

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Damir Pajić

KLASIČNA I KVANTNA MAGNETSKA RELAKSACIJA U IZABRANIM NANOMAGNETIMA

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

Zagreb, 2008.

Ova je disertacija izrađena u Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom dr. sc. Kreše Zadra u sklopu Sveučilišnoga poslijediplomskog studija pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Doktorska disertacija

Fizički odsjek

KLASIČNA I KVANTNA MAGNETSKA RELAKSACIJA U IZABRANIM NANOMAGNETIMA

DAMIR PAJIĆ

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek

Istraživali smo magnetska svojstva i procese kod tri skupine nanomagneta: magnetskih nanočestica $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, jednomolekulskih magneta Mn_{12} -acetata i Mn_{12} -formijata te magnetskih nakupina u amorfnoj slitini $\text{Hf}_{100-x}\text{Fe}_x$. Mjerenja magnetizacije u ovisnosti o temperaturi nakon hlađenja bez polja i hlađenja u magnetskom polju, zatim petlje magnetske histereze te spora relaksacija magnetizacije na vremenskoj skali eksperimenta i drugo ukazuju na toplinsku aktivaciju superparamagnetskih momenata preko potencijalnoga bedema anizotropije, što nazivamo klasičnom relaksacijom. Kod Mn_{12} -acetata uočili smo skokove na petljama histereze, rezonantno ponašanje vremena relaksacije o polju te anomalije u vremenskoj relaksaciji magnetizacije, što je objašnjeno kvantnim tuneliranjem spina molekule. Kod nanočestica i magnetskih nakupina u slitini odredili smo raspodjelu magnetskih momenata po visinama bedema anizotropije, te efektivnu gustoću anizotropije nanočestica i veličinu magnetskih nano-nakupina u slitini. Pokazali smo i složenost magnetske strukture nanočestica izazvanu površinskim učincima, što sve otežava uočavanje kvantne relaksacije magnetizacije. (179 stranica, 76 slika, 8 tablica, 222 literaturna navoda, jezik izvornika hrvatski)

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

Ključne riječi: nanomagneti / relaksacija magnetizacije / kvantno tuneliranje / jednomolekulski magnet Mn_{12} / magnetske nanočestice / magnetske nakupine u amorfnoj slitini / magnetska svojstva

Mentor: Dr. sc. Krešo Zadro, izv. prof., PMF

Ocjenjivači: Dr. sc. Aleksa Bjeliš, red. prof., PMF

Dr. sc. Krešo Zadro, izv. prof., PMF

Dr. sc. Mladen Prester, zn. savj., Institut za fiziku

Rad prihvaćen: 12. veljače 2008.

University of Zagreb

Faculty of Science

Doctoral Thesis

Department of Physics

**CLASSICAL AND QUANTUM MAGNETIC RELAXATION
IN SELECTED NANOMAGNETS**

DAMIR PAJIĆ

University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Physics

We investigated the magnetic properties of three classes of nanomagnets: magnetic nanoparticles $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, single-molecule magnets Mn_{12} -acetate and Mn_{12} -formate, and magnetic clusters within amorphous alloy $\text{Hf}_{100-x}\text{Fe}_x$. Measurements of the temperature dependence of the zero field cooled and field cooled magnetization, magnetic hysteresis loops, slow relaxation of magnetization on the time scale of experiment and other, all point to the thermal activation of superparamagnetic moments over the potential anisotropy barriers, which is called classical relaxation. In Mn_{12} -acetate the steps on hysteresis loops, resonant behaviour of the field dependence of relaxation time and anomalies in the time relaxation of magnetization were observed. All of this is explained by the quantum tunnelling of spin of the molecule. For the nanoparticles and magnetic clusters within alloy the distribution of magnetic moments over anisotropy barrier heights were determined, as well as the effective anisotropy density in nanoparticles and the size of magnetic nano-clusters in the alloy. The complex magnetic structure of nanoparticles induced by the surface effects was observed. All these features make the observation of the quantum tunnelling of magnetization more complex.

(179 pages, 76 figures, 8 tables, 222 references, original in Croatian)

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

Keywords: nanomagnets / relaxation of magnetization / quantum tunnelling / single-molecule magnet Mn_{12} / magnetic nanoparticles / magnetic clusters in amorphous alloy / magnetic properties

Supervisor: Dr. sc. Krešo Zadro, Associate Professor, Faculty of Science

Reviewers: Dr. sc. Aleksa Bjeliš, Professor, Faculty of Science

Dr. sc. Krešo Zadro, Associate Professor, Faculty of Science

Dr. sc. Mladen Prester, Senior Scientist, Institute of Physics

Thesis accepted: February 12th 2008

Zahvaljujem ...

Voditelju Kreši Zadru zahvaljujem za poticajne prijedloge i pitanja koja mi je upućivao od početka rada te pravovremene odgovore na mnoga moja pitanja, za raznoliku drugu pomoć i prenešena znanja te za prijateljski radnu atmosferu.

Članovima povjerenstva Aleksi Bjelišu i Mladenu Presteru hvala na komentarima kojima su pomogli da disertacija bude jasnija i potpunija. Hvala i Emilu Babiću kod kojeg sam prvo zaposlen kao znanstveni novak, a kasnije se je trudio proširivati mi kontekste istraživanja te me informirati o drugim područjima i temama.

Zahvaljujem Dijani Žilić, Johannesu Beiteru, Nikolini Novosel i Tomislavu Milekoviću, svojevremeno studentima koji su kod nas u laboratoriju izrađivali diplomske radove na sličnim temama te pomogli bistriti pojmove i razjašnjavati pojave, a suradnja s njima se je uglavnom i nastavila. Hvala i kolegama iz bliskih laboratorija koji su spremno uskakali u pomoć svojim iskustvom, a Marku Šušku na stalnoj spremnosti za niske temperature i drugu pomoć. Mnogim raspravama znanje su mi obogatili Ivica Živković, koji je proveo i mjerenja ac susceptibilnosti, zatim Predrag Lazić, Davor Čapeta, a suradnici s bliskog projekta Ozren Husnjak i Ivica Kušević prenijeli su mi i mnoga eksperimentalna znanja. Za proširenje magnetskih istraživanja zahvalan sam na suradnji Marijani Jurić, Pavici Planinić, Berislavu Periću, Borisu Rakvinu i drugima, a isto tako i Ani Smontari za uvođenje u eksperimentalni znanstveni rad još za vrijeme studija. Za strukturna mjerenja na nekim od istraživanih sustava zahvaljujem Željku Skoki, a za sinteze nekih od uzoraka Tomislavu Friščiću, Nenadu Judašu i Ernestu Meštroviću. Michaelu Reissneru zahvaljujem na gostoprimstvu pri Tehničkom sveučilištu u Beču i brojnim raspravama.

Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa dužan sam zahvalu za financiranje znanstvenoistraživačkih projekata pod voditeljstvom Kreše Zadra u sklopu kojih je izrađena ova disertacija. Djelatnicima fakulteta, kolegicama i kolegama, zahvaljujem za suradnju različite vrste.

Mojim prijateljima Marku, Damiru, Ivanu, Tomislavu, Mariji, Ani, Željku, Daliboru, Marku, Emilu, Josipu, Igoru, Jurici, Mariju, Slavenu, Hrvoju i Klari te Valeriju i Ivani, ... hvala za sve što su mi učinili. Koga sam zaboravio spomenuti, neka mi se javi za kavu.

Radi prisjećanja na ono što nije zapisano u disertaciji, naveo bih riječi Richarda Feynmana (Nobel Lecture, 1965): "We have a habit in writing articles published in scientific journals to make the work as finished as possible, to cover all the tracks, to not worry about the blind alleys or describe how you had the wrong idea first, and so on. So there isn't any place to publish, in a dignified manner what you actually did in order to do the work." Inače, njegovi udžbenici bili su mi vrlo inspirativni. A prije toga bih se sjetio mog učitelja fizike Mate Jukića iz osnovne škole te gimnazijske profesorice Slobodanke Polašek koji su mi budili zanimanje za fiziku.

Na kraju ove stranice, mojoj supruzi Mirni zahvaljujem na stalnoj potpunoj potpori, a djeci Lovri i Vidu na razumijevanju i razveseljavanju, te svima skupa na radosti i dodavanju smislenosti ovome poslu. Na velikoj nesebičnoj pomoći zahvaljujem mojim roditeljima Kati i Leopoldu, koji mi je osim toga i bez diplome znao vrlo slikovito i mudro otkrivati ponašanje prirode i društva. Također hvala mojoj sestri Jasmini, te isto tako punici Katici i puncu Goranu.

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Magnetizam nanomagneta	5
2.1	Magnetizam u prirodi	5
2.2	Magnetsko uređenje	7
2.2.1	Feromagnetsko uređenje	9
2.2.2	Antiferomagnetsko uređenje	9
2.2.3	Ferimagnetsko uređenje	10
2.3	Magnetske domene	10
2.4	Jednodomenske čestice	12
2.5	Nanostrukturirani magnetski materijali	15
2.6	Molekulski nanomagneti	17
2.6.1	Molekulski magnetizam	17
2.6.2	Jednomolekulski magneti	18
3	Magnetska relaksacija nanomagneta	21
3.1	Klasična relaksacija magnetizacije	22
3.2	Kvantno tuneliranje magnetizacije	25
3.3	Klasična i kvantna magnetska relaksacija	29
3.4	Makroskopska kvantna koherencija i drugo	33
4	Uzorci	35
4.1	Magnetske nanočestice	35
4.1.1	Sinteza	35
4.1.2	Struktura	36

4.1.3	Neka fizikalna svojstva	38
4.2	Jednomolekulski magneti	40
4.2.1	Sinteza	40
4.2.2	Struktura	40
4.2.3	Neka svojstva Mn_{12} -acetata	42
4.3	Slitina $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$	44
4.3.1	Proizvodnja	44
4.3.2	Struktura	45
4.3.3	Neka svojstva $\text{Hf}_{100-x}\text{Fe}_x$	46
5	Mjerni uređaj i postupak	47
5.1	Mjerni uređaji	47
5.1.1	SQUID magnetometar	47
5.1.2	Magnetometar s vibrirajućim uzorkom (VSM)	50
5.1.3	Ostali uređaji	51
5.2	Postupci mjerenja magnetizacije	52
5.3	Priprema uzoraka	53
5.4	Mjerne jedinice	55
6	Rezultati mjerenja i analiza	57
6.1	Magnetske nanočestice	57
6.1.1	Temperaturna ovisnost magnetizacije	58
6.1.2	Ovisnost magnetizacije o polju	60
6.1.3	Magnetska histereza	62
6.1.4	Relaksacija magnetizacije	65
6.1.5	Magnetska karakterizacija $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ nanočestica	67
6.2	Jednomolekulski magneti	69
6.2.1	Temperaturna ovisnost magnetizacije Mn_{12} -acetata	69
6.2.2	Ovisnost magnetizacije o polju i histereza	70
6.2.3	Relaksacija magnetizacije	72
6.2.4	Novi jednomolekulski magnet: Mn_{12} -formijat	74
6.3	Amorfna slitina u Hf-Fe sustavu	76
6.3.1	Temperaturna ovisnost magnetizacije	76

6.3.2	Ovisnost magnetizacije o polju	77
6.3.3	Magnetska histereza	79
6.3.4	Relaksacija magnetizacije	80
6.3.5	Smanjenje koncentracije željeza	82
6.4	Prema zajedničkom ponašanju	83
7	Rasprava	85
7.1	Temperatura ukočivanja	85
7.2	Parametri histereze	90
7.3	Pomaci magnetske histereze i izobličenje izmjene	98
7.4	Spinsko staklo	106
7.5	Brzina relaksacije	111
7.5.1	Relaksacijsko vrijeme	111
7.5.2	Magnetska viskoznost	112
7.6	Raspodjela visine bedema	116
7.7	Raspodjela po volumenu	119
7.8	Površinski učinci	122
7.8.1	Jezgra-omotač struktura	122
7.8.2	Naginjanje spinova	124
7.9	Klasična ili kvantna relaksacija magnetizacije	125
7.10	Daljnje želje i mogućnosti	137
8	Zaključak	141

Poglavlje 1

Uvod

Nanomagneti, kao magnetski uređeni objekti nanometarskih dimenzija, privlačna su tema istraživanja u fizici čvrstoga stanja jer se smanjenjem dimenzija javljaju nova svojstva i novi procesi drugačiji od onih u makroskopskim sustavima. Njihov magnetski moment obično je dosta veći od atomnih i pogodna je veličina za opis stanja dok god mu se toplinska energija ne približi nekoj energiji koja mu drži spinove uređenima. S druge strane, u materijalima postoji i anizotropija opisiva potencijalnim bedemom koji međusobno razdvaja poželjna usmjerenja magnetskog momenta. Kad je toplinska energija usporediva s visinom bedema ili veća od njega, magnetski moment nanomagneta fluktuirá vrlo brzo na vremenskoj skali opažanja te se zbog velikoga magnetskog momenta to naziva superparamagnetskim ponašanjem. Snižavanjem temperature ispod temperature ukočivanja toplinska energija postaje dosta manja od visine bedema pa magnetski moment ostaje ukočen u određenom povoljnom smjeru. Zbog toga relaksacija magnetizacije sustava nanomagneta postaje spora na vremenskoj skali eksperimenta.

Na veliko zanimanje za takve pojave potaknuo je Néel uočavanjem spore dinamike magnetizacije u mikroskopskim magnetskim česticama u stijenama [Néel 55]. Iako je preokretanje cjelovitih magnetskih momenata čestica bilo poznato i ranije kod magnetskih koloida, tek je kasnije uslijedio teorijski opis spore dinamike magnetskog momenta sitnih čestica [Brown 63]. Magnetsku histerezu sustava koji se sastoje od superparamagnetskih jedinki s anizotropijom objasnili su Stoner i Wohlfarth modelom koji promatra preokretanje magnetskih momenata preko bedema anizotropije pod utjecajem magnetskog polja [Stoner i Wohlfarth 48]. Ovdje spomenuta imena stoje iza paradigme kojom se objašnjava magnetska dinamika superparamagnetskih sustava. Spora dinamika nije detaljno proučavana sve do devedesetih godina

prošloga stoljeća.

Proučavanje je potaknuto predviđanjem kvantnog tuneliranja momenta feromagnetske čestice [Chudnovsky i Gunther 88] kao drugog načina prelaska potencijalnoga bedema anizotropije pored spomenute toplinske aktivacije. Stoga proučavanje vremenske ovisnosti magnetske dinamike u nanomagnetima uzima zamah da bi se istražilo razlikovanje klasične od kvantne relaksacije [Gunther i Barbara 95]. Ispod određene temperature uočen je prestanak opadanja brzine relaksacije, a to ukazuje na ulazak u režim tuneliranja neovisan o temperaturi. Napredak u istraživanju omogućen je i razvojem eksperimentalnih uređaja koji su postigli dugotrajnu stabilnost uvjeta i veliku preciznost mjerenja.

Usitnjavanjem magnetskih čestica nade su bile usmjerene prema lakom uočavanju kvantnih učinaka. Međutim, problemi s raspodjelom po oblicima i veličinama zamaglili su tuneliranje. Osim toga njihova struktura je složena i zbog velikoga udjela površinskih atoma u sustavu, pa je i magnetsko osnovno stanje teško uklopiti u opis tuneliranja i toplinske aktivacije. Ovaj pristup dobivanja nanomagneta odozgo-nadolje preokrenula je supramolekulska kemija u odozdo-nagore sintezom jednomolekulskih magneta polazeći od jednostavnijih građivnih jedinica.

Jednomolekulski magneti međusobno su jednake magnetske jedinice te se u slučaju njihove nezavisnosti kvantnomehaničke učinke pojačane brojnošću može i neposredno mjeriti. Najpoznatiji od njih je Mn_{12} -acetat, molekula spina 10 čija su stanja određena izrazito velikom anizotropijom. Tuneliranje spina među stanjima s dviju strana bedema anizotropije uočeno je neposredno u makroskopskim mjerenjima histereze ispod 3K [Gunther i Barbara 95]. Nakon toga dolazi do evolucije razumijevanja uzroka tuneliranja suradnjom i nadovezivanjem eksperimenta i teorije. U tom nizu primjerice javljaju se i interferencija kvantnih faza [Wernsdorfer i sur. 99] te makroskopska kvantna koherencija [Luis i sur. 00], čije je uočavanje još ipak pod znakom sumnje [Garg 93].

Kvantno tuneliranje magnetizacije [Chudnovsky i Tejada 98] pokazalo se kao vrlo intrigantna tema. Zbog veličine objekata govori se i o makroskopskom kvantnom tuneliranju te proučavanju dodira makroskopske i mikroskopske fizike. Primjerice, kod jednomolekulskoga magneta Mn_{12} -acetata spin 10 dovoljno je mali za uočavanje kvantizacije njegove projekcije, a dovoljno je velik da molekule imaju određena makroskopska magnetska svojstva. Magnetske nanočestice imaju mnogo veći spin pa se takva kvantizacija teško uočava, no one su zanimljive za tuneliranje jer su još bliže makroskopskome svijetu.

U magnetsko nemagnetskim slitinama spora dinamika magnetizacije nije bila detaljno izučavana, iako se znalo za mogućnost nastanka superparamagnetskih nakupina u njima. Međutim, sličnost magnetske relaksacije onoj kod nanočestica omogućila nam je mikroskopski opis nanometarskih nakupina te razmatranje moguće pojave tuneliranja magnetizacije.

Put do spomenutog magnetizma nanomagneta predstavljen je u poglavlju 2, a problematika njihove klasične i kvantne magnetske relaksacije, odnosno toplinske aktivacije i kvantnog tuneliranja magnetskog momenta, izložena je u poglavlju 3.

U ovome radu eksperimentalno se istražuju gore spomenute pojave kod triju skupina nanomagneta: magnetskih nanočestica bakrova ferita $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, jednomolekulskih magneta Mn_{12} -acetata i novog Mn_{12} -formijata te nanometarskih magnetskih nakupina u amorfnj binarnoj slitini $\text{HF}_{57}\text{Fe}_{43}$. Svojstva tih materijala od interesa za ovaj rad predstavljena su u poglavlju 4. Eksperimenti su provedeni uglavnom na Fizičkom odsjeku PMF-a koristeći SQUID-magnetometar i magnetometar s vibrirajućim uzorkom (VSM) za mjerenje magnetizacije u ovisnosti o polju, temperaturi i vremenu. Eksperimentalni uređaji i postupci mjerenja opisani su u poglavlju 5. Neposredni rezultati mjerenja prikazani su u poglavlju 6 posebno za svaku skupinu nanomagneta i uspoređeni s poznatim činjenicama iz literature.

Svi detaljno istraženi uzorci pokazuju određeno zajedničko ponašanje, a to je ono koje se tiče postojanja bedema anizotropije i preokretanja magnetskih momenata toplinskom aktivacijom preko njih. To je uzrok i magnetske histereze, a njena svojstva detaljno su istražena kod svih uzoraka, kao i utjecaj magnetskoga polja na temperaturu ukočivanja. Spora relaksacija magnetizacije ispod temperature ukočivanja karakteristične za sustav omogućila je i izgradnju određene mikroskopske slike o magnetskom uređenju istraživanih nanomagneta. Sve to potanko je predstavljeno u poglavlju 7 te su navedeni i daljnji poticaji za istraživanje.

Kod svih ovih sustava postavlja se pitanje kako uočiti, modelirati i objasniti kvantno tuneliranje spina kroz bedem magnetske anizotropije pored postojećih toplinskih prijelaza spina preko bedema. Svaka od skupina ima određene pogodnosti i nedostatke za istraživanje gore navedenih pojava. Tema tuneliranja posebno je obrađena na kraju poglavlja 7.

Usporednim istraživanjem triju skupina nanomagneta, ali i različitih sustava i struktura unutar pojedine skupine, dolazi se do zanimljivih razlika i sličnosti u magnetskim procesima koji se u njima odvijaju. Modeli razvijeni za jednu skupinu nanomagneta rasvjetljavaju magnetsko ponašanje druge skupine nanomagneta, a mjerenja i rezultati neke treće skupine daju novi poticaj za istraživanje sljedeće, te je tako sve isprepleteno. Unatoč brojnim

eksperimentalnim i teorijskim rezultatima, zadržale su se mnoge nejasnoće i dvojbe, i to ne samo na globalnoj razini, već i u ovome radu. Ovaj rad pokušaj je doprinosa boljem razumijevanju klasične i kvantne magnetske relaksacije u izabranim nanomagnetima usporedbom njihovih magnetskih svojstava i procesa, te uočavanjem sličnosti i razlika u trima skupinama nanomagneta.

Poglavlje 2

Magnetizam nanomagneta

2.1 Magnetizam u prirodi

Većina tvari u prirodi dijamagnetskih je svojstava. Pri udruživanju atoma u molekule težnja je popuniti elektronske orbitale, to jest stvoriti zajedničke elektronske parove, gdje se doprinosi magnetskih momenata dvaju elektrona zbog Paulijeva načela isključenja međusobno poništavaju. Preostaje tada dijamagnetizam orbitalnog podrijetla elektrona. Molarna susceptibilnost definirana kao magnetski moment po molu tvari (molarna magnetizacija) podijeljen s primijenjenim poljem tada iznosi

$$\chi_d = -\frac{\mu_B N_A Z e^2}{6m_e} \cdot \langle r^2 \rangle, \quad (2.1)$$

gdje je $\mu_B = 9.273 \cdot 10^{-24} \text{JT}^{-1}$ Bohrov magneton, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ Avogadrov broj, $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ elementarni naboj, $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ masa elektrona, Z atomski broj, a $\langle r^2 \rangle$ je usrednjena vrijednost kvadrata koordinate elektrona, bilo klasično, bilo kvantno [Kittel 96, Ashcroft i Mermin 75].¹ Svi atomi pokazuju ovakav negativan dijamagnetski doprinos susceptibilnosti.

Naravno, nemaju svi atomi sparene elektrone da bi im spinski magnetski moment bio jednak nuli. Nasumično usmjereni permanentni magnetski momenti nezavisnih lokaliziranih atoma (ili radikala, a i molekula) orijentiraju se uključenjem vanjskoga magnetskog polja

¹ Tematika predstavljena u ovome uvodnom dijelu može se s mnogim detaljima pronaći u standardnim udžbenicima iz čvrstoga stanja, kao što su [Ashcroft i Mermin 75, Kittel 96, Supek 90], ili iz magnetizma [White 70, Crangle 91, Blundell 01]. U tekstu su navedeni oni izvori u kojima je najjasnije izložena navedena tematika, pazeći donekle na njihovu ravnomjernu zastupljenost.

uglavnom u smjeru polja. Takav paramagnetski doprinos magnetizaciji nadvladava nad diamagnetskim. Pretpostavljajući da se magnetski moment μ svakog atoma kojih ima N po jedinici volumena može usmjeriti u bilo kojem smjeru, za volumnu magnetizaciju pri temperaturi T i primijenjenom magnetskom polju H dobiva se [Supek 90, Sunko 07]

$$M = N\mu L\left(\frac{\mu\mu_0 H}{kT}\right), \quad (2.2)$$

gdje je $L(x)$ Langevinova funkcija

$$L(x) = -\frac{1}{x} + \text{cth}(x). \quad (2.3)$$

$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta, a $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$. Izraz je dobiven korištenjem elementarnih jednadžbi statističke fizike (particijska funkcija – slobodna energija – magnetizacija) uzimajući da energija stanja i magnetskog dipola u makroskopskom magnetskom polju $\vec{B}$ iznosi $E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}$. U slučaju kvantnog opisa, magnetski moment ne može biti u bilo kojem smjeru, već μ_i poprima vrijednosti $\mu_i = m_i \mu_B g$ duž smjera magnetskog polja. m_i je magnetski kvantni broj određen ukupnim kvantnim brojem kutne količine gibanja j na način $m = j, j-1, \dots, -j+1, -j$, a g je Landéov g -faktor

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}, \quad (2.4)$$

gdje su l orbitalni kvantni broj kutne količine gibanja i s spinski kvantni broj. Tada je volumna magnetizacija dana s

$$M = N\mu_B g j B_j\left(\frac{\mu_B g j \mu_0 H}{kT}\right), \quad (2.5)$$

gdje je $B_j(x)$ Brillouinova funkcija

$$B_j(x) = \frac{1}{2j} \left[(2j+1) \text{cth}\left(x + \frac{x}{2j}\right) - \text{cth}\frac{x}{2j} \right]. \quad (2.6)$$

Iz izraza 2.2 i 2.5 za malena polja i visoke temperature ($\mu B/kT \ll 1$) dobiva se

$$\chi_p = \frac{C}{T}, \quad (2.7)$$

gdje je $C = N\mu^2 \mu_B^2 / 3k$ Curieva paramagnetska konstanta.

Pokusi pokazuju da ovi izrazi ne vrijede za valentne elektrone u metalu. U fermionskom plinu stanja se popunjavaju redom do Fermijeve plohe, a primijenjeno magnetsko polje je

² Makroskopsko magnetsko polje $\vec{B}$ i primijenjeno magnetsko polje $\mu_0 \vec{H}$ koristit ćemo ravnopravno, osim ako bude potrebno drugačije te to posebno istaknemo.

toliko da mijenja naseljenost samo za najviša energijska stanja. Zbog toga se broj elektrona čiji je spin u smjeru polja malo poveća, a onih sa spinom suprotno od smjera polja smanji, te doprinos magnetizaciji postaje pozitivan. Pojava je poznata kao Paulijev paramagnetizam, a susceptibilnost je dana s [Supek 90, Ashcroft i Mermin 75]

$$\chi_P = \frac{3N\mu_B^2}{2E_F}, \quad (2.8)$$

gdje je E_F kemijski potencijal (Fermijeva energija) u granici zanemarivog polja, to jest vrijednost energije do koje su stanja popunjena pri temperaturi $T=0$. Ovi elektroni pokazuju također i dijamagnetski odziv zbog kvantizacije elektronskih staza u magnetskom polju. Landau je izveo izraz [Supek 90]

$$\chi_L = -\frac{N\mu_B^2}{2E_F}. \quad (2.9)$$

Ukupno, susceptibilnost elektronskog plina zbroj je prethodne dvije. Ona je usporediva s dijamagnetskim doprinosom zatvorenih atomskih ljuski.

U objašnjenju i analizi magnetskih svojstava složenih paramagnetskih sustava veliko olakšanje donio je Van Vleckov pristup računu susceptibilnosti [Kahn 93]

$$\chi = N \frac{\sum_n \left(E_n^{(1)2} / kT - 2E_n^{(2)} \right) e^{-E_n^{(0)}/kT}}{\sum_n e^{-E_n^{(0)}/kT}}, \quad (2.10)$$

gdje su $E_n^{(i)}$ koeficijenti i -tog reda u razvoju energije n -tog kvantnog stanja po potencijama magnetskog polja. Izraz omogućava prožimanje teorijskog i eksperimentalnog pristupa u opisu magnetizma kompleksnih spojeva. Korištena je aproksimacija ne pre niskih temperatura i ne prejakih polja. U slučaju kad nije zadovoljeno $\mu B / kT \ll 1$ ili ako magnetsko polje daje energiju usporedivu s energijama međudjelovanja u sustavu, potrebno je vratiti se na egzaktniji račun (primjerice [Novosel i sur. 08]).

2.2 Magnetsko uređenje

Da je sav magnetizam sveden na ove pojave i svojstva, zasigurno ne bi pobudio interes mislilaca prije više od dva (stara Grčka) ili tri (Kina) tisućljeća. Primijećeni komadi ruda i stijena pokazivali su stalno i uočljivo djelovanje na druge slične komade. U svjetlu današnje fizike magnetizma znamo da je to moguće samo ako se makroskopski komad rude uredi na mikroskopskoj skali tako da su usmjerenja magnetskog momenta susjednih magnetskih jedinica međusobno korelirana. Za to je potrebno magnetsko međudjelovanje, pod kojim se misli

međudjelovanje osjetljivo na smjer magnetskih momenata jedinica koje međudjeluju. Jednostavno razmatranje pokazuje da je dipolno međudjelovanje barem tri reda veličine slabije od onog međudjelovanja zahvaljujući kojem postoje feromagnetni [Ashcroft i Mermin 75].

Već i razmatranje jednostavnog dvoelektronskog sustava daje odgovor na pitanje o podrijetlu međudjelovanja odgovornog za magnetsko uređenje [Kaganov 81]. Razlika energija između singletnog i tripletnog stanja molekule vodika zapravo je matrični element među dvama stanjima koji se razlikuju samo u zamjeni koordinata dvaju elektrona, pa otuda ime međudjelovanje izmjene (engl. exchange interaction). Ta je energija elektrostatska po svojoj prirodi te je razumljivo da dominira nad magnetskim dipolnim međudjelovanjem koje je relativističkoga podrijetla. U slučaju kad je tripletno stanje povoljnije od singletnog, javlja se takozvano feromagnetsko uređenje dvoelektronskog sustava, to jest ukupni spin je 1, a u obrnutom slučaju antiferomagnetskog međudjelovanja rezultat je nemagnetsko stanje spina 0.

Jednostavnom konstrukcijom (primjerice [Ashcroft i Mermin 75]) za spinski hamiltonijan dvoelektronskog sustava proizlazi

$$\mathbf{H} = -2J_{ex}S_1 \cdot S_2, \quad (2.11)$$

gdje su $S_{1(2)}$ spinovi elektrona 1 (2), a J_{ex} je integral izmjene među valnim funkcijama tih dvaju elektrona. Taj pristup može se poopćiti i za velik broj iona:

$$\mathbf{H} = - \sum_{i \neq j} J_{ex,ij} S_i \cdot S_j, \quad (2.12)$$

što je poznato kao Heisenbergov hamiltonijan. Ukoliko osim spinskog postoji i orbitalni doprinos kutnoj količini gibanja, onda parametri vezanja mogu ovisiti i o relativnoj i o apsolutnoj orijentaciji spina [White 70, Kahn 93]. Osim ovakvog neposrednog međudjelovanja izmjene, moguća je i super-izmjena kad se međudjelovanje prenosi preklapanjem valnih funkcija jednog i drugog magnetskog iona s valnim funkcijama nemagnetskog posrednika između njih, zatim posredna izmjena kada valne funkcije f -stanja međudjeluju preko vodljivih elektrona, te itinerantna izmjena između samih vodljivih elektrona u metalu, i drugo.

Sva ova međudjelovanja natječu se s toplinskom energijom. Ako je toplinska energija veća od energije međudjelovanja, dominirat će nasumično ponašanje i dezorjentiranje magnetskih momenata. U slučaju kad je toplinska energija mnogo manja od energije međudjelovanja susjednih spinova, ponašanje spinova je dugodosežno korelirano te se javlja magnetsko uređenje.

Iznad $T=0$ uređenje nije idealno, već se javljaju niskoenergijska pobuđenja kao što su primjerice spinski valovi [Kaganov 81, Kittel 63, White 70].

2.2.1 Feromagnetsko uređenje

U slučaju pozitivnog međudjelovanja izmjene $J_{ex} > 0$ energija sustava spinova najniža je ako su svi magnetski momenti međusobno paralelni. Na $T = 0$ sustav će se tada urediti i postići najveću magnetizaciju - magnetizaciju zasićenja. To se naziva feromagnetskim uređenjem.

Porastom temperature magnetizacija opada zbog toplinskih pobuđenja, koja se mogu opisati nastankom spinskih valova, a zapravo znače preokretanje nekih od magnetskih momenata. Ta pobuđenja nazvana su magnonima. Polazeći od hamiltonijana koji sadrži međudjelovanje izmjene među susjednim spinovima i vezanje spinova na magnetsko polje proizlazi disperzijska relacija [Kittel 63] (uz ograničenje na male valne vektore $q \ll 1/a$, gdje je a konstanta rešetke)

$$\omega_q = 2\mu_0 B_0 + 2J_{ex}S(qa)^2. \quad (2.13)$$

Za smanjenje magnetizacije zbog preokrenutih spinova nastankom magnona proizlazi

$$M_s(0) - M_s(T) = 0.117(\mu_0/a^3)(kT/2SJ_{ex})^{3/2}. \quad (2.14)$$

Na temperaturi faznog prijelaza T_c spontana magnetizacija nestaje, i to približavanjem kritičnoj temperaturi odozdo na način $M(T) \propto (T_c - T)^\beta$, gdje je β kritični eksponent (uglavnom između 0.3 i 0.5) [Goldenfeld 92]. Nešto iznad T_c magnetska susceptibilnost u primijenjenom magnetskom polju slijedi ovisnost $\chi = C/(T - T_c)$.

2.2.2 Antiferomagnetsko uređenje

U slučaju kad je $J_{ex} < 0$, energijski je povoljnije da su susjedni spinovi međusobno antiparalelni. Takvo antiferomagnetsko uređenje možemo predstaviti s dvije feromagnetski uređene podrešetke čije su magnetizacije međusobno antiparalelne.

Iz nešto složenijeg antiferomagnetskog hamiltonijana slijedi u granici $qa \ll 1$ i još nekih ograničenja [Kittel 63]

$$\omega_q = 4(3)^{1/2}J_{ex}Sqa. \quad (2.15)$$

Magnetizacija podrešetke, koja je na $T = 0$ nešto malo manja od njene moguće magnetizacije zasićenja (primjerice, iznosi $NS - 0.078N$ prema [Kittel 63]), mijenja se s temperaturom kao

$(T/\Theta_N)^2$, gdje je Θ_N temperatura reda Néelove temperature uređenja T_N , ali različita od nje i definirana izrazom $\omega_q = k\Theta_N q/q_{max}$. Magnetizacije podrešetki ispod temperature faznog prijelaza međusobno se poništavaju. Isto je i u malenom primijenjenom magnetskom polju u smjeru spinova podrešetki, dok jako polje nadvladavanjem međudjelovanja podrešetki može preokrenuti spinove cijele podrešetke i dovesti do zasićenja. To preokretanje je brojnije kako se temperatura povećava pa ukupna magnetizacija raste s temperaturom. Polje primijenjeno u smjeru okomitom na magnetizacije podrešetki dovodi do naginjanja spinova podrešetki u smjeru polja i pojavi magnetizacije slabo ovisne o temperaturi. Iznad temperature prijelaza susceptibilnost ovisi o temperaturi kao $\chi = C/(T - \theta)$, gdje je $\theta < 0$ i redovito po iznosu veće od Néelove temperaure prijelaza T_N . Detalji su prikazani u [Crangle 91].

2.2.3 Ferimagnetsko uređenje

U ferimagnetskom materijalu dvije podrešetke magnetizirane su u međusobno suprotnom smjeru, ali različitim magnetskim momentima, tako da je ispod temperature prijelaza spontana magnetizacija konačna. Na $T = 0$ postiže se zasićenje gdje je magnetizacija jednaka razlici magnetizacija dviju podrešetki. Približavanjem temperaturi ferimagnetskog prijelaza odozdo magnetizacija se smanjuje. Temperaturno ponašanje je složenije nego kod feromagneta, ovisno o više parametara. O strukturi i magnetskim svojstvima ferita kao predstavnika ferimagneta bit će više riječi u kasnijim poglavljima (vidjeti poglavlje 4.1).

2.3 Magnetske domene

Poznato je da feromagnetska tvar često nije magnetizirana sama od sebe ni ispod temperature prijelaza. To je posljedica traženja minimuma magnetostatske energije cijeloga sustava. Magnetska struktura u materijalu podijeli se na područja koja su homogeno magnetizirana, takozvane domene. Domene su magnetizirane u međusobno različitim smjerovima. Tako se postiže što manje magnetsko polje izvan komada materijala, pa je i energija sadržana u tom polju minimalna. Osim toga, podjelom na domene smanjuje se i magnetostatska energija dipolnog međudjelovanja domena jer one postaju sve manjeg magnetskog momenta.

Nemagnetizirani komad feromagneta doživljava različite režime promjene magnetizacije povećanjem primijenjenog magnetskog polja [Blundell 01, Crangle 91, Kaganov 81]. Pola-

zeći od nule materijal se najprije blago i reverzibilno magnetizira, zatim pri većim poljima naglije i ireverzibilno, a na kraju sve blaže i reverzibilno. To neslaganje s očekivanim ponašanjem uređenih feromagneta može se također objasniti domenskom strukturom. Domene su međusobno razdvojene domenskim zidovima. Magnetizacija komada materijala mijenja se pomicanjem domenskih zidova i promjenom smjera magnetiranosti domena. Za slaba polja domenski zidovi se malo pomiču tako da se domene magnetizirane u smjeru polja povećaju, a suprotne od polja smanje, što povećava magnetizaciju u smjeru polja. Daljnjim povećanjem polja domenski zidovi se moraju još jače pomaknuti. Gibanjem kroz materijal nailaze na različita središta zapinjanja. Stoga je za povećanje magnetizacije potrebno sve više povećavati polje da bi se zidove odapelo preko potencijalnih bedema određenih tim središtima. Kad se nakon toga polje smanjuje, zidovi ostaju zapeti na višim bedemima, pa i isključenjem polja ostaje određena magnetizacija u tvari - remanentna magnetizacija. Da bi se magnetizacija dovela na nulu potrebno je primijeniti polje u suprotnom smjeru radi odapinjanja zidova - koercitivno polje. Kao očitovanje ireverzibilnosti nastaje magnetska histereza [Ashcroft i Mermin 75]. Reverzibilni dio pri jakom polju odgovara okretanju magnetizacije pojedinih domena.

Potencijalna energija kristala ovisi i o smjeru magnetiziranosti. Taj doprinos naziva se energija anizotropije i relativističkog je podrijetla [Landau i Lifshitz 61]. Energija je najmanja u slučaju kad je kristal magnetiziran u smjeru osi lakog magnetiziranja, a najveće polje treba primijeniti da bi se kristal magnetizirao u smjeru najveće potencijalne energije. Energija anizotropije donekle određuje usmjerenje domena, ali još više utječe na formiranje domenskih zidova i njihovu debljinu. Debljina zida kompromis je između energije anizotropije i energije izmjene. Zid ne može biti pretanak jer bi tada energija izmjene u ukupnosti znatno porasla, a ne može biti ni predebeo jer bi tada mnogo spinova moralo biti okrenuto u nepovoljnom smjeru. Kod željeza debljina zida je oko 65nm [Crangle 91]. Iz istog razloga ni domene ne mogu biti proizvoljno malene jer bi mnogobrojni domenski zidovi znatno povećavali energiju sustava. Opširna teorija feromagnetskih domena izložena je u [Kittel 49].

Magnetska histereza javlja se u različitim sustavima, a raznolika svojstva pojavljuju se i u amorfnim magnetskim materijalima.³

³ Primjerice, pročavali smo utjecaj domenske strukture na koercitivno polje i remanentnu magnetizaciju te promatrali i dinamičke pojave [Kolanović i Pajić 96].

2.4 Jednodomske čestice

Smanjenjem veličine magnetiziranog objekta raste relativni udio energije domenskih zidova u ukupnoj magnetostatskoj energiji sustava. Ispod neke veličine postaje energijski nepovoljno nastajanje domenskih zidova pa su čestice jednodomske. Još vrlo davno pojavilo se zanimanje za nanometarske magnetske objekte u magnetskim koloidima [Montgomery 31] te je ustanovljeno da se čestice manje od mikrometra ponašaju kao da nemaju domensku strukturu, već da su magnetizirane jednodomski. I teorijski je pokazano da su čestice veličine ispod 100nm uređene jednodomski [Kittel 49], [Blundell 01]. Veličina čestice je donekle ovisna o materijalu te je primjerice još ranije izračunata gornja kritična veličina jednodomske čestice željeza od 150nm [Bitter 31].

Jednodomska magnetska struktura unutar malene čestice energijski je povoljnija jer bi stvaranje domenskog zida povećalo ukupnu energiju. Energija bi se doduše dijeljenjem na domene smanjila zbog manjeg dipolnog doprinosa ⁴ dviju polovica čestice, no ukupno bi se ipak povećala zbog dodatnog doprinosa u energiji domenskog zida koja raste s njegovom površinom, a ukupna energija s volumenom. Stoga je jednodomsko uređenje povoljnije što su čestice sitnije.

Kvantitativnim razmatranjem kritičnu veličinu jednodomske čestice možemo procijeniti preko debljine domenskog zida $\lambda \approx a\sqrt{\varepsilon_{ex}/\varepsilon_{an}}$, gdje su ε_{ex} energija izmjene i ε_{an} energija anizotropije po atomu, a njihov omjer je obično $\varepsilon_{ex}/\varepsilon_{an} = 10^3$ - 10^5 . Budući da je anizotropija povezana s orbitalnim gibanjem elektrona, ona ima relativistički faktor v^2/c^2 u usporedbi s energijom izmjene. U obzir treba uzeti i anizotropiju dipolnog podrijetla s energijom ε_d . Da bi bila jednodomska, čestica mora biti promjera $d < \lambda\sqrt{\varepsilon_{an}/\varepsilon_d}$ za $\varepsilon_{an} \ll \varepsilon_d$, odnosno $d < \lambda(\varepsilon_{an}/\varepsilon_d)$ za $\varepsilon_{an} \gg \varepsilon_d$ [Frei i sur. 57]. U svakom slučaju, ta se granična veličina kreće od 15nm za slabo anizotropno željezo, do 500nm za jako anizotropni MnBi [Chudnovsky i Tejada 98].

U sljedećem koraku ostaje pitanje smjera magnetizacije jednodomske čestice bez primijenjenog polja. Budući da su materijali anizotropni, taj smjer neće biti proizvoljan. U slučaju jednoosne anizotropije, magnetizacija je duž iste te osi, u jednu ili drugu stranu, u smjeru najniže potencijalne energije magnetskog momenta (slika 2.1). Ako je anizotropija višeosna, smjer magnetizacije ovisi o energijama duž tih osi ali i o povijesti temperaturno-

⁴ Dipolna energija se često naziva i magnetostatska energija, kao i energija demagnetizacije.

poljnog postupka. Anizotropija masivnih materijala kristalnog je podrijetla, a kod sitnih čestica uzrokovana je još i njihovim oblikom.

Stanje jednodomenske čestice opisuje se pomoću jedinstvenog vektora magnetskog momenta. Njegov iznos je stalan pri niskim temperaturama jer se pojedinačni spinovi neće okrenuti i narušiti uređenje, budući da bi za to trebali energiju usporedivu s energijom izmjene, što znači zagrijati se do Curieve temperature. Ako je temperatura mnogo niža od Curieve, neće se pojaviti čak ni dugovalna magnonska pobuđenja koja bi promijenila magnetski moment čestice. Stoga je on pogodna veličina jer mu iznos ostaje stalan, a smjer mu se mijenja pod utjecajem polja i drugih parametara. Magnetizacije sustava čestica mijenja se promjenom smjera magnetskih momenata pojedinih čestica.

Energija anizotropije proporcionalna je volumenu čestice V i gustoći energije anizotropije K svojstvene materijalu. Smanjenjem volumena smanjuje se i visina energijskog bedema KV koji razdvaja dvije povoljne orijentacije magnetskog momenta. Ispod neke vrijednosti bedem je tako nizak da zbog toplinskih fluktuacija preskoci iz jednog smjera u drugi postaju češći od opažanja. Takvo ponašanje naziva se superparamagnetskim, po analogiji s paramagnetskim gdje pojedinačni spinovi atoma fluktuiraju i raspodjeljuju se pri nekoj temperaturi po kutovima. Superparamagnetske čestice imaju vrlo veliki magnetski moment u usporedbi s paramagnetskim i on fluktuiira kao cjelovit.

Primjenom magnetskog polja jedno usmjerenje postaje energijski povoljnije od drugoga, kako prikazuje slika 2.1 ovisnosti potencijalne energije o smjeru magnetskog momenta, koja je dana s

$$E = KV \cos^2 \theta - \mu B \sin \theta. \quad (2.16)$$

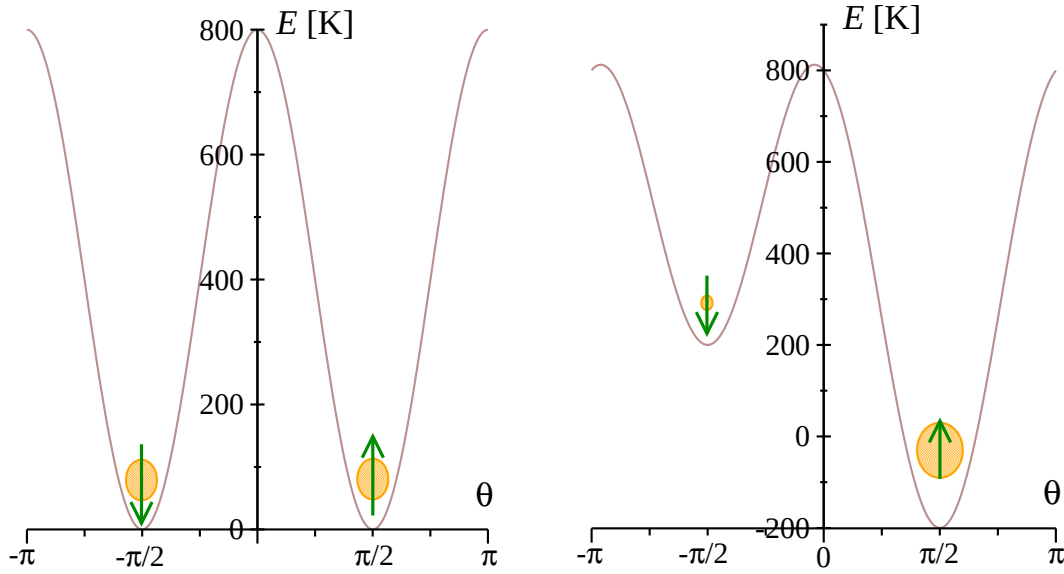
θ je kut odklona magnetskog momenta od ravnine okomite na os anizotropije. Skup nanočestica postaje magnetiziran u smjeru polja zbog promjene naseljenosti stanja.

Frekvencija fluktuiranja magnetskog momenta preko energijskog bedema visine U pri temperaturi T dana je aktivacijskim zakonom ⁵

$$f = f_0 e^{-U/kT}, \quad (2.17)$$

gdje je f_0 frekvencija titranja spinova na dnu potencijalne jame [Brown 63, Chudnovsky i Tejada 98]. On se češće izražava preko relaksacijskog vremena τ koje je prikladnije za opis relaksacije

⁵ Taj zakon naziva se često Arrheniusovim, koji se originalno odnosi na kemijsku kinetiku.



Slika 2.1: Potencijalna energija magnetskog momenta u ovisnosti o njegovom odklonu od ravnine okomite na os lakog magnetiziranja. Lijevo: bez magnetskog polja. Desno: polje u smjeru prema gore. Veličina elipse simbolizira naseljenost stanja pri dovoljno visokoj temperaturi, a strelica smjer magnetizacije.

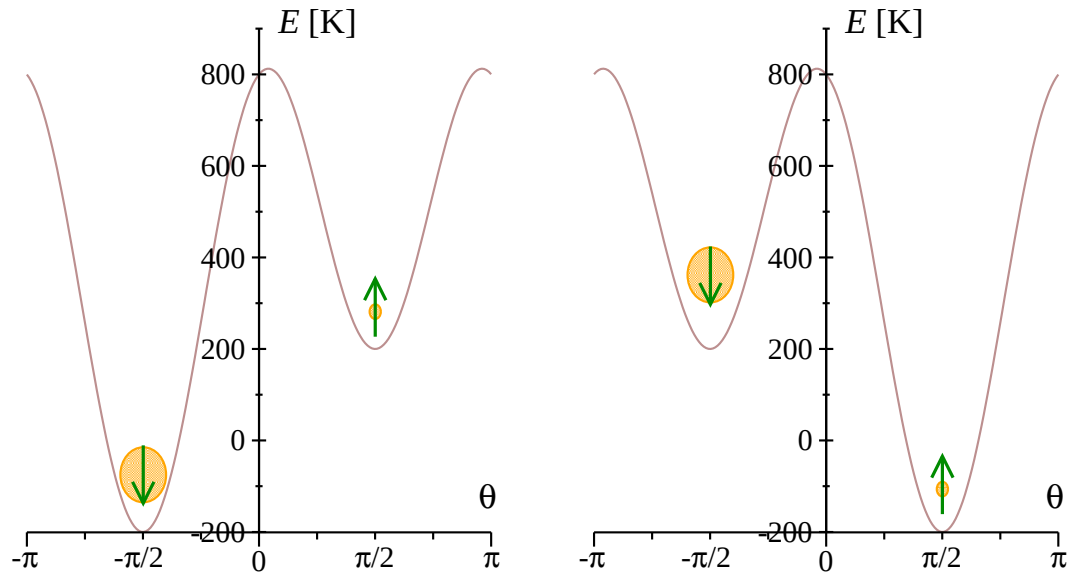
magnetizacije ansambla domena jednakih visina bedema

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}. \quad (2.18)$$

Za τ_0 obično se uzima $10^{-9} - 10^{-11}$ s [Chudnovsky i Tejada 98, Gunther i Barbara 95]. Iako postoje mnoge poteškoće u njegovu objašnjenju ([Bessais i sur. 92]), taj interval vrijednosti najčešće je u skladu s eksperimentalnim rezultatima.

Sníženjem temperature povećava se vrijeme relaksacije (smanjuje se frekvencija preskoka preko bedema), tako da ispod takozvane temperature ukočivanja T_B magnetski moment ostaje ukočen s jedne strane bedema unutar vremena promatranja. Magnetizacija sustava tada se mijenja sporo na vremenskoj skali eksperimenta nakon promjene magnetskog polja. Slika 2.2 prikazuje situaciju kad je uzorak ohlađen u polju prema dolje, čime većina čestica ima smjer magnetizacije prema dolje, te njihovi magnetski momenti postaju ukočeni bedemom anizotropije i ne mogu se brzo preokrenuti u novo ravnotežno stanje određeno poljem prema gore. Tako relaksacija magnetizacije teče sporo na vremenskoj skali promatranja. Kad je polje u smjeru različitom od osi anizotropije, situacija je nešto složenija.

Slijedeći ideju usitnjavanja materijala radi postizanja nanometarskih magnetski uređenih komadića dolazi se do mnogih problema. Usitnjavanje nije lako ni provoditi do tolikih dimen-



Slika 2.2: Potencijalna energija magnetskog momenta u ovisnosti o njegovom odklonu od ravnine okomite na os lakog magnetiziranja. Lijevo: polje u smjeru prema dolje. Desno: polje u smjeru prema gore. Veličina elipse simbolizira naseljenost stanja ispod temperature ukočivanja, a strelica smjer magnetizacije.

zija, materijal reagira s atmosferom, čestice nisu jednakog oblika ni veličine, niti su jednoliko orijentirane. Sve to ima za posljedicu složena fizikalna svojstva.

2.5 Nanostrukturirani magnetski materijali

Magnetizam u nanostrukturiranim materijalima je nakon mnogo godina istraživanja još uvijek privlačna tema [Hernando 03]⁶. Nama je posebno zanimljivo da i u nekim nanostrukturiranim materijalima možemo imati jednodomenski magnetizam. On se može pojaviti u heterogenoj magnetskoj slitini u kojoj su sitne čestice (fero)magnetske faze raspršene u nemagnetskoj matrici, kao i sličnim nehomogenim slitinama [Crangle 91]. Modeliranje i računalno simuliranje magnetskih procesa u takvim slitinama još je uvijek vrlo aktualno i vrlo dobro reproducira magnetska svojstva [Bastos i sur. 02], što pomaže uspostaviti vezu između mikroskopske slike i makroskopskih mjerenja.

U amorfnim, a i kristaliziranim sustavima česta je pojava spinskog stakla. To je takva magnetska faza u kojoj se javlja nasumično, ali kooperativno, zamrzavanje spinova na

⁶ Primjerice, nije potpuno jasno zašto zamjena 7% atoma od $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_9$ u $\text{Fe}_{79}\text{Nd}_7\text{B}_9$ dovodi do povećanja koercitivnosti od 7 redova veličina.

određenoj temperaturi staklastog prijelaza. Ispod te temperature nastaje izrazito ireverzibilno metastabilno zamrznuto stanje bez dugodosežnog magnetskog uređenja. Osim nasumičnosti koje uključuju nasumičan raspored magnetskih iona u nemagnetskoj matrici i nasumičnu jakost međudjelovanja među njima, za spinsko staklo su važna i natjecanja različitih međudjelovanja. Uglavnom se javlja međudjelovanje RKKY⁷ čija jakost oscilira mijenjajući predznak s udaljenošću, potom jednoionska magnetska anizotropija te Dzyaloshinsky-Moriya međudjelovanje⁸ [Blundell 01]. Osim toga javlja se i frustracija zbog nemogućnosti zadovoljenja najniže energije svih međudjelujućih parova u nekim rešetkama.⁹ Zbog svega toga osnovno stanje je višestruko degenerirano. Na visokoj temperaturi svi spinovi toplinski fluktuiraju. Smanjenjem temperature fluktuacija usporava i javljaju se lokalno korelirane strukture. Daljnjim smanjenjem temperature prema temperaturi prijelaza i te lokalne strukture postaju međusobno korelirane. Korelacija se širi na sve veću udaljenost i na temperaturi prijelaza sustav napokon nađe neko osnovno stanje i u njemu se zamrzne.¹⁰

Ispod temperature prijelaza stanje je metastabilno te se primjećuje spora magnetska relaksacija. Također, ispod temperature prijelaza javlja se razdvajanje krivulja magnetizacije mjerene nakon hlađenja bez polja i hlađenja u polju, slično kao kod ukočenih superparamagneta. Zbog svega toga nije lako razlikovati sustav spinskog stakla od sustava superparamagnetskih čestica. Radi isticanja razlike koriste se pojmovi zamrzavanja magnetskog momenta kod spinskog stakla i ukočivanja magnetskog momenta kod superparamagneta. Naravno, mnogi detalji mogu dati prevagu u slučaju dvojbi, a temelje se na raznovrsnim eksperimentima i odgonetavanju neidealnosti u njihovu ponašanju [Mydosh 93]¹¹. Uglavnom, fazni dijagram u kojem se promatra ponašanje materijala s promjenom udjela magnetskih atoma i temperature vrlo je bogat.¹²

⁷ Ruderman, Kittel, Kasuya i Yosida uočili su postojanje dugodosežnog međudjelovanja u metalu koje može biti i antiferomagnetsko i feromagnetsko.

⁸ To je anizotropno međudjelovanje izmjene iona u pobuđenom stanju sa susjednim ionom u osnovnom stanju.

⁹ Školski primjer frustracije je antiferomagnetsko međudjelovanje na trokutnoj rešetci gdje treći spin ne može biti antiparalelan dvama već antiparalelnima.

¹⁰ O naravi ovakvog "faznog prijelaza" održavaju se povremeno skupovi, no mnoga pitanja su i dalje otvorena.

¹¹ Knjiga daje odličan pregled problematike spinskog stakla kao posebne magnetske faze, a autorov uvod je uistinu motivirajući za intenzivnije bavljenje tom tematikom.

¹² Umjesto riječima opisan je slikom u [Blundell 01], str. 170.

Magnetske nehomogenosti u slitini dakle imaju slično ponašanje kao i skup magnetskih nanočestica. Magnetiziranje nehomogene neuređene slitine proces je koji rezultira histerezom čije je podrijetlo prisilno okretanje magnetskih momenata preko bedema anizotropije. Stoner i Wohlfarth [Stoner i Wohlfarth 48] izračunali su petlje magnetske histereze uzimajući u obzir da svaki od tih magnetskih momenata ima određen smjer u osnovnom stanju zadan primijenjenim magnetskim poljem. Promjenom polja mijenja se i smjer magnetskih momenata, a time i ukupna magnetizacija sustava. Pri tome bedem uzrokuje ireverzibilnost, odnosno histerezu. Superparamagnetizam je od značaja i u geološkom smislu, jer u stijenama postoje nanočestice magnetskog materijala. Njihova spora magnetska relaksacija zanimljiv je aspekt magnetizma [Néel 55].

