

# Magnetsko ponašanje lančastih i slojevitih hibridnih metoksietilamonijevih halogenokuprata(II)

---

Miše, Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:217:165606>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Nikola Miše

Magnetsko ponašanje lančastih i slojevitih  
hibridnih metoksietilamonijevih  
halogenokuprata(II)

Diplomski rad

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

**Nikola Miše**

Diplomski rad

**Magnetsko ponašanje lančastih i  
slojevitih hibridnih  
metoksietilamonijevih  
halogenokuprata(II)**

Voditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Damir Pajić

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2024.

Istraživanje za diplomski rad provedeno je u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu. Istraživanja su obavljena unutar projekta HRZZ IP-2022-10-6321 "Evolucija složenih magnetskih i polarnih uređenja iz jednostavnih 2D podstruktura u slojevitim hibridnim organsko-anorganskim halogenometalima". Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Damiru Pajiću na korisnim savjetima, prenesenom znanju i pomoći pri izradi diplomskog rada. Također, zahvaljujem mag. phys. Dariju Barišiću i dr. sc. Pavli Šenjug na prenesenom praktičnom znanju.

## Sažetak

Sve veći broj istraživanja u posljednje vrijeme ukazuje da hibridni organsko-anorganski halogenometalati omogućuju otkrivanje složenosti nisko-dimenzionalnih magnetskih sustava koji imaju i fundamentalnu i praktičnu vrijednost. Dosad neistraženi spojevi izvedeni iz metoksietilamina i bakrovih(II) halogenida, kristalizirali su ili kao diskretni (mononuklearni) koordinacijski spojevi ili kao hibridni organsko-anorganski sustavi lančaste, odnosno slojevite strukture. U ovom radu istražujemo magnetsko ponašanje nekoliko takvih spojeva u širokom rasponu temperatura i magnetskih polja koristeći SQUID magnetometar. Modeliranjem statičke magnetizacije određujemo jakost magnetskih interakcija i opisujemo dimenzionalnost magnetskog podsustava, čime proširujemo razumijevanje fundamentalnih mehanizama magnetskih fenomena i omogućujemo doprinos razvoju novih materijala i metoda usmjerenih na optimizaciju njihovih svojstava. Mononuklearni spojevi diklorobis(metoksietilamin)bakar(II) i dibromobis(metoksietilamin)bakar(II) ponašaju se kao antiferomagnetski lanci, s maksimumom magnetizacije oko  $T = 10$  K, a među lancima postoje još slabe sekundarne interakcije. Međutim, uređeno stanje, ispod  $T = 3$  K, opaženo je samo za bromidne uzorke. Spojevi metoksietilamonijeva bromokuprata(II) s geometrijom lanaca imaju maksimum magnetizacije oko  $T = 90$  K, te u sustavu postoje i znatno slabije interakcije među antiferomagnetskim lancima. Ponašanje spojeva metoksietilamonijeva klorokuprata(II) s geometrijom lanaca nalikuje na ponašanje feromagnetskih lanaca smještenih na antiferomagnetsku rešetku pa tako podsjeća i na ponašanje slabog feromagneta. Također, zapažamo magnetsko uređenje ispod temperature  $T_C = 6.4$  K, ali i izostanak saturacije čak i u polju  $H = 7$  T. Slično njima, magnetska mjerenja spojeva metoksietilamonijeva tetraklorokuprata(II) slojevite strukture također ukazuju na magnetsko uređenje ispod  $T_C = 6.4$  K i antiferomagnetske interakcije među ravninama, ali i relativno meko feromagnetsko ponašanje postižući 80% saturacije magnetizacije u polju od  $H = 500$  Oe. Mjerenjem kristalića istog slojevitog materijala uočene su laka magnetska ravnina i teška magnetska os okomita na klorokupratne ravnine.

Ključne riječi: metaloorganski spojevi, halogenokuprati, niskodimenzionalni sustavi, magnetometrija, mononuklearni spojevi, spinski lanci, spinske ravnine, superizmjena, magnetska uređenja, magnetska anizotropija

# Magnetic behaviour of the chain and layered hybrid methoxyethylammonium halocuprates(II)

## Abstract

Increasing number of studies in recent times suggest that hybrid organic-inorganic halometallates pave the way for unveiling the intricacies of low-dimensional magnetic systems, which hold both fundamental and applicative value. Novel studied compounds derived from methoxyethylamine and copper(II) halides crystalized either as mononuclear complexes or as hybrid organic-inorganic systems with chain or layered structures. Here, we examine the magnetic behaviour of several such structures over a wide range of temperatures and magnetic fields using the SQUID magnetometer. By modeling static magnetization, we determine the strength of magnetic interactions and describe the dimensionality of the magnetic subsystem, widening the understanding of the fundamental mechanisms of magnetic phenomena and fostering the development of new materials and methods aimed at optimizing their properties. Both dichlorobis(methoxyethylamine)copper(II) and dibromobis(methoxyethylamine)copper(II) mononuclear compounds behave as antiferromagnetic chains, with broad maximum of magnetization around  $T = 10$  K, with weak inter-chain coupling. However, an ordered state was observed only for the latter compound, below  $T = 3$  K. Methoxyethylammonium bromocuprate(II) compounds with chain geometry display broad maximum of magnetization around  $T = 90$  K, and significantly weaker inter-chain interactions were observed in this system. Methoxyethylammonium chlorocuprate(II) compounds with chain geometry behave as ferromagnetic chains superimposed on an antiferromagnetic lattice, resembling the behaviour of a soft ferromagnet, with an observed ordered state below  $T_C = 6.4$  K, but no saturation even at field  $H = 7$  T. Similarly, methoxyethylammonium tetrachlorocuprate(II) compounds with layered structure display an ordered state below  $T_C = 6.4$  K and antiferromagnetic interactions between planes but a relatively soft ferromagnetic behaviour with 80% saturation magnetization at field  $H = 500$  Oe. Measuring plate-like crystals of this layered material, an easy magnetic plane and a hard magnetic axis perpendicular to the chlorocuprate planes were observed.

Keywords: metal-organic compounds, halocuprates, low-dimensional systems, magnetometry, mononuclear compounds, spin chains, spin sheets, superexchange, magnetic ordering, magnetic anisotropy

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Magnetska svojstva tvari</b>	<b>3</b>
2.1	Magnetski fenomeni . . . . .	4
2.1.1	Dijamagnetizam . . . . .	4
2.1.2	Paramagnetizam . . . . .	4
2.1.3	Feromagnetizam . . . . .	5
2.1.4	Antiferomagnetizam . . . . .	6
2.1.5	Slabi feromagnetizam . . . . .	7
2.1.6	Paramagnetske nečistoće . . . . .	8
2.2	Magnetske interakcije . . . . .	8
2.2.1	Superizmjena . . . . .	8
2.3	Magnetska anizotropija . . . . .	10
2.4	Fizičke veličine i mjerne jedinice . . . . .	10
2.5	Magnetski sustavi reduciranih dimenzija . . . . .	11
2.5.1	Magnetski lanci spinova $S=1/2$ . . . . .	12
2.5.2	Magnetske plohe . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Istraživani spojevi</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>Eksperimentalni postav</b>	<b>22</b>
4.1	Josephsonov učinak . . . . .	22
4.2	ZFC i FC krivulje . . . . .	26
4.3	Ovisnost magnetizacije o vanjskom magnetskom polju . . . . .	26
4.4	VSM magnetometrija . . . . .	26
4.5	AC mjerenja . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Rezultati i rasprava</b>	<b>29</b>
5.1	$\text{CuBr}_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ - mononuklearni kompleks . . . . .	30
5.2	$\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ - mononuklearni kompleks . . . . .	37
5.3	$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{CuBr}_3]$ - lančasta struktura . . . . .	42
5.4	$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{CuCl}_3]$ - lančasta struktura . . . . .	46
5.5	$(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ - slojevita struktura . . . . .	50

<b>6 Zaključak</b>	<b>59</b>
<b>Literatura</b>	<b>60</b>



# 1 Uvod

Istraživanje hibridnih organsko-anorganskih spojeva pokazalo se kao dobar put za produbljivanje razumijevanja fundamentalnih fizičkih mehanizama i fenomena, ali i korisnim za razvoj novih materijala i metoda u primjeni.

U ovom radu istražujemo magnetsko ponašanje organsko-anorganskih hibridnih spojeva metoksietilamonijevog halogenokuprata(II) s različitim halogenim elementima i s različitim geometrijama magnetskog podsustava. Struktura ovih spojeva ostavlja prostor za nešto drukčije mehanizme magnetskih interakcija u odnosu na one koji su dosad bili istraživani što vodi do zanimljivih i neobičnih magnetskih ponašanja. Zamjena halogenog elementa također može znatno utjecati na magnetske interakcije, pa time i na magnetska svojstva što predstavlja dodatnu zanimljivost. Razmatranjem magnetskih mjerenja i modeliranjem statičke magnetizacije određujemo jakost magnetskih interakcija i opisujemo dimenzionalnost magnetskog podsustava te konačno povezujemo magnetska svojstva s kristalnom strukturom spojeva.

U drugom poglavlju izlažemo kratki pregled magnetskih svojstava tvari, izvor magnetizma u materijalima i relevantne fizičke veličine. Nadalje, izlažemo različita magnetska uređenja s njihovim fizičkim pozadinama te relevantne mehanizme magnetskih interakcija i relevantne magnetske fenomene za ovaj rad. U ovom poglavlju predstavljamo i osnovne značajke magnetskih sustava reduciranih dimenzionalnosti uspoređujući ih s trodimenzionalnim magnetskim sustavima, kao i bitne napomene vezane za dugodosežna uređenja u slučaju značajnih interakcija među podsustavima. U trećem poglavlju navodimo motivaciju s kratkim povijesnim pregledom i značajem istraživanja organsko-anorganskih hibridnih materijala. Detaljno opisujemo sinteze i strukture spojeva koje istražujemo u ovom radu ističući strukturne razlike koje mogu voditi do razlika u magnetskim ponašanjima i tako dodatno iskazujemo motivaciju mjerenja magnetskih svojstava ovih spojeva.

U četvrtom poglavlju dajemo opis eksperimentalnog postava, odnosno uređaja SQUID (engl. *Superconducting Quantum Interferometer Device*) magnetometra modela MPMS (engl. *Magnetic Property Measurement System*), njegove postavke, način na koji izvodimo mjerenja i vrste mjerenja koje provodimo, te njihov značaj za magnetsku karakterizaciju materijala.

U petom poglavlju iznosimo magnetska mjerenja spojeva i interpretiramo rezultate

uspoređujući ih s teorijskim modelima i magnetskim ponašanjem prethodno istraživanih spojeva. Cilj je, osim osnovne magnetske karakterizacije, detaljno opisati magnetska svojstva materijala, ustanoviti osnovno stanje, magnetske interakcije i uređenja u materijalima, kao i druge relevantne magnetske fenomene. Na temelju tih rezultata, definiramo i korake za eventualni nastavak istraživanja.

## 2 Magnetska svojstva tvari

Magnetska svojstva materijala posljedica su orbitalne  $L$  i spinske kutne količine gibanja elektrona  $S$ , koje se vežu u ukupnu kutnu količinu gibanja  $J$ . Ukupni doprinos iznosu magnetskog (dipolnog) momenta, koji opisuje jakost magnetskog izvora, dan je izrazom:

$$m = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (2.1)$$

gdje je  $J$  iznos ukupne kutne količine gibanja, Bohrov magneton  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ , a  $g_J$  Landéov  $g$ -faktor:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.2)$$

gdje su  $L$  i  $S$  iznosi kutne i spinske kutne količine gibanja. Postavimo li materijal u magnetsko polje  $\mathbf{H}$ , ukupno magnetsko polje u materijalu  $\mathbf{B}$ , u CGS sustavu jedinica, dano je izrazom:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} \quad (2.3)$$

gdje je  $\mathbf{M}$  magnetizacija materijala, a ovisi o magnetskim momentima konstituentna materijala te o njihovom međudjelovanju. Magnetizaciju definiramo kao magnetski dipolni moment po jedinici volumena. Alternativno, možemo definirati i molarnu magnetizaciju kao magnetski dipolni moment po broju molova, tj. množini  $n$ .

Osim iznosom i smjerom magnetizacije, često je korisno karakterizirati materijale s obzirom na promjenu magnetizacije promjenom vanjskog magnetskog polja, odnosno pomoću susceptibilnosti:

$$\chi = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}} \quad (2.4)$$

Ako je ovisnost magnetizacije linearna u primijenjenom magnetskom polju, zapisujemo izraz jednostavnije:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.5)$$

Također u teoriji linearnog odziva, omjer ukupnog magnetskog polja u materijalu i primijenjenog magnetskog polja opisuje magnetsku permeabilnost materijala  $\mu$  na vanjsko polje:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.6)$$

Vežu između magnetske susceptibilnosti i permeabilnosti opisuje relacija:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (2.7)$$

Ovisno o predznaku magnetske susceptibilnosti, prema relaciji 2.6, ukupno magnetsko polje je uvećano ili umanjeno u materijalu u odnosu na primijenjeno polje.

## 2.1 Magnetski fenomeni

### 2.1.1 Dijamagnetizam

Svi materijali pokazuju dijamagnetska svojstva, ali često ostale magnetske interakcije potisnu ovaj doprinos. Dijamagnetski odziv odnosi se na promjenu orbitalnog gibanja elektrona u atomu u vanjskom magnetskom polju. Kada uključimo vanjsko polje, generiraju se dodatne struje u atomu elektromagnetskom indukcijom. Prema Len-zovom pravilu, ove struje za posljedicu imaju magnetsko polje koje se suprotstavlja vanjskom polju. Kažemo da se dijamagnetski materijal opire polju jer mu se energija poveća u prisustvu polja.

### 2.1.2 Paramagnetizam

Paramagnetima nazivamo materijale čiji atomi imaju magnetski moment, i koji su međusobno slabo vezani. Toplinska energija uzrokuje nasumična usmjerenja magnetskih momenata što ostavlja materijal bez makroskopske magnetizacije. Primjenom jačeg vanjskog magnetskog polja potičemo orijentaciju magnetskih momenata duž smjera polja. S druge strane, toplinska energija orijentira magnetske momente nasumično u prostoru, i tako potiskuje stvaranje reda. Dakle, razmatramo natjecanje termičkih fluktuacija i vezanja magnetskih momenata na vanjsko polje. Molarnu susceptibilnost materijala, koji imaju slabo vezane lokalizirane magnetske momente, opisuje Curiejev zakon:

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

gdje je  $N_A$  Avogadrova,  $C$  Curiejeva konstanta, a  $k_B$  Boltzmannova konstanta. [1]

### 2.1.3 Feromagnetizam

Izraženije međudjelovanje magnetskih momenata dovodi do spontanog uređenja sustava ispod temperature uređenja  $T_C$ . Materijale, u kojima postoji tendencija da se magnetski momenti paralelno usmjere, nazivamo feromagnetima. Izravnu interakciju magnetskih momenata elektrona između susjednih magnetskih iona ili atoma nazivamo mehanizmom direktne izmjene. Molarnu susceptibilnost feromagnetskih materijala iznad temperature uređenja opisuje Curie-Weissov zakon:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.9)$$

Parametar  $\theta$  opisuje jakost tzv. molekuskog polja, kojim u sustavu opisujemo interakcije između magnetskih momenata, i dan je izrazom [2]:

$$\theta = \frac{zJS(S+1)}{3k_B} \quad (2.10)$$

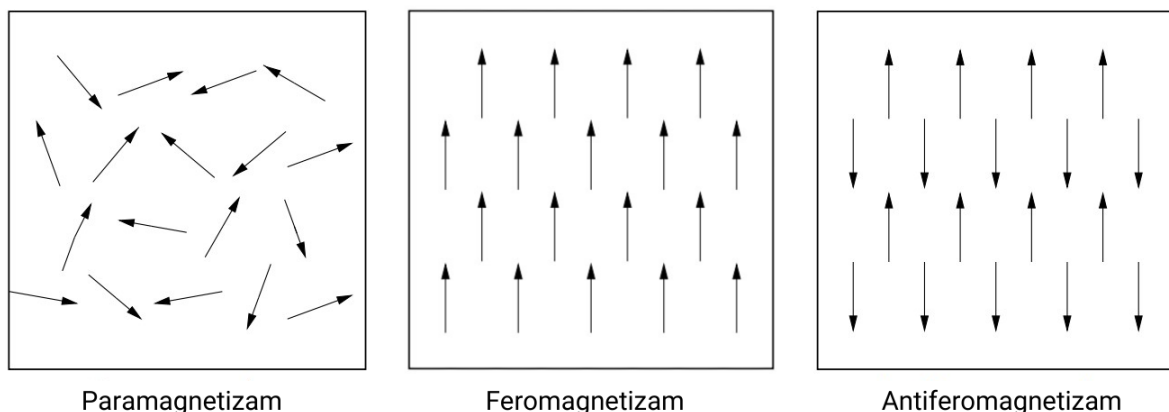
gdje je  $z$  broj najbližih susjeda pojedinog magnetskog iona, a  $J$  parametar jakosti vezanja najbližih susjeda. Konvencionalno, pozitivna vrijednost parametra vezanja odgovara tendenciji feromagnetskog, paralelnog usmjerenja susjednih magnetskih momenata. Pojašnjenje molekuskog polja pronalazimo u kvantno-mehaničkom opisu problema više tijela. Naime, javlja se doprinos energiji interakcije elektrona na susjednim atomima koji ima tendenciju orijentirati momente elektrona paralelno. Ovaj član, koji je posljedica Paulijevega principa i koji nema klasičnog analogona, nazivamo integralom izmjene. Stariji udžbenici kažu da ako dva elektrona imaju paralelno usmjerene spinove, onda ne mogu dijeliti istu orbitalu, pa niti prostorno se preklapati i tako povećavati kulonovo odbijanje u sustavu. Međutim, za potpunije objašnjenje treba spomenuti i kulonsko međudjelovanje elektronskog oblaka i jezgre. Popunjavanjem orbitala najprije paralelnim spinovima, po principu poznatom kao prvo Hundovo pravilo, efektivni naboj jezgre je zasjenjen unutarnjim elektronima. Kada bi se orbitale popunjavale drukčije, kontrahiranje elektronskog oblaka bi povećavalo energiju u sustavu. [3]

Kod feromagneta uočavamo znatno veću magnetizaciju primjenom manjih polja, također i saturaciju magnetizacije nakon određenog polja. Gašenje polja nakon saturacije ne uzrokuje nužno potpunu demagnetizaciju materijala, odnosno može zaos-

tati remanentna magnetizacija. Ova ireverzibilna pojava naziva se magnetskom histerezom. Feromagnetske domene su područja u feromagnetskom materijalu unutar kojih su svi momenti paralelno usmjereni. Formiranje mnoštva domena omogućuje feromagnetu minimiziranje ukupne magnetske energije, što podrazumijeva i brojne druge doprinose pored energije izmjene, npr. magnetostatski i magnetokristalni doprinosi energiji. Kada je feromagnetski materijal demagnetiziran, tada magnetizacije različitih domena imaju različite orijentacije, a ukupna magnetizacija se uprosječi u nulu. Procesom magnetiziranja orijentiraju se sve domene u isti smjer. [4]

#### 2.1.4 Antiferomagnetizam

Suprotno materijalima opisanim u prethodnom potpoglavlju, interakcije u antiferomagnetskom materijalu imaju tendenciju orijentirati magnetske momente susjednih atoma antiparalelno. Posljedično tome, ovi materijali ispod temperature uređenja  $T_N$  nemaju makroskopsku magnetizaciju iako postoje jake interakcije u sustavu, pa za takav sustav kažemo da ima skriveno uređenje. Često interpretiramo antiferomagnete kao dvije međusobno prožimajuće rešetke, a svaka rešetka predstavlja za drugu izvor negativnog molekuskog polja. Zaključili smo da integral izmjene za paralelno usmjerene magnetske momente dva elektrona umanjuje energiju sustava u odnosu na antiparalelnu orijentaciju. Naivno, pomislili bismo da je antiferomagnetsko stanje uvijek nestabilno, ali ako uzmemo u obzir sve interakcije u sustavu, da se pokazati kako antiferomagnetsko stanje može biti stabilno. [1]



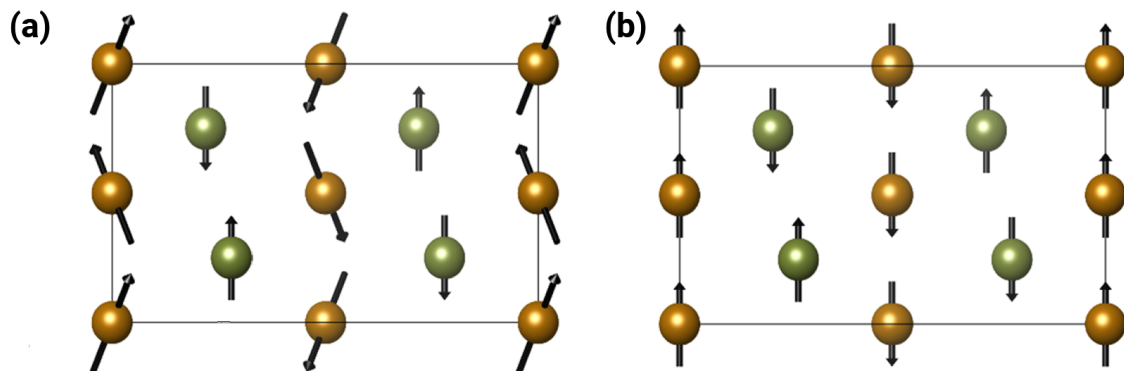
Slika 2.1: Prikaz osnovnih magnetskih uređenja opisanih u poglavlju; preuzeto iz [1]

Također, postoje brojni sustavi, u kojima su interakcije među magnetskim ionima posredovane nemagnetskim ionima što u kombinaciji s Hundovim pravilima i Pauli-

jevim principom u mnogim situacijama zahtijeva osnovno antiferomagnetsko stanje sustava. [5]

### 2.1.5 Slabi feromagnetizam

Kod pojedinih antiferomagnetskih sustava uočena je izrazito mala spontana magnetizacija. Ovi maleni iznosi magnetizacije nisu karakteristični za feromagnetska međudjelovanja već se pojava magnetizacije pripisuje Dzyaloshinskii-Moriya interakciji, koja se često naziva i antisimetričnom interakcijom izmjene, odnosno međuigri magnetskih iona u osnovnim i pobuđenim stanjima i kristalne strukture. Ovakva faza slabog feromagnetizma ili kosog antiferomagnetizma javlja se samo u sustavima gdje niski stupanj kristalne simetrije i izostanak inverzijske simetrije dopuštaju nagnjanje spinova (engl. *spin canting*) od antiparalelnih usmjerenja pa i pojavu komponenti spinova koje se međusobno ne kompenziraju. [6] Postojanje magnetske anizotropije često vodi do izostanka centra inverzije između magnetskih centara. Naravno, postojanje takvog centra bi vodilo do izostanka antisimetrične izmjene. [7]



Slika 2.2: Prikaz uređenja u kosom antiferomagnetu (a) i konvencionalnom antiferomagnetu (b); preuzeto iz [8]

U slabom feromagnetu, remanentna magnetizacija  $M_r$  i saturacija magnetizacije  $M_s$  povezane su kutom nagnjanja  $\theta$  prema relaciji:

$$\frac{1}{2}M_r = M_s \sin(\theta). \quad (2.11)$$

### 2.1.6 Paramagnetske nečistoće

Zbog defekata kristalne strukture, odnosno iona koji odstupaju od prostornog uređenja idealnog kristala može doći do izoliranih magnetskih centara čiju prisutnost možemo naslutiti porastom magnetizacije na niskim temperaturama. U tom slučaju treba u teorijsku relaciju za magnetsku susceptibilnosti uključiti član koji opisuje doprinos paramagnetskih nečistoća:

$$\chi = y\chi_0 + (1 - y) \frac{C}{T} \quad (2.12)$$

gdje je  $1 - y$  udio paramagnetskih nečistoća, odnosno defekata,  $\chi_0$  magnetska susceptibilnost idealnog sustava bez defekata, a  $\chi$  susceptibilnost realnog sustava s konačnim udjelom nečistoća. Budući da kvalitetnom sintezom i pažljivim montiranjem uzorka za mjerenje ne očekujemo više od 5-7% paramagnetskih nečistoća, tj. uz pretpostavku da su nečistoće ionako razrjeđene u sustavu, susceptibilnost nečistoća najčešće je sasvim dovoljno opisati Curiejevim zakonom. [2]

## 2.2 Magnetske interakcije

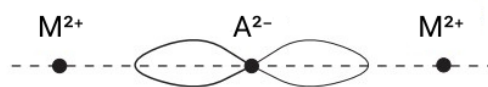
U brojnim kristalnim strukturama, magnetski ioni nisu susjedni već se između njih nalazi nemagnetski ioni, npr. anion kisika ili halogenog elementa. U tom slučaju nemagnetski ioni sprečavaju mehanizam direktne izmjene te posreduju magnetske interakcije npr. mehanizmom superizmjene. [9]

### 2.2.1 Superizmjena

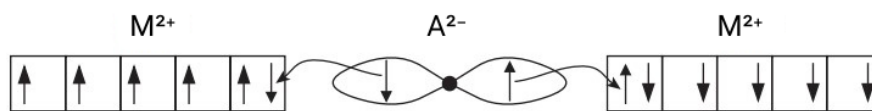
Mehanizam superizmjene podrazumijeva magnetske interakcije iona prijelaznih metala istih valencija posredovane anionom, a zasniva se na delokalizaciji elektrona radi povoljnijeg energijskog stanja sustava. Najprije promotrimo sustav s lancima iona prijelaznog metala  $M^{2+}$  i aniona  $A^{2-}$  i pretpostavimo da anion ima popunjene  $p$  orbitale usmjerene duž osi  $M-A-M$  lanca, a metalni ion polupopunjene  $d$  orbitale. Uz pretpostavku barem nekog udjela kovalentnog vezanja, jedan od  $p$  elektrona s aniona preskoči na metalni ion. Paulijevim principom dopušteno je preskakanje elektrona sa spinom suprotne orijentacije u odnosu na orijentaciju spinova elektrona u polupunjenim orbitalama metalnog iona. Ovaj preskok ostavlja nespareni elektron na anionu kojem je onda povoljno preskočiti na drugi metalni ion. Kako bi se ispoštovao



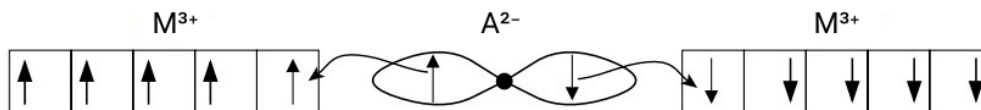
Paulijev princip, spinovi elektrona u ovom metalnom ionu moraju biti antiparalelne orijentacije u odnosu na prethodno razmatrani metalni ion, odnosno ostvaruje se antiferomagnetsko vezanje metalnih iona posredovanjem aniona. Ako su relevantne orbitale metalnih iona prazne, onda Hundovo pravilo nalaže preskok elektrona spina iste orijentacije kao i spin elektrona dosad polupopunjenih orbitala iona. Generalno je, u tom slučaju, dopušteno i feromagnetsko i antiferomagnetsko međudjelovanje, ali antiferomagnetsko međudjelovanje većim brojem dopuštenih stanja omogućava veću delokalizaciju elektrona u sustavu te predstavlja energijski povoljniju situaciju.



Schematski prikaz M-A-M lanca u spoju MA



Schematski prikaz mehanizma superizmjene u MA



Superizmjena između dvije prazne d orbitale metala M vodeći do antiferomagnetskog vezanja

Slika 2.3: Magnetska uređenja mehanizmom superizmjene, preuzeto iz [1]

Nadalje, ako je relevantna orbitala jednog metalnog iona u mostu superizmjene prazna, a drugog polupopunjena, imamo feromagnetsko vezanje. Preskok elektrona u praznu orbitalu tada određuje Hundovo pravilo, a u polupopunjenu Paulijev princip. Predznak superizmjene također ovisi i o kutu koji zatvaraju veze metalnih iona i posrednog aniona. U slučaju u kojem veze zatvaraju kut od  $90^\circ$  s polupopunjenim orbitalama oba metalna iona, interakcija će biti feromagnetska. Metalni ioni u mostu međudjeluju s različitim  $p$  orbitalama aniona. Dopuštena su oba vezanja, ali Hundovo pravilo daje prednost feromagnetskom vezanju. [1, 9, 10]

## 2.3 Magnetska anizotropija

Fenomen magnetske anizotropije odnosi se na tendenciju usmjerenja magnetizacije duž preferirane kristalografske osi. Iznos i vrsta magnetske anizotropije utječe na svojstva kao što su magnetizacija i krivulje histereze. Kako bismo magnetizirali uzorak duž osi teškog magnetiziranja potrebno je uložiti više energije, odnosno primijeniti jače polje, ali moguće je i u tom slučaju postići saturaciju. Fenomen anizotropije može biti intrinzičan materijalu kao posljedica spin-orbit vezanja i energijski povoljnog preklapanja orbitala. Osim toga, može bit posljedica oblika uzorka, npr. ako uzorak nije sferičan lakše ćemo ga magnetizirati duž izduljene osi. Objašnjenje anizotropije oblikom oslanja se na koncept demagnetizacijskog polja, koje je posljedica magnetizacije uzorka, a teži demagnetiziranju magneta, tj. unutar uzorka se suprostavlja primijenjenom magnetskom polju. Demagnetizacijsko polje  $H_d$  opisujemo relacijom:

$$H_d = N_d M \quad (2.13)$$

gdje je demagnetizacijski faktor  $N_d$  određen geometrijom uzorka. [1]

## 2.4 Fizičke veličine i mjerne jedinice

Mjerne jedinice u magnetizmu nisu strogo standardizirane, te često u istom izvoru pronalazimo jedinice iz različitih sustava jedinica.

Fizička veličina	CGS	Faktor pretvaranja	SI
Magnetsko polje $\mathbf{B}$	Gauss (G)	$1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$	T
Magnetski tok $\Phi$	Maxwell (Mx)	$1 \text{ Mx} = 10^{-8} \text{ Wb}$	Wb
Jakost magnetskog polja $\mathbf{H}$	Oersted (Oe)	$1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A/m}$	A/m
Magnetski moment $\mathbf{m}$	emu	$1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$	$\text{Am}^2$
Magnetizacija $\mathbf{M}$	emu/cm <sup>3</sup>	$1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$	A/m
Molarna magnetizacija $\mathbf{M}_n$	emu/mol	$1 \text{ emu/mol} = 10^{-3} \text{ A m}^2/\text{mol}$	A m <sup>2</sup> /mol
Magnetska susceptibilnost $\chi$	emu/(cm <sup>3</sup> Oe)	$1 \text{ emu}/(\text{cm}^3 \text{ Oe}) = 4\pi$	1
Magnetska molarna susceptibilnost $\chi_n$	emu/(mol Oe)	$1 \text{ emu}/(\text{mol Oe}) = 4\pi \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$	m <sup>3</sup> /mol
Permeabilnost $\mu$	1	$1 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$	H/m

Tablica 2.1: Tablica za pretvaranje magnetskih veličina između CGS i SI sustava jedinica; preuzeto iz [1] i [9]

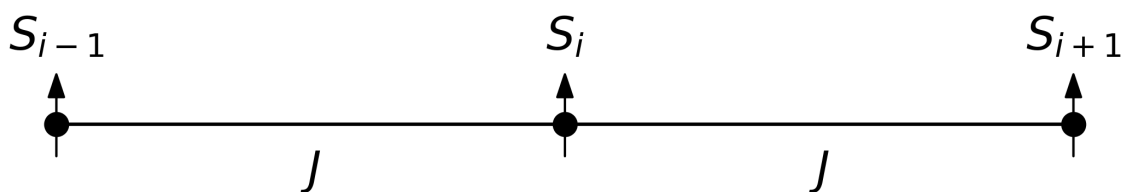
U literaturi se uglavnom upotrebljavaju Gaussov sustav jedinica (CGS) i standardizirani međunarodni sustav jedinica (SI). Tablica 2.1 prikazuje najčešće fizičke veličine u području magnetizma i one koje su relevantne, te odgovarajuće faktore pretvaranja između sustava jedinica. Magnetski moment u jedinici emu (engl. *electromagnetic unit*) dobivamo direktno mjerenjem, te dijeljenjem s volumenom dobivamo standardnu (volumnu) magnetizaciju. Međutim, dijeljenjem s množinom dobivamo molarnu magnetizaciju što se pokazalo od koristi i drži se standardnim u području molekuskog magnetizma tako da su sve iskazane magnetizacije i susceptibilnosti u ovom radu molarne. Može biti zgodno izraziti magnetizaciju u jedinicama Bohrovih magnetona po formulskoj jedinki ( $\mu_B/f.u.$ ). Ako molarnu magnetizaciju podijelimo Avogadrovom konstantom  $N_A$ , dobivamo iznos magnetizacije u jedinici emu po formulskoj jedinki. Koristeći četvrti redak tablice 2.1 i definiciju Bohrovog magnetona navedenu u poglavlju 2, možemo naći vezu:  $1 \text{ emu} = 1.0783 \cdot 10^{20} \mu_B$ , pomoću koje možemo konačno izraziti magnetizaciju u jedinicama  $\mu_B/f.u.$  U mjerenjima ovisnosti magnetizacije o vanjskom magnetskom polju  $M(H)$ , izražavanje u ovoj jedinici jasno daje informaciju o postotku saturacije magnetizacije po magnetskom ionu ili magnetskoj jediničnoj ćeliji za primijenjeno magnetsko polje.

## 2.5 Magnetski sustavi reduciranih dimenzija

Za sustav, koji je u kristalografskom smislu trodimenzionalan, kažemo da je sustav s reduciranom dimenzionalnosti magnetizma ako su magnetske interakcije u nekim kristalografskim smjerovima zanemarive. Magnetizam u nižim dimenzijama u posljednjim godinama postaje jedno od zanimljivijih i brže razvijajućih područja u fizici kondenzirane materije. [11–16] U realnom masivnom (engl. *bulk*) kristalu magnetske interakcije ni u jednom smjeru neće biti potpuno iščezavajuće, ali u strukturi mogu postojati magnetski centri, lanci ili magnetske ravnine koje su međusobno izolirane tako da, ako postoje, dominantne magnetske interakcije pronalazimo duž lanca ili unutar ravnine. U niskodimenzionalnim magnetskim sustavima, kvantni fenomeni jasnije dolaze do izražaja, i tek tada postaje moguće opaziti mnoštvo kvantnih kolektivnih učinaka. U dvodimenzionalnim, te još više u jednodimenzionalnim sustavima, utjecaj anizotropije i frustracije znatno komplicira mehanizme uspostavljanja osnovnog stanja te obogaćuje magnetski fazni prostor. [9] Teorijski rad [17]

iz 1966. pokazuje da se u izotropnim jedno- ili dvodimenzionalnim sustavima s kratkodosežnim interakcijama ne bi trebala uspostavljati dugodosežna magnetska uređenja na konačnim temperaturama. Međutim, eksperimentalno su uočena magnetska uređenja u sustavima sa zanemarivim interakcijama u nekim smjerovima. Magnetsko uređenje na lako dostupim temperaturama u ovim sustavima postaje izrazito zanimljivo, na primjer u radu [11]. Mogući izvori uređenja su dugodosežne dipol-dipol interakcije slojeva koje nisu uključene u izvod u prethodno spomenutom teorijskom radu [17]. Dakle, međudjelovanja među slojevima potiskuju fluktuacije na konačnim temperaturama i pojačavaju tendenciju za uređenjem. Manjim doprinosom potpomažu i lokalne anizotropije kristalne strukture. Eksperimentalno su uočena dugodosežna uređenja čak i u magnetskim monoslojevima, iako s nešto nižim temperaturama prijelaza u odnosu na odgovarajuće masivne (engl. *bulk*) materijale. Naravno, čak i monosloj zauzima prostor okomito na ravninu sloja i tako nije egzaktno dvodimenzionalan sustav. [1] Rigorozan dokaz pokazuje da spontano narušavanje kontinuiranih simetrija nije moguće u jedno- i dvodimenzionalnim sustavima. Naime, u magnetskim sustavima reducirane dimenzije, niskoležeća stanja uzrokuju izražene fluktuacije koje sprečavaju uspostavljanje dugodosežnog uređenja. Generalno, vrijedi tvrdnja da se uređena stanja sve lakše narušavaju kako se dimenzija sustava smanjuje. Dakle, u jednoj ili dvije dimenzije, svaki spin kristalne strukture povezan je s ostatkom rešetke samo preko malog broja prvih susjeda, zbog čega termičke fluktuacije smjesta narušavaju magnetsko uređenje. Na bilo kojoj konačnoj temperaturi entropija nadjača tendenciju za dugodosežnim uređenjem. Uvodi se pojam donje kritične dimenzije  $d_l$ , definirane kao najniže dimenzije za koju se može uspostaviti uređeno stanje na konačnoj temperaturi. [9, 18, 19]

### 2.5.1 Magnetski lanci spinova $S=1/2$



Slika 2.4: Skica magnetskog lanca

Izotropne interakcije među prvim susjedima duž magnetskog lanca ekvidistantnih iona, npr. bakra  $\text{Cu}^{2+}$  koje mi promatramo u ovom radu, spina  $S = \frac{1}{2}$  u iščezavajućem polju opisuje hamiltonijan:

$$H = -J \sum_i^{n-1} S_i S_{i+1} \quad (2.14)$$

gdje parametar jakosti vezanja  $J$  opisuje magnetsko vezanje prvih susjeda. Kada  $n \rightarrow \infty$ , ne postoji analitička metoda kojom možemo odrediti energije niskoležećih stanja i magnetsku susceptibilnost. Međutim, problem možemo numerički riješiti razmatrajući sve veće prstene lanaca. Namećući rubne uvjete  $S_{i+n} = S_i$  možemo ekstrapolirati rezultat u granici kada  $n$  postaje beskonačan. Bonner i Fisher su razmatrali lance iona bakra  $\text{Cu}^{2+}$  i zaključili da u slučaju antiferomagnetskog vezanja, odnosno  $J < 0$ , energijski nivoi čine kontinuirani spektar od  $S = 0$  do  $S = n/2$ . Budući da ne postoji procjep između osnovnog i prvog pobuđenog stanja, na apsolutnoj nuli susceptibilnost teži u konačnu vrijednost. [20] Odnos parametra vezanja  $J$  i temperature za koju susceptibilnost postiže maksimum  $T_{max}$  opisuje relacija [2]:

$$\frac{kT_{max}}{|J|} = 0.641 \quad (2.15)$$

Također, uz pomoć numeričkih prilagodbi zapisuju izraz za temperaturnu ovisnost susceptibilnosti antiferomagnetskog lanca spinova  $S = \frac{1}{2}$ , poznatu kao Bonner-Fisherova formula:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (2.16)$$

gdje je  $x = \frac{|J|}{kT}$ , a pokazala se kao izrazito dobra na širokom temperaturnom rasponu. [2] U režimu feromagnetskog vezanja, odnosno  $J > 0$ , susceptibilnost  $\chi$  i produkt  $\chi T$  se kontinuirano povećavaju kako temperatura opada i divergiraju za  $T = 0$  te zasad za feromagnetsko vezanje nije predložen analitički izraz analogan 2.16. Za feromagnetski vezane lance moguće je napraviti visokotemperaturni razvoj za pojedini slučaj. Pojedini slučajevi feromagnetskih lanaca mogu se međusobno razlikovati dipolnim interakcijama, lokalnim anizotropijama i kutovima relevantnih vezanja u sustavu u usporedbi s antiferomagnetskim lancima kod kojih su za svaki sustav prisutne magnetske jedinične ćelije kompenzirane magnetizacije.

Ako uzmemo u obzir interakcije među lancima, u okviru aproksimacije srednjeg polja (MF - engl. *mean field*) susceptibilnost opisuje izraz [21]:

$$\chi_{z'j'} = \frac{\chi_0}{1 - \left(\frac{z'j'}{N_A \mu_B^2}\right) \chi_0} \quad (2.17)$$

gdje su  $\chi_0$  susceptibilnost neinteragirajućih lanaca spinova,  $j'$  parametar koji opisuje interakciju među lancima, a  $z'$  broj susjednih lanaca. Sekundarne interakcije među lancima na dovoljno niskim temperaturama mogu dovesti do dugodosežnog trodimenzionalnog uređenja.

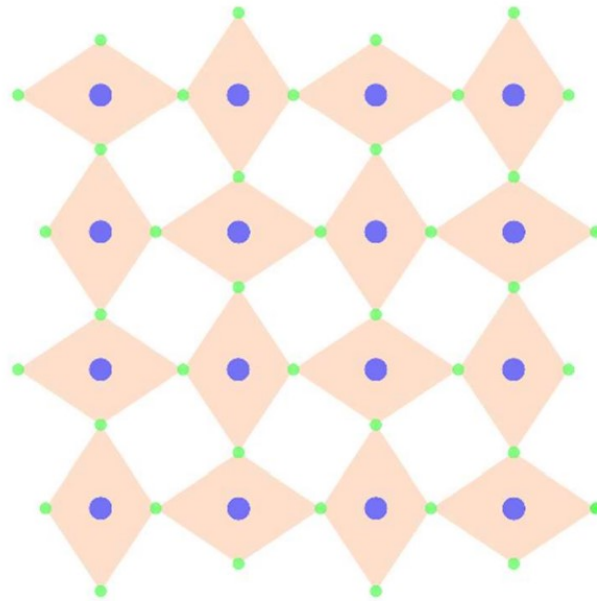
### 2.5.2 Magnetske plohe

Dvodimenzionalni magnetski sustav opisuje hamiltonijan:

$$H = -J \sum_{\langle i, j \rangle}^{n, m} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.18)$$

gdje suma ide po svima parovima prvih susjeda. Zbog povećane složenosti sustava u odnosu na jednodimenzionalne lance, nema izravnog analogona analitičkih izraza za susceptibilnost kao što je relacija 2.16. Međutim, različite teorijske i numeričke metode, kao što su Monte Carlo simulacije, teorija srednjeg polja i teorija renormalizacijske grupe, koriste se za razumijevanje magnetskih svojstava dvodimenzionalnih sustava te se efektivni hamiltonijani često koriste za opisivanje interakcija unutar tih sustava. Teoriju srednjeg polja za magnetske sustave nižih dimenzija treba pažljivo koristiti zbog njene neprikladnosti za opis kritičnih fluktuacija u sustavima nižih dimenzija u okviru teorije faznih prijelaza. Sustavi, u kojima su izražena interakcije u svim dimenzijama, su prikladniji za opis teorijom srednjeg polja zbog manje izraženih fluktuacija. [23] Dosad su istraženi brojni slojeviti organsko-anorganski materijali te su opažena različita magnetska ponašanja, ali ipak primjećujemo da unutar halogenokupratnih ravnina češće susrećemo feromagnetsko međudjelovanje kao posljedicu povoljnijih orbitalnih preklopa i spinskih interakcija. Pokazano je da su polupopunjene orbitale susjednih  $\text{Cu}^{2+}$  iona okomite u izobličenoj oktaedarskoj geometriji, kako je prikazano na slici 2.5, što bi odgovaralo feromagnetskom međudjelovanju u

ravnini. [14]



Slika 2.5: Skica klorokupratne ravnine u kojoj je izraženo feromagnetsko međudjelovanje kao posljedica izobličenja rešetke; preuzeto iz [14]

Međudjelovanja ravnina, kako je već spomenuto, potiču dugodosežno uređenje sustava te je ovisnost temperature prijelaza  $T_C$  opisana izrazom:

$$k_B T_C = \frac{8\pi JS(S+1)}{3} \bigg/ \ln\left(\frac{32}{\delta}\right) \quad (2.19)$$

gdje su  $J$  jakost vezanja unutar ravnine,  $S$  spin magnetskih iona, a  $\delta$  omjer parametra vezanja između  $J_{\perp}(= \delta J)$  i unutar ravnina  $J$ . [22] Postaje jasno da i mali doprinosi mogu utjecati na postojanje i vrstu uređenja u slojevitim sustavima.

### 3 Istraživani spojevi

Konvencionalno su se magnetski materijali pripremali u okvirima čisto anorganske kemije. Međutim, istraživanje hibridnih organsko-anorganskih magnetskih materijala bilježi sve veći porast u posljednjim godinama, prvotno jer je strukturno bogatstvo kemije ugljikovih spojeva u principu davalo prostor za fino ugađanje svojstava. Međutim, pravi zamah i definitivnu potvrdu korisnosti istraživanja ovo područje dobiva otkrićem vodljivih polimera čija je električna vodljivost usporediva s vodljivošću konvencionalnih metala, otkrićem supravodljivih nabojno-prijenosnih soli s temperaturom supravodljivog prijelaza do 15 K te otkrićem nove alotropske modifikacije ugljika, fulerena, koji pogodnim dopiranjem postaje supravodljiv i pokazuje neobična magnetska svojstva. Materijale u kojima lokalizirani ioni prijelaznog metala uvode magnetski moment, a magnetske ione povezuju anorganski anioni i organski ligandi te predstavljaju mostove superizmjene nazivamo molekulski magneti. Naime, osim što istraživanjem takvih materijala možemo produbiti razumijevanje fundamentalnih mehanizama magnetskih fenomena, brojni stručnjaci smatraju da materijali molekulskog magnetizma imaju ogroman potencijal za ostvarivanje daljnjeg tehnološkog napretka, npr. neki od njih imaju zanimljivo optičko svojstvo promjene boje pri magnetskom prijelazu, dok drugi s nesparenim elektronima imaju temperature prijelaza visoko iznad sobne temperature. [9] U ovom radu proučavamo mononuklearne, lančaste i slojevite hibridne spojeve metoksietilamonijevog halogenokuprata(II). Istraživane materijale sintetizirali su prof. dr. sc. Mirta Rubčić i dr. sc. Edi Topić na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Također su napravili strukturnu analizu metodom difrakcije rendgenskog zračenja na kristalima (SCXRD). Zanimljivo je naglasiti da razina kiselosti otopine u sintezi daje spojeve sa spomenutim različitim geometrijama. Mnogi od prethodno istraživanih spojeva u ovom području imali su mostove superizmjene posredovane istim ionima u sva tri smjera, a razlike u jakosti interakcija u pojedinim smjerovima bile su posljedica izduljenih ili skraćenih smjerova oktaedra uslijed Jahn-Tellerovog učinka. [24] U spojevima, koji sadrže  $\text{Cu}^{2+}$  ion, ovaj učinak često uzrokuje produljenje aksijalnih mostova i skraćivanje ekvatorijalnih čime se postižu dominantne interakcije u ravnini, a sekundarne interakcije među ravninama. [1, 25] U ovom radu razmatramo spojeve sa sekundarnim magnetskim interakcijama preko različitih elemenata ili ke-



mijskih skupina unutar istoga spoja te tako u ovim spojevima sama priroda različitih mostova uzrokuje razlike u jakosti interakcija u i među ravninama. Razmatranjem spojeva istih geometrija s različitim halogenim elementima istražujemo kako ugradnja različitih halogenih elemenata i njihova svojstva utječu na magnetska svojstva. Organska metoksietilamonijeva skupina odvaja magnetske podjedinice sustava i potiskuje magnetske interakcije u pojedinim smjerovima. Amonijeva skupina s pozitivnim nabojem tvori koordinacijsku vezu s magnetskim ionom bakra  $\text{Cu}^{2+}$ , a dvije metilenske jedinice čine etilni lanac koji povezuje amonijevu skupinu s metoksilnom skupinom. Osim kako bismo izolirali magnetske strukture, ugradnja različitih organskih skupina može olakšati obradu materijala i povećati topljivost, doprinijeti fleksibilnosti kristalne strukture, omogućiti stvaranje vodikovih veza što može utjecati na električna svojstva, ali i na magnetska svojstva i dimenzionalnost magnetskog podsustava. [9, 26]

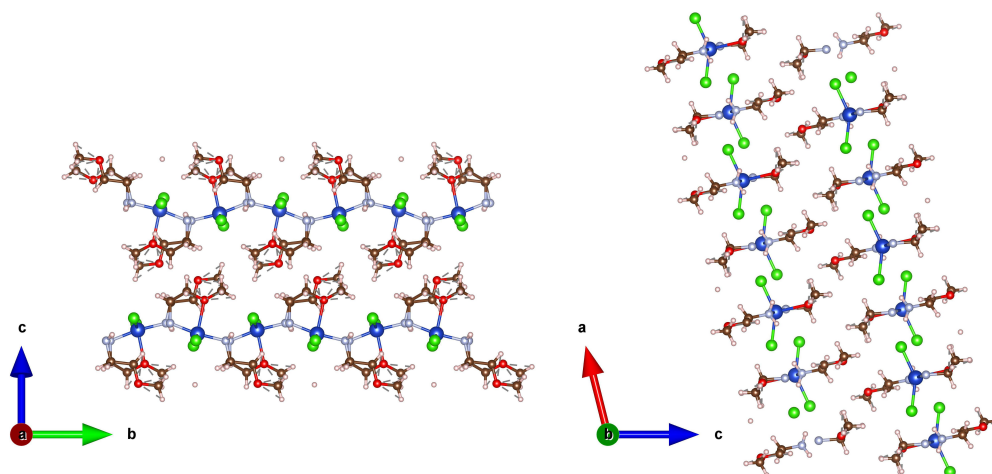
Mononuklearni kompleksi bakra(II) formula  $\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$  (u daljnjem tekstu **CuCl-mono**) i  $\text{CuBr}_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$  (u daljnjem tekstu **CuBr-mono**) priređeni su reakcijom 2-metoksietilamina i bakrovog(II) klorida ili bakrovog(II) bromida u molarnom omjeru 2 : 1 koristeći metanol kao otapalo.

Spojevi metoksietilamonijeva klorokuprata(II) s geometrijom lanaca kemijske formule  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{CuCl}_3]$  (u daljnjem tekstu **CuCl-lanci**) i metoksietilamonijeva bromokuprata(II) s geometrijom lanaca formule  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{CuBr}_3]$  (u daljnjem tekstu **CuBr-lanci**) pripremljeni su reakcijom 2-metoksietilamina i  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ili  $\text{CuBr}_2$  u molarnom omjeru 1 : 1 u otopini metanola zakiseljenoj dodatkom klorovodične kiseline. Spojevi metoksietilamonijeva tetraklorokuprata(II) slojevite strukture (u daljnjem tekstu **CuCl-plohe**) formule  $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{CuCl}_4]$  pripremljeni su reakcijom 2-metoksietilamina i  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u molarnom omjeru 2 : 1 u otopini metanola zakiseljenoj dodatkom klorovodične kiseline. Na slici 3.6 prikazane su oznake za atome koji se pojavljuju u istraživanim spojevima te na strukturama dalje u poglavlju.

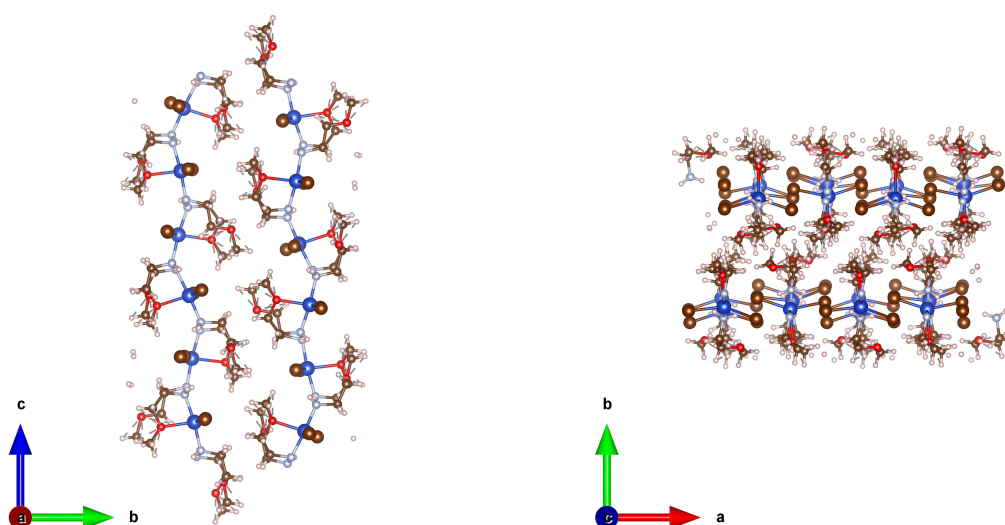


Slika 3.6: Kemijski elementi i odgovarajuće oznake kojima su prikazani na slikama struktura

Mononuklearni spojevi, čije su strukture prikazane na slikama 3.7 i 3.8, sadrže ione bakra  $\text{Cu}^{2+}$  u koordiniranom okruženju, nalik na bipiramidalno trigonski, no s blagim kutom između liganda, koji bi u konvencionalnom bipiramidalnom okruženju svi ležali u istoj ravnini s centralnim ionom. Na centralne ione bakra koordinirane su dvije molekule metoksietilamina kao neutralni ligandi te dva halogenidna aniona.

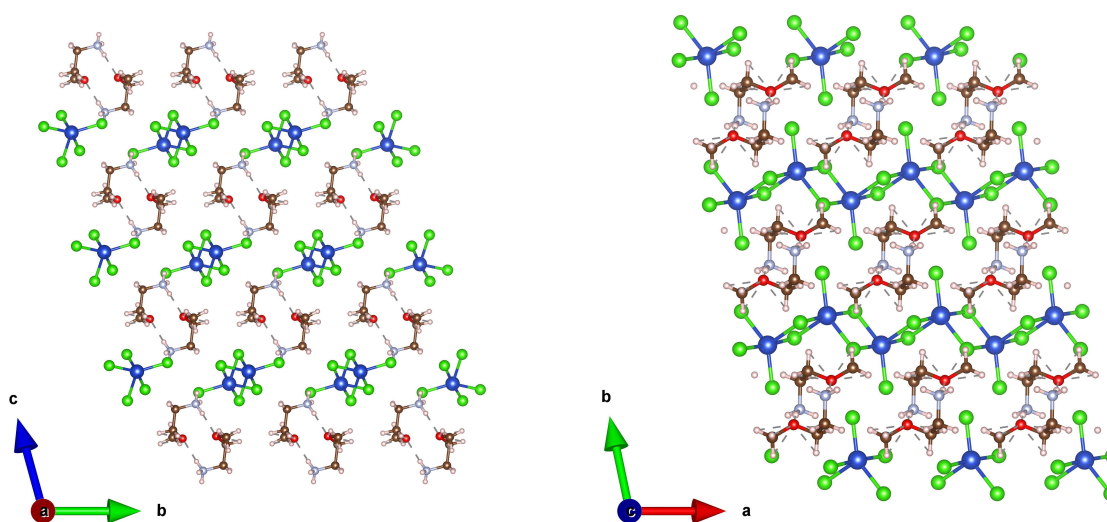


Slika 3.7: prikaz strukture spoja **CuCl-mono** duž kristalografskih osi *a* (lijevo) i *b* (desno)

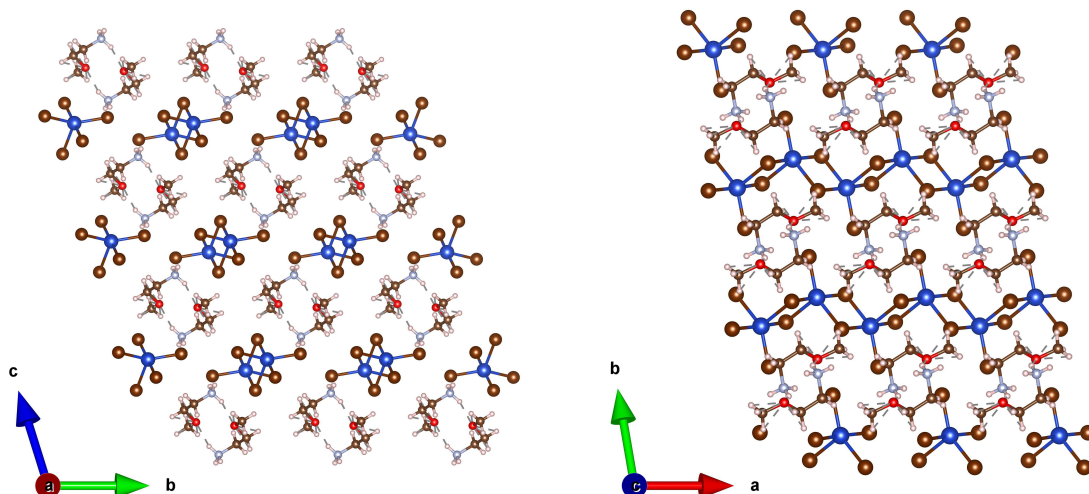


Slika 3.8: Prikaz strukture spoja **CuBr-mono** duž kristalografskih osi *a* (lijevo) i *c* (desno)

Budući da ne postoji kemijska veza koja direktno ili posredno veže ione bakra, već su međusobno izolirani u svom koordinacijskom okruženju, očekivali bismo da su ovi sustavi primjeri nula-dimenzionalnih magnetskih sustava. Međutim, pobližim razmatranjem strukture spoja **CuCl-mono** duž osi *a* možemo uočiti da su ioni bakra međusobno bliže posloženi u jednom smjeru. Za slučaj spoja **CuCl-mono** u smjeru osi *b* ioni bakra su udaljeni za 6.069 Å dvjema amonijevim skupinama, a duž osi *c* udaljeni su za 8.688 Å dvjema metoksietilnim skupinama. Moguće je efektivno stvaranje magnetskih lanaca duž *b*-osi interakcijom preko dušika iz amonijevih skupina. Slično za slučaj spoja **CuBr-mono**, moguće je stvaranje magnetskih lanaca duž *c*-osi jer su u tom smjeru ioni bakra udaljeni za 6.4277 Å dvjema amonijevim skupinama, a duž osi *b* udaljeni su za 8.688 Å dvjema metoksietilnim skupinama. Spojevi s geometrijom lanaca, čije strukture su prikazane na slikama 3.9 i 3.10, sadrže ione bakra  $\text{Cu}^{2+}$  u lancima, u kojima pojedini ioni u odnosu na susjede zatvaraju kut manji od  $180^\circ$ , te je na svaki magnetski ion koordinirano pet halogenidnih aniona, ponovno u nepravilnom bipiramidalnom okruženju. Svaki par iona bakra je povezan preko dva halogena mosta što je neuobičajeno za metalo-organske spojeve s geometrijom lanaca. Za klorirane spojeve jedan most je duljine 2.3299 Å, a drugi 2.3508 Å, a za bromirane jedan most je duljine 2.4280 Å, a drugi 2.7283 Å.



Slika 3.9: Prikaz strukture spoja **CuCl-lanaci** duž kristalografskih osi *a* (lijevo) i *c* (desno)

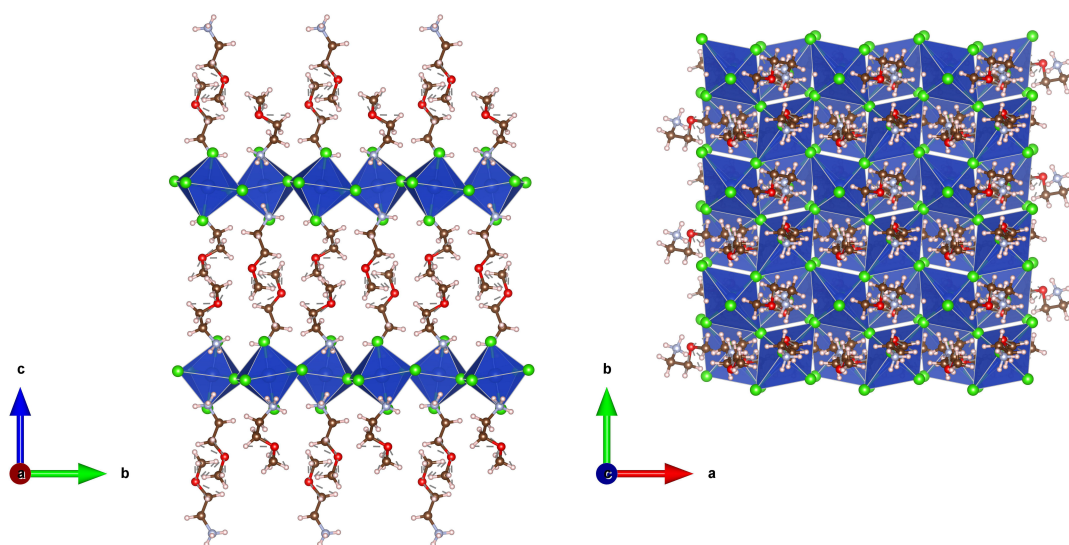


Slika 3.10: Prikaz strukture spoja **CuBr-lanci** duž kristalografskih osi *a* (lijevo) i *c* (desno)

Preostali halogenidni anion vezan je na organsku skupinu koja odvaja lance. Preostali kloridni ion je udaljen od centralog atoma 3.172 Å, a bromidni 3.426 Å. Svaki lanac ima osam prvih susjeda, od kojih su, za slučaj spoja **CuCl-lanci** dva udaljena za 8.0291 Å, iduća dva za 9.0496 Å, dva za 10.6880 Å i još dva udaljena za 13.3600 Å, a za slučaj spoja **CuBr-lanci** imamo udaljenosti od 8.4724, 8.9893, 10.5849 i 13.8974 Å. Magnetski ioni unutar lanaca međudjeluju mehanizmom superizmjene preko halogenidnih iona tako da ugradnja bromidnog umjesto kloridnog aniona zbog veličine i kemijskih svojstava može bitno utjecati na kut koji zatvara most superizmjene, a o kojem ovisi udio feromagnetske komponente u vezanju. Budući da su većina dosad istraženih spojeva s dominantnim magnetskim interakcijama u jednoj dimenziji linearni lanci, većina karakteriziranih magnetskih sustava s geometrijom lanaca su antiferomagnetski lanci. [24, 27, 28] Stoga, ovakvo uvođenje različitih udjela feromagnetske komponente zamjenom halogenih elemenata predstavlja obećavajuće područje za brojna istraživanja.

Slika 3.11 prikazuje spoj dvodimenzionalne slojevite strukture nalik na perovskitnu. Dijeleći halogenidne anione u ravnini slojeva, povezani  $\text{CuCl}_6$  oktaedri, u čijem centru se nalaze ioni bakra  $\text{Cu}^{2+}$ , čine  $[\text{CuCl}_4]_\infty$  slojeve koji su odvojeni dvostrukim slojem metoksietilamonijevih organskih skupina. U odnosu na konvencionalne kubne perovskite, vjerojatno zbog veličine organskih skupina, postoje dodatna naprezanja u oktaedarskoj strukturi koja dovode do nagnjanja oktaedara (engl. *octahedral til-*

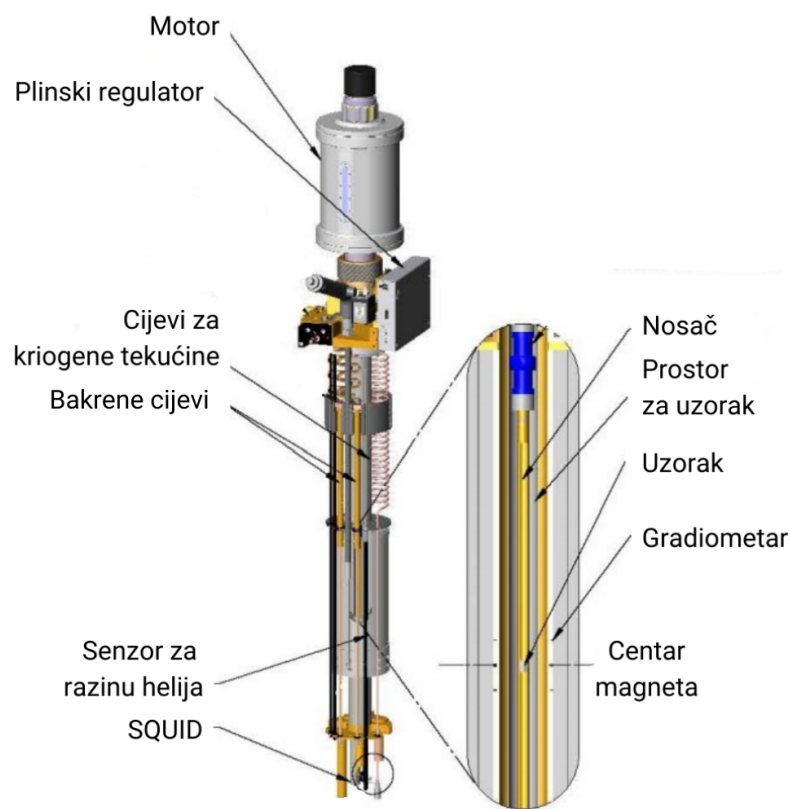
ting). [29] Analogna sinteza spojeva, slojevite geometrije, s bromidnim umjesto kloridnog aniona nije uspjela. Prethodna istraživanja pokazala su da sinteza metilamonijeva tetrahalogenokuprata s miješanim halogenidnim ionima klora i broma nije uspješna za udjele broma veće ili jednake 50%, a razmatranje magnetskih svojstava dovelo je do zaključka da se ioni broma u tom spoju ugrađuju isključivo u aksijalno koordinirane položaje oktaedra. Stoga, moguće je da su ioni broma preveliki da bi se ugradili u strukturu slojevitih spojeva koje istražujemo u ovom radu, ali treba imati na umu i utjecaj organskih skupina, geometrije i topljivosti spojeva. [30]



Slika 3.11: Prikaz strukture spoja **CuCl-plohe** duž kristalografskih osi *a* (lijevo) i *c* (desno)

## 4 Eksperimentalni postav

MPMS (engl. *Magnetic Property Measurement System*) je mjerni sustav koji primarno služi za proučavanje magnetskih materijala. Omogućuje istraživanje magnetizacije materijala u rasponu temperatura od 1.8 K do 300 K, te u magnetskim poljima do 7 T u dva smjera, koja generira jaki supravodljivi magnet. Glavni dijelovi magnetometra prikazani su na slici 4.1. Treba dodatno istaknuti SQUID (engl. *Superconducting QUantum Interference Device*) koji služi kao strujno-naponski pretvarač ključan za detekciju magnetskog momenta materijala.



Slika 4.1: MPMS SQUID magnetometar; preuzeto iz [32]

### 4.1 Josephsonov učinak

Godine 1962. Josephson proučava strujni krug u kojem su supravodljivi materijali odvojeni tankim slojem izolatorske barijere. Ako je barijera dovoljno tanka (otprilike 10 nm), postoji vjerojatnost tuneliranja elektronskih parova kroz barijeru, što je fenomen poznatiji pod nazivom Josephsonov učinak.

Feynman opisuje dinamiku učinka sustavom vezanih Schrödingerovih jednadžbi:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \mu_1 \Psi_1 + K \Psi_2, \quad (4.1a)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \mu_2 \Psi_2 + K \Psi_1. \quad (4.1b)$$

gdje su  $\Psi_{1,2}$  valne funkcije Cooperovih parova s lijeve, odnosno desne strane izolatorske barijere, konstanta  $K$  predstavlja vjerojatnost tuneliranja elektronskog para kroz barijeru, a  $\mu_{1,2}$  najniža energijska stanja s lijeve, odnosno desne strane. Pretpostavimo rješenja sustava u formi:

$$\Psi_1 = \sqrt{n_1} e^{i\theta_1} \quad (4.2a)$$

$$\Psi_2 = \sqrt{n_2} e^{i\theta_2} \quad (4.2b)$$

gdje su  $n_{1,2}$  gustoće, a  $\theta_{1,2}$  faze Cooperovih parova. Uvrstimo li (4.2a) i (4.2b) u (4.1a) i (4.1b), dobivamo:

$$\hbar \frac{\partial n_1}{\partial t} = -\hbar \frac{\partial n_2}{\partial t} = 2K \sqrt{n_1 n_2} \sin(\theta_2 - \theta_1) \quad (4.3a)$$

$$-\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\theta_2 - \theta_1) = \mu_2 - \mu_1 \quad (4.3b)$$

Vremenska derivacija gustoće Cooperovih parova opisuje transport naboja, odnosno struju  $I = \frac{\partial n_1}{\partial t}$ . Ako primijenimo napon na supravodič, tada se energijski nivoi pomaknu tako da vrijedi  $\mu_2 - \mu_1 = 2eV$ . Koristeći pokrate  $I_0 = 2K \sqrt{n_1 n_2} / \hbar$  i  $\delta = \theta_1 - \theta_2$ , sustav postaje:

$$I = I_0 \sin \delta \quad (4.4a)$$

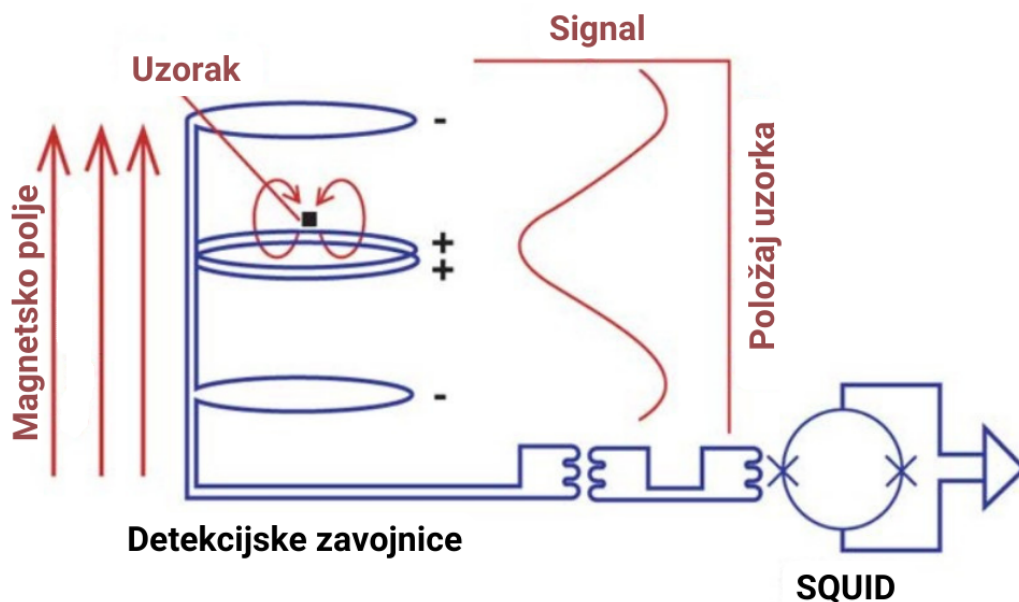
$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (4.4b)$$

Jednadžbe (4.4a) i (4.4b) daju najjasniji opis Josephsonovog spoja. Struju  $I$  nazivamo Josephsonova struja ili superstruja. [31] Neobično nelinearno ponašanje spoja posebno ističemo u zapisu:

$$\frac{\partial I}{\partial t} = I_0 \cos \delta \frac{2eV}{\hbar} \quad (4.5)$$

SQUID sadrži zatvorenu supravodljivu petlju s dva Josephsonova spoja. Zahvaljujući ovom neobičnom nelinearnom ponašanju Josephsonovih spojeva i kvantiziranim sta-

njima petlje, SQUID je sposoban razlučiti izuzetno male promjene magnetskog toka kroz petlju. Supravodljivim žicama SQUID je spojen na detekcijske zavojnice kako bi se struja iz zavojnica induktivno vezala na senzor SQUID-a koji proizvodi proporcionalan napon. Detekcijska zavojnica supravodljiva je žica s četiri namotaja u konfiguraciji gradiometra drugog reda. Smještena je izvan cijevi za uzorak, a unutar supravodljivog magneta. Kao što je prikazano na slici 4.2, ova konfiguracija podrazumijeva gornji namotaj u smjeru suprotnom od kazaljke na satu, dva središnja u smjeru kazaljke na satu, a donji ponovno suprotno od smjera kazaljke na satu. Ovakva konfiguracija smanjuje utjecaj eventualnih linearnih gradijenata magnetskog polja kao jednog od uzroka šuma ili nepreciznosti. Cijeli sustav omogućava detekciju magnetskih momenata do  $10^{-8}$  emu. Prije mjerenja smještamo uzorak u središte detekcijskih zavojnica, odnosno centriramo ga. Kako bismo postigli preciznija i točnija mjerenja, trebamo otkloniti relaksaciju supravodljivog magneta jer inducira dodatnu struju u detekcijskoj zavojnici. Kada bi površine navoja bili jednake u ovoj konfiguraciji, onda bi se struje poništile. Međutim, toliko precizna tehnička izvedba nije moguća. Umjesto toga, zagrijavanjem jednog dijela zavojnice nakon promjene magnetskog polja eliminiramo induciranu struju. [33]

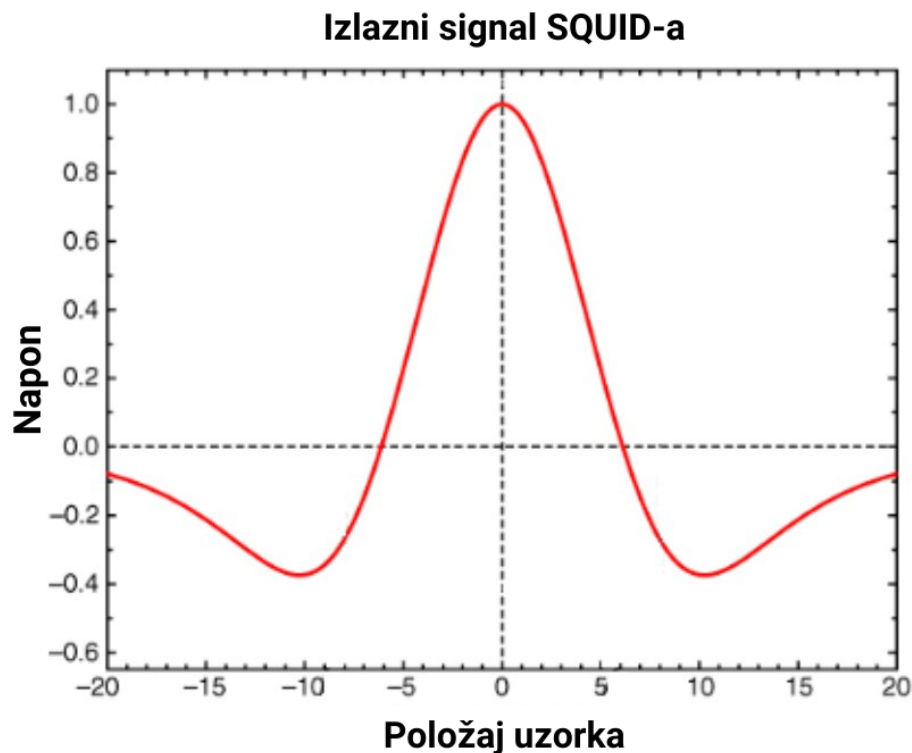


Slika 4.2: Shema mjerenja magnetskog momenta pomicanjem kroz detekcijske zavojnice; preuzeto iz [32]

Dobiveni kristalići su usitnjeni u tarioniku tučkom u prah kojem se precizno izmjeri



masa te se postavi u ampulu. Na dno nosača postavljamo ampulu s uzorkom u dugoj plastičnoj slamci, a vrh nosača je spojen na motor koji pomiče uzorak kroz detekcijske zavojnice u diskretnim koracima. Pomičući se kroz zavojnice, mijenja se količina toka u zavojnicama, što prati i promjena struje u supravodljivom krugu. Na slici 4.3 prikazujemo signal idealnog dipola. Uređaj računa magnetski moment uzorka iz signala radeći nelinearnu prilagodbu na ovakav odziv. Svojim gibanjem u zavojnicama slamka, ako je homogena, ne proizvodi signal, već samo ampula s uzorkom.



Slika 4.3: Izlazni signal SQUID-a; preuzeto iz [32]

Dijamagnetski odziv ampule na visokim temperaturama nije zanemariiv, on je reda veličine  $10^{-5}$  emu što može iznositi i preko 10% magnetizacije uzorka na visokoj temperaturi. Stoga, prilikom prilagodbe teorijskih ovisnosti magnetske susceptibilnosti na dobivena mjerenja valja dodati i član vertikalnog pomaka kojim možemo odračunati dijamagnetski doprinos ampule i ostale pozadinske doprinose. Na primjer, Curie-Weissov zakon (2.9) s ovim doprinosom zapisujemo kao:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + \chi_D \quad (4.6)$$

U ovom radu uvijek je dodan član vertikalnog pomaka kada prilagođavamo teorijske

relacije na mjerene podatke.

## 4.2 ZFC i FC krivulje

Temperaturnu ovisnost magnetizacije svakog uzorka za svaku vrijednost primijenjenog polja mjerimo dvaputa u grijanju uzorka. Najprije nakon što ohladimo uzorak bez vanjskog polja (engl. *zero field cooled* - ZFC krivulja) i drugi put nakon što ohladimo uzorak u prisustvu polja (engl. *field cooled* - FC krivulja). Eventualna nepreklapanja u ZFC i FC krivuljama ukazuju na ireverzibilnosti u uređenom sustavu. Hlađenje u polju ostavlja manju vjerojatnost zadržavanja u nasumičnoj orijentaciji pa stoga magnetizacija doseže veću vrijednost.

## 4.3 Ovisnost magnetizacije o vanjskom magnetskom polju

Na konstantnoj temperaturi mjerimo magnetizaciju u polju koje opada od maksimalnog u jednom smjeru do nule, a zatim raste do maksimalnog u suprotnom smjeru, te potom mjerimo ponovno do maksimalnog polja u prvotnom smjeru prelazeći preko iščezavajućeg polja. Dobivamo dvije grane koje će se za uzorak reverzibilnog mehanizma magnetizacije preklopiti. Ako postoji razvdajanje, kažemo da u sustavu postoji histereza i da je potrebno koercitivno polje  $H_c$  u suprotnom smjeru kako bi se uzorak demagnetizirao jer gašenjem polja zaostaje remanentna magnetizacija.

## 4.4 VSM magnetometrija

Magnetska mjerenja uzoraka u obliku pločica obavljena su pomoću VSM opcije (engl. *Vibrating Sample Magnetometer*) MPMS3 magnetometra. Uzorak stavimo na nosač koji vibrira u magnetskom polju čime se inducira napon u detekcijskim zavojnicama koji je proporcionalan magnetskom momentu uzorka i direktno se iz te proporcionalnosti očitava magnetski moment uzorka. VSM opcija predstavlja niz usrednjenih mjerenja znatno kraćih trajanja u odnosu na DC mjerenje. Usrednjavanje magnetskog momenta vodi do poništavanja pozadinskih i relaksacijskih učinaka. Stoga, ne treba pretjerano brinuti o relaksaciji supravodljivog magneta, što je bitno za mjerenja u malim poljima, kada promjene i od nekoliko Oe predstavljaju ogromnu grešku. Tako u dugotrajnijim DC mjerenjima tijekom jednog mjerenja može doći do značajne promjene polja, a dobivena mjerenja se onda prilagođavaju na pretpostavljeni odziv

magnetskog dipola, čak i kada se u mjerenju javljaju artefakti navedenih učinaka. Kada mjerimo mali signal, VSM opcija uistinu daje malu vrijednost magnetskog momenta, a DC metoda zbog nepravilnog oblika odziva prilagodbom daje krivi iznos magnetskog momenta koji nije stvarne male vrijednosti. Naravno, za veća magnetska polja u kojima relaksacijski i pozadinski učinci unose neznatnu grešku, sporija DC mjerenja predstavljaju precizniju opciju. [34]

## 4.5 AC mjerenja

U AC magnetskim mjerenjima, izmjenično magnetsko polje male amplitude, superponirano na istosmjerno magnetsko polje, najčešće na iščezavajuće istosmjerno magnetsko polje, uzrokuje vremensku ovisnost magnetizacije uzorka što omogućava mjerenje bez pomicanja uzorka kroz detekcijske zavojnice. Ova mjerenja su osjetljiva na promjene nagiba  $M(H)$ , a ne na apsolutnu vrijednost tako da razlučuju male promjene, čak i kada je apsolutni magnetski moment velik. Veličina od interesa u ovim mjerenjima je magnetska susceptibilnost  $\chi$ . Zbog dinamičkih procesa u uzorku magnetizacija uzorka može kasniti za narinutim poljem te osim amplitude magnetske susceptibilnost  $\chi$  mjerimo i fazni pomak  $\varphi$ . Često to prikazujemo realnom  $\chi'$  i imaginarnom komponentom  $\chi''$  magnetske susceptibilnosti.

$$\chi' = \chi \cos\varphi \quad (4.7a)$$

$$\chi'' = \chi \sin\varphi \quad (4.7b)$$

Realna komponenta AC mjerenja  $\chi'$  odgovara nagibu  $M(H)$  krivulje, a imaginarna komponenta  $\chi''$  ukazuje na disipacijske procese u uzorku, npr. relaksacijski procesi i ireverzibilnosti uzrokuju konačnu imaginarnu susceptibilnost. Slično u feromagnetima, konačna imaginarna komponenta može ukazivati na ireverzibilna gibanja domenskih zidova ili na apsorpcije zbog permanentnog momenta. Izostanak relaksacijskih procesa možemo potvrditi proučavajući magnetsku susceptibilnost za različite frekvencije pobude. Mjerenja sustava, u kojem je izražena spora dinamika, pokazuju veći doprinos na nižim frekvencijama jer u tome slučaju imaju više vremena orijentirati se u smjeru nametnutog polja. Mjerenje iščezavajuće imaginarne komponente ukazuje na režim trenutnog odziva sustava. Dakle, za ravnotežni sustav bez ireverzibilnosti očekujemo iščezavajuću imaginarnu komponentu i temperaturnu ovisnost

realne komponente neovisne o frekvenciji pobude. Uz svako AC mjerenje naznačena je frekvencija pobude u hercima i amplituda pobude u oerstedima. [34, 35]

## 5 Rezultati i rasprava

Prema Curie-Weissovom zakonu (2.9) očekujemo da će produkt izmjerene magnetske susceptibilnosti i temperature za visoke temperature biti konstanta čiji je iznos opisan sljedećim izrazom:

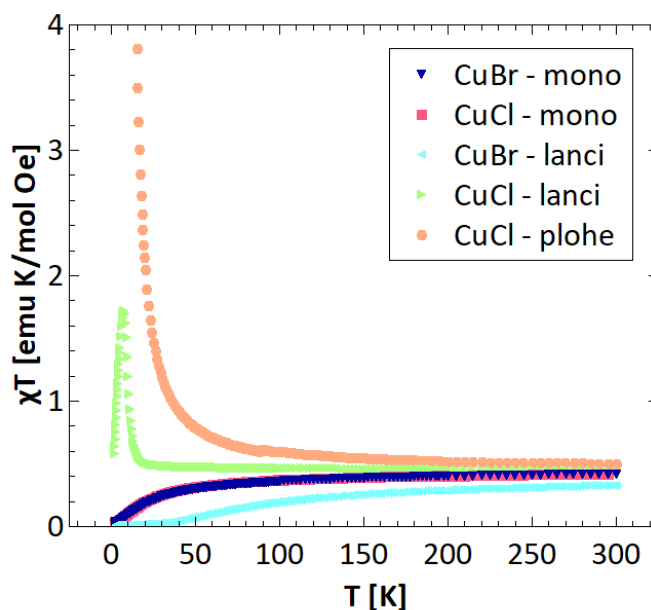
$$\chi T = \frac{N_A J(J+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B} \quad (5.1)$$

Pri razmatranju spojeva prijelaznih 3d metala opravdano je uzimati u obzir samo spinsku kutnu količinu gibanja, odnosno pretpostaviti  $L = 0$ . Ovaj fenomen naziva se gašenje orbitalne kutne količine gibanja (engl. *quenching*) i posljedica je snažnog vezanja orbitala na rešetku što sprečava reorijentaciju u smjeru vanjskog polja i doprinos magnetskom momentu. [1]

Uz dodatnu pretpostavku da je spin magnetskih iona bakra  $S(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$ , izraz (5.1) postaje:

$$\chi T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4k_B} \quad (5.2)$$

te za vrijednost  $g = 2.1$  [2], iznosi  $\chi T = 0.41$ . Slika 5.1 prikazuje spomenuti produkt u ovisnosti o temperaturi za svaki od istraživanih spojeva.



Slika 5.1: Ovisnost produkta mjerene magnetske susceptibilnosti u polju  $H = 1000$  Oe i temperature u ovisnosti o temperaturi za istraživane uzorke

Možemo uočiti da svi spojevi osim **CuBr-lanci** konvergiraju u blisku konstantnu vrijednost za visoke temperature. Također, ako uzmemo tu vrijednost možemo izračunati vrijednost  $g$ -faktora za svaki od spojeva.

<b>Spoj</b>	<b><math>g</math>-faktor</b>
CuCl-mono	2.104
CuCl-lanci	2.144
CuCl-plohe	2.308
CuBr-mono	2.110
CuBr-lanci	1.873

Tablica 5.1: Visokotemperaturne vrijednosti  $g$ -faktora prema relaciji (5.2) za istraživane spojeve

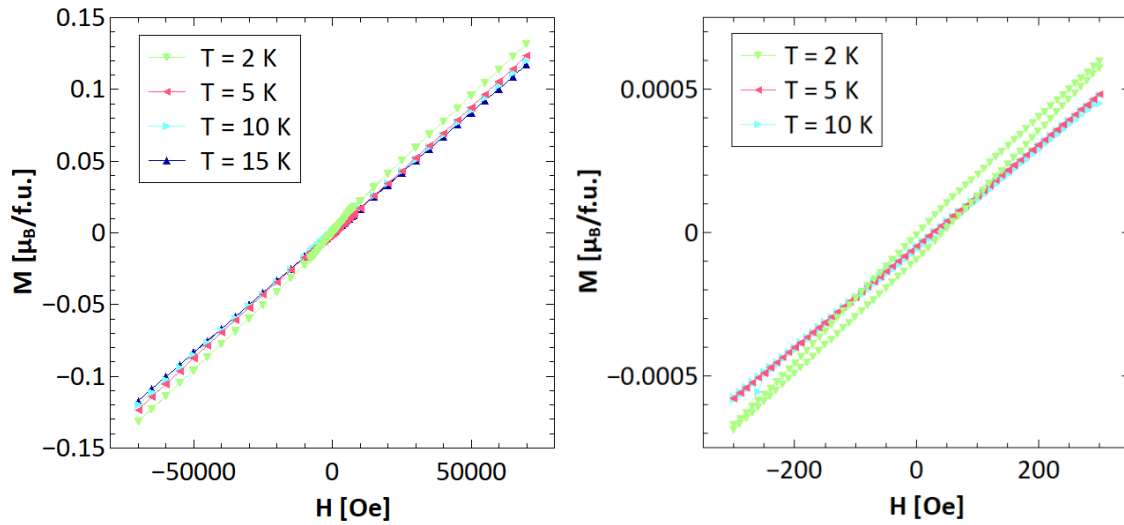
Dobivene vrijednosti  $g$ -faktora odgovaraju očekivanim vrijednostima  $g$ -faktora  $\text{Cu}^{2+}$  iona u oktaedarsko koordiniranom položaju za plohe, i vrijednostima u bipiramidalno koordiniranom položaju za ostale spojeve. [2] Također, slaganje dobivenih vrijednosti  $g$ -faktora s očekivanim daje potvrdu  $S(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$ . Za spoj **CuBr-lanci** nismo opazili očekivanu vrijednost  $g$ -faktora što može upućivati na reduciranu dimenzionalnost magnetskog podsustava, za koji Curie-Weissov zakon ne predstavlja dobar opis ili na snažnije interakcije u sustavu u odnosu na ostale spojeve kojima temperatura  $T = 300 \text{ K}$  ne predstavlja visokotemperaturni režim.

Kako je već napomenuto, u sve teorijske relacije koje se prilagođavaju na mjerenja uključili smo dijagamagnetski član. Budući da u svim prilagodbama dobivamo odziv reda veličine koji odgovara odzivu ampule, ovaj član ne predstavlja magnetsku zanimljivost te parametri  $D$  nisu istaknuti. Napomenimo i da dobiveni kristalići, osim za spoj **CuCl-plohe**, nisu bili dovoljno veliki ni čvrsti kako bismo za svaki uzorak napravili mjerenja VSM metodom magnetometra.

### 5.1 $\text{CuBr}_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ - mononuklearni kompleks

Budući da su u mononuklearnim spojevima magnetski ioni izolirani i međusobno znatno udaljeni, očekivali bismo da su oni paramagnetski sustavi s izrazito potisnutim magnetskim interakcijama što bi odgovoralo karakterističnoj paramagnetskoj  $M(T)$  ovisnosti koja je opisana Curiejevim zakonom (2.8) te eventualno izrazito niskoj kritičnoj temperaturi. Razmatrajući sliku 5.2, koja prikazuje ovisnost magnetizacije o vanjskom magnetskom polju, ne uočavamo Brillouinove funkcije, karakte-

ristične za paramagnetske materijale, već pravce koji su karakteristični za antiferomagnetske materijale. [1]

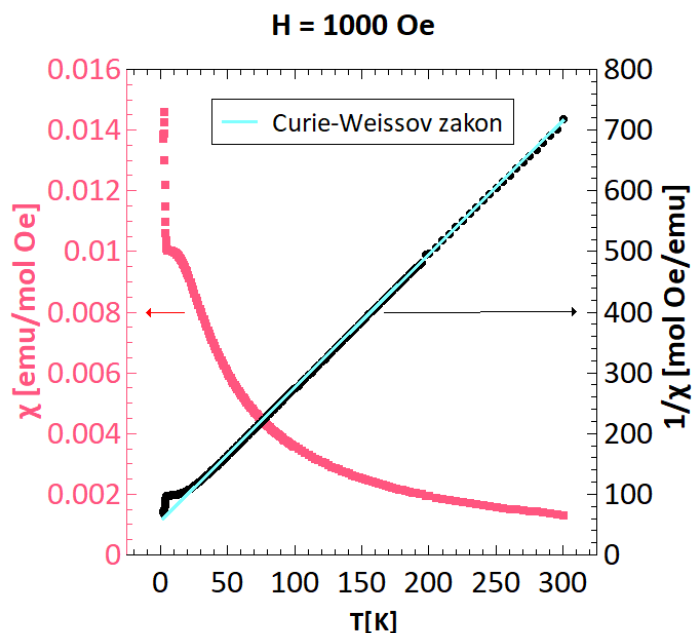


Slika 5.2: Mjerenja magnetizacije uzorka **CuBr-mono** u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju za različite temperature, na desnoj slici prikaz mjerenja u malim poljima

Također, važno je uočiti s lijeve slike kako se čak i za vanjsko polje  $H = 7$  T ne postiže velika magnetizacija po formulskoj jedinki u odnosu na magnetizaciju saturacije, koja za ione bakra  $\text{Cu}^{2+}$  iznosi  $1.05 \mu_B$  [2], što predstavlja još jedan dokaz tendencije za antiparalelnom orijentacijom susjednih spinova, odnosno antiferomagnetizma. Blagi S-oblik na mjerenju za  $T = 2$  K može biti posljedica paramagnetskih nečistoća u sustavu. Na desnoj slici su prikazana mjerenja magnetizacije u ovisnosti o malim poljima do  $H = 300$  Oe kako bismo jasnije razaznali magnetsko ponašanje, a i tako smo u mjerenjima izbjegli relaksacije velikih polja zbog kojih ne bismo mogli vidjeti slabe ireverzibilnosti povezane s koercitivnim poljem  $H_c = 50$  Oe opaženim na desnoj slici. Nadalje, na mjerenje magnetske susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi, prikazano na slici 5.3, možemo prilagoditi Curie-Weissov zakon do 40 K. Dobivamo parametre prilagodbe:

$$g = (2.2009 \pm 0.0006) \quad (5.3a)$$

$$\theta = (-25.2 \pm 0.1) \text{ K}. \quad (5.3b)$$



Slika 5.3: Mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuBr-mono** u polju  $H = 1000$  Oe u ovisnosti o temperaturi na lijevoj osi, te inverzna magnetska susceptibilnost s prilagodbom Curie-Weissova zakona na desnoj osi

Weissov parametar, kao i visokotemperaturna mjerenja  $M(H)$ , ukazuje da u prosjeku sustav ima interakcije koje imaju tendenciju antiparalelno usmjeriti susjedne magnetske momente. Spoznajući ove tendencije, možemo brijeg oko  $T = 10$  K na slici 5.3 interpretirati kao dominaciju antiferomagnetskih interakcija. U poglavlju 3 sa slike 3.8 uočili smo da su duž jednog kristalografskog smjera ( $c$ -os) ioni bakra bliže raspoređeni, i da su ti lanci međusobno odvojeni s dva sloja organskih skupina. Stoga, interakcije duž lanaca u tom smjeru predstavljaju dominante magnetske interakcije u sustavu. Sljedeći korak predstavlja prilagodba Bonner-Fisher formule za antiferomagnetski lanac spinova  $S = 1/2$  (2.16) na izmjerene podatke iznad  $T = 6$  K. Prilagodba Bonner-Fisher relacije s paramagnetskim nečistoćama, uključenim u izraz prema (2.12), na mjerenja iznad 6 K prikazana na slici 5.4 lijevo, daje parametre:

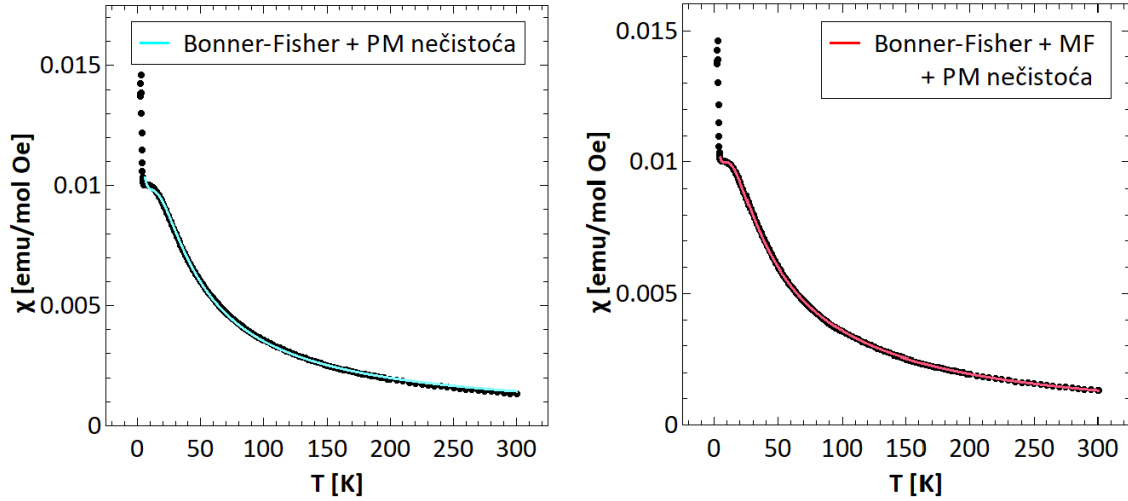
$$g = (2.013 \pm 0.005) \quad (5.4a)$$

$$J = (-25.8 \pm 0.1) \text{ K} \quad (5.4b)$$

$$y = (0.9491 \pm 0.0009) \quad (5.4c)$$

sa RMSE (engl. *root mean square error*) vrijednosti  $6.45 \cdot 10^{-5}$  kao kvantitavni opis preciznosti prilagodbe.





Slika 5.4: Prilagodba teorijskih relacija za antiferomagnetske lance s paramagnetskim nečistoćama na mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuBr-mono**; lijevo zanemarene, a desno uključene interakcije među lancima u aproksimaciji srednjeg polja

Ako uključimo interakcije među lancima u teoriji srednjeg polja prema izrazu (2.17), prilagodbom, ponovno iznad 6 K, prikazanom na slici 5.4 desno, dobivamo parametre:

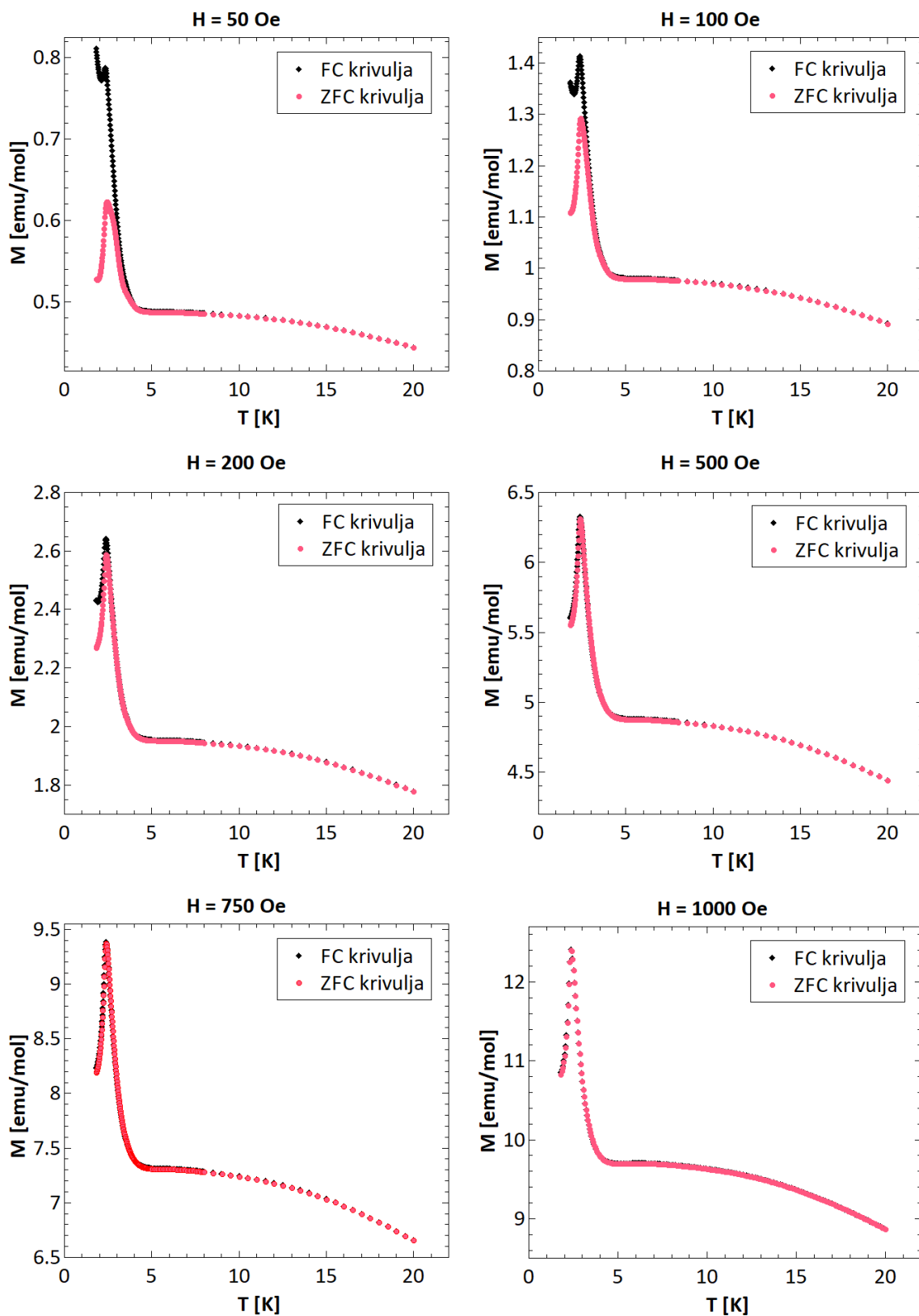
$$g = (2.210 \pm 0.004) \quad (5.5a)$$

$$J = (-21.89 \pm 0.08) \text{ K} \quad (5.5b)$$

$$y = (0.9716 \pm 0.0004) \quad (5.5c)$$

$$z'j' = (-10.1 \pm 0.2) \text{ K}. \quad (5.5d)$$

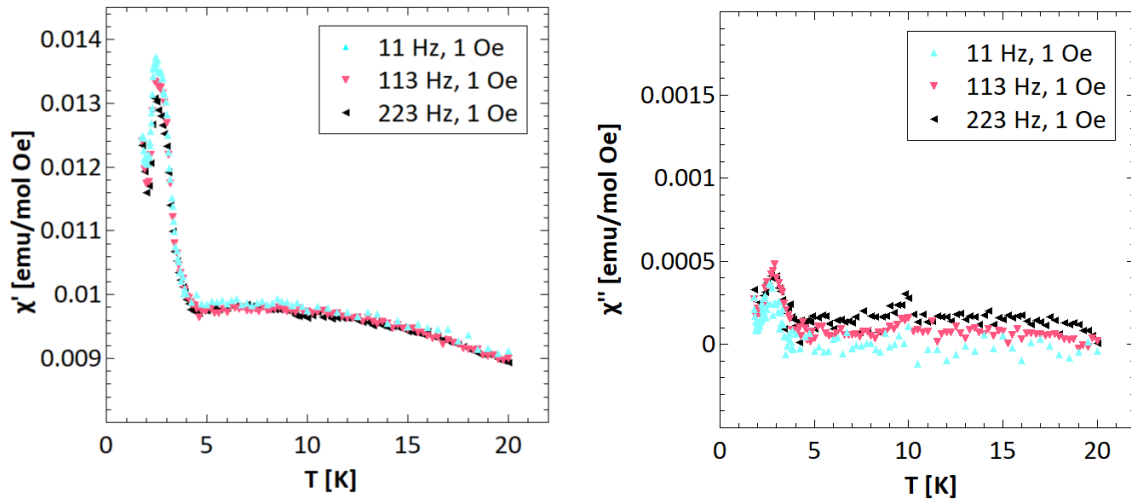
Osim naizgled boljeg slaganja s mjerenjima, tvrdnju prikladnijeg opisa sustava ovim modelom možemo potkrijepiti umanjenom RMSE vrijednosti od  $1.39 \cdot 10^{-5}$ . Prema omjeru (2.15), za  $T_{max} = 10 \text{ K}$ , očekivali bismo  $|J| \approx 15 \text{ K}$ , a prilagodbom je dobiveno nešto veći paramater vezanja 5.5b što također podupire tvrdnju da nemamo školski primjer međusobno izoliranih antiferomagnetskih lanaca, već su u sustavu izražene i antiferomagnetske interakcije među lancima opisane parametrom vezanja  $j'$ . Budući da kristalografska struktura nije pravilna, što se da primijetiti sa slike 3.8, te oko razmatranog lanca postoji šest različito udaljenih susjednih lanaca, nije očito što treba u izrazu (2.17) uzeti kao broj susjeda  $z'$ . Bez obzira na to koji  $z'$  uzmemo, jasno je da su ove sekundarne interakcije slabije od onih duž lanca, kao i da broj susjeda ne bi utjecao na predznak interakcije. Treba napomenuti da je  $z'j'$  parametar srednjeg polja, a ne jakost interakcija između dva lanca.



Slika 5.5: Mjerenja ZFC i FC krivulja magnetizacije uzorka **CuBr-mono** u ovisnosti o temperaturi za različita vanjska polja

Razdvajanje ZFC i FC krivulja na slici 5.9, za polja manja od  $H = 500$  Oe, upućuje na postojanje ireverzibilnosti. Uočavamo da za polja, za koja postoji razdvajanje ZFC i FC krivulja, čak i magnetizacija FC krivulje nakon šiljka opada s padom temperature, te takav trend predstavlja još jednu potvrdu antiferomagnetskog vezanja u sustavu. Bez obzira u kojem smjeru u hlađenju potaknemo orijentaciju spinova, opet se ističe antiparalelno vezanje spinova. U početnom stanju postoje lanci nepovoljno orijentirani u odnosu na smjer vanjskog polja, te u nedovoljno jakom polju u odnosu na međudjelovanje lanaca oni kompenziraju magnetizaciju ispod kritične temperature. Osim toga, zapaženi rast magnetizacije na niskim temperaturama ispod antiferomagnetskog šiljka za neka od primijenjenih magnetskih polja, možemo intepretirati kao pojavu feromagnetske komponente. Naime, magnetizacija naizgled kreće divergirati kao kod feromagneta, ali je i dalje izrazito malog iznosa što podsjeća na ponašanje slabog feromagneta, kao i veliko razdvajanje ZFC i FC krivulja. Naginjanja spinova mogu uzrokovati interakcije među lancima koje postaju značajne na niskim temperaturama. Porastu mogu doprinositi i paramagnetske nečistoće, ali manje značajno u odnosu na interakcije među lancima, s obzirom da njihov utjecaj ne vidimo na mjerenjima ZFC i FC krivulja u većim poljima koja potiskuju naganjanje. Na  $T = 2$  K, prema izrazu (2.11) kut naganjanja iznosi tek  $0.55^\circ$ . Veći iznosi FC magnetizacija posljedica su poljem određenih usmjerenja spinova što potiskuje fluktuacije i tako daje veću magnetizaciju, a kod ZFC mjerenja, u kojima su bez istaknutog smjera u hlađenju izražene fluktuacije, uočavamo manju magnetizaciju. [24]

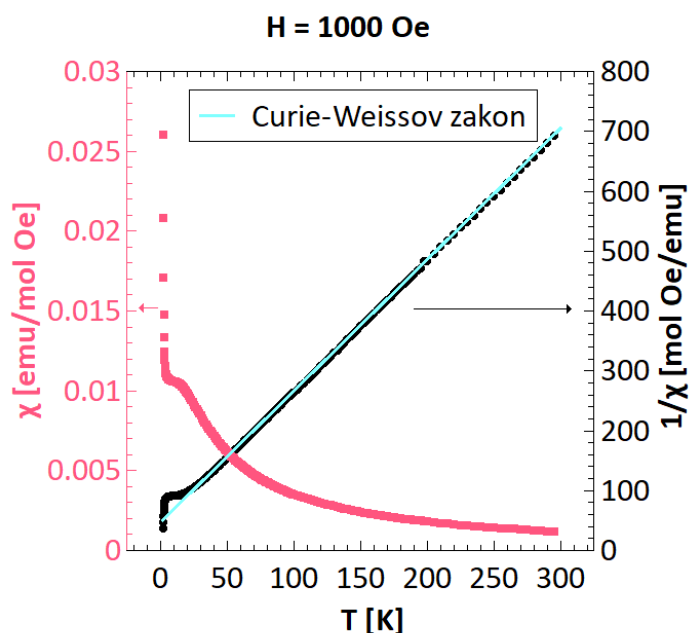
Provedena AC mjerenja magnetske susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi prikazana su na slici 5.6. Mjerenja realne komponente šiljkom prikazuju fazni prijelaz oko  $T_C = 3$  K. Na mjerenju imaginarne komponente možemo uočiti maleni šiljak oko temperature  $T = 3$  K, ali zbog velikog šuma i malog iznosa ne možemo biti sigurni radi li se o pojavi spore dinamike u sustavu ispod faznog prijelaza ili je umiješana realna komponenta zbog neidealnog namještanja faze. Međutim, značajnije je što smo AC mjerenjem uočili magnetski prijelaz odnosno dugodosežno trodimenzionalno magnetsko uređenje u promatranom sustavu što je daljnja potvrda značajne uloge interakcija među lancima pored dominantnih interakcija unutar lanca. Curie-Weissov zakon je dao relativno dobar opis upravo jer postoji dugodosežno uređenje u sustavu.



Slika 5.6: Realna (lijevo) i imaginarna (desno) komponenta AC mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuBr-mono** u ovisnosti o temperaturi za različite frekvencije pobude

## 5.2 $\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ - mononuklearni kompleks

U ovom potpoglavlju razmatramo mononuklearni spoj kao i u prošlom potpoglavlju, samo što su ioni broma zamijenjeni ionima klora. Ponovno, na slici 3.7 uočavamo da ioni klora u strukturi ne premošćuju magnetske ione, te da se u jednom smjeru efektivno formiraju lanci. Stoga, očekujemo općenito slično magnetsko ponašanje kao u prethodnom slučaju, kao i interakcije slične jakosti unutar lanca. Poučeni analizom prethodnog spoja možemo pretpostaviti da postoje i značajne interakcije među lancima koje bi ioni klora mogli posredovati. Kloridni ioni manjim radijusom i nižom energijom valentnih orbitala u odnosu na bromidne ione mogu utjecati na lokalne anizotropije u sustavu, ali i na kvantne fluktuacije što bi moglo utjecati na dugodosežna uređenja sustava. Promotrimo osnovna magnetska mjerenja kako bismo se uvjerali u sličnost magnetizma ovih sustava.



Slika 5.7: Mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuCl-mono** u polju  $H = 1000$  Oe u ovisnosti o temperaturi na lijevoj osi, te inverzna magnetska susceptibilnost s prilagodbom Curie-Weissova zakona na desnoj osi

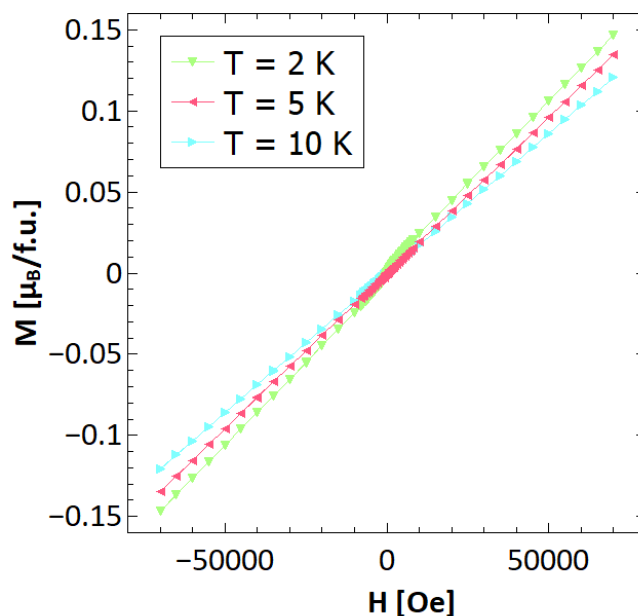
Mjerenje magnetske susceptibilnosti, prikazano na slici 5.7 zajedno s prilagodbom Curie-Weissova zakona na ta mjerenja iznad 40 K, kako smo očekivali, uvelike podsjećaju na mjerenja i prilagodbu sa slike 5.3. Sličnost možemo potvrditi i kvantita-

tivno parametrima prilagodbe, koji su vrlo bliski parametrima 5.3a i 5.3b:

$$g = (2.2073 \pm 0.0006) \quad (5.6a)$$

$$\theta = (-21.36 \pm 0.08) \text{ K}. \quad (5.6b)$$

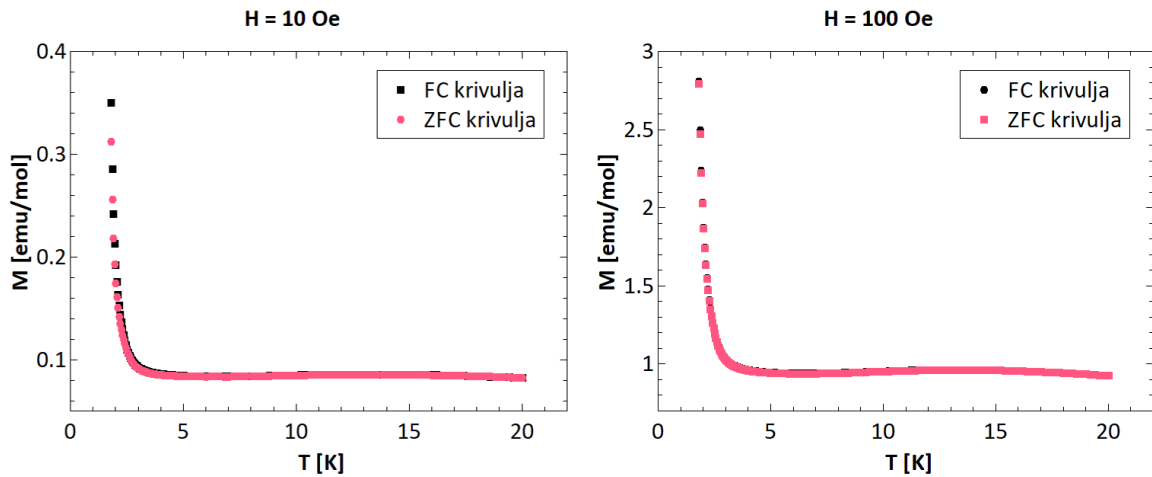
Nešto umanjeni Weissov parametar može se pripisati manjim energijama valentnih orbitala klora i manjem preklopu s magnetskim ionima koji orbitale klora nude, u odnosu na orbitale broma, što oslabljuje magnetska međudjelovanja koja ioni klora eventualno posreduju. Budući da Curie-Weissov zakon ne uključuje samo interakcije unutar lanca, ne treba se čuditi da je prilagodbom prepoznata promjena međulančanih interakcija. Nadalje, sličnost s prethodnim spojem nastavljamo uočavati razmatranjem  $M(H)$  krivulja, tipičnih za antiferomagnetske materijale s izrazitom slabim ireverzibilnosti koje se daju zapaziti tek na mjerenju na temperaturi  $T = 2 \text{ K}$ , na slici 5.8.



Slika 5.8: Mjerenja magnetizacije uzorka **CuCl-mono** u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju za različite temperature

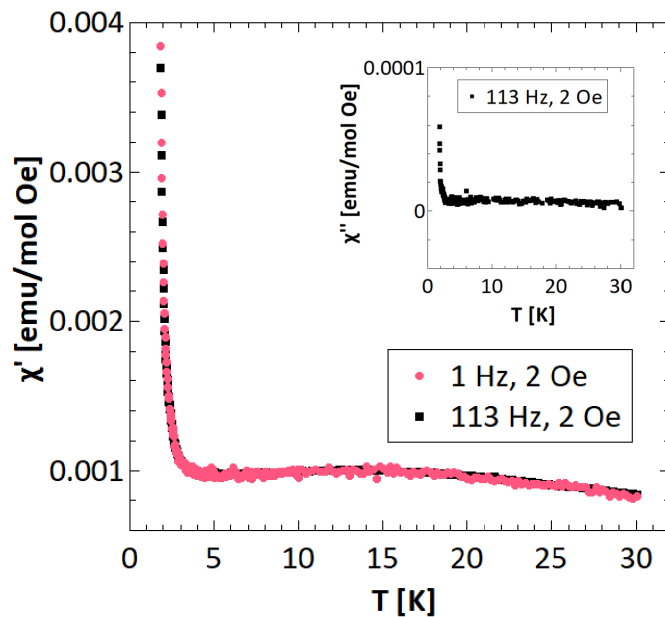
Razmatranjem ZFC i FC krivulja na slici 5.9 uočavamo prvu razliku u odnosu na prethodni spoj. Naime, uočavamo gotovo potpuno preklapanje krivulja, čak i za jako malo polje od  $H = 10 \text{ Oe}$  što upućuje na izostanak značajnih ireverzibilnosti u sustavu. Uočavamo tek malo nepreklapanje za polje  $H = 10 \text{ Oe}$  na izrazito niskim

temperaturama što može biti posljedica nagninjanja magnetskih momenata te vodi do većih iznosa u FC mjerenjima magnetizacije, kao što je to bio slučaj i kod prethodnog spoja. Prema izrazu 2.11, na  $T = 2\text{ K}$  kut nagninjanja iznosi  $0.41^\circ$ .



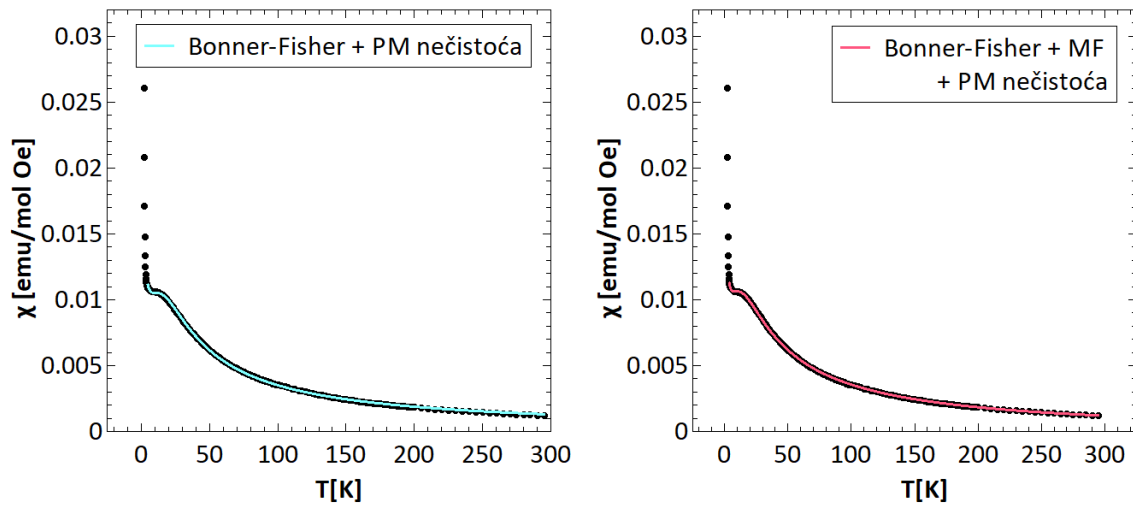
Slika 5.9: Mjerenja ZFC i FC krivulja magnetizacije uzorka **CuCl-mono** u ovisnosti o temperaturi za različita vanjska polja

Slika 5.10 prikazuje AC mjerenja, te možemo uočiti naznake šiljka u realnoj komponenti i naznake eventualne spore dinamike u imaginarnoj.



Slika 5.10: Realna i imaginarna (u umetku) komponenta AC mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuCl-mono** u ovisnosti o temperaturi za različite frekvencije pobude

Možemo ponuditi objašnjenje da je ovo naznaka da se sustav krenuo uređivati i da bi daljnim snižavanjem temperature moglo doći do faznog prijelaza, koji bismo uočili šiljkom u realnoj komponenti, kao i kod prethodnog spoja. Već spomenuto slabije posredovanje magnetskih interakcija ionima klora dovodi do eventualne niže temperature uređenja. Kao i za prethodni spoj, možemo potvrditi da teorijski model u kojem su uključene interakcije među lancima predstavljaju bolji opis. Prilagodbe teorijskih relacija na mjerenja iznad 6 K su prikazane na slici 5.11.



Slika 5.11: Prilagodba teorijskih relacija za antiferomagnetske lance s paramagnetskim nečistoćama na mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuCl-mono**; lijevo zanemarene, a desno uključene interakcije među lancima u aproksimaciji srednjeg polja MF

Prilagodba bez uključivanja interakcija među lancima daje sljedeće parametre:

$$g = (2.081 \pm 0.003) \quad (5.7a)$$

$$J = (-24.95 \pm 0.09) \text{ K} \quad (5.7b)$$

$$y = (0.9514 \pm 0.0006) \quad (5.7c)$$

s RMSE (engl. *root mean square error*) vrijednosti  $4.32 \cdot 10^{-5}$ . Ponovno, možemo uočiti vrijednosti slične kao kod prethodnog spoja, te nešto nižu vrijednost parametra vezanja.



Ako uključimo interakcije među lancima putem srednjeg polja, prilagodbom dobivamo parametre:

$$g = (2.201 \pm 0.003) \quad (5.8a)$$

$$J = (-22.72 \pm 0.05) \text{ K} \quad (5.8b)$$

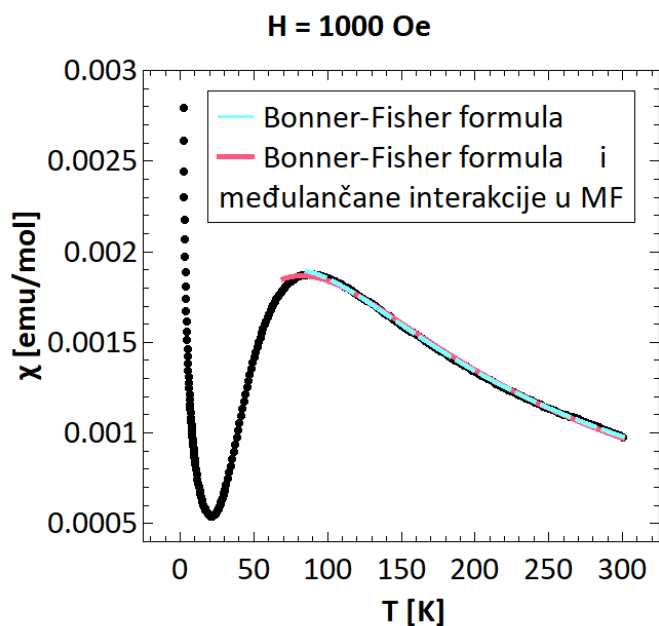
$$y = (0.9656 \pm 0.0003) \quad (5.8c)$$

$$z'j' = (-5.9 \pm 0.1) \text{ K} \quad (5.8d)$$

s umanjenom RMSE vrijednosti od  $1.10 \cdot 10^{-5}$ . Nešto manji parametar srednjeg polja  $z'j'$  u odnosu na prethodni spoj može biti odgovaran za izostanak uređenja u mjerenom temperaturnom rasponu.

### 5.3 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{CuBr}_3]$ - lančasta struktura

Slika 5.12 prikazuje temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti uzorka u primijenjenom polju od  $H = 1000$  Oe. Uočavamo široki maksimum magnetizacije oko  $T = 90$  K te nagli pad magnetizacije daljnjim padom temperature što je karakteristično za antiferomagnetske lance. [2, 27, 28]



Slika 5.12: Mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuBr-lanci** u polju  $H = 1000$  Oe u ovisnosti o temperaturi te prilagodba teorijskih modela za antiferomagnetske lance na mjerenja

Prilagodba Bonner-Fisherove relacije za antiferomagnetske lance (2.16) na mjerenja iznad  $T = 70$  K daje parametre:

$$g = (2.1600 \pm 0.0007) \quad (5.9a)$$

$$J = (-125.8 \pm 0.5) \text{ K}. \quad (5.9b)$$

Iako nešto manja, vrijednost parametra jakosti vezanja  $J$  približno odgovara očekivanoj vrijednosti od  $J \approx -140$  K prema teorijskom omjeru (2.15) koji povezuje temperaturu maksimuma i jakost vezanja unutar lanca. Nije prikazana krivulja inverzne susceptibilnosti na desnoj osi slike 5.12 jer Curie-Weissov model, za koji je takav prikaz standardan, ne predstavlja prikladan opis za ovaj sustav. Relativno veliku vrijednost parametra  $J$  očekivali smo s obzirom na efektivno manju vrijednost  $g$ -faktora iz tablice 5.1. Međutim, ekstrapoliranje ove krivulje na niže temperature daje znatno širi

maksimum od eksperimentalno opaženog što upućuje na dodatne interakcije u sustavu. Prilagodбом teorijske relacije, u kojoj su uključene interakcije među lancima u aproksimaciji srednjeg polja prema izrazu (2.17), na mjerenja iznad 70 K dobivamo vrijednosti parametara:

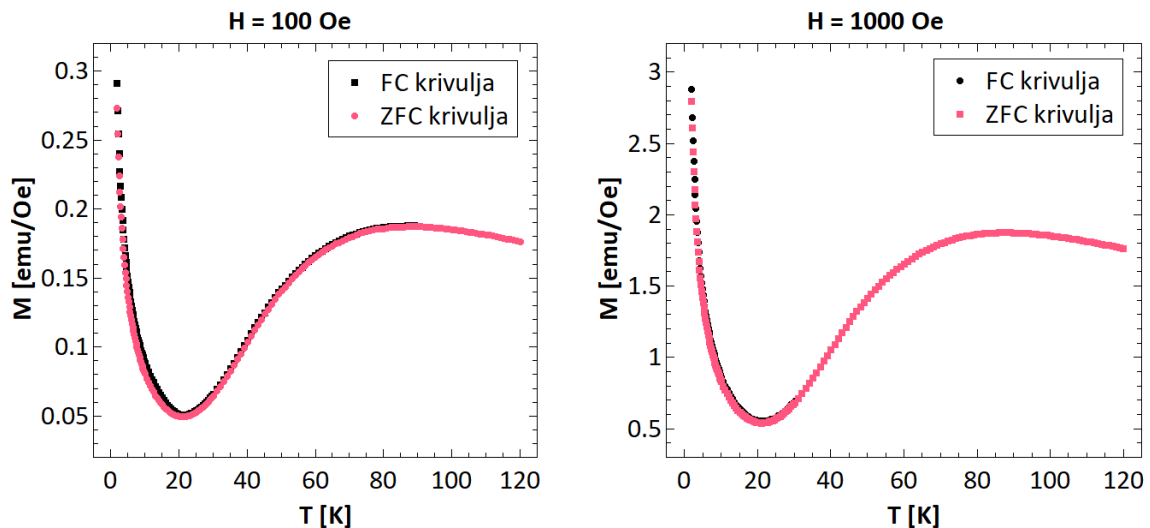
$$g = (2.1000 \pm 0.0006) \quad (5.10a)$$

$$J = (-127.4 \pm 0.7) \text{ K} \quad (5.10b)$$

$$z'j' = (10 \pm 1) \text{ K}. \quad (5.10c)$$

Ponovno, broj susjeda nije jasno definiran, ali sa slike 3.10 zaključujemo da treba uzeti neki broj susjednih lanaca između 2 i 8 što znači da je dobiveni parametar vezanja među lancima po paru susjeda znatno manji od vezanja duž lanca iz čega možemo zaključiti da su te sekundarne interakcije slabe i eventualno značajne tek na izrazito niskim temperaturama. Osim što je parametar vezanja  $J$  bliži teorijski očekivanoj vrijednosti, treba naglasiti da ekstrapolirana krivulja prilagodbe, kada uključimo međulančane interakcije, nešto bolje opisuje mjerenja ispod 70 K. Budući da nemamo razloga vjerovati da postoji dugodosežno uređenje, moramo uzeti u obzir da opis modela u okviru Curie-Weiss teorije nije najpogodniji, npr. moguće su interakcije među lancima koje ne vode na uređeno stanje unutar mjerenog temperaturnog područja ili značajne interakcije među lancima samo unutar ravnina. Finije modeliranje magnetskih interakcija nego što je teorija srednjeg polja i mjerenje magnetizacije do nižih temperatura dalo bi jasniju sliku magnetizma u sustavu. Porastu magnetizacije na niskim temperaturama, osim međulančanih interakcija mogu pridonijeti i paramagnetske nečistoće i lanci koji imaju neparan broj iona odnosno oni kojima na krajevima ostaju nesparesni spinovi. Treba uočiti da je  $i$  u ovom području magnetizacija vrlo malena, iznosi tek nekoliko emu/mol. Slika 5.13 prikazuje blisko preklapanje ZFC i FC krivulja za polja  $H = 100 \text{ Oe}$  i  $H = 1000 \text{ Oe}$  što govori da nema uočljivih ireverzibilnosti u sustavu. Sabirući informacije DC mjerenja magnetizacije očekujemo da su interakcije između antiferomagnetskih lanaca slabe i nemamo razloga tvrditi da na izmjerenom temperaturnom rasponu dolazi do dugodosežnog trodimenzionalnog uređenja. U literaturi [9, 36] povremeno se spominju strukturni prijelazi u antiferomagnetskim lancima koji uzrokuju strmi pad magnetizacije ispod temperaturne strukturnog prijelaza. Na primjer, tzv. *spin-Peierls* prijelaz odnosi se na

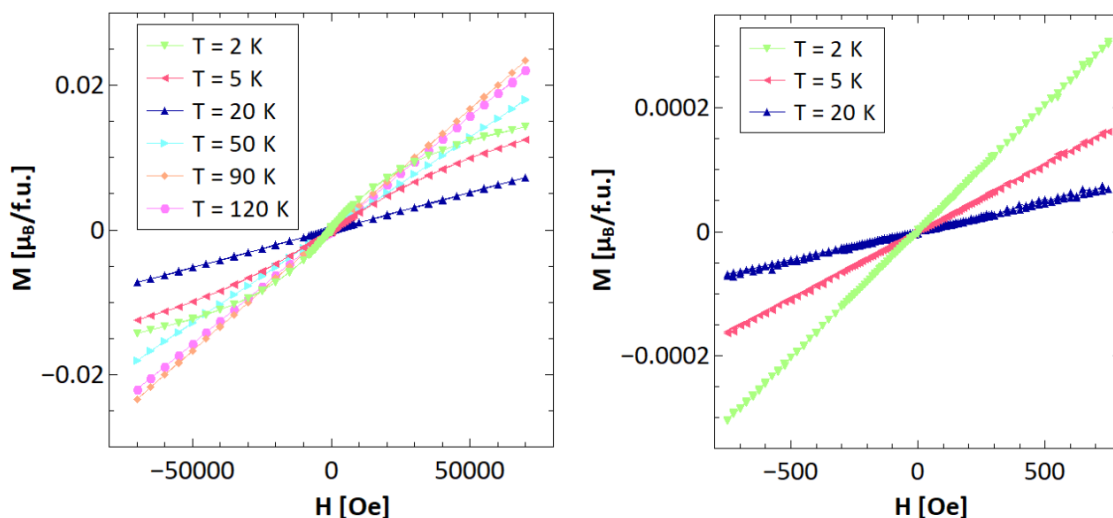
magnetoelastično vezanje trodimenzionalnih vibracija kristalne rešetke, tj. fonona i jednodimenzionalne elektronske strukture kao posljedica ovisnosti energije magnetskog vezanja o parametru rešetke, tj. činjenice da distorzija rešetke može utjecati na magnetski podsustav. U takvom mehanizmu ispod temperature strukturnog prijelaza javlja se dimerizacija iona u lancu kao posljedica elastične distorzije što dovodi do izrazito naglog pada magnetizacije te otvara procjep u energijskom spektru. Ovakav mehanizam bi objasnio nagliji pad magnetizacije nego što predviđa izraz (2.17), ali strukturni prijelazi su rijetko ovoliko razmazani. Moguće je također da dimerizaciju iona i magnetoelastično vezanje ometaju međulančane interakcije i učinci konačnih dimenzija uzorka (engl. *finite-size effects*). Prije izlaganja definitivnih zaključaka, trebalo bi upotpuniti sliku spektroskopskim mjerenjima. [36]



Slika 5.13: Mjerenja ZFC i FC krivulja magnetizacije uzorka CuBr-lan u ovisnosti o temperaturi za različita vanjska polja

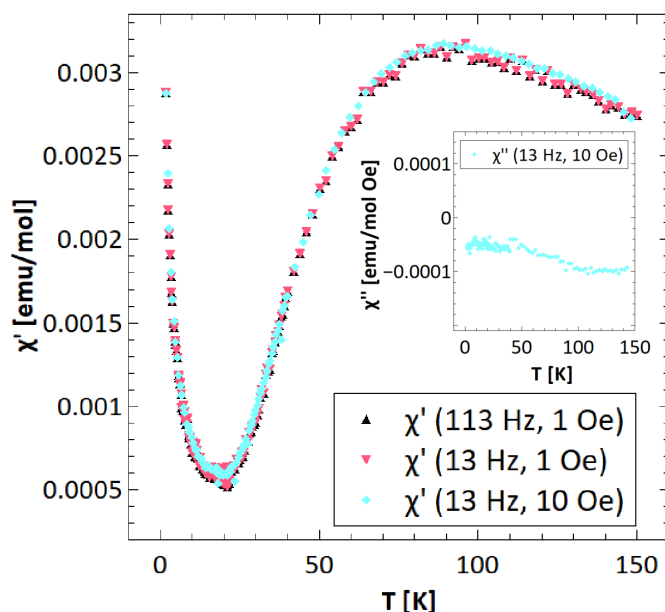
Mjerenja magnetizacije u ovisnosti o magnetskom polju prikazuje slika 5.14. Za više temperature uočavamo linearnu ovisnost što je karakteristično za antiferomagnetske materijale, kao i gotovo išezavajuća magnetizacija po jediničnoj ćeliji od 2% magnetizacije saturacije za polje  $H = 7$  T. Niskotemperaturna ovisnost održava međulančana međudjelovanja karakterističnim S-oblikom paramagnetske magnetizacije, i eventualno doprinose paramagnetskih nečistoća i nesparenih magnetskih iona na krajevima lanaca neparanog broja konstituenata. Na desnoj slici vidimo da ne postoji konačno koercitivno polje ni remanentna magnetizacija što je u skladu s našom prethodnom pretpostavkom da u mjerenom temperaturnom području nema izraženih ireverzibil-

nosti.



Slika 5.14: Mjerenja magnetizacije uzorka CuBr-lan u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju za različite temperature, na desnoj slici prikaz mjerenja u malim poljima

U realnoj komponenti susceptibilnosti AC mjerenja sa slike 5.15 nema uočljivih šiljaka koji bi odgovarali dugodosežnom uređenju, a iščezavajuća imaginarna komponenta ukazuje da nema lanaca uređenih u ravnine koje bi eventualno pokazale neke anomalije, a ni dugodosežnog uređenja lanaca s eventualnom sporom dinamikom.



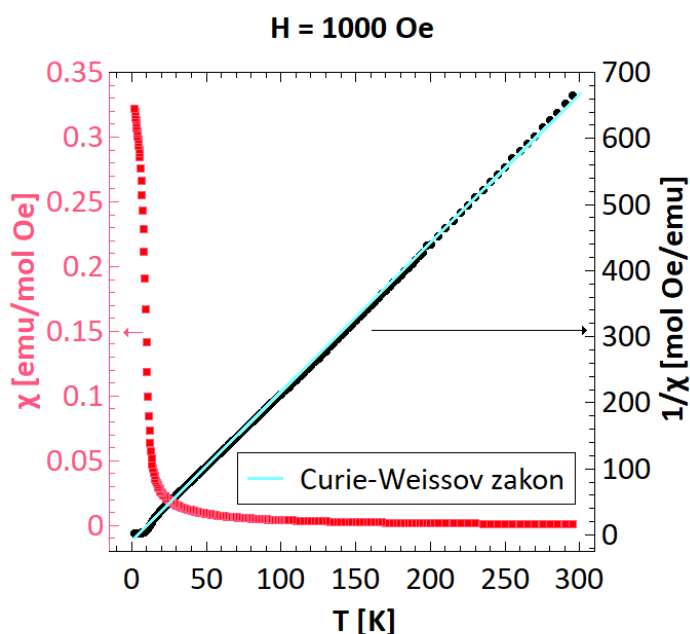
Slika 5.15: Realna i imaginarna (u umetku) komponenta AC mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuBr-lanci** u ovisnosti o temperaturi za različite frekvencije pobude

#### 5.4 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)[\text{CuCl}_3]$ - lančasta struktura

Razmatrajući sliku 5.16, ovisnost magnetske susceptibilnosti spoja **CuCl-lanci** o temperaturi u polju  $H = 1000$  Oe nalikuje na onu feromagneta, no treba uočiti relativno malu vrijednost magnetske susceptibilnosti, pa onda i magnetizacije, za primijenjeno magnetsko polje čak i na niskim temperaturama. Prilagodba Curie-Weissova zakona na mjerenja iznad  $T = 20$  K, također prikazana na slici 5.16, daje parametre:

$$g = (2.175 \pm 0.002) \quad (5.11a)$$

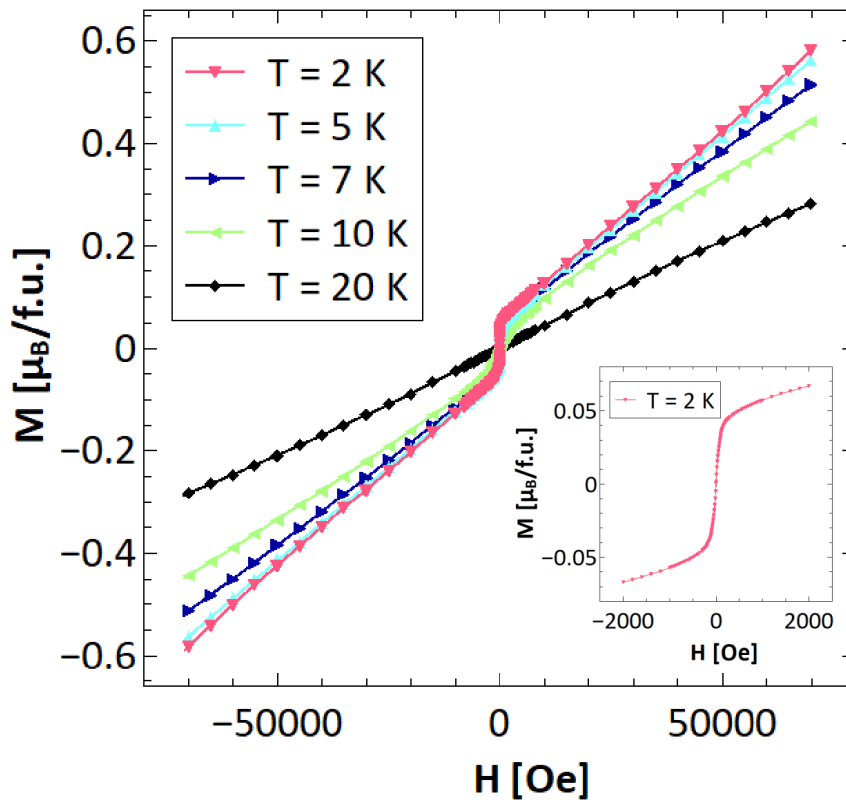
$$\theta = (3.9 \pm 0.2) \text{ K}. \quad (5.11b)$$



Slika 5.16: Mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuCl-lanci** u polju  $H = 1000$  Oe u ovisnosti o temperaturi na lijevoj osi, te inverzna magnetska susceptibilnost s prilagodbom Curie-Weissova zakona na desnoj osi

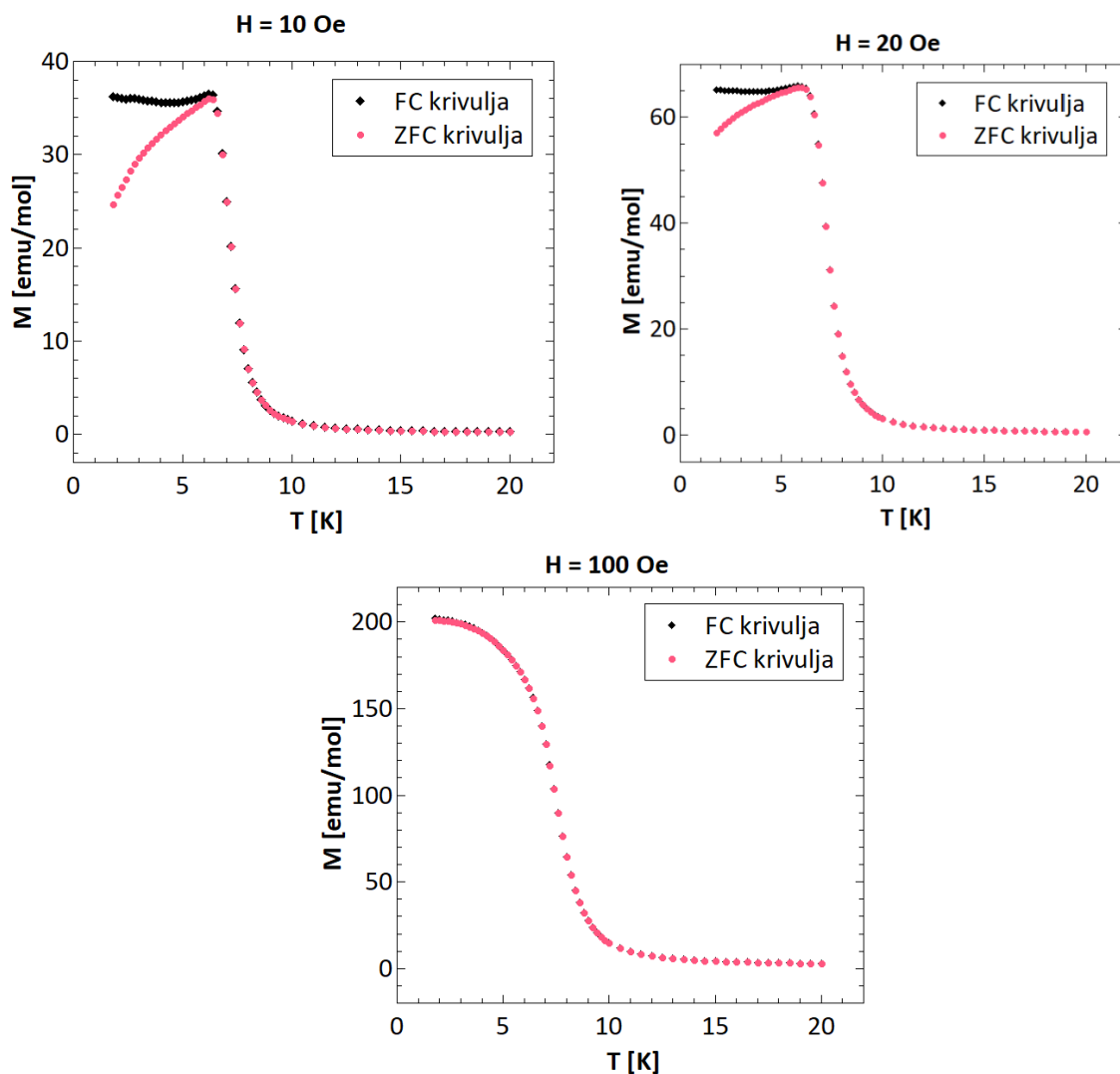
Dobiveni Weissov parametar  $\theta$  ukazuje na slabije feromagnetske korelacije u sustavu i odgovara parametru vezanja ( $J = 7.8 \pm 0.4$ ) K prema relaciji (2.10) pod pretpostavkom da se dominantna magnetska međudjelovanja zbivaju duž lanca, odnosno da je svaki magnetski ion okružen s dva susjeda. Međutim, ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju, prikazane na slici 5.17, osporavaju karakterizaciju materijala kao tipičnog feromagnetskog lanca. Naime, mjerenja na niskim temperaturama imaju S-oblik krivulje na niskim poljima što upućuje na postojanje feromagnetske komponente, ali ovisnost za visoka polja je naizgled linearna i ne uočavamo saturaciju mag-

netizacije čak ni za visoka magnetska polja što nije karakteristično za feromagnetsko stanje. Za polje  $H = 7\text{ T}$  i  $T = 2\text{ K}$  postignuto je tek oko 60% magnetizacije saturacije što ukazuje na značajne antiferomagnetske interakcije među lancima. Ovakvo ponašanje podsjeća na ponašanje slabog feromagneta. Na temperaturi  $T = 2\text{ K}$ , kut naginjanja magnetskih momenata s obzirom na idealno antiferomagnetsko uređenje prema relaciji (2.11) iznosi  $1.23^\circ$ .



Slika 5.17: Mjerenja magnetizacije uzorka **CuCl-lanci** u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju za različite temperature, na umetku prikaz mjerenja u malim poljima

Razmatranjem ZFC i FC krivulja za različita vanjska polja na slici 5.18 uočavamo razdvajanje krivulja za polja manja od  $H = 100\text{ Oe}$  što upućuje na postojanje ireverzibilnosti u sustavu. Također treba uočiti da za manja polja dolazi do pada magnetizacije FC krivulje ispod temperature  $T_C = 6.4\text{ K}$ . Ovo nas vodi do zaključka postojanja tendencije za uspostavljanjem antiferomagnetskog osnovnog stanja. Sabirući sve informacije, dolazimo do zaključka pojave feromagnetske fenomenologije na antiferomagnetskom stanju.

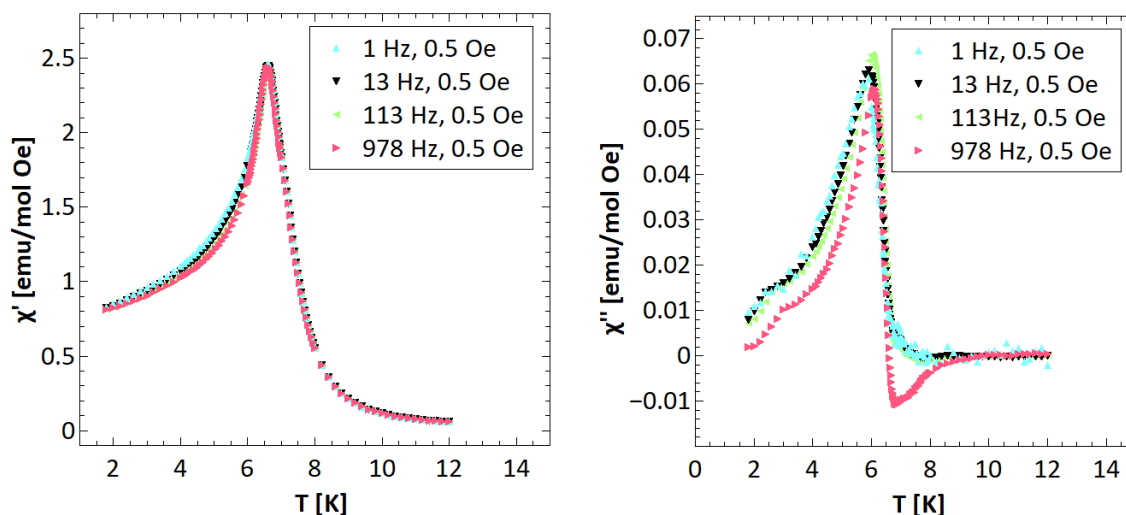


Slika 5.18: Mjerenja ZFC i FC krivulja magnetizacije uzorka **CuCl-lanci** u ovisnosti o temperaturi za različita vanjska polja

Naravno, treba napomenuti da je lokalna anizotropija sustava ostala neistražena. S obzirom da slojevi nisu nužno paralelno usmjereni, mjerenja na ovakvim praškastim uzorcima daju uprosječene veličine. Tek kada bismo napravili mjerenja na uzorcima monokristala, mogli bismo izložiti s većom sigurnosti mehanizam magnetizma unutar i između lanaca. Slika 5.19 prikazuje realnu i imaginarnu komponentu AC mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuCl-lanci**. Šiljak u realnoj komponenti jasno upućuje na postojanje uređenja što je sukladno s prethodnim opažanjima. Sporije postavke mjerenja ostavljaju više vremena sustavu da se prilagodi pobudi odnosno da se lanci orijentiraju u smjeru vanjskog polja, zbog čega veći doprinos susceptibilnosti primjećujemo za niže frekvencije pobude. Daljnja mjerenja na AC susceptometru gdje bismo mogli mjeriti i više harmonike, pomogla bi u potpunijem opisu dinamike



sustava. Na primjer, proučavanje trećeg harmonika daje osjetljivi opis sustava s obzirom na nelinearnu dinamiku povezanu uz brojne fizičke procese kao što su procesi gibanja domenskih zidova, dinamiku spinskih stakala itd. i također lakše opažamo anomalije oko magnetskih faznih prijelaza. [35]



Slika 5.19: Realna (lijevo) i imaginarna (desno) komponenta AC mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuCl-lanci** u ovisnosti o temperaturi za različite frekvencije pobude

Treba još jednom naglasiti znatno različito magnetsko ponašanje od spoja iz prethodnog potpoglavlja iako dijele sličnu strukturu samo s različitim halogenidnim ionom. Možemo pretpostaviti da radijus bromidnog iona bitno utječe na geometriju odnosno kut mosta superizmjene pa i na udio komponente feromagnetskog vezanja u sustavu, te utječe i na isključenje sekundarnih interakcija.

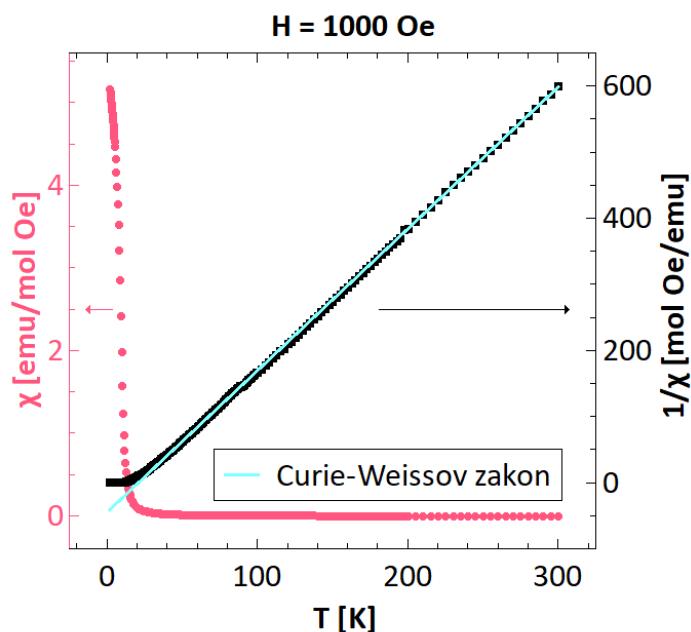
## 5.5 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ - slojevita struktura

Kao i uzorci prethodnih spojeva, sintetizirani kristalići spoja **CuCl-plohe** usitnjeni su u tarioniku tučkom u prah kojem su mjerena magnetska svojstva. Osim toga, samo za ovaj spoj mjerena su svojstva dva kristalića istog materijala na kvarcnom nosaču metodom VSM magnetometrije. Jedan je kristalić postavljen tako da mu se mjeri magnetizacija u smjeru paralelnom s osi u anorganskoj magnetskoj ravnini spoja, dok je drugi postavljen tako da mu se mjeri magnetizacija duž osi okomite na magnetsku ravninu spoja. Na ovaj način ispituujemo magnetsku anizotropiju koja je česta u slojevitim spojevima. [25, 38] Slika 5.20 prikazuje mjerenja magnetske susceptibilnosti praškastog uzorka i prilagodbu Curie-Weissovog zakona na mjerenja iznad  $T = 50$  K koja daje parametre:

$$g = (2.230 \pm 0.001) \quad (5.12a)$$

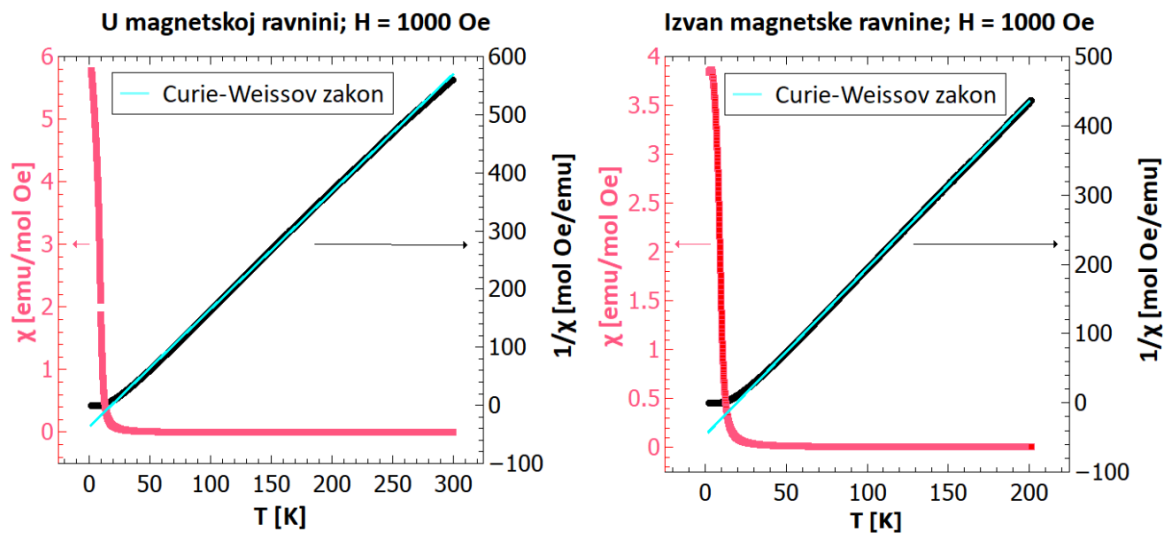
$$\theta = (21.0 \pm 0.2) \text{ K}. \quad (5.12b)$$

Osim naglim rastom magnetizacije na niskim temperaturama, karakterističnim za feromagnetske materijale, međudjelovanja koja imaju tendenciju paralelno orijentirati susjedne magnetske momente prepoznajemo i po pozitivnoj vrijednosti Weissovog parametra.



Slika 5.20: Mjerenja magnetske susceptibilnosti praška spoja **CuCl-plohe** u polju  $H = 1000$  Oe u ovisnosti o temperaturi na lijevoj osi, te inverzna magnetska susceptibilnost s prilagodbom Curie-Weissova zakona na desnoj osi

Sudeći prema kristalnoj strukturi sa slike 3.11, pretpostavljamo da se značajne magnetske interakcije odvijaju u ravnini odnosno da je svaki magnetski ion okružen s četiri susjedna magnetska iona, tada ova vrijednost Weissovog parametra, prema relaciji (2.10), odgovara efektivnom feromagnetskom parametru vezanja superizmjene u ravnini  $J = (21.0 \pm 0.2)$  K. Slika 5.21 prikazuje isto mjerenje na kristalićima u dva različita smjera u odnosu na magnetsku ravninu. Različiti iznosi magnetske susceptibilnosti na niskim temperaturama u istom polju upućuju na postojanje magnetske anizotropije.



Slika 5.21: Mjerenja magnetske susceptibilnosti dva uzorka spoja **CuCl-plohe** u ovisnosti o temperaturi; duž osi unutar i okomito na magnetsku ravninu na lijevim osima te inverzna magnetska susceptibilnost s prilagodbama Curie-Weissova zakona na desnim osima

Prilagodbice na ova mjerenja daju parametre:

$$g_{\text{in}} = (2.2959 \pm 0.0004) \quad (5.13a)$$

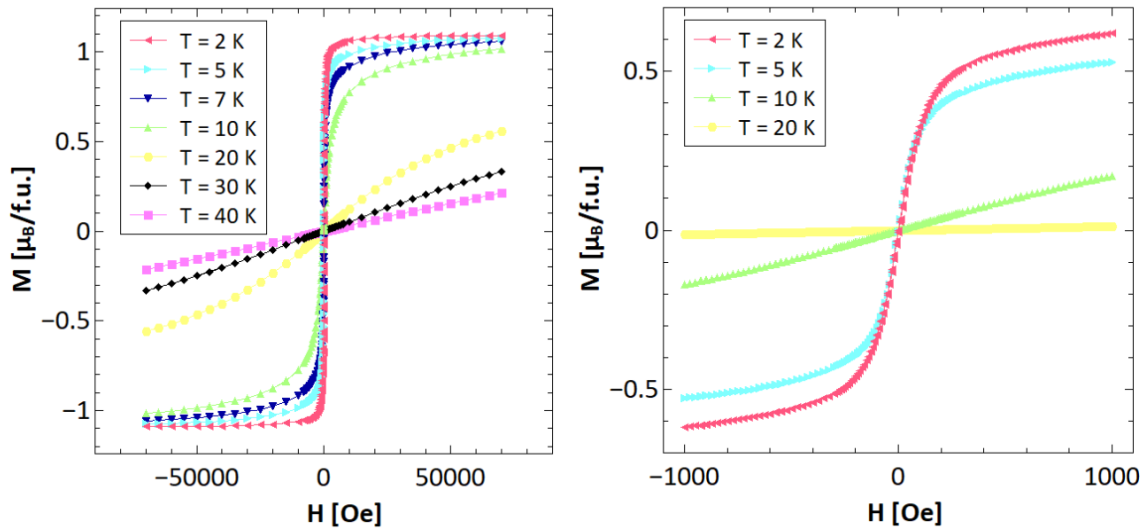
$$\theta_{\text{in}} = (18.57 \pm 0.06) \text{ K} \quad (5.13b)$$

$$g_{\text{out}} = (2.104 \pm 0.001) \quad (5.13c)$$

$$\theta_{\text{out}} = (19.40 \pm 0.02) \text{ K}. \quad (5.13d)$$

Budući da se radi o istim interakcijama, uočavamo slične vrijednosti parametra vezanja. Razlike u dobivenim efektivnim vrijednostima  $g$ -faktora unutar i okomito na magnetsku ravninu odgovaraju razlikama prepoznatim i ranije u spojevima s izraženom anizotropijom u klorokupratnim ravninama. [39] Mjerenja magnetiza-

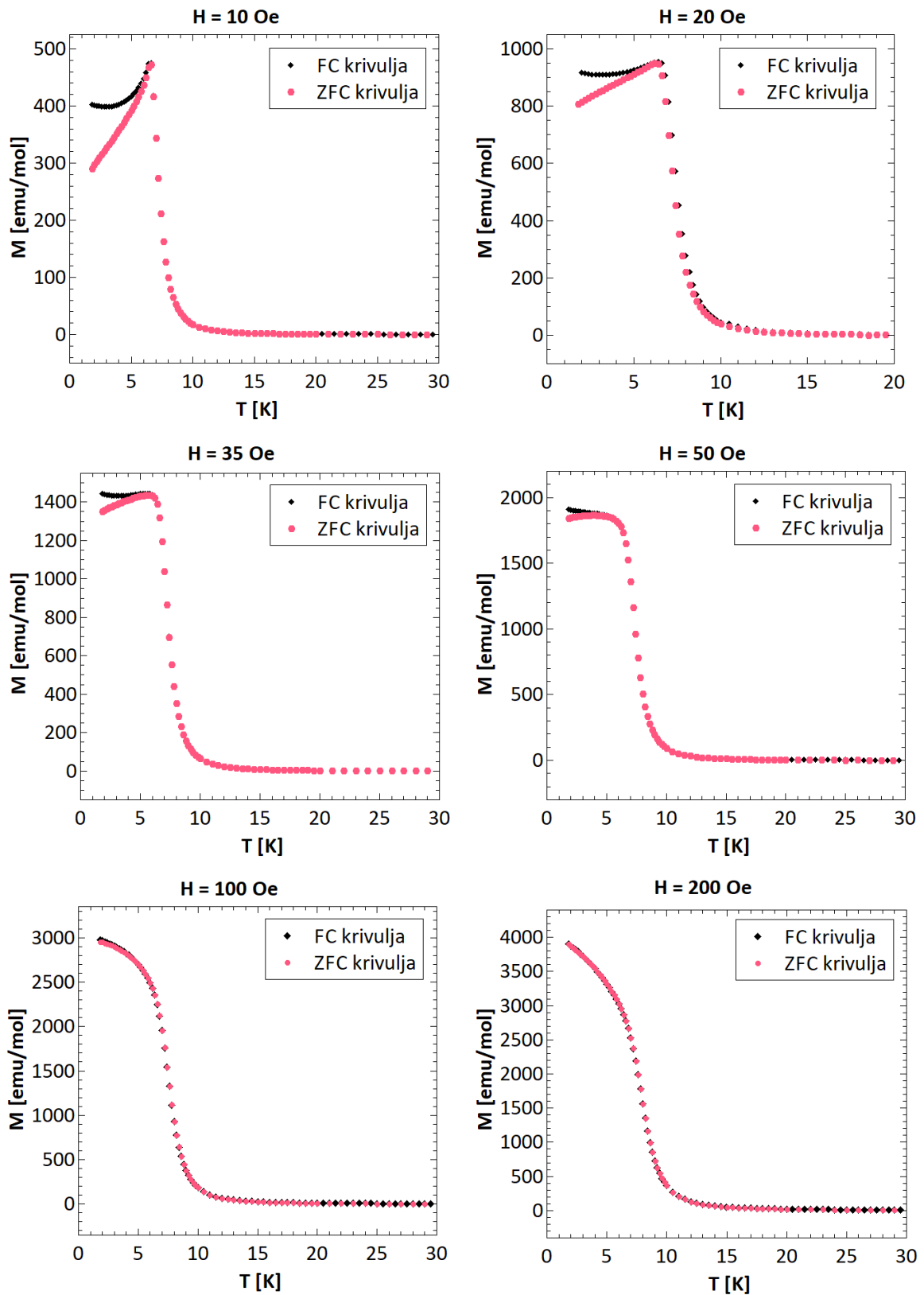
cije praha u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju, prikazana na slici 5.22, jasno ukazuju na feromagnetski uređenu fazu sa saturacijom od  $1.05 \mu_B$  po  $\text{Cu}^{2+}$  ionu. Postižući 80% magnetizacije saturacije za vanjsko polje  $H = 500$  Oe, možemo reći da se uzorak ponaša kao relativno meki feromagnet.



Slika 5.22: Mjerenja magnetizacije praha spoja **CuCl-plohe** u ovisnosti o vanjskom polju za različite temperature, na desnoj slici prikaz mjerenja u malim poljima

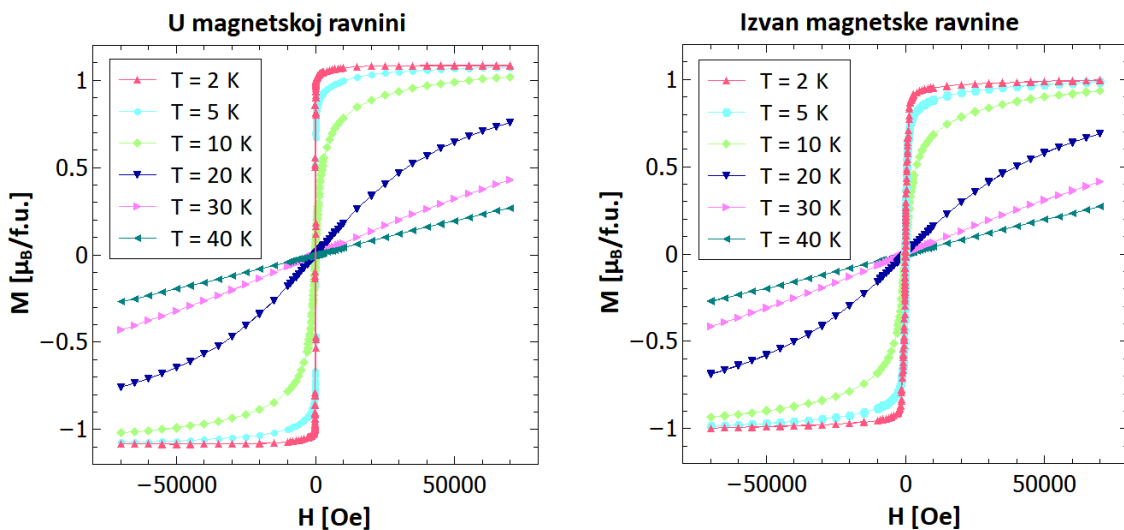
Mjerenja ZFC i FC krivulja za različita vanjska polja, prikazana na slici 5.23, daju više informacija o vezanju među magnetskim ravninama. Naime, na mjerenjima u manjim poljima možemo zapaziti karakteristični antiferomagnetski šiljak što upućuje na antiferomagnetsko osnovno stanje odnosno ukazuje na antiferomagnetski prijelaz na temperaturi  $T = 6.4$  K. S obzirom na feromagnetske interakcije u ravnini, zaključujemo kako se osnovno antiferomagnetsko stanje ostvaruje kao posljedica antiferomagnetskih interakcija među ravninama. Treba uočiti da za mala polja vrijednosti magnetizacije i FC krivulje ispod temperature prijelaza krenu padati što predstavlja dodatnu potvrdu značajnih antiferomagnetskih interakcija u sustavu. Ako povećavamo vanjsko polje, za  $H = 50$  Oe uočavamo gotovo, a za  $H = 100$  Oe i potpuno preklapanje ZFC i FC krivulja i izostanak antiferomagnetskog šiljka. Ovo nam daje ocjenu vanjskog polja koje je potrebno kako bismo nadvladali antiferomagnetske interakcije među ravninama. Kako bismo u ovom slučaju ostvarili dugodosežno feromagnetsko uređenje, parametar vezanja između ravnina mora biti znatno manji od onog unutar ravnine. [25, 37] Svakako treba istaknuti analogiju magnetskog ponašanja ovog spoja i spoja **CuCl-lanci** razmatranog u prethodnom potpoglavlju.

U oba slučaja postoje dominantne feromagnetske interakcije i značajne sekundarne antiferomagnetske interakcije. Ipak, kod spoja **CuCl-lanci** nismo uspješni doseći



Slika 5.23: Mjerenja ZFC i FC krivulja magnetizacije praška spoja **CuCl-plohe** u ovisnosti o temperaturi za različita vanjska polja

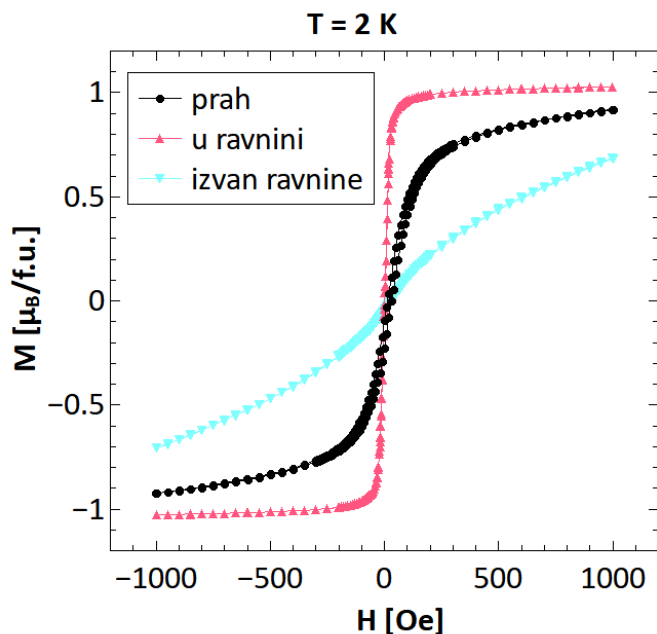
magnetizaciju saturacije, a ovdje postizemo visoke vrijednosti magnetizacije za relativno mala polja  $H = 500$  Oe, mala pogotovo u usporedbi s mjerenjima spoja **CuCl-lanci**. Kvantne fluktuacije su u slučaju plohi znatno postisnute dimenzijom strukture u kojoj se javljaju dominantne interakcije, odnosno plohe čine jako koreliranu feromagnetsku ravninu. U slučaju lanaca izraženije fluktuacije, ali i povećani omjer interakcija u različitim smjerovima zahtijevaju znatno jača polja kako bismo došli do saturacije. Mjerenjem magnetizacije u ovisnosti o vanjskom polju na kristalčićima u dva različita smjera u odnosu na magnetsku ravninu zapažamo saturacija u oba slučaju za  $T = 2$  K, ali naziremo da je nametanjem polja duž osi koja je okomita na magnetsku ravninu ipak nešto teže postići saturaciju, odnosno da je potrebno nešto veće polje kako bismo nadvladali magnetsku anizotropiju. Stoga, možemo zaključiti da su magnetski momenti u osnovnom stanju usmjereni unutar ravnine.



Slika 5.24: Mjerenja magnetizacije dva uzorka spoja **CuCl-plohe** u ovisnosti o vanjskom polju za različite temperature; duž osi unutar i okomito na magnetsku ravninu

Situaciju možemo jasnije razmotriti na slici 5.25 gdje je prikazana ovisnost magnetizacije o vanjskom polju mjerena samo do malih magnetskih polja. Uočavamo znatno manje vrijednosti magnetizacije izvan ravnine u odnosu na mjerenja u ravnini što upućuje na postojanje lake magnetske ravnine i teške magnetske osi. Kako je već spomenuto, praškasti uzorak postiže 80% magnetizacije saturacija u polju  $H = 500$  Oe, dok uzorak kojem je isto polje primijenjeno u magnetskoj ravnini postiže čak 96%, a onaj kojem je primijenjeno okomito na magnetsku ravninu tek 43% magnetizacije

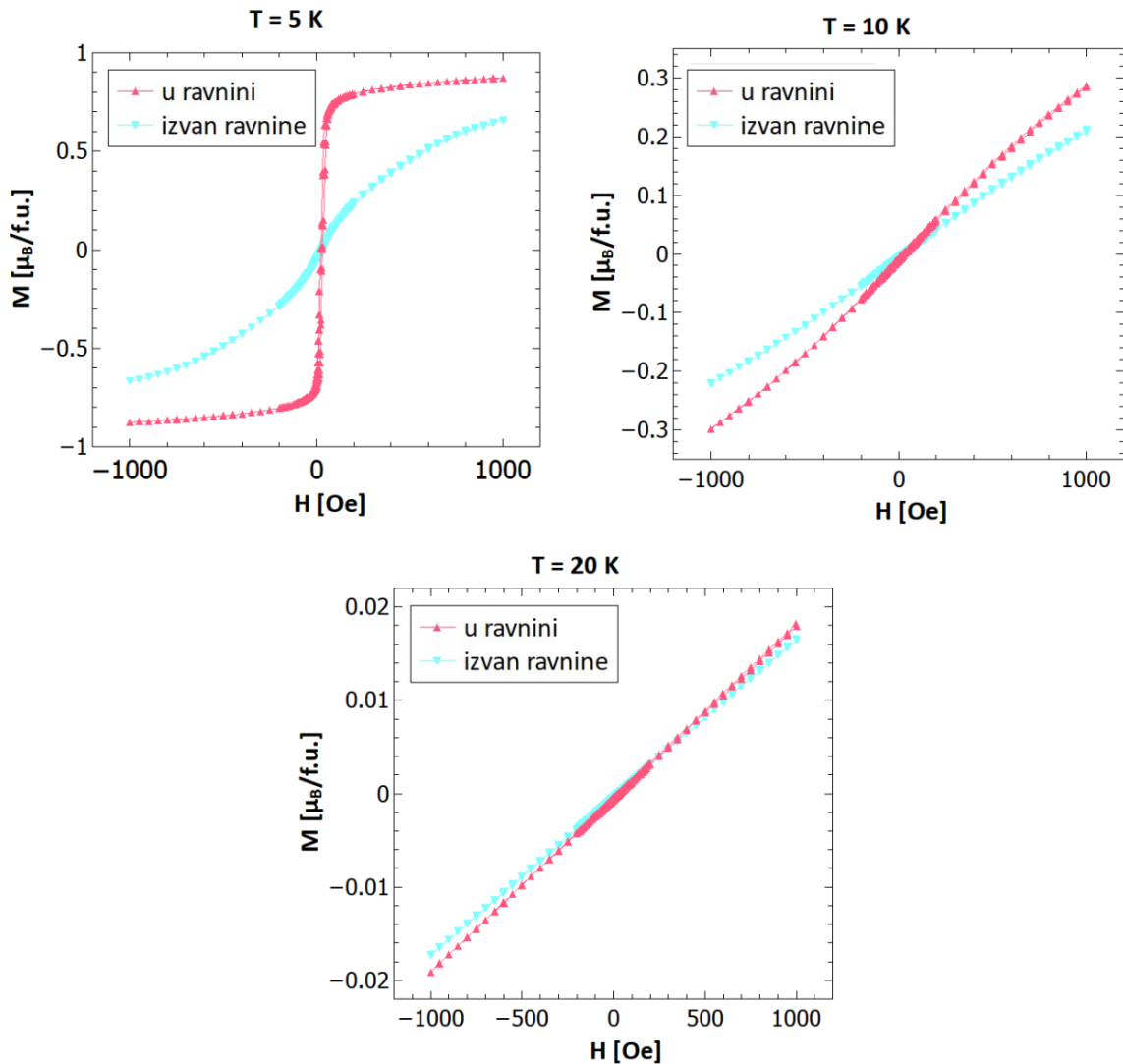
saturacije. Dakle, na praškastom uzorku vidimo uprosječenu situaciju. Ako narinemo



Slika 5.25: Mjerenja magnetizacije triju uzoraka **CuCl-plohe** u ovisnosti o vanjskom polju na temperaturi  $T = 2 \text{ K}$  za mala magnetska polja

polje u smjeru teške osi, treba uložiti dosta energije kako bismo nadvladali energiju anizotropije odnosno orijentiranje momenata duž vanjskog polja treba predstavljati povoljniju opciju. S obzirom na dipolne interakcije među ravninama i demagnetizacijsko polje, energijski povoljniju situaciju predstavlja postavljanje magnetskih momenata u magnetsku ravninu. Stoga, laku magnetsku ravninu često srećemo kod slojevitih spojeva. Zamislimo li linije magnetskog polja magnetskog dipola, brzo postoje jasno da za magnetske ravnine manje demagnetizacijsko polje imamo za momente polegnute u ravnini u odnosu na one koji su okomiti na ravninu. Također, na formiranje lakih i teških magnetskih osi mogu utjecati spin-orbit vezanja, međudjelovanja izmjene, magnetokristalna anizotropija itd. Sa slike 5.26 zapažamo da se s porastom temperature i prelaskom u neuređeno stanje postepeno gubi izraženost lake magnetske ravnine i teške magnetske osi. Na svim mjerenim temperaturama izmjerena je veća magnetizacija u magnetskoj ravnini nego okomito na nju sukladno magnetskoj anizotropiji uređenog stanja, iako razlika s porastom temperature postaje gotovo beznačajna, pogotovo nakon što uočimo da na temperaturi  $T = 20 \text{ K}$  magnetizacija po formulskoj jedinici iznosi tek 2% magnetizacije saturacije u polju  $H = 1000 \text{ Oe}$ . Stoga, ipak treba jasnije naglasiti odgovornost mag-

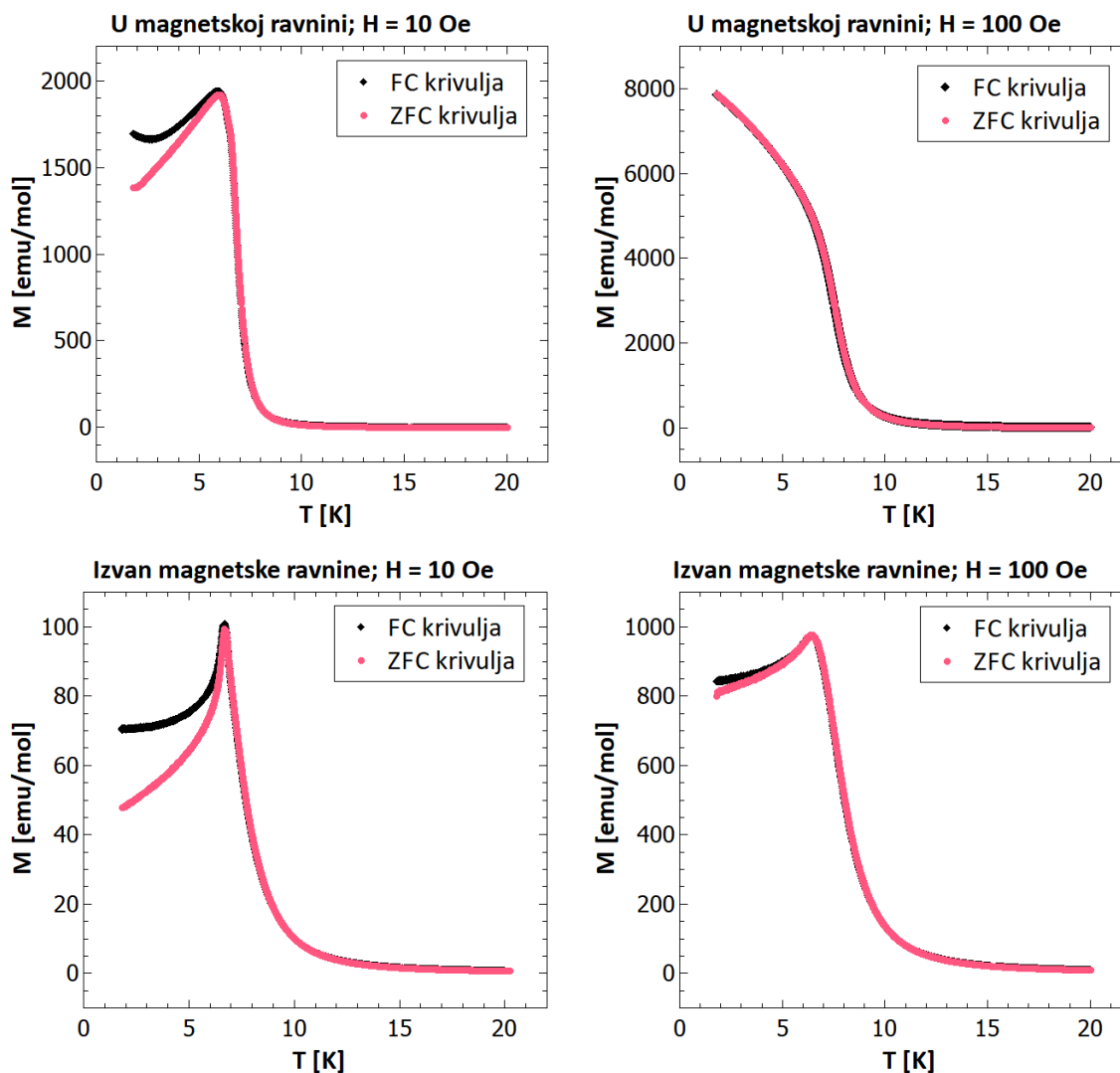
netokristalne anizotropije uređenog stanja za uočenu magnetsku anizotropiju. Kada bi anizotropija bila isključivo posljedica geometrije, onda bi ona bila izraženija i na višim temperaturama.



Slika 5.26: Mjerenja magnetizacije dva uzorka spoja **CuCl-plohe** u ovisnosti o vanjskom polju na temperaturama  $T = 5\text{ K}$ ,  $T = 10\text{ K}$  i  $T = 20\text{ K}$  za mala magnetska polja; duž osi unutar i okomito na magnetsku ravninu

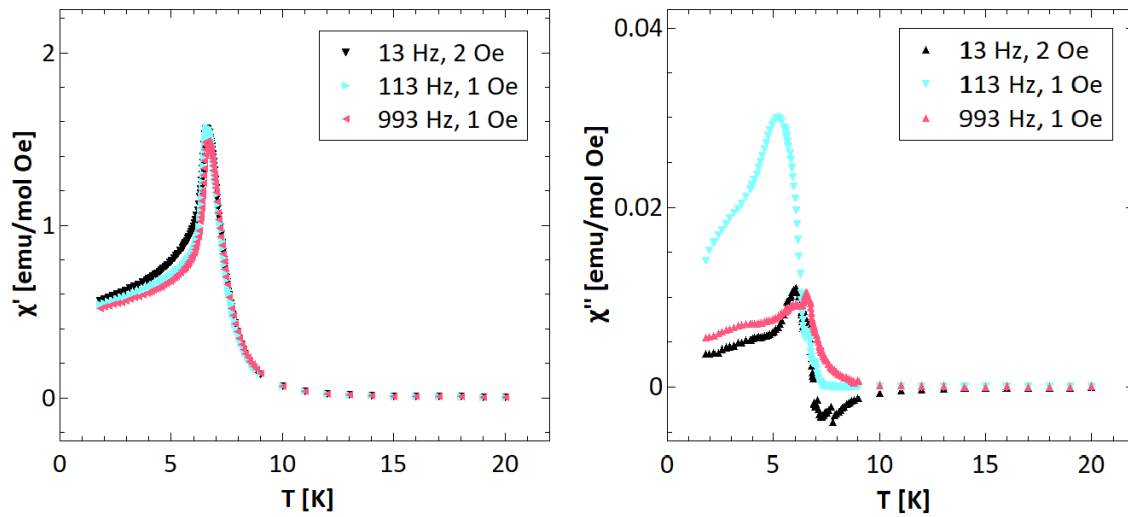
Sa slike 5.27, na mjerenjima ZFC i FC krivulja u i izvan magnetske ravnine, možemo prepoznati još jednu potvrdu da u malim poljima energijski povoljniju situaciju predstavlja orijentiranje magnetskih momenata u ravnini bez obzira na smjer primijenjenog polja, što daje znatno manju opaženu vrijednost magnetizacije izvan ravnine. Promatranje samo mjerenja izvan magnetske ravnine u polju  $H = 100\text{ Oe}$  može nas navesti na krive zaključke, ali upotpunjavanjem priče mjerenjem u magnetskoj ravnini, shvaćamo da se radi o feromagnetskoj fazi s izraženom anizotropijom.





Slika 5.27: Mjerenja ZFC i FC krivulja magnetizacije dva uzorka **CuCl-plohe** u ovisnosti o temperaturi; duž osi unutar i okomito na magnetsku ravninu

Sukladno prethodnim zaključcima, AC mjerenja na slici 5.28 šiljkom u realnoj komponenti upućuju na dugodosežno trodimenzionalno uređenje ispod temperature prijelaza  $T = 6.4$  K. Također, treba uočiti frekvencijski ovisnu sporu dinamiku sustava u ovim mjerenjima. U realnoj komponenti primjećujemo veće doprinose za manje frekvencije pobude, kao i kod prethodnog spoja. Međutim, veće vrijednosti imaginarne komponente magnetske susceptibilnosti nisu opažene za mjerenja najvećeg perioda, odnosno najmanje frekvencije koja sustavu daju najviše vremena da se prilagodi pobudi. Ako se ne radi o miješanju realne i imaginarne komponente susceptibilnosti, ovo može upućivati na zanimljive dinamičke procese u sustavu čemu treba posvetiti daljnja istraživanja.



Slika 5.28: Realna (lijevo) i imaginarna (desno) komponenta AC mjerenja magnetske susceptibilnosti uzorka **CuCl-plohe** u ovisnosti o temperaturi za različite frekvencije pobude

## 6 Zaključak

Istraživanje hibridnih organsko-anorganskih materijala dobiva sve veći zamah zbog fundamentalnih i praktičnih vrijednosti. Pomoću SQUID magnetometra izmjerena su magnetska svojstva hibridnih organsko-anorganskih materijala s različitim dimenzionalnostima magnetskog podsustava. Usprkos sličnoj sintezi, nastaju različite kristalne strukture za koje su opažena međusobno poprilično različita magnetska ponašanja koja se također znatno razlikuju od uobičajenih školskih primjera magnetskih sustava. Analizom mjerenja, spoj **CuBr-mono**, iako strukture izoliranih magnetskih centara, magnetskim ponašanjem podsjeća na relativno slabo vezane antiferomagnetske lance među kojima postoje još slabije sekundarne interakcije, a AC mjerenja oko  $T_C = 3\text{ K}$  upućuju na pojavu dugodosežnog uređenja. Slično njemu, spoj **CuCl-mono**, također podsjeća na antiferomagnetske lance s nešto umanjenim parametrom antiferomagnetskog vezanja u odnosu na prethodno navedeni spoj, te AC mjerenja pokazuju naznake početka uređenja, ali ne daje definitivnu potvrdu postojanja dugodosežnog uređenja. Nadalje, spoj **CuBr-lanci** karakteriziran je kao sustav antiferomagnetskih lanaca među kojima postoje slabe sekundarne interakcije, te nije opaženo uređeno stanje u mjerenom temperaturnom rasponu. Nadalje, spoj **CuCl-lanci** karakteriziran je kao sustav feromagnetskih lanaca među kojima postoje relativno jake antiferomagnetske interakcije što dovodi do antiferomagnetskog osnovnog stanja i ponašanja koje podsjeća na slabi feromagnet, te je uočen magnetski fazni prijelaz na temperaturi  $T_C = 6.4\text{ K}$ . Analogno spoju **CuCl-lanci**, samo s višom dimenzijom magnetskog podsustava, spoj **CuCl-plohe**, u kojemu smo također zapanili magnetski prijelaz na temperaturi  $T_C = 6.4\text{ K}$ , karakteriziran je kao dvodimenzionalni feromagnet s antiferomagnetskim interakcijama među ravninama. Nastavak istraživanja, obuhvaćajući, ali ne ograničavajući se na strukturnu analizu, teorijske i spektroskopske metode ovih i sličnih netrivialnih magnetskih sustava, mogao bi biti od velike koristi za razumijevanje magnetizma u reduciranim dimenzijama, za ugađanje željenih magnetskih svojstava putem ciljanih kemijskih sinteza koje u metaloorganskim sustavima mogu proizvesti brojne skupine različitih materijala, kao i za direktne industrijske primjene.

## Literatura

- [1] Spaldin, N. A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2010.
- [2] Kahn, O. *Molecular Magnetism*. 1st ed. New York: Wiley-VCH, 1993.
- [3] Yamanaka, S.; Koizumi, K.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Okumura, M.; Yamaguchi, K. : Chemical bonding, less screening, and Hund's rule revisited // *Quantum Chemistry*. Vol. 105, 6 (2005) str. 687-700.
- [4] Cullity, B. D.; Graham, C.D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2nd ed. Hoboken, New Jersey: Wiley-IEEE Press, 2009.
- [5] Anderson, P. W. : Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction // *Physical Review*. Vol. 79, 2 (1950) str. 350-356.
- [6] Dzyaloshinsky, I. : A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 4, 4 (1958) str. 241-255.
- [7] Hu, X.; Sapkota, A.; Garlea, V. O.; Gu, G. D.; Zaliznyak, I. A.; Tranquada, J. M. : Spin canting and lattice symmetry in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  // *Physical Review B*. Vol. 107, 9 (2023) str. 094413.
- [8] Tripoliti, E. K.; Dobson, D. P.; Fortes, A. D.; Thomson, A. R.; Schofield, P. F.; Wood, I. G. : Structure and thermal expansion of end-member olivines I: Crystal and magnetic structure, thermal expansion, and spontaneous magnetostriction of synthetic fayalite,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , determined by high-resolution neutron powder diffraction // *Mineralogical Magazine*. Vol. 87, 6 (2023) str. 789-806.
- [9] Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter*. 1st ed. New York: Oxford University Press, 2001.
- [10] Millis, A. J. : Orbital ordering and superexchange in manganite oxides // *Physical Review B*. Vol. 55, 10 (1997) str. 6405-6408.
- [11] Jongh, L. D.; Amstel, W. V.; Miedema, A. : Magnetic measurements on  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ : ferromagnetic layers coupled by a very weak antiferromagnetic interaction // *Physica*. Vol. 58, 2 (1972) str. 277-304.

- [12] Wu, J.; Akhtar, N.; Gengler, R.; Palstra, T.; Rudolf, P. : Generating new magnetic properties in organic-inorganic hybrids // *Journal of Materials Chemistry C*. Vol. 5, 7 (2017) str. 1782-1788.
- [13] Bossini, D.; Juraschek, D. M.; Geilhufe, R. M.; Nagaosa, N.; Balatsky, A. V.; Milanović, M.; Srdić, V. V.; Šenjug, P.; Topić, E.; Barišić, D.; Rubčić, M.; Pajić, D.; Arima, T.; Savoini, M.; Johnson, S. L.; Davies, C. S.; Kirilyuk, A. : Magnetolectrics and multiferroics: theory, synthesis, characterisation, preliminary results and perspectives for all-optical manipulations // *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 56, 27 (2023) str. 273001.
- [14] Topić, E.; Šenjug, P.; ; Barišić, D.; Lončarić, I.; Pajić, D.; Rubčić, M. : Structure-Related Evolution of Magnetic Order in Anisidinium Tetrachlorocuprates(II) // *Crystal Growth Design*. Vol. 23, 6 (2023) str. 4262–4272.
- [15] 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 // *Physical Review B*. Vol. 81, 22 (2010) str. 224434.
- [16] Vasiliev, A. N.; Volkova O. S.; Zvereva E. A.; Markina, M. M. *Low-Dimensional Magnetism*. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2019.
- [17] Mermin, N. D.; Wagner, H. : Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models // *Physical Review Letters*. Vol. 17, 22 (1966) str. 1133-1136.
- [18] Hohenberg, P. C. : Existence of Long-Range Order in One and Two Dimensions. // *Physical Review*. Vol. 158, 2 (1967) str. 383–386.
- [19] Fisher, D.; Grinstein, G.; Khurana, A. : Theory of Random Magnets // *Physics Today*. Vol. 41, 12 (1988) str. 56–67.
- [20] Bethe, H. : On the Theory of Metals. I. Eigenvalues and eigenfunctions of a linear chain of atoms // *Zeitschrift für Physik*. Vol. 71, 3 (1931) str. 205–226.
- [21] Sahoo, S.; Sutter, J. P.; Ramasesha S. : Study of Low Temperature Magnetic Properties of a Single Chain Magnet With Alternate Isotropic and Non-

Collinear Anisotropic Units // Journal of Statistical Physics. Vol. 147, 1 (2012) str. 181–193.

- [22] Du, A.; Wei, G. Z. : Magnetic Properties of Layered Heisenberg Ferromagnets // Australian Journal of Physics. Vol. 46, 4 (1993) str. 571-581.
- [23] Tuckerman, M. Statistical Mechanics : Theory and Molecular Simulation. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2010.
- [24] Šenjug, P.; Dragović J.; Torić F.; Lončarič 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, 7 (2021) str. 1730.
- [25] 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, 8 (2019) str. 144-148.
- [26] Miller, J.; Drillon, M. Magnetism: Molecules to Materials IV. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [27] Essler, F.; Frahm, H.; Göhmann, F.; Klümper, A.; Korepin, V. : The one-dimensional Hubbard model, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005.
- [28] Giamarchi, T.; Tsvetlik, A. M. : Coupled ladders in a magnetic field: From Luttinger liquid to spin liquid // Physical Review B. Vol. 59, 17 (1999) str. 11398.
- [29] Linaburg, M. R.; McClure E. T.; Majher, J. D.; Woodward, P. M. :  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbCl}_3$  and  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{PbBr}_3$  Solid Solutions: Understanding Octahedral Tilting in Lead Halide Perovskites // Chemistry of Materials. Vol. 29, 8 (2017) str. 3507–3514.
- [30] Magnetska i magnetoelektrična svojstva hibridnih slojevitih metilamonijevih tetrahalogenokuprata  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$ , (20.1.2024.), Fizički odsjek - PMF - UniZG, [https://www.pmf.unizg.hr/\\_download/repository/sem2024/semNikolaMise.pdf](https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/sem2024/semNikolaMise.pdf), 16.6.2024.

- [31] Feynman, R.; Leighton, R.; Sands, M. : The Feynman Lectures on Physics, Volume III: Quantum Mechanics. The New Millenium Edition, New York: Basic Books, 2010.
- [32] Magnetic Property Measurement System, MPMS 3 User's Manual, Quantum Design, 2016.
- [33] McElfresh, M. : Fundamentals of magnetism and magnetic measurements, West Lafayette, Indiana: Purdue University, 1994.
- [34] Magnetic Property Measurement System, Hardware Reference Manual, Quantum Design
- [35] Martien, D. : Introduction to: AC Susceptibility, Quantum Design
- [36] Herak, M.; Zorko, A.; Pregelj, M.; Zaharko, O.; Posnjak, G.; Jagličić, Z.; Potočnik, A.; Luetkens, H.; van Tol, J.; Ozarowski, A.; Berger, H.; Arčon, D. : Magnetic order and low-energy excitations in the quasi-one-dimensional antiferromagnet  $\text{CuSe}_2\text{O}_5$  with staggered fields // Physical Review B. Vol. 87, 10 (2013), str. 104413.
- [37] Živković, I.; Djokić, D. M.; Herak, M.; Pajić, D.; Prša, K.; Pattison, P.; Dominko, D.; Micković, Z.; Cinčić, D.; Forró, L.; Berger, H.; Rønnow, H. M. : Site-selective quantum correlations revealed by magnetic anisotropy in the tetramer system  $\text{SeCuO}_3$  // Physical Review B. Vol. 86, 5 (2012), str. 054405.
- [38] Narita, N.; Yamada, I. : Nonlinear Magnetic-Susceptibility of Two-Dimensional Magnets  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  with  $n = 1, 2, 3$  // Journal of the Physical Society of Japan. Vol. 65, 12 (1996), str. 4054-4061.
- [39] Bissey, J.-C.; Berger, R.; Béziade, P.; Chanh, N.-B.; Maris, T.; Zouari, R.; Daoud, A. : X-band electron paramagnetic resonance of a quasi-bidimensional molecular composite  $[\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_3]\text{CuCl}_4$  // Solid State Communications. Vol. 97, 8 (1996), str. 669-674.