s malim nasumičnim pomacima između slojeva kod mA_2CuCl_4 odnosno s malim neredom u slaganju slojeva, do uređene slojevite perovskitne strukture pA_2CuCl_4 . Različite strukture imaju za posljedicu vrlo različito magnetsko ponašanje. oA_2CuCl_4 pokazuje paramagnetsko ponašanje na

mjerenom temperaturnom intervalu (2 - 300 K) s naznakom pojave antiferomagnetskih korelacija na najnižim temperaturama i mogućeg antiferomagnetskog uređenja na temperaturama manjim od 2 K. Slojevite perovskitne strukture mA_2CuCl_4 i pA_2CuCl_4 , u kojima su tetraklorokupratni slojevi međusobno odvojeni s dva sloja organskih kationa mA odnosno pA , razlikuju se po udaljenostima bakrovih iona, kako unutar ($d_{Cu-Cu}^m > d_{Cu-Cu}^p$) tako i između slojeva ($d_{Cu-Cu}^m < d_{Cu-Cu}^p$). Ova razlika, kao i pojava nereda u strukturi mA_2CuCl_4 vodi na različite temperature feromagnetskih faznih prijelaza, $T_c^m = 4.2$ K kod mA_2CuCl_4 i $T_c^p = 9.6$ K kod pA_2CuCl_4 . Iako je udaljenost Cu-Cu između ravnina manja kod *meta* spoja, veća udaljenost Cu-Cu unutar ravnine, kao i veće odstupanje kuta veze Cu-Cl-Cu od 180° , te pojava nereda u slaganju slojeva imaju za posljedicu teže ostvarenje dugodosežnog uređenja. Nered u slaganju slojeva utječe na relativne položaje anorganskog sloja i organskih kationa, a time i na međudjelovanje bakrovih iona između ali i unutar ravnina, što se vidi i iz vrijednosti Weissovih parametara ($\theta^m = 15.0$ K i $\theta^p = 28.7$ K), koje se kod 2D slojevitih metalo-organskih perovskita mogu uzeti kao mjera jakosti međudjelovanja u anorganskoj ravnini. Istraživanjem ovog niza izomera anisidinijevih tetraklorokuprata(II) pokazano je kako se vrlo malom promjenom izomera postiže različito slaganje u kristalu, što ima za posljedicu vrlo različito magnetsko ponašanje.

Istraživanje 2D slojevitog metalo-organskog perovskita EA_2CuCl_4 i njegovih derivata $ClEA_2CuCl_4$, $BrEA_2CuCl_4$, $ClEA_2CuBr_4$ i $BrEA_2CuBr_4$, pokazalo je kako se malim promjenama organskog kationa mogu dobiti znatno drugačija magnetska svojstva, te kako zamjena Cl^- i Br^- iona u anorganskom sloju osim što mijenja jakosti međudjelovanja unutar ravnine i temperature prijelaza, utječe i na pojavu histereze i značajnog koercitivnog polja. Spojevi s 2-kloroetilamonijevim organskim kationima, poput polaznog EA_2CuCl_4 pokazuju antiferomagnetsko osnovno stanje, s metamagnetskim prijelazom, odnosno prelaskom u feromagnetsko stanje već pri primjeni malih magnetskih polja. Zamjena Cl^- s Br^- ionom u organskom kationu vodi na potpuno drugačije osnovno magnetsko stanje, te je u slučaju 2-bromoetilamonijevih kationa ono feromagnetsko. Iako su kod spojeva s tetrabromokupratnim slojevima udaljenosti susjednih Cu iona veće, veća polarizabilnost bromovog iona vodi na jača međudjelovanja unutar anorganskih ravnina (najveći Weissovi parametri), a time i većih temperatura magnetskih faznih prijelaza. Magnetoelektrična svojstva četiriju derivata EA_2CuCl_4 nisu ispitana zbog premalih monokristala, na kojima nije bilo moguće mjeriti magnetizaciju. Ispitivanje utjecaja električnog polja na magnetizaciju monokristala EA_2CuCl_4 , već poznatog multiferoika, pokazalo se neuspješnim, međutim, primijećena je anomalija magnetizacije na temperaturama strukturnih

faznih prijelaza ($T = 330, 356, 364$ K), što može biti posljedica indirektnog magnetoelektričnog učinka, posredovanog putem strukturnih promjena.

Magnetska mjerenja provedena na 3D metalo-organskom perovskitu, $C(NH_2)_3Cu(HCOO)_3$, pokazala su prisutnost lančaste antiferomagnetske faze na temperaturama iznad antiferomagnetskog faznog prijelaza ($T_N = 4.5$ K), s unutarlančanim međudjelovanjem od -66.5 K i dosta slabijim pozitivnim međudjelovanjem susjednih lanaca. Magnetsko dugodosežno uređeno stanje je antiferomagnetsko stanje A-tipa s nagnutim spinovima duž c osi. Naginjanje spinova, do kojeg dolazi zbog djelovanja Dzyaloshinskii-Moriya međudjelovanja i mogućih simetričnih anizotropnih međudjelovanja, uzrokuje pojavu malog feromagnetskog momenta duž c osi i pojavu spontane magnetizacije ($M_S = 52.3$ emu/mol). Kut naginjanja, dobiven iz omjera remanentne magnetizacije u c smjeru i saturacijske magnetizacije, iznosi 0.61° . Mjerenja na monokristalima pokazala su da postoji velika anizotropija neto magnetskog momenta, s osi lakog magnetiziranja duž c smjera, a teškog duž a smjera. Primjenom magnetskog polja smjer lakog magnetiziranja se mijenja, iz c osi u a os. Reorijentacija lake osi uočena je mjerenjima ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju i kutne ovisnosti magnetizacije u ac ravnini, te je potvrđena i mjerenjima magnetskog momenta sile. Prilagodбом Curie-Weissovog zakona na temperaturnu ovisnost magnetizacije u različitim kristalografskim smjerovima pokazano je da postoji anizotropija g -faktora sve do sobne temperature. ESR mjerenja potvrdila su anizotropiju g -faktora i pokazala da svojstvene osi g -tenzora odgovaraju kristalografskim osima.

Mjerenjem piroelektrične struje dobivena je spontana polarizacija $P = 0.072 \mu C/cm^2$ duž c smjera. Utjecaj magnetskog polja na polarizaciju uočen je kao smanjenje vrijednosti spontane polarizacije (za 25%) uslijed mjerenja piroelektrične struje u magnetskom polju od 50 kOe. Ova pojava naziva se paramagnetoelektrični učinak i javlja se kao posljedica nelinearnog magnetoelektričnog vezanja preko magnetostrikcije i feroelastičnih efekata. Ono što je još značajnije, magnetoelektrični učinak primijećen je u temperaturnoj ovisnosti magnetizacije u a smjeru kao promjena magnetizacije ($\sim 30\%$) u magnetski uređenoj fazi s primjenom električnog polja. Električno polje utječe na gvanidinijske ione koji zatim preko vodikovih veza uzrokuju male pomake formijatnog mosta, čime se mijenja simetrično i antisimetrično međudjelovanje superizmjene, kao i lokalna anizotropija oko Cu kationa. Sve ove promjene utječu na promjenu vektora ukupne magnetizacije i pojavu magnetoelektričnog efekta.

Kako bi se bolje razumjela opažena magnetska i magnetoelektrična svojstva istraživanih 2D i 3D metalo-organskih perovskita, u planu je provesti dodatne analize i mjerenja s komplemen-

tarnim eksperimentalnim tehnikama kao što su neutronska raspršenja, elektronska spinska rezonancija i mjerenje magnetskog momenta sile. Također, u planu su i istraživanja novih metalo-organskih spojeva, novih derivata EA_2CuCl_4 , te novih 3D gvanidinijskih metalo-formijatnih perovskita, među kojima su i spojevi s miješanim metalima, te nastavak potrage za boljim magnetoelektričnim metalo-organskim multiferocima.

Dodatak A

Kristalna struktura

A.1 Kristalografski podaci za anisidinijeve teraklorokuprate(II) pA_2CuCl_4 , mA_2CuCl_4 i oA_2CuCl_4

Tablica A.1: Kristalografski podaci za *ortho*, *meta* i *para*-anisidinijev tetraklorokuprat(II).

Spoj	oA_2CuCl_4	mA_2CuCl_4	pA_2CuCl_4
Empirijska formula	$C_{14}H_{20}N_2O_2CuCl_4$	$C_{14}H_{20}N_2O_2CuCl_4$	$C_{14}H_{20}N_2O_2CuCl_4$
Mr	453.66	453.66	453.66
Temperatura/K	293(2)	293(2)	293(2)
Kristalni sustav, boja i habitus	monoklinski, tamnozeleno prizma	monoklinski, svijetlozelene prizme	rompski, zlatna pločica
Prostorna grupa	P21/n	P21/c	Pbca
$a/\text{Å}$	10.8457(15)	8.10496(9)	7.3928(2)
$b/\text{Å}$	7.6203(6)	7.33749(17)	7.1494(2)
$c/\text{Å}$	12.1349(10)	31.43150(19)	36.1521(14)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	111.584(12)	96.7214(11)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	932.59(18)	1856.39(5)	1910.79(10)
Z	4	4	4
Gustoća _{teor} / (g/cm ³)	1.616	1.623	1.577
μ/mm^{-1}	1.752	-	1.71
F(000)	462	924	924
Dimenzije kristala/mm ³	0.2 × 0.12 × 0.10	praškasti uzorak	0.5 × 0.5 × 0.03
Zračenje	Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)	Cu K α 1 (1.540596 Å)	Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$)
2 θ raspon prikupljanja refleksa/ $^\circ$	8.636 do 57.996	4.00 do 68.00	8.244 do 65.242
Raspon indeksa refleksa	-13 ≤ h ≤ 14, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16	-	-11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 10, -44 ≤ l ≤ 53
Broj prikupljenih refleksa	9397 2474	-	22090 3293
Broj neovisnih refleksa	[$R_{\text{int}} = 0.0237$, $R_{\text{sigma}} = 0.0216$]	-	[$R_{\text{int}} = 0.0555$, $R_{\text{sigma}} = 0.0406$]
Broj podataka/ograničenja/parametara	2474/0/118	9142/-/101	3293/0/107
Prikladnost modela na F2	1.045	2.83 (nekorigirani)	1.161
Konačne R vrijednosti [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0738$	-	$R_1 = 0.0552$, $wR_2 = 0.1727$
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	$R_1 = 0.0366$, $wR_2 = 0.0784$	$R_{\text{exp}} = 0.024$, $R_{\text{wp}} = 0.0682$	$R_1 = 0.0847$, $wR_2 = 0.1916$
Najveći maksimum/minimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / e Å ⁻³	0.44/-0.34	-	0.72/-0.51

Tablica A.2: Najvažniji strukturni parametri anisidinijevih tetraklorokuprata(II).

Spoj	oA ₂ CuCl ₄	mA ₂ CuCl ₄	pA ₂ CuCl ₄
<i>Geometrija anorganske okosnice</i>			
d(Cu–Cu) _{ip} / Å	<i>b</i> , 7.6203(6)	$\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2}$, 5.466(2)	$\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2}$, 5.142(3)
d(Cu–Cu) _{oop} / Å	$\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 2ac \cos \beta}$, 7.591(2)	$\frac{1}{2}c$, 15.715(2)	$\frac{1}{2}c$, 18.076(2)
d(Cu–X ₁) / Å	2.2606(6)	2.338(7)	2.2852(7)
d(Cu–X ₂) / Å	2.2845(6)	2.246(6)	2.2934(8)
∠(X ₁ –Cu–X ₂) / °	89.64(2)	90.0(2)	89.93(3)
Kut između ekvatorijalne ravnine oktaedra i baze ćelije / °	-	12.5	10.4
<i>Geometrija organskog kationa</i>			
Omjer duže i kraće stranice najmanjeg kvadra opisanog oko kationa, AR	1.19	1.85	2.59

d_{oop} je udaljenost bakrovih iona između slojeva, a *d_{ip}* udaljenost unutar slojeva

A.2 Kristalografski podaci za etilamonijev tetraklorokuprat(II), EA₂CuCl₄ i njegove derivate

Tablica A.3: Eksperimentalni i kristalografski podaci za etilamonijev tetraklorokuprat i njegove derivate.

Spoj	EA ₂ CuCl ₄	ClEA ₂ CuCl ₄	BrEA ₂ CuCl ₄	ClEA ₂ CuBr ₄	BrEA ₂ CuBr ₄
Empirijska formula	C ₄ H ₁₆ Cl ₄ CuN ₂	C ₄ H ₁₄ Cl ₆ CuN ₂	C ₄ H ₁₄ Br ₂ Cl ₄ CuN ₂	C ₈ H ₂₈ Br ₈ Cl ₄ Cu ₂ N ₄	C ₄ H ₁₄ Br ₆ CuN ₂
Mr	297.53	363	455.33	1088.5/(2)	633.17
Temperatura/K	170(1)	170(1)	170(1)	170(1)	100(1)
Kristalni sustav, boja i habitus	rompski, žuta pločica	monoklinski, žuta pločica	tetragonski, narančasta pločica	monoklinski, crna pločica	monoklinski, crna pločica
Prostorna grupa	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P4₃2₁2</i>	<i>Pc</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> /Å	7.46524(13)	12.622(3)	5.27150(10)	7.6224(10)	11.8972(5)
<i>b</i> /Å	7.20293(9)	7.5120(15)	5.27150(10)	7.8983(9)	8.2486(2)
<i>c</i> /Å	21.2397(5)	7.3794(16)	48.0130(17)	23.224(3)	7.4785(3)
α /°	90	90	90	90	90
β /°	90	107.585(12)	90	90.864(5)	99.461(4)
γ /°	90	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	1142.09(3)	667.0(2)	1334.22(7)	1398.0(3)	723.92(5)
Z	4	2	4	2	2
Gustoća _{teor.} /(g/cm ³)	1.73	1.824	2.267	2.586	2.905
μ /mm ⁻¹	2.797	2.801	16.413	13.342	17.271
F(000)	604	366	876	1020	582
Dimenzije kristala/mm ³	0.15 × 0.15 × 0.12	0.590 × 0.500 × 0.120	0.51 × 0.16 × 0.03	0.58 × 0.28 × 0.07	0.1 × 0.1 × 0.01
Zračenje	Mo K α (λ = 0.71073 Å)	Mo K α (λ = 0.71073 Å)	Cu K α (λ = 1.54184 Å)	Mo K α (λ = 0.71073 Å)	sinhrotronsko zračenje (λ = 0.700 Å)

Tablica A.4: Eksperimentalni i kristalografski podaci za etilamonijev tetraklorokuprat i njegove derivate. (Nastavak)

Spoj	EA ₂ CuCl ₄	CIEA ₂ CuCl ₄	BrEA ₂ CuCl ₄	CIEA ₂ CuBr ₄	BrEA ₂ CuBr ₄
2θ raspon prikupljanja refleksa/°	6.672 do 59.95	3.384 do 54.784	7.364 do 130.986	5.158 do 55.156	5.946 do 51.992
Raspon indeksa refleksa	-10 ≤ h ≤ 10, -4 ≤ k ≤ 10, -28 ≤ l ≤ 29	-16 ≤ h ≤ 16, -9 ≤ k ≤ 9, -9 ≤ l ≤ 5	-6 ≤ h ≤ 6, -6 ≤ k ≤ 6, -56 ≤ l ≤ 56	-9 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 10, -30 ≤ l ≤ 30	-13 ≤ h ≤ 14, -10 ≤ k ≤ 10, -8 ≤ l ≤ 9
Broj prikupljenih refleksa	14195	4727	36893	17117	3297
Broj neovisnih refleksa	1662 [R _{int} = 0.0236, R _{sigma} = 0.0160]	1505 [R _{int} = 0.0562, R _{sigma} = 0.0601]	1148 [R _{int} = 0.1516, R _{sigma} = 0.0291]	6232 [R _{int} = 0.0839, R _{sigma} = 0.0869]	1436 [R _{int} = 0.0488, R _{sigma} = 0.0453]
Broj podataka/ ograničenja/parametara	1662/0/76	1505/3/62	1148/0/62	6232/2/160	1436/0/56
Prikladnost modela na F2	1.066	1.066	1.126	1.08	1.118
Konačne R vrijednosti [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0177, wR ₂ = 0.0463	R ₁ = 0.0935, wR ₂ = 0.2494	R ₁ = 0.1200, wR ₂ = 0.2948	R ₁ = 0.0865, wR ₂ = 0.2264	R ₁ = 0.0578, wR ₂ = 0.1750
Konačne R vrijednosti [svi podaci]	R ₁ = 0.0185, wR ₂ = 0.0468	R ₁ = 0.1303, wR ₂ = 0.2935	R ₁ = 0.1204, wR ₂ = 0.2949	R ₁ = 0.0983, wR ₂ = 0.2425	R ₁ = 0.0616, wR ₂ = 0.1773
Najveći maksimum/minimum u diferentnoj mapi elektronske gustoće / eÅ ⁻³	0.33/-0.63	1.55/-1.09	3.07/-1.99	2.68/-1.96	2.55/-1.45
Flackov parametar			0.5(3)	0.5(2)	

Tablica A.5: Najvažniji strukturni parametri etilamonijevog tetraklorokuprata i njegovih derivata.

Spoj	EA ₂ CuCl ₄	CIEA ₂ CuCl ₄	BrEA ₂ CuCl ₄	CIEA ₂ CuBr ₄ *	BrEA ₂ CuBr ₄
<i>Geometrija anorganske okosnice</i>					
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{ip} / \text{Å}$	$\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2}$, 5.1868(13)	$\frac{1}{2}\sqrt{b^2 + c^2}$, 5.265(3)	$a = b$, 5.27150(10)	$\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2}$, 5.488(2)	$\frac{1}{2}\sqrt{b^2 + c^2}$, 5.567(2)
$d(\text{Cu}-\text{Cu})_{oop} / \text{Å}$	$\frac{1}{2}c$, 10.6198(5)	a , 12.622(3)	$\frac{1}{4}c$, 12.0033(7)	$\frac{1}{2}c$, 11.612(3)	a , 11.8972(5)
$d(\text{Cu}-\text{X}_1) / \text{Å}$	2.2879(2)	2.2976(19)	2.288(6)	2.441(6)	2.4416(9)
$d(\text{Cu}-\text{X}_2) / \text{Å}$	2.3024(4)	2.278(3)	2.639(16)	2.418(6)	2.4257(10)
$\angle(\text{X}_1-\text{Cu}-\text{X}_2) / ^\circ$	90.31(1)	89.63(10)	92.2(3)	89.3(2)	90.06(3)
Kut između ekvatorijalne ravnine oktaedra i baze ćelije / °	8.51	7.7	0.05	10.4	13.4
<i>Geometrija organskog kationa</i>					
$d(\text{N}-\text{C}_1) / \text{Å}$	1.4796(17)	1.469(17)	1.48(4)	1.56(6)	1.461(14)
$d(\text{C}_1-\text{C}_2) / \text{Å}$	1.489(2)	1.470(19)	1.47(4)	1.47(7)	1.506(13)
$d(\text{C}_2-\text{XK}) / \text{Å}$	-	1.80(2)	1.91(3)	1.79(5)	1.933(12)
$\angle(\text{N}-\text{C}_1-\text{C}_2) / ^\circ$	112.18(12)	122(2)	113(2)	106(4)	112.5(8)
$\angle(\text{C}_1-\text{C}_2-\text{XK}) / ^\circ$	-	108.6(19)	115(2)	108(3)	107.5(8)
$\angle_{\text{torz}} / ^\circ$	-	-156(3)	65(3)	179(3)	175.1(7)

* prosječne vrijednosti svih simetrijski neekvivalentnih parametara

A.3 Kristalografski podaci za $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$

Kristalna struktura određena je iz difrakcijskih maksimuma prikupljenih pomoću Oxford Xcalibur difraktometra, pri temperaturi od 100 K. Osnovni kristalografski podaci dani su u tablici A.6.

Tablica A.6: Kristalografski podaci za gvanidinijev bakrov(II) formijat

Spoj	$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$
Empirijska formula	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CuN}_3\text{O}_6$
M_r	258.69
Kristalni sustav, boja i habitus	rompski, plava, prizma
Dimenzije kristala/ mm^3	$0.06 \times 0.08 \times 0.21$
Prostorna grupa	$Pna2_1$ (No. 33)
Z	4
Parametri jedinične ćelije:	
$a/\text{Å}$	8.4350(2)
$b/\text{Å}$	9.0145(2)
$c/\text{Å}$	11.2820(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	857.85(4)
$Gustoća_{\text{teor}}/\text{g cm}^{-3}$	2.003
μ/mm^{-1}	2.558
$F(000)$	524
Broj utočnjavanih parametara, N_p /ograničenja parametara	146/6
Prikupljeni refleksi, jedinstveni (R_{int}), opaženi [$I \geq 2\sigma(I)$]	8136, 2072 (0.016), 1996
R_1^a [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0202
g_1, g_2 in w^b	0.0326, 0.2077
wR_2^c (svi podaci)	0.0554
Prikladnost modela na F^2 , S^d	1.08

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^b $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (g_1P)^2 + g_2P]$ pri čemu je $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$;
^c $wR = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$; ^d $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_r - N_p)\}^{1/2}$ pri čemu je N_r = broj nezavisnih refleksa, N_p = broj utočnjavanih parametara.

Tablica A.7: Odabrane duljine veza i kutovi u strukturi $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$.

Duljine veza			
A–B	$d(\text{A–B})/\text{Å}$	A–B	$d(\text{A–B})/\text{Å}$
Cu1–O1	1.992(3)	O5–C3 ¹	1.272(3)
Cu1–O2	1.991(3)	C2–O3 ²	1.269(3)
Cu1–O3	1.953(2)	O1–C1 ³	1.254(6)
Cu1–O4	2.3597(19)	O4–C2	1.238(3)
Cu1–O5	1.9674(19)	O2–C1	1.251(6)
Cu1–O6	2.331(2)	O6–C3	1.235(3)
		N3–C4	1.321(2)
		N2–C4	1.306(12)
		C4–N1	1.352(13)
Kutovi			
A–B–C	$\angle(\text{A–B–C})/^\circ$		
O1–Cu1–O2	179.36(8)	C3–O6–Cu1	134.59(19)
O1–Cu1–O3	89.54(9)	C1–O2–Cu1	121.3(2)
O1–Cu1–O4	88.91(8)	C2–O4–Cu1	130.41(18)
O1–Cu1–O5	89.57(12)	C3 ¹ –O5–Cu1	128.22(18)
O1–Cu1–O6	90.70(12)	O4–C2–O3 ²	124.1(3)
O2–Cu1–O3	89.95(13)	C1 ³ –O1–Cu1	121.6(2)
O2–Cu1–O4	91.44(11)	N2–C4–N3	121.7(10)
O2–Cu1–O5	91.02(9)	N2–C4–N1	119.87(19)
O2–Cu1–O6	89.07(8)	N3–C4–N1	118.3(11)
O3–Cu1–O4	84.94(8)	C2 ⁴ –O3–Cu1	129.3(2)
O3–Cu1–O5	166.90(8)	O2–C1–O1 ⁵	124.0(2)
O3–Cu1–O6	106.03(6)	O6–C3–O5 ⁶	124.0(2)
O4–Cu1–O5	81.97(6)		
O4–Cu1–O6	169.02(8)		
O5–Cu1–O6	87.05(9)		

Simetrijski kodovi: ¹ $-1/2 + x, 1/2 - y, +z$; ² $-1/2 + x, 3/2 - y, +z$; ³ $1 - x, 1 - y, -1/2 + z$; ⁴ $1/2 + x, 3/2 - y, +z$;
⁵ $1 - x, 1 - y, 1/2 + z$; ⁶ $1/2 + x, 1/2 - y, +z$

Tablica A.8: Geometrija vodikovih veza (\AA , $^\circ$) u strukturi $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	$\angle\text{D–H...A}$	Simetrijski kod
N1–H1A...O5	0.84(3)	2.15(3)	2.969(3)	167(3)	$-x, 1-y, 1/2+z$
N1–H1B...O1	0.820(19)	2.12(2)	2.925(3)	170(3)	$1/2-x, -1/2+y, 1/2+z$
N2–H2A...O4	0.87(3)	2.07(3)	2.920(3)	165(3)	-
N2–H2B...O2	0.818(18)	2.18(2)	2.981(3)	167(3)	$-1/2+x, 1/2-y, z$
N3–H3A...O6	0.84(3)	2.10(3)	2.911(4)	165(3)	$1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$
N3–H3B...O3	0.83(3)	2.17(3)	2.970(4)	164(3)	$-1/2+x, 3/2-y, z$

Literatura

- [1] Röntgen, W. C., “Ueber die durch bewegung eines im homogenen electrischen felde befindlichen dielectricums hervorgerufene electro-dynamische kraft”, *Annalen der Physik*, Vol. 271, No. 10, 1888, str. 264-270.
- [2] Curie, P., “Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d’un champ électrique et d’un champ magnétique”, *J. Phys. Theor. Appl.*, Vol. 3, No. 1, 1894, str. 393-415.
- [3] Landau, L., Lifshitz, E., *Electrodynamics of Continuous Media (Course of Theoretical Physics)*, 1st ed. Pergamon Press, 1959.
- [4] Dzyaloshinskiĭ, I. E., “On the magneto-electrical effects in antiferromagnets”, *Soviet physics, JETP*, Vol. 10, No. 3, 1960, str. 628-629.
- [5] Astrov, D., “The magnetoelectric effect in antiferromagnetics”, *Sov. Phys. JETP*, Vol. 11, No. 3, 1960, str. 708–709.
- [6] Al’shin, B., Astrov, D. N., “Magnetoelectric effect in titanium oxide Ti_2O_3 ”, *Sov. Phys. JETP*, Vol. 17, No. 4, 1963, str. 809.
- [7] Rado, G. T., “Observation and possible mechanisms of magnetoelectric effects in a ferromagnet”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 13, Sep 1964, str. 335–337.
- [8] Ascher, E., Rieder, H., Schmid, H., Stössel, H., “Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, $Ni_3B_7O_{13}I$ ”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 37, No. 3, 1966, str. 1404-1405.
- [9] Schmid, H., “On a magnetoelectric classification of materials”, *International Journal of Magnetism*, Vol. 4, No. 4, 1973, str. 337–361.

- [10] Milgrom, M., Shtrikman, S., “The magnetoelectric effect of composites and polycrystals”, *Ferroelectrics*, Vol. 162, No. 1, 1994, str. 87-91.
- [11] Nan, C.-W., “Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases”, *Phys. Rev. B*, Vol. 50, 1994, str. 6082–6088.
- [12] Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., K. Ishizaka, K., Arima, T., Tokura, Y., “Magnetic control of ferroelectric polarization.”, *Nature*, Vol. 426, 2003, str. 55–58.
- [13] Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M., Ramesh, R., “Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures”, *Science*, Vol. 299, No. 5613, 2003, str. 1719-1722.
- [14] Ramesh, R., Spaldin, N., “Multiferroics: progress and prospects in thin films”, *Nature Materials*, Vol. 6, 2007, str. 21-29.
- [15] Hill, N., “Why are there so few magnetic ferroelectrics?”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, 2000, str. 6694–6709.
- [16] A. Hill, N., Filippetti, A., “Why are there any magnetic ferroelectrics?”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 242-245, 2002, str. 976-979.
- [17] Rondinelli, J. M., Eidelson, A. S., Spaldin, N. A., “Non- d^0 Mn-driven ferroelectricity in antiferromagnetic BaMnO₃”, *Phys. Rev. B*, Vol. 79, 2009, str. 205119.
- [18] Seshadri, R., Hill, N. A., “Visualizing the role of Bi 6s “lone pairs” in the off-center distortion in ferromagnetic BiMnO₃”, *Chemistry of Materials*, Vol. 13, No. 9, 2001, str. 2892-2899.
- [19] Newnham, R. E., Kramer, J. J., Schulze, W. A., Cross, L. E., “Magnetoferroelectricity in Cr₂BeO₄”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 49, No. 12, 1978, str. 6088-6091.
- [20] Ikeda, N., Ohsumi, H., Ohwada, K., Ishii, K., Inami, T., Kakurai, K., Murakami, Y., Yoshii, K., Mori, S., Horibe, Y., Kitô, H., “Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe₂O₄”, *Nature*, Vol. 436, 2005, str. 1136-1138.
- [21] Van Aken, B. B., Palstra, T. T., Filippetti, A., Spaldin, N. A., “The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃”, *Nature Materials*, Vol. 3, 2004, str. 164-170.

- [22] Khomskii, D., “Classifying multiferroics: Mechanisms and effects”, *Physics*, Vol. 2, 2009.
- [23] Catalan, G., Scott, J. F., “Physics and applications of bismuth ferrite”, *Advanced Materials*, Vol. 21, No. 24, 2009, str. 2463-2485.
- [24] Tokura, Y., Seki, S., Nagaosa, N., “Multiferroics of spin origin”, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 77, No. 7, jul 2014, str. 076501.
- [25] Rogez, G., Viart, N., Drillon, M., “Multiferroic Materials: The Attractive Approach of Metal–Organic Frameworks (MOFs)”, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 49, No. 11, 2010, str. 1921-1923.
- [26] Cheetham, A. K., Rao, C. N. R., “There’s room in the middle”, *Science*, Vol. 318, No. 5847, 2007, str. 58-59.
- [27] Li, W., Wang, Z., Deschler, F., Gao, S., Friend, R. H., Cheetham, A. K., “Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites”, *Nature Reviews Materials*, Vol. 2, 2017.
- [28] Li, W., Stroppa, A., Wang, Z., Gao, S., *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites*. Wiley-VCH, 2020.
- [29] Gibertini, M., Koperski, M., Morpurgo, A. F., Novoselov, K. S., “Magnetic 2D materials and heterostructures”, *Nature Nanotechnology*, Vol. 14, 2019, str. 408–419.
- [30] Nafday, D., Sen, D., Kaushal, N., Mukherjee, A., Saha-Dasgupta, T., “2D ferromagnetism in layered inorganic-organic hybrid perovskites”, *Phys. Rev. Research*, Vol. 1, 2019, str. 032034.
- [31] Narita, N., Yamada, I., “Nonlinear Magnetic-Susceptibility of Two-Dimensional Magnets $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$ with $n = 1, 2$ and 3 ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 65, No. 12, 1996, str. 4054-4061.
- [32] Šenjug, P., Dragović, J., Kalanj, M., Torić, F., Rubčić, M., Pajić, D., “Magnetic behaviour of $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ type multiferroic”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 479, 2019, str. 144-148.

- [33] Spaldin, N. A., *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. Cambridge University Press, 2010.
- [34] Coey, J. M. D., *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [35] Blundell, S., *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [36] Khan, O., *Molecular Magnetism*. New York, NY, USA: Wiley-VCH, 1993.
- [37] Cullity, B. D., Graham, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [38] Sung, H., Rudowicz, C., "Physics behind the magnetic hysteresis loop - a survey of misconceptions in magnetism literature", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 260, No. 1, 2003, str. 250-260.
- [39] Khomskii, D. I., *Transition Metal Compounds*. Cambridge University Press, 2014.
- [40] Moriya, T., "Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism", *Phys. Rev.*, Vol. 120, Oct 1960, str. 91-98.
- [41] Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija I dio*. Zagreb, Hrvatska: Školska knjiga, 1991.
- [42] "The Shapes of Atomic Orbitals", dostupno na: <https://chem.libretexts.org/@go/page/52808> May 24 2020.
- [43] "Principles of general chemistry", dostupno na: <https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s27-05-crystal-field-theory.html>
- [44] Tilley, R. J. D., *Understanding Solids: The Science of Materials*. John Wiley & Sons, 2004.
- [45] Jona, F., Shirane, G., *Ferroelectric Crystals*. Dover Pubns, 1993.
- [46] Schmid, H., "Multi-ferroic magnetoelectrics", *Ferroelectrics*, Vol. 162, No. 1, 1994, str. 317-338.
- [47] Martin, L. W., Crane, S. P., Chu, Y.-H., Holcomb, M. B., Gajek, M., Huijben, M., Yang, C.-H., Balke, N., Ramesh, R., "Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 20, No. 43, 2008, str. 434220.

- [48] ChoJae-Hyeon, JoWook, “A brief review on magnetoelectric multiferroic oxides”, Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 34, No. 3, 2021, str. 149-166.
- [49] Wang, K., Liu, J.-M., Ren, Z., “Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders”, Advances in Physics, Vol. 58, No. 4, 2009, str. 321-448.
- [50] Brown, W. F., Hornreich, R. M., Shtrikman, S., “Upper bound on the magnetoelectric susceptibility”, Phys. Rev., Vol. 168, 1968, str. 574–577.
- [51] Li, C.-H., Wang, F., Liu, Y., Zhang, X.-Q., Cheng, Z.-H., Sun, Y., “Electrical control of magnetization in charge-ordered multiferroic LuFe_2O_4 ”, Phys. Rev. B, Vol. 79, May 2009, str. 172412.
- [52] Arima, T., “Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order”, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 76, No. 7, 2007, str. 073702.
- [53] Fiebig, M., Lottermoser, T., Meier, D., Trassin, M., “The evolution of multiferroics”, Nature Reviews Materials, Vol. 1, 2016, str. 16046.
- [54] Pan, L., Zhu, G., Perovskite Materials. IntechOpen, 2016.
- [55] Kieslich, G., Sun, S., Cheetham, A. K., “Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: new tricks for an old dog”, Chem. Sci., Vol. 5, 2014, str. 4712-4715.
- [56] Cheetham, A. K., Rao, C. N. R., “There’s room in the middle”, Science, Vol. 318, No. 5847, 2007, str. 58-59.
- [57] Jain, P., Dalal, N. S., Toby, B. H., Kroto, H. W., Cheetham, A. K., “Order-disorder antiferroelectric phase transition in a hybrid inorganic-organic framework with the perovskite architecture”, Journal of the American Chemical Society, Vol. 130, No. 32, 2008, str. 10450-10451.
- [58] Sánchez-Andújar, M., Presedo, S., Yáñez-Vilar, S., Castro-García, S., Shamir, J., Señarís-Rodríguez, M. A., “Characterization of the order-disorder dielectric transition in the hybrid organic-inorganic perovskite-like formate $\text{Mn}(\text{HCOO})_3[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ ”, Inorganic Chemistry, Vol. 49, No. 4, 2010, str. 1510-1516.

- [59] Wang, W., Yan, L.-Q., Cong, J.-z., Zhao, Y., Wang, F., Shipeng, S., Zou, T., Zhang, D., Han, X., Sun, Y., “Magnetolectric coupling in the paramagnetic state of a metal-organic framework”, *Scientific Reports*, Vol. 3, 06 2013, str. 2024.
- [60] Jain, P., Stroppa, A., Nabok, D., Marino, A., Rubano, A., Paparo, D., Matsubara, M., Nakotte, H., Fiebig, M., Picozzi, S., Choi, E. S., Cheetham, A. K., Draxl, C., Dalal, N. S., Zapf, V. S., “Switchable electric polarization and ferroelectric domains in a metal-organic-framework”, *npj Quantum Materials*, Vol. 1, 2016.
- [61] Abhyankar, N., Bertaina, S., Dalal, N. S., “On Mn^{2+} EPR probing of the ferroelectric transition and absence of magnetolectric coupling in dimethylammonium manganese formate $(CH_3)_2NH_2Mn(HCOO)_3$, a metal–organic complex with the Pb-free perovskite framework”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119, No. 50, 2015, str. 28 143-28 147.
- [62] Abhyankar, N., Bertaina, S., Orio, M., Dalal, N. S., “Magnetic resonance probing of ferroelectricity and magnetism in metal-organic frameworks”, *Ferroelectrics*, Vol. 534, No. 1, 2018, str. 11-18.
- [63] Ma, Y., Cong, J., Sun, Y., “Multiferroicity and magnetolectric coupling in the paramagnetic state of the metal-organic framework $[(CH_3)_2NH_2]Ni(HCOO)_3$ ”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 31, No. 20, 2019, str. 205701.
- [64] Tian, Y., Cong, J., Shen, S., Chai, Y., Yan, L., Wang, S., Sun, Y., “Electric control of magnetism in a multiferroic metal–organic framework”, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, Vol. 8, No. 1, 2014, str. 91-94.
- [65] Hu, K.-L., Kurmoo, M., Wang, Z., Gao, S., “Metal–organic perovskites: Synthesis, structures, and magnetic properties of $[C(NH_2)_3][M^{II}(HCOO)_3]$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu,$ and Zn ; $C(NH_2)_3$ =guanidinium)”, *Chem. Eur. J.*, Vol. 15, 2009, str. 12 050–1206.
- [66] Viswanathan, M., “Insights on the Jahn–Teller distortion, hydrogen bonding and local environment correlations in a promised multiferroic hybrid perovskite”, *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol. 31, 2019.
- [67] Stroppa, A., Jain, P., Barone, P., Marsman, M., Perez-Mato, J., Cheetham, A., Kroto, H., Picozzi, S., “Electric control of magnetization and interplay between orbital ordering

- and ferroelectricity in a multiferroic metal–organic framework”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 50, 2011, str. 5847–5850.
- [68] Tian, Y., Stroppa, Y.-S., A. and Chai, Barone, P., Perez-Mato, M., Picozzi, S., Sun, Y., “High-temperature ferroelectricity and strong magnetoelectric effects in a hybrid organic–inorganic perovskite framework”, *Phys. Status Solidi RRL*, Vol. 9, 2015, str. 62–67.
- [69] Ma, Y., Sun, Y., “Multiferroic and thermal expansion properties of metal-organic frameworks”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 127, No. 8, 2020, str. 080901.
- [70] Han, C., McNulty, J. A., Bradford, A. J., Slawin, A. M. Z., Morrison, F. D., Lee, S. L., Lightfoot, P., “Polar ferromagnet induced by fluorine positioning in isomeric layered copper halide perovskites”, *Inorganic Chemistry*, Vol. 61, No. 7, 2022, str. 3230-3239.
- [71] de Jongh, L., Miedema, A., “Experiments on simple magnetic model systems”, *Advances in Physics*, Vol. 23, No. 1, 1974, str. 1-260.
- [72] de Jongh, L., “Observation of lattice- and spin-dimensionality crossovers in the susceptibility of quasi 2-dimensional Heisenberg ferromagnets”, *Physica B+C*, Vol. 82, No. 2, 1976, str. 247-261.
- [73] Park, G., Cho, J., Kim, J.-S., Kim, Y., Jung, J. H., Hur, N., Oh, I.-H., Kim, K.-Y., “Critical behavior of quasi-2d organic-inorganic halide perovskite $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ single crystals”, *Current Applied Physics*, Vol. 35, 2022, str. 24-31.
- [74] Kim, K.-Y., Park, G., Cho, J., Kim, J., Kim, J.-S., Jung, J., Park, K., You, C.-Y., Oh, I.-H., “Intrinsic magnetic order of chemically exfoliated 2D Ruddlesden–Popper organic–inorganic halide perovskite ultrathin films”, *Small*, Vol. 16, No. 52, 2020.
- [75] Kundys, B., Lappas, A., Viret, M., Kapustianyk, V., Rudyk, V., Semak, S., Simon, C., Bakaimi, I., “Multiferroicity and hydrogen-bond ordering in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ featuring dominant ferromagnetic interactions”, *Phys. Rev. B*, Vol. 81, Jun 2010, str. 224434.
- [76] Polyakov, A. O., Arkenbout, A. H., Baas, J., Blake, G. R., Meetsma, A., Caretta, A., van Loosdrecht, P. H. M., Palstra, T. T. M., “Coexisting ferromagnetic and ferroelectric order in a CuCl_4 -based organic–inorganic hybrid”, *Chemistry of Materials*, Vol. 24, No. 1, 2012, str. 133-139.

- [77] Mermin, N. D., Wagner, H., "Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 17, 1966, str. 1133–1136.
- [78] Palle, G., Sunko, D. K., "Physical limitations of the Hohenberg–Mermin–Wagner theorem", *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, Vol. 54, No. 31, jul 2021, str. 315001.
- [79] Sekine, T., Okuno, T., Awaga, K., "Observation of spontaneous magnetization in the layered perovskite ferromagnet, (p-Chloroanilinium)₂CuBr₄", *Inorganic Chemistry*, Vol. 37, No. 9, 1998, str. 2129-2133.
- [80] Estes, W. E., Losee, D. B., Hatfield, W. E., "The magnetic properties of several quasi two-dimensional Heisenberg layer compounds: A new class of ferromagnetic insulators involving halocuprates", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 72, No. 1, 1980, str. 630-638.
- [81] Whealy, R. D., Bier, D. H., McCormick, B. J., "A preparative study of the reaction between copper(ii) chloride and amine hydrochlorides", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 81, 1959, str. 5900-5901.
- [82] Hajlaoui, F., Audebrand, N., Roisnel, T., Zouari, N., "Structural phase transition, electrical and semiconducting properties in a lead-free 2D hybrid perovskite-like compound: [Cl-(CH₂)₂-NH₃]₂[CuCl₄]", *Applied Organometallic Chemistry*, Vol. 34, No. 2, 2020, str. e5293.
- [83] Akrou, F., Hajlaoui, F., Karoui, K., Audebrand, N., Roisnel, T., Zouari, N., "Two-dimensional copper (ii) halide-based hybrid perovskite templated by 2-chloroethylammonium: Crystal structures, phase transitions, optical and electrical properties", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 287, 2020, str. 121338.
- [84] Šenjug, P., Dragović, J., Torić, F., Lončarić, I., Despoja, V., Smokrović, K., Topić, E., Đilović, I., Rubčić, M., Pajić, D., "Magnetoelectric multiferroicity and magnetic anisotropy in guanidinium copper(II) formate crystal", *Materials*, Vol. 14, No. 7, 2021.
- [85] Viswanathan, M., "Enhancement of the guest orderliness in a low-symmetric perovskite-

- type metal–organic framework influenced by Jahn–Teller distortion”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, 2018, str. 21 809–21 813.
- [86] Viswanathan, M., “Disorder in the hydrogen-atoms uninvolved in hydrogen bonds in a metal–organic framework”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, 2018, str. 24 527–24 534.
- [87] Viswanathan, M., “Neutron diffraction studies on the thermal expansion and anomalous mechanics in the perovskite-type $[C(ND_2)_3]Me^{2+}(DCCO)_3$ [Me = Cu, Mn, Co]”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 20, 2018, str. 17 059–17 070.
- [88] Viswanathan, M., “Stability of hydrogen bonds in the metal guanidinium formate hybrid perovskites: A single-crystal neutron diffraction study”, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 19, 2019, str. 4287–4292.
- [89] Etter, M. C., MacDonald, J. C., Bernstein, J., “Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals”, *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 46, 1990, str. 256–262.
- [90] Sawicki, M., Stefanowicz, W., Ney, A., “Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism”, *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 26, No. 6, apr 2011, str. 064006.
- [91] MPMS Application Note 1014-202: Transverse Detection System, Quantum Design, 2000, dostupno na: <https://qdusa.com/siteDocs/appNotes/1014-202.pdf>
- [92] MPMS 3 Horizontal Rotator Option User’s Manual, Quantum Design, 2015, dostupno na: <https://www.qdusa.com/pharos/view.php?fDocumentId=3484>
- [93] SQUID VSM Ultra-Low Field Option User’s Manual, Quantum Design, 2010, dostupno na: <https://www.qdusa.com/pharos/view.php?fDocumentId=3486>
- [94] De Jongh, L., Van Amstel, W., Miedema, A., “Magnetic measurements on $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$: Ferromagnetic layers coupled by a very weak antiferromagnetic interaction”, *Physica*, Vol. 58, No. 2, 1972, str. 277–304.
- [95] Ding, J., Li, H., Wen, L., Kang, X., Li, H., Zhang, J., “Electronic and magnetic properties of an organic multiferroic: $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 346, 2013, str. 91–95.

- [96] Stryjewski, E., Giordano, N., "Metamagnetism", *Advances in Physics*, Vol. 26, No. 5, 1977, str. 487-650.
- [97] De Jongh, L., (ur.), *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds*. Dordrecht, Netherlands: Springer, 1990.
- [98] Jahn, I. R., Knorr, K., Ihringer, J., "The Jahn-Teller effect and orientational order in $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$, $n=1, 2, 3$ ", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 1, No. 35, Sep 1989, str. 6005–6017.
- [99] Steadman, J., Willett, R., "The crystal structure of $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ ", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 4, 1970, str. 367-371.
- [100] Ohwada, K., Ishii, K., Inami, T., Murakami, Y., Shobu, T., Ohsumi, H., Ikeda, N., Ohishi, Y., "Structural properties and phase transition of hole-orbital-ordered $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ studied by resonant and non-resonant x-ray scatterings under high pressure", *Phys. Rev. B*, Vol. 72, 2005, str. 014123.
- [101] Carlin, R. L., *Magnetochemistry*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1986.
- [102] Towler, M. D., Dovesi, R., Saunders, V. R., "Magnetic interactions and the cooperative Jahn-Teller effect in $KCuF_3$ ", *Phys. Rev. B*, Vol. 52, Oct 1995, str. 10 150–10 159.
- [103] Herak, M., Zorko, A., Pregelj, M., Zaharko, O., Posnjak, G., Jagličić, Z., Potočnik, A., Luetkens, H., Tol, J., Ozarowski, A., Berger, H., Arčon, D., "Magnetic order and low-energy excitations in the quasi-one-dimensional antiferromagnet $CuSe_2O_5$ with staggered fields", *Physical Review B*, Vol. 87, 2013.
- [104] Zivkovic, I., Djokic, D., Herak, M., Pajić, D., Prsa, K., Pattison, P., Dominko, D., Mickovic, Z., Cinčić, D., Forró, L., Berger, H., Ronnow, H., "Site-selective quantum correlations revealed by magnetic anisotropy in the tetramer system $SeCuO_3$ ", arXiv:1208.3326v1, 2012.
- [105] Rout, P. C., Srinivasan, V., "Giant ferrimagnetism and polarization in a mixed metal perovskite metal-organic framework", *Phys. Rev. Materials*, Vol. 2, Jan 2018, str. 014407.

Životopis

Pavla Šenjug rođena je 7. svibnja 1991. godine u Zagrebu, gdje je završila osnovnu i srednju školu, te upisala integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij Fizike (smjer: istraživački) na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. U kolovozu 2016. godine završava diplomski studij i stječe zvanje magistra fizike. Diplomski rad "Demonstracijski uređaj za mjerenje polarizacijskih korelacija u pozitronskoj anihilaciji" izradila je pod vodstvom izv.prof.dr.sc. Mihaela Makeka. Iste godine zapošljava se kao suradnik na projektu izv.prof.dr.sc. Mihaela Makeka: Provjera koncepta za polarizacijsku pozitronsku emisijsku tomografiju. U lipnju 2017. godine zapošljava se na PMF-u kao asistent-doktorand i suradnik na projektu HRZZ-a "Multiferoični i magnetoelektrični sustavi" voditelja izv.prof.dr.sc. Damira Pajića, unutar programa "Projekt razvoja karijera mladih istraživača - izobrazba novih doktora znanosti", te u studenom iste godine upisuje doktorski studij fizike, smjer fizika kondenzirane materije. Sudjelovala je u izradi 10 radova, od kojih je 5 objavljeno, jedan je u procesu objavljivanja, a 4 su u pripremi. Rezultate svojih istraživanja predstavila je na 11 međunarodnih skupova (konferencija, škola i radionica), 9 u obliku posterskog izlaganja i dva usmenim izlaganjem. Od 2020. suradnica je na projektu "Topološka raznolikost oksalatnih spojeva: sinteza, svojstva i upotreba za okside" dr.sc. Marijane Jurić, i surađuje unutar COST projekta "Ultra-fast opto-magneto-electronics for non-dissipative information technology". Na Fizičkom odsjeku PMF-a držala je nastavu iz kolegija: Početni fizički praktikum 1 i 2, te je sudjelovala u radu organizacijskog odbora međunarodne škole "Ultrafast magneto-electrics" održane u Samoboru 2021. godine.

Popis radova

Objavljeni radovi

1. Šenjug, P., Dragović, J., Torić, F., Lončarić, I., Despoja, V., Smokrović, K., Topić, E., Đilović, I., Rubčić, M., Pajić, D., "Magnetoelectric multiferroicity and magnetic anisotropy in guanidinium copper(II) formate crystal", *Materials*, Vol. 14, No. 7, 2021.
2. Kanižaj, L., Šenjug, P., Pajić, D., Pavić, L., Molčanov, K., Jurić, M., "Magnetic and electrical behaviors of the homo- and heterometallic 1D and 3D coordination polymers based on the partial decomposition of the $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ building block", *Materials*, Vol. 13, Issue 23, November 2020, str. 5341.
3. Makek, M., Bosnar, D., Pavelić, L., Šenjug, P., Žugec, P., "Single-layer Compton detectors for measurement of polarization correlations of annihilation quanta", *Nuclear instruments & methods in physics research. Section A, Accelerators, spectrometers, detectors and associated equipment*, Vol. 958, April 2020, str. 162835,
4. Šenjug, P., Dragović, J., Kalanj, M., Torić, F., Rubčić, M., Pajić, D., "Magnetic behaviour of $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ type multiferroic", *Journal of magnetism and magnetic materials*, Vol. 479, June 2019, str. 144-148.
5. Makek, M., Bosnar, D., Gačić, V., Pavelić, L., Šenjug, P., Žugec, P., "Performance of scintillation pixel detectors with MPPC read-out and digital signal processing", *Acta physica Polonica B*, Vol. 48, 2017, str. 1721-1726

Radovi u pripremi ili postupku objavljivanja

1. Topić, E., Šenjug, P., Barišić, D., Lončarić, I., Pajić, D., Rubčić, M., "Controlling the magnetization behaviour in layered copper(II) halide perovskites by simple chemical substitution"
2. Šenjug, P., Topić, E., Barišić, D., Lončarić, I., Rubčić, M., Pajić, D., "Development of magnetic order in series of anisidine tetrachlorocuprate layered hybrid perovskites"
3. Herak, M., Šenjug, P., Barišić, D., Topić, E., Rubčić, M., Zorko, A., Pregelj, M., Pajić, D., "Modelling of magnetic anisotropy in guanidinium copper(II) formate using microscopic spin interactions"
4. Molčanov, L., Šenjug, P., Barišić, D., Pajić, D., Molčanov, K., Jurić, M., "Oxalate-based $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}]$ coordination compounds affected by the tridentate ligand and simple anions:

structural and magnetic features"

5. Zemljak, O., Luković-Golić, D., Počuča-Nešić, M., Dapčević, A., Šenjug, P., Pajić, D., Radošević, T., Branković, G., Branković, Z., "Titanium doped yttrium manganite: improvement of microstructural properties and peculiarities of multiferroic properties"