2.6 Molekulski nanomagneti

2.6.1 Molekulski magnetizam

Pristup odozgo-nadolje usitnjavanja materijala radi dobivanja nanostrukture supramolekulska kemija preokreće u pristup odozdo-nagore. Tako se sklapanjem tvari polazeći od atoma dobivaju željene složene molekule, kristali i nanostrukture. Najrašireniji postupak je kemijska sinteza u kojoj se koriste sitnije gradivne jedinice (skupine atoma) da bi se dobilo kompleksne molekule i kristale, pa čak i supramolekulske strukture nanometarskih dimenzija [Jurić i sur. 07b]. Sintezom se dobiju raznolike strukture, a za raspravu je koliko su one rezultat razrađene strategije, a koliko sretnog nepredvidivog ishoda reakcije [Gatteschi i sur. 06].

I sam magnetizam izoliranih paramagnetskih iona u kompleksnoj molekuli vrlo je raznovrsna pojava [Jurić i sur. 08]. Popunjavanje spinskih stanja, a time i magnetizacija, ovisi o spinu (multiplicitetu), simetriji oko iona, koordinaciji, preklapanju orbitala s orbitalama susjednih atoma, vezanju spinske i orbitalne kutne količine gibanja. Moguće je unutar jedne molekule ugraditi više magnetskih iona među kojima se javlja dodatno međudjelovanje. Primjerice, oksalatna skupina prenosi feromagnetsko međudjelovanje među kromovim i bakrovim ionima u kompleksnoj molekuli [Jurić i sur. 06], tako da se umjesto magnetskih svojstava izoliranih atoma [Novosel i sur. 08] javljaju i posljedice feromagnetskog vezanja. Moguće je i prenošenje međudjelovanja izmjene preko "rubova" molekula pomoću određenih skupina povezujući tako magnetske ione susjednih molekula. To međudjelovanje može biti slabije,

primjerice preko slaganja bipiridinskih skupina [Jurić i sur. 07a], ali i jače [Zhong i sur. 90]. Jače vezanje može dovesti i do dugodosežnog uređenja s kritičnom temperaturom i desetke kelvina. Čitavo bogatstvo molekulskih struktura i magnetskih svojstava prikazano je i razrađeno u knjizi [Kahn 93].

Pod molekulskim magnetima smatraju se trodimenzionalno magnetski uređene strukture koje se sastoje od uglavnom velikih molekula u kojima uređenje nije uzrokovanom neposrednom izmjenom među magnetskim ionima, već preko nekih drugih atoma molekule. To se odnosi i na unutarmolekulsko međudjelovanje i na međumolekulsko međudjelovanje, no mnogi mehanizmi još nisu do kraja rasvijetljeni [Kahn 93]. Prvi takav feromagnet imao je Curievu temperaturu od 4.8K.¹³ Magnetsko uređenje može se pojaviti čak i u tvari čije molekule nemaju magnetske ione.¹⁴

Zgodan pregled novijih istraživanja molekulskih magneta s većim težištem na kvantne pojave nalazi se u zborniku [Linert i Verdaguer 03], a područje molekulskog magnetizma vrví neriješenim pitanjima [Miller 01].

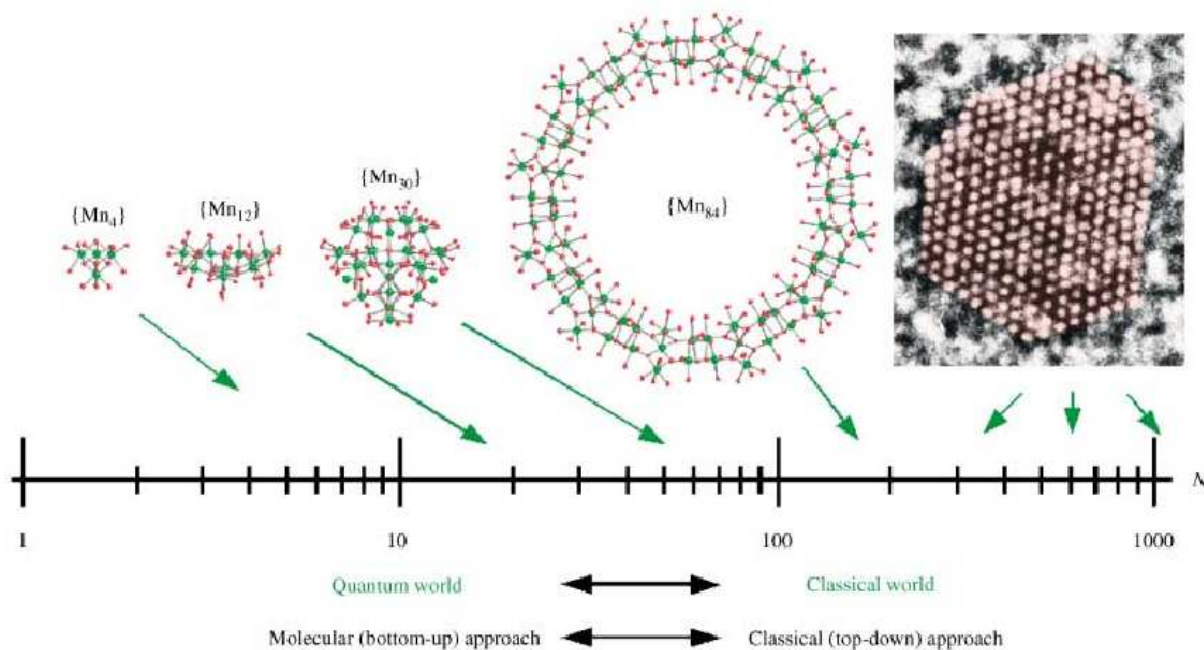
2.6.2 Jednomolekulski magneti

Primjer sretnog ishoda u otkrivanju novih struktura je i Mn₁₂-acetat [Lis 80], jedan od najpoznatijih jednomolekulskih magneta [Gatteschi i sur. 06] i njihov prototip [Mertes i sur. 03], nepredvidivi produkt reakcije Mn²⁺ s MnO₄⁻ u prisustvu acetatne kiseline. Daljnja tri desetljeća sinteze još nisu rezultirala spojem jednomolekulskog magneta višeg bedema anizotropije, nego što je ovaj kod Mn₁₂-acetata od oko 60K. Spin molekule u osnovnom stanju je 10. On nastaje magnetskim uređenjem unutar molekule, te otuda naziv magnet, a jednomolekulski je stoga što je međudjelovanje magnetskih dijelova susjednih molekula zanemarivo. Još k tome pri niskim temperaturama (ispod 4K) superparamagnetski moment ostaje ukočen s jedne strane bedema pa se može reći da molekula ostaje magnetizirana kao komad magneta. Zbog veličine molekule Mn₁₂-acetata čiji je veći promjer oko 1.55nm te manji oko 1nm, često ju se naziva (jedno)molekulskim nanomagnetom, po analogiji s magnetskom nanočesticom.

Ukočivanje je posljedica bedema anizotropije koji je zapravo specifičan skup svojstvenih stanja molekulskog spina 10 pod utjecajem cijepanja energije u nultom polju (slika 3.1 na

¹³ Radi se o [Fe(Me₅C₅)₂][TCNE]·MeCN, vidjeti [Kahn 93].

¹⁴ Prvi poznati primjer bio je galvinoxyl s temperaturom prijelaza od 85K, iznad koje je feromagnetski, a ispod nje je antiiferomagnetski, vidjeti [Kahn 93].



Slika 2.3: Položaj nekih manganovih jednomolekulskih magneta na skali broja magnetskih atoma i usporedba s nanočesticom (desno) [Tasiopoulos i sur. 04].

stranici 23). Ono je pak uzrokovano spinsko-orbitalnim međudjelovanjem, i to ne samo pojedinačnih manganovih iona, već i delokalizacijom cjelokupne strukture molekule. Magnetska anizotropija je rezultat tenzorske kombinacije doprinosa pojedinačnih iona i međudjelovanja ionskih parova. Stoga za dobiti jednomolekulski magnet nije dovoljno spojiti polinuklearnu kompleksnu molekulu velikoga spina, već i na poželjan način namjestiti osi anizotropija magnetskih atoma. Osim toga, metalni atomi moraju biti koordinirani tako da ne mogu stvarati čak ni vodikovu vezu među molekulama radi izbjegavanja dugodosežnog uređenja.

Kristalno polje također sudjeluje u ukupnoj anizotropiji, ali je teško razlučiti koliki je čiji doprinos. Započela su i istraživanja slaganja molekula kemijskim putem na površinu i čini se da one bez kristala gube svoja svojstva jednomolekulskog magneta [Sessoli 05], iako se smatralo da je anizotropija pretežito molekulsko svojstvo [Sessoli i Gatteschi 03]. Drugo istraživanje pokazuje da tanki slojevi jednomolekulskog magneta dobiveni kemijskim putem zadržavaju karakteristična magnetska svojstva, ali u malo oslabljenom obliku [Clemente-León i sur. 99]. Laserskom depozicijom nanešen na površinu Mn_{12} -acetat također ostaje jednomolekulski magnet s oslabljenom anizotropijom [Means i sur. 04], uz još neke promjene izazvane neredom. Litografijom pomoću elektronskog snopa oblikovan na nanometarskoj skali Mn_{12} -acetat ne pokazuje promjenu ključnih svojstava [Kim i sur. 07], no tu

se već ostvario i prijelaz prema kristalnom stanju.

Uz Mn_{12} -acetat jednako je tako zanimljiv i jednomolekulski magnet Fe_8 [Gatteschi i sur. 94, Sessoli i Gatteschi 03]. Zatim je tu klasa spojeva nazvanih Keplerati zbog svoje utemeljenosti na geometrijskim oblicima, od kojih su najpoznatiji molibdenski i vanadijevi [Müller i Roy 03]. Oni spadaju u veliku skupinu policijanometalata i polioksometalata. Inače, manganove molekule su pravi mamac za sinteze i istraživanje magnetizma, tako da se je došlo do Mn_{84} kompleksa [Tasiopoulos i sur. 04] prikazanog na slici 2.3 zajedno s još nekim spojevima. Ta je molekula nešto sitnija od najmanjih istraživanih nanočestica. Spin joj je manji nego kod Mn_{12} -acetata. Molekula najvećeg spina ($S = 25$) je Mn_{25} , no nijedna od mnogih (~ 200) sintetiziranih nema viši bedem nego Mn_{12} -acetat [Wernsdorfer 05].

Uz skraćene nazive uvijek treba imati na umu da i sve ono što okružuje atome s magnetskim momentom također ima utjecaj na magnetska svojstva cjeline. Tako je primjerice sintetizirano tridesetak spojeva slične unutarnje strukture kao Mn_{12} -acetat, samo s drugačijim ligandima. Popis u knjizi [Gatteschi i sur. 06] sadrži uglavnom spojeve s raznim karboksilnim skupinama te manji broj sulfitnih ili fosfitnih vrsta skupina kao ligandima te sličnim kristalizacijskim molekulama. Njihova magnetska svojstva nisu detaljnije istraživana, samo se pokazalo da su donekle slična Mn_{12} -acetatu.

Na kraju, spomenimo još novije istraživanje, za koje možemo reći da se doslovce bavi jednomolekulskim magnetom, u smislu jedne jedine molekule. Molekule porfirina poprilično planarne strukture u koje je ugrađen po atom željeza smještaju se na sloj Ni ili Co te se zbog međudjelovanja porfirina s površinom otvara niz mogućnosti za spinski ovisnu molekulsku elektroniku, nelinearnu optiku, pohranu informacija [Wende 07]. Postavljanje molekula Mn_{12} -acetata na površinu zlata i njihovo detektiranje pomoću skenirajućeg tunelirajućeg mikroskopa također je otvorilo mogućnost pohrane informacije u pojedinačne molekule [Cornia i sur. 03].

Poglavlje 3

Magnetska relaksacija nanomagneta

Nakon promjene magnetskog polja koje zadaje novo ravnotežno stanje svih magnetskih momenata, sustavu se mijenja magnetizacija. Magnetske pojave u nanomagnetima, uključujući razdvajanje $M(T)$ krivulja mjerenih nakon hlađenja bez polja i hlađenja u polju te magnetske histereze, objašnjene su sporom relaksacijom magnetizacije kao rezultatom sporih fluktuacija superparamagnetskih momenata preko bedema anizotropije [Bean i Livingston 59]. Spora relaksacija znači da se ukupna promjena magnetizacije ne dogodi unutar vremena između mjerenja dviju točaka pa se promjena može izmjeriti dok vrijeme teče.

U skupu velikog broja nezavisnih identičnih jedinki s magnetskim momentom promjena magnetizacije proporcionalna je broju jedinki koje su još preostale za relaksaciju prema ravnotežnom stanju. Stoga je rješenje takve dinamike vremenski eksponencijalno približavanje ravnoteži

$$M(t) = M_{eq} + \delta M_0 e^{-t/\tau}, \quad (3.1)$$

gdje je M_{eq} ravnotežno stanje magnetizacije, a δM_0 početna “udaljenost” magnetizacije od ravnotežne vrijednosti. M_{eq} je nula u slučaju iščezavajućeg polja za (super)paramagnetski uzorak.

Mjerenjem relaksacije magnetizacije kao makroskopske veličine saznaju se detalji o mikroskopskoj strukturi koristeći odgovarajuće modele. Pored očekivane klasične relaksacije toplinskom aktivacijom magnetskih momenata preko bedema anizotropije javlja se i druga mogućnost: proći kroz bedem procesom tuneliranja. Ta kvantna pojava uočava se i na nanomagnetima koji su na granici između mikroskopske/atomske i makroskopske razine. Stoga su oni izazovni sustavi za proučavanje makroskopskog kvantnog tuneliranja [Takagi 02].

3.1 Klasična relaksacija magnetizacije

Relaksacijsko vrijeme τ ovisi o temperaturi T , a eksperimenti su često dobro opisani ovisnošću

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}. \quad (3.2)$$

To slijedi i iz jednadžbe 2.17, što govori da se relaksacija odvija aktivacijom preko bedema U uzrokovanom toplinskim fluktuacijama [Chudnovsky i Tejada 98, Gatteschi i sur. 06]. Unutar tog okvira može se razumjeti i eksponencijalna relaksacija s vremenom, tj. jednadžba 3.1.

To nije baš jednostavan teorijski problem, ako će se rješavanju pristupiti strogo. Zgodno ga je skicirati za jednomolekulski magnet [Gatteschi i sur. 06], a potom lako preslikati na nanočestice koje su bliže makroskopskoj granici nego što su molekule.

Spinski hamiltonijan u slučaju anizotropije opisane tenzorom $\mathbf{D}$, koji se može zamisliti i kao utjecaj kristalnog polja i kao anizotropiju u molekuli, glasi

$$\mathbf{H}_D = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}. \quad (3.3)$$

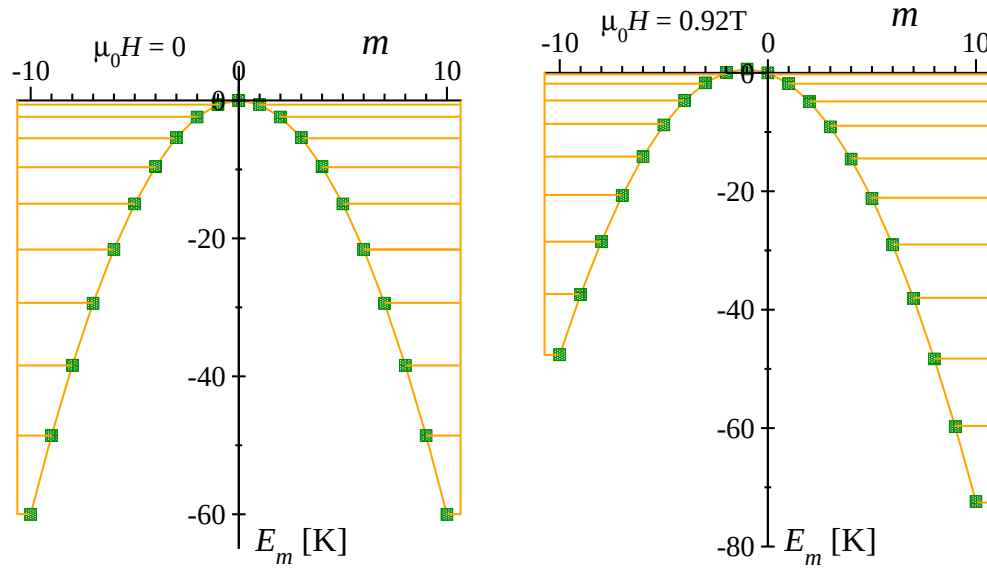
Tomu treba dodati Zeemanov član s poljem $\vec{B}$ koje djeluje na spin molekule

$$\mathbf{H}_B = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{B}, \quad (3.4)$$

gdje je $\mathbf{g}$ tenzor g -faktora. U slučaju osne simetrije kristalnog polja (i izotropnog g -faktora) ukupni spinski hamiltonijan u najgrubljoj aproksimaciji glasi

$$\mathbf{H} = -|D|\mathbf{S}_z^2 + g\mu_B B_z \mathbf{S}_z, \quad (3.5)$$

gdje je B_z magnetsko polje primijenjeno u smjeru osi anizotropije z , $\mathbf{S}_z$ je operator projekcije spina u istome smjeru, a uočeno je da je kod Mn_{12} -acetata energija anizotropije D (općenitije rečeno cijepanje u nultom polju) negativna. Transverzalnih komponenata spina nema jer je Mn_{12} -acetat izrazito jednoosno anizotropan [Gatteschi i sur. 06]. Isti je takav i izraz za energije E_m stanja spinskih projekcija m koja su svojstvena operatoru $\mathbf{S}_z$. One su prikazane na slici 3.1 (lijevo) gdje se vidi oblik potencijalnoga bedema koji razdvaja stanja s $m < 0$ u lijevoj potencijalnoj jami od stanja s $m > 0$ u desnoj potencijalnoj jami. Pri dovoljno visokoj temperaturi, kad su frekvencije prelaska preko bedema takve da se ravnotežna naseljenost stanja uspostavlja brže nego obavljam o mjerenje, magnetizaciju sustava možemo izračunati



Slika 3.1: Energije svojstvenih stanja spina 10 u slučaju anizotropije bez primijenjenog polja (lijevo) i s primijenjenim poljem (desno) za jednomolekulski magnet Mn_{12} -acetat.

preko izraza za srednju vrijednost koji je u skladu i s Van Vleckovom jednadžbom 2.10

$$M(T, H) = Ng\mu_B \frac{\sum_{m=-10}^{10} m e^{-E_m/kT}}{\sum_{m=-10}^{10} e^{-E_m/kT}}. \quad (3.6)$$

Analiza pokazuje izvrsno slaganje ovako izračunate magnetizacije i one izmjerene na monokristalu Mn_{12} -acetata [Žilić 02], a osim toga prilagodba funkcije $M(T, H = konst.)$ na mjerenja za temperature od 5-30K daje i parametar $D = -0.56K$ koji je u skladu s dotadašnjim rezultatima (primjerice [Sessoli i sur. 93]).

Za niske temperature ravnoteža se ne uspostavlja tako brzo. Vjerojatnost prelaska iz najnižeg stanja s jedne strane bedema na njegovu drugu stranu proporcionalna je vjerojatnosti zauzeća stanja na vrhu, pa se lako pokaže ^{1, 2}

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{\frac{-|D|S^2}{kT}}. \quad (3.7)$$

U slučaju primijenjenog magnetskog polja B_z za nepovoljnu projekciju spina visina bedema (vidjeti sliku 3.1 desno) umjesto $|D|S^2$ postaje

$$U = |D| \left(S - \frac{g\mu_B |B_z|}{2|D|} \right)^2. \quad (3.8)$$

Tretiranjem prijelaza među spinskim stanjima kao Markovljeve procese dobije se vremenski ovisno rješenje za magnetizaciju koja je superpozicija eksponencijalnih funkcija. To je u

¹ Puni izvod i rezultat su nešto složeniji i prikazani u [Gatteschi i sur. 06].

² Kod Mn_{12} -acetata $S = 10$ ne treba pomiješati sa spinskim operatorima $\mathbf{S}$ i S_z , kao ni s projekcijom m .

skladu s eksperimentalno uočenom jedno-eksponencijalnom promjenom ako se shvati da je jedno karakteristično vrijeme relaksacije mnogo dulje od svih ostalih. Kod Mn_{12} -acetata zbog energijskog spektra kakav jest vrijeme relaksacije iz najnižeg stanja s jedne strane na drugu stranu bedema pri niskim temperaturama je mnogo dulje od svih ostalih vremena koja odgovaraju prijelazima unutar iste strane bedema ili prijelazima preko bedema iz viših stanja. Što je viša temperatura, to je odstupanje ovog rješenja od Arrheniusova zakona veće, jer se najdulje vrijeme relaksacije počinje približavati još nekim vremenima relaksacije.

Za određivanje prefaktora τ_0 potrebno je povezati spinske prijelaze s izvorom energije, a to je međudjelovanje spina s fononima. Ono se može zapisati pomoću lokalnog istezanja i lokalnog okretanja u spinskoj rešetki. Pomoću Fermijeva zlatnog pravila dobije se vjerojatnost prijelaza

$$\gamma_m^{m'} = \frac{v}{4\pi^2\hbar} \sum_{\rho} \int \frac{d^3q}{e^{\frac{\hbar\omega_{q,\rho}}{kT}} - 1} |\langle m' | U_{q,\rho}(\mathbf{S}) | m \rangle|^2 \delta(E_{m'} - E_m + \hbar\omega_{q,\rho}), \quad (3.9)$$

gdje je v volumen jedinične ćelije, q vektor recipročne rešetke, ρ fononski mod, a

$$U_{q,\rho} = i\sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_{q,\rho}}} \sum_{\alpha\xi\zeta} q_{\alpha} \Lambda_{\alpha\rho\xi\zeta} S_{\xi} S_{\zeta}, \quad (3.10)$$

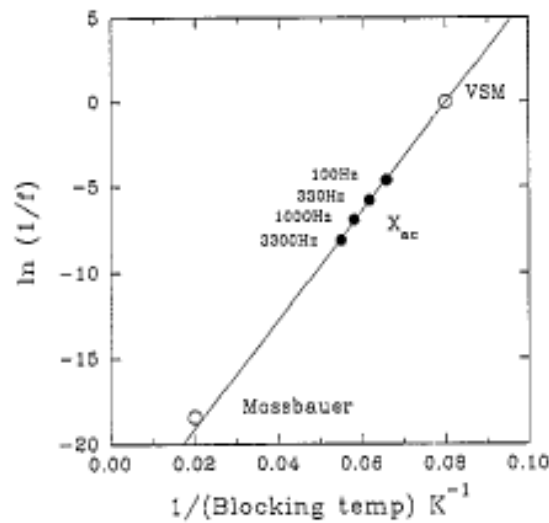
gdje je M masa jedinične ćelije, a Λ koeficijenti u lineariziranom međudjelovanju spina i fonona. Gruba procjena nakon dugotrajnog računa i uz nepoznavanje mnogih veličina provedena u [Gatteschi i sur. 06] daje za Mn_{12} -acetat

$$\tau \approx (10^{-7}\text{s}) \cdot e^{\frac{60K}{T}}. \quad (3.11)$$

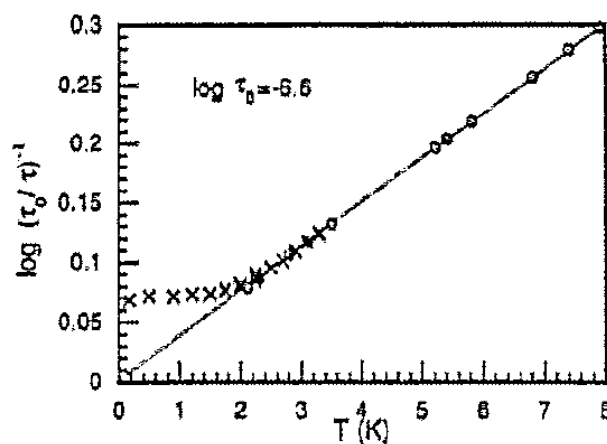
Ako se uzme da je temperatura ukočivanja ona temperatura pri kojoj je vrijeme relaksacije jednako trajanju jednog mjerenja, to jest recipročnoj frekvenciji kojom uređaj registrira podatke, dobije se ovisnost prikazana na slici 3.2. Ona potvrđuje da kod feritina kao pravog modelskog superparamagneta Arrheniusov zakon jest također primjenjiv [Kilcoyne i Cywinski 95].

Provedeno razmatranje se može lako proširiti i na nanočestice, s razlikom da one imaju mnogo veći magnetski moment, pa je mnogo veći i broj stanja, zatim je veća anizotropija (vidjeti sliku 2.1), a u skupu nanočestica uvijek postoji i raspodjela po veličini i obliku. No, Arrheniusov zakon koristi se uspješno u objašnjenju magnetskog ponašanja i takvih sustava.

Pored odstupanja od Arrheniusova zakona pri višim temperaturama zbog pojavljivanja više komponenata eksponencijalnih funkcija, pri niskim temperaturama također dolazi do odstupanja od njega, kako se vidi na slici 3.3.



Slika 3.2: Odnos frekvencije mjerenja i temperature ukočivanja kod feritinskog superparamagneta [Kilcoyne i Cywinski 95].



Slika 3.3: Ovisnost brzine relaksacije magnetizacije jednomolekulskog magneta Fe_8 o temperaturi [Paulsen i sur. 95].

3.2 Kvantno tuneliranje magnetizacije

Zaravnanje na ovisnosti brzine relaksacije o temperaturi pri niskim temperaturama (slika 3.3) znači da mehanizam relaksacije odstupa od Arrheniusova zakona iskazanog jednadžbom 2.17. τ poprima konstantnu vrijednost ispod određene temperature. To znači da se brzina relaksacije više ne smanjuje sniženjem temperature, što ukazuje na mehanizam relaksacije neovisan o temperaturi, a to je kvantno tuneliranje spina.

Pri predviđanju kvantnog tuneliranja magnetizacije kod nanočestica pokazano je da je brzina tuneliranja tolika da ono postaje eksperimentalno uočljivo [Chudnovsky i Gunther 88]. Tako magnetski procesi otvaraju nove mogućnosti u proučavanju makroskopskog kvantnog

tuneliranja općenito [Caldeira i Leggett 81] te je ono uvršteno u redovitu dinamiku sustava s dva stanja [Leggett i sur. 87]. Makroskopsko kvantno tuneliranje s mnogih aspekata razrađeno je u udžbeniku [Takagi 02]. Ako je magnetski moment m nanočestice mnogo veći od Bohrova magnetona, može ga se smatrati makroskopskim. Naime, tada mu se komponente mogu istovremeno odrediti budući da međusobno gotovo komutiraju jer vrijedi

$$m_i m_j - m_j m_i = 2i\mu_B \epsilon_{ijk} m_k \ll m_{i,j,k}^2, \quad (3.12)$$

gdje je ϵ_{ijk} jedinični antisimetrični tenzor. Stoga su nanočestice prikladni kandidati za makroskopsko kvantno tuneliranje. Također, one su lijepo mjesto za uvođenje novog koncepta, magnetskih instantona. Oni se dobiju zamjenom vremena imaginarnim vremenom it , pa tada promatranje prolazaka kroz bedem prelazi u promatranje gibanja unutar naopačke izvrnute potencijalne jame. Magnetski instantoni tako postaju rješenja za prijelaze ispod bedema te opisuju kvantno tuneliranje magnetizacije u jednodomenskim česticama dajući i učestalost pokušaja i vjerojatnost tuneliranja [Chudnovsky i Tejada 98].

Nadalje, zbog očuvanja ukupne kutne količine gibanja nanočestice pri tuneliranju iz stanja magnetizacije M u $-M$ mora se njen mehanički dio promijeniti za $2\gamma^{-1}M$, gdje je γ giromagnetski omjer. To odgovara promjeni energije od barem nekoliko kelvina, pa bi po tome tuneliranje bilo nemoguće. Najjednostavniji izlaz iz problema je ugrađivanje čestice u matricu koja će odnijeti mehaničku kutnu količinu gibanja, a da bi ona to efikasno uradila, trebala bi biti barem 100 puta veća nego čestica.

Chudnovsky i Gunther su pokazali da za trajektoriju koja minimizira djelovanje slijedi brzina tuneliranja [Chudnovsky i Gunther 88]

$$\Gamma \simeq \omega_H a_H e^{-\frac{8}{3}S\sqrt{K_{\parallel}/K_{\perp}}(1-H/H_b)^{3/2}}, \quad (3.13)$$

gdje je H_b polje koje uništava bedem, a_H bezdimenzionalna oscilatorna veličina, $\omega_H = 2\gamma M^{-1}\sqrt{(1-H/H_b)K_{\parallel}K_{\perp}}$. $K_{\parallel}$ je gustoća anizotropije za povoljan smjer magnetizacije, a $K_{\perp}$ za nepovoljan promatrane feromagnetske čestice. Stoga se primjenom polja može postići značajna brzina tuneliranja i za česticu spina S preko 10^5 . Razni modeli za različite slučajeve anizotropije i primijenjenog polja daju rezultate iz kojih se može procijeniti brzinu tuneliranja te se vidi da ona može biti značajna [Chudnovsky i Tejada 98].

Jednaki postupak za antiiferomagnetsku česticu daje [Barbara i Chudnovsky 90]

$$\Gamma \simeq |\cos s\pi| \omega_0 e^{-\frac{2V}{\hbar\gamma}\sqrt{2\chi_{\perp}K_{\parallel}+M^2\frac{K_{\parallel}}{K_{\perp}}}}. \quad (3.14)$$

Ovo je za necjelobrojne nekompenzirane spinove s jednako nuli, kao i u slučaju kad nema anizotropije u nepovoljnome smjeru ($K_{\perp} = 0$). Taj izraz za veliku nekompenziranost magnetizacije ($M \gg \sqrt{\chi_{\perp} K_{\perp}}$) liči na izraz 3.13.

I dok su uočavanju tuneliranja magnetizacije u nanočestičnim sustavima postojale velike prepreke zbog raspodjele po visinama bedema i drugih problema, novu nadu donijelo je uočavanje rezonantnog kvantnog tuneliranja u Mn_{12} -acetatu pri niskim temperaturama [Novak i Sessoli 94, Friedman i sur. 96, Hernandez i sur. 97]. Među stanjima s preklapajućim delokaliziranim valnim funkcijama moguć je prelazak, što u našem slučaju znači prelazak s jedne strane bedema na drugu stranu i nazad, i to neovisno o tome ima li toplinske energije. Miješanje valnih funkcija je najjače u slučaju degeneriranih stanja.

Izolirani spin, iako kao takav ne postoji, prikladan je za uvođenje problematike tuneliranja. Za Mn_{12} -acetat on je opisan hamiltonijanom 3.5. Stanja s $m > 0$ i $m' < 0$ su degenerirana pri magnetskom polju $B_{mm'}$ danim s

$$g\mu_B B_{mm'} = |D|(m + m'). \quad (3.15)$$

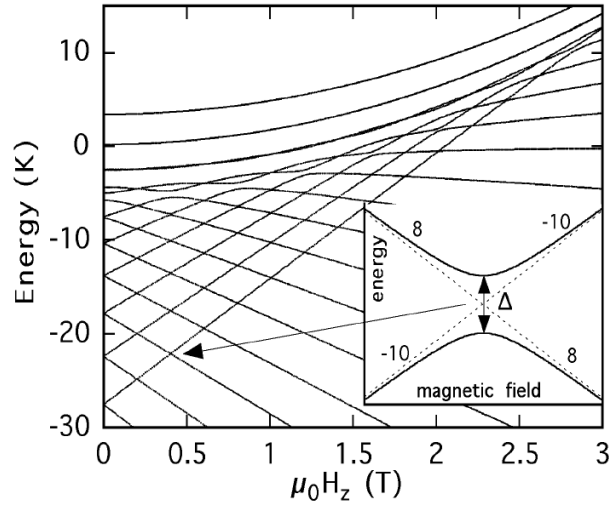
Vidimo (slika 3.1) da se među svim stanjima s lijeve i desne strane bedema degeneracija dogodi pri istom polju (jer je $m - 1 + m' + 1 = m + m'$). $m + m'$ naziva se rednim brojem rezonancije N . Tuneliranje spina bilo je uočeno preko skokova na petlji histereze koji su se javljali pri poljima $B = N \cdot \frac{D}{g\mu_B}$ [Friedman i sur. 96]. Takav oblik ovisnosti omogućuje precizno određivanje energije anizotropije D iz tih skokova. No, po ovako postavljenom hamiltonijanu kao u izrazu 3.5 tuneliranja ne bi ni bilo, jer svako stanje $|m\rangle$ je svojstveno zbog njegove dijagonalnosti. Potrebno je u opis dodati nedijagonalan član. Najjednostavnije je ubaciti transversalno magnetsko polje B_x okomito na os anizotropije. Time se ukida degeneracija te uspostavlja procjep tuneliranja $\hbar\omega_T$ za koji račun smetnje [Hartmann-Boutron 95] daje

$$\hbar\omega_T = \frac{4|D|S^2}{(2S)!} \left(\frac{g\mu_B B_x}{2|D|} \right)^{2S}. \quad (3.16)$$

U slučaju kad se uzme nedijagonalni član najnižeg reda dopušten simetrijom tetragonske anizotropije $C(\mathbf{S}_+^4 + \mathbf{S}_-^4)$, procjep tuneliranja je [Hartmann-Boutron 95]

$$\hbar\omega_T = \frac{4|D|S^2(2S)!}{[(S/2)!]^2} \left(\frac{C}{16|D|} \right)^{S/2}. \quad (3.17)$$

Frekvencija ω_T odgovara frekvenciji osciliranja stanja između lijeve i desne strane bedema i može biti toliko visoka da je uočljiva neposrednim mjerenjem (kod [Bellessa i sur. 99] pri



Slika 3.4: Energije spinskih stanja Fe_8 u ovisnosti o polju. U umetku se vidi značenje procjepa tuneliranja i zaobilaska presijecanja [Wernsdorfer 00a].

680MHz).

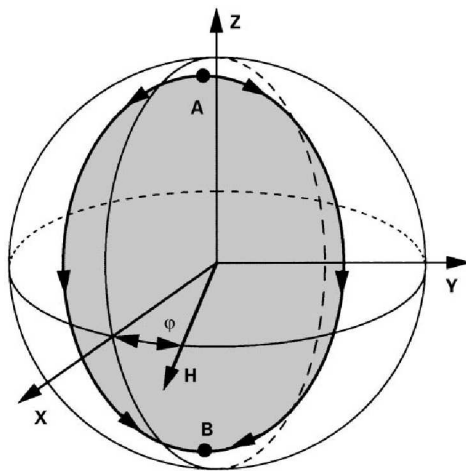
Frekvenciju tuneliranja teško je mjeriti kao takvu. Njeno određivanje zgodnije je provesti pomoću Landau-Zener-Stückelberg pristupa temeljenog na prijelazima među dvama stanjima [Landau 32, Zener 32, Stückelberg 32] pri adijabatskoj promjeni nekog uvjeta ili parametra [Neumann i Wigner 29]. Promjenom magnetskog polja mijenjaju se energije spinskih stanja te dolazi do njihova presijecanja. Pri polju presijecanja pod utjecajem međudjelovanja koje miješa stanja nastaje procjep tuneliranja. Za sporu promjenu polja događa se prijelaz među stanjima mehanizmom zaobiđenog presijecanja (engl. avoided crossing). Za Fe_8 to je ilustrirano na slici 3.4.

Vjerojatnost prijelaza iz stanja $m > 0$ u stanje $m' < 0$ pri sporoj promjeni polja brzinom dB_z/dt preko vrijednosti gdje je $E_m = E_{m'}$ ovisi o procjepu $\Delta_{mm'}$ (koji odgovara $\hbar\omega_T$) na način [Leuenberger i Loss 00b, Wernsdorfer i sur. 00b]

$$P_{mm'} = 1 - e^{-\frac{\pi \Delta_{mm'}^2}{2\hbar g \mu_B |m-m'| dB_z/dt}}. \quad (3.18)$$

Tom metodom određena ovisnost procjepa tuneliranja kod Fe_8 o primijenjenom transversalnom polju pokazuje oscilatorno ponašanje [Wernsdorfer i sur. 00b]. Ono se može objasniti novim kvantnomehaničkim učinkom: interferencijom kvantnih faza dviju spinskih “putanja” [Wernsdorfer i sur. 99]. Topološkog je podrijetla i temelji se na potisnuću destruktivnom interferencijom među dvjema putanjama tuneliranja [Loss i sur. 92], ilustrirano na slici 3.5. Sama pojava je i općenitija, a pokazano je da osim fazne razlike dinamičkog podrijetla nastaje i

fazna razlika zbog geometrijskih razloga [Berry 84]³, slično kao kod Bohm-Aharonova učinka. Oscilatorno ponašanje procjepa tuneliranja u ovisnosti o B_x uočeno je i kod Mn_{12} -acetata [Wernsdorfer i sur. 02b], čime je određena i energija transversalne anizotropije $E = 0.06\text{K}$.



Slika 3.5: Sferna ploha spinskog stanja po kojoj se iz A u B može doći dvjema putanjama, a razlika faza među njima ovisi o vektoru magnetskog polja [Wernsdorfer i sur. 99].

3.3 Klasična i kvantna magnetska relaksacija

Relaksacija magnetizacije zapravo je složenija nego što govore poglavlja 3.1 i 3.2 jer imamo kombinaciju klasičnih i kvantnih procesa, odnosno toplinske aktivacije i kvantnog tuneliranja.

Ako se vrijeme klasične relaksacije Mn_{12} -acetata računa po formuli 2.17 uzimajući provjerene parametre $D/k = 0.61\text{K}$ i $\tau_0 = 2.1 \cdot 10^{-7}\text{s}$ [Barbara i sur. 99], dobije se vrijednosti u tablici 3.1. S druge strane, za frekvenciju tuneliranja uz $B_z = 0$ i $B_x = 0.01\text{T}$ dobije se prema formuli 3.16 [Garanin i Chudnovsky 97] vrijednosti u tablici 3.2.

Vrijeme relaksacije za toplinsku aktivaciju značajno ovisi o temperaturi i polju, a za tuneliranje vrlo jako o polju i još više o stanjima. Tako se u natjecanju tih dvaju načina relaksacija ovisno o polju i temperaturi može ostvariti brzina tuneliranja među nekim stanjima mnogo veća od brzine toplinskih prijelaza ili brzina tuneliranja usporediva s brzinom toplinske relaksacije [Barbara i sur. 99, Sessoli i Gatteschi 03]. U slučaju kad je brzina tuneliranja mnogo manja od brzine toplinske aktivacije, spin se toplinski pobuđuje prema višim stanjima i zato nema tuneliranja među osnovnim stanjima. Ako je među nekim višim stanjima brzina tuneliranja usporediva s toplinskom aktivacijom, događa se tuneliranje među tim stanjima.

³ Faze geometrijskog podrijetla na različitim putanjama poznate su kao Berryeve faze.

Tablica 3.1: Vrijeme τ klasične relaksacije magnetizacije Mn_{12} -acetata pri različitim temperaturama T u polju $B_z = 0$.

$T[K]$	10	5	4	3.5	3	2	1
τ	$93\mu s$	42ms	0.88s	7.8s	140s	43dana	$2 \cdot 10^{12}$ god.

Tablica 3.2: Frekvencija tuneliranja ω_T među različitim stanjima projekcije spina $m > 0$ i $m' < 0$ uz $B_z = 0$ i $B_x = 0.01 T$.

$m = -m'$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\omega_T [Hz]$	$3 \cdot 10^8$	10^5	3	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-17}$	10^{-23}	$2 \cdot 10^{-30}$	10^{-37}	$2 \cdot 10^{-45}$

To se naziva toplinski potpomognuto tuneliranje (engl. thermally assisted tunnelling), jer su spinovi toplinski pobuđeni na viša stanja među kojima se javlja tuneliranja. Pri višim stanjima od ovih brzina tuneliranja je veća od brzine aktivacije, pa su stanja sa suprotnih strana bedema “kratko spojena”. Tada se toplinska relaksacija odvija kao da je bedem efektivno snižen tuneliranjem. Taj se proces u literaturi naziva toplinski aktiviranim tuneliranjem (engl. thermally activated tunnelling), a ilustrativno ga je nazvati i tuneliranjem potpomognuta aktivacija.

Vremenska relaksacija u slučaju toplinski potpomognutog tuneliranja odstupa od eksponencijalne [Ohm i sur. 98]. Ovakva složena ponašanja još uvijek se mogu obuhvatiti računima [Hartmann-Boutron i sur. 96]. Vrlo detaljan račun koji uzima u obzir i tuneliranje među stanjima i toplinske prijelaze reproducirao je prilično vjerno dotad izmjerene ovisnosti relaksacijskih vremena o polju te je dao i jakosti spin-fonon vezanja [Leuenberger i Loss 00a].

Izračunati parametri nisu bili dovoljni za objasniti tuneliranje [Garanin i Chudnovsky 97]. Primjerice, transverzalno polje B_x bi trebalo biti reda veličine 1T. Osim toga, nedijagonalni član $C(\mathbf{S}_+^4 + \mathbf{S}_-^4)$ dodan spinskom hamiltonijanu 3.5 ne može izazvati prijelaze među stanjima parnog m s jedne strane i neparnog m' s druge strane bedema. Mnoge su rasprave o tome koje nedijagonalne članove se smije ili ne smije uključiti u hamiltonijan, te koji su potrebni ili ne za objašnjenje tuneliranja. Također, izmjerene širine rezonancija su prevelike s obzirom na širine energijskih razina, čak i u slučaju kad se uračuna hiperfino međudjelovanje.

Izlaz iz tih problema traži se u dislokacijama kristala [Chudnovsky i Garanin 01]. One narušavaju periodičnost i zakreću lokalne osi anizotropije molekula, čime se mijenjaju longitudinalna polja uzduž osi anizotropije molekule i proizvode transverzalne komponente. Relativna

koncentracija od 10^{-6} središta dislokacija proizvodi dovoljno širenje rezonancija te frekvenciju tuneliranja koja može objasniti pojavu [Garanin i Chudnovsky 02a]. Time se inače rješava i problem nevelike osjetljivosti tuneliranja na nagnutost kristala s obzirom na polje, jer ionako su već mnoge molekule nagnute zbog dislokacija. Odstupanje od eksponencijalne vremenske relaksacije magnetizacije u kelvinskom i subkelvinskom području također se može objasniti dislokacijama jer one uvode raspodjelu po vremenima relaksacija koje se superponiraju. Jednoosna anizotropija u kombinaciji s dislokacijama dovoljna je za objasniti i druge rezultate, kao što je širina linija u elektronskoj paramagnetskoj rezonanciji [Garanin i Chudnovsky 02b]. Kvantitativno je vrlo teško istraživati vezu dislokacija i relaksacija, no pokazano je da namjerno izazivanje dodatnih dislokacija uzastopnim naglim grijanjem i hlađenjem povećava brzinu relaksacija u režimu tuneliranja [Torres i sur. 04]. Međutim, i ta tematika je nedorečena [Gatteschi i sur. 06].

Kvantno-mehanički računi nisu previše obrađivali Mn_{12} -acetat. Ipak, teorijom funkcionala gustoće pokazano je da vibracijski pobuđena izobličenja molekule preko spin-orbit-vibron vezanja doprinose anizotropiji četvrtog reda, a time i tuneliranju spina [Pederson i sur. 02]. To pokazuje da pored statičnih izobličenja tuneliranju također doprinose i dinamična.

Ako se vratimo na nanočestice, odmah se suočavamo s grubljim problemom: raspodjelom čestica barem po volumenu. Budući da visina bedema ovisi o volumenu, a relaksacijsko vrijeme o visini bedema, i to eksponencijalno, time se javlja superpozicija relaksacija u vrlo širokom rasponu karakterističnih vremena. Tako postaje teško pratiti kvantne učinke jer svi procesi i svojstva jako ovise o volumenu, ali i o obliku i smjeru osi anizotropije svake čestice.

Na makroskopskom skupu nanočestica tuneliranje magnetizacije moguće je vidjeti fenomenološki kao prestanak opadanja brzine relaksacije s padom temperature [Tejada i sur. 96]. Tako je uočeno i kod jednomolekulskog magneta Fe_8 [Caneschi i sur. 98]. No, problem je kod nanočestica što i određena divergirajuća raspodjela po volumenu (primjerice $f(V) \propto 1/V$) može dati naizgled takvu ovisnost brzine relaksacije o temperaturi [Chudnovsky i Tejada 98], i to baš u niskotemperaturnom dijelu gdje se nadamo uočiti tuneliranje.

Procjena temperature ispod koje se javlja tuneliranje magnetizacije dobije se usporedbom izraza za brzinu toplinske relaksacije 3.2 i izraza za brzinu tuneliranja 3.13 ili 3.14, odnosno usporedbom eksponenata u tim izrazima. Tako se za temperature prijelaza u kvantni režim relaksacije dobiju

$$T_Q = \frac{3\hbar\gamma}{8kM} \sqrt{K_{\parallel}K_{\perp}} \sqrt{1 - \frac{H}{H_b}} \quad (3.19)$$

za feromagnetske čestice i

$$T_Q = \frac{\mu_B}{k} \sqrt{\frac{K}{\chi_{\perp}}} \quad (3.20)$$

za antiferomagnetske. Uzimanjem karakterističnih veličina proizlazi T_Q reda desetaka milikelvina za feromagnetske čestice, dok za antiferomagnetske T_Q ulazi i u područje od nekoliko kelvina. Za feromagnetske čestice ona je mnogo niža zbog veće magnetizacije, koja odgovara tromosti za tuneliranje [Chudnovsky i Tejada 98]. Pritom je povoljna činjenica da se i magnonska pobuđenja (dispersijske relacije dane u poglavljima 2.2.1 i 2.2.2) javljaju pri nižim temperaturama kod feromagneta, a višim kod antiferomagneta ili ferimagneta pa ne izazivaju dodatno zbunjivanje u prepoznavanju tuneliranja [Awschalom i sur. 92a].

Toplinsku relaksaciju od tuneliranja načelno je moguće razlikovati i u mjerenju magnetizacije, a ne tek iz analize brzine relaksacija. $M(T)$ krivulja mjerena nakon hlađenja bez polja i njen maksimum se u slučaju toplinske relaksacije sustava superparamagneta pomiče u skladu s Arrheniusovim zakonom 2.17. Sva takva mjerenja polaze od malih vrijednosti magnetizacije pri niskoj temperaturi te postižu maksimum i onda dalje padaju povećanjem temperature (primjerice slika 6.1 na stranici 58). No, pri niskoj temperaturi trebalo bi se uočiti obilježje kvantnog superparamagnetizma kao $M \propto 1/T$ zbog fluktuacija magnetskih momenata izazvanih kvantnim tuneliranjem. To je uočeno na vrlo sitnim i vrlo anizotropnim (1.5nm CoFe_2O_4) nanočesticama [Hsieh i Lue 03]. Takav doprinos magnetizaciji nije lako uočiti jer najsitnije čestice u uzorku doprinose vrlo malo u ukupnoj magnetizaciji.

I kod jednomolekulskih magneta postoje sumnje u postojanje tuneliranja. Pokazano je da rezonantni karakter relaksacije ne mora biti posljedica kvantnog tuneliranja spina, već može dolaziti od određene raspodjele po bedemima [Friedman 98]. I mjerenja pokazuju prisustvo različitih bedema u Mn_{12} -acetatu i -benzoatu [Evangelisti i sur. 99], s tim da su razlučivi jer ih je samo dvije vrste i nisu široko raspodijeljeni. Inače, široka raspodjela po bedemima u Mn_{12} -acetatu bila je predložena kao rješenje za potrebnu širinu rezonancija i uzroke tuneliranja te neeksponencijalnu relaksaciju [Mertes i sur. 01]. No, podrijetlo raspodjele nije bilo poznato do uvođenja dislokacija [Chudnovsky i Garanin 01]. S druge strane, relaksacija u kojoj se magnetizacija mijenja kao kvadratni korijen vremena, znak je toplinski potpomognutog tuneliranja [Prokof'ev i Stamp 98]. Korijenska relaksacija unutar početnog kratkog vremena procesa potječe od međudjelovanja dipolno-dipolne prirode između jezgre i elektronskih spinova. Pritom je važno da je ono dinamično u vremenu, to jest mijenja

se kako se dogodi koja promjena spinskog stanja. Još jedna dinamička pojava jest lavinska relaksacija [Barco i sur. 99] u kojoj toplina dobivena pri tuneliranju na određenom mjestu potakne promjenu u drugoj molekuli.

Eksperimenti su vrlo osjetljivi i često nejednoznačni, tako da su ta i druga pitanja poprilično otvorena za popravke i s teorijske i s eksperimentalne strane.

3.4 Makroskopska kvantna koherencija i drugo

Dok samo tuneliranje makroskopskog (ili barem mezoskopskog) sustava ne zvuči nemoguće, postojanje makroskopske kvantne koherencije u nanomagnetu je dvojbeno. Sumnja u makroskopsku kvantnu koherenciju dolazi otuda što svako međudjelovanje s okolinom dovodi do njenog raspada [Leggett 80], s tim da okolina ne mora biti nešto izvan, već to mogu biti primjerice i vlastiti elektroni i njihova pobuđenja.

Osnovno stanje sustava superpozicija je dva najniža degenerirana stanja s dviju strana bedema. Tuneliranje uklanja degeneraciju i nastaju dva stanja razmaknuta za procjep tuneliranja $\hbar\omega_T$. Vjerojatnost da je magnetski moment u stanju s jedne strane bedema tada oscilira s vremenom prema

$$\langle M(t)M(0) \rangle = M_0^2 \cos(\omega_T t). \quad (3.21)$$

To se u ovom slučaju naziva makroskopskom kvantnom koherencijom [Leggett i sur. 87]. Ona bi trebala biti primjetljiva kao rezonancija u izmjeničnom magnetskom polju frekvencije ω_T . Kod antiferomagnetskog ferihidrita primijećena je takva rezonancija pri 940kHz u susceptibilnosti i pripisana makroskopskoj kvantnoj koherenciji kao posljedici makroskopskog kvantnog tuneliranja [Awschalom i sur. 92b]. Međutim, koherencija je mnogo dramatičniji kvantnomehanički učinak nego tuneliranje, i kao sama pojava i glede mogućnosti uočavanja [Tejada 01b]. Maleno međudjelovanje s okolinom, maleno odstupanje od jednoličnosti čestica i odstupanje od jednoosne anizotropije onemogućava uočiti koherenciju. Te prigovore detaljno je proračunao Garg i između ostalog pokazao da se pri spomenutoj frekvenciji ne radi o makroskopskoj kvantnoj koherenciji te da bi i apsorbirana snaga u njenom slučaju morala biti mnogo manja [Garg 93]. To pitanje je i dalje kontroverzno.

U jednomolekulskom magnetu pri dovoljno jakom transverzalnom magnetskom polju uočena je makroskopska kvantna koherencija mjerenjem specifične topline [Luis i sur. 00].

To je predviđala i teorija [Chiolero i Loss 98], koja je uspješna jer su jednomolekulski magneti međusobno jednaki dobro definirani objekti.

Kad se govori o koherenciji, zgodno je pogledati utjecaj svjetlosti na spinske prijelaze. Kružno polarizirano elektromagnetsko zračenje frekvencije oko 100GHz izaziva prijelaz iz najnižeg stanja u pobuđeno stanje iz kojeg tuneliranje postaje uočljivo [Sorace i sur. 03], pa se postupak može zvati fotonski pobuđeno tuneliranje. Koherentna apsorpcija i emisija fotona vodi do nelinearnosti učinka. Promjenom frekvencije upadnog zračenja pomiče se polje pri kojem je promjena magnetizacije najveća [Bal i sur. 04]. Predložena je i uporaba jednomolekulskog magneta za dobivanje koherentnog zračenja [Yukalov i sur. 05].

Jedna od primamljivih tema vezana uz jednomolekulske magnete jest i kvantno računalo. Budući da su mu stanja opisana superpozicijom dvaju stanja (ne samo 0 ili 1 kao kod "klasičnog" računala s bitovima) te da se stanjima može manipulirati određenim kvantnomehaničkim operatorima, on može biti efikasan procesor za obavljanje paralelnih izračunavanja [Grover 97]. Predložena su dva načina korištenja stanja jednomolekulskih magneta za realizaciju kvantnih bitova: superpozicija dva susjedna stanja s iste strane bedema ili superpozicija dva degenerirana stanja sa suprotnih strana koja su onda rascijepljena tuneliranjem [Tejada i sur. 01a]. Posebno dizajniranim elektromagnetskim zračenjem koje sadrži frekvencije prijelaza koje želimo izazvati može se zadavati početna stanja spina molekula, koja se zatim procesiraju pod utjecajem spinskog međudjelovanja te se na kraju stanja očitaju pomoću drugog procesa elektronske spinske rezonancije, za što je urađen detaljan teorijski opis [Leuenberger i Loss 01]. Eksperimentalno ostvarenje nije načinjeno, a od velike važnosti će biti i spomenuto utjecanje na magnetske prijelaze pomoću fotona.

Osim svega spomenutog, Mn_{12} -acetat je pravi sustav za učenje kvantne mehanike po mnogim drugim pojavama, primjerima i metodama [Gatteschi i sur. 06].

Poglavlje 4

Uzorci

Detaljna magnetska mjerenja obavljena su na uzorcima triju skupina nanomagneta: magnetskim nanočesticama, jednomolekulskim magnetima te nanometarskim magnetskim nakupinama u amorfnim slitinama. To su međusobno vrlo različiti sustavi, i po sastavu i po strukturi, te je potrebno barem malo upoznati se s njima.

4.1 Magnetske nanočestice

Među magnetskim nanočesticama najdetaljnije smo istraživali bakrov ferit $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ za $x = 0.5$ i $x = 1$ prosječne veličine 6.5nm te samo preliminarno niklov ferit dopiran aluminijem $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ za $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ i iste ferite gdje je umjesto nikla bakar odnosno kobalt. Sve su proizvedene u obliku praha.

4.1.1 Sinteza

Magnetske nanočestice mogu se proizvesti na razne načine. Mehanički način obuhvaća mljevenje pomoću vrlo brzih kugli. Od kemijskih načina najpoznatiji su sol-gel reakcija te sinteza u otopini.

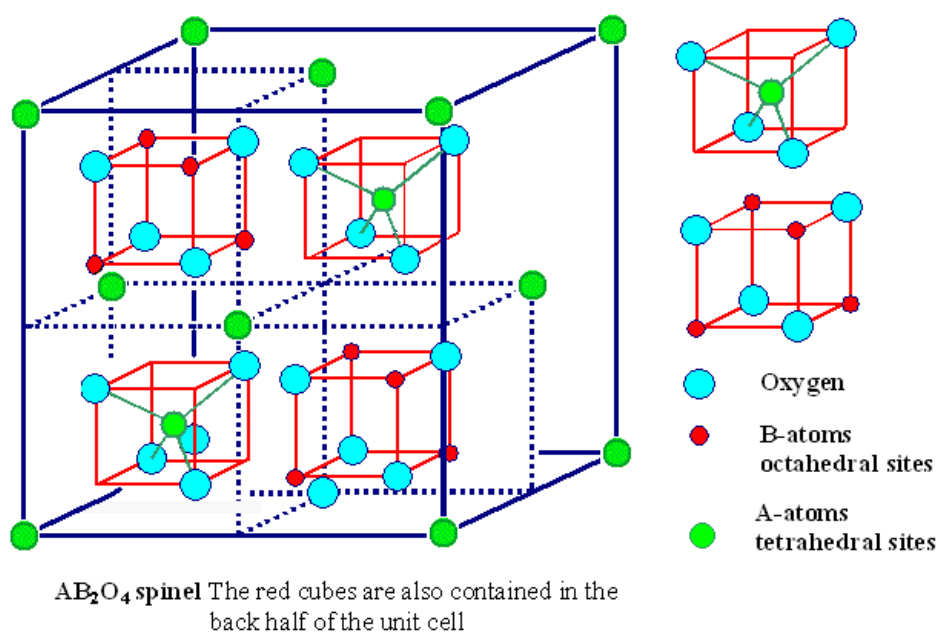
Naše $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestice ¹ dobivene su iz vodene otopine $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i CuCl_2 pomiješanih u točnom omjeru da se ostvari željeni brojni odnos Cu i Fe nakon sinteze. Čestice nastaju nakon dodavanja NaOH i koprecipitacije u alkalnom mediju s $pH > 10$. Čestice su odvojene primjenom magnetskog polja nakon što se obavila prva precipitacija i dogodile

¹ Sintezu su uradili suradnici I. Nedkova s Instituta za elektroniku Bugarske akademije znanosti.

promjene pH .

Nanočestice $MFe_{2-x}Al_xO_4$ ($M = Co, Cu, Ni$; $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) dobivene su sol-gel reakcijom.² Za nanočestice s niklom dodana je limunska kiselina $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ u otopinu nitrata nikla ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), željeza ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) i aluminija ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Potom je dodavana otopina amonijaka uz održavanje $pH = 7$. Otopina je zagrijavana na konstantnih $90^\circ C$ i isparavanjem je nastao vrlo viskozan smeđi gel. Daljnjim uklanjanjem vode ljepljiva masa se nakon nekoliko minuta spontano zapalila i vrlo bruno izgorjela unutar minute vremena. Preostali smeđi pepeo je grijan na $500^\circ C$ tijekom 4 sata što je dalo konačan produkt.

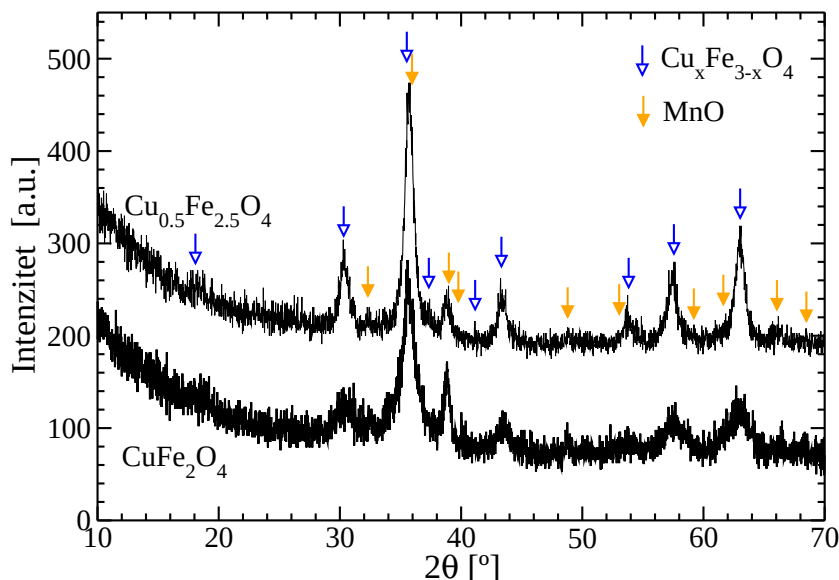
4.1.2 Struktura



Slika 4.1: Spinelska struktura ferita [Föll].

Feriti kristaliziraju u takozvanoj spinelskoj kristalnoj rešetki prikazanoj na slici 4.1. U jediničnoj ćeliji 32 iona O^{2-} čine plošno centriranu kubičnu rešetku (FCC). U 16 tetraedarskih A mjesta smješteni su divalentni kationi, a u 8 oktaedarskih B mjesta trovalentni. U inverznoj spinelskoj rešetki u A mjestima su trovalentni, dok su u B mjestima raspoređeni divalentni i trovalentni kationi. Često je u kristalu ostvarena mješavina spinelske i inverzne spinelske

² Sintezu je uradio A. T. Raghavender na Odsjeku za fiziku Sveučilišta Swami Ramanand Teerth Maratwada, Nanded, Indija.



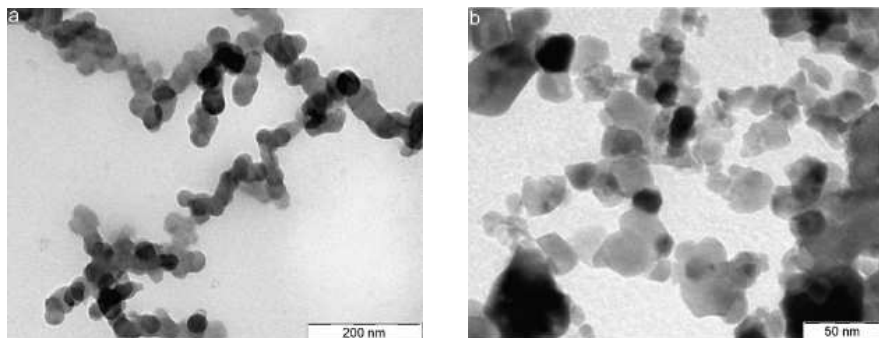
Slika 4.2: Rentgenska difrakcijska slika nanočestica bakrova ferita.

strukture. Dok su niklov i kobaltov ferit inverzne spinelske strukture, bakrov ferit malo odstupa od nje jer je narušava Cu^{2+} kation svojim Jahn-Teller izobličenjem [Nedkov 00]. Za $x = 0.5$ parametri rešetke $c/a = 1$ ne govore o izobličenju rešetke, dok za $x = 1$ ono se vidi i na rešetki kad postaje $c/a = 1.04$. U masivnom uzorku takvo izobličenje javlja se tek za $x > 1$.

Feritna spinelska struktura potvrđena je difrakcijskim rentgenskim slikama 4.2³ za oba $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ uzorka. Osim što se podudaraju međusobno, one se podudaraju i s difrakcijskim slikama niklova ferita dopiranog aluminijem u različitim udjelima [Raghavender i sur. 07]. Strukture su im svima slične budući da ih uglavnom određuju najveći ioni O^{2-} , a metalni kationi su međusobno približno istih polumjera i manji od O^{2-} pa se lako ugrade u istu strukturu. Zamjena aluminijem također ne narušava strukturu jer je Al^{3+} nešto manji od ostalih kationa, a uz to je trovalentan kao i željezo kojeg zamjenjuje. Primijećeno je jedino neznatno smanjenje veličine ćelije s povećanjem udjela aluminija.

Osim potvrde feritne strukture na slici 4.2 primjećuje se i prisustvo oksida bakra. Struktura nanočestica $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ opisana je u sklopu šire studije [Nedkov 00], gdje prisustvu CuO nije poklanjana pažnja, ali kod nas u magnetskim svojstvima na nju moramo pripaziti, posebno u kontekstu poglavlja 7.3. Izmjerene su prosječne veličine čestica od $6.5 \pm 1.5 \text{ nm}$. To je bilo potvrđeno i visokorezolucijskom mikroskopijom. Statistička obrada slika i difraktograma

³ Snimio Ž. Skoko, Fizički odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

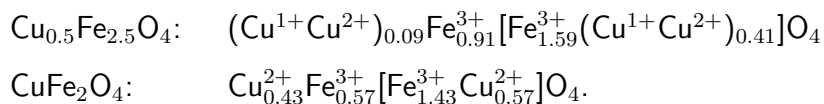


Slika 4.3: Nanočestice NiFe_2O_4 (a, lijevo) i NiFeAlO_4 (b, desno) snimljene transmisijskim elektronskim mikroskopom [Raghavender i sur. 07].

pokazuje da preko 90% čestica imaju sferičan ili blago izduljen sferoidan oblik.

Transmisijskim elektronskim mikroskopom snimljen je i $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, što je za primjer prikazano na slici 4.3. Ona nas upozorava da govoreći o sferičnim česticama budemo svjesni koliko one uglavnom nisu sferične. To s jedne strane onemogućava egzaktnu analizu, a s druge pokazuje da modeli razvijeni za opis nanomagneta prikladno opisuju i njihova svojstva ne oviseći bitno o neidealnostima objekata.

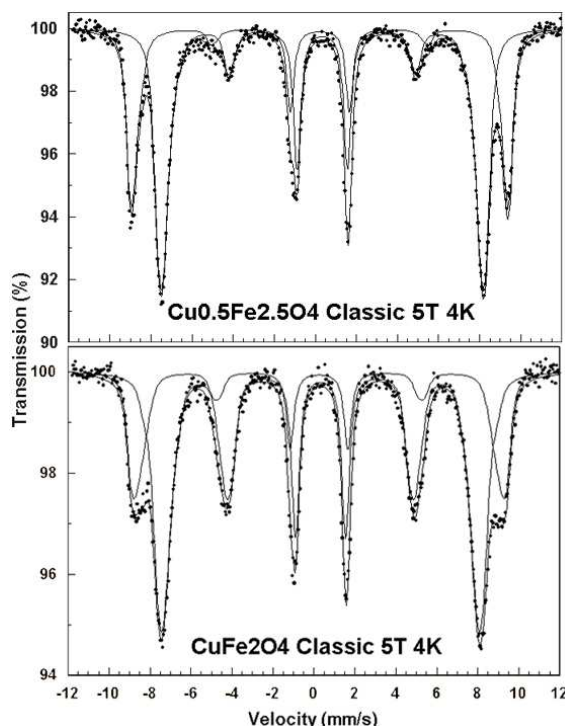
Raspodjela bakrenih i željeznih kationa u rešetki dobivena analizom Mössbauerovih spektara prikazanih na slici 4.4 može se zapisati [Pajić i sur. 04]:



Uglate zgrade označuju oktaedarska B okruženja, a ono ispred uglate zgrade smješteno je u tetraedarska A mjesta. Koliko god analiza bila neprecizna (za precizniju bi trebalo mjeriti spektre u jakom magnetskom polju), može se zaključiti da željezo preferira B mjesta.

4.1.3 Neka fizikalna svojstva

Najbliži susjedi u spinelskoj rešetki su uvijek kationi na A i B mjestima. Oni su povezani preko kisikovih mostova te međudjeluju antiiferomagnetski. Stoga su sva A mjesta antiiferomagnetski povezana s B mjestima. Budući da su spinovi divalentnih i trovalentnih kationa željeza različiti, magnetsko uređenje magnetita Fe_3O_4 je ferimagnetsko. Isti je slučaj i s bakrovim feritom, bilo spinelske strukture, bilo inverzne spinelske, bilo mješovite u većini omjera. Naš CuFe_2O_4 ima Néelovu ferimagnetsku strukturu [Hellwege 84], što je uočeno i u drugim eksperimentima [Šepelák i sur. 03]. Za CuFe_2O_4 kritična temperatura ferimagnetskog prijelaza



Slika 4.4: Mössbauerovi spektri nanočestica bakrova ferita s linijama prilagodbe [Pajić i sur. 04].

iznosi $T_c = 713\text{K}$ [Hellwege 84]. Budući da su sve temperature pri kojima smo istraživali pojave ukočivanja superparamagnetskih momenata daleko ispod te temperature razuređenja, možemo smatrati da je nanočestica magnetski uređena, to jest da joj toplinska energija ne razuređuje jednodomensku ferimagnetsku strukturu.

Masivni feriti u pravilu su kubične anizotropije, a za CuFe_2O_4 gustoća energije anizotropije iznosi $K = 2.1 \cdot 10^4 \text{Jm}^{-3}$ (primjerice [Sousa i sur. 05]). Za nanometarske čestice može se očekivati drugačije efektivne vrijednosti, iako su čestice jednodomenske. Da smijemo očekivati jednodomenske čestice, govori nam Kittelov kriterij [Kittel 49] koji na temelju poznatih veličina za CuFe_2O_4 daje kritični promjer od oko 35nm. Osim što su naše čestice dosta ispod te granice, i uočena magnetska ponašanja govore da su one jednodomenske.

Feriti u kristalnom stanju relativno dobro vode električnu struju pri sobnoj temperaturi, a pokazuju i visok stupanj spin-polarizirane vodljivosti [Dedkov i sur. 02]. Ispod otprilike 100K otpor ferita se naglo povećava, što je pripisano metal-izolator prijelazu povezanom i s malim izobličenjem rešetke i s grupiranjem naboja. U nanočestičnom prahu makroskopska vodljivost se značajno smanjuje, a koercitivno polje povećava, što je povoljna kombinacija za nazvati ga naprednim materijalom za elektroničke primjene.

4.2 Jednomolekulski magneti

4.2.1 Sinteza

Sinteza uzorka Mn_{12} -acetata provedena je po često korištenom postupku [Lis 80]. Načelno reagira Mn^{2+} s MnO_4^- . U praksi se 4g $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ u prahu zagrijava do otapanja u 40mL 60%-tne CH_3COOH te u ohlađenu otopinu doda 1g $KMnO_4$ u prahu i polagano zagrijava do $60^\circ C$. Crveno-smeđa mješavina ostavi se na sobnoj temperaturi u dodiru sa zrakom i nakon dva dana odfiltriraju se tamno crveni kristalići te osuše strujanjem zraka.⁴

Unatoč jednostavnoj recepturi, sinteza nije laka. Ne dobiju se uvijek čisti produkti te je potrebno uvijek obaviti i analizu po elementima i rentgensku difrakciju na prahu. Posebna je pažnja potrebna za proizvesti monokristale dovoljno velike za magnetska mjerenja.⁵

Spoj nije izrazito toplinski stabilan, pa ga je poželjno čuvati u hladnjaku/zamrzivaču. Zagrijavanjem na 308K počinje dekompozicija spoja otpuštanjem vode i octene kiseline. Iznad 468K počinje raspadanje i cijelog kompleksa [Lis 80]. I samo otpuštanje kristalizacijskih komponenti već narušava stabilnost kristala. Hlađenjem na niske temperature tekućeg helija te grijanjem na sobnu temperaturu također se povećava krhkost monokristala. Stoga se ne mogu sva mjerenja obaviti na istom monokristalu.

Mn_{12} -formijat dobiven je reakcijom formijatne otopine $MnCO_3$ s $KMnO_4$.⁶ IR spektar pokazao je prisustvo formijatnih skupina u kompleksu, a rentgenska difrakcija na prahu isključila je prisustvo MnO_2 koji bi mogao ometati proučavanje magnetskih svojstava.

4.2.2 Struktura

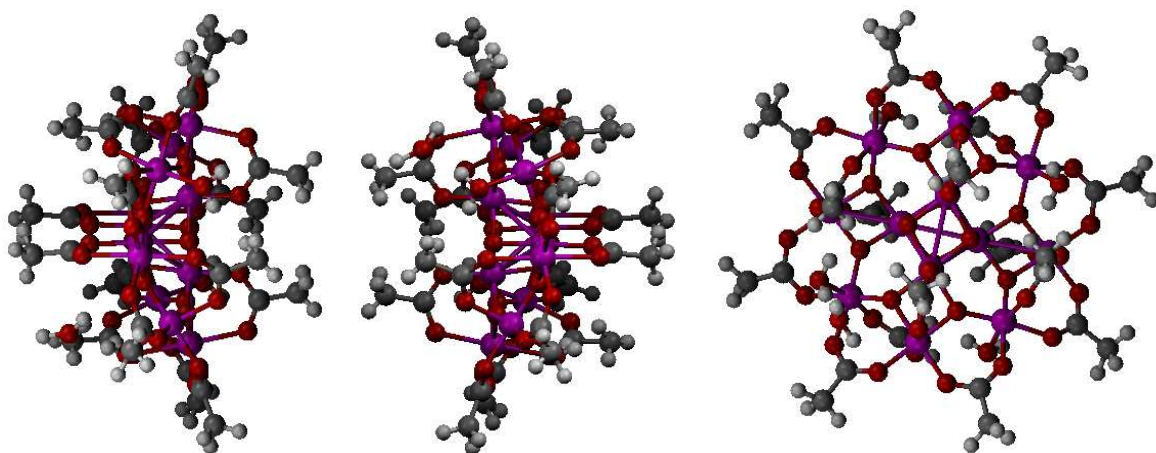
Kemijska formula spoja Mn_{12} -acetata jest $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$. Struktura kompleksne molekule prikazana je na slici 4.5. U sastavu se nalaze još i kristalizacijska voda te neuređena octena kiselina.

U pahuljastoj dodekanuklearnoj molekuli 12 manganovih iona smješteni su u točkama S_4

⁴ Uzorak u obliku praha sintetizirali su T. Friščić, N. Judaš i E. Meštrović na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

⁵ Monokristale koje je sintetizirao N. S. Dalal s Florida State University (USA) sa suradnicima ustupio nam je B. Rakvin sa Zavoda za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković.

⁶ Sintezu su obavili T. Friščić, N. Judaš i E. Meštrović na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



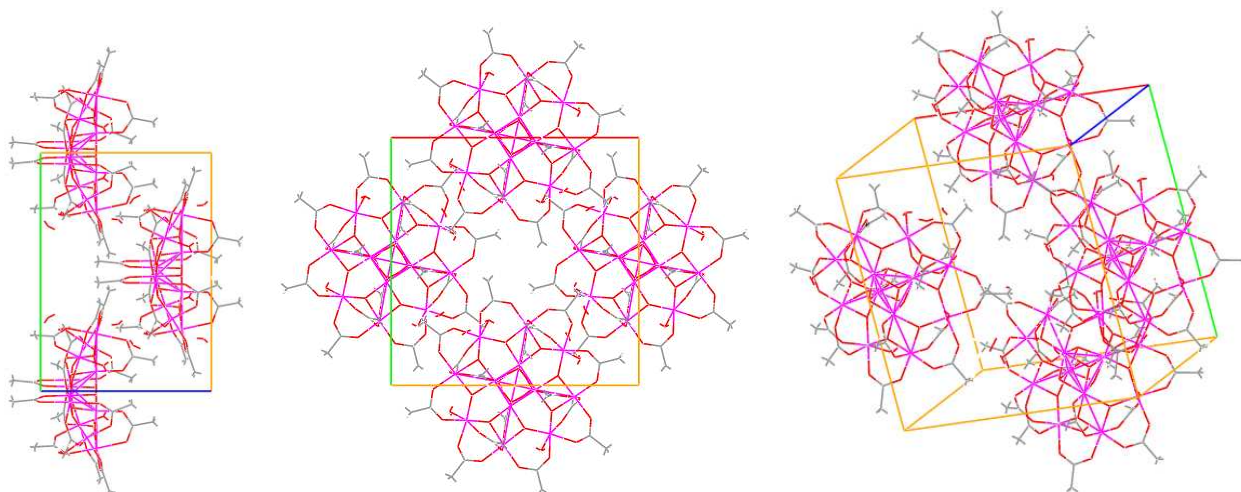
Slika 4.5: Molekula Mn_{12} -acetata. Lijevo je pogled duž kristalografske osi a , u sredini duž b , a desno duž osi c . Ljubičasto su atomi mangana, crveno kisika, sivo ugljika i bijelo vodika.

simetrije te cijela molekula ima točkastu S_4 simetriju. Stoga su u svakoj molekuli svega tri simetrijski nezavisna mjesta manganovih atoma. Manganovi atomi međusobno su povezani preko kisikovih mostova i preko karboksilnih skupina iz acetatnih aniona. Svaki manganov ion nalazi se u izobličenoj oktaedarskoj koordinaciji. Budući da je srednje oksidacijsko stanje po ionu u molekuli 3.34, to mora biti osam iona Mn^{3+} i četiri iona Mn^{4+} . Četiri manganova iona u sredini molekule smješteni su u vrhove tetraedra, a ostalih 8 posloženi su oko njega u obliku svojevrzne krune. Drugi strukturni detalji (o duljinama veza, izobličenju okruženja, vodikovim vezama, itd.) mogu se naći u [Lis 80].

Molekule Mn_{12} -acetata slažu se u tetragonsku rešetku kako je prikazano na slici 4.6. Parametri rešetke su $a = 1.7319\text{nm}$ i $c = 1.2388\text{nm}$. Dvije su molekule unutar jedinične ćelije volumena 3.716nm^3 . Relativna molekulska masa formulske jedinice je 2060.3.

Struktura Mn_{12} -formijata nije rekonstruirana. Pokušaji dobivanja monokristala bili su bezuspješni. Mjerenja rentgenske difrakcije na praškastom uzorku pokazuju da Mn_{12} -formijat nije izostrukturan s Mn_{12} -acetatom [Pajić 02b]⁷, to jest ne sliči mu. Njegova sinteza još uvijek je izazov.

⁷ Snimio S. Popović, Fizički odsjek Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



Slika 4.6: Slaganje molekula u kristalu Mn_{12} -acetata. Lijevo je pogled duž kristalografske osi a , u sredini duž c , a desno iz općenitijeg smjera. Crvena linija je kristalna os a , zelena os b i plava os c .

4.2.3 Neka svojstva Mn_{12} -acetata

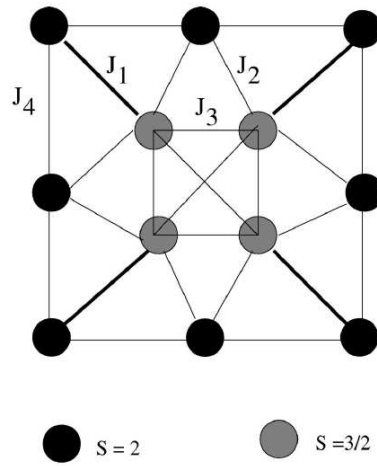
Elektronska konfiguracija slobodnih manganovih atoma je $4s^2 3d^5$. Ion Mn^{3+} ima 4 elektrona u vanjskoj ljusci pa mu je prema Hundovim pravilima ⁸ spin 2, a ion Mn^{4+} s 3 elektrona ima spin 3/2. Kisikovi mostovi prenose antiferomagnetsku izmjenu. No, spinovi manganovih iona na tetraedru ne mogu svi biti antiferomagnetski vezani, a to ne bi moglo zadovoljiti ni uvjete vezanja s ostalim magnetskim ionima iz krune. Frustracija tetraedra stoga je riješena tako da su svi njegovi spinovi usmjereni na jednu stranu. Antiferomagnetska superizmjena među magnetskim ionima tetraedra i ionima krune uzrokuje da su spinovi svih iona krune usmjereni suprotno od onih s tetraedra. Ako su na tetraedru svi trovalentni ioni spina 3/2 i u kruni svi četverovalentni ioni spina 2, ukupni spin molekule je $S = 8 \cdot 2 - 4 \cdot 3/2 = 10$. To je pravo rješenje osnovnog stanja ako želimo zadovoljiti simetriju molekule i izmjerenu relativno visoku vrijednost magnetizacije. Drugi strukturno-kemijski argumenti za takvo magnetsko uređenje mogu se naći u [Gatteschi i sur. 06].

Osim potvrđivanja takve magnetske strukture, nakon desetak i više godina od sinteze i opisa strukture [Lis 80], ustanovljena je i visoka anizotropija takva da je os lakog magnetiziranja u smjeru kristalne c osi [Sessoli i sur. 93]. O podrijetlu anizotropije bilo je govora u poglavlju 2.6.2. Magnetskoj strukturi u prilog idu mjerenja neutronske

⁸ Ostvaruje se najveći mogući spin dopušten Paulijevim načelom isključenja. [Kittel 96]

difrakcije [Hennion i sur. 97], no pravu potvrdu već poznatog daju polarizirani neutroni [Robinson i sur. 00].

Schema međudjelovanja izmjene prikazana na slici 4.7 omogućuje izračunavanje magnetizacije u ovisnosti o polju i temperaturi [Regnault i sur. 02]. Prilagodba tog modela na mjerenja dala je granice u kojima se nalaze vrijednosti konstanti vezanja J_1, J_2, J_3, J_4 s kojima su članovi Heisenbergovog spinskog hamiltonijana definirani kao $+J_i S_m S_n$. Između nekoliko skupova parametara koji dobro opisuju ponašanje odabrani su uz mnoge razloge kao najpouzdaniji $J_1 = 119\text{K}$, $J_2 = 118\text{K}$, $J_3 = -8\text{K}$, $J_4 = 23\text{K}$ [Regnault i sur. 02]. S tim vrijednostima slaže se i egzaktna dijagonalizacija koja uključuje 10^8 stanja [Raghu i sur. 01].



Slika 4.7: Shema vezanja izmjene među magnetskim ionima [Raghu i sur. 01].

Iznad osnovnog stanja spina $S = 10$ nalazi se 35K više stanje $S = 9$, a na 37K stanje $S = 8$. To dijelom objašnjava neutronska raspršenja. Situacija je vrlo složena i za račun i za tumačenje mjerenja jer je mnogo parametara. I elektronska spinska rezonancija koliko je zanimljiva bogatstvom rezultata, toliko je puna nejasnoća i komplikacija. Ona ima veliko značenje u određivanju parametara spinskog hamiltonijana te je odigrala važnu ulogu u traženju članova koji izazivaju tuneliranje spina [Barra i sur. 97]. U visokom polju mogu se precizno određivati parametri i neposrednim prijelazima [Hill i sur. 98] te promatrati i utjecaj transverznog polja. Iz oblika EPR linija dobivena su dipolna polja te raspodjela parametara kristalnog polja i međudjelovanja spina s rešetkom [Hill i sur. 02]. Sva ukazuju na hamiltonijan oblika

$$\mathbf{H} = DS_z^2 + BS_z^4 + C(S_+^4 + S_-^4). \quad (4.1)$$

Vrijednosti parametara su $D \approx -0.65\text{K}$, $B \approx 10^{-6}\text{K}$ i $C \approx 2 \cdot 10^{-5}\text{K}$. Posebno je zanimljiva i

dinamika među višim stanjima koja pokazuju vremenski razvoj povezan sa spinskom difuzijom u kristalu [Rakvin i sur. 06]. Ispitivanje dinamike viših stanja kao eksperimentalna tehnika, omogućuje mjerenje transverzalnih polja i drugih parametara bez primjene jakog polja od 10-20T.

Problematika Mn_{12} -acetata također je zahvaćena teorijom funkcionala gustoće, ali ne preopsežno. Računom je pokazana uloga karboksilnih skupina u stabilizaciji ferimagnetske molekule te je dobivena anizotropija u skladu s izmjerenim vrijednostima [Pederson i Khanna 99].

Toplinski kapacitet također pokazuje neuobičajeno ponašanje u ovisnosti o magnetskom polju. Anomalije pri određenim poljima uzrokovane su kvantnim tuneliranjem spina [Fominaya i sur. 97]. Mjerenje je pokazalo utjecaje ukočivanja spina na specifičnu toplinu, no uzimanje u obzir same anizotropije ne daje dovoljan doprinos, već je potrebno dodati i prijelaze među stanjima sa suprotnih strana bedema [Gome i sur.s 98]. Tuneliranje predstavlja novi put kojim spin dobiva veći broj dostupnih stanja (s objiju strana bedema, a ne samo s jedne) pa se pri rezonanciji toplinski kapacitet povećava.

Što se tiče vodljivosti električne struje, Mn_{12} -acetat ima poluvodička svojstva s energijom aktivacije od 0.37eV [North i sur. 03]. Putanja vodljivosti među molekulama nije jednoznačno određena, a na vodljivost utječe i osvjetljavanje vidljivim i rentgenskim zračenjem. Radi ustanovljavanja utjecaja zračenja na Mn_{12} -acetat obavljena je i magnetska analiza uzoraka zračenih različitim dozama γ -zraka te je ustanovljeno da se ne mijenjaju makroskopska magnetska svojstva (anizotropija, magnetizacija) [Žilić 02].

4.3 Slitina $Hf_{57}Fe_{43}$

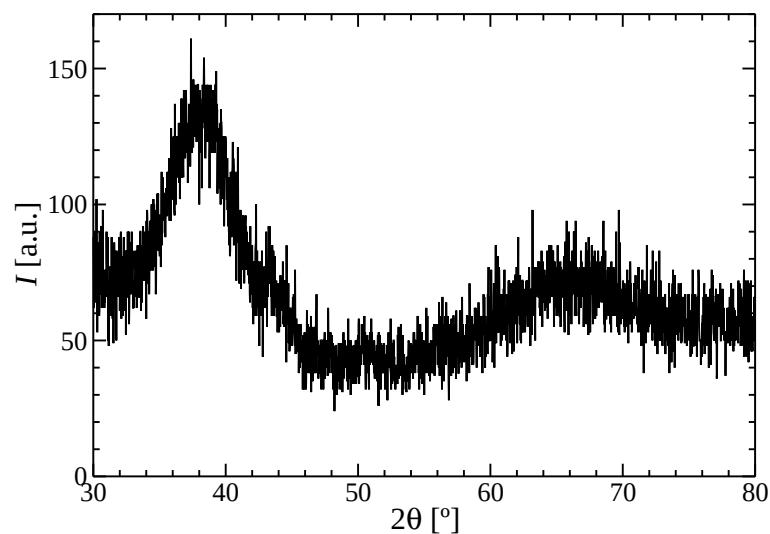
4.3.1 Proizvodnja

Binarne magnetsko-nemagnetske slitine $Hf_{100-x}Fe_x$ proizvedene su kaljenjem taline izlivanjem tankog mlaza na brzo okrećući valjak.⁹ Taljenje smjese obavlja se mikrovalnim putem i to više puta da bi se što više izmiješala. Hlađenje u doticaju s valjkom je ekstremno brzo te omogućava dobivanje amorfne strukture. Cijeli postupak proveden je u inertnoj atmosferi da bi se izbjegle reakcije s kisikom ili dušikom. Provjerene su mase prije postupka i poslije

⁹ Amorfne vrpce Hf-Fe proizveo je sa suradnicima K. H. J. Buschow iz Van der Waals-Zeeman Instituut, Universiteit van Amsterdam, Nizozemska.

postupka, a njihova jednakost osigurava da se usput nisu dogodile nepoželjne reakcije. Za dobivanje amorfne slitine $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ i okolnih koncentracija željeza potrebno je jako brzo okretanje valjka, jer malo sporiji postupak nije dao amorfnu strukturu, već nanokristalnu u kojoj se pojavljuje faza Hf_2Fe .

4.3.2 Struktura



Slika 4.8: Rentgenska difrakcijska slika uzorka $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ pri sobnoj temperaturi [Pajić i sur. 07].

Rentgenskom difrakcijom na sobnoj temperaturi uočena je amorfna struktura $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ uzorka, kako se vidi na slici 4.8. Snimanje je obavljeno s obje strane uzorka radi potvrde da je i na strani koja nije bila u dodiru s valjkom hlađenje bilo dovoljno brzo da se nije dogodila kristalizacija.

Maksimumi koji bi odgovarali kristalitima nisu uočljivi na slici. Javljaju se samo dva izrazito široka, razvučena i niska maksimuma pri kutu 2θ od 39° i 66° . Položaji tih maksimuma odgovaraju rezultatima sličnog Hf-Fe sustava [Révész i sur. 05]. Ondje je osim amorfne faze ustanovljeno i postojanje nanokristalnog Hf_2Fe . U našem uzorku nije identificirana niti ta, niti neka druga nanokristalna faza.

Za gustoću slitine koristimo $\rho = 1.2 \cdot 10^4 \text{kgm}^{-3}$. To je rezultat interpolacije i usporedbe s Hf_2Fe na temelju ovisnosti atomnih polumjera o strukturi slitine [Bakonyi 05].

4.3.3 Neka svojstva $\text{Hf}_{100-x}\text{Fe}_x$

Magnetska svojstva i magnetsko uređenje u binarnom sustavu $\text{Hf}_{100-x}\text{Fe}_x$ već je proučavano za različite koncentracije željeza. Za $x \geq 50$ dolazi do uspostavljanja dugodosežnog uređenja [Liou i sur. 85]. Povećanjem koncentracije željeza kritične temperature penju se i do 300K, a maksimum je postignut na $x = 81$. Za $x < 40$ sustav je paramagnetski, a Curieva paramagnetska konstanta raste kako se povećava x [Ristić i sur. 06].

Stoga je izrazito zanimljivo pitanje kako će se ponašati sustav s koncentracijom na prijelazu između ta dva područja pa smo istraživali uzorak $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$. Nakon uočavanja razdvajanja između temperaturnih ovisnosti magnetizacije uzorka hlađenog bez polja i hlađenog u polju ispod određene temperature, zatim postojanja magnetske histereze i spore relaksacije magnetizacije ispod iste temperature [Pajić i sur. 06], obavili smo vrlo detaljna mjerenja predstavljena u poglavlju 6.3.

Hf-Fe slitine su vodljive. Usput budi rečeno, boja Hf-Fe slitina je sjajno siva, to jest metalna. Za niske koncentracije željeza ($x \leq 25$) uočen je supravodljivi prijelaz na temperaturi oko 1-2K [Babić i sur. 08]. Temperatura prijelaza snižava se povećanjem udjela željeza. Budući da u amorfnim slitinama ranih prijelaznih metala (primjerice Zr, Hf) s kasnim (Co, Ni, Cu) na Fermijevoj razini E_F dominiraju d -elektroni ranih prijelaznih metala, to njihova zamjena s kasnijim snižava gustoću elektronskih stanja na E_F , a time i temperaturu supravodljivog prijelaza. Međutim, njeno vrlo brzo sniženje s x u Hf-Fe slitinama (puno brže nego u Hf-Cu slitinama) ukazuje na magnetske učinke, primjerice raspršenje parova na lokaliziranim magnetskim momentima i/ili spinskim fluktuacijama. Takav opis u skladu je s pojavom Curie-Weiss ovisnosti magnetske susceptibilnosti i njenim brzim porastom s x u tom sustavu [Ristić i sur. 08].

Poglavlje 5

Mjerni uređaj i postupak

5.1 Mjerni uređaji

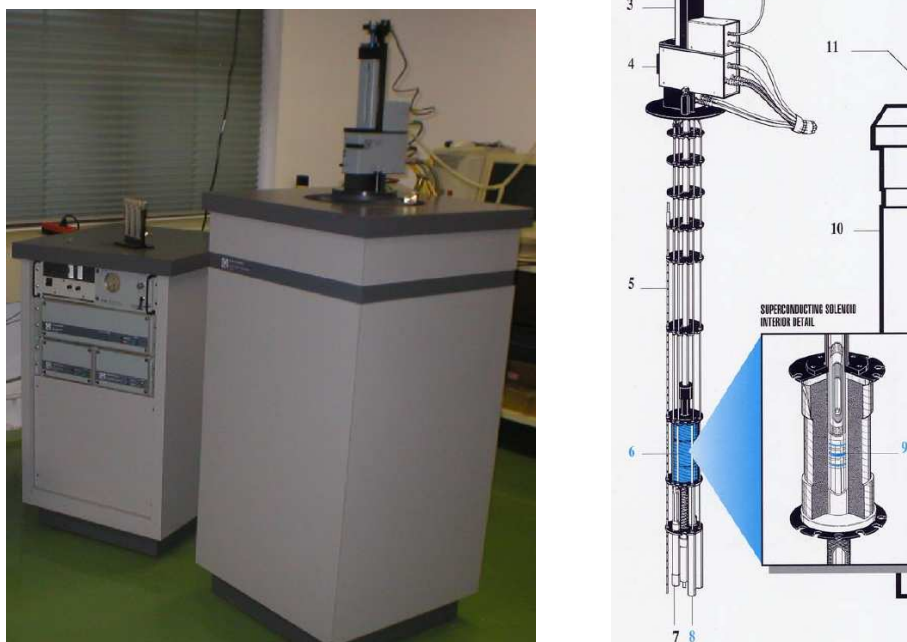
5.1.1 SQUID magnetometar

Magnetometar na kojem je obavljena većina magnetskih mjerenja jest MPMS-5 visokointegrirani komercijalni sustav tvrtke Quantum Design. Pomoću njega mjeri se dipolni magnetski moment uzorka u ovisnosti o temperaturi i primijenjenom magnetskom polju. Vanjski izgled uređaja prikazan je na slici 5.1

Zahvaljujući supravodljivom kvantnom interferometru (SQUID, Superconducting Quantum Interferometer Device) moguće je vrlo precizno mjerenje magnetskog momenta s osjetljivošću $10^{-7}\text{emu} = 10^{-10}\text{Am}^2$. Područje mjerenja je 2emu , a s izvedenim proširenjem i 200emu .

Magnetsko polje proizvodi se supravodljivim magnetom. Polje je u vertikalnom smjeru i može imati vrijednost do $\pm 5.5\text{T}$. Zavojnica magneta motana je tako da proizvede što je moguće homogenije polje u prostoru gibanja uzorka. Nakon kratkotrajne relaksacije magneta poslije nabijanja željenom strujom polje je konstantno u vremenu. Mjerenja se mogu obavljati nakon stabiliziranja polja i prebacivanja magneta u perzistentan način, ili s uključenim izvorom napajanja. U prvom slučaju treba prije mjerenja čekati da se izvor isključi, što je postupak koji traje izvjesno vrijeme, a u drugom pak izvor utječe na mjerenje. Osim toga, kao i kod svih supravodljivih magneta polje nije moguće vratiti točno na nulu bez njegova zagrijavanja.

Temperatura se kontrolira u području od 1.8K do 400K , a uz umetanje dodatnog grijača i



Slika 5.1: Lijevo: vanjski izgled MPMS-5 SQUID magnetometra. Desno: prikaz unutrašnjosti s dijelovima: 1-šipka nosača uzorka, 2-mehanizam za okretanje uzorka, 3-mehanizam za pomicanje uzorka, 4-sklop za spajanje, 5-senzor razine helija, 6-supravodljivi magnet, 7-kapilara za ulaz helija u prostor za hlađenje, 8-SQUID u magnetskom oklopu, 9-supravodljiva detekcijska zavojnica. Dodatni detalji dostupni na <http://www.qdusa.com/products/mpms.html>.

do 800K. Uređaj se odlikuje velikom stabilnošću temperature: ona u praksi ostaje na zadanoj vrijednosti unutar milikelvina pri najnižim temperaturama ili unutar 0.1K pri najvišim temperaturama. Uzorku se temperatura kontrolira strujanjem pare helija određene temperature i određenog protoka. Helij ulazi kroz kapilaru na dnu u prostor za hlađenje i isparava te se grije grijačima koji mu zadaju temperaturu i takav struji prema gore. Unutar prostora za hlađenje nalazi se prostor uzorka u kojem je helij pod tlakom od nekoliko mbar koji osigurava dobar prijenos topline do/od uzorka. Veliku stabilnost i preciznost određuje samostalna upravljačka jedinica.

Temperature ispod 4.2K postižu se otpumpavanjem prostora za hlađenje. Velika većina mjerenja obavljena je tako da se malena posudica na dnu prostora napuni helijem kroz kapilaru, zatim se zatvori dotok tekućeg helija te ona odpumpava i postiže plinoviti helij željene

temperature od 1.8K do 4.2K. Kad se posudica isprazni, mora se ponovno napuniti, a dotle se uzorak zagrije i do 10K. Takav postupak vremenski je ograničavao mjerenje pri temperaturi ispod 4.2K na svega sat do dva. Nedavno je obavljena nadogradnja uređaja koja omogućava kontinuirano puštanje helija kroz kapilaru u prostor za hlađenje pod podtlakom, što znači održavanje stalne temperature proizvoljno dugo. Još je važnije da se nakon nadogradnje temperatura može mijenjati kontinuirano točno zadanom brzinom, čak i preko temperature prijelaza tekućeg helija. To otvara veće mogućnosti za neke od eksperimenata.

Osim velike stabilnosti vanjskih uvjeta (polja i temperature) uređaj se odlikuje i velikom preciznošću mjerenja koje se odvija na sljedeći način. Magnetizirani uzorak giba se kroz detekcijsku zavojnicu i pomakne u željenom broju koraka (32) za ukupni put (4cm). Zbog promjene magnetskog toka inducira se u zavojnici električna struja. Zavojnica se sastoji od 4 namotaja, dva bliska u sredini, i dva udaljena i od njih motana u suprotnom smjeru. Promjer im je 2.02cm, a duljina zavojnice 3.04cm. Takva konfiguracija umanjuje utjecaj šuma. Detekcijska zavojnica je supravodljiva kao i cijeli krug na koji je spojena, tako da nema gubitka signala. Napon se preko transformatora prenosi u drugi krug, također supravodljiv. U drugom transformatoru nalazi se SQUID petlja koja je važna za visoku osjetljivost magnetometra.

SQUID petlja je zapravo Josephsonov spoj koji se sastoji od dva supravodiča i tankog sloja izolatora između njih. Kod korištenog uređaja sloj izolatora je ubačen u supravodljivi prsten i on se koristi kao DC SQUID.¹ Zbog prisustva izolatora stvara se fazna razlika između valnih funkcija Cooperovih parova u supravodičima s dviju strana izolatora pa nastaje struja naboja $I_s = -I_{Jc} \sin(2\pi\Phi/\Phi_0)$, gdje je $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{Tm}^2$ elementarni tok (kvant toka) magnetskog polja, a Φ tok kroz prsten [Furić 92, Kittel 96], dok kritična struja I_{Jc} ovisi o izolatoru i geometriji. U uređaju se SQUID petlja ne koristi neposredno za detekciju magnetskog momenta, već u sklopu SQUID-pojačala. U njemu se iskorištava nelinearan odnos struje i napona SQUID-a zahvaljujući kojem je moguće mjeriti promjene toka u spomenutom drugom transformatoru čak i 10^{-2} do 10^{-4} od kvanta toka.

Pri svakom pomaku uzorka na izlazu iz SQUID pojačala dobije se napon. Iz ovisnosti napona o pomaku te prilagodbom funkcije na tu ovisnost dobije se izlazni podatak - magnetski moment pri zadanoj temperaturi i primijenjenom magnetskom polju.

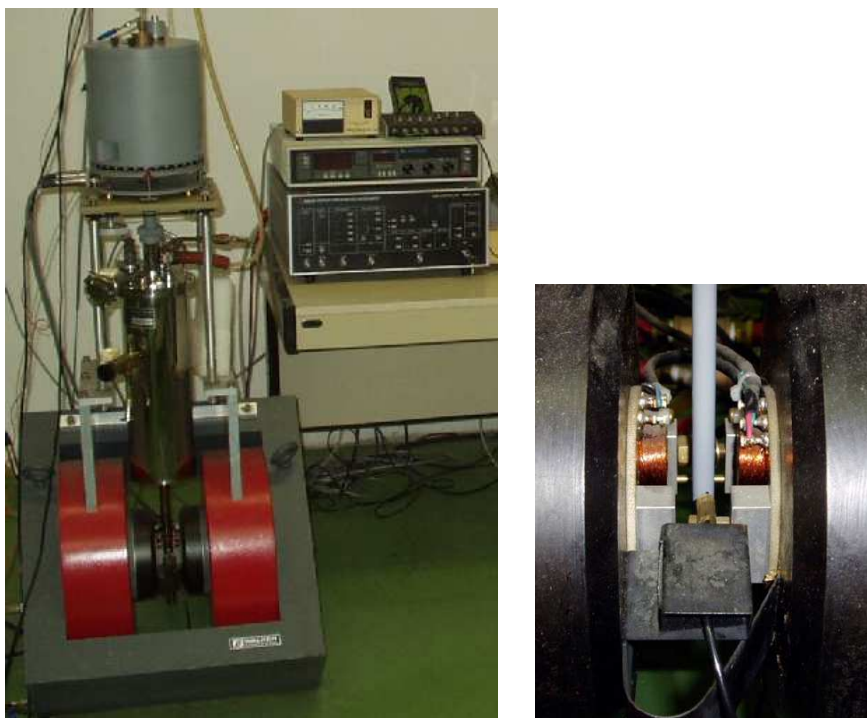
Magnetsko polje u uređaju je vertikalno, a opisana zavojnica detektira vertikalnu komponentu magnetskog momenta uzorka. Osim nje postoji i druga detekcijska zavojnica koja je

¹ Slika dc SQUID-a može se vidjeti na <http://en.wikipedia.org/wiki/SQUID>.

motana tako da joj horizontalna komponenta momenta inducira signal. Prvi se naziva longitudinalnim, a drugi transverzalnim momentom. Nedostatak je što se uzorak ne može okretati oko horizontalne osi, čime bi se postiglo okretanje uzorka s obzirom na polje i mjerenje dviju komponenta momenta, što je važno u anizotropnim sustavima.

Svaki od uređaja (strujni izvor, upravljanje temperaturom koje se sastoji od termometara, grijača, ventila, zatim detekcijski uređaj, pomicanje uzorka) ima svoju upravljačku jedinicu koja izvršava nezavisne efikasne algoritme, a sve su jedinice povezane i spojene na računalo koje upravlja cjelinom.

5.1.2 Magnetometar s vibrirajućim uzorkom (VSM)



Slika 5.2: Magnetometar s vibrirajućim uzorkom. Desno je povećan dio oko sredine elektromagneta gdje se nalaze detekcijske zavojnice.

Manji dio magnetskih mjerenja obavljen je magnetometrom s vibrirajućim uzorkom (VSM, Vibrating sample magnetometer) VSM 4500 tvrtke EG&G PARC (prikazan na slici 5.2). Uzorak je smješten na nosaču u prostoru između polova magneta. Budući da je u polju magnetiziran i titra poznatom frekvencijom, u detekcijskim zavojnicama se zbog promjene magnetskog toka inducira električna struja te se analizira komponenta iste frekvencije. Ta

struja proporcionalna je magnetskom momentu uzorka u smjeru polja, pa se kalibriranim uređajem dobiva kao izlazni rezultat magnetski moment.

Temperatura se može mijenjati od 1.5K do 4.2K odpumpavanjem helija, zatim do sobne temperature grijanjem plinovitog helija unutar kriostata, te i do 800°C korištenjem grijaće cijevi. Helij struji neposredno oko uzorka pa je temperatura malo manje stabilna nego kod MPMS-5 magnetometra.

Magnetsko polje je horizontalno s maksimalnom vrijednošću do 1T u oba smjera. Proizvodi se klasičnom elektromagnetskom zavojnicom hlađenom vodom, a struju do 50A osigurava poseban izvor. Polje se mijenja kontinuirano željenom brzinom pa je uređaj pogodniji za mjerenje magnetske histereze od MPMS-5 magnetometra. Polje je u horizontalnom smjeru i mjeri se komponenta magnetskog momenta u smjeru polja. Zgodno je što se uzorak može precizno okretati oko vertikalne osi bez vađenja nosača.

Osjetljivost uređaja je $10^{-9} \text{Am}^2 = 10^{-6} \text{emu}$.

Kontrolni uređaj upravlja svim postupcima, a isto tako sve se nadzire računalom.

5.1.3 Ostali uređaji

Mjerenje magnetske AC susceptibilnosti vršeno je pomoću komercijalnog sustava CryoBIND. Pomoću dva paralelno spojena lock-in pojačala istovremeno je mjereno prvi i treći harmonik, što odgovara lineranoj i najnižoj nelinearnoj komponenti magnetske susceptibilnosti. Amplituda pobudnog polja iznosi 1mT, a frekvencija 990Hz.

Linearna i nelinearna susceptibilnost Hf-Fe slitine izmjerena je u ovisnosti o temperaturi od tekućeg helija do sobne.

Mössbauerovi spektri $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestica mjereni su elektromehaničkim spektrometrom pri konstantnom ubrzanju. Korišteni izvor je $^{57}\text{Cr}(\text{Co})$ od 70mC sa $\alpha\text{-Fe}$ standardom.

Mjerenje spektara obavljeno je na raznim temperaturama od 4.5K do sobne. Spektri su analizirani pomoću niza Lorentzovih krivulja.

Rentgenski difraktogrami Hf-Fe slitine snimljeni su pomoću automatiziranog difraktometra Philips, model PW1820. Korišteno je $\text{Cu K}\alpha$ zračenje, grafitni monokromator i proporcionalni brojač, u Bragg-Brentano geometriji.

Difrakcijski intenziteti izmjereni su u intervalu kuteva $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Mjerenje je izvršeno na sobnoj temperaturi.

Istim difraktometrom snimljene su $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestice radi obavljanja fazne identifikacije. Osim toga, na tim uzorcima mjerenje je obavljeno i pomoću TUR-M62 difraktometra koristeći $\text{Co K}\alpha$ zračenje čiji su podaci korišteni za analizu profila linija dekonvolucijom.

5.2 Postupci mjerenja magnetizacije

Često se za početak izmjeri ovisnost magnetizacije o temperaturi, pa se podijeli s poljem i dobije susceptibilnost. Pritom treba imati na umu da magnetizacija nije uvijek proporcionalna polju, kao što je i kod nas slučaj za sve uzorke, pa je upitno značenje susceptibilnosti u uobičajenom smislu. Ovisnost $M(T)$ upućuje na planiranje detalja mjerenja.

$M(T)$ pri konstantnom polju može se mjeriti na dva načina koja su nama od značaja. Najprije se uzorak ohladi bez polja, te primijeni magnetsko polje i obavlja mjerenje magnetskog momenta uzorka s povećanjem temperature. Tako se dobije ZFC krivulja (engl. zero-field-cooled). Kad se uzorak ohladi u polju u kojem se nakon toga i mjeri njegov moment s povećanjem temperature, dobije se FC krivulja (engl. field-cooled). Njihovo razdvajanje govori o izvjesnom zamrzavanju ili ukočivanju u sustavu.

Ovisnost magnetizacije o polju mjeri se pri konstantnoj temperaturi. Magnetske histereze mjere se u polju koje opada od maksimalnog do nule te potom raste do maksimalnog u suprotnom smjeru, pa se vraća nazad do nule i raste do maksimalnog u prvotnom smjeru. Široka petlja posljedica je ireverzibilnosti, a ako je ponašanje reverzibilno, obje grane će se poklapati. $M(H)$ ovisnost može se mjeriti i bez želje za istraživanjem histeretičnih svojstava i u tom slučaju polje se mijenja od najmanjeg do najvišeg ili obrnuto. Kod VSM magnetometra polje se mijenja kontinuirano pa je on pogodniji za takva mjerenja, dok kod SQUID magnetometra sa supravodljivim magnetom polje se mijenja jednu po jednu vrijednost i čeka se s mjerenjem dok se polje ne uspostavi. To određuje trajanje mjerenja histereze s velikim poljima s MPMS-5 uređajem u prosjeku i na 5 sati, dok je kod VSM-a moguće petlju izmjeriti i za primjerice 10 minuta. Osim toga, polje kod SQUID magnetometra mijenja se različitom brzinom pri različitim poljima da se izbjegne dugotrajni postupak mjerenja tamo gdje guste točke nisu potrebne. Tako da osim planiranja mjerenja treba biti oprezan i pri njihovoj interpretaciji.

Magnetski moment se nakon promjene vanjskih uvjeta mijenja s vremenom. Ta relaksacija magnetizacije mjeri se kao ovisnost $M(t)$ pri stalnoj temperaturi i stalnom polju.

Relaksacije smo mjerili vrlo detaljno u svim uzorcima na stabilnim temperaturama od 1.8K pa do temperature ukočivanja. Postupak je uvijek bio ovakav: uzorak se najprije ohladi u željenom polju (primjerice 0.01T) s temperature iznad temperature ukočivanja na temperaturu na kojoj želimo mjeriti relaksaciju, zatim se smjer polja okrene (to jest polje promijeni iz 0.01T u -0.01T) i nakon toga mjeri $M(t)$ tijekom nekoliko sati s konstantnim razmakom među točkama. MPMS-5 magnetometar je za to posebno pogodan jer temperatura i polje ostaju vrlo stabilni proizvoljno dugo vremena.

Uređaj dopušta i drugačija mjerenja od ovih rutinskih, no tada je pitanje kako uskladiti mjerenja s teorijskim modelima i iskoristiti modele za izvlačenje određenih parametara, to jest preostaje izrada vlastitih modela.

5.3 Priprema uzoraka

Sintetizirane uzorke treba na odgovarajući način pričvrstiti na nosač na kojem se obavlja mjerenje njihova magnetskog momenta SQUID magnetometrom, a slično i za VSM. Pritom se pazi da korišteni materijal ne narušava signal koji želimo mjeriti, niti da mijenja primjerice temperaturu ili polje kod uzorka. Nosač koji se koristi je plastična cjevčica - slamka (kakovom se primjerice pije sok) pričvršćena gornjim krajem na metalnu šipku koja visi s mehanizma za pomicanje uzorka/šipke. Unutar slamke se stavi ampula od želatine u koju ide praškasti ili grumenasti, a i tekući uzorak. Ako se može, zgodno je uzorak pričvrstiti neposredno na slamku. Iako je ampula dijamagnetska pa ne doprinosi mnogo mjerenom magnetskom momentu, ona može smetati pri mjerenju slabo magnetskih materijala. Ili se njen doprinos mora odračunati.

Slamka je inače dugačka i uzorak se stavlja dalje od njenog ruba tako da rubovi slamke ne ulaze u područje detekcijske zavojnice. Gibanje homogene slamke tada ne inducira nikakav signal u zavojnicama. Na isti se način kao podloga za mjereni uzorak može koristiti i bilo kakva homogena duga šipka.

Monokristal jednomolekuskog magneta Mn_{12} acetata je u obliku štapića i treba paziti kako ga se usmjeri s obzirom na magnetsko polje. Veličine mjerenih monokristala su oko $3mm \times 0.4mm \times 0.2mm$ ili manje. Budući da je anizotropan i želimo ga mjeriti u različitim smjerovima, prilijepili smo ga točkom vakuumske masti na silicijevu pločicu, kako se vidi na slici 5.3 lijevo. Pločicu je onda moguće okretati na nosaču. Sam monokristal bi se zbog



Slika 5.3: Uzorci pripremljeni za magnetsko mjerenje. Lijevo je monokristal Mn_{12} -acetata na silicijevoj pločici, u sredini magnetske nanočestice s parafinom u ampuli, a desno Hf-Fe slitina na slamci. U pozadini je kvadratna mreža od 5mm.

svoje krhkosti (posebno nakon uzastopnih hlađenja i grijanja) slomio ako bismo neposredno njega pokušali okretati. Ako se pločicu s monokristalom ne može staviti na slamku, onda se stavlja na istokareni valjkasti nosač koji stane u slamku i na kojem je izglođan ravni dio na koji se prilijepi pločica.

Monokristal je malene mase, prosječno oko $200\text{--}400\mu\text{g}$. No, silicijeva pločica je dijamagnetska, kao i vakuumska mast, pa ta pozadina ne daje značajan doprinos koji bi bio usporediv s magnetskim momentom Mn_{12} -acetata vrlo visokog spina po molekuli. U slučaju valjkastog nosača od teflona koji je također dijamagnetski, masa postaje značajno velika te on doprinosi mjerenom magnetskom momentu, pa ga treba odračunati. Kako bilo da bilo, zgodno je što magnetski moment svih tih pozadina nema sporu vremensku dinamiku, a ni magnetsku histerezu.

Dobar dio mjerenja obavljen je na praškastom uzorku Mn_{12} -acetata, dok još nismo imali monokristale. Prah se sastoji od vrlo sitnih kristalića oblika iglica. Budući da svojstva i procesi ovise o smjeru kristala s obzirom na polje, bilo je potrebno sve kristaliće usmjeriti jednako. To je urađeno stavljanjem praha u ampulu s toluenom u kojem je uzorak netopiv. Zatim se pri sobnoj temperaturi nametne polje od 5T u kojem se iglice usmjere. Hlađenjem na temperature pri kojima se mjeri toluen se zaledi i iglice ostaju usmjerene.

Magnetske nanočestice u praškastom obliku stavljene su u ampulu. Da bi se izbjeglo njihovo mehaničko okretanje, zalivene su parafinom koji je tekući iznad 60°C . Uz energičnu trešnju polagano je isključeno zagrijavanje toplim zrakom pa prah ostaje dobro raspršen u skrutnutom parafinu unutar ampule (slika 5.3 u sredini). Masa uzorka je nekoliko miligrama, što ima magnetski moment toliko velik da je doprinos parafina i ampule stvarno zanemariv.

Amorfne slitine proizvedene su u obliku tankih (deseci mikrometara) uskih (ispod milimetra) dugih ("na metre") vrpce. Komadić $Hf_{57}Fe_{43}$ od oko 5mm ima masu oko 0.8mg. Zbog

povoljne čvrstoće moguće ga je pričvrstiti neposredno na homogenu slamku, kako se vidi na slici 5.3 desno. Time se izbjegavaju svi pozadinski doprinosi magnetskom momentu.

5.4 Mjerne jedinice

Mjerne jedinice u magnetizmu nisu previše standardizirane.² U današnjoj literaturi najčešće se upotrebljavaju Gaussov sustav jedinica i SI standardizirani međunarodni sustav jedinica.³ U ovom radu koriste se SI jedinice u svim eksperimentalnim rezultatima i na svim slikama. Izuzetak su slike prenešene iz literature. Pristupačna tablica za pretvaranje jedinica magnetskih veličina⁴ omogućuje dobro snalaženje.

Magnetsko polje izraženo je u teslama. Takva se veličina ponekad naziva magnetskom indukcijom, a u tim slučajevima magnetsko polje ima jedinicu Am^{-1} . Primijenjeno magnetsko polje (obično označeno s H , pogotovo kad se govori o magnetizirajućem polju) stoga je označeno kao $\mu_0 H$, da ne bude zabune zašto ga označavamo u teslama. Osim primijenjenog polja H koristi se i ukupno magnetsko polje B koje djeluje na sustav. Ono je izraženo u teslama.

Magnetizacija je magnetski moment po jedinici volumena ili po jedinici mase. Magnetski moment se dobije izravno kao izmjereni podatak pa ga dijelimo s masom da se dobije masena magnetizacija. Ako je potrebno za usporedbu s drugim podacima, onda dijelimo s volumenom da dobijemo volumnu magnetizaciju, no u tom slučaju treba znati gustoću tvari, što često stvara probleme ako tvar nije toliko poznata, ali je upitno i što je gustoća skupa nanometarskih objekata. Masenu magnetizaciju izražavamo u $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ (čemu je jednako i emu g^{-1}).

² "Magnetic units are a mess." bila je prva rečenica u predavanju "Introduction to Magnetism" koje je G. M. Kalvius održao na Ljetnoj školi kondenzirane tvari u Lyceum Alpinum 2002.

³ Anegdota sa poster-sekcije nekih skupova je da fizičar-magnetičar ne zna pretvoriti $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ u emu g^{-1} i obrnuto, iako je faktor pretvaranja jednak 1.

⁴ Dostupna na <http://www.qdusa.com/resources/pdf/magform.pdf>.

Poglavlje 6

Rezultati mjerenja i analiza

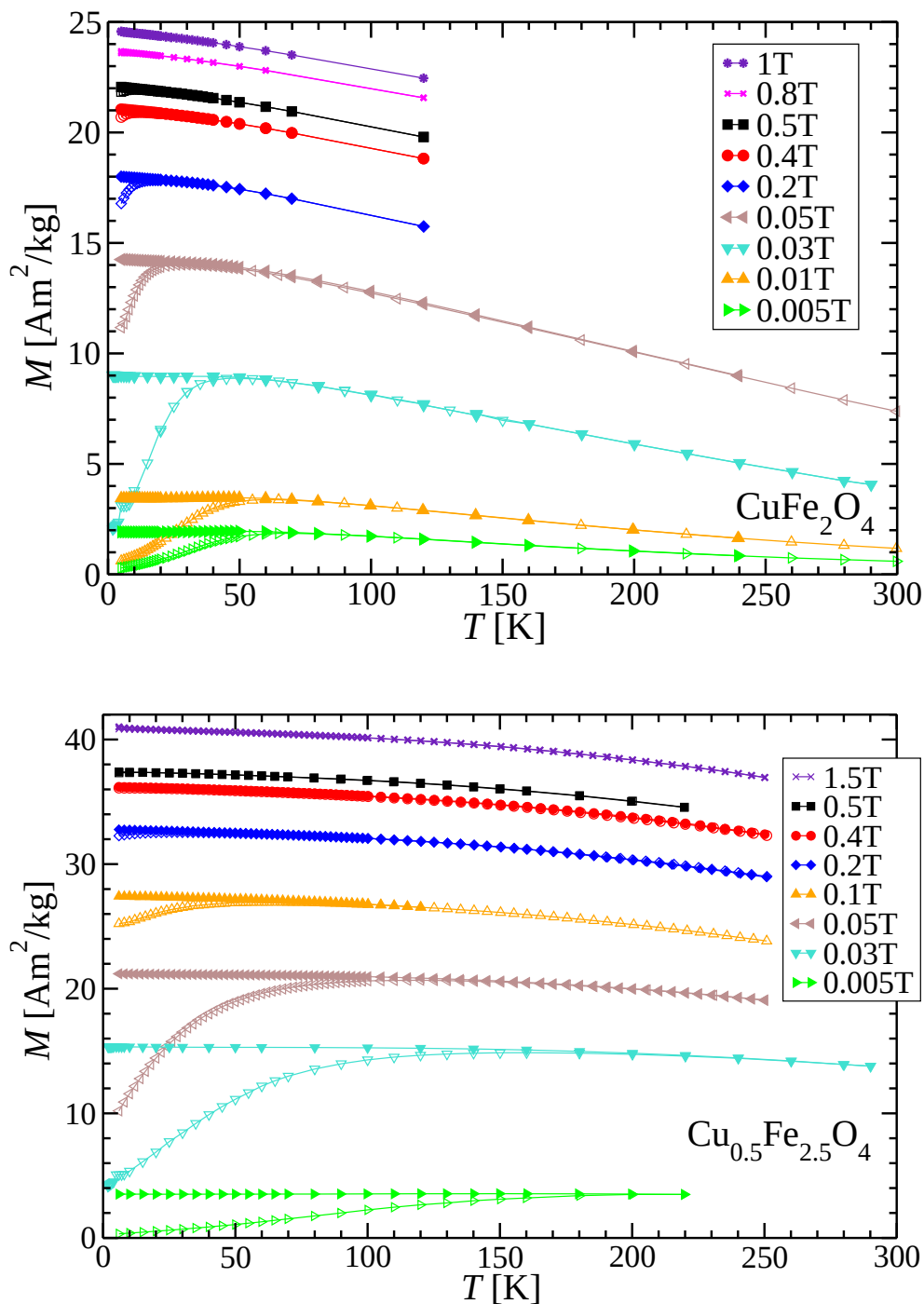
Magnetska mjerenja obavljena na proučavanim nanomagnetima obuhvaćaju ovisnost magnetizacije o temperaturi pri različitim primijenjenim magnetskim poljima, što podrazumijeva i hlađenje bez polja (ZFC) i hlađenje u polju (FC), ovisnost magnetizacije o polju pri raznim temperaturama, uključujući i petlje magnetske histereze, te relaksaciju magnetizacije, to jest ovisnost magnetizacije o vremenu nakon promjene polja pri stalnoj temperaturi. U ovome poglavlju su sakupljeni i prikazani ti mjereni podaci te je obavljena i njihova elementarna analiza. Rezultati su grupirani za nanočestice, zatim za jednomolekulske magnete, a potom za amorfnu Hf-Fe slitinu.

6.1 Magnetske nanočestice

Istraživali smo magnetska svojstva nanočestica različite strukture i sastava. Vrlo detaljno su proučena svojstva i magnetski procesi u nanočesticama bakrova ferita CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ čija veličina je $(6.5 \pm 1.5)\text{nm}$. Svojstva nanostrukturiranog praškastog CuFe_2O_4 već su bila sustavno proučavana [Nedkov 00]. Ovdje je naglasak na svojstvima i procesima bitnim za čestice kao nanomagnete pa su mjerenja vršena uglavnom u niskotemperaturnom dijelu gdje se ona ispoljavaju.

Osim tih prikazat ćemo i preliminarna karakterizacijska mjerenja novih sintetiziranih nanočestica $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ s udjelom aluminija $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ [Raghavender i sur. 07]. Pored njih, imamo i takve nizove čestica u kojima se umjesto nikla nalazi kobalt te bakar. Ta mjerenja obuhvaćaju uglavnom sobnotemperaturne magnetske histereze, a daljnja istraživanja bit će obavljena kasnije.

6.1.1 Temperaturna ovisnost magnetizacije

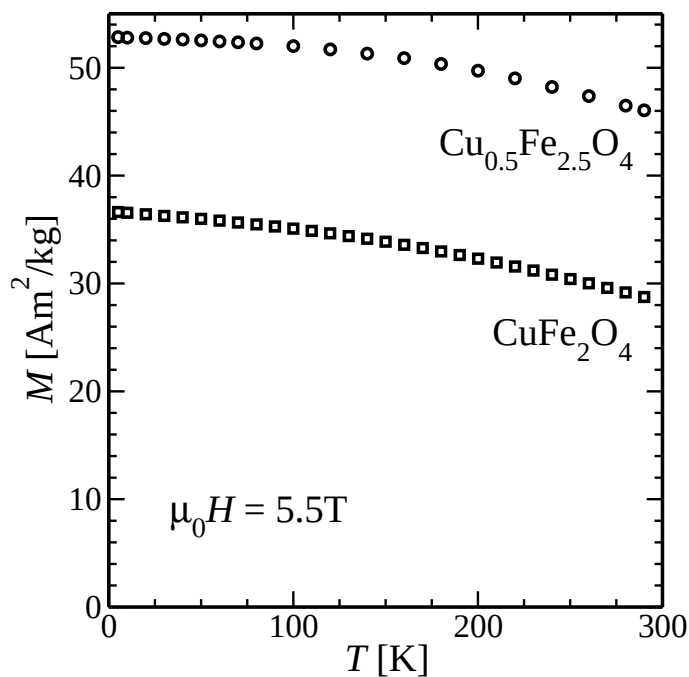


Slika 6.1: Ovisnost magnetizacije M o temperaturi T uzoraka $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pri raznim primijenjenim magnetskim poljima. Šuplji simboli predstavljaju ZFC mjerenja, a ispunjeni FC. Linije su vodilje za oko.

Magnetizaciju uzoraka CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ mjerili smo u ovisnosti o temperaturi pri raznim primijenjenim magnetskim poljima, i to nakon hlađenja bez polja (ZFC) i nakon

hlađenja u polju (FC). Uzorci su uvijek prije mjerenja grijani na temperaturu dosta iznad temperature ukočivanja, što za CuFe_2O_4 znači na 150K i za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ na 250K, a nakon toga ohlađeni bez polja ili s poljem na željenu najnižu/početnu temperaturu mjerenja. Izmjerene ovisnosti prikazane su na slici 6.1.

Za ZFC krivulju magnetizacija povećanjem temperature raste, zatim postiže široki i zaobljeni maksimum pri određenoj temperaturi T_{max} , a nešto malo iznad te temperature pri takozvanoj temperaturi T_{irr} spaja se s FC krivuljom i dalje se one preklapaju do najviših temperatura. Za temperaturu ukočivanja T_B (engl. blocking temperature) znaju se uzeti ili T_{max} ili T_{irr} , ovisno o interpretaciji i potrebi. Sve FC krivulje su monotono padajuće. Ovakvo ponašanje javlja se za sva polja, no T_{max} se snižava s povećanjem polja. Razdvajanje među ZFC i FC krivuljama postaje neprimjetno u mjerenom temperaturnom intervalu pri polju 1T za CuFe_2O_4 , a za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ pri polju 0.4T. Ako se gledaju mjerenja pri istom polju, T_B je otprilike dvostruko viša za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ od one za CuFe_2O_4 . S druge strane, temperature ukočivanja su iste ako se uzorak $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ mjeri u jačem polju od uzorka CuFe_2O_4 . To govori da su kod uzorka $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ energijski bedemi viši nego kod CuFe_2O_4 pri istom primijenjenom polju, odnosno da kod $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ treba primijeniti jače polje nego kod CuFe_2O_4 da bi bedemi bili jednako visoki.



Slika 6.2: Ovisnost magnetizacije M o temperaturi T za dva $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ uzorka uz primijenjeno magnetsko polje od 5.5T.

Jako magnetsko polje toliko izobliči bedem da on više ni ne postoji, nego nastaje samo jedan energijski minimum, i magnetski moment čestica usmjeren je gotovo u smjeru polja. Slika 6.2 pokazuje ovisnost magnetizacije o temperaturi pri jakom primijenjenom polju od 5.5T koje nadvladava sve bedeme sudeći prema slici 6.1. Ta se magnetizacija smanjuje s temperaturom i za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ opada s $53.1\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ pri 5K na $46.1\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ pri 290 K te za CuFe_2O_4 opada s $35.6\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ pri 5K na $27.8\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ pri 290K. To opadanje je posljedica zauzimanja stanja magnetskog momenta čiji je smjer malo drugačiji od smjera polja. Osim toga moguća je i promjena magnetskog osnovnog stanja same čestice. O kombinaciji te dvije pojave bit će riječi u poglavlju 7, posebno 7.8.

U prilog ukočivanju magnetskih momenata nanočestica idu i mjerenja Mössbauerovih spektara. Pri temperaturi 290K dobije se samo dvostruki šiljak blizu središtu koji govori o superparamagnetskom cjelovitom okretanju magnetskog momenta čestice [Pajić i sur. 04], pa je ta slika potpuno drugačija od slike 4.4 mjerene pri 4K čiji multiplieti govore o uređenju magnetske rešetke. Kod $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ pri 290K preostaju još i maleni doprinosi ostalih šiljaka, kakvih nema kod CuFe_2O_4 , što znači da se osim brzih fluktuacija momenta ipak još malo primjećuje i ukočena komponenta. To je u skladu s $T_B = 230\text{K}$ kod $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ i njenim povećanjem kod mjerenja ovom visoko-frekvencijskom tehnikom, kakvo predviđa slika 3.2.

6.1.2 Ovisnost magnetizacije o polju

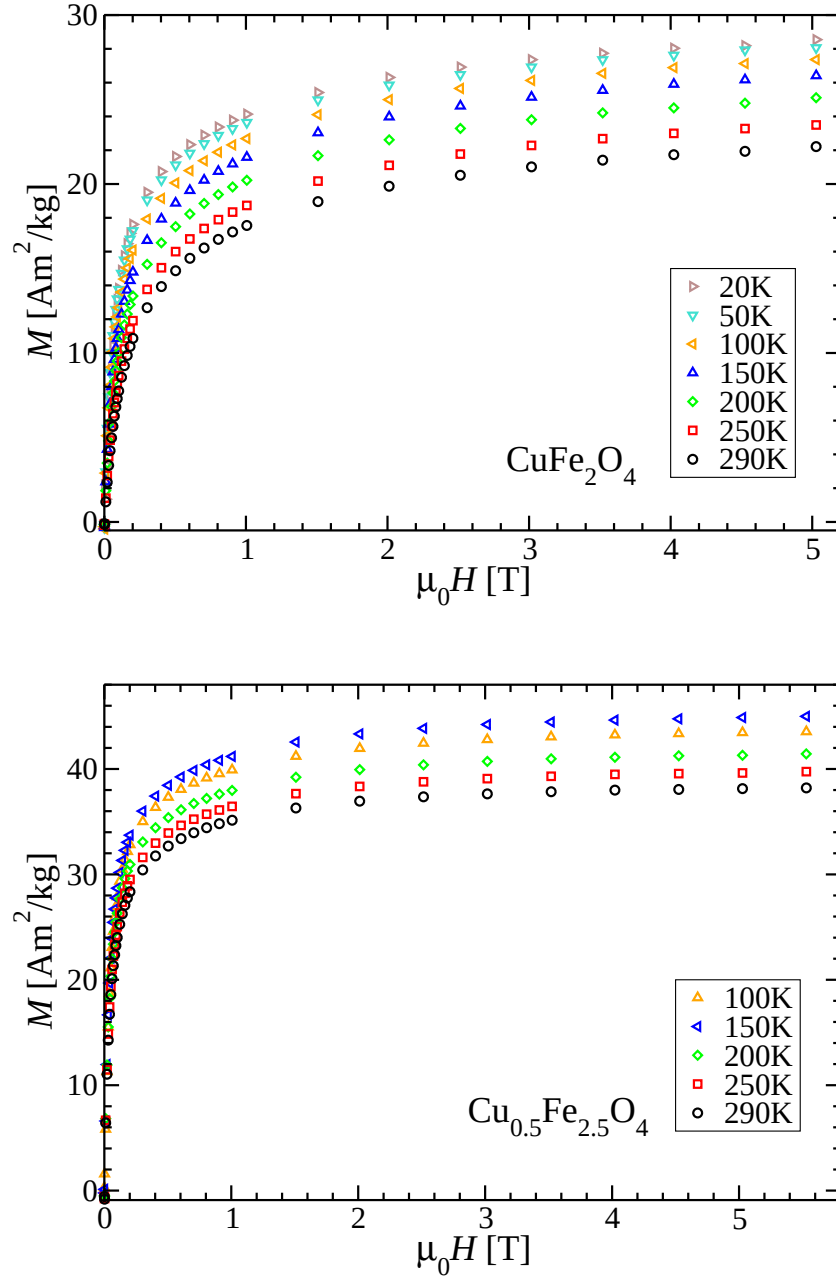
Da bismo ustanovili pod kojim uvjetima dolazi do zasićenja magnetizacije, mjerene su $M(H)$ ovisnosti pri raznim temperaturama. One su prikazane na slici 6.3 za oba uzorka. Stanje zasićenja nije postignuto niti za najniže temperature, i to ne samo za ovdje prikazane, već i za mnogo niže, kao što se vidi na slici magnetske histereze 6.4 u poglavlju 6.1.3. Nedostizanje zasićenja vjerojatno je posljedica naginjanja spinova [Goya i sur. 98a] za koje je potrebno vrlo jako polje da ih ispravi.

Zasićenje nije postignuto ni pri polju 5.5T, ali ni pri 7T ¹ nije mu mnogo bliže. Za više temperature magnetizacija postiže nižu vrijednost pri istom polju, što je u skladu s mjerenjem $M(T)$ prikazanim na slici 6.2.

Skaliranje horizontalne osi na slikama 6.3 kao $\mu_0 H/T$ ne dovodi do preklapanja krivulja, kakvo sugerira argument Langevinove jednadžbe 2.2 ($\mu B/kT$). To pokazuje da postoje

¹ Mjereno na VSM-u pri Zavodu za fiziku čvrstog stanja Tehničkog Sveučilišta u Beču.

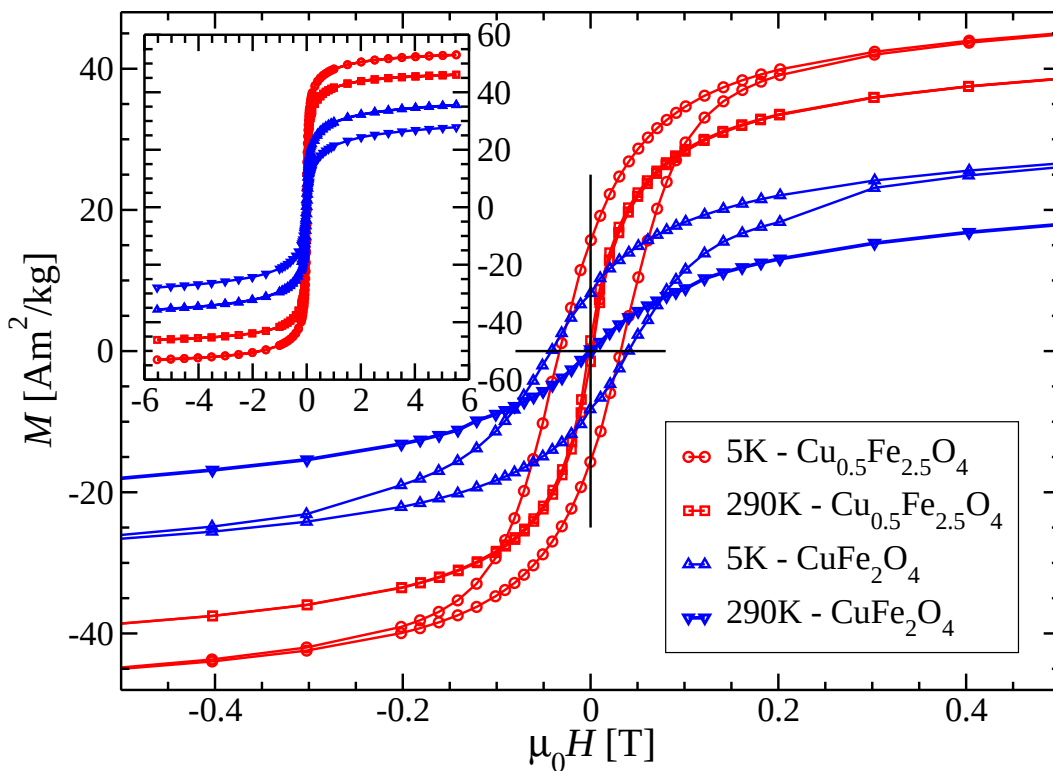
doprinosi magnetizaciji koji nisu samo od superparamagnetskih momenata i/ili da magnetski momenti nisu jednaki s promjenom temperature i/ili da su magnetski momenti raspodijeljeni na široko po veličini.



Slika 6.3: Ovisnost magnetizacije M o primijenjenom magnetskom polju $\mu_0 H$ uzoraka $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pri naznačenim temperaturama.

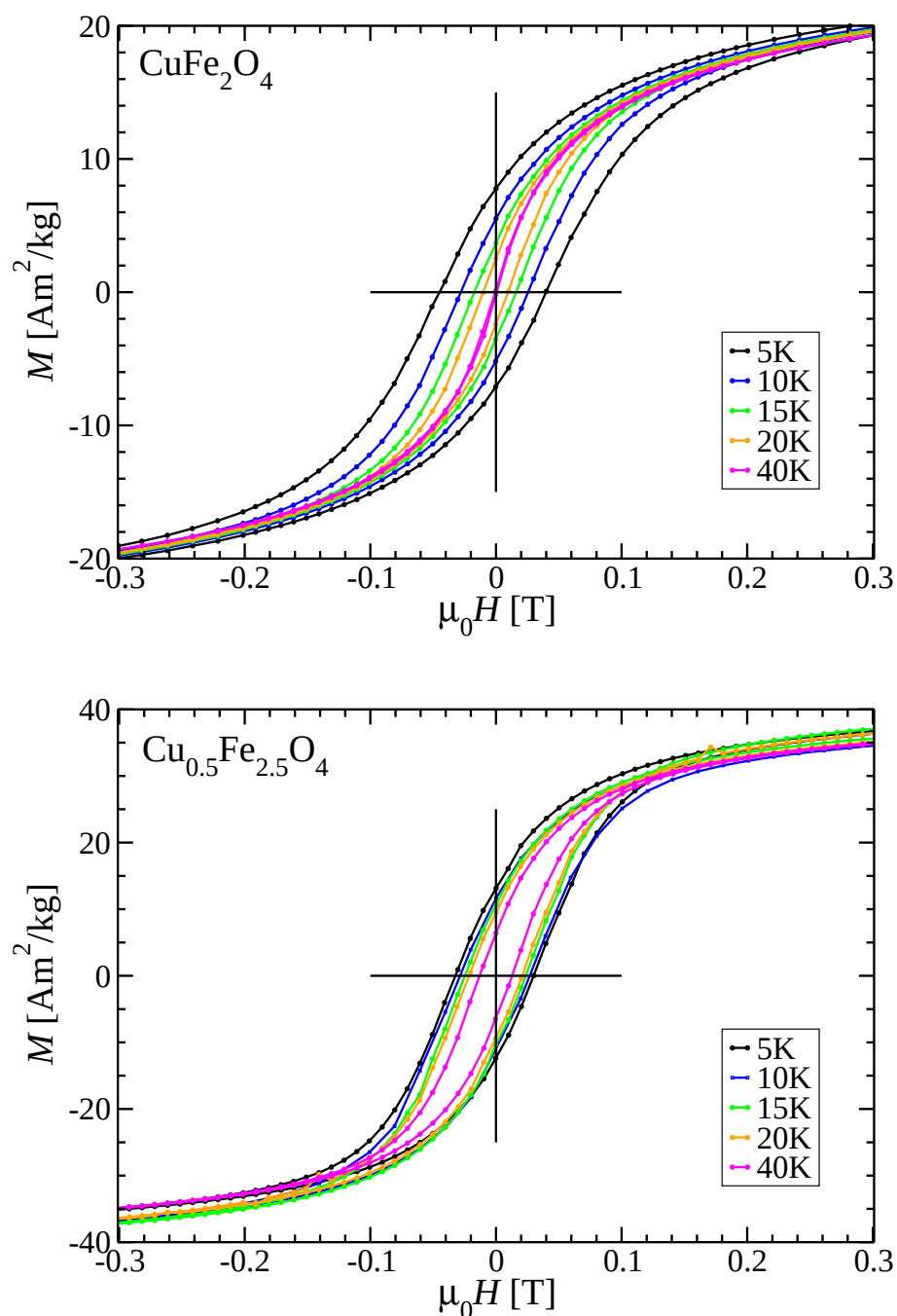
6.1.3 Magnetska histereza

Snižavanjem temperature nešto ispod T_B krivulje $M(H)$ postaju ireverzibilne, to jest javlja se magnetska histereza. Slika 6.4 prikazuje usporedno petlje magnetske histereze za uzorke CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ na dvije poprilično različite temperature. Magnetizacija $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ je u svakom slučaju iznad magnetizacije CuFe_2O_4 . Ugrubo rečeno, to je posljedica većeg udjela iona većeg spina, dok detalji ovise o raspodjeli iona po podrešetkama. Pri 290K obje $M(H)$ petlje su reverzibilne, a pri 5K obje pokazuju histerezu. Koercitivno polje H_c je veće za CuFe_2O_4 , a također i polje ireverzibilnosti H_{irr} iznad kojeg petlja postaje reverzibilna.



Slika 6.4: Petlje histereze za uzorke CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ pri temperaturama 5K i 290K. Umetak pokazuje cijelo mjereno područje, dok je glavna slika uvećani središnji dio.

Magnetske histereze detaljno su izmjerene pri mnogim temperaturama, od kojih su neke prikazane na slici 6.5. Budući da su sve petlje reverzibilne iznad 2T te korištenje jačeg polja nije utjecalo na oblik petlji, nizovi mjerenja obavljani su do $\pm 2\text{T}$. Povećanjem temperature petlje postaju sve uže i niže, koercitivno polje se smanjuje, kao i remanentna magnetizacija također. Takvo ponašanje može se objasniti toplinskom aktivacijom ukočenih magnetskih momenata nanočestica preko bedema anizotropije. Što je viša temperatura, to je manje potrebno magnetsko polje za preokretanje magnetskih momenata, čija je fenomenološka



Slika 6.5: Petlje magnetske histereze uzoraka $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pri naznačenim temperaturama.

mjera koercitivno polje. I obrnuto, što je niža temperatura, a time i toplinska energija, potrebno je jače magnetsko polje za preokretanje momenata da bi više snizilo bedeme. A remanentna magnetizacija (u polju nula) govori koliko je magnetskih momenata nakon isključivanja magnetskog polja ostalo usmjereno u prethodno preferiranom smjeru. Stoga ona opada s povećanjem temperature jer veći broj magnetskih momenata imajući veću toplinsku energiju preskoči bedeme anizotropije, što smanjuje ukupnu magnetizaciju. Da bi se izbjeglo

učinke ukočivanja koji mogu narušiti sustavnost istraživanja magnetskih histereza, uzorke smo prije svakog mjerenja grijali iznad T_B u polju nula tako da bi zauzeli isto stanje magnetizacije.

Osim predstavljenih mjerenja na SQUID magnetometru, magnetske histereze mjerili smo i na VSM-u. Pogodnost tomu je kontinuirano mjerenje za vrijeme promjene polja. Veća brzina promjene magnetskog polja nego što je kod SQUID-magnetometra nije utjecala na izgled petlji.

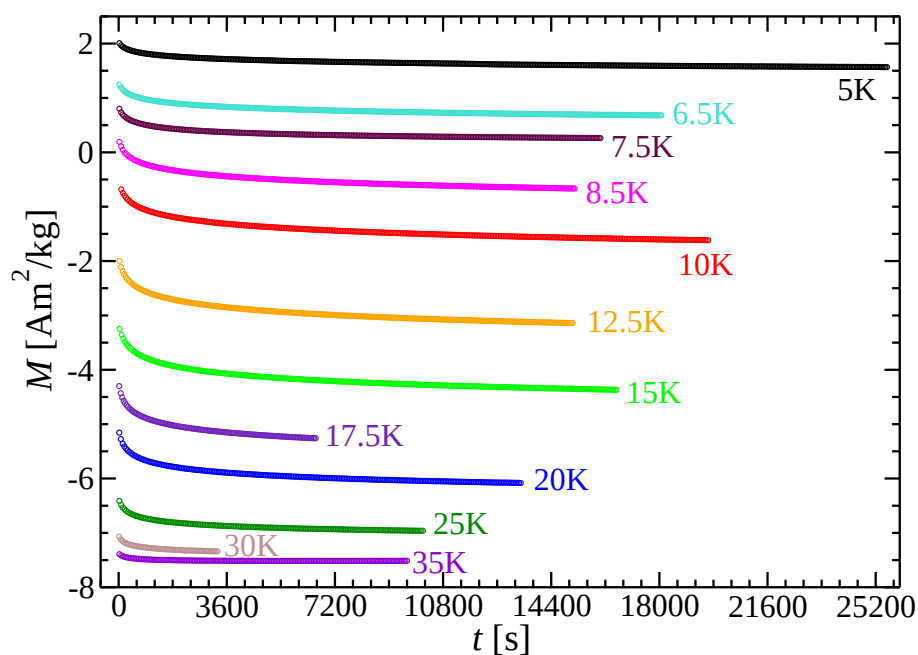
Polje se na VSM-u neprekidno mijenja stalnom brzinom. To je naizgled vrlo važno pri mjerenju superparamagnetskih sustava jer magnetizacija ima svoju vremensku dinamiku te se čekanjima instrumenta i različitim postupcima mjerenja unose samo dodatne smetnje toj dinamici. Stoga su i vršena mjerenja na VSM-u i uspoređivana s mjerenjima na SQUID magnetometru. SQUID magnetometar najprije postavi polje pa potom mjeri moment uzorka te onda opet mijenja polje, što traje određeno vrijeme, pa potom mjeri moment i tako dalje. Stoga se broj točaka zbog ograničenog vremena i troškova mora optimizirati: ne mjeri se velik broj točaka i ne mjeri se u jednoliko razmaknutim poljima, već se gušće mjeri gdje se očekuje naglija promjena ili važniji detalj. Pokazalo se da takav postupak ne mijenja oblik petlji histereze. Također, na VSM-u su rađena i mjerenja s različitim trajanjem obilaska petlje. Osim veće glatkoće krivulje za dulja vremena zbog toga što pojačalo ima više vremena za usrednjiti signal, nije primijećena razlika među krivuljama magnetske histereze mjerenim različitim brzinama. To znači da su i statička mjerenja na SQUID magnetometru vjerodostojna pri istraživanju magnetske histereze ovakvih sustava. Dok god se vrijeme mjerenja histereze ne mijenja znatno, promjena polja ima daleko veći utjecaj na promjenu magnetizacije nego što ga ima čekanje pri mjerenju jedne točke. Kad je temperatura daleko ispod T_B , vrijeme relaksacije magnetizacije uzorka je daleko veće od vremena mjerenja histereze pomoću oba uređaja tako da procesom magnetiziranja upravlja magnetsko polje, a ne njegova brzina promjene. Eventualne razlike bismo mogli uočiti na temperaturi gdje je vrijeme relaksacije uzorka mnogo manje od vremena mjerenja jednoga uređaja, a ne toliko mnogo manje od drugoga.

Pored toga, i na VSM-u i na SQUID-u, uočeno je i pomicanje histereza ulijevo ako ih se mjeri nakon hlađenja u polju. Ta tema bit će posebno obrađena u poglavlju 7.3.

6.1.4 Relaksacija magnetizacije

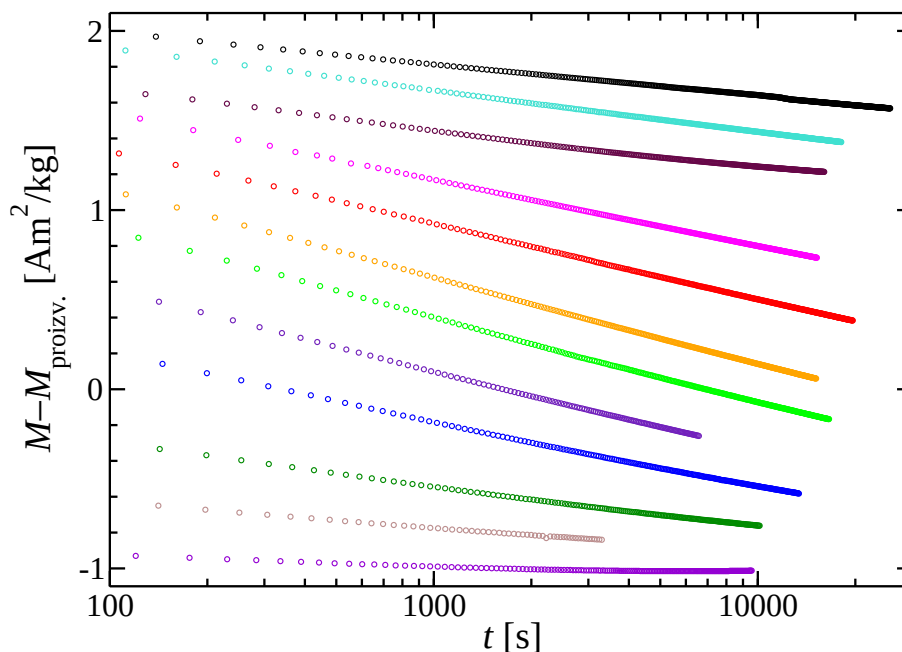
Već je odavno poznato da magnetizacija ansambla nanočestica relaksira s vremenom nakon promjene primijenjenog magnetskog polja ili vanjske temperature (primjerice knjiga [Chudnovsky i Tejada 98]). Osim toga i razdvajanje ZFC i FC krivulja govori da ispod T_B sustav nije u ravnotežnom stanju. To znači da mora relaksirati prema njemu. Stoga smo istraživali procese relaksacije magnetizacije nanočestica u ovisnosti o temperaturi te djelomično i o polju.

Prije svakog mjerenja relaksacije uzorak je ugrijan dovoljno iznad T_B (na 150K za CuFe_2O_4 te na 250K za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) tako da magnetizacija na vremenskoj skali promatranja gotovo trenutno zauzima ravnotežno stanje. Uzorak se magnetizira u polju $+0.03\text{T}$ te se ohladi na temperaturu pri kojoj mjerimo relaksaciju nakon promjene polja u -0.03T . Rezultati mjerenja za CuFe_2O_4 prikazani su na slici 6.6.



Slika 6.6: Relaksacija magnetizacije uzorka CuFe_2O_4 pri naznačenim temperaturama nakon promjene magnetskog polja iz 0.03T u -0.03T .

Promatranje relaksacije započinje sve bliže novom ravnotežnom stanju što je temperatura viša, iako je postupak mjerenja isti za sve. Tomu je tako jer se pri višoj temperaturi veći broj magnetskih momenata preokrene prije nego mjerenje uopće počne. Nakon toga iz početne magnetizacije sustav relaksira sve sporije i sporije prema ravnotežnom stanju, koje je približno određeno magnetizacijom sa FC krivulje mjerene u 0.03T . Raspon izmjerene relaksacije ovisan



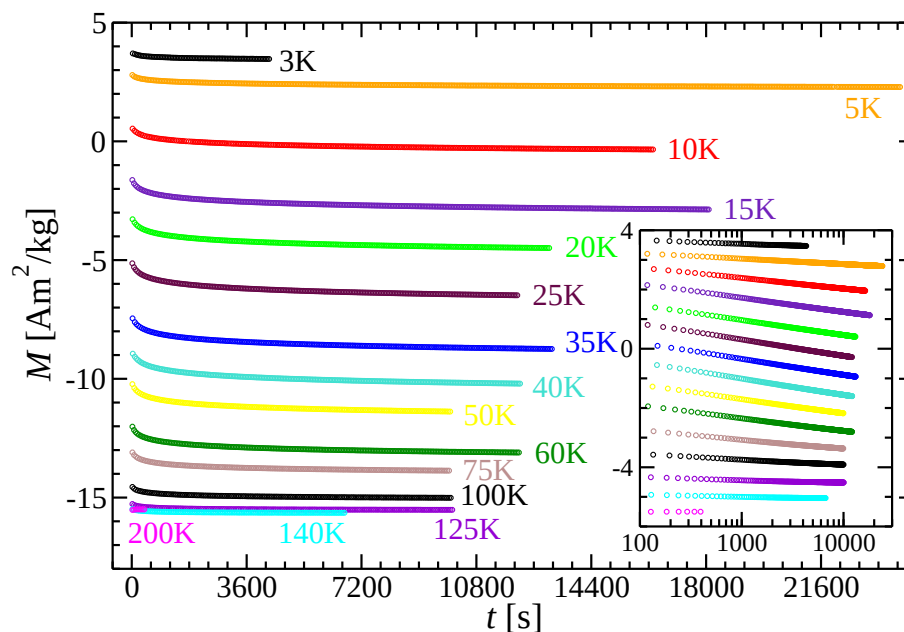
Slika 6.7: Ovisnost magnetizacije CuFe_2O_4 o vremenu u logaritamskoj podjeli. Podaci su isti kao na slici 6.6, a boje označavaju iste temperature. Magnetizaciji su dodane proizvoljne vrijednosti tako da krivulje dođu bliže jedne drugima.

je o temperaturi: najmanji je za najniže i najviše mjerene temperature, a najveći je negdje oko sredine. Također, i brzina relaksacije se čini najmanja za najniže i najviše temperature. Novo ravnotežno stanje ne samo da nije dostignuto unutar nekoliko sati mjerenja, nego mu se sustav čak niti ne približava asimptotski, već na jedan sporiji način. Kad se vremenska os nacrtava u logaritamskoj skali, dobiju se začuđujuće pravilne linearne ovisnosti prikazane na slici 6.7.

Nagib ovih pravaca naziva se najčešće magnetska viskoznost, ali i brzina logaritamske relaksacije. Radi lakšeg vizualnog uspoređivanja podaci su pomaknuti vertikalno tako da sve relaksacije budu prikazane u što užem intervalu magnetizacije. Vidi se da su nagibi najmanji za rubne temperature, a najveći za središnje.

Mjerenja relaksacije magnetizacije za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ prikazana su na slici 6.8 i slična su onima za prvi uzorak. Na umetku vidimo da su relaksacije također logaritamske i da je brzina najveća za središnje temperature, a niža za one najniže i najviše mjerene. Jedina razlika je što se najveća brzina kod $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ostvarila pri otprilike dvostruko višoj temperaturi nego kod CuFe_2O_4 . Sličan je omjer bio i za temperature ukočivanja ova dva uzorka.

U poglavlju 7.5 i dalje kvantitativno ćemo analizirati ovdje prikazane rezultate mjerenja



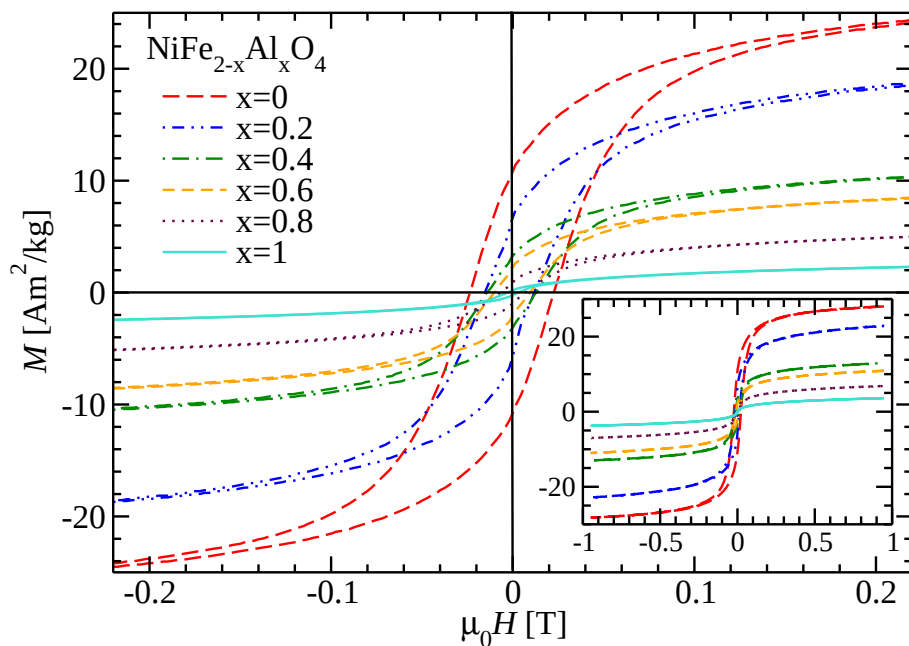
Slika 6.8: Relaksacija magnetizacije uzorka $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ pri naznačenim temperaturama nakon promjene magnetskog polja iz 0.03T u -0.03T . Umetak pokazuje iste relaksacije, ali u logaritamskoj vremenskoj podjeli; načinjen je isto kao slika 6.7 od slike 6.6.

te ih usporediti s analizama relaksacija drugih sustava.

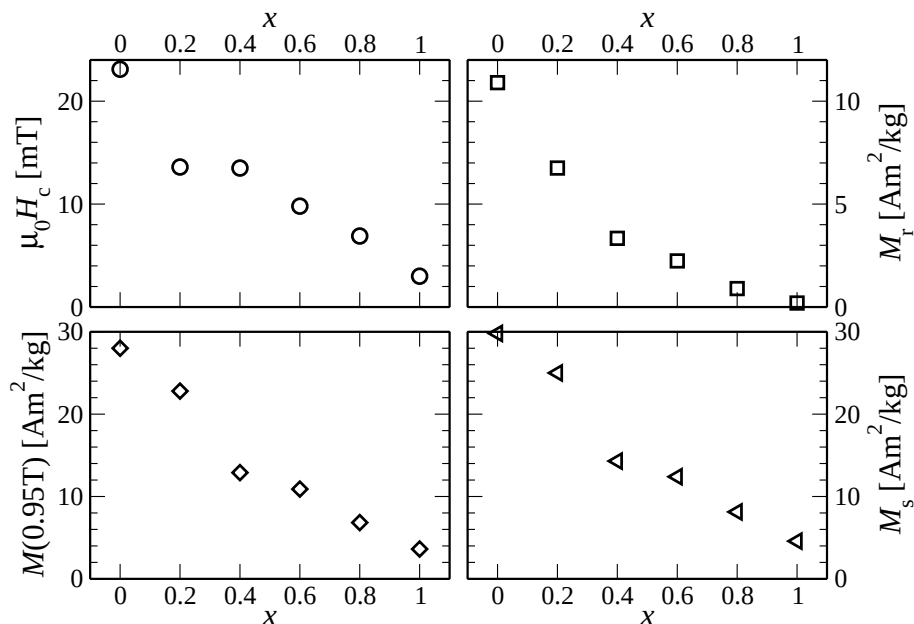
6.1.5 Magnetska karakterizacija $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ nanočestica

Osim detaljno istraženih magnetskih procesa i svojstava nanočestica $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ karakteristične srednje veličine 6.5nm , susreli smo se i s drugim uzorcima. Ovdje bismo još prikazali rezultate magnetske karakterizacije nanočestica niza $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ gdje je $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$. Oni su zanimljivi jer možemo pratiti što se događa zamjenom magnetskih iona nemagnetskim. Mjerenja magnetske histereze na sobnoj temperaturi prikazana su na slici 6.9.

Zasićenje magnetizacije nije postignuto do 0.95T , kao što nije ni kod prethodno opisanih uzoraka. Povećanjem udjela aluminija, to jest smanjenjem udjela željeza, monotono se smanjuje magnetizacija. Osim toga i koercitivno polje se smanjuje s povećanjem x , kao i remanentna magnetizacija. Ovisnost tih veličina o udjelu aluminija prikazana je na slici 6.10. Treba biti oprezan pri interpretaciji prikazanih ovisnosti, jer osim sastava mogu se mijenjati i neki drugi parametri, kao što je primjerice veličina čestica. Ovisnost magnetskih svojstava o veličini je novost koja se pojavljuje pri prelasku s masivnih sustava na sustave



Slika 6.9: Magnetske histereze uzoraka $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ pri sobnoj temperaturi. Prikazan je uvećani središnji dio. Umetak pokazuje cijele mjerene petlje.



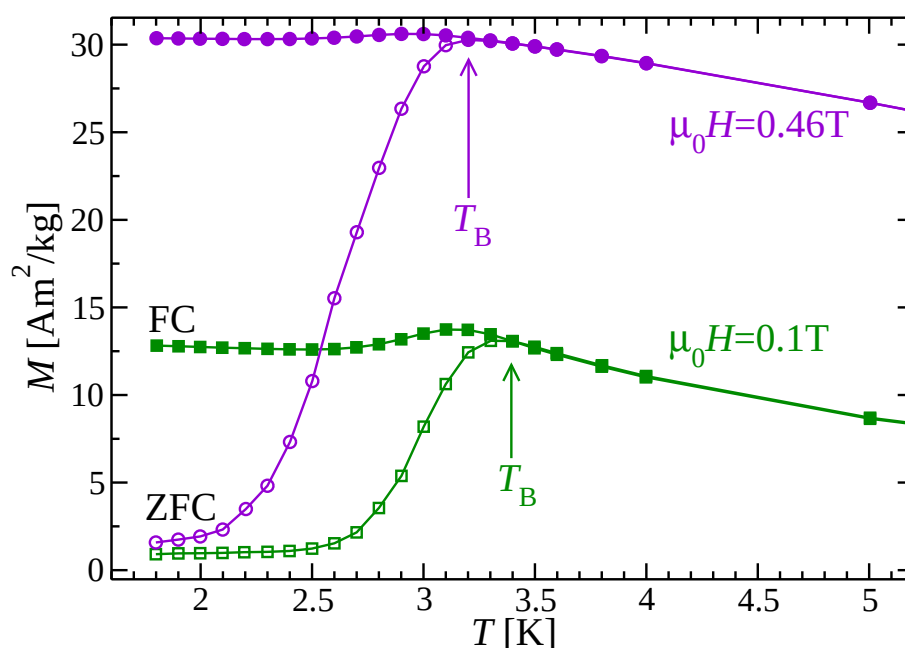
Slika 6.10: Parametri magnetskih histereza prikazanih na slici 6.9.

čiji su objekti nanometarskih veličina. Detalje ćemo analizirati u poglavlju 7 gdje će nam pomoći i u objašnjavanju svojstava nanočestica bakrova ferita.

6.2 Jednomolekulski magneti

Od jednomolekulskih magneta najviše smo istraživali Mn_{12} -acetat pa će i u ovom prikazu rezultata on biti najzastupljeniji. Osim njega, prikazat ćemo i svojstva novog sintetiziranog Mn_{12} -formijata najavljenog u poglavlju 4.2.

6.2.1 Temperaturna ovisnost magnetizacije Mn_{12} -acetata



Slika 6.11: Temperaturne ovisnosti ZFC i FC magnetizacije Mn_{12} -acetata za različita polja.

U temperaturnoj ovisnosti magnetizacije i ovdje je zbog magnetske anizotropije potrebno paziti na postupak prije mjerenja. Slika 6.11 prikazuje ZFC i FC krivulje pri različitim poljima koje govore o pojavi ukočivanja magnetskog momenta. Odmah je uočljiva kvalitativna razlika ZFC krivulja Mn_{12} -acetata od onih za nanočestice prikazanih na slici 6.1. Kod Mn_{12} -acetata magnetizacija na ZFC krivulji nakon gotovo stalne vrijednosti iznad određene temperature naglo raste, dok je kod nanočestica taj porast postupan i događa se na širokom temperaturnom intervalu. Također, spajanje s FC krivuljom je kod Mn_{12} -acetata oštro, a kod nanočestica razmazano na širi temperaturni interval. To znači da kod Mn_{12} -acetata većina jedinki počne značajno relaksirati pri istoj temperaturi, što je u skladu s jednoličnošću bedema za spinove međusobno jednakih magnetski nezavisnih molekula u monokristalu. Nanočestice su raspodijeljene po volumenu, a time i po visinama bedema, pa pri svakoj temperaturi postoji

određen dio čestica koji se značajnije relaksira te ZFC krivulja raste u širem temperaturnom intervalu počevši od najnižih pa sve do temperature spajanja s FC krivuljom.

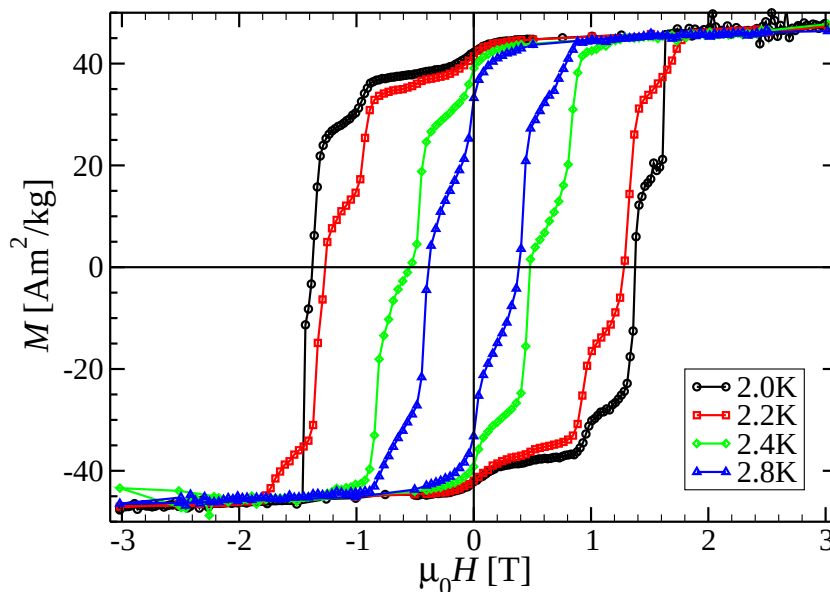
Povećanjem magnetskog polja magnetizacija nelinearno raste dok god je sustav ispod zasićenja. Pored toga, dolazi i do pomicanja ZFC krivulja ulijevo, to jest magnetski momenti se počnu aktivirati preko bedema anizotropije pri sve nižim temperaturama što je polje veće, kako predviđa jednačba 3.8 i prikazuje slika 3.1. Mikroskopski gledano, sniženjem bedema poraste frekvencija fluktuacija magnetskog momenta pa brzina relaksacije magnetizacije prema ravnotežnom stanju i pri nižoj temperaturi postaje dovoljno velika da se magnetizacija znatnije promijeni unutar vremena mjerenja. Ovdje je takav način jednostavniji za sagledati nego kod nanočestica, jer su jedinice međusobno jednake, dok u sustavu čestica imamo različite jedinice pa relaksaciju treba gledati kao superpoziciju relaksacija jedinki različitih bedema i momenata.

Razdvajanje ZFC i FC krivulje vrlo je oštro te je lako očitati temperaturu ukočivanja. Njenom smanjenju s povećanjem polja uzrok je isti kao i pomicanju ZFC krivulja prema nižim temperaturama, opisanom u prethodnom odjeljku. Oštrina razdvajanja između ZFC i FC krivulja također je posljedica identičnosti jedinki u sustavu, kako njihova spina, tako i bedema anizotropije. Naime, na temperaturi ukočivanja vrijeme relaksacije sustava postaje jednako vremenu mjerenja jedne točke, pa malo iznad T_B zbog brže relaksacije krivulje su spojene, a malo ispod T_B krivulje su razdvojene jer se unutar vremena jednog mjerenja sustav ne relaksira u ravnotežno stanje određeno poljem. U slučaju raspodjele po bedemima pri različitim temperaturama relaksiraju se u navedenom smislu samo neke jedinice, pa bi spajanje ZFC i FC krivulja bilo razmazano, to jest umjesto spajanja bolje je reći približavanje, kakvo se vidi na slici 6.1.

6.2.2 Ovisnost magnetizacije o polju i histereza

I kod Mn_{12} -acetata ispod T_B javljaju se magnetske histereze koje postaju sve šire (veće koercitivno polje) što je temperatura niža, kako se vidi na slici 6.12. To je najopćenitije u skladu s prethodno spomenutom toplinskom aktivacijom magnetskih momenata (u poglavlju 6.2.1), samo što izjave treba obrnuti i reći da sniženjem temperature treba primijeniti jače polje za preokretanje momenata budući da im je manja toplinska energija.

Druga karakteristična veličina je magnetizacija zasićenja. Za temperature ispod 3.5K



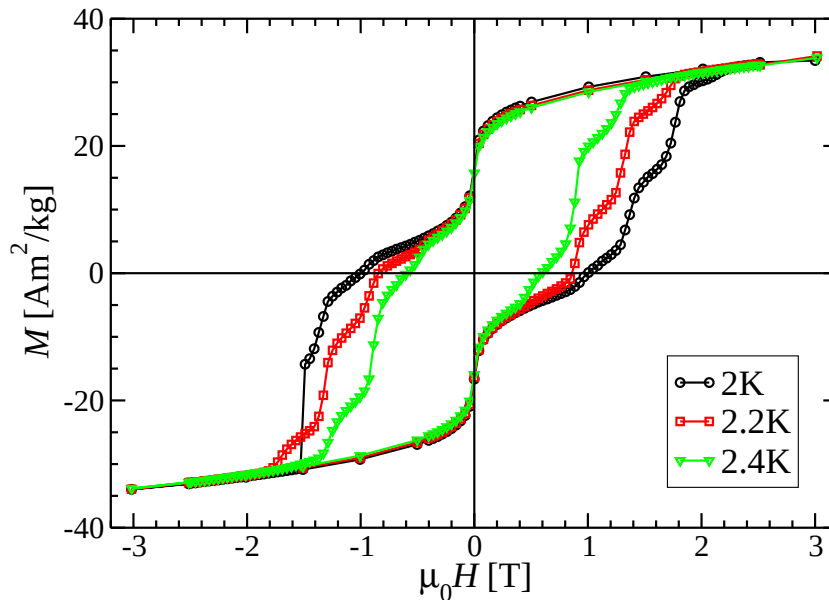
Slika 6.12: Petlje magnetske histereze monokristala Mn_{12} -acetata usmjerenog uzduž polja.

velik dio svih petlji gotovo je horizontalan u $M(H)$ prikazu. To znači da je dosegnuto stanje u kojem se magnetski momenti ne mogu jače polarizirati. Svaka molekula svojim spinom $S=10$ doprinosi magnetskim momentom $\mu = gS\mu_B \approx 20\mu_B$, što uzimajući u obzir molarnu masu daje magnetizaciju $M = 52.4 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$. Izmjerena magnetizacija monokristala mase 0,71mg je nešto niža, no upitna je točnost određivanja tako male mase, prisustvo nečistoće, ali i osipanje krhotina pri pripremi uzorka za mjerenje.

Izmjerena je i magnetizacija praškastog uzorka koji je najprije usmjeren u polju od 5T i zamrznut u toluenu. Na slici 6.13 vidimo stalno povećanje magnetizacije s poljem, što znači da se momenti sve više usmjeravaju prema polju. Slično je u materijalima gdje se domene postupno okreću prema polju (primjerice [Kolanović i Pajić 96]). To znači da u prahu Mn_{12} -acetata ipak nisu svi mikrokristalići jednako orijentirani svojim osima anizotropije, već postoji kutna raspodjela. U neusmjeravanom prahu te u prahu koji je usmjeravan u slabijem polju i dvokomponentnom ljepilu kao viskoznijem mediju histereze su još položnije. Tomu je tako jer su potrebna još veća polja da preusmjere magnetske momente koji su početno još nasumičnije usmjereni, a pritom se magnetsko polje natječe s anizotropijom.

Osim same pojave ovakvih pravokutnih histereza na niskoj temperaturi kod monokristala usmjerenih duž polja, posebno su zanimljivi skokovi na petljama histereze. Oni govore da pri određenim poljima dolazi do ubrzanja promjene magnetizacije, da bi se odmicanjem od njega promjena ponovno usporila, i tako u nizu sve do reverzibilnog dijela histereze. Pojava

se može objasniti dodatnim procesom pored toplinske aktivacije koji postaje značajan na poljima gdje su skokovi. To je proces kvantnog tuneliranja spina [Friedman i sur. 96] (vidjeti poglavlje 3.2). Skokovi se javljaju i u praškastom uzorku usmjerenom prije mjerenja, ali slabije izraženi. Širina tih skokova je veća nego kod monokristalnog uzorka. To je posljedica djelomične usmjerenosti mikrokristalića praškastog uzorka u toluenu, čime komponente primijenjenog magnetskog polja duž osi anizotropije nisu iste za sve orijentacije mikrokristalića, pa se rezonantni uvjet ostvaruje za različite mikrokristaliće pri različitim primijenjenim poljima. Analiza mjerenja praškastog uzorka time bi bila vrlo složena, pa je zgodnije koristiti monokristal. Unatoč tome, i mjerenja na prahu u počecima dok nije bilo monokristala dala su potvrdu kvantnom tuneliranju magnetizacije, a i još neke rezultate koji se obrađuju u poglavljima 7.1 i 7.9.

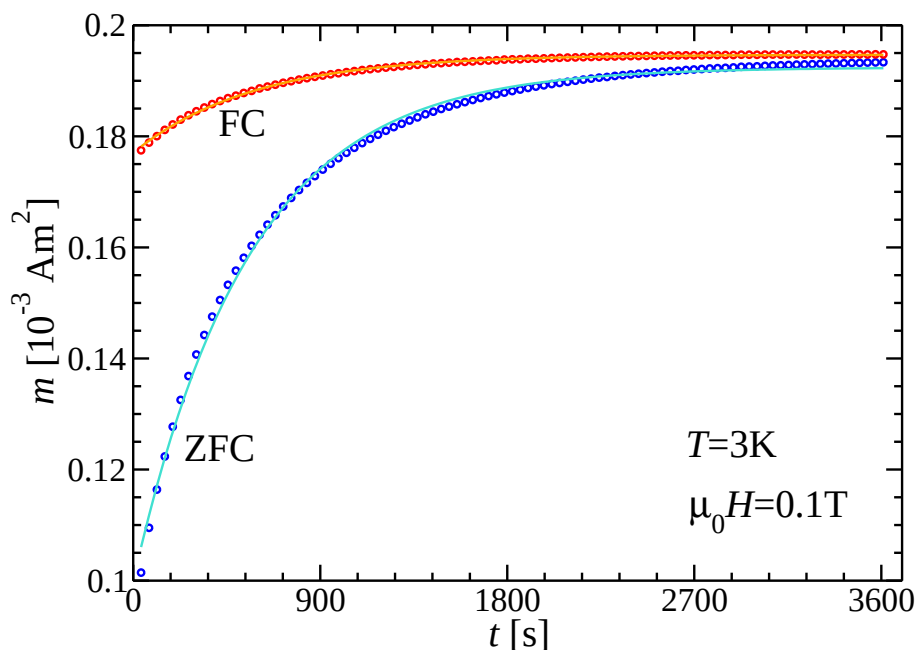


Slika 6.13: *Petlje magnetske histereze praškastog Mn_{12} -acetata usmjerenog u jakom polju i zaleđenog u toluenu.*

6.2.3 Relaksacija magnetizacije

Na temperaturama ispod T_B nakon promjene magnetskog polja magnetizacija ne dostigne ravnotežnu vrijednost unutar vremenskog prozora eksperimenta, već sporo relaksira unutar vremena opažanja. Budući da se kod Mn_{12} -acetata javlja u ovisnosti o polju i kvantno tuneliranje spina, detaljno smo istražili relaksaciju magnetizacije pri različitim uvjetima,

uključujući polja van rezonancije i rezonantna polja te različite temperature. Umjesto magnetizacije ovdje najčešće koristimo magnetski moment, bilo zbog neizmjerene mase uzorka praha raspršenog u toluenu, bilo zbog malene mase monokristala gdje vaganje unosi veliku pogrešku (i do 5%).



Slika 6.14: Relaksacija magnetskog momenta uzorka Mn_{12} -acetata na temperaturi $T=3K$ i polju $\mu_0 H=0.1T$ tijekom jednog sata nakon hlađenja bez primjene polja (ZFC) i nakon hlađenja u polju (FC) u kojem se obavlja i mjerenje. Pune linije su funkcije prilagodbe.

Jedno vrlo indikativno mjerenje relaksacije magnetizacije prikazano je na slici 6.14. Ovisnost magnetskog momenta uzorka o vremenu mjerena je tijekom sat vremena u polju 0.1T pri temperaturi 3K nakon dva različita postupka: nakon hlađenja s 10K na 3K u odsustvu magnetskog polja (ZFC relaksacija) i nakon jednakog hlađenja u primijenjenom polju (FC relaksacija). Oba mjerenja dobro su opisana eksponencijalnom relaksacijom

$$m(t) = m_0(1 - e^{-(t-t_0)/\tau}), \quad (6.1)$$

gdje je m_0 ravnotežni magnetski moment, τ relaksacijsko vrijeme, a t_0 izražava početni uvjet. Parametri prilagodbe čije su krivulje ucrtane na slici 6.14 prikazani su u tablici 6.1.

Gotovo jednake ravnotežne vrijednosti magnetskog momenta m_0 i relaksacijskog vremena τ za oba načina mjerenja ukazuju da se radi o istoj relaksaciji skupa identičnih nezavisnih magnetskih jedinki [Pajić i sur. 99b]. Različit t_0 govori da isti proces promatramo s različitim

Tablica 6.1: Parametri prilagodbe eksponencijalne magnetske relaksacije (jednadžba 6.1) pri $T = 3K$ i $\mu_0 H = 0.1T$.

	m_0 [10^{-3}Am^2]	τ [s]	t_0 [s]
ZFC	0.1924	555	-406
FC	0.1947	581	-1395

vremenskim odmakom, to jest da FC relaksacija predstavlja kasniju etapu relaksacije, nakon što je sustav uhvaćen u već poodmaklom napredovanju prema ravnotežnom stanju. Sustav se ne nađe u ravnotežnom stanju ni hlađenjem u polju, kako bismo naivno mogli očekivati, već se ispod temperature ukočivanja u njega mora još relaksirati. Jedna nuzpojava toga je i ulegnuće FC krivulje ispod T_B vidljivo na slici 6.11. Pravo ravnotežno stanje je zapravo iznad FC krivulje. Hlađenjem u polju i dolaskom na temperature ispod T_B sustav više nema vremena doći u ravnotežno stanje na vremenskoj skali eksperimenta, tako da je i FC stanje zapravo ukočeno u onom približno određenom s T_B i $\mu_0 H$.

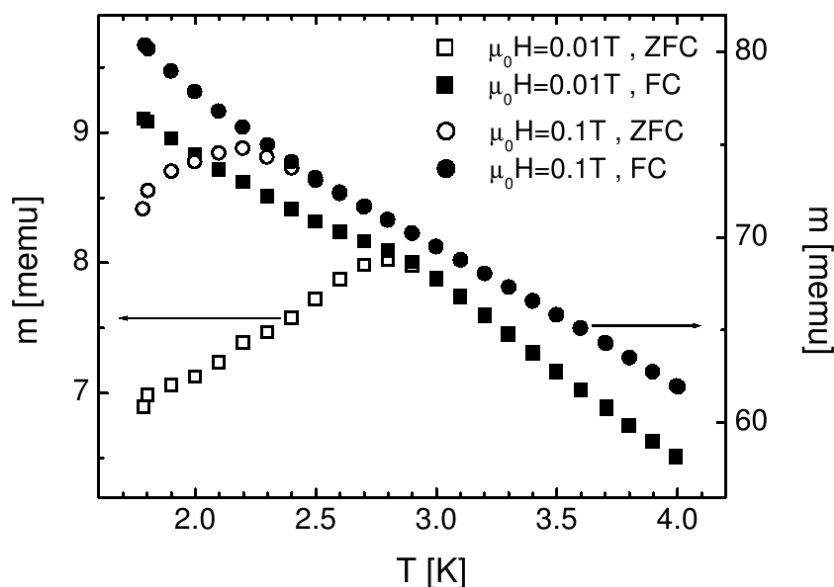
Relaksacije magnetizacije mjerene su i pri mnogim drugim poljima i temperaturama. Rezultati su detaljnije analizirani uglavnom u poglavljima 7.5 i 7.9. U najgrubljoj slici, relaksacijsko vrijeme je to kraće što je temperatura viša ili što je polje jače. No, odstupanja od tog općenitog pravila uočenog i za sve druge ukočene superparamagnete upućuje na kvantne učinke koji su raspravljeni u poglavlju 7.9.

6.2.4 Novi jednomolekulski magnet: Mn_{12} -formijat

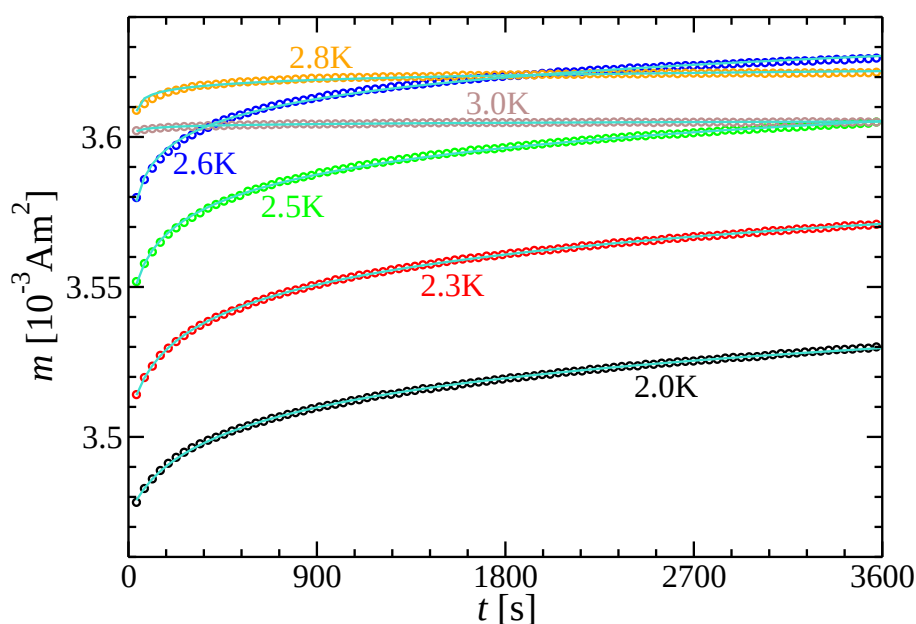
U novom sintetiziranom kompleksnom spoju Mn_{12} -formijatu acetatne skupine zamijenjene su formijatnim koje su manje te su magnetske jezgre bliže jedne drugima. Tim približenjem još nije došlo do tolikog međudjelovanja da bi se ostvarilo dugodosežno uređenje. Formijatna inačica pokazuje razdvajanje ZFC i FC krivulja, magnetsku histerezu ispod temperature ukočivanja, te sporu relaksaciju na vremenskoj skali eksperimenta [Pajić i sur. 02a].

Razdvajanje ZFC od FC krivulje je dobro definirano i s oštrim vrhom. No, ZFC krivulja nije strma kao kod acetata, već gotovo jednoliko rastuća od najniže temperature (1.8K) pa do T_B za sva mjerena polja, kao što prikazuje slika 6.15.

Magnetske histereze formijatnog spoja zanemarive su širine. To nije posljedica samo nešto niže temperature ukočivanja od one kod acetatnog spoja, jer bi se u tom slučaju ona barem



Slika 6.15: Temperaturne ovisnosti ZFC i FC magnetizacije Mn_{12} -formijata za različita magnetska polja [Pajić i sur. 02a].



Slika 6.16: Relaksacija magnetskog momenta praha Mn_{12} -formijata pri različitim temperaturama u polju $2mT$ nakon hlađenja bez polja. Linije su logaritamske funkcije prilagodbe.

pojavi pri nižoj temperaturi. Histereza formijata nije niti tipična superparamagnetska. Izostanak široke histereze treba nekako spojiti s jasnim ali slabim ZFC-FC razdvajanjem, što će ostati otvoreno za buduće istraživanje. Za to bi bilo neophodno istražiti mu strukturu, a prije svega obaviti novu sintezu.

Da se ne radi o čistoj aktivaciji nezavisnih ukočenih identičnih superparamagnetskih mo-

menata, govore i izmjerene relaksacije magnetizacije. One nikako nisu eksponencijalne, nego su logaritamske, kako se vidi na slici 6.16. Takve smo imali kod nanočestica kao posljedicu raspodjele po veličinama, no ovdje je pitanje zašto bi se javljala takva raspodjela u sustavu molekulskih jedinki. Neki detalji razmotrit će se u poglavlju 7.

6.3 Amorfna slitina u Hf-Fe sustavu

U sklopu proučavanja magnetskih svojstava amornih binarnih slitina sustava $\text{Hf}_{100-x}\text{Fe}_x$ detaljno je mjerena magnetizacija u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju i temperaturi. Promjena koncentracije željeza od manjih prema većima dovodi do kvalitativne promjene ponašanja materijala [Ristić i sur. 08]. Za niske koncentracije x materijal je paramagnetičan, a njenim povećanjem pokazuje porast susceptibilnosti. Već od prije je poznato da za koncentracije željeza $x \geq 50$ sustav pokazuje dugodosežno uređenje [Liou i sur. 85] s kritičnom temperaturom koja raste s povećanjem x i doseže 300K za $x = 81$ (za još veće x ona blago opada).

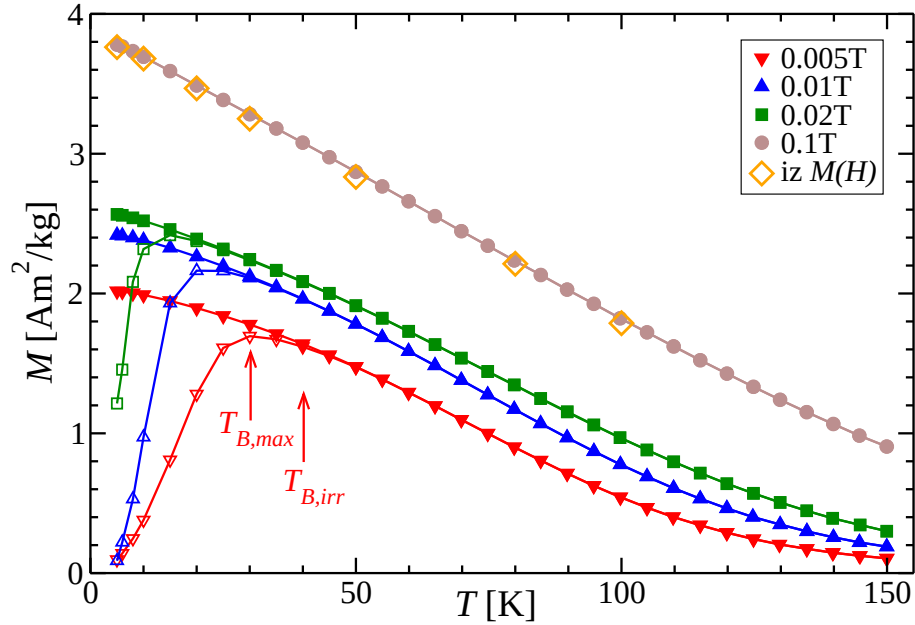
Za temu ovog rada zanimljivim se pokazao uzorak $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ koji je na prijelazu između visokih i niskih koncentracija željeza. Osnovna magnetska karakterizacija tog uzorka pokazala je odstupanje od uobičajenih ponašanja paramagnetskih i magnetski uređenih sustava. To je skrenulo pozornost i potaklo na vrlo detaljno istraživanje magnetskog ponašanja $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$.

6.3.1 Temperaturna ovisnost magnetizacije

Magnetizacija M amorfne slitine $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ ovisi o temperaturi T na netrivialan način. Podatke nije moguće opisati paramagnetskim modeliranjem susceptibilnosti niti prijelazom u uređeno stanje. Osnovna mjerenja pokazuju da treba obratiti posebnu pozornost na nisko-temperaturni dio ovisnosti.

Stoga su provedena mjerenja ZFC i FC magnetizacije u ovisnosti o temperaturi pri različitim magnetskim poljima. Izmjereni podaci za neka od polja prikazani su na slici 6.17. Razdvajanje među ZFC i FC krivuljama ispod temperature ukočivanja ukazuje na ukočivanje magnetskih momenata u uzorku, slično kao što je bio slučaj kod nanočestica i jednomolekulskih magneta.

T_B opada s povećanjem primijenjenoga magnetskog polja, što pokazuje da polje snižava



Slika 6.17: Ovisnost ZFC (šuplji simboli) i FC (puni simboli) magnetizacije M o temperaturi T uzorka $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ pri raznim primijenjenim magnetskim poljima. Linije su vodilje za oko.

bedeme odgovorne za ukočivanje magnetskih momenata te su i na nižoj temperaturi fluktuacije preko bedema brze unutar vremena opažanja. Za polje od 0.1 T nema razdvajanja ZFC od FC krivulje sve do najniže mjerene temperature (5 K).

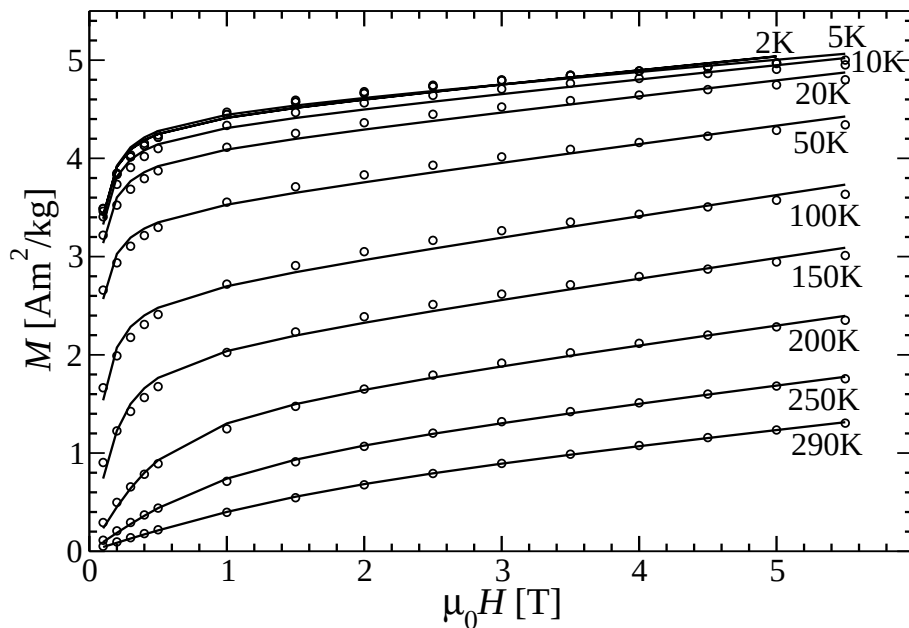
6.3.2 Ovisnost magnetizacije o polju

Ovisnost magnetizacije M o primijenjenom magnetskom polju $\mu_0 H$ od 0 do 5.5 T mjerena je pri raznim temperaturama u rasponu od 2 K do 290 K, a podaci za razne T prikazani su na slici 6.18. $M(H)$ je nelinearna i u vrlo malenim poljima (0.002 T), kao i pri visokim temperaturama (290 K)

Pored spomenute nelinearnosti, uočavamo da ni pri najvišim poljima nije postignuta magnetizacija zasićenja M_s . Magnetizacija nastavlja rasti približno linearno s poljem, što upućuje na postojanje paramagnetske komponente u sustavu. S druge strane, savijenost $M(H)$ koja je to oštija što je niža temperatura, ukazuje na postojanje velikih magnetskih momenata u sustavu. Stoga je za opis ovisnosti uzeta superpozicija Langevinova izraza za magnetizaciju sustava magnetskih momenata i paramagnetskog člana:

$$M(H) = M_s \cdot L\left(\frac{\mu B}{kT}\right) + \chi_m \cdot B, \quad (6.2)$$

gdje je μ karakterističan magnetski moment u sustavu i χ_m susceptibilnost paramagnetske

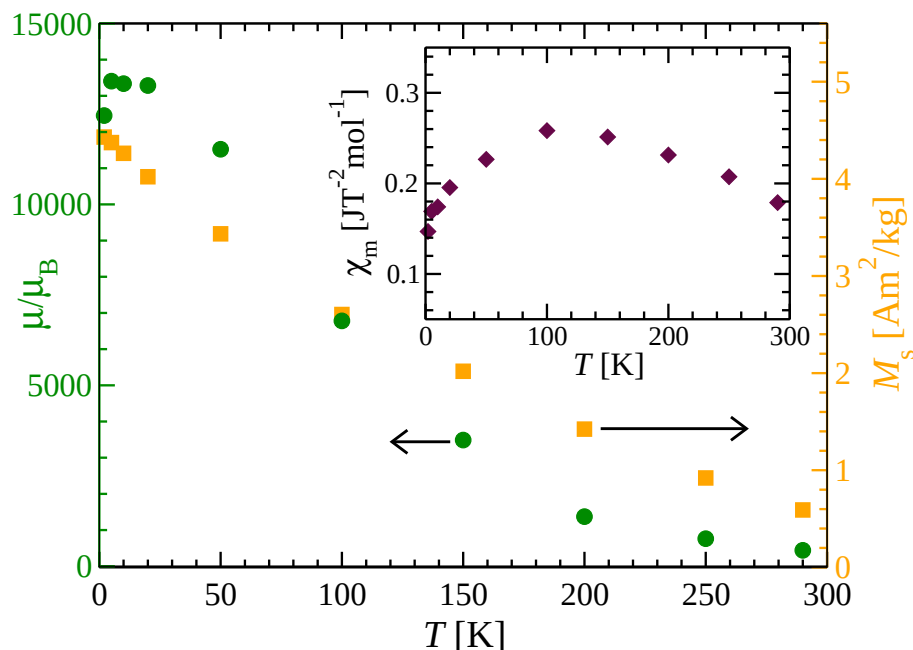


Slika 6.18: Ovisnost magnetizacije M o primijenjenom magnetskom polju $\mu_0 H$ uzorka $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ pri naznačenim temperaturama. Linije su krivulje prilagodbe.

matrice. Poznato je da oblik $M(H)$ ne ovisi značajno o raspodjeli magnetskih momenata, već uglavnom o karakterističnoj srednjoj vrijednosti momenta [Nunes i sur. 04]. Osim toga, i maleni broj mjerenih točaka iz praktičnog razloga naveo nas je da ne koristimo raspodjelu momenata prilikom prilagodbe funkcije 6.2 na slici 6.18.

Rezultati prilagodbe prikazani su na slici 6.19. Iako je ovaj pristup donekle pojednostavljen, jer ne uzima raspodjelu po momentima, ipak oslikava karakteristično magnetsko ponašanje. Paramagnetska susceptibilnost χ_m ne mijenja se značajno s temperaturom, a slično ponašanje uočeno je i u drugoj analizi, i to ne samo za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$, već i za $\text{Hf}_{60}\text{Fe}_{40}$ [Ristić i sur. 08], što govori da je takav χ_m svojstven ovom sustavu. Vrijednost χ_m koja se mijenja unutar $0.12\text{--}0.26\text{JT}^{-1}\text{s}^{-2}\text{kg}^{-1}$ znatno je veća od susceptibilnosti hafnija koja iznosi oko $0.004\text{JT}^{-1}\text{s}^{-2}\text{kg}^{-1}$, što je posljedica prisustva $3d$ orbitala željeza oko Fermijeve razine.

Drugi doprinos magnetizmu daje udruživanje magnetskih momenata željeznih atoma u magnetske nakupine, za koje iz iste analize proizlazi da su nanometarskih veličina, a čija će kvantitativna analiza uslijediti u poglavljima 7.6 i 7.7. Moment magnetskih nakupina ispod 50K je otprilike konstantan, a iznad 50K smanjuje se pod utjecajem toplinskih učinaka. Također se i magnetizacija zasićenja koja odgovara tim nakupinama smanjuje na sličan način s povećanjem temperature. To znači da volumeni magnetskih nakupina kvalitativno ostaju



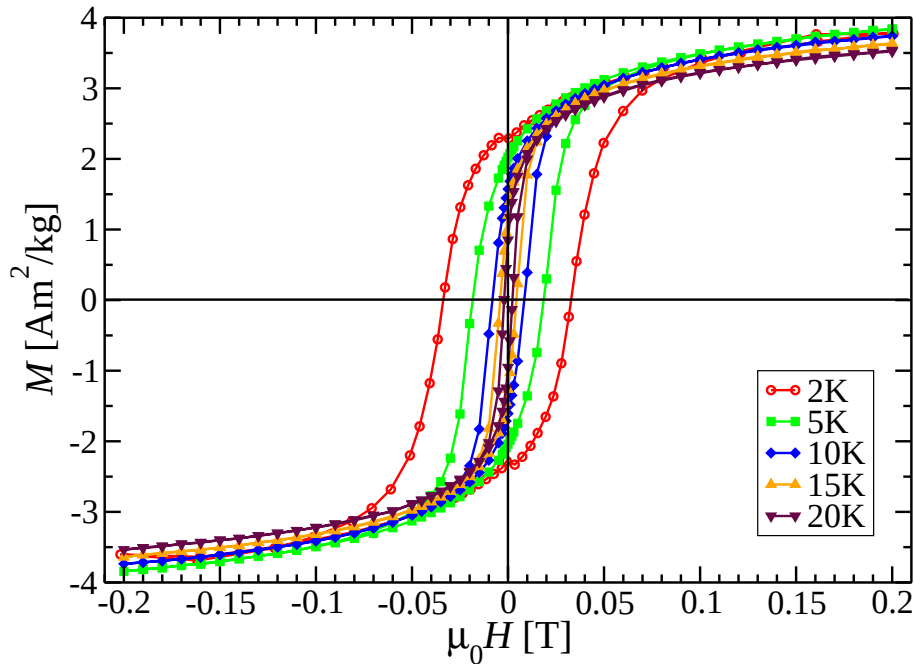
Slika 6.19: Ovisnost parametara funkcije 6.2 o temperaturi: magnetizacija zasićenja M_s (narančasti kvadratići), karakterističan magnetski moment μ/μ_B (zeleni kružići) i paramagnetska susceptibilnost matrice (dijamantići u umetku).

otprilike konstantni s promjenom temperature. Preciznije gledano, vrlo blago opadanje s povećanjem temperature pokazuju da se magnetska struktura magnetskih nakupina raspada pod utjecajem toplinskih učinaka, to jest da oni postaju manje uređeni.

6.3.3 Magnetska histereza

Ispod T_B pojavljuju se petlje magnetske histereze, dok su na višim temperaturama (iznad 30K) njihove širine zanemarive, to jest ovisnosti su gotovo reverzibilne. Na slici 6.20 prikazana su mjerenja za neke od temperatura. Za proučavanje histeretičnih svojstava dovoljno je bilo mjeriti do najviših polja od 0.2T, jer petlja postaje reverzibilna iznad 0.14T za najnižu temperaturu (1.8K), dok za više temperature petlje postaju reverzibilne i pri nižim poljima. Radi provjere histereza je pri nekim temperaturama izmjerena i do najviših polja od 5T, no reverzibilni dijelovi petlji se preklapaju s mjerenjima prikazanim na slici 6.20, tako da je maksimalno polje od $\pm 0.2T$ opravdano.

Najprije se uočava sužavanje petlji histereze s povećanjem temperature. To je u skladu s toplinskom aktivacijom ukočenih magnetskih momenata preko bedema anizotropije. Niža temperatura znači i nižu toplinsku energiju za fluktuaciju magnetskih momenata, pa oni



Slika 6.20: Petlje magnetskih histereza $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitine za neke temperature ispod T_B .

moгу preskakati uglavnom samo niže bedeme te je potrebno više polje da se preokrenu veći magnetski momenti. Stoga sniženjem temperature raste koercitivno polje. Isti je razlog i povećanju remanentne magnetizacije. Sniženjem temperature veći dio magnetskih momenata imajući manju toplinsku energiju ostaje ukočen sa svoje strane bedema.

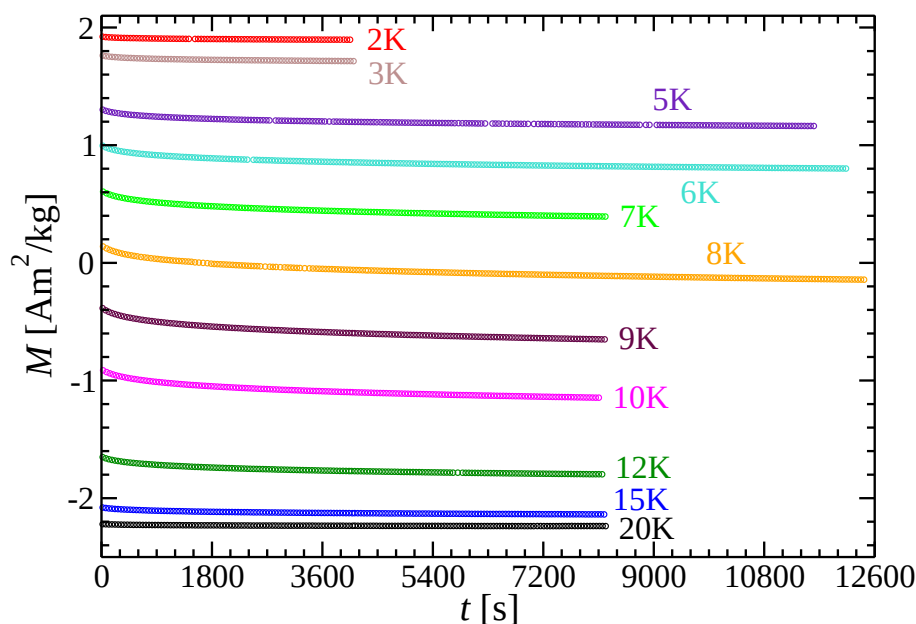
Osim toga, na slici 6.20 uočava se i snižavanje repa histereze s povećanjem temperature, što je u skladu s monotonim padom magnetizacije s povećanjem temperature pri danom magnetskom polju (primjerice slika 6.17).

6.3.4 Relaksacija magnetizacije

Nakon uočenog razdvajanja FC od ZFC krivulja te petlji histereze čija je pojava u skladu s tim razdvajanjem, izmjerene su relaksacije magnetizacije nakon promjene primijenjenog magnetskog polja. Ta bi mjerenja trebala odgovoriti na pitanja o prirodi magnetskog ponašanja, ili potvrditi već postavljene okvire tog ponašanja.

Stoga je provedeno detaljno proučavanje relaksacije u ovisnosti o temperaturi. Mjerenja provođena u više navrata pokazuju reproducibilnost što govori da su procesi dobro definirani kao svojstvo sustava i da ne ovise primjetno o neidealnosti vanjskih uvjeta (nestabilna i različita temperatura te netočno polje supravodljive zavojnice).

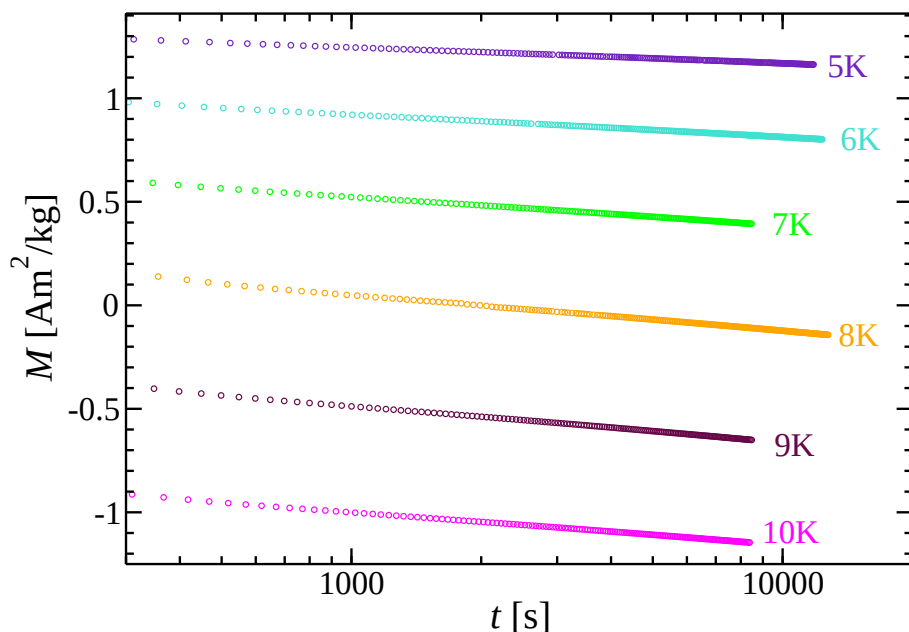
Svaka relaksacija mjerena je na isti način. Najprije smo uzorak ohladili s temperature od 100K, što je dosta iznad T_B , u polju od 0.01T na željenu stabilnu temperaturu. Potom smo polje promijenili u suprotan smjer istog iznosa -0.01T i kratko pričekali radi stabilizacije magnetskog polja. Nakon toga ovisnost magnetizacije o vremenu mjerili smo tijekom barem 8000s. Neke od relaksacija prikazane su na slici 6.21.



Slika 6.21: Relaksacija magnetizacije $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ pri promjeni polja iz 0.01T u -0.01T pri nekim od mjerenih temperatura.

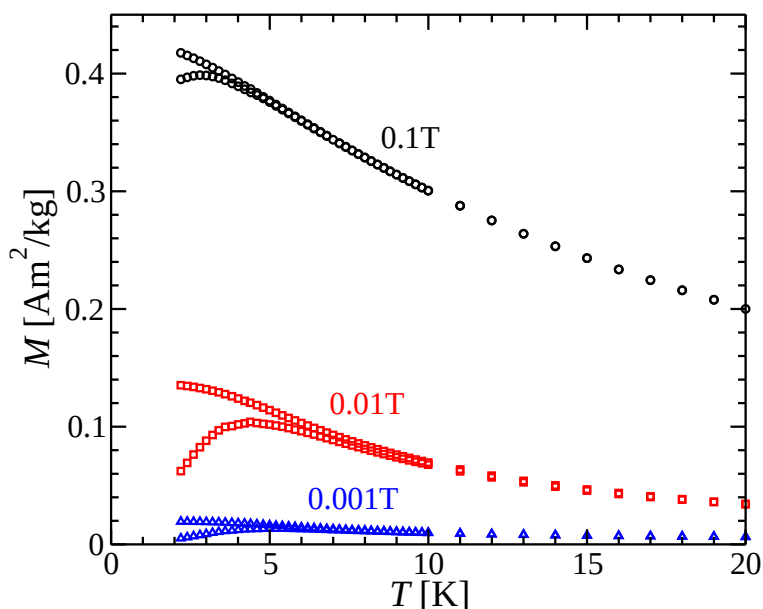
Mjerene krivulje su međusobno slične, a kad se nacrtaju u logaritmiranom vremenu, postupku sugeriranom iz mjerenja relaksacije magnetizacije nanočestica, dobiju se linearne ovisnosti. Neke od njih nacrtane su na slici 6.22. Vremenu je dodana određena vrijednost reda 100s jer proces relaksacije nije započeo u trenutku mjerenja prve točke, već nešto ranije još za vrijeme promjene magnetskog polja. Konkretna vrijednost za dodavanje određena je za svaku temperaturu prilagodbom logaritamske forme na mjerene podatke o čemu će biti riječi u poglavlju 7.5.2. Ovdje je važno uočiti da su relaksacije na svim mjerenim temperaturama, od najniže (1.8K) pa do T_B , logaritamske. Isti je slučaj bio i kod magnetskih nanočestica.

S prikazanih slika vidi se da magnetizaciju počinjemo pratiti iz stanja to bližeg novom ravnotežnom stanju što je temperatura viša. I ta činjenica u skladu je s toplinskom aktivacijom magnetskih momenata po kojoj pri višim temperaturama veći broj magnetskih momenata ima toplinsku energiju toliku da mogu preskočiti bedeme te tako doprinijeti putu prema novom ravnotežnom stanju.



Slika 6.22: Ovisnost magnetizacije $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ o logaritmu vremena pri promjeni polja iz 0.01T u -0.01T pri nekim od mjerenih temperatura.

6.3.5 Smanjenje koncentracije željeza



Slika 6.23: Ovisnost ZFC i FC magnetizacije M o temperaturi T uzorka $\text{Hf}_{60}\text{Fe}_{40}$ pri naznačenim magnetskim poljima.

Djelomično smo istraživali i uzorak $\text{Hf}_{60}\text{Fe}_{40}$ u kojem je udio željeza malo manji nego kod prethodno opisanoga. ZFC i FC krivulje se i ovdje razdvajaju, kao što prikazuje slika

6.23, s razlikom da su T_B ovdje mnogo niže nego kod $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitine. Ispod T_B javlja se i magnetska histereza, koja je vrlo uska. Sve to ukazuje na desetak puta niže bedeme u $\text{Hf}_{60}\text{Fe}_{40}$ spram onih u $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$. Započeta istraživanja magnetske relaksacije pokazuju da su ovisnosti $M(t)$ također logaritamske.

Sa slike 6.23 vidimo da se T_B pomiče prema nižim vrijednostima s povećanjem polja mjerenja, što je i očekivani utjecaj zbog sniženja bedema, kako je obrazloženo i u prethodnim uzorcima. Osim toga, vidi se i stroga nelinearnost odziva na polje, što potvrđuju i izmjerene $M(H)$ ovisnosti.

Daljnjim smanjenjem koncentracije željeza ove pojave iščezavaju i ponašanje kao da je paramagnetsko [Ristić i sur. 06, Ristić i sur. 08]. Zanimljivo je da male promjene koncentracije znatno mijenjaju uvjete ukočivanja, čemu razlog može biti promjena veličine magnetskih nakupina, a to možda pomogne odgovoriti na pitanje o prirodi prijelaza od dugodosežnog uređenja do paramagnetskoga.

6.4 Prema zajedničkom ponašanju

Nanomagneti se mogu ostvariti na razne načine. Ove tri proučavane skupine nanomagneta, iako obuhvaćaju velik broj različitih sustava i materijala, nikako ne iscrpljuju sve mogućnosti. Primjerice, magnetski nano-štapići ($\sim 100\text{nm}$) pružaju nove mogućnosti manipuliranja domenskim zidovima. Dakako, opisana generička ponašanja svojstvena su svim trima proučavanim skupinama. U ovom poglavlju izloženi su rezultati magnetskih mjerenja ovih triju sustava. Neposredno uočena ponašanja i svojstva sagledali smo u okviru superparamagnetizma i toplinske aktivacije magnetskih momenata preko bedema anizotropije. Nakon ove elementarne interpretacije ostaju neriješena mnoga pitanja, od kojih su neka postavljena i raspravljena, a još dodatna i otvorena, u sljedećem poglavlju (7). Također, tamo će biti međusobno uspoređena svojstva triju proučavanih skupina nanomagneta, te istaknute sličnosti i razlike. A prije svega proširit ćemo i kvantitativan opis radi kojeg smo obavili i dodatne eksperimente.

Poglavlje 7

Rasprava

U poglavlju 6 izloženi su rezultati magnetskih mjerenja na trima skupinama nanomagneta: magnetskim nanočesticama, jednomolekulskim magnetima i magnetskim nakupinama u amorfnim slitinama. Kao njihovo zajedničko ponašanje uočeno je superparamagnetsko s ukočivanjem magnetskih momenata bedenom anizotropije te njihovo toplinsko pobuđivanje. U ovom poglavlju ćemo potanko izložiti njihove sličnosti i razlike te analizirati složenije posebnosti koje smo uočili kod ovih nanomagneta.

7.1 Temperatura ukočivanja

Kao posljedica anizotropije pojavljuje se ispod temperature ukočivanja T_B razdvajanje među $M(T)$ krivuljama mjerenim nakon hlađenja bez polja i nakon hlađenja u polju, što je obrazloženo u poglavlju 2 te prikazano kroz eksperimentalne rezultate u poglavljima 6.1.1 za nanočestice, 6.2.1 i 6.2.4 za jednomolekulske magnete te 6.3.1 i 6.3.5 za magnetske nakupine u slitini. Iz T_B se izračunava visina potencijalnoga bedema koristeći jednadžbu 2.18. Relaksacijsko vrijeme τ ovisi eksponencijalno o visini bedema U . Kad je τ dulje od eksperimentalnog vremena mjerenja jedne točke τ_E , uočava se razlika magnetizacije između ZFC i FC krivulje. Naime, povećanjem temperature magnetskom momentu je dostupna sve veća energija pa se sve lakše može okrenuti prema novome ravnotežnom stanju, to jest uzorak ohlađen bez polja može dosegnuti magnetizaciju određenu hlađenjem u polju unutar vremena promatranja. Pri temperaturi ukočivanja T_B upravo je vrijeme relaksacije magnetizacije uzorka τ približno jednako vremenu mjerenja jedne točke $\tau_E \approx 30\text{s}$. Stoga iz jednadžbe 2.18

Tablica 7.1: Temperature ukočivanja T_B i visine bedema U za različite uzorke pri danim poljima $\mu_0 H$.

skupina	nanočestice		jednomolekulski		slitine	
uzorak	CuFe_2O_4	$\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$\text{Mn}_{12}\text{-ac}$	$\text{Mn}_{12}\text{-fo}$	$\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$	$\text{Hf}_{60}\text{Fe}_{40}$
$\mu_0 H [\text{T}]$	0.03	0.03	0.1	0.1	0.01	0.01
$T_B [\text{K}]$	50	190	3.3	2.3	30	6
$U [10^{-20} \text{J}]$	1.9	7.1	0.12	0.086	1.1	0.22

slijedi visina bedema

$$U = k T_B \ln(\tau_E/\tau_0). \quad (7.1)$$

Uzimamo $\tau_0 = 10^{-10} \text{s}$, u skladu s literaturnim podacima ([Gunther i Barbara 95] i mnogi drugi). Efektivne visine bedema za mjerene uzorke popisane su u tablici 7.1 uz navedena primijenjena polja.

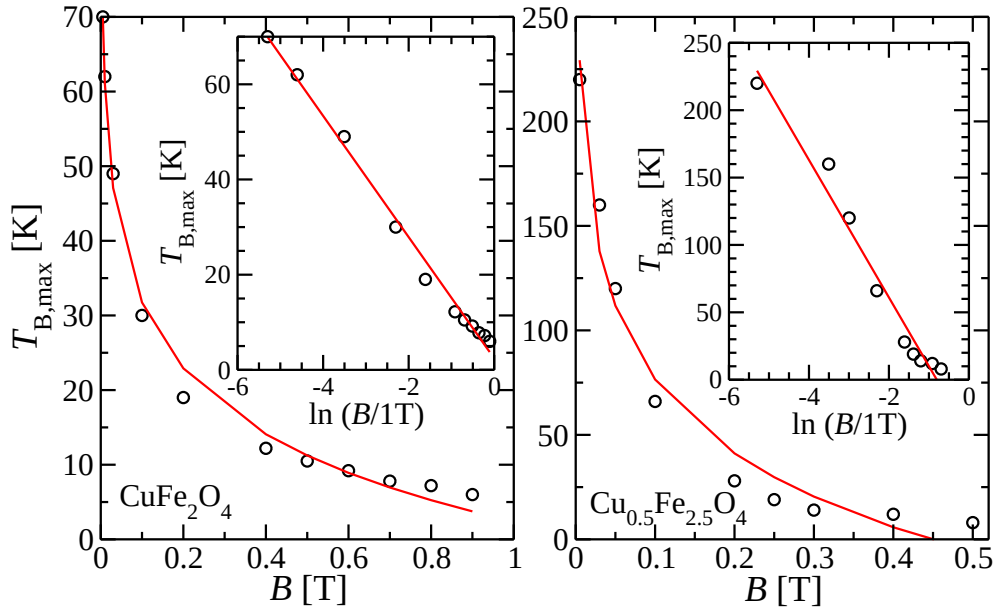
Temperatura ukočivanja ovisi o polju u kojem se vrši mjerenje. Magnetsko polje mijenja visinu potencijalnoga bedema koji spriječava magnetski moment u njegovu okretanju. Polazeći od hamiltonijana u kojem se nalazi utjecaj visine bedema anizotropije U_0 na magnetski moment i međudjelovanje magnetskog momenta μ s vanjskim poljem $\mu_0 H$, visina bedema $U(H)$ izračunava se kao razlika maksimalne vrijednosti energije i energije višeg minimuma, jer promatramo prijelaz iz metastabilnog stanja više energije u stabilno stanje niže energije preko maksimuma. Za jednolične bedeme anizotropije dobije se slično kao u jednadžbi 3.8

$$U = U_0 \left(1 - \frac{H}{H_b}\right)^2, \quad (7.2)$$

gdje je U_0 visina bedema bez primijenjenog polja, a H_b je polje koje potpuno poništi bedem, to jest učini da viši minimum nestane. Promjena visine bedema U mijenja vrijeme relaksacije τ , a time i temperaturu pri kojoj τ postaje usporedivo s eksperimentalnim vremenom mjerenja jedne točke τ_E . Prema jednadžbi 7.1 stoga T_B ovisi o polju na način

$$T_B = \frac{K V}{k \ln(\tau_E/\tau_0)} \left(1 - \frac{H}{H_b}\right)^2 \quad (7.3)$$

Takvo ponašanje uočili smo jedino kod Mn_{12} -acetata [Pajić i sur. 99b], i to u mjerenom rasponu magnetskog polja do 1.4T (vidjeti sliku 7.33 na stranici 135). Dobiveno slaganje računa s mjerenjem posljedica je jednoličnosti bedema u jednomolekulskom magnetu. Karakteristično odstupanje od izračunate ovisnosti obrađuje se u poglavlju 7.9.



Slika 7.1: Ovisnost temperature ukočivanja T_B o primijenjenom magnetskom polju B za nanočestice bakrova ferita. Umetak: prikaz s logaritamski skaliranim poljem.

Tablica 7.2: Parametri prilagodbe funkcije 7.4 na mjerene $T_B(B)$ podatke za nanočestice i slitinu. Za značenje max i irr vidjeti stranicu 59.

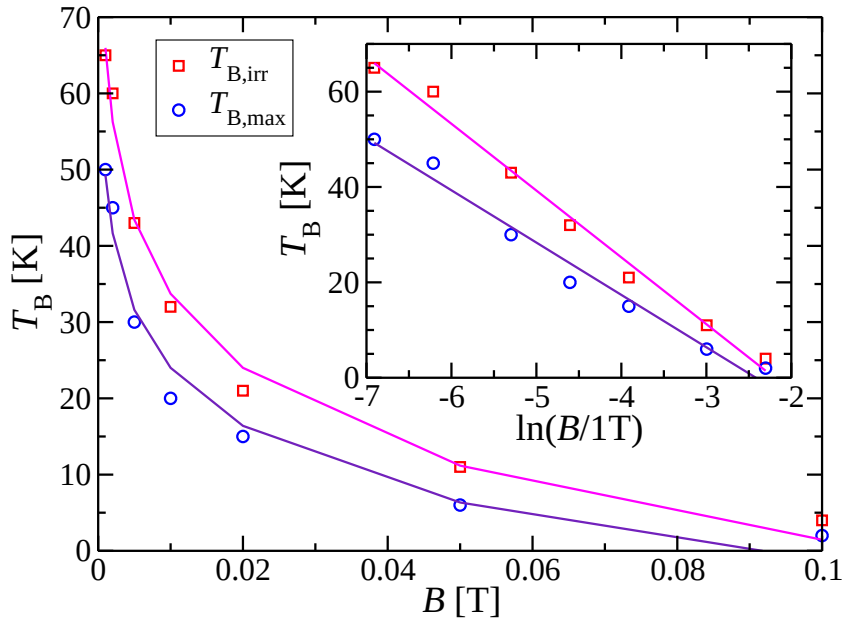
uzorak	CuFe_2O_4	$\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}^{max}$	$\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}^{irr}$
$B_c[\text{T}]$	1.2	0.45	0.089	0.111
$A[\text{K}]$	12.7	51	11.0	14.0

Temperature ukočivanja T_B izmjerene kod magnetskih nanočestica također ovise o primijenjenom polju $B = \mu_0 H$, kako je prikazano na slici 7.1. Na njih se u širokom području polja $B > 0$ relativno dobro može prilagoditi logaritamska ovisnost

$$T_B = -A \ln \frac{B}{B_c}, \quad (7.4)$$

gdje B_c možemo nazvati kritičnim poljem, a A je parametar koji također određujemo iz prilagodbe. Parametri prilagodbe funkcije 7.4 na mjerene podatke predstavljeni su u tablici 7.2, a pripadne krivulje ucrtane su na slici 7.1. Tom eksperimentalnom rezultatu nismo pronašli teorijsku potporu. Očito, jednadžba 7.4 ne vrijedi u granici $B \rightarrow 0$ u kojoj očekujemo konačnu T_B ovisnu samo o trajanju mjerenja.

Naša mjerenja za nanočestice i slitinu ne mogu se opisati kvadratičnom ovisnošću $T_B(H)$ kakvu sugerira jednadžba 7.3, budući da je nanočestice teško načiniti međusobno identičnima, pa im ni bedemi anizotropije nisu jednolični. Ovisnost $T_B(B)$ bila je proučavana



Slika 7.2: Ovisnost temperature ukočivanja T_B o primijenjenom magnetskom polju B za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$. Umetak: prikaz s logaritamski skaliranim poljem.

na različitim sustavima nanočestica. Za željezo-nitridne nanočestice pokazana je ovisnost $\Delta T_B \propto B^{2/3}$ u većem rasponu polja, te $\Delta T_B \propto B^2$ za polja mnogo manja od kritičnih [Mamiya i Nakatani 98]. Slična potencijaska ovisnost pronađena je za nanočestice magnetita koji je mnogo bliže našim strukturama, gdje se u ovisnosti $\Delta T_B \propto B^\lambda$ vidi prijelaz s $\lambda = 2$ na $\lambda = 2/3$ povećanjem polja iznad 0.05 T [Goya i Morales 04]. Eksponent 2 tumači se Néelovim (Arrheniusovim) modelom superparamagnetskog ponašanja [Gunther i Barbara 95], dok se eksponent $2/3$ pojavljuje i u spinskim staklima kao linija nestabilnosti [Mydosh 93]. O opravdanju spinskog stakla može se čitati u poglavljima 7.4 i 7.8.

Za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitinu slaganje logaritamske krivulje i mjerenih podataka je još i bolje, kako se vidi na slici 7.2, i to za obje definicije T_B . Pokušali smo funkciju nadopuniti dodatnim konstantnim poljem, te dodatnom konstantnom temperaturom, no pokazalo se nepotrebno jer dodatno polje iznosi 10^{-4} T, a konstantni aditivni član dovođenjem pod logaritam neznatno promijeni B_c .

I slitina s nešto manjim udjelom željeza $\text{Hf}_{60}\text{Fe}_{40}$ pokazuje ovisnost $T_B(B)$ sličnu logaritamskoj, no broj točaka je premali i one se nalaze u uskom rasponu polja pa ćemo strože tvrdnje ostaviti za daljnje istraživanje. Preliminarna mjerenja pokazala su logaritamsku ovisnost temperature ukočivanja o primijenjenom polju i kod NiFeAlO_4 nanočestica.

Iznad T_B istraživane nanočestice su magnetski uređeni nanometarski komadi materijala.

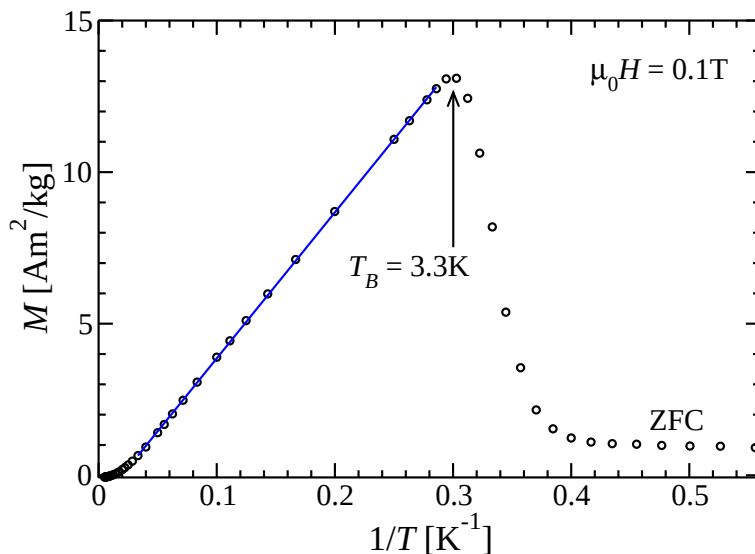
Temperatura njihova vlastita uređenja T_c ugrubo je jednaka kritičnoj temperaturi masivnih uzoraka. Pojednostavljeno gledano, temperatura prijelaza mogla bi biti to niža što su sitnije čestice, stoga što se tada veći broj atoma nalazi uz rub i zbog manje koordinacije magnetski je slabije vezano za ostatak čestice. Međutim, uočeno je obrnuto: smanjenjem veličine nanočestica povećava se temperatura prijelaza [Tang i sur. 91], što je objašnjeno skaliranjem konačne veličine (engl. finite-size scaling) [Goldenfeld 92]. Iznad T_c uočava se pravo paramagnetsko Curievo ponašanje, no ono se više ne odnosi na nanomagnete, već na pojedinačne atome.

U rasponu temperatura između T_B i T_c nanočestice su uređene unutar sebe, a njihov magnetski moment fluktuiira mnogo većom frekvencijom od frekvencije mjerenja. To je stoga što energija preokretanja pojedinačnog spina u nanočestici znatno nadmašuje energiju preokretanja spinova cijele nanočestice zajedno, a toplinska energija je veća od energije anizotropije. Brzo fluktuiranje superparamagnetskih momenata vodilo bi načelno također do $M \propto 1/T$ ovisnosti pa je opravdano pitanje možemo li je uočiti u našim sustavima.

Osim što temperatura treba biti dalje od granica s T_B i T_c da bi se izbjeglo utjecaj svih prisutnih bedema na neometane fluktuacije magnetskih momenata i da ne dolazi do toplinskog narušavanja uređenja nanomagneta, postoji i uvjet na jakost polja. Naime, zbog velikog magnetskog momenta (primjerice $\mu \sim 10^3 \mu_B$) pri visokim poljima (primjerice $\mu_0 H = 1\text{T}$) nije ostvarena linearnost magnetizacije s poljem što je preduvjet za Curievo ponašanje. Za ilustraciju, uvjet $\mu B/kT \ll 1$ uz navedene veličine ostvaren je pri $T \gg 1000\text{K}$.

Uvjet $\mu B/k_B T \ll 1$ za naše nanočestice bakrova ferita nije ispunjen (nelinearnost $M(H)$ vidi se na slikama 6.3), kao ni za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitinu (slika 6.18). To je razlog izostanka $M \propto 1/T$ ovisnosti u našim uzorcima. Osim toga, ni mjerene temperature nisu daleko iznad T_B te zbog raspodjele po veličinama magnetskog momenta i visinama bedema ne počinju pri nekoj temperaturi jednako brzo fluktuirati sve jedinice pa je superpozicija vrlo složena. Također, ni Curie-Weissov zakon $M(T) = M_0 + C/(T - \theta)$ ne može opisati mjerenja svih uzoraka u širem intervalu temperature, a dobiveni parametri ovise značajno o intervalu koji se uzima u prilagodbu.

Za Mn_{12} -acetat slika 7.3 pokazuje $M \propto 1/T$ ovisnost u relativno širokom temperaturnom intervalu, sve od T_B pa do $\sim 40\text{K}$. Odstupanje od Curieove ovisnosti iznad 40K u skladu je s prelaskom iz osnovnog stanja spina $S = 10$ u stanje nekog drugog spina, $S = 9$ i $S = 8$ kako predviđa proračun [Regnault i sur. 02], a ustanovljavaju mjerenja magnetiza-



Slika 7.3: Ovisnost magnetizacije Mn_{12} -acetata o recipročnoj temperaturi pri polju od 0.1 T. Linija predstavlja pravac prilagodbe.

cije [Caneschi i sur. 98] te neutronska raspršenja [Hennion i sur. 97]. $M \propto 1/T$ nastupa neposredno iznad T_B , što je posljedica toga da iznad T_B fluktuacija svih istovrsnih spinskih jedinki postaje brža od trajanja mjerenja jedne točke, pa se mjeri magnetizacija ravnotežnog stanja.

Za Mn_{12} -formijat $M(T) = C/T$ donekle dobro opisuje mjerenje u polju od 0.1 T iznad 50 K, iz čega se dobije magnetski moment po molekuli od približno $16\mu_B$. To se približno slaže s vrijednostima za Mn_{12} -acetat. No, pri nižim temperaturama razlike magnetskog ponašanja ta dva spoja su značajnije, a njihov mogući uzrok spomenut je u poglavlju 7.4.

Ovo je bilo potrebno istaknuti radi upozorenja da analiza preko linearne magnetske susceptibilnosti kod nas nije prikladna, jer se radi o superparamagnetskim nanomagnetima magnetskih momenata mnogo većih od Bohrova magnetona pa ne vrijedi izraz $\mu B \ll kT$. Ali ne samo kod njih, već i kod paramagnetskih kompleksa mjerenih u jakim poljima (reda 1 T) treba se upustiti u egzaktn račun magnetizacije da bi se iz mjerenja ispravno izračunalo željene parametre [Novosel i sur. 08].

7.2 Parametri histereze

Magnetske histereze možemo smatrati makroskopskom posljedicom mikroskopskih procesa. Njen najčešći uzrok u dosadašnjim magnetskim materijalima jest zapinjanje domenskih zi-

dova [Blundell 01, Kittel 96]. Oblik petlji histereze može se u tom slučaju opisati koristeći pojmove slabijih i jačih središta zapinjanja domenskih zidova. No, zbog složenosti i mnogobrojnosti mikroskopskih stanja, opis histereze ostaje na fenomenološkoj, a najčešće i na narativnoj razini. Osim kod amornih ili monokristalnih sustava, fenomenološki opis zadržao se i kod nanostrukturiranih materijala. Ovdje je razlog opet mnoštvo stanja. Računi s Monte-Carlo metodom daju petlje koje dosta dobro reproduciraju izmjerene histereze nanočestičnih uzoraka (primjerice [Xu i sur. 01]). Također i rješavanje magnetskih jednadžbi gibanja za magnetsko zrno daje rezultat donekle sličan mjerenom (primjerice [Spargo i sur. 04]). Histereza nanočestičnih uzoraka izračunata je vrlo vjerno uzimajući u obzir utjecaj magnetskog polja na aktivacijsku dinamiku ukočenih magnetskih momenata u sustavu s raspodjelom po visinama bedema magnetske anizotropije [Mileković 06]¹. Prilagodbom te izračunate histereze na mjerenu dobivene su vrijednosti anizotropije i parametri raspodjele po volumenu nanočestica. Inače, mehanizam histereze u amornim heterogenim slitinama objasnili su Stoner i Wohlfarth na isti način [Stoner i Wohlfarth 48], ali bez uzimanja u obzir vremenske dinamike, to jest aktivacije, već samo utjecaj polja na poništavanje bedema anizotropije.

Osim reproduciranja petlji histereze važno je razumjeti ponašanje parametara histereze s promjenom temperature ili s promjenom nekih svojstava materijala i okoline. Stoga smo proučavali ovisnost koercitivnog polja H_c , polja ireverzibilnosti H_{irr} i remanentne magnetizacije M_r o temperaturi T .

Na slici 7.4 prikazana je ovisnost $\mu_0 H_c(T)$ za nanočestice $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, a na slici 7.5 za slitinu $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$.

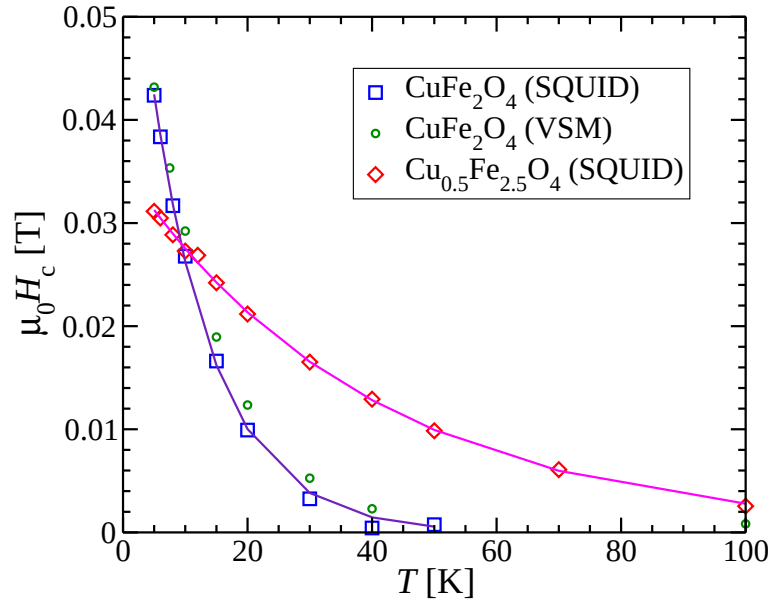
Koercitivna polja u ovisnosti o temperaturi određena u našim mjerenjima mogu se dobro opisati eksponencijalnom funkcijom

$$\mu_0 H_c(T) = \mu_0 H_{c0} \cdot e^{-\alpha T}, \quad (7.5)$$

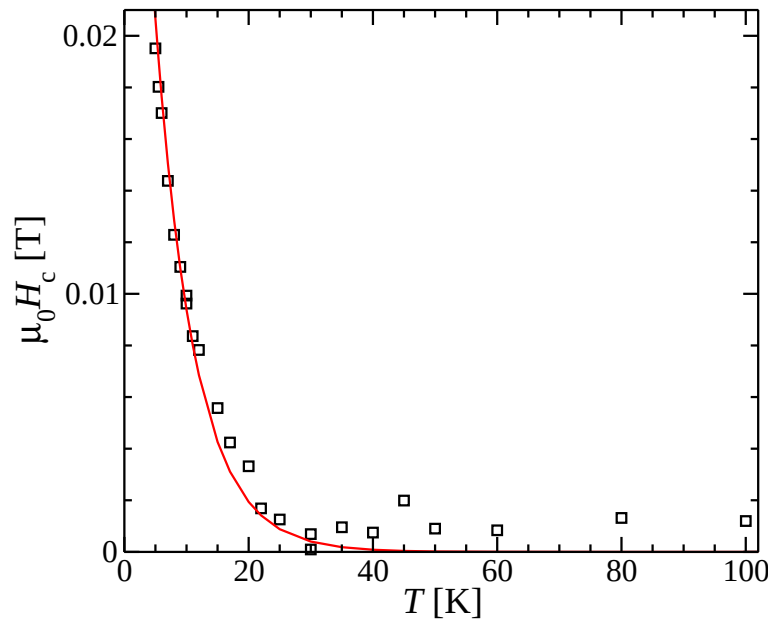
kako za nanočestice (slika 7.4), tako i za slitinu (slika 7.5), a vrijednosti parametara prikazani su u tablici 7.3 na stranici 94.

Prema Beanu i Livingstonu H_c bi kod ukočenih superparamagneta trebalo ovisiti o T preko kvadratnog korijena [Bean i Livingston 59]. Primijenjeno magnetsko polje mijenja visinu bedema prema jednadžbi 7.2 pa pri određenom polju U postane toliko da unutar vremena karakterističnog za mjerenje petlje histereze magnetizacija relaksira u ravnotežno stanje. To

¹Preliminarni rezultati.



Slika 7.4: Ovisnost koercitivnog polja o temperaturi za nanočestice s krivuljama prilagodbe.



Slika 7.5: Ovisnost koercitivnog polja o temperaturi za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ s krivuljom prilagodbe.

je ostvareno kad je $U = \ln(\tau_{\text{exp}}/\tau_0)kT \approx 25kT$, čime definiramo koercitivno polje. Stoga bi ovisnost bila

$$\mu_0 H_c = \frac{2KV}{\mu} \left(1 - 5\sqrt{\frac{kT}{KV}} \right). \quad (7.6)$$

Kod nas ona nije ostvarena ni za čestice ni za slitinu jer jednadžba 7.6 je izvedena pod pretpostavkom da su volumeni svih čestica jednaki, to jest da su bedemi jednolični. U procesu sinteze to je teško ostvariti, iako se intenzivno traga za procesom koji bi proizveo

nanočestice što uže raspodjele po volumenu. Naš rezultat pokazuje da kod slitine također nisu ostvarene nakupina međusobno identičnog magnetskog momenta.

Eksponencijalna ovisnost koercitivnog polja o temperaturi uočena je u mnogim nanos-trukturiranim sustavima. Primjerice, u tankom sloju magnetskog garneta koercitivnost pove-zana s temperaturnom ovisnošću anizotropije idealno je opisana eksponencijalnom funkcijom [Vértesy i sur. 98]. Neuređeni magnet s kombinacijom rijetke zemlje i prijelaznog metala (u ovom slučaju FeSm) također pokazuje eksponencijalnu $\mu_0 H_c(T)$ ovisnost [Tejada i sur. 93]. U tom sustavu s jakim feromagnetskim međudjelovanjem izmjene i nasumičnom anizotropi-jom, atomski magnetski momenti kratkodosežno su jako korelirani, a na skali velikih duljina magnetizacija se kroz uzorak nasumično okreće. U takvom slučaju $\mu_0 H_c(T)$ je eksponenci-jalno za različite vrijednosti energije izmjene i anizotropije [Ribas i sur. 95]. Također, eksponencijalna ovisnost javlja se i u Fe-Zr amorfnom sustavu [Read i sur. 84], zatim i u amorfnoj slitini s rijetkim zemljama [Buschow i van der Kraan 81]. Osim toga i simulacije pokazuju eksponencijalno ponašanje, kao što je u slučaju spinskih nakupina s nasumičnom anizotropi-jom gdje postoji i međudjelovanje izmjene s okolinom nakupine [Cresswell i Paul 90].

Podrijetlo $\mu_0 H_c(T) = \mu_0 H_{c0} \cdot e^{-\alpha T}$ ovisnosti većina navedene literature tumači time što koercitivno polje mjeri teškoću preokretanja sustava magnetskih nakupina (kod nas magnet-skih momenata nanočestica i momenata magnetskih nakupina u slitini) preko raspodijeljenih energijskih bedema toplinskom aktivacijom. Tu ovisnost možemo razumjeti i polazeći od logaritamske ovisnosti temperature ukočivanja o primijenjenom polju koju smo uočili kod magnetskih nakupina i nanočestica (poglavlje 7.1), jer te ovisnosti su jedna drugoj inverzne jednačbe. Kako ovisnost 7.6 slijedi iz 7.3, tako 7.4 povlači 7.5.

Naša vrijednost parametra α za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ približno je jednaka polovici vrijednosti dobivene u modelu nasumične anizotropije [Ribas i sur. 95]. Ondje je u istraživanom intervalu omjera energije anizotropije i energije izmjene uočeno opadanje α s opadanjem međudjelovanja izmjene, tako da u skladu s navedenime naša vrijednost parametra α ekstrapolacijom ukazuje na zanemarivo međudjelovanje izmjene među nakupinama.

Vrlo detaljan opis koercitivnosti sustava jednodomenskih čestica uključuje utjecaje ukočenih momenata široke raspodjele po bedemima i superparamagnetskih momenata koji fluktuira-ju na vremenskoj skali mjerenja [Nunes i sur. 04]. Prema tim rezultatima, naše histere-ze upućuju na relativno široku raspodjelu magnetskih momenata po bedemima, kako kod $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$, tako i kod $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Tablica 7.3: Parametri funkcije prilagodbe Ae^{-BT} na mjerenja ovisnosti $\mu_0 H_c(T)$, $\mu_0 H_{irr}(T)$ i $M_r(T)$ za različite uzorke. $[A]=1T$ ili $1Am^2 kg^{-1}$, $[B]=1K^{-1}$

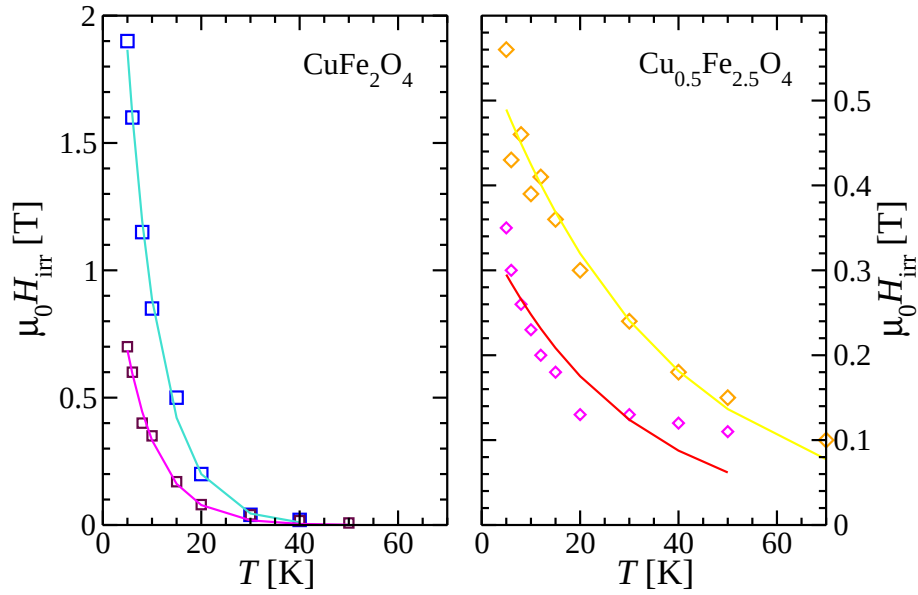
	CuFe ₂ O ₄		Cu _{0.5} Fe _{2.5} O ₄		Hf ₅₇ Fe ₄₃	
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
$\mu_0 H_c(T)$	0.0688	0.0963	0.0355	0.0255	0.0455	0.158
$\mu_0 H_{irr}(T)^{\text{vise}}$	3.93	0.149	0.564	0.0284	0.157	0.164
$\mu_0 H_{irr}(T)^{\text{nize}}$	1.42	0.145	0.351	0.0347		
$M_r(T)$	11.2	0.0777	14.1	0.0206	linearno	

Koristeći potencijsku ovisnost koercitivnog polja o temperaturi predviđenu kod neuređenih spinova na površini nanočestica [Martínez i sur. 98] kao i kod nasumično okrenutih čestica u toplinskom utjecaju [Garcia i sur. 98] nije moguće opisati naše mjerene podatke u mjerenom temperaturnom intervalu.

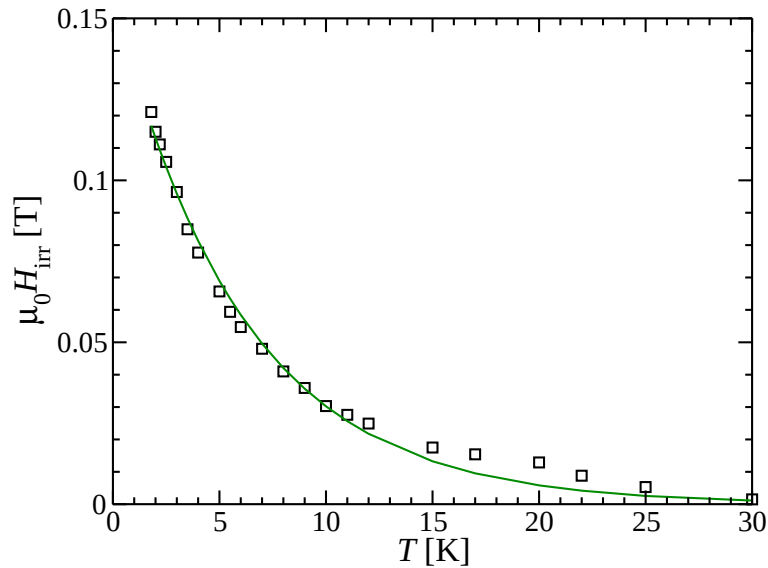
Sljedeći parametar histereze jest polje ireverzibilnosti H_{irr} koje definiramo kao polje iznad kojega petlja histereze postaje reverzibilna, a ispod njega je ireverzibilna. H_{irr} je ono polje pri kojem se gornja i donja grana petlje histereze spajaju.² Ovisnosti polja ireverzibilnosti $\mu_0 H_{irr}$ o temperaturi T prikazane su na slici 7.6 za Cu_xFe_{3-x}O₄ nanočestice i slici 7.7 za Hf₅₇Fe₄₃ slitinu.

Za opis ovisnosti polja ireverzibilnosti o temperaturi opet koristimo eksponencijalnu funkciju $\mu_0 H_{irr}(T) = \mu_0 H_{irr0} \cdot e^{-\beta T}$, a parametri su također u tablici 7.3. Kod Hf₅₇Fe₄₃ eksponencijalni član je vrlo blizu onom za koercitivno polje. Ta bliskost znak je istog mehanizma histereze, s razlikom što se sad uz pomoć jačeg polja preskakuju viši potencijalni bedemi. U tankom sloju magnetskog garneta pronađena je također eksponencijalna ovisnost $H_{irr}(T)$ [Vértesy i sur. 98]. Odstupanje krivulje od podataka uočljivo je na slici 7.7 na temperaturama iznad 15K, a slično se javlja i kod koercitivnog polja na slici 7.5. To je objašnjivo prisustvom malenog udjela velikih nakupina [Marohnić i sur. 07], što rezultira vrlo uskim histerezama pri višim temperaturama koje postaju vidljive jer histereze od dominantnog dijela uzorka nestaju.

² Ovo polje bili smo nazvali poljem anizotropije [Pajić i sur. 07]. No, prema mnogim autorima polje anizotropije je polje koje treba primijeniti da bi se uzorak magnetiziralo u smjeru osi teškog magnetiziranja. Te dvije definicije bi se, ovisno o sustavu, više ili manje razilazile. Stoga naziv polje ireverzibilnosti ne unosi zabunu u tom smjeru.



Slika 7.6: Ovisnost polja ireverzibilnosti o temperaturi za nanočestice s krivuljama prilagodbe. Sitniji simboli označuju niže polje, a krupniji više (vidjeti tekst).

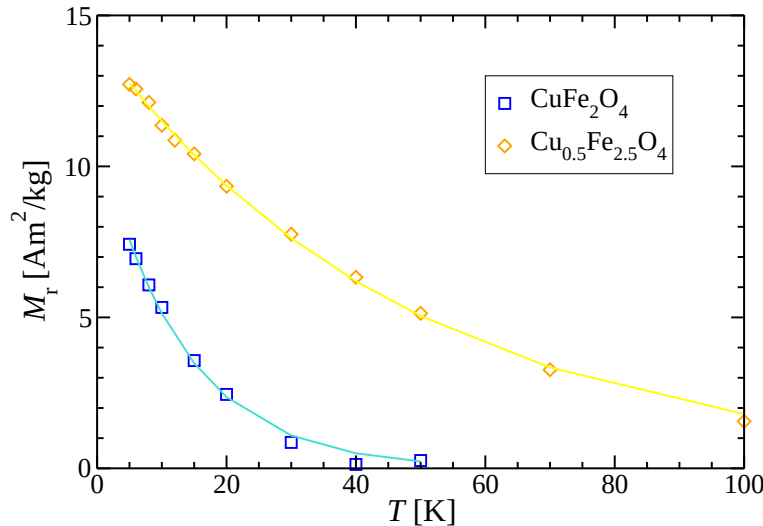


Slika 7.7: Ovisnost polja ireverzibilnosti o temperaturi za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ s krivuljom prilagodbe.

Izmjereni omjer $H_c/H_{irr} \approx 0.3$ za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ u temperaturnom intervalu 2-20K te malo opadanje iznad 20K u skladu su sa vrijednostima dobivenim za sustav nasumično okrenutih jednodomenskih čestica relativno široke raspodjele po veličini [Chantrell i sur. 80].

Na slici 7.6 za polja ireverzibilnosti svake petlje histereze prikazane su po dvije vrijednosti: viša i niža. Viša vrijednost polja je očitana tamo gdje se gornja i donja grana histereze prestaju razlikovati, a niža tamo gdje bi se prema cjelovitom izgledu petlje moglo očekivati

spajanje dviju grana. Razlikovanje tih dviju vrijednosti može se povezati s dodatnom ireverzibilnošću površinskog sloja nanočestica (poglavlje 7.8), dok kod $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ takvo razlikovanje nije uočeno. I viša i niža vrijednost opisive su eksponencijalnim padom s porastom temperature i to s međusobno bliskim eksponentima.

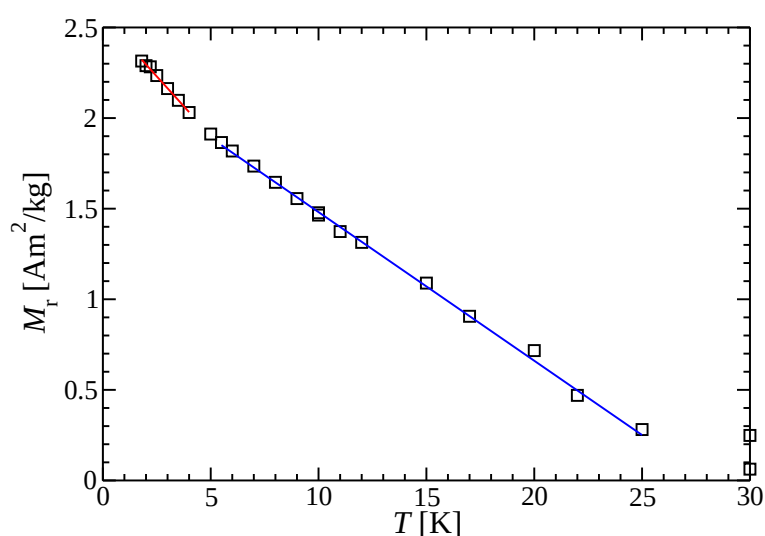


Slika 7.8: Ovisnost remanentne magnetizacije o temperaturi za nanočestice s krivuljama prilagodbe.

Iz petlji histereze dobije se i remanentna magnetizacija M_r . Ona se mijenja s temperaturom na način prikazan na slikama 7.8 kod nanočestica i 7.9 kod slitine. Vidimo da je ovisnost $M_r(T)$ eksponencijalna za $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestice i linearna za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitinu. Linearnost se ne slaže s ponašanjem u slitini s nasumičnom anizotropijom gdje je bila također uočena eksponencijalna ovisnost [Arnaudas i sur. 92]. Ali je zato linearna ovisnost dobivena u simulacijama magnetskih procesa u amorfnoj slitini gdje se javljaju magnetske nakupine nanometarskih veličina nasumično usmjerene anizotropije [Franco i Conde 04].

U našem mjerenju $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ uočena linearnost $M_r(T)$ različita je u dva temperaturna intervala. Ispod 5K promjena remanentne magnetizacije s temperaturom je $-0.132\text{Am}^2\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, a za temperature 5-25K nagib pravca iznosi $-0.082\text{Am}^2\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, dok iznad 25K remanentna magnetizacija fluktuirá s malim vrijednostima. Blaži pad događa se za dulje trajanje mjerenja histereze, što je uvjetovano eksperimentom, budući da je boravak ispod 4.2K (temperatura rashladnog tekućeg helija) bio moguć samo ograničeno vrijeme. Općenito, pamćenje magnetizacije koje je povezano s remanencijom kod ukočenih superparamagnetskih sustava traje dulje što je niža temperatura. Možemo stoga očekivati da sustav pamti povijesno uspostav-

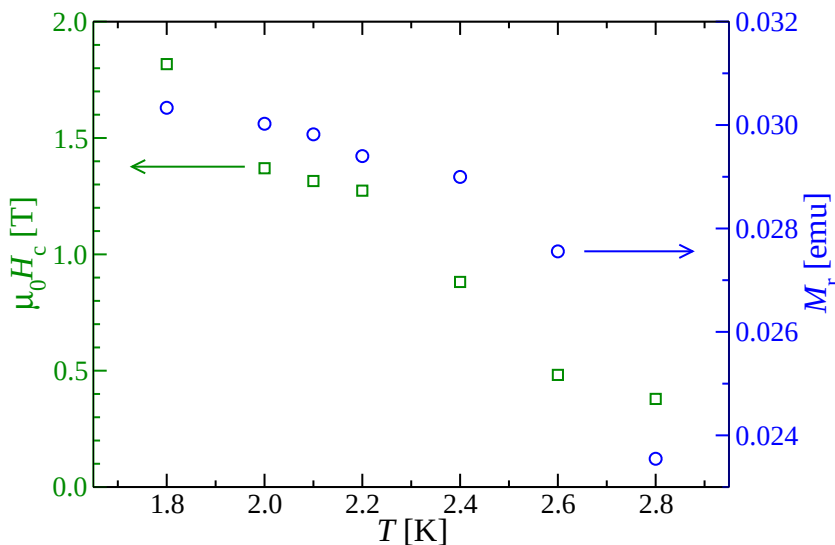
ljeno stanje intenzivnije u slučaju brže promjene polja, jer nema vremena da se unutar te promjene što više približi ravnotežnom stanju. Obrnuto, za dovoljno spore promjene polja sustav može relaksirati bliže ravnotežnom stanju, to jest slabije pamtiti putem remanentne magnetizacije stanje tijekom mjerenja petlje. Sveukupno, blaža promjena remanentne magnetizacije s temperaturom uočena je u slučaju kad je promjena polja pri mjerenju histereze sporija jer je tada i sama sposobnost pamćenja slabija. Ovo objašnjenje uklapa se u okvire dinamičke histereze čije je podrijetlo utjecaj vanjskoga polja na brzinu toplinske aktivacije magnetskih momenata preko bedema anizotropije.



Slika 7.9: Ovisnost remanentne magnetizacije o temperaturi za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ s pravicima prilagodbe.

Magnetske histereze CuFe_2O_4 izmjerene su na VSM-u i različitim brzinama promjene polja, tako da mjerenje traje od 4 minute do 30 minuta. Primjećuje se neznatno sužavanje petlje s povećanjem vremena mjerenja nedovoljno za kvantitativnu analizu. Značajne promjene mogu se očekivati tek kad se vrijeme mjerenja mijenja po dekadama, no pri duljim vremenima teško je na VSM-u održati stalnu temperaturu. Na SQUID magnetometru pak najbrže mjerenje jedne petlje histereze traje satima pa je taj postupak neekonomično produljivati da traje danima. Stoga proučavanje dinamičkih svojstava histereze zahtijeva bržu mjernu tehniku, primjerice ac-susceptibilnost.

Ovisnost koercitivnog polja i remanentne magnetizacije o temperaturi za Mn_{12} -acetat prikazana je na slici 7.10. U obje te ovisnosti ne uočava se pravilnosti kakve smo primjerice imali u nanočesticama i slitini. Jedino što možemo reći jest da su obje monotono padajuće,



Slika 7.10: Ovisnost koercitivnog polja H_c i remanentne magnetizacije M_r o temperaturi za Mn_{12} -acetat.

što bi i trebalo biti ukoliko se radi o ukočenim superparamagnetima. Podaci ovise i o odabranom mjerenju, uzorku, preciznosti njegova usmjerenja duž polja, a i o brzini promjene polja.

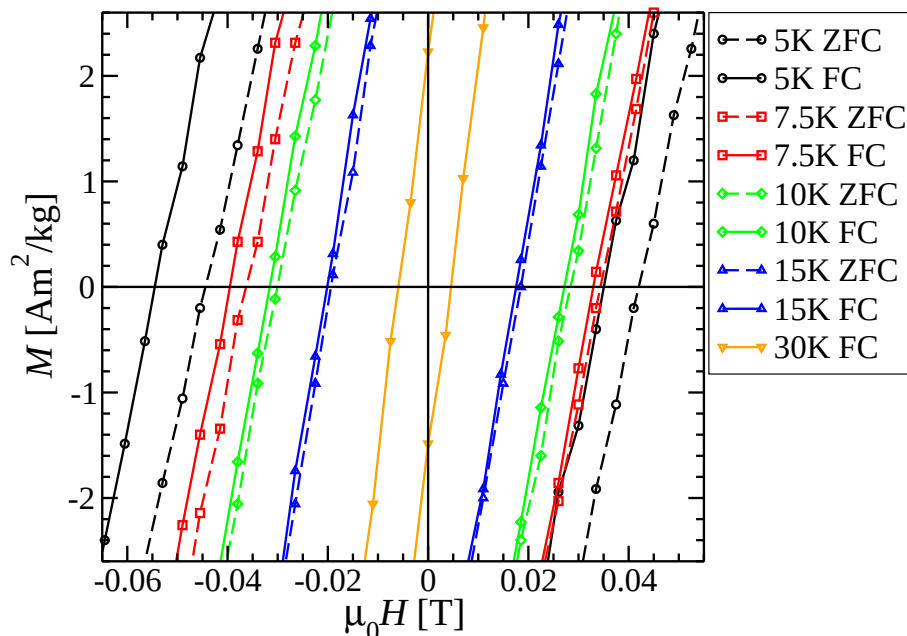
U sustavu identičnih jedinki pojavilo se složenije ponašanje nego kod složenijih istraživanih sustava. U skladu s poglavljima 3 i 7.9 možemo reći da je to posljedica kvantnog tuneliranja spina koji je dodatni mehanizam relaksacije uz klasičnu toplinsku aktivaciju. Zbog ispreplitanja ta dva procesa pri jednim temperaturama ostvare se povoljniji uvjeti za tuneliranje pri određenim poljima, a za neke druge temperature pri nekim drugim poljima. Kao što vidimo, dolazi do grupiranja točaka koercitivnog polja oko vrijednosti prvog rezonantnog polja na 0.45T, a još vidljivije oko trećeg rezonantnog polja na 1.3T. To je još jedan potpis kvantnog tuneliranja spina i u analizi ovog makroskopskog eksperimenta.

7.3 Pomaci magnetske histereze i izobličenje izmjene

Magnetske histereze mjerene su na VSM-u nakon dva različita poljno-temperaturna postupka. Jedan način mjerenja je nakon hlađenja u primijenjenom magnetskom polju $\mu_0 H_{FC}$ na željenu temperaturu, čime se dobije FC histereza. Nakon hlađenja uzorka u odsustvu magnetskog polja dobije se ZFC histereza. Prije svakog mjerenja uzorak je zagrijan iznad T_B .

Na slici 7.11 vidimo da su FC histereze pomaknute prema lijevo, to jest koercitivna polja

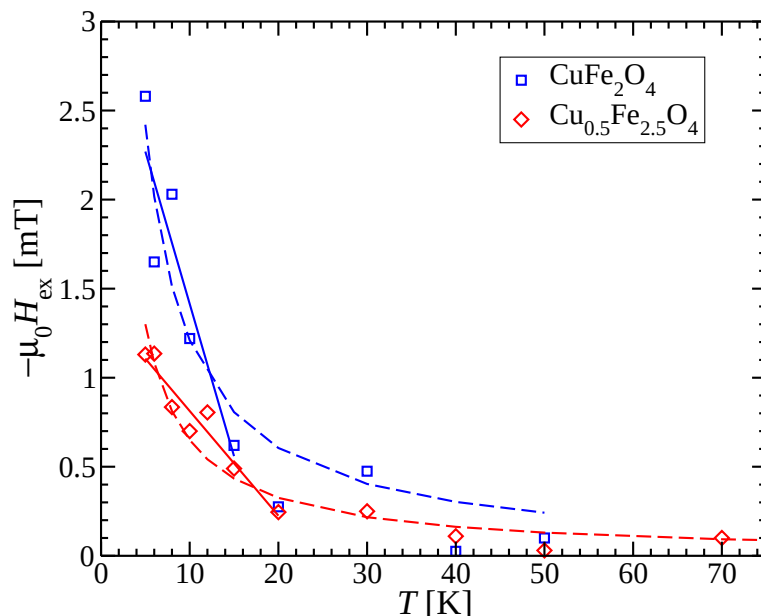
s lijeve i desne strane međusobno su različita. Pomak histereze CuFe_2O_4 mjerene na VSM-u pri 4.2K iznosi 9mT. Taj pomak se smanjuje s povećanjem temperature i gotovo iščezava iznad 15K, gdje i FC histereze postaju centrirane. ZFC histereze su gotovo centrirane s obzirom na koordinatne osi pri bilo kojoj temperaturi mjerenja.



Slika 7.11: Magnetske histereze CuFe_2O_4 pri raznim temperaturama mjerene na VSM-u nakon hlađenja bez polja (ZFC, isprekidane linije) i nakon hlađenja u polju (FC, pune linije).

Pomak histereze mjerene nakon hlađenja u magnetskom polju uočili su Meiklejohn i Bean [Meiklejohn i Bean 56]. Tu pojavu pripisali su novoj vrsti jednosmjerne anizotropije koja nastaje zbog međudjelovanja antiferomagnetskoga površinskog sloja kobaltnog oksida s feromagnetskim unutrašnjim dijelom čestica kobalta. Zbog podrijetla međudjelovanja nju se naziva anizotropijom izmjene. Iznos polja za koje je histereza pomaknuta nazvan je pomakom izmjene (engl. exchange bias). U istoimenom preglednom članku Nogués pokazuje kako antiferomagnetski sloj uređen ispod odgovarajuće (Néelove) temperature djeluje svojim rubnim atomima na susjedne atome feromagnetskog sloja koji zbog toga cijeli dobiva preferirano usmjerenje uređenog stanja [Nogués i Schuller 99]. Ova pojava nije važna samo kod tankih slojeva, već je problematika od izrazite važnosti u magnetizmu raznih nanostrukture [Nogués i sur. 05]. Osim toga, pojava je važna i radi mogućnosti znatnog povišenja temperature ukočivanja, a time i pomicanja primjene ukočivanja sitnijih nanočestica prema višim temperaturama [Skumryev i sur. 03].

Stoga smo koristeći SQUID magnetometar³ izmjerili i analizirali pomake histereza pri različitim uvjetima. Slika 7.12 prikazuje temperaturnu ovisnost pomaka izmjene za oba uzorka nanočestica bakrova ferita.



Slika 7.12: Pomak histereze u ovisnosti o temperaturi za dva uzorka mjerena SQUID-magnetometrom. Puna linija predstavlja linearnu prilagodbu, a iscrtkana recipročnu.

Za oba uzorka $\mu_0 H_{ex}(T)$ monotonno opada do neke temperature iznad koje fluktuiraju po vrlo malenim vrijednostima. Izmjereni pomaci analizirani su na dva načina. Prvi je pomoću linearne ovisnosti $\mu_0 H_{ex}(T) = aT + b$ prikazane punom linijom, a drugi pomoću recipročne ovisnosti $\mu_0 H_{ex}(T) = A/T$ prikazane iscrtkanom linijom.

Sličan oblik linearne temperaturne ovisnosti pomaka izmjene uočen je i kod $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanočestica gdje pomak pri 5K iznosi 130mT [Martínez i sur. 98]. I tamo je ovisnost analizirana kao linearna na nižim temperaturama, dok se na višim javljaju značajne relativne fluktuacije i sporo-trnući rep, kao i kod nas. Prilagodbom jednadžbe pravca na mjerene podatke dobili su odsječak na osi temperature od 25K [Martínez i sur. 98], koja je protumačena kao temperatura zamrzavanja površinskog sloja T_F ispod koje on djeluje svojim poljem na unutrašnjost čestice, dok iznad nje razuređen zbog toplinske energije sloj ne djeluje ni u kom posebnom smjeru. Kod nas primjena linearne ovisnosti na isti način daje T_F od $(18.2 \pm 0.6)\text{K}$ za CuFe_2O_4 te $(23.7 \pm 0.8)\text{K}$ za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

³ Zbog veće pouzdanosti i stabilnosti temperature nego što smo mogli ostvariti na VSM magnetometru, te zbog toga što kod SQUID-a ne dolazi do nakupljanja signala s vremenom.

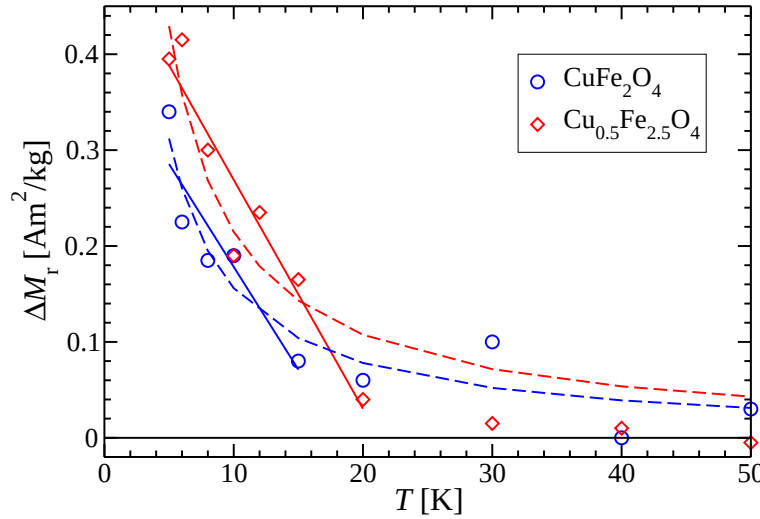
Na mogućnost recipročne ovisnosti ukazao nam je log-log graf $\mu_0 H_{ex}(T)$ ovisnosti kod kojega je nagib pravca za oba uzorka -1.1 ± 0.1 . Stoga prilagodba funkcije $\mu_0 H_{ex} = A/T$ daje $A = 12.1 \text{ mTK}$ za CuFe_2O_4 i $A = 6.5 \text{ mTK}$ za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

Međutim, otvoreno je pitanje podrijetla tih ovisnosti. Linearna omogućuje definiranje temperature T_F ispod koje je sloj zamrznut, no nejasno je zašto bi polje koje stvara taj sloj tako raslo s padom temperature. Ako bi se radilo o magnetskom prijelazu, onda bi taj odnos vrijedio samo blizu ispod T_F , a iznad bi pomak morao nestati. A ako bi se radilo o zamrznutom neredu, onda pomak ne bi trebao rasti dodatnim sniženjem temperature jer je magnetizacija sloja zamrznuta. S druge strane, u slučaju recipročne ovisnosti ne može se govoriti o prijelazu ili zamrzavanju, već o kontinuiranoj promjeni. Tada bi međudjelovanje osim o temperaturi ovisilo i o polju, što je presloženo za analizu. Rješavanje ovih nejasnoća nema ni teorijsku potporu. Nedavno su urađeni prvi računi petlji histereze magnetskih nanočestica pretpostavljajući da postoje anizotropna uređena unutrašnjost i površinski sloj lokalno nasumične anizotropije [Eftaxias i sur. 07], koji se kvalitativno slažu s eksperimentima. Pokazuju da pomak izmjene opada s temperaturom, no nemaju takvu preciznost da mogu odgovoriti na ova pitanja. Kod dvoslojne antiferomagnetske-feromagnetske strukture izračunata ovisnost pomaka izmjene o temperaturi također je padajuća, i to brže od linearne i postaje vrlo malena već dosta ispod Néelove temperature [Hu i sur. 04]. Temperaturna ovisnost pomaka objašnjena je toplinskom aktivacijom među ravnotežnim stanjima antiferomagnetskih nakupina u sloju. Naša ovisnost liči na ondje izračunatu, iako je geometrija sustava potpuno različita. Na temelju te usporedbe možemo reći da u površinskom sloju nanočestica nastaju magnetske nakupine koje međudjeluju s unutrašnjošću te stvaraju pomak izmjene, a zbog njihove toplinske aktivacije taj utjecaj opada s povišenjem temperature. Takvo tumačenje dopunjava ono o pretpostavljenom spinskom staklu u površinskom sloju [Martínez i sur. 98], u kojem se uostalom također javljaju kratkodosežno korelirane zamrznute spinske strukture.

Konačne zaključke teško je tražiti proučavanjem našega sustava jer su pomaci izmjene maleni i potrebna je osjetljivija eksperimentalna aparatura. Naime, u korištenom supravodljivom magnetu rezidualno polje pri nazivnoj vrijednosti nula može biti nepredvidivo i do $\pm 0.3 \text{ mT}$, što izmjerene podatke iznad $\sim 10 \text{ K}$ čini prilično nepouzdanima.

Osim horizontalnog pomaka, primijećen je i vertikalni pomak petlji histereze. Njegova ovisnost o temperaturi prikazana je na slici 7.13. Prilagodba linearne ovisnosti daje odsječak na temperaturnoj osi od $(18.6 \pm 0.9) \text{ K}$ za CuFe_2O_4 te $(21.3 \pm 0.8) \text{ K}$ za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

Približno iste vrijednosti temperatura prijelaza onima kod horizontalnog pomaka nagoviještaju da se radi o pojavi s istim uzrokom. Pomaci za histereze mjerene na 5K iznose $0.3 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ za CuFe_2O_4 te $0.4 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ za $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. To je 4%, odnosno 2.4%, od pripadnih remanentnih magnetizacija. Mnogo veći pomaci od ovih naših uočeni su kod CoFe_2O_4 [Mumtaz i sur. 07].

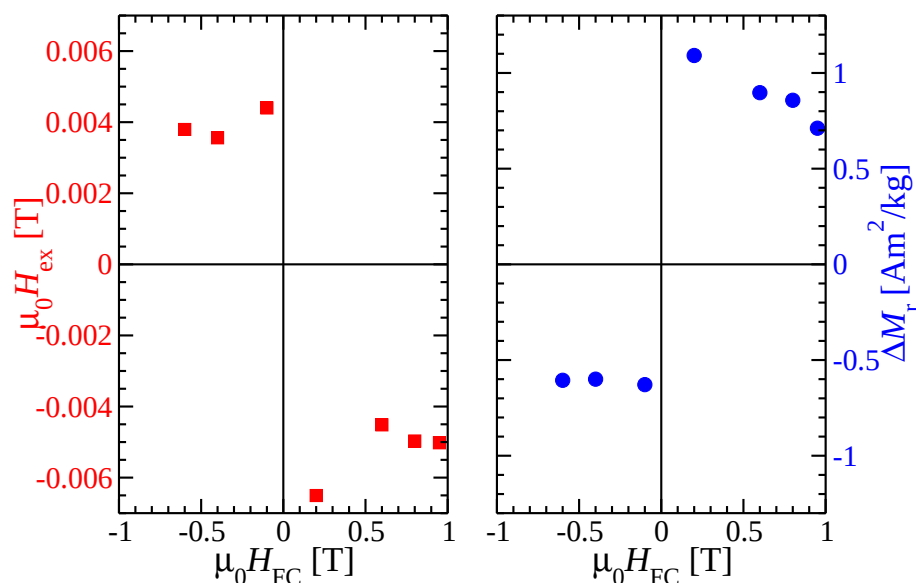


Slika 7.13: Pomak histereza duž osi magnetizacije u ovisnosti o temperaturi mjenjenih SQUID-magnetometrom. Puna linija predstavlja linearnu prilagodbu, a iscrtkana recipročnu.

Na vertikalne pomake petlji histereze nije skretana tolika pažnja kao na horizontalne pomake. Međutim, oni također daju važan podatak o ovom složenom uređenju površine i unutrašnjosti. Vertikalni pomak koji se javlja zajedno s pomakom izmjene potječe od nekompensiranih spinova zapetih na plohi između različitih magnetskih područja [Mumtaz i sur. 07]. Pojava nije teorijski razrađena. Ipak, uz pretpostavke da postoji svojevršno uređivanje površine, to jest bolje rečeno zamrznuti nered površinskog sloja ispod temperature T_F , možemo očekivati da se taj doprinos magnetizacije superponira na doprinos unutrašnjosti čestice. Kad bi se radilo o poznatom uređenju, moglo bi se izračunati i debljinu sloja, no budući da se radi o neredu, ostajemo na kvalitativnoj razini.

Osim ovisnosti pomaka histereza o temperaturi, izmjerili smo i ovisnost pomaka o polju $\mu_0 H_{FC}$ u kojem je uzorak ohlađen na iste temperature (5K). Rezultat mjerenja predstavljen na slici 7.14 pokazuje da pomak histereze u smjeru polja uglavnom ne ovisi o iznosu polja $\mu_0 H_{FC}$, kao ni pomak histereze u smjeru magnetizacije. To govori da je za uspostavljanje zamrznutog nereda pri hlađenju ispod T_F dovoljno i maleno polje koje definira preferirani

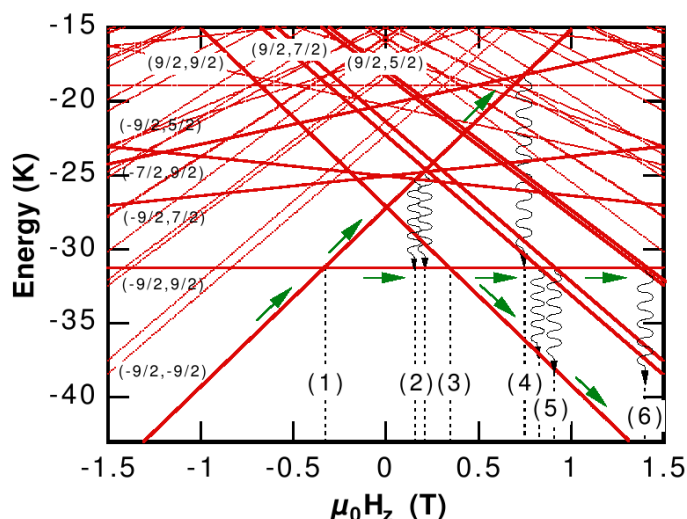
smjer i uspostavi određeno stanje svojstveno tom dijelu sustava. Nakon zamrzavanja nereda ni mnogo jače polje (1T, a neka mjerenja su provedena i sa 5T) mu ne može promijeniti stanje. Simetričnost s obzirom na smjer polja pokazuje da zagrijavanjem iznad T_B sustav prestaje pamti postupke kojima je prije toga podvrgnut. U simulacijama je primijećeno malo smanjenje $\mu_0 H_{ex}$ pri vrlo malenim poljima hlađenja $\mu_0 H_{FC}$ [Eftaxias i sur. 07], što govori da hlađenje u mnogo manjem polju ne uredi površinski sloj do pripadne najveće vrijednosti magnetizacije.



Slika 7.14: Pomak histereza CuFe_2O_4 mjerenih na VSM-u pri 5K u ovisnosti o polju $\mu_0 H_{FC}$ u kojem je uzorak ohlađen. Lijeva slika prikazuje pomak duž osi polja, a desna duž osi magnetizacije.

Još jedna pojava vezana uz izobličenje izmjene je i učinak treniranja (engl. training effect). Sastoji se u tome da se uzastopnim mjerenjem ciklusa histereze pomak izmjene smanjuje. To je pokazano i u izračunima petlji histereze [Vasilakaki i sur. 07]. Kod nas u mjerenjima to smanjenje pomaka nije primijećeno za prva tri ciklusa, no nije isključeno da se u daljnjim ciklusima ne bi mogli smanjivati. Doduše, smanjenje je karakteristično za sustave s velikim pomacima, to jest s velikim međudjelovanjem između unutrašnjosti i površinskog omotača, pa je kod nas s mnogo slabijim međudjelovanjem smanjenje već ionako malenih pomaka vjerojatno teško uočiti.

Mjerenja magnetskih histereza Mn_{12} -acetata koja smo proveli nakon hlađenja u polju pokazuju da nema pomaka izmjene. To je u skladu sa strukturom spoja u kojoj se oko



Slika 7.15: Energije spinskih stanja Mn_4 -dimera pod utjecajem magnetskog polja [Wernsdorfer i sur. 04].

magnetske jezgre kompleksa nalaze organske ligandne skupine koje ne međudjeluju magnetski s jezgrom pa se pomak izmjene u prethodno opisanom smislu ne može niti očekivati.

Kod jednomolekulskih magneta pomak izmjene je inače itekako važna pojava. U Mn_4 supramolekulskom dimeru otvara se mogućnost podešavanja uvjeta za pospješivanje tuneliranja spina upravo preko “exchange bias” međudjelovanja [Wernsdorfer i sur. 02a]. Zbog međudjelovanja izmjene dva molekulska spina nastaju nova energijska stanja čije se Zeeman-rascijepljene linije preraspodijele drugačije te neki drugi prijelazi postaju mogući, kao što ilustrira slika 7.15. Primjerice, u navedenom dimeru nestaje mogućnost tuneliranja spina u odsustvu polja [Wernsdorfer i sur. 04] jer bi to bio dvostruki kvantni prijelaz malene vjerojatnosti. I više od toga, pokazana je koherentna superpozicija stanja dviju molekula u dimeru [Hill i sur. 03], što daje mogućnost korištenja supramolekulske kemije za podešavanje međudjelovanja izmjene u dizajniranju budućih kvantnih uređaja temeljenih na (jedno)molekulskim magnetima.

Utjecaj polja hlađenja na petlje histereze istraživali smo i u slitini $Hf_{57}Fe_{43}$ za različita maksimalna polja i različita polja hlađenja. Pomaci petlji histereze nisu primjetni ni pri najnižim temperaturama (2K). Dodatna potvrda tomu je mjerenje svake pojedinačne točke petlje histereze posebno nakon hlađenja u polju. Te se točke preklapaju s točkama petlje mjerene u jednom navratu. Stoga sa sigurnošću možemo reći da nema zamjetnog međudjelovanja izmjene u ovom amorfnom sustavu. Jedno od mogućih objašnjenja izostanka pomaka je da su magnetske nakupine manje od kritične veličine koja je potrebna za uspostavu poma-

ka izmjene [Dobrynin i sur. 05]. A ako to nije slučaj, budući da ima nakupina promjera i do 7.5nm (vidjeti poglavlje 7.7) koje su veće od tih kritičnih, možemo konstruirati sljedeće objašnjenje. Magnetske nakupine su unutar sebe magnetski uređene i okružene paramagnetskom okolinom matrice. Takva okolina ne proizvodi stalno magnetsko polje koje bi djelovalo na nakupine, niti na koji drugi način uređuje nakupine. Na rubovima nakupina nema nekog posebno drugačijeg uređenja od unutrašnjeg jer bi ono proizvodilo pomake. U slučaju kad je matrica uređena primjerice antiferomagnetski, međudjelovanje izmjene znatno mijenja temperaturu ukočivanja i ponašanje slitine [Skumryev i sur. 03]. Stoga uočeno ponašanje kod $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ ide u prilog tvrdnji da su nakupine magnetske, a ne strukturne/kemijske. Isto uostalom pokazuje i elementarno strukturno istraživanje slitine.

Pomak izmjene relativno je detaljno proučen, kao što je već navedeno [Nogués i Schuller 99, Nogués i sur. 05], posebno za tanke ravne slojeve. Energija izmjene E_{ex} povezana je s poljem pomaka histereze B_{ex} :

$$E_{ex} = B_{ex} M_s V_{FM}, \quad (7.7)$$

gdje je M_s magnetizacija zasićenja fero- (feri-) magnetskog dijela, a V_{FM} njegov volumen. U geometriji tankog sloja prikladnija veličina je površinska gustoća energije izmjene

$$E_{A,ex} = B_{ex} M_s d_{FM}, \quad (7.8)$$

gdje je d_{FM} debljina fero- (feri-) magnetskog sloja. Pri razmatranju te pojave u nanočesticama, redovito se koriste iste formule, pa tako ispada da je energija vezanja fero- (feri-) magnetski uređene jezgre s drugačije (ne)uređenim omotačem dana jednadžbom 7.7. U njoj se uzima za V_{FM} volumen jezgre, što je najčešće približno kao i volumen čestice. Za M_s umjesto nepoznate magnetizacije jezgre obično se uzima magnetizacija zasićenja uzorka, što je i kod nas opravdano jer se pokazalo da omotač doprinosi malenom magnetizacijom.

U tablici 7.4 prikazani su pomak izmjene, temperatura uspostave pomaka izmjene i energija izmjene po jedinici površine kod CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ nanočestica. Vidimo da su gustoće energije izmjene (izračunate po formuli 7.8) približno jednake pretpostavljajući jednake volumene nanočestica u oba uzorka, što je u skladu s bliskošću dobivenih temperatura T_F . Razlog bliskosti temperatura T_F u uzorcima CuFe_2O_4 i $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ nije poznat, a pogotovo njihova bliskost s tom temperaturom kod nanočestica Fe_3O_4 [Martínez i sur. 98].

Takav račun (po jednadžbi 7.8) nije potpuno opravdan jer je uveden za planarne sustave, a nanočestice su sferne. Ako se ponekad i može uzeti da je sloj omotača vrlo tanak u usporedbi

Tablica 7.4: Veličine povezane s pomakom izmjene kod nanočestica.

uzorak	CuFe_2O_4	$\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$
$\mu_0 H_{ex}(5\text{K})$ [mT]	2.6	1.2
T_F [K]	18.2	23.7
$E_A(5\text{K})$ [Jmm ⁻²]	3	2

s debljinom čestice, pa se izbliza i čini kao da je ravan sloj nanešen na ravnu plohu, pitanje je utječe li nova geometrija na drugačiju prirodu uređenja. Naime, savijanje plohe znači da više nemamo mogućnost jednakog uređenja kakvo se događa u trodimenzionalnim sustavima. Također ni međudjelovanje izmjene ne može biti isto na svim stranama sfere, a time ni polje koje djeluje na jezgru nije homogeno. Možda je to i razlog da se umjesto uređene površine javlja neuređena kao što je primjerice spinsko staklo.

Pojava pomaka izmjene još uvijek donosi raznolike primjere i pitanja kao što je podrijetlo velikog vertikalnog pomaka u CoFe_2O_4 ([Mumtaz i sur. 07]) ili maleni pomaci izmjene uz veliko koercitivno polje u $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ nanočesticama ([Si i sur. 07]), zatim utjecaj sinteze i proizvodnje uzoraka na anizotropiju ([Nogués i sur. 05]) i njenu suradnju s pomacima izmjene ([Skumryev i sur. 03]), kao i mnoga druga [Nogués i Schuller 99]. Daljnje istraživanje treba nastaviti i poduprijeti spinski osjetljivom nanometarski razlučivom spektroskopijom, ali i dinamičkim magnetskim eksperimentima (ac susceptibilnost, feromagnetska rezonancija) jer treba povezati mnoge nepoznanice kao što su debljina površinskog sloja, njegovo uređenje te uređenje unutrašnjosti.

7.4 Spinsko staklo

U faznim dijagramima magnetsko/nemagnetskih binarnih slitina značajan prostor zauzima spinsko staklo. U toj magnetskoj fazi nasumično smješteni spinovi međudjeluju različitim jakostima. Rezultat je zamrzavanje spinova ispod temperature prelaska T_g u jednu od mnogih mogućih konfiguracija osnovnog stanja. Nužan preduvjet je nered, a posljedice su bogata i složena stanja te zanimljiva magnetska dinamika [Mydosh 93]. Ponašanje spinskog stakla ima nekih sličnosti s procesima u superparamagnetskim anizotropnim sustavima. Primjerice, zamrzavanje spinova u spinskom staklu i ukočivanje superparamagnetskih momenata dovode do sličnih razdvajanja ZFC i FC krivulja. Razrješavanje nekih dvojbi oko mogućnosti pojave

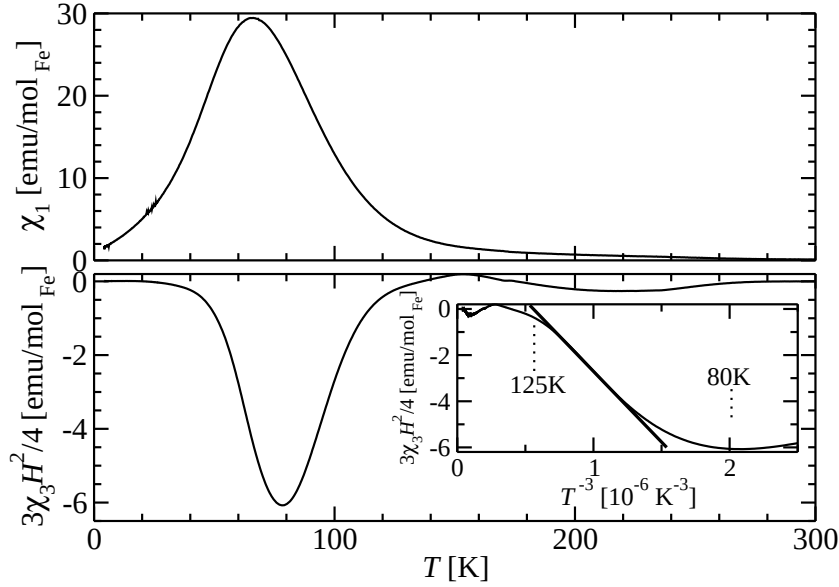
spinskog stakla i u našim sustavima bila nam je motivacija za dodatne eksperimente i analize.

Moguće postojanje spinskog stakla u amorfnom Hf-Fe sustavu nije detaljno istraženo, tj. pronalaze se samo dijagrami koji razdvajaju magnetsku od nemagnetske faze, kao što je rečeno u poglavlju 4.3. U kristaličnom Au-Fe sustavu provedena su detaljnija istraživanja i konstruiran je bogatiji magnetski fazni dijagram [Coles i sur. 78]. Tamo je spinsko staklo uočeno za koncentracije željeza ispod 10-ak atomskih postotaka i pri temperaturama ispod $\sim 30\text{K}$. A na višim koncentracijama uz dominantno feromagnetsko uređenje ustanovljeno je pri nižim temperaturama i postojanje nakupinskog stakla (engl. cluster glass).

Naše ZFC krivulje prikazane na slici 6.17 imaju širok maksimum, što nije uobičajeno u spinskim staklima [Mydosh 93], ali jest u sustavu nanočestica raspodijeljenih po veličini [Chudnovsky i Tejada 98]. FC krivulje s iste slike ispod T_B nisu zaravnate, već opadanjem temperature i dalje rastu, što znači da sustav još poravnava svoje jedinice u smjeru polja. Dakle, nema zamrzavanja karakterističnog za spinska stakla koje je popraćeno konstantnom magnetizacijom ispod temperature zamrzavanja [Mydosh 93]. Pored toga, krivulje histereze pokazuju svoje sužavanje s porastom temperature u skladu s toplinskom aktivacijom ukočenih magnetskih momenata. Tako se kod nas uočeno magnetsko ponašanje u $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ teško može spojiti s postojanjem spinskog stakla.

No, sama statička mjerenja magnetizacije nisu dovoljna za sigurnost tvrdnje da $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ nije spinsko staklo pri istraživanim temperaturama i poljima. Provedena su i mjerenja ac susceptibilnosti, što je važna tehnika u istraživanju sustava koji pokazuju superparamagnetsko i staklasto ponašanje. Doduše, obje vrste sustava pokazuju slične odzive u prvom (linear-nom) harmoniku. No, posebno se je korisnim u razlikovanju staklastog od superparamagnetskog ponašanja pokazalo mjerenje trećeg (prvog nelinearnog) harmonika susceptibilnosti [Bitoh i sur. 93].

Na slici 7.16 prikazana je u gornjem dijelu temperaturna ovisnost linearne susceptibilnosti $\chi_1(T)$, a u donjem nelinearne $\chi_3(T)$. Gornja pokazuje zaobljen maksimum oko 66K te monotono opadanje na višim temperaturama, dok donja pokazuje minimum oko 79K i nulu ispod 20K te iznad 300K. Kod spinskih stakala teorijski je predviđeno [Fujiki i Katsura 81] i eksperimentalno uočeno [Bajpai i Banerjee 91, Bitoh i sur. 93] divergiranje trećeg harmonika ac susceptibilnosti na temperaturi prijelaza. Nasuprot tomu, kod superparamagnetskih sustava nema divergencije, već je ovisnost iznad T_B dana s $\chi_3 \propto T^{-3}$ [Bajpai i Banerjee 00, Bitoh i sur. 93], što je neposredna posljedica ukočivanja superparamagneta [Wohlfarth 79].



Slika 7.16: Ovisnost magnetske ac susceptibilnosti slitine $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ o temperaturi. Gore je prikazana linearna susceptibilnost χ_1 , dolje normirani prvi red nelinearne susceptibilnosti $3\chi_3 H^2/4$, a u umetku ovisnost te veličine o T^{-3} [Pajić i sur. 07].

Ovisnost $\chi_3(T^{-3})$ prikazana je u umetku slike 7.16, s dobro uočljivom proporcionalnosti u intervalu širine barem 10K iznad T_B . Relativna uskoća tog intervala može biti uzrokovana nejednakim magnetskim momentima i nejednakim bedemima u sustavu, pa se karakteristično ponašanje počinje uočavati za različite jedinice pri različitim temperaturama.

Plitak i širok minimum u χ_3 oko 220K, koji se ne uočava u χ_1 niti u statičkim mjerenjima, možda je posljedica vrlo malog udjela velikih nakupina ili takozvane feromagnetske nečistoće [Marohnić i sur. 07]. Možda su one uzrokom netrnjenja koercitivnog polja pri višim temperaturama (iznad 100K, vidjeti sliku 7.6). Pretpostavljamo da to ne utječe na rezultate koji se tiču nanometarskih nakupina.

Zajedno sa statičkim magnetskim svojstvima, ac susceptibilnost je prevagujući argument za isključenje spinskoga stakla i potvrdu superparamagnetskih nakupina u slitini $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$.

Prikazane $M(H)$ ovisnosti na slici 6.18 bile su izmjerene svaka pri stalnoj temperaturi u jednom potezu. Mjerenja smo obavili i tako da je svaka točka izmjerena nakon hlađenja sa sobne temperature na 5K. Poklapanje tih točaka s krivuljom izmjerenom u jednom potezu pri stalnoj temperaturi 5K pokazuje da u oba slučaja mjerimo ravnotežnu $M(H)$ krivulju, što također ne ide u prilog spinskom staklu. I obrnuto, mjerenje $M(T)$ ovisnosti pri 0.1T poklapa se s točkama očitanim iz petlji histereze pri polju 0.1T, kako se vidi na slici 6.17.

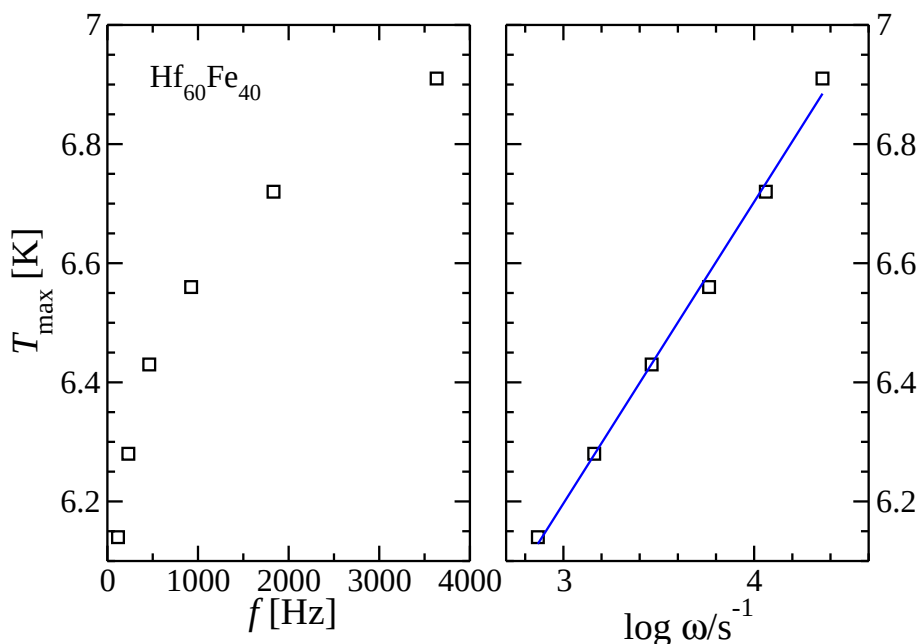
Osim toga, učinci pamćenja isprobani su i na sljedeći način. Izmjerena je puna petlja histereze, zatim je mjerenje vršeno smanjujući polje do oko polovice H_{irr} u negativnom smjeru, te potom vraćajući nazad prema pozitivnom maksimalnom polju. Takav postupak proveden na spinskom staklu, i simulacijom i eksperimentom, dao je savijanje petlje histereze na onom polju na pozitivnoj strani do kojeg se je prethodno došlo s negativne strane [Katzgraber i sur. 02]. To je povezano s makroskopskim brojem frustriranih nakupina u okvirima spinskog stakla. Kod nas na $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ takvog savijanja nema. Jednaka mjerenja provedena i na CuFe_2O_4 nanočesticama također pokazuju da nema savijanja.

Naša istraživanja $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ daju i novi uvid u sličan i istraženiji Zr-Fe sustav [Read i sur. 84, Unruh i Chien 84]. Slitine ispod kritične koncentracije željeza ne moraju biti spinska stakla, već se mnoga uočena svojstva mogu pripisati i superparamagnetskim nakupinama. Spinsko staklo uglavnom se javlja u magnetski rijetkim Au-Fe, Zr-Fe i sličnim sustavima te bi više pažnje trebalo posvetiti proučavanju magnetske dinamike u njima.

Kod $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestica situacija oko (ne)postojanja spinskog stakla nije toliko jasna. Memorijski učinci ispitani su kao i kod slitine te nisu uočene pojave karakteristične za spinsko staklo. Široki maksimum na ZFC krivuljama prikazanim na slikama 6.1 također nije karakterističan za spinsko staklo. No, malene razlike ZFC i FC krivulja koje opstaju i pri jakim magnetskim poljima govore da postoji komponenta malenog udjela koja se ne ponaša superparamagnetski. Na isto upućuje i maleno razdvajanje dviju grana histereze čak i iznad višeg polja ireverzibilnosti.

U poglavlju 7.3 već je bilo riječi o postojanju dvije komponente u magnetskoj strukturi čestice: jedne vezane uz uređenu unutrašnjost čestica i druge uz u(ne)ređenje površinskog sloja. Njihovo postojanje uočeno je preko pomaka izmjene, koji je rezultat međudjelovanja unutrašnjosti s površinskim slojem. Budući da je teško očekivati uređenje geometrije površine nanočestice, pretpostavlja se da je ona zapravo neuređena, to jest neuređena poput spinskog stakla. To potvrđuju i brojni eksperimentalni rezultati [Kodama 96, Martínez i sur. 98, Zysler i sur. 04].

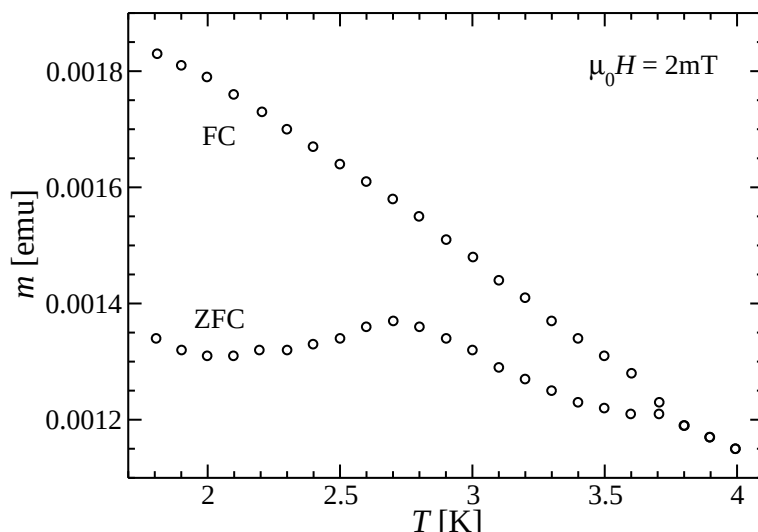
Još jedan test za identificiranje spinskog stakla jest mjerenje temperature maksimuma linearne realne magnetske susceptibilnosti u ovisnosti o frekvenciji pobudnog polja. Pomica-nje temperature ukočivanja superparamagnetskog sustava s frekvencijom bilo je obrazloženo u poglavlju 3.1. Mjerenje je za sada obavljeno samo na uzorku $\text{Hf}_{60}\text{Fe}_{40}$, a rezultati su prikazani na slici 7.17. Ovisnost ac susceptibilnosti o temperaturi mjerena je pobudnim poljem



Slika 7.17: Ovisnost položaja maksimuma temperaturne ovisnosti linearne realne magnetske ac susceptibilnosti slitine $Hf_{60}Fe_{40}$ o frekvenciji pobudnog polja.

od 0.2 mT, a slika prikazuje temperaturu T_{max} pri kojoj je postignut maksimum realnog dijela linearne susceptibilnosti pri različitim frekvencijama f pobudnog polja [Marohnić i sur. 07]. Ovisnost T_{max} o logaritmu kutne frekvencije $\omega = 2\pi f$ je linearna, a relativna promjena temperature maksimuma po dekadi frekvencije služi kao kriterij razlučivanja između superparamagnetskog ponašanja i spinskog stakla [Mydosh 93]. Kod nas je $\frac{\Delta T_{max}}{T_{max} \Delta \log \omega} \approx 0.08$. To je nešto ispod superparamagnetske vrijednosti, no dovoljno iznad one za spinsko staklo [Mydosh 93]. Taj kriterij je korišten i za utvrđivanje superparamagnetskog ponašanja rutenokuprata [Živković i sur. 07].

Jedini način kako se i Mn_{12} -acetat smješta u okvire spinskog stakla, budući da za to nema ni strukturnih ni magnetskih razloga kod monokristala, jesu tanki slojevi načinjeni laserskim nanošenjem molekula na podlogu. Magnetska mjerenja putem dodatnih maksimuma na ZFC krivulji upućuju na još jednu komponentu pored ukočenih spinova molekula [Means i sur. 04]. To može biti komponenta spinskog stakla, obrazložena proizvedenim neredom na tankom sloju te uvedenim međudjelovanjem zbog odstranjivanja dijela acetatnih skupina, a sve ovo dodatno je potvrđeno i spektrometrijom fotoelektrona. Prije toga uočene su vrlo uske histereze takvog sloja, što je obrazloženo drugačijom spinskom dinamikom u promijenjenom okruženju [Clemente-León i sur. 99] i na zlatnoj podlozi [Phark i sur. 07].



Slika 7.18: Ovisnost magnetskog momenta Mn_{12} -formijata o temperaturi nakon hlađenja bez polja (ZFC) i hlađenja u polju (FC).

Ponašanje Mn_{12} -formijata ide upravo putem pojavljivanja još jedne komponente. Ona se uočava kao dodatni maksimum na ZFC krivulji, kako je vidljivo na slici 7.18. Budući da su formijatne skupine mnogo manje od acetatnih, to su magnetske jezgre međusobno bliže, pa je moguće i njihovo međudjelovanje. Sintaza nije laka, a postoje i sumnje da se monokristali ne mogu ni proizvesti, što upućuje na strukturni nered. Osim toga, ovisnost na slici 7.18 pomalo ovisi i o načinu pripreme uzorka za magnetsko mjerenje (drobljenje, stavljanje u toluen, želatinu ili dvokomponentno ljepilo, sa ili bez usmjeravanja u jakom polju). Histereza dobivenog spoja jako podsjeća na onu od Mn_{12} -acetata nakon izbijanja acetatnih skupina i nanošenja na površinu [Means i sur. 04]. Sve to ide u prilog razvoju magnetskog nereda, no potrebna su daljnja istraživanja.

7.5 Brzina relaksacije

7.5.1 Relaksacijsko vrijeme

Relaksacija magnetskog momenta monokristala Mn_{12} -acetata je eksponencijalna u vremenu, kako smo vidjeli u poglavlju 6.2.3. Stoga je pogodna veličina za iskazivanje brzine relaksacije magnetizacije relaksacijsko vrijeme τ . To je posljedica jednakih bedema kod svih spinskih jedinki koje su međusobno nezavisne, jer samo u tom slučaju vrijedi da je broj spinova koji promijene svoju projekciju u kratkom vremenskom intervalu proporcionalan broju spinova koji

je još nisu promijenili. Pri temperaturi 3K relaksacijsko vrijeme je reda 10 minuta, pa je oko te temperature i malo ispod nje vremenska dinamika baš pogodna za makroskopska mjerenja na raspoloživoj aparaturi. Mn_{12} -acetat je slučajno takav da se pri tim temperaturama istovremeno mogu uočiti na istim vremenskim skalama i posljedice tuneliranja spina, što je vrlo sretna okolnost. Rezultati mjerenja relaksacijskih vremena izloženi su u poglavlju 7.9, posebno slike 7.28 i 7.30.

7.5.2 Magnetska viskoznost

Relaksacija magnetizacije naših nanočestičnih uzoraka i slitine nije eksponencijalna ni pri kojoj mjerenoj temperaturi. Stoga ne možemo koristiti pojam brzine relaksacije (ili relaksacijskog vremena) uveden kod jednomolekulskog magneta. No, zato je uočena drugačija pravilnost, a to su logaritamske relaksacije (prikazano na slikama 6.7, 6.8 i 6.22). Nagibi tih pravaca nazivaju se magnetska viskoznost, a matematički precizniji naziv bio bi brzina logaritamske relaksacije.⁴ Magnetsku viskoznost može se definirati na razne načine, a veličine koje ulaze u njen opis su temperatura, gustoća energije anizotropije, magnetizacija zasićenja, te još funkcije skaliranja polja i temperature [Wohlfarth 84].

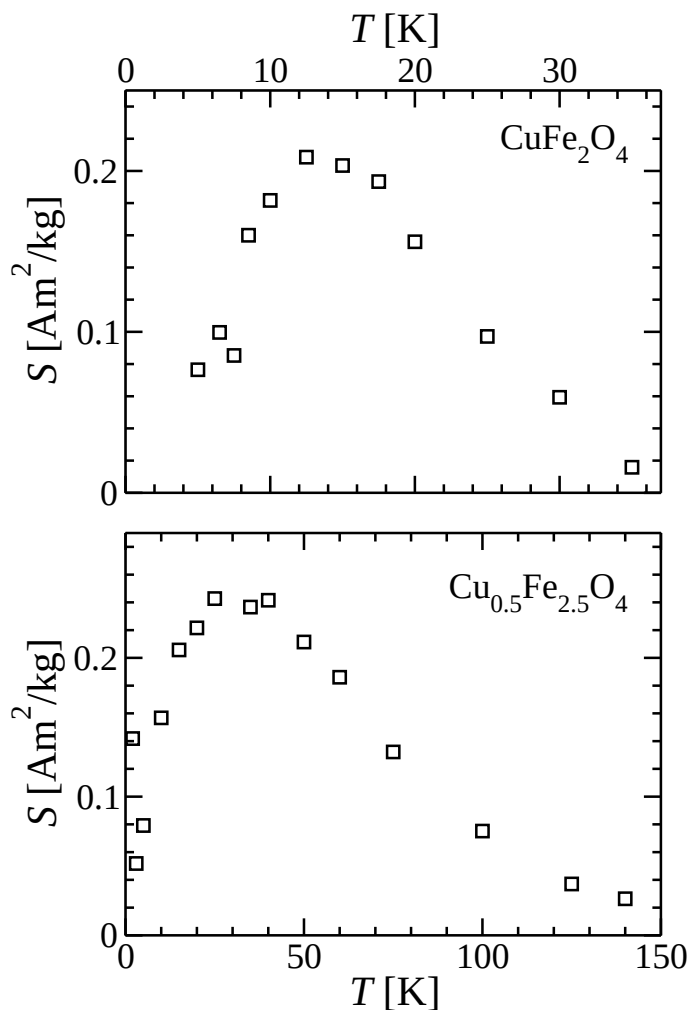
Zbog logaritamske $M(t)$ ovisnosti analizu relaksacije obavljam pretpostavljajući ovisnost

$$M(t) = M_0 - S \cdot \ln(t - t_0), \quad (7.9)$$

gdje je S magnetska viskoznost, M_0 početna magnetizacija ili takozvana kritična vrijednost magnetizacije⁵ od koje je sustav počeo sporo relaksirati nakon brze neuhvatljive etape, a t_0 ima značenje trenutka od kojeg je počela spora logaritamska relaksacija. Funkcija 7.9 se potpuno prilagođava na podatke mjerene pri svim temperaturama. Parametar t_0 kod nanočestica uglavnom je između -40s i -60s, a kod slitine između -50s i -200s. To vrijeme je trenutak prije početka mjerenja i negdje između početka i kraja nabijanja supravodljivog magneta, što je u skladu s brzim dolaskom do kritične magnetizacije i sporom relaksacijom nakon toga.

⁴ Naziv magnetska viskoznost zadržao se iz povijesnih razloga kad je proučavano ponašanje magnetskih čestica u tekućini (ferofluidi) i okretanje njihove magnetizacije u ovisnosti o vanjskim uvjetima.

⁵ Naziv kritična vrijednost u skladu je s modelom logaritamske relaksacije predstavljenim u [Chudnovsky i Tejada 98]. Uz naziv početna relaksacija moramo biti oprezni zbog divergiranja logaritma u nuli.

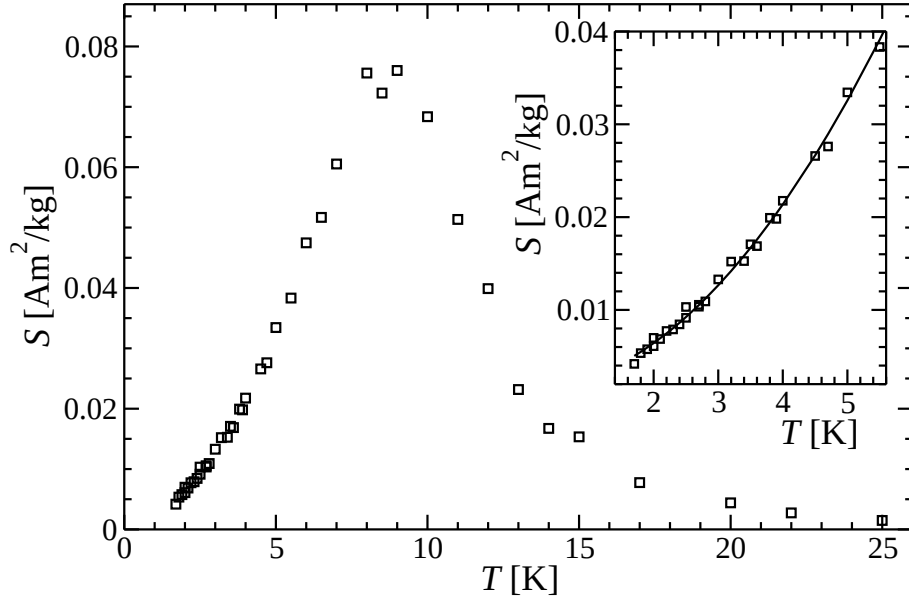


Slika 7.19: Ovisnost magnetske viskoznosti S o temperaturi T za nanočestice bakrova ferita.

Ovisnost magnetske viskoznosti o temperaturi za nanočestice prikazana je na slici 7.19, a za slitinu na slici 7.20. Oba sustava pokazuju međusobno slično ponašanje. S s povećanjem T najprije raste, što znači da se povećanjem temperature unutar jednakog vremena mjerenja magnetizacija sve više mijenja, to jest sve je veći udio magnetskih jedinki koje preokrenu svoj magnetski moment unutar vremena promatranja. Nakon postignutog maksimuma, S dalje opada s povećanjem T . To ne znači da se brzina relaksacije smanjuje, već da je preostao sve manji broj momenata koji još ostaju za preokrenuti se unutar vremena mjerenja na danoj temperaturi.

S tim je tumačenjem u skladu i ponašanje parametra M_0 prikazano na slici 7.21.⁶ Porastom temperature M_0 se sve više približava ravnotežnoj vrijednosti magnetizacije za dano polje, što pokazuje da je relaksaciji preostao sve manji i manji prostor kako se temperatura

⁶ Za nanočestice oblik ovisnosti je sličan, a zbog manje detaljnosti ga izostavljamo iz prikaza.



Slika 7.20: Temperaturna ovisnost magnetske viskoznosti $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitine. U umetku je povećani niskotemperaturni dio, gdje je ucrtana i krivulja prilagodbe (vidjeti str. 137).

povećava prema T_B . Druge posebnosti na toj slici obrađuju se u poglavlju 7.6.

Interpretiranjem prikazanih $S(T)$ podataka u modelu toplinske aktivacije preko bedema anizotropije možemo steći i mikroskopsku sliku sustava. Logaritamska vremenska relaksacija magnetizacije detaljno je izvedena u knjizi [Chudnovsky i Tejada 98] promatrajući eksponencijalnu relaksaciju pojedinačnih čestica iz široke raspodjele po bedemima. Ovde ćemo prikazati jedan malo drugačiji model da bismo obuhvatili i slitinu koja nije skup nanočestica. Pretpostavlja se skup magnetskih jedinki koje posjeduju određeni magnetski moment u superparamagnetskom smislu i s pripadnim visinama bedema. Jedinke čiji je bedem U ispod kritične visine U_c relaksiraju u ravnotežno stanje određeno poljem (u našem slučaju $H < 0$) prije nego što mjerenje i počne. Iz jednadžbe 2.17 slijedi

$$U_c = k T \cdot \ln \frac{t - t^*}{\tau_0}, \quad (7.10)$$

gdje je t^* trenutak unutar vremena nabijanja magneta. Magnetski momenti jedinki s $U > U_c$ su ukočeni u stanju određenom poljem prije hlađenja (u našem slučaju $H > 0$) te nakon hlađenja i promjene polja postupno mijenjaju svoj smjer prema novome ravnotežnom stanju. Prikladno je uvesti funkciju raspodjele $q(U)$ takvu da je $q(U)dU$ doprinos magnetizacije koja pripada magnetskim jedinkama s bedemima između U i $U + dU$. Iz svega rečenog proizlazi magnetizacija u trenutku t_0 kad se počinje mjeriti spora relaksacija

$M(t_0) = - \int_0^{U_c(t_0)} q(U) dU + \int_{U_c(t_0)}^{\infty} q(U) dU$. $U_c(t_0)$ predstavlja najveću visinu bedema od onih koji su preskočeni do trenutka početka mjerenja t_0 . Analogno tome, u trenutku t za vrijeme mjerenja relaksacije je $M(t) = - \int_0^{U_c(t)} q(U) dU + \int_{U_c(t)}^{\infty} q(U) dU$. Dakle, do kasnijeg trenutka t neke dodatne jedinice su relaksirale prema novome ravnotežnom stanju negativne magnetizacije (prvi član je porastao, a drugi se smanjio). Zbog jake (eksponencijalne) ovisnosti vremena relaksacije o visini bedema praktički je nemoguće dočekati relaksiranje značajnijeg dijela magnetizacije na stalnoj temperaturi, već se promatra samo promjena koju se eksperimentalno može čekati (nekoliko sati). Ako promatramo magnetizaciju od trenutka t_0 do trenutka t , proizlazi $M(t) - M(t_0) = -2 \int_{U_c(t_0)}^{U_c(t)} q(U) dU$. Zbog uskoće intervala (t_0, t) u usporedbi sa širinom vremenske skale koju pokrivaju sve prisutne visine bedema možemo uzeti $U_c(t) - U_c(t_0) \ll U_c(t)$, a također i $q(U) = q([U_c(t) + U_c(t_0)]/2) = q(\overline{U_c})$. Stoga je

$$M(t) = M(t_0) - 2q(\overline{U_c}) \cdot (U_c(t) - U_c(t_0)). \quad (7.11)$$

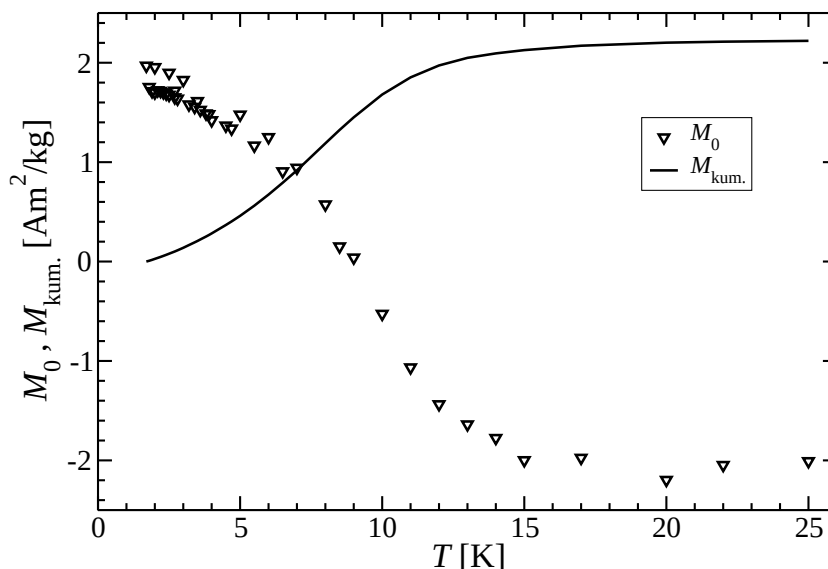
Vrijeme je u izrazu 7.11 uključeno implicitno preko jednadžbe 7.10, pa uvrštavanjem dobijemo

$$M(t) = M(t_0) + 2 k T \cdot q(\overline{U_c}) \cdot \ln \frac{t_0 - t^*}{\tau_0} - 2 k T \cdot q(\overline{U_c}) \cdot \ln \frac{t - t^*}{\tau_0}. \quad (7.12)$$

Dobili smo time i teorijsko opravdanje za logaritamsku funkciju 7.9 prilagodbe na mjerenje relaksacije. Radi smanjenja broja parametara pri postupku prilagodbe konstantu τ_0 iz logaritma smo grupirali s ostalim konstantama. Prema tom rezultatu čini se da je $S \propto T$, no i u q se unutar U_c nalazi implicitno temperatura, pa je ovisnost $S(T)$ složenija.

Takav pristup korišten je za relaksaciju u polju nula [St.Pierre i sur. 01], a ovdje smo ga proširili za opis relaksacije i u polju različitom od nule. Time ujedno treba biti oprezan pri interpretaciji visine bedema jer one sada ovise i o primijenjenom polju.

Inače, logaritam je funkcija koja divergira i od koje se može odabrati dijelove koji dobro opisuju različite ovisnosti. Također, omogućava smanjenje broja parametara, no tada nastaje problem jedinica. Urađene su slične analize i pomoću drugih funkcija, primjerice Besselove, za koju je pokazano da također dobro opisuje mjerenu relaksaciju [Aharoni 92]. Zbog spore relaksacije raspodijeljene po mnogim vremenskim dekadama moguće je koristiti usko područje mnogih funkcija. Unatoč prigovorima logaritamskoj funkciji [Aharoni 92], koristili smo je za kvantitativnu analizu jer se pokazala teorijski opravdanom i jer je već uspješno korištena na različitim sustavima (primjerice na sustavu s nasumičnom anizotropijom [Arnaud i sur. 93],



Slika 7.21: Temperaturna ovisnost početne magnetizacije M_0 za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitinu. Linija predstavlja kumulativnu magnetizaciju $M_{\text{kum.}}$.

nanočesticama [Gorham i sur. 05] te mnogim drugim). Osim toga, ona uspješno pokriva barem dvije dekade varijable.

Relaksacija magnetizacije Mn_{12} -formijata također je logaritamska u vremenu, kako se vidi na slici 6.16 na stranici 75, pa je prikladna za analizu jednačbom 7.9. Magnetska viskoznost $S(T)$ ima zaravnanje za temperature ispod 2.4K, dok iznad nje naglo opada i iznad 2.8K postaje vrlo malena. Za interpretaciju potrebno je najprije istražiti strukturu, a prije toga uraditi i novu sintezu.

7.6 Raspodjela visine bedema

Iz makroskopske veličine S moguće je dobiti podatke o mikroskopskoj strukturi. Usporedbom jednačbi 7.9 i 7.11 slijedi $q(\overline{U_c}) = \frac{S}{2kT}$. Tako je povezana fenomenološka veličina magnetska viskoznost S s gustoćom raspodjele q magnetizacije po jedinkama s odgovarajućom visinom bedema. Pri promjeni magnetizacije doprinos jedinki s bedemima između U i $U + dU$ ubrojan je dvaput: jednom kao smanjenje magnetizacije u pozitivnom smjeru, drugi put kao povećanje magnetizacije u negativnom smjeru. Stoga izraz mora biti dvostruko veći ako ćemo doprinos ubrajati samo jednom:

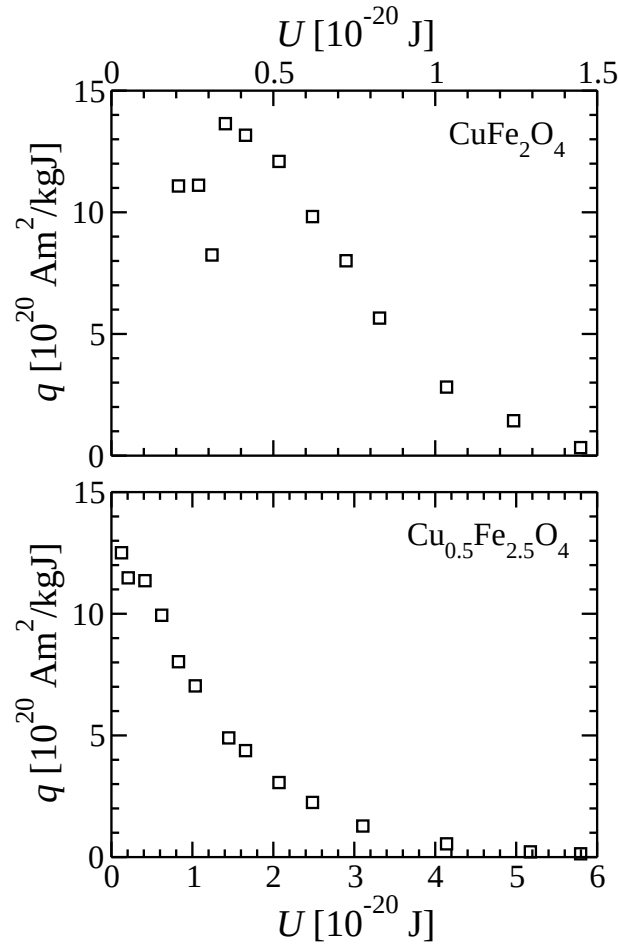
$$q(\overline{U_c}) = \frac{S}{kT}. \quad (7.13)$$

q izražava raspodjelu po bedemima, a na slikama 7.19 i 7.20 horizontalna os sadrži temperature, tako da je potrebno i to uskladiti. Zapravo, usklađivanje obavlja jednačba 7.10, pa je $U_c = CkT$, gdje je $C = \ln[(t - t^*)/\tau_0] \approx 30$ uzimajući za karakteristične iznose vremena $t - t_0 = 1000\text{s}$, $t_0 - t^* = 40\text{s}$ i $\tau_0 = 10^{-10}\text{s}$. Najveću neodređenost u procjenu ove veličine unosi τ_0 jer su ostala vremena približno određena eksperimentalnim postupkom, a uzimanje granica najčešće korištenih vrijednosti za τ_0 ([Chudnovsky i Tejada 98] navode $10^{-9} - 10^{-11}\text{s}$) daje $C = 30 \pm 2$. Tako se promatranjem S/kT u ovisnosti o CkT dobije raspodjela magnetizacije po jedinkama određene visine bedema anizotropije. Nju prikazuju slika 7.22 za nanočestice i 7.23 za slitinu.

Trima prikazanim $q - U$ grafovima zajedničko je opadanje q s povećanjem U , iznad neke vrijednosti od U . To znači da je sve manji udio u magnetizaciji koji pripada jedinkama sa sve većim bedemima. Trnjenje znači da u sustavu nema proizvoljno velikih bedema, to jest da nema makroskopskih magnetskih čestica ili nakupina. S druge strane i za malene U dolazi do smanjenja q , što znači da raspodjela ne divergira za sitne čestice ili magnetske nakupine.

U prilog ovom objašnjenju ide i veza između $q(U)$ i parametra prilagodbe M_0 za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$, kakva je nagoviještena na slici 7.21. Integriranjem doprinosa magnetizacije preko raspodjele po bedemima od najnižih do najviših (integriranje podataka sa slike 7.23) dobije se $2.22\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$. To je gotovo jednako vrijednosti sa ZFC krivulje $M_{ZFC}(T_{max}, 0.01T) = 2.25\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$. Znači da su ubrojene nakupine dale magnetizaciju točno toliku da se dođe do ravnotežnog stanja nakon što sve jedinke relaksiraju. Još potpunija potvrda konzistentnosti korištenih koncepata kritične magnetizacije, visine bedema, raspodjele po njima te mjerenja u okviru toplinske relaksacije preko bedema jest u sljedećem. Kad se izračuna kumulativan integral $M_{kum.}(T) = \int_0^T q(U)d(CkT)$, koji ubraja relaksirane momente na danoj temperaturi, dobije se funkcijska jednakost $M_0(T) = M_\infty - \frac{1}{2}M_{kum.}(T)$ vidljiva na slici 7.21. M_∞ je dobiveno integriranjem po cijelom području U i ubraja sve postojeće magnetske momente. Ta jednakost potvrđuje i da relaksaciju počinjemo mjeriti od one vrijednosti magnetizacije $M_0(T)$ do koje je sustav brzo došao prešavši preko bedema preko kojih je mogao pri danoj temperaturi. Faktor $\frac{1}{2}$ ispred $M_{kum.}$ potječe otuda što se magnetizacija mijenja od $+M_{ZFC}$ do $-M_{ZFC}$.

Malo drugačiji pristup također je iz ovisnosti S/T o skalirajućoj varijabli $T \ln(t/\tau_0)$ dao kao rezultat raspodjelu magnetskih jedinki po bedemima anizotropije [Iglesias i sur. 96]. Isto tako, spora dinamika $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanočestica objašnjena je pomoću raspodjele po bedemima



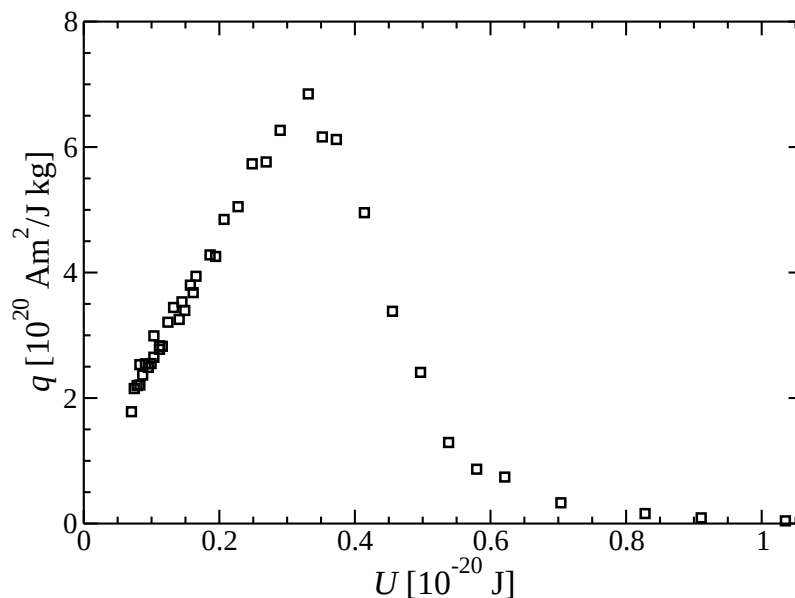
Slika 7.22: Gustoća q raspodjele magnetizacije po bedemima U za nanočestice $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

koja kao rezultat daje također logaritamsku relaksaciju [Vincent i Hammann 94]. Još jedan drugačiji pristup, prikazan u knjizi [Chudnovsky i Tejada 98], koji promatra relaksaciju kao superpoziciju eksponencijalnih čija su karakteristična vremena raspodijeljena preko mnogo dekada dao je magnetsku viskoznost

$$S = \frac{k T}{K \bar{V}} \cdot \frac{V_B \cdot f(V_B)}{\int_0^\infty f(V) dV}. \quad (7.14)$$

$f(V)$ je raspodjela čestica po volumenu. U trenutku t u promjeni magnetizacije najviše doprinose čestice oko definiranog volumena ukočivanja V_B , jer one sitnije su zbog nižeg bedema i znatno manjeg vremena relaksacije već relaksirale, a one malo krupnije će zbog znatno duljeg vremena relaksacije doprinositi u promjeni magnetizacije tek mnogo kasnije ako smo pri stalnoj temperaturi. Stoga je u skladu s postavkama toplinske aktivacije preko bedema anizotropije

$$V_B = \frac{k T}{K} \cdot \ln \frac{t}{\tau_0}. \quad (7.15)$$



Slika 7.23: Gustoća q raspodjele magnetizacije po bedemima U za $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitinu.

Ovdje je uveden i volumen čestica te raspodjela po volumenu, što nas vodi na nove probleme i mogućnosti, o čemu će se govoriti u poglavlju 7.7.

Na kraju treba još reći u kontekstu raspodjele po bedemima da su u sustavu Mn_{12} -acetata sve molekule međusobno jednake, pa je to idealan superparamagnet u kojem nema raspodjele po veličini magnetskih jedinki [Sessoli i sur. 93]. Stoga je bez te dodatne složenosti kod njega moguće mjeriti jednomolekulske procese na makroskopskoj razini.

7.7 Raspodjela po volumenu

Da bi se s raspodjele po visinama bedema prešlo na raspodjelu po veličini, potrebno je uspostaviti vezu između energije bedema U i veličine čestice ili magnetske nakupine izražene preko volumena V . Kako je spomenuto u poglavlju 2.3, omjer to dvoje je gustoća anizotropije K , za koju je rečeno da ovisi samo o materijalu. To je istina samo za masivne uzorke. Kod nanočestičnih uzoraka efektivna gustoća anizotropije ovisi i o veličini čestica i strukturi njihove površine [Jiang i sur. 99, Luis i sur. 02].

Za procjenu volumena magnetskih nakupina u slitini $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ potrebno je odrediti K , dok su U određeni u poglavlju 7.6. Prema modelima magnetske anizotropije različitih sustava [Arnaud i sur. 93, Chudnovsky i Tejada 98, Stoner i Wohlfarth 48], K se može izračunati

kao

$$K = \frac{\mu_0 H_{an} M_s}{2}, \quad (7.16)$$

gdje je M_s magnetizacija zasićenja. Polje anizotropije H_{an} je polje koje treba primijeniti da bi se uzorak magnetiziralo u smjeru teškog magnetiziranja. U poglavlju 7.2 odredili smo polja ireverzibilnosti H_{irr} koja je potrebno primijeniti da se na krivulji histereze donja i gornja grana međusobno spoje. Budući da histereza nastaje zbog preokretanja magnetskih momenata preko bedema anizotropije, H_{an} i H_{irr} međusobno jesu korelirani, no ne moraju biti jednaki. U nasumično usmjerenim osima anizotropije magnetskih nakupina unutar amorfne slitine oba ova polja su nekako isprepletena, pa su kao statističke veličine međusobno bliža nego što bi bila kod jednoliko usmjerenih nakupina i njihovih anizotropija gdje bi jedan smjer bio jasno odvojen od drugog. Tako ćemo pokušati uzeti $\mu_0 H_{an} \approx \mu_0 H_{irr} = 0.157\text{T}$, što je vrijednost ekstrapolirana na $T = 0$ radi isključenja utjecaja toplinskih učinaka. M_s pronalazimo iz promjene magnetizacije pri visokom polju. Na podatke $M(H)$ iznad 2T prilagođavamo uobičajenu ovisnost za anizotropne sustave [Hadjipanayis i sur. 81]

$$M = M_s \left(1 - \frac{4K^2}{15M_s^2 \mu_0^2 H^2} \right) + \chi_m \mu_0 H. \quad (7.17)$$

Iz dobivene $M_s = 4.6\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ i gustoće slitine $\rho = 12000\text{kgm}^{-3}$ (vidjeti poglavlje 4.3, na stranici 44) dobije se volumna magnetizacija zasićenja $M_s^V = 56000\text{Am}^{-1}$. To još treba podijeliti s masenim udjelom željeza $w(\text{Fe})=0.191$ koje daje glavni doprinos. Na kraju se dobije $K = 2.1 \cdot 10^4\text{Jm}^{-3}$. S druge strane, prilagodbom funkcije 7.17 na iste podatke dobili smo neposredno gustoću anizotropije $K = 3.0 \cdot 10^4\text{Jm}^{-3}$. Gotovo istu ovolika vrijednost dobili smo i metodom površine petlje histereze [Hadjipanayis i sur. 81]. Stoga je uzimamo kao pouzdaniju vrijednost od one prve, jer je uostalom kod prve ugrađena neodređenost odnosa H_{an} i H_{irr} kao i dijeljenje s masenim udjelom željeza što nije ispravno jer se doprinosi željeza od hafnija u ovakvoj slitini ne mogu potpuno razdvojiti. Iz istog postupka dobivena paramagnetska susceptibilnost matrice χ_m nakon normiranja masenim udjelom hafnija ima vrijednost nešto veću od susceptibilnosti čistog hafnija i ona je u skladu s [Ristić i sur. 06]. Dobivena vrijednost efektivne gustoće anizotropije smješta slitinu $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ među slabije od izrazito anizotropnih materijala. Usporediva je s feritinskim nanočesticama, a nalazi se između slabije anizotropnih metalnih stakala (primjerice CoCu) i jače anizotropnih (primjerice Fe_4Sm) [Chudnovsky i Tejada 98].

Nadalje volumen nakupine aproksimiramo s $V = U/K$. U poglavlju 7.3 to je donekle

opravdano jer je pokazano da nema pomaka histereze koji bi dolazio od nekog površinskog sloja drugačije strukture od unutrašnjosti nakupine. Za najveći volumen koji se pojavljuje u raspodjeli proizlazi $V = 230\text{nm}^3$. Samo za usporedbu, ako bi se radilo o kuglastim nakupinama, one bi bile promjera 7.4nm . Nakupinama koje daju najveći doprinos magnetizaciji volumen je 110nm^3 . To bi odgovaralo kugli promjera 6.1nm . Za nakupine s najmanjim izmjerenim bedemima volumen je 25nm^3 . To bi odgovaralo promjeru kugle od 3.6nm . O sitnijim nakupinama ne možemo ništa reći bez mjerenja na nižim temperaturama. Jedino što možemo jest ekstrapolirati ovisnost $q(U)$ (slika 7.23) linearno prema najnižim temperaturama pa na temelju toga reći da postoje i sitnije nakupine koje daju mnogo manji doprinos magnetizaciji jer su mnogo manjeg volumena.

Iz izračunatih volumena možemo procijeniti broj atoma željeza u nakupinama. Glavni doprinos magnetizaciji daju nakupine koje imaju od oko 1000 do 5000 atoma željeza, a u znatno manjem broju nakupina nalazi se i do 10000 atoma.

Krivulja $M(H)$ mjerena pri 100K može se opisati superpozicijom Langevinovih doprinosa (jednadžba 2.2). Magnetizacija svake nakupine dana je Langevinovom funkcijom $L(\mu B/kT)$ (jednadžba 2.3). Korištenjem jednolike raspodjele po magnetskim momentima od $\mu_{min} = 800\mu_B$ do $\mu_{max} = 5000\mu_B$ dobije se da funkcija

$$M(B) = \frac{1}{\mu_{max} - \mu_{min}} \int_{\mu_{min}}^{\mu_{max}} M_s L\left(\frac{\mu B}{kT}\right) d\mu + \chi_m B \quad (7.18)$$

relativno dobro prolazi kroz mjerene točke. Uzimanje jednolike raspodjele po momentima je opravdano, jer se njome može objasniti i linearnost raspodjele momenata nakupina po bedemima $q(U)$ na slici 7.23. Budući da je moment proporcionalan volumenu nakupine, onda je i raspodjela po volumenu jednolika između dviju graničnih vrijednosti. Zbog toga magnetski moment svake vrste volumena raste proporcionalno volumenu ako se uzme da je magnetizacija nakupine homogena. Nadalje, ako je visina bedema proporcionalna volumenu, onda je raspodjela magnetizacije po bedemima proporcionalna visini bedema, što je bio i rezultat prikazan na slici 7.23. Nagli pad u $q(U)$ isto se tako može objasniti još naglijim padom raspodjele po volumenu $f(V)$, to jest nepostojanjem većih nakupina koje bi inače primjetno povećale magnetizaciju uzorka. Funkcija 7.18 s velikim brojem parametara nije prikladna za prilagodbu na mali broj mjerenih točaka, no postoji i fizikalni razlog te neprikladnosti: oblik $M(H)$ ne ovisi toliko o funkciji raspodjele po momentima, već više o srednjoj karakterističnoj vrijednosti momenta [Nunes i sur. 04].

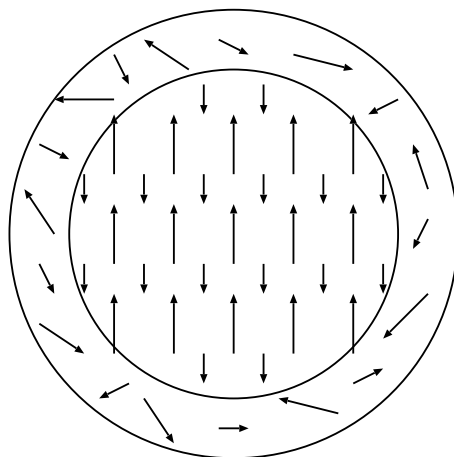
Srednji volumeni (promjeri 6.5nm) nanočestica bakrova ferita su poznati iz strukturalnih mjerenja. Kod njih je nepoznanica gustoća energije anizotropije. Stoga se visine bedema koriste za račun efektivne vrijednosti anizotropije uzimajući u obzir srednji volumen čestica. Koristeći rezultate iz tablice 7.1 i njihovom ekstrapolacijom na polje nula radi isključenja utjecaja polja na visinu bedema pomoću slike 7.1 dobiju se karakteristične visine potencijalnih bedema anizotropije $U(\text{CuFe}_2\text{O}_4)=2.6\cdot 10^{-20}\text{J}$ i $U(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)=8.2\cdot 10^{-20}\text{J}$. Budući da je srednji volumen nanočestica $V=144\text{nm}^3$, za gustoću energije anizotropije slijedi $K(\text{CuFe}_2\text{O}_4)=1.8\cdot 10^5\text{Jm}^{-3}$ i $K(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4)=5.7\cdot 10^5\text{Jm}^{-3}$. Moramo istaknuti da su to efektivne vrijednosti gustoće anizotropije baš tih nanočestica. Pogreška može doći uglavnom od nepreciznog poznavanja promjera čestica koji u račun ulazi s trećom potencijom. Izračunate vrijednosti su mnogo veće od gustoće energije anizotropije masivnih uzoraka, koja za CuFe_2O_4 iznosi $6\cdot 10^3\text{Jm}^{-3}$ ([Jiang i sur. 99]). Smanjenje dimenzije nanočestica redovito vodi do povećanja efektivne gustoće anizotropije, što se objašnjava većim površinskim doprinosom zbog promijenjenog okruženja i koordinacije površinskih atoma [Jiang i sur. 99, Luis i sur. 02], a doprinos daje i anizotropija oblika.

7.8 Površinski učinci

Omjer površine i volumena kugle raste kako se smanjuje njena veličina ($\propto 1/R$), tako da nanočestice imaju značajan udio površinskog sloja u ukupnoj masi. To je parametar koji se i komercijalno koristi jer površina ima primjerice ulogu u katalitičkim svojstvima. Površina i malena dimenzija imaju utjecaja i na magnetsko uređenje nanočestice, uz što je vezano više različitih pojava.

7.8.1 Jezgra-omotač struktura

Već je u poglavlju 7.3 gdje se proučavalo pomake histereze zaključeno postojanje površinskog sloja i unutrašnjosti između kojih postoji međudjelovanje izmjene. Magnetska struktura nanočestice shematski je prikazana na slici 7.24. Površinski sloj teško da se može urediti tako da svi spinovi budu usmjereni jednako, jer okruženje svakog atoma je drugačije pa nedostaju međudjelovanja za periodičko uređenje. Uostalom i sama sferna geometrija tankog anizotropnog sloja ne pospješuje spontano homogeno uređenje. Stoga se za površinski sloj u



Slika 7.24: Izgled magnetske strukture nanočestice. Unutrašnji dio je uređen, a površinski sloj neuređen.

nanočesticama različitog sastava smatra da je (ne)uređen kao spinsko staklo čemu u prilog idu mnoge činjenice [Tronc 03, Kodama 96, Martínez i sur. 98].

Za unutrašnjost je magnetsko uređenje moguće jer je komadić materijala sličan masivnom samo što je manjeg volumena. Pitanje je gdje prestaje unutrašnjost i počinje površina, jer se utjecaj površine može protezati i dublje u unutrašnjost. To relativno protezanje je veće što je čestica manja. O tome govori i ponašanje efektivne gustoće anizotropije u ovisnosti o veličini čestica. Ona sve brže raste kako se čestice smanjuju [Jiang i sur. 99]. Ta je promjena uočljiva zahvaljujući tome što površinski sloj ima drugačiju gustoću energije anizotropije od unutrašnjeg dijela čestice, što je i za očekivati zbog nepotpune koordinacije i drugih strukturnih posebnosti atoma pri površini. Anizotropija površinskog sloja redovito je jača od anizotropije unutrašnjeg dijela [Jiang i sur. 99, Luis i sur. 02]. Slično je i s pojačanjem ireverzibilnosti [Sousa i sur. 05].

Osim drugačije magnetske strukture površine od unutrašnjosti, jezgra-omotač strukturi nanočestica u prilog ide i različita kemijska struktura. Kao prvo, površinski atomi nemaju zadovoljene sve kemijske veze kakve bi zahtijevale orbitale, pa su prisiljene minimizirati energiju na neki drugi način, što također doprinosi neredu. A drugo, čak je i sastav po elementima drugačiji na površini. Najčešće se zbog velikog udjela površine, a time i povećane reaktivnosti, događa njena dodatna oksidacija. Tako primjerice kod nas u česticama bakrova ferita nazivnog sastava $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ postoji i komponenta bakrova oksida CuO , što je uočeno rendgenskom analizom (slika 4.2). Ona dodatno potvrđuje da je jezgra-omotač struktura

moгуće objašnjenje pomaka izmjene raspravljenog u poglavlju 7.3.

7.8.2 Naginjanje spinova

Jezgra-omotač struktura ne objašnjava u dovoljnoj mjeri smanjenje magnetizacije nanočestičnih uzoraka naspram masivnih istog sastava.

Kod nas u CuFe_2O_4 uzorku magnetizacija iznosi $28.5\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ u polju od 5T i pri temperaturi 20K. To je približno isto kao za nešto krupnije čestice nego što su naše [Goya i sur. 00], no problem je uspoređivati čestice proizvedene različitim postupcima (njihove mljevenjem, a naše kemijski). U našim česticama je magnetizacija zasićenja za oko 10% manja od vrijednosti za masivni CuFe_2O_4 koja iznosi $33.4\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ [Jiang i sur. 99].

Mnoga istraživanja pokazuju da je smanjenjem veličine čestica smanjenje magnetizacije izraženije [George i sur. 06]. S druge strane ima i suprotnih rezultata koji govore o povećanju magnetizacije [Goya i sur. 00], što zajedno s drugim radovima čini ovu temu kontroverznom. Izlaz se vidi u preraspodjeli iona željeza između podrešetki jer se smanjenjem koncentracije željeza na tetraedarskim mjestima smanjuje magnetski moment ćelije [Goya i Rechenberg 98b].

Smanjenje magnetizacije jače je izraženo kod NiFe_2O_4 nanočestica [Raghavender i sur. 07]. Magnetizacija nanočestica pri polju 1T iznosi $28\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, što je znatno manje od $50\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ za masivni NiFe_2O_4 [Hellwege 84]. To smanjenje obrazloženo je ne-kolinearnom spinskom strukturom. Ne-kolinearnost između spinova površinskog sloja i magnetizacije unutrašnjosti potvrđena je Mössbauerovom spektrometrijom [Morrish i Haneda 81]. Ona je uz smanjenje zauzetosti tetraedarskih mjesta željezom proglašena uzrokom smanjenja momenta po formulskoj jedinki [Šepelák i sur. 03]. Naginjanje spinova (engl. spin canting) događa se ne samo u površinskom sloju, već i u unutrašnjosti [Chinnasamy i sur. 01]. Kod površinskih spinova uzrok su prekinute veze izmjene. Unutrašnjima je spinska struktura nagnuta zbog povećane magnetokristalne anizotropije uzrokovane smještanjem Ni^{2+} iona na tetraedarska mjesta. Naginjanje spinova ostvaruje se na razne načine: promjena smjera magnetizacije podrešetki jedne s obzirom na drugu u ferimagnetima i antiferomagnetima ili periodička promjena smjera magnetskih momenata atoma po mrežnim ravninama. Pokazano je također da naginjanje spinova nije samo površinski učinak, već i posljedica konačne dimenzije čestica Fe_2O_3 koja sama po sebi smanjuje magnetizaciju sustava [Parker i sur. 93]. Naša mjerenja

u skladu su s [Chinnasamy i sur. 01, George i sur. 06, Kodama 96, Morrish i Haneda 81, Šepelák i sur. 03].

Kad se govori o utjecaju površine, mora se spomenuti i ovisnost magnetskih svojstava o sintezi nanočestica. U našem istraživanju koercitivno polje nanočestica NiFe_2O_4 je mnogo manje nego u uzorku jednakih veličina čestica dobivenim mljevenjem [Šepelák i sur. 03]. Ondje se koercitivno polje smanjuje napuštanjem na visokoj temperaturi i to je niže što je temperatura napuštanja viša. Budući da je taj postupak povezan s razvojem strukturne uređenosti, ta usporedba može biti indikator da se našom sintezom proizvedu čestice s većim strukturnim redom.

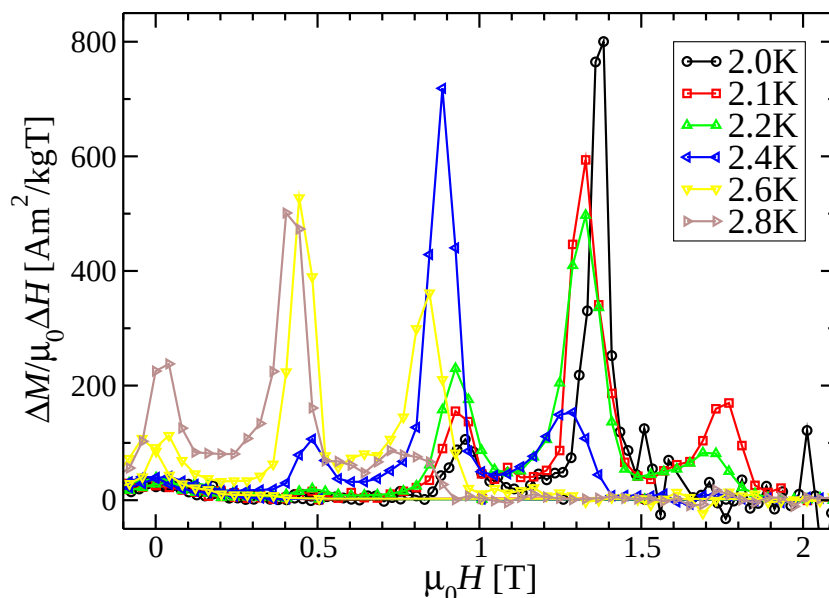
7.9 Klasična ili kvantna relaksacija magnetizacije

U Mn_{12} -acetatu uočili smo skokove na petljama histereze isto kao što su ih uočili po prvi puta Friedman sa suradnicima i Thomas sa suradnicima [Friedman i sur. 96, Thomas i sur. 96]. Naši skokovi mjereni na monokristalu oštrije su nego oni za mjerenja na prahu, što je posljedica gotovo pa savršeno jednolične usmjerenosti svih molekula u kristalu za razliku od praha. Skokovi su pripisani kvantnom tuneliranju spina molekula [Schwarzschild 97].

Same skokove u našem eksperimentu teško je neposredno kvantitativno detaljno analizirati. Kad bi se polje kontinuirano mijenjalo kontroliranom brzinom, mogli bismo koristiti Landau-Zener-Stückelberg pristup [Landau 32, Zener 32, Stückelberg 32]. Energije različitih spinskih stanja pri promjeni magnetskog polja se sijeku i oko točke presijecanja dolazi do prijelaza iz jednog stanja u drugo zauzimajući tako stanje niže energije. Vjerojatnost tog prijelaza ovisi o brzini promjene polja, što izaziva i odgovarajuću promjenu magnetizacije. Mjerenjem promjene magnetizacije pri jednom prebrisavanju polja preko sjecišta (vidjeti sliku 3.4 na stranici 28) tako se dobije veličina energijskog procjepa koji je odgovoran za tuneliranje [Leuenberger i Loss 00b]. Na taj način je dokazano i kvantno tuneliranje spina u Fe_8 jednomolekulskom magnetu [Fu i sur. 04].

Za proučavanje skokova na našim petljama histereze uveli smo analize prilagođene izvedenim mjerenjima [Beiter 04]. Prikladno je obaviti deriviranje petlje histereze po polju te prikazati $\Delta M / \mu_0 \Delta H$ u ovisnosti o $\mu_0 H$, što se vidi na slici 7.25. Zvonolike krivulje jasno pokazuju da se radi o rezonantnom ponašanju.

Slika 7.25 pokazuje, kao uostalom i slika 6.12, da snižavanjem temperature treba pri-



Slika 7.25: Derivirana petlja histereze po polju u ovisnosti o polju za monokristal Mn_{12} -acetata. Linije su vodilje za oko.

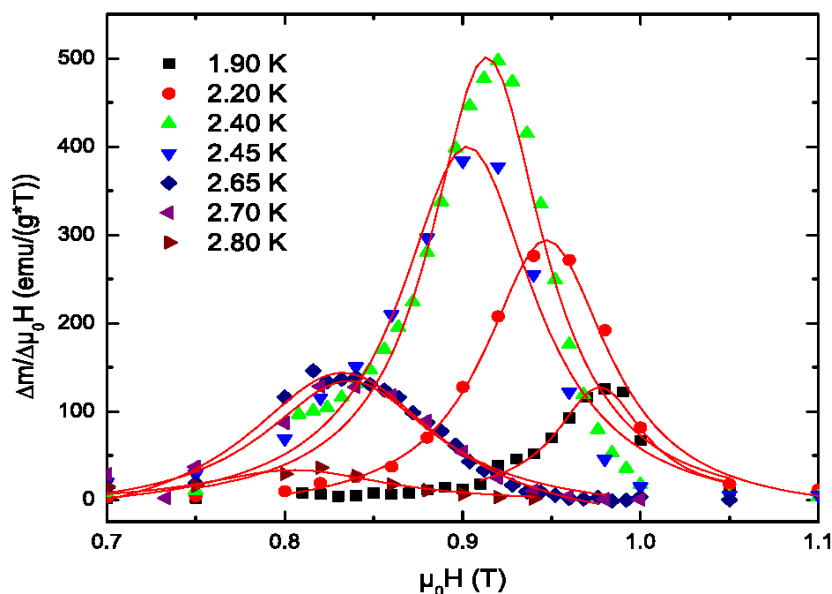
mijeniti veće polje da bi se magnetizacija promijenila iz ukočenog stanja i počela mijenjati smjer. To je i očekivano kad se radi o superparamagnetima uz anizotropiju. Osim toga, slika 7.25 pokazuje da se magnetizacija mijenja uglavnom samo pri određenim poljima neovisnim o temperaturi. Pri nižim temperaturama viši su vrhovi za veća rezonantna polja, a pri višim temperaturama najveća promjena magnetizacije dogodi se već pri najnižim poljima. Inače, pri B_0 nema velike promjene jer nema polja u suprotnom smjeru od magnetizacije, no zato je najintenzivniji vrh pri B_1 , a viših da gotovo ni nema.⁷

Same visine vrhova nisu precizan podatak o događanju, već ih treba pobliže analizirati. Stoga su provedena detaljnija mjerenja i podaci oko rezonantnog polja B_2 prikazani su na slici 7.26 [Beiter 04].⁸ Na eksperimentalne točke za svaku temperaturu prilagođena je Lorentzova funkcija, čiji parametri su položaj maksimuma, visina maksimuma, širina na polovici visine te vertikalni pomak.

Polja pri kojima lorentzian ima maksimum pomiču se s porastom temperature prema nižim vrijednostima pa se postavlja pitanje jesu li B_N uistinu rezonantna polja, jer ona ne bi smjela ovisiti o vanjskom parametru, već su definirana sustavom, to jest strukturom molekule.

⁷ Rezonantna polja u skladu su s definicijom u jednadžbi 3.15.

⁸ Mjerenja za taj diplomski rad obavljena su dijelom na Fizičkom odsjeku PMF-a Sveučilišta u Zagrebu, a dio na Zavodu za fiziku čvrstoga stanja Tehničkog sveučilišta u Beču.

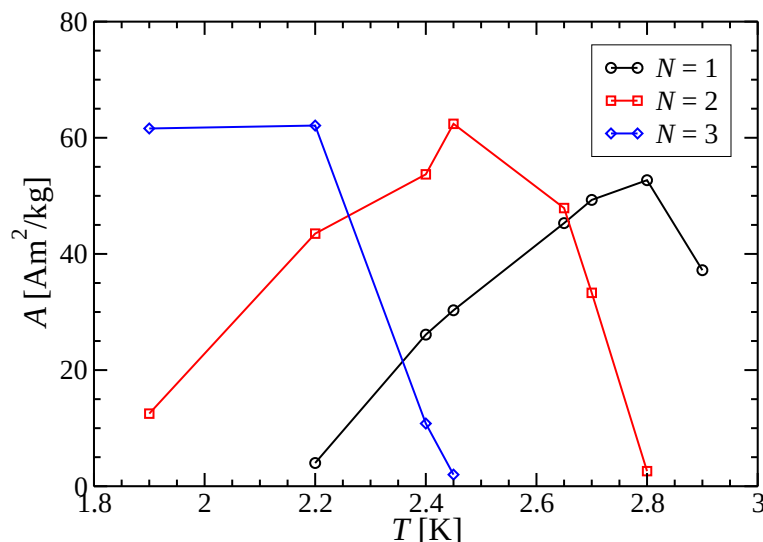


Slika 7.26: Derivirana petlja histereze po polju u ovisnosti o polju oko druge rezonancije za monokristal Mn_{12} -acetata. Linije su Lorentzove krivulje prilagodbe [Beiter 04].

Međutim, uračunavanjem demagnetizacijskog polja, to jest polja koje stvara sam uzorak i koje se dodaje (oduzima) primijenjenom polju, vrijednosti rezonantnih polja pri različitim temperaturama dovode se bliže poklapanju. Time je dobiveno za parametar anizotropije $D = (0.591 \pm 0.004)K$ [Beiter 04].

Širina i visina lorentziana korelirani su na način da što je visina veća, širina je manja. Prikladniji parametar je površina ispod krivulje koju izračunavamo iz prilagođene funkcije. Uostalom, ta površina ima dimenziju magnetizacije, te govori o promjeni magnetizacije koja se dogodi prebrisavanjem primijenjenog polja preko jednog rezonantnog polja. Stoga je taj parametar i fizikalno najinformativniji. Ovisnost te površine A o temperaturi T pri kojoj je mjerena histereza prikazana je za prva tri rezonantna polja na slici 7.27. Ona pokazuje da je promjena magnetizacije tuneliranjem za prvu rezonanciju najveća pri 2.8K, za drugu pri 2.45K i za treću pri 2.2K, dok se za četvrtu gotovo cjelokupna promjena dogodi pri 1.9K. To govori da je tuneliranje toplinski potpomognuto. Pri niskoj temperaturi nema dovoljne naseljenosti viših stanja među kojima bi tuneliranje bilo dovoljno brzo, pa je potrebno poljem dovesti najniže stanje do energije gdje tuneliranje postaje primjetljive brzine. I obrnuto, pri višim temperaturama naseljena su i viša stanja pa se i pri nižem polju ostvari primjetljiva brzina tuneliranja među njima.

Pri temperaturi na kojoj se ostvaruje najveća promjena magnetizacije na vremenskoj skali mjerenja histereze, očekuje se i najkraće vrijeme relaksacije. Relaksacija magnetiza-

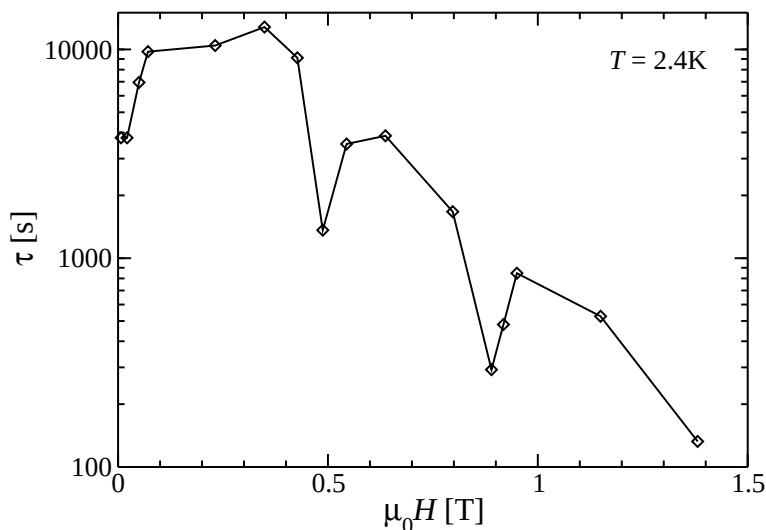


Slika 7.27: Ovisnost površine ispod lorentziana A o temperaturi za tri rezonantna polja kod Mn_{12} -acetata.

cije praškastog uzorka Mn_{12} -acetata bila je analizirana u vidu eksponencijalne ovisnosti sa zaključkom da ona dobro opisuje relaksaciju van rezonancije, a malo lošije unutar. Za tako određenu ovisnost relaksacijskog vremena o polju dobili smo karakterističnu rezonantnu krivulju [Pajić 99a].

Ovdje smo uradili mnogo detaljnija mjerenja relaksacije magnetizacije monokristala pod različitim uvjetima. Slika 7.28 prikazuje ovisnost karakterističnog vremena τ eksponencijalne relaksacije o primijenjenom magnetskom polju $\mu_0 H$. Porastom $\mu_0 H$ opada τ , što je u skladu s utjecajem magnetskog polja na visinu bedema o kojoj relaksacijsko vrijeme ovisi eksponencijalno. Od tog općeg trenda javlja se odstupanje pri već ustanovljenim rezonantnim poljima. Slika 7.28 jako podsjeća na sliku 7.33 (na stranici 135), što govori da je temperatura ukočivanja povezana s logaritmom relaksacijskog vremena, a to jest slučaj jer se relaksacijsko vrijeme uspoređuje s vremenom mjerenja jedne točke koje definira T_B (kako je objašnjeno u poglavlju 7.1). Pri rezonantnim poljima relaksacija je brža zbog dodatnog kvantnog tuneliranja spina. Slične slike javljaju se i pri nekim drugim mjerenim temperaturama.

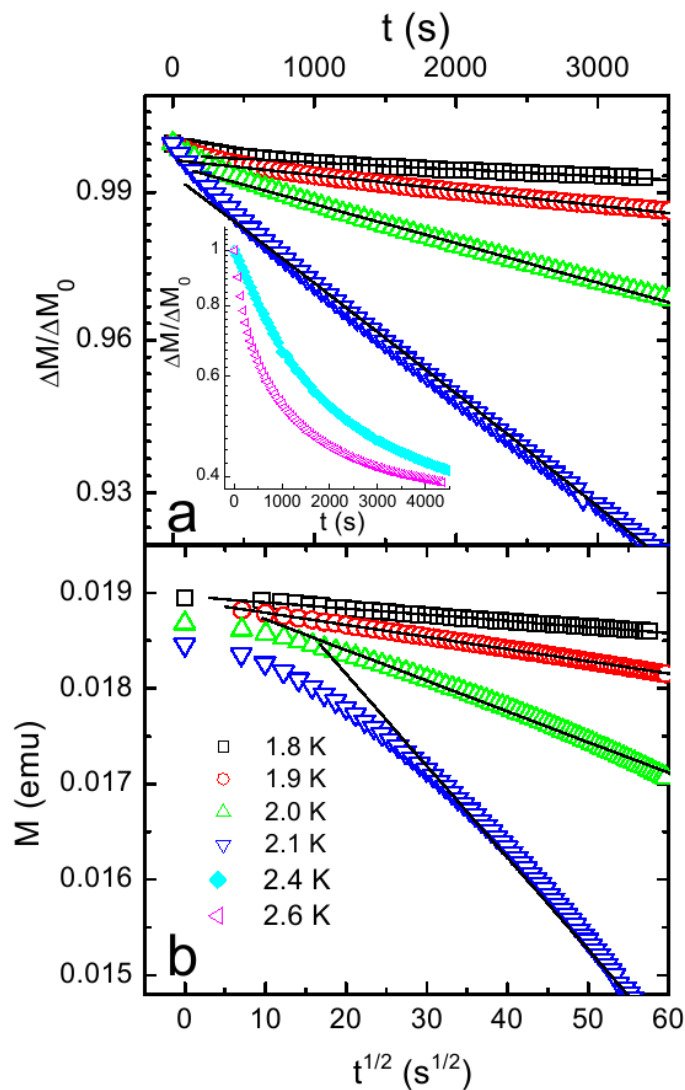
Situacija nije tako jednostavna, jer se pri određenim uvjetima javlja odstupanje od eksponencijalne relaksacije. Budući da je dinamika pri poljima van rezonancije dobro poznata i opisana eksponencijalnom relaksacijom, koncentrirali smo se više na dinamiku unutar rezonancije, i to prve i nulte rezonancije, gdje je potrebno pogledati kakve posljedice tuneliranje proizvodi na relaksaciju magnetizacije.



Slika 7.28: Ovisnost relaksacijskog vremena magnetizacije monokristala Mn_{12} -acetata o promijenjenom polju pri temperaturi 2.4K. Linija je vodilja za oko.

Za prvu rezonanciju, to jest za polje 0.46T, na relaksaciju se može prilagoditi eksponencijalna funkcija tek za temperature ispod 2.2K, a za polje od 0.1T koje je blizu nultoj rezonanciji eksponencijalna funkcija je dobra pri temperaturama ispod 2.6K, kako je prikazano na slici 7.29(a). Iznad pripadnih temperatura za spomenute rezonancije relaksacija znatnije odstupa od eksponencijalne (umetak slike 7.29(a) čija je vertikalna os logaritamska). Ispod navedenih temperatura prilagodbom eksponencijalne funkcije na magnetski moment monokristala Mn_{12} -acetata dobivena su relaksacijska vremena τ čija je temperaturna ovisnost prikazana na slici 7.30. Dobiveni τ odstupaju ispod 2.0K za prvu rezonanciju i ispod 2.3K za nultu od ponašanja koje bi se javilo za čisto toplinsku relaksaciju ($\ln \tau \propto T^{-1}$). Za usporedbu, te su temperature znatno ispod T_B , koje iznose 3.25K za prvu rezonanciju i 3.5K za nultu.

Poznato je da blizu T_B toplinska aktivacija dominira nad tuneliranjem kao mehanizmom relaksacije [Barbara i sur. 99], u smislu tuneliranjem potpomognute toplinske relaksacije (spomenute u poglavlju 3.3). To znači da se spinovi toplinski pobuđuju prema vrhu bedema da bi prešli preko njega, a onda se među višim stanjima pri kojima tuneliranje postaje značajnije dogodi brzi prijelaz "ispod bedema". Slikovito rečeno, tuneliranje je na taj način smanjilo visinu bedema kratko ga prespajajući ispod vrha. To je potvrđeno i u ovisnosti temperature ukočivanja o polju (slika 7.33) kada je pri rezonantnim poljima uočeno smanjenje T_B koja zapravo mjeri visinu bedema. U tom takozvanom toplinski aktiviranom tuneliranju



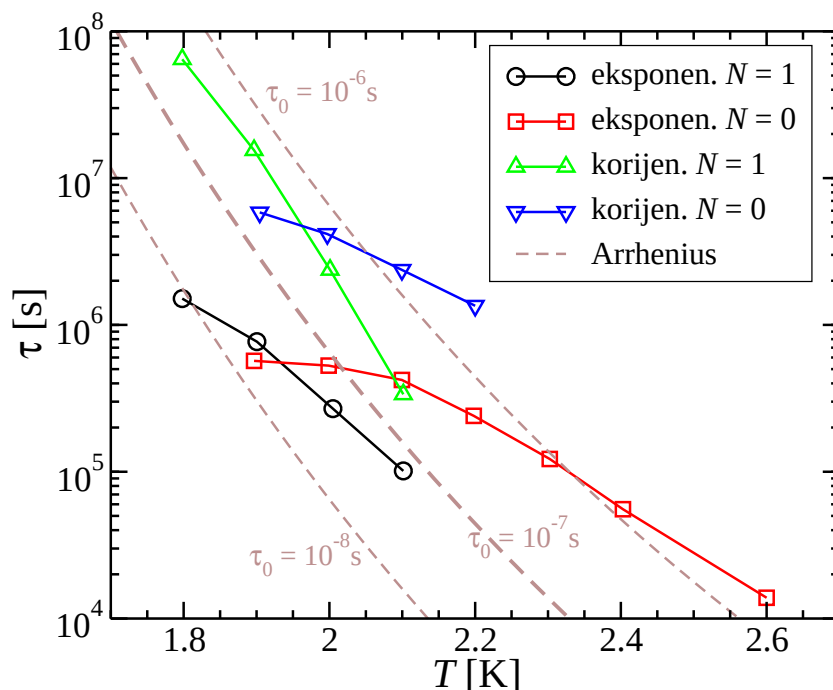
Slika 7.29: Relaksacija magnetizacije za prvo rezonantno polje -0.46 T . Linije na slici (a) su eksponencijalne krivulje. Linije na slici (b) su korijenske krivulje [Reissner i sur. 06].

(odnosno tuneliranjem potpomognutoj aktivaciji) relaksacija je eksponencijalna te se odvija preko tuneliranjem efektivno sniženog bedema.

Pri nižim temperaturama, gdje je brzina tuneliranja usporediva s brzinom toplinske aktivacije, vremenska relaksacija je uvjetovana posebnostima tuneliranja i tu više nije eksponencijalna. Relaksacija se može opisati nategnutom eksponencijalnom funkcijom [Bokacheva i sur. 00]

$$M(t) = M_0 e^{-(t/\tau)^\beta}. \quad (7.19)$$

Njeno korištenje dalo nam je vrijednosti eksponenta $\beta = 0.4 - 0.6$ sa savršenim prolaskom kroz mjerene točke, no podrijetlo nategnute eksponencijalne funkcije nije poznato. Na jednomolekulskom magnetu Fe_8 relaksacija je također pri niskim temperaturama do-

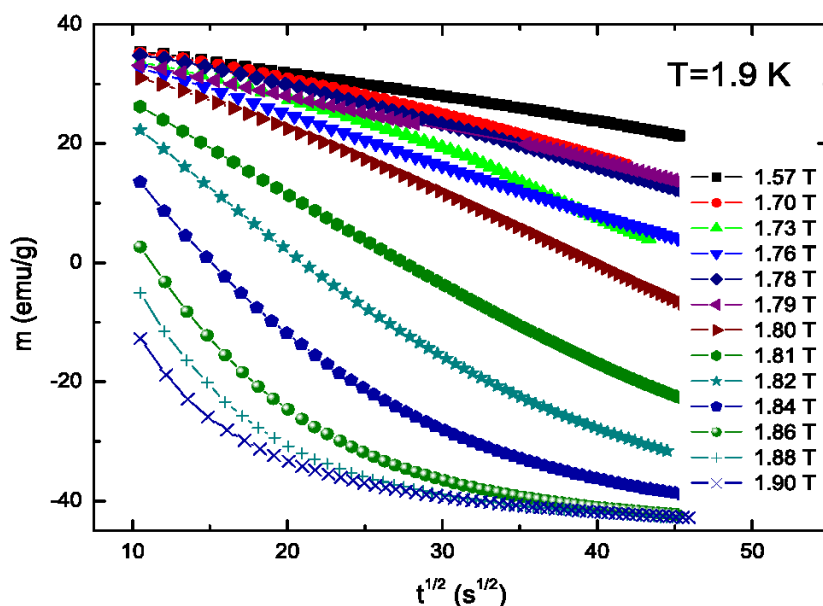


Slika 7.30: Ovisnost relaksacijskog vremena magnetskog momenta monokristala Mn_{12} -acetata o temperaturi pri poljima 0.46T ($N = 1$) i 0.1T ($N = 0$). Iscrtkana linija je izračunata uzimajući samu toplinsku relaksaciju.

bro opisana nategnutom eksponencijalnom funkcijom, što može biti posljedica dinamike dipolnih međudjelovanja molekula [Ohm i sur. 98], kao što je slučaj kod spinskog stakla, no tvrdnja nije temeljitije obrazložena. Potporu nategnutoj eksponencijalnoj funkciji dale su simulacije utjecaja dislokacija na magnetsku relaksaciju [Chudnovsky i Garanin 01, Garanin i Chudnovsky 02a]. Prokof'ev i Stamp izveli su izraz za kvantnu relaksaciju magnetizacije u vremenu kod sustava jednomolekulskih magneta

$$M(t) = M_0(1 - \sqrt{t/\tau}). \quad (7.20)$$

Ta korijenska zakonitost opravdana je detaljnim teorijskim razmatranjem koje uključuje dinamiku spinova jezgara te dipolna međudjelovanja [Prokof'ev i Stamp 98]. I zaista, ona odlično opisuje naše podatke u cijelom mjerenom vremenskom intervalu pri temperaturama ispod 2.0K za prvu i ispod 2.3K za nultu rezonanciju, kako se vidi na slici 7.29. Slično je već uočeno kod relaksacije toplinski potpomognutim tuneliranjem [Thomas i sur. 99]. Potpomognuto je u smislu da se tuneliranje ne odvija među najnižim stanjima, nego među višima dosegnutima toplinskim pobuđenjem. Na temperaturama iznad 2.0K za prvu i iznad 2.3K za nultu rezonanciju korijenska ovisnost više ne opisuje dobro naša mjerenja (vidjeti sliku 7.29).



Slika 7.31: Relaksacija magnetskog momenta monokristala Mn_{12} -acetata za četvrto rezonantno polje prikazana kao $m(\sqrt{t})$ [Beiter 04].

To je i razumljivo jer tada počinje dominirati vezanje s toplinskom kupkom i prijelazi se događaju među još višim stanjima pa se izlazi iz korijenskog režima [Prokof'ev i Stamp 98].

Korijenska relaksacija vrlo je osjetljiva na odlazak iz rezonancije. Slika 7.31 prikazuje ovisnosti magnetizacije kristala o korijenu vremena za mjerenje relaksacije na temperaturi 1.9 K u okolini četvrtog rezonantnog polja. Pri polju 1.81 T $M(\sqrt{t})$ je pravac, a udaljavanjem polja od te vrijednosti ovisnosti su sve zakrivljenije. To je još jedna potvrda da se korijenska relaksacija očekuje samo u rezonanciji i da je povezana s tuneliranjem.

Promjenom temperature mijenja se način relaksacije, što je sažeto prikazano u tablici 7.5. Pored objašnjenih ponašanja toplinski potpomognutog tuneliranja i tuneliranjem potpomognute aktivacije, iznenađujuće je odstupanje relaksacije i od korijenske i od eksponencijalne neposredno ispod temperature ukočivanja [Reissner i sur. 06]. Prijelaz s korijenske na eksponencijalnu relaksaciju povećanjem temperature je poznat. Čak je uočeno da pri nižoj temperaturi korijenska relaksacija nakon mnogo vremena prijeđe u eksponencijalnu [Barbara i sur. 00], što kod nas nije uočeno, između ostalog i zbog ograničenja trajanja mjerenja. A prijelaz s eksponencijalne na strogo ne-eksponencijalnu približavanjem temperaturi ukočivanja još nije objašnjen. Dosta uspješan pokušaj prilagodbe nategnute eksponencijalne funkcije na izmjereni proces relaksacije učinjen je u sklopu teorijskog istraživanja utjecaja dislokacija na tuneliranje spina [Garanin i Chudnovsky 02a].

Tablica 7.5: Načini relaksacije s kvantnim tuneliranjem spina u Mn_{12} -acetatu pri prvom i nultom rezonantnom polju.

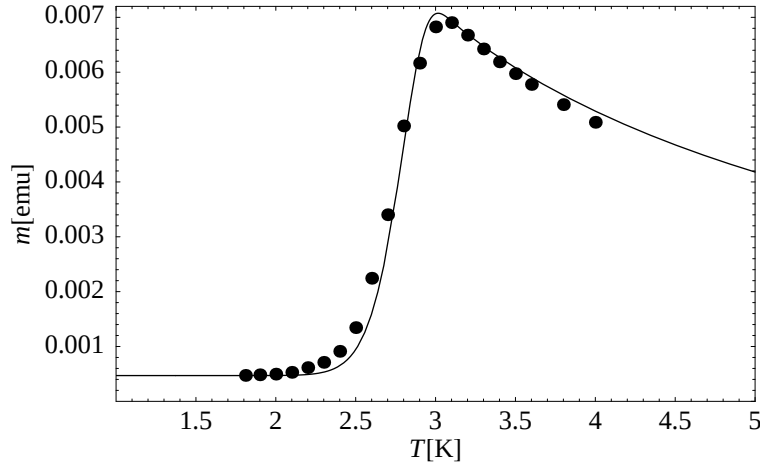
N	toplinski potpomognuto	tuneliranjem potpomognuto	"???"
1	$T < 2.0K$	$2.0K \leq T \leq 2.1K$	$2.1 < T < 3.25K$
0	$T < 2.3K$	$2.3K \leq T \leq 2.6K$	$2.6 < T < 3.5K$

Budući da transverzalno magnetsko polje, to jest ono okomito na os lakog magnetiziranja, utječe na brzinu relaksacije, kako je razmotreno u poglavlju 3.2, mjerili smo petlje histereze monokristala nagnutog svojom osi anizotropije pod kutom θ s obzirom na magnetsko polje. Skokovi na histerezi se javljaju kad su komponente polja u smjeru osi anizotropije monokristala jednake rezonantnim vrijednostima kod nenagnutog kristala, što znači da rezonantni uvjet i dalje određuje longitudinalna komponenta polja $H \cos \theta$. Pored toga, visina skokova znatno je veća kod nagnutog kristala, a isto tako i površina pod lorentzianom derivacije magnetizacije po polju u ovisnosti o polju po petlji histereze (analogno slici 7.25). To govori da transverzalno polje $H \sin \theta$ utječe na brzinu tuneliranja. Van rezonancije nagibi u $M(H)$ su približno isti kao i kad nema transverznog polja, što pokazuje da je utjecaj transverznog polja najveći pri rezonantnom tuneliranju. Mjerili smo i relaksacije magnetizacije nagnutih kristala. Uočeno je povećanje brzine relaksacije s povećanjem transverznog polja ako smo u rezonantnom uvjetu za longitudinalno polje, a manje povećanje ako smo van rezonantnog uvjeta. No, kvantitativno proučavanje teško je ostvariti pomoću naše metode/uređaja. Kod mjerenja histereza problematično je što se promjenom magnetskog polja mijenja i longitudinalna komponenta $H \cos \theta$ i transverzalna komponenta $H \sin \theta$ pa ne možemo proučavati utjecaj stalnih transverzalnih polja na širine rezonancija i druge pojave. Kod mjerenja relaksacije nagnutog kristala teško je pak točno iskombinirati vertikalnu i horizontalnu izmjerenu komponentu magnetskog momenta monokristala. A ni nagib θ ne može se mijenjati kontrolirano.

Dodatno je zanimljivo razmotriti ZFC krivulju monokristala Mn_{12} -acetata. Za magnetski moment m monokristala čija je magnetizacija van ravnotežne vrijednosti vrijedi jednadžba

$$\frac{dm}{dT} = \frac{m - m_{eq}}{u\tau}, \quad (7.21)$$

gdje je m_{eq} ravnotežna vrijednost magnetskog momenta dana jednadžbom 3.6, $u = dT/dt = konst.$ je brzina promjene temperature, a τ relaksacijsko vrijeme dano jednadžbom 2.17.



Slika 7.32: Izmjerene točke i izračunata linija ovisnosti magnetskog momenta monokristala Mn_{12} -acetata o temperaturi za primijenjeno polje od $0.01T$ nakon hlađenja bez polja (ZFC).

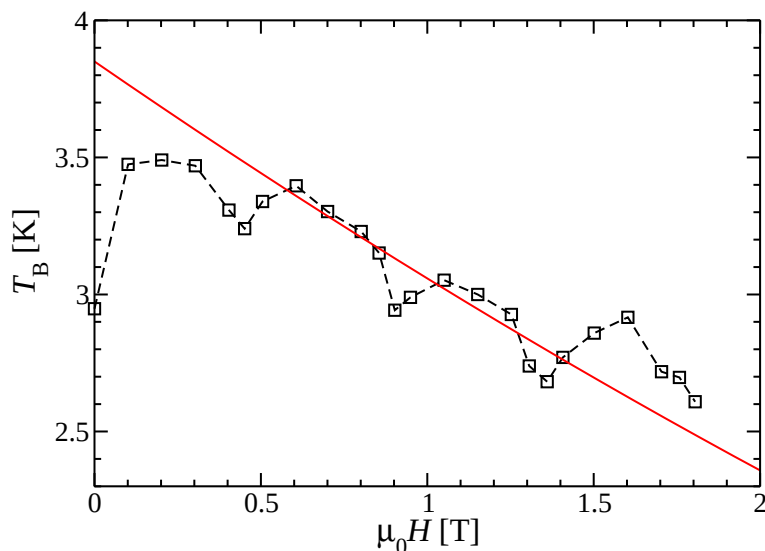
Jednadžba 7.21 nije tako jednostavna kako izgleda, jer m_{eq} i τ sadrže u sebi i polje i temperaturu. Unatoč svojoj složenosti, ta jednadžba se numerički može riješiti, i njeno rješenje $m(T)$ iznenađujuće dobro prolazi kroz mjerene točke, kako se vidi na slici 7.32. Parametri koji su pritom uzeti da bi se dobilo dobro preklapanje krivulje s točkama su $D = 0.57K$, $\tau_0 = 1.5 \cdot 10^{-7}s$ koji su dani svojstvima sustava, te parametar eksperimenta $u = 0.0015Ks^{-1}$ i početna vrijednost momenta. Time smo pokazali da se i iz sasvim drugačijeg mjerenja i računa koji uključuje magnetsku dinamiku mogu izvesti zaključci o konzistentnosti parametara Mn_{12} -acetata i okvira toplinske aktivacije.

Utjecaj primijenjenoga polja na visinu bedema razmotren u poglavlju 7.1 dao je za jednolične bedeme kvadratnu ovisnost temperature ukočivanja o polju, na način kako opisuje jednadžba 7.3. Ona je primjenjiva na Mn_{12} -acetat kao sustav identičnih spinskih jedinki, pa se zbog visine bedema u nultom polju od S^2D može pisati

$$T_B = \frac{S^2D}{k \ln(\tau_E/\tau_0)} \left(1 - \frac{H}{20H_1}\right)^2. \quad (7.22)$$

Pri polju od $20H_1$ bedem iščezava, a $\mu_0H_1 = 0.46T$. Na slici 7.33 prikazana je ovisnost temperature ukočivanja određene iz ZFC krivulja mjerenih pri raznim poljima te je ucrtana i funkcija $T_B(H)$ dana jednadžbom 7.22.

Izračunata krivulja dobro opisuje opći trend opadanja T_B s povećanjem μ_0H . Pritom je uzeto $\frac{S^2D}{k \ln(\tau_E/\tau_0)} = 3.9K$ da bi se ona što bolje poklopila s podacima očitanim iz mjerenja. Ako se uzme poznata vrijednost $S^2D = 60K$, te eksperimentalno vrijeme jednog mjerenja $\tau_E = 30s$, proizlazi konstanta $\tau_0 = 8 \cdot 10^{-6}s$, što je u skladu s dosad objavljenim vrijednostima

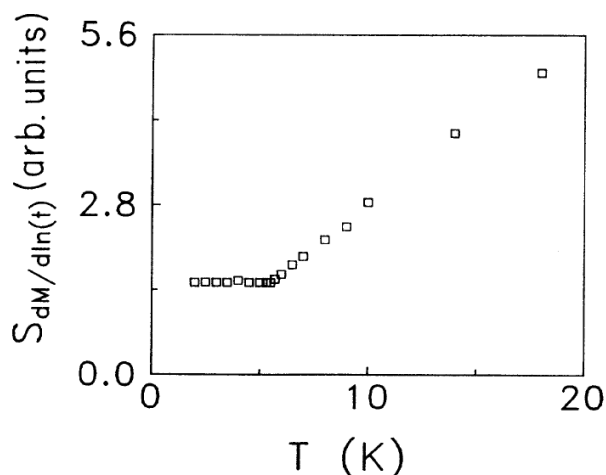


Slika 7.33: Ovisnost temperature ukočivanja o primijenjenom magnetskom polju za Mn_{12} -acetat. Puna linija je izračunata, a iscrtkana spaja izmjerene podatke.

za Mn_{12} -acetat.

Od tog općeg trenda utjecaja primijenjenog polja na visinu bedema postoji i odstupanje u obliku lokalnih minimuma. Oni se javljaju pri istim poljima pri kojima i skokovi na magnetskim histerezama. Minimumi su posljedica dodatnog mehanizma relaksacije kvantnim tuneliranjem spina što dodatno pomiče ZFC krivulju prema nižim temperaturama zbog ubrzavanja ukupne relaksacije. Ovdje je također izraženo rezonantno svojstvo tuneliranja na makroskopskoj skali. Osim kod monokristala, ovakvo rezonantno ponašanje uočeno je i na praškastom uzorku usmjerenom u jakom polju te potom zaleđenom [Pajić i sur. 99b]. Ondje je minimum nešto širi od ovog kod monokristala, što se može pripisati neidealnoj usmjerenosti mikrokristalića iz praha čime u uvjet rezonancije ulazi komponenta primijenjenog magnetskog polja koja je duž osi mikrokristalića.

Spin magnetskih nanočestica mnogo je veći od molekulskog, pa čak i kad se radi o antiferomagnetskim česticama. Zbog gustih energijskih razina nije lako primijetiti rezonantna svojstva u brzini relaksacije u ovisnosti o polju. Osim toga, čestice su međusobno različitih visina bedema, a stoga i svojstvenih energija spinskih stanja, tako da se eventualna poklapanja energija s dviju strana bedema ne ostvaruju za sve čestice pri istom primijenjenom polju. No, pri polju nula poklapanje energijskih razina ostvareno je u svim česticama, pa bi se oko njega i mogao opaziti lokalni minimum u ovisnosti $T_B(H)$. Upravo to je i uočeno u feritinskim nanomagnetima [Friedman i sur. 97], zahvaljujući tome što su te magnetske čestice uske



Slika 7.34: Ovisnost magnetske viskoznosti o temperaturi za FeTb [Tejada i sur. 93].

raspodjele po volumenu i relativno manjeg spina jer su među sitnijima ($\sim 4\text{nm}$) i jer su antiferomagnetske. Kod naših čestica bakrova ferita promjera 6.5nm nismo primijetili pad temperature ukočivanja približavanjem polju nula koji bi odgovarao ovakvoj rezonantnoj pojavi.

Kod naših $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestica i amorfne $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitine kvantno tuneliranje magnetizacije nije vidljivo tako neposredno u mjerenjima, kao što je slučaj kod jednomolekulskog nanomagneta. Tuneliranje bi najlakše bilo uočiti kao prestanak opadanja brzine relaksacije s opadanjem temperature, što bi značilo da se sustav više ne ponaša po zakonu toplinske aktivacije, a tuneliranje baš ima svojstvo neovisnosti o temperaturi. Najčešće se za uočavanje tuneliranja traži temperaturno neovisan dio u $S(T)$ ovisnosti, kakav je primjerice vidljiv na slici 7.34 za FeTb neuređeni magnet [Tejada i sur. 93], a slično se javlja i u feritinu [Tejada i Zhang 94], samo pri nižoj temperaturi, kao i u mnogim drugim nanočestičnim uzorcima.

Temperatura T_Q ispod koje bi trebalo biti uočljivo tuneliranje magnetizacije antiferomagnetskih čestica dana je jednadžbom 3.20. Za materijale s popriličnom anizotropijom ($K \simeq 10^6\text{Jm}^{-3}$) T_Q dostiže temperature i od nekoliko kelvina [Barbara i Chudnovsky 90, Gunther i Barbara 95, Chudnovsky i Tejada 98]. U feromagnetskim nanočesticama temperatura prijelaza je nešto niža, što je i teorijski predviđeno [Chudnovsky i Gunther 88] i za njih je T_Q ispod $\sim 0.1\text{K}$. Kod antiferomagnetskih čestica temperatura je viša jer se kao odlučujuće javlja polje izmjene koje je mnogo jače od polja anizotropije. U nešto većim feromagnetskim česticama uočeno je i tuneliranje domenskih zidova [Paulsen i sur. 92], što je također zanimljiva tema unutar makroskopskog tuneliranja, no mi nemamo takav sustav.

Prema navedenim izračunima (jednadžbe 3.19 i 3.20) kod naših nanočestica bakrova ferita kvantno tuneliranje magnetizacije bilo bi vidljivo ispod $T_Q \sim 1\text{K}$, a kod slitine ispod $T_Q \sim 0.1\text{K}$. Te su nam temperature laboratorijski nedostižne, pa ne možemo eksperimentalno provjeriti ovo predviđanje.

Zgodno je pogledati na koji način se magnetska viskoznost uzoraka smanjuje s približavanjem najnižim temperaturama. Kod $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanočestica imamo ne baš glatko poslagane točke (vidjeti sliku 7.19). To može biti posljedica nereda površinskog sloja i njegova međudjelovanja s unutrašnjim dijelom, a frustracije površinskih atoma mogu voditi i na veliku osjetljivost o načinu hlađenja uzorka prije mjerenja relaksacije. Stoga i magnetska viskoznost može pokazivati odstupanja od glatkoće ovisnosti. To predstavlja dodatan problem pri uočavanju kvantnog tuneliranja magnetizacije na ovaj način, a posljedica je nehomogenosti i neidealnosti nanočestice. S druge strane, kod slitine $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ izmjerena $S(T)$ ovisnost je vrlo glatka (vidjeti umetak na slici 7.20). Ovisnost je ispod 5K oblika $S(T) = aT^2 + b$. Kvadratna ovisnost magnetske viskoznosti o temperaturi posljedica je toplinske aktivacije momenata preko bedema anizotropije, pri čemu jedan faktor T dolazi od kritične visine bedema U_c , a drugi faktor T je sadržan u raspodjeli $q(U_c)$ (vidjeti jednadžbe 7.10 i 7.11 na stranici 114). Još očiglednije, $S \propto T^2$ proizlazi iz $S \propto V_B$ (jednadžba 7.14) i $V_B \propto T$ (jednadžba 7.15 na stranici 118) u modelu toplinske relaksacije magnetizacije nanočestica raspodijeljenih po volumenu. Konstantan član b različit od nule nikako se ne može izuzeti pri opisu mjerenih točaka. Ta ekstrapolacija pokazuje da pri $T = 0$ postoji konačno velika brzina logaritamske relaksacije. Ona može biti znak tuneliranja magnetizacije koje se odvija neovisno o tome ima li dovoljno toplinske energije. No, strogi zaključak o njegovu postojanju ipak ne možemo izvesti iz ekstrapoliranja provedenih mjerenja, već bi to mjerenje trebalo i obaviti.

7.10 Daljnje želje i mogućnosti

Istraživanja makroskopskih magnetskih svojstava različitih sustava u ovome radu dala su neke svoje slike o mikroskopskom svijetu triju vrsta nanomagneta. One su nikle i na temelju mnogih teorijskih predviđanja, a konzistentne su i s mnogim drugim mjerenjima. No, mnoga neodgovorena pitanja ne daju mirovati.

Uočavanje tuneliranja magnetizacije u sustavu nanočestica kontroverzno je pitanje. Za

naše proučavane sustave trebalo bi mjeriti na nižim temperaturama. Osim toga, zamjena nekih atoma omogućava povećanje gustoće anizotropije, a time i povećanje temperature prijelaza u kvantni režim. U tome je posebno zanimljiva mogućnost nanošenja drugačije strukture na površinu nanočestica te njen utjecaj na ukupnu anizotropiju. A to pak omogućava utjecanje na pomak izmjene, što je dosta važno ako se želi proizvesti novi oblik pamćenja magnetizacije, odnosno magnetske memorije.

Kompleksnost nanočestice očituje se i u njenom magnetskom osnovnom stanju. Za detalje strukture jezgra-omotač potrebna je korelacija i sa strukturnim mjerenjima. Magnetska mikroskopija ograničena je na razlučivanje od 1-2nm, osim mikroskopske magnetske silom, s kojom bi pak problem bio grbavost površine. Zbog nedovoljne preciznosti za određivanje spinske strukture potrebna je kombinacija sa spektroskopskim mjerenjima i interpretacijama.

Isto tako, u kristalu jednomolekuskoga magneta treba sličnim metodama odrediti strukturu defekata radi prepoznavanja njihove uloge u tuneliranju spina, koja je također kontroverzna. I ne samo otkrivanja uloge, već i namjernog izazivanja defekata radi podešavanja svojstava pogodnih za tuneliranje. Kod toga još treba spomenuti i izazov sinteze novih molekula u kojima drugačija struktura magnetskih atoma može dovesti do više anizotropije s ciljem pomicanja zanimljivih pojava prema višim temperaturama i drugačijih međudjelovanja odgovornih za aktivaciju i tuneliranje. Primjerice, zamjena nekih iona mangana u spoju Mn_{12} -acetata ionima kobalta ili bakra dovodi do povećanja temperature ukočivanja i promjene brzine relaksacije [Giri i sur. 03]. Pritom kemija ima nezamjenjivu ulogu, kao i kvantni račun koji treba pomoći u predviđanju i objašnjavanju dobivenih sustava i izmjerenih svojstava. Stvaranje razrijeđenih sustava jednomolekulskih magneta otvorilo bi mogućnost i pojedinačnog adresiranja spinova. Noviji primjer Cr_7Ni pokazuje poboljšanu koherentnost i mogućnost korištenja kao q-bita ili kvantnih logičkih vrata [Wernsdorfer 07].

Kod takvih sustava zanimljivo je pitanje dinamike pojedinačnih spinova. Za promatranje ultra-brzog razvoja s vremenom razvijene su spektroskopske metode koje koriste sinkrotronsko zračenje, a ono je također primjenjivo i za spinski ovisnu mikroskopiju i drugo [Sinković 07].

Supravodljivost uočena u Hf-Fe sustavu pobuđuje želju za istraživanjem slitine u kojoj bi se ona pojavila zajedno s magnetskim nakupinama. To je zanimljivo zbog mnogih otvorenih pitanja u vezi koegzistencije supravodljivosti i magnetskog uređenja (u ovom slučaju srednje-dosežnog). A kvantno tuneliranje magnetizacije u supravodljivom sustavu zvuči još privlačnije. Nadalje, gigantski magnetootpor u sličnoj slitini Cu-Co sustava ukazu-

je na raspršenje na magnetskim nakupinama [Berkowitz i sur. 92]. Magnetske nanočestice pokazuju tunelirajući magnetootpor povezan sa spinskim nakupljanjem [Yakushiji i sur. 05].

Magnetske nakupine uočavaju se i u rutenokupratu Ru1222 [Živković i sur. 07]. One pokazuju superparamagnetsko ponašanje s ukočivanjem. Problem je složeniji nego kod ovdje obrađenih nanomagneta jer se naizmjenično ponavljaju "supravodljive" ravnine s ionima bakra i "magnetske" ravnine s ionima rutenija, pa je pitanje kako se ostvaruju magnetske nakupine te što se sveukupno događa u kristalu.

Ta i mnoga druga pitanja otvaraju se nakon detaljnih proučavanja magnetske relaksacije nanomagneta kao procesa, te uočavanja njenih mogućnosti i nemogućnosti kao metode. Očito je potreban interdisciplinarni pristup problematici.

Poglavlje 8

Zaključak

Tri skupine nanomagneta proučavanih u ovome radu (magnetske nanočestice $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, jednomolekulski magneti Mn_{12} -acetat i Mn_{12} -formijat, nanometarske magnetske nakupine u amorfnoj slitini $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$) pokazuju koliko međusobnih sličnosti, toliko i razlika. Svima je zajedničko ponašanje superparamagnetsko fluktuiranje iznad temperature ukočivanja svojstvene svakom sustavu i ukočivanje magnetskih momenata ispod nje te toplinska aktivacija momenata preko potencijalnoga bedema anizotropije. Tomu u prilog idu mjerenja ZFC i FC krivulja, magnetske histereze i spore relaksacije magnetizacije, ali i poznavanje strukture te drugih svojstava i rezultata.

Za temperaturu ukočivanja magnetskih nanočestica i nakupina u slitini uočili smo logaritamsko opadanje s primijenjenim magnetskim poljem. To je različito od ovisnosti izmjerene kod Mn_{12} -acetata, što upućuje na raspodjelu po visinama bedema kao uzrok logaritamskoj ovisnosti.

Ta raspodjela omogućuje razumjeti i uočenu eksponencijalnu ovisnost njihova koercitivnog polja o temperaturi, s čime je povezano i polje ireverzibilnosti. Magnetske histereze nanočestica i slitine međusobno su vrlo slične i gotovo jednako se ponašaju s promjenom temperature, što nam govori da u oba sustava imamo raspodjelu po visinama bedema anizotropije. Njima nasuprot, histereza Mn_{12} -acetata pokazuje oštre skokove na određenim poljima koji su bili objašnjeni tuneliranjem spina, njegovom kvantizacijom i histerezom jednomolekulskog podrijetla.

Histereze nanočestica mjerene ispod određene temperature nakon hlađenja u primijenjenom polju pomaknute su s obzirom na one mjerene nakon hlađenja bez polja. Pojava je pripisana takozvanom pomaku izmjene, međudjelovanju između ferimagnetske unu-

trašnjosti čestice i drugačije (ne)uređenog površinskog sloja. Kod magnetskih nakupina u slitini $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ takve pomake nismo uočili, što ukazuje na "homogenije" magnetsko uređenje u tim nanometarskim nakupinama. Isto tako, u slitini je isključeno prisustvo spinskoga stakla. S druge strane, kod nanočestica postoje naznake da se ono javlja na njihovu površinskom sloju.

Izmjerena eksponencijalna relaksacija magnetizacije Mn_{12} -acetata potvrđuje jednoličnost bedema anizotropije, a odstupanje od eksponencijalne pri rezonantnim magnetskim poljima objašnjeno je tuneliranjem spina. Kod nanočestica i magnetskih nakupina u slitini relaksacija je logaritamska u mjenim vremenskim intervalima pri svim mjenim temperaturama. Ona je posljedica raspodjele magnetskih momenata po visinama bedema. Iz temperature ovisnosti magnetske viskoznosti izračunali smo tu raspodjelu koristeći model klasične relaksacije. Time se daju novi poticaji za istraživanje magnetske relaksacije slitina blizu dugodosežnog uređenja. Dodatne nepoznanice su nepravilni oblici nakupina i njihovo međudjelovanje.

Kvantno tuneliranje spina uočili smo u Mn_{12} -acetatu u svim vrstama provedenih makroskopskih magnetskih mjerenja. Ono se uočava kao dodatni mehanizam relaksacije pored toplinske aktivacije pri određenim longitudinalnim poljima. Na doprinos tuneliranju u ukupnoj relaksaciji utječe i transverzalna komponenta polja. Kod nanočestica bakrova ferita provedena mjerenja nisu omogućila uočavanje tuneliranja magnetskih momenata. No, barem su omogućila postaviti potrebne kriterije za njegovo uočavanje i istaknula dodatne probleme koji bi zamagljivali njegovu pojavu. U $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ slitini ekstrapolacija magnetske viskoznosti na niže temperature od mjerenih ukazuje na moguću pojavu tuneliranja magnetizacije, pa je slitina poželjan kandidat za daljnju potragu budući da mjerenja ne pokazuju postojanje površinskog nereda i sličnih nepravilnosti i složenosti. Novi spoj Mn_{12} -formijat pokazao je približno jednaku anizotropiju kao acetatna inačica, no s drugačijom histerezom i ZFC krivuljom koje ukazuju na mogući nered.

Iz magnetskih mjerenja određeno je cijepanje u nultom polju molekule Mn_{12} -acetata od 0.61K. Nadalje, izračunat je najveći volumen magnetskih nakupina u slitini koji bi odgovarao kugli promjera oko 7.5nm. Još jedan kvantitativan rezultat su efektivne gustoće anizotropije nanočestica, koje ispadaju veće nego kod istog masivnog materijala, što je posljedica površinskih učinaka. Osim toga, anizotropija je veća kod $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ nego kod CuFe_2O_4 .

Usporednim istraživanjem triju skupina nanomagneta, ali i različitih sustava i struktura unutar pojedine skupine, došli smo do zanimljivih razlika i sličnosti u magnetskim procesi-

ma koji se u njima odvijaju. Modeli razvijeni i primijenjeni za jednu skupinu nanomagneta rasvjetljavaju magnetsko ponašanje druge skupine nanomagneta. Unatoč brojnim eksperimentalnim i teorijskim rezultatima, kako u navedenoj literaturi, tako i u ovome radu, zadržale su se mnoge nejasnoće i dvojbe. Ovaj rad poticaj je i za daljnje istraživanje radi boljeg razumijevanja klasične i kvantne magnetske relaksacije u različitim nanomagnetima usporedbom sličnosti i razlika u njihovim magnetskim svojstvima i procesima.

Literatura

- [Aharoni 92] A. Aharoni, "Susceptibility resonance and magnetic viscosity", *Phys. Rev. B* **46** (1992) 5434-5441
- [Arnaudás i sur. 92] J. I. Arnaudás, A. Del Moral, P. A. J. De Groot, "Hysteretic behaviour of amorphous $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Cu}$ random anisotropy magnets", *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107** (1992) 115-116
- [Arnaudás i sur. 93] J. I. Arnaudás, A. del Moral, C. de la Fuente, P. A. J. de Groot, "Observation of mesoscopic quantum tunneling of the magnetization in systems with strong random magnetic anisotropy", *Phys. Rev. B* **47** (1993) 11924-11934
- [Ashcroft i Mermin 75] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State Physics", *Holt, Rinehart and Winston*, New York, 1975.
- [Awschalom i sur. 92a] D. D. Awschalom, D. P. DiVincenzo, J. F. Smyth, "Macroscopic Quantum Effects in Nanometer-Scale Magnets", *Science* **258** (1992) 414-421
- [Awschalom i sur. 92b] D. D. Awschalom, J. F. Smyth, G. Grinstein, D. P. DiVincenzo, D. Loss, "Macroscopic Quantum Tunneling in Magnetic Proteins", *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3092-3095
- [Babić i sur. 08] E. Babić i suradnici, *istraživanje u tijeku*
- [Bajpai i Banerjee 91] A. Bajpai, A. Banerjee, "Characterization of the metastable magnetic phase of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ using non-linear susceptibility", *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (1991) 637-647
- [Bajpai i Banerjee 00] A. Bajpai, A. Banerjee, "Superparamagnetism in polycrystalline $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ samples: Low-field susceptibility measurements", *Phys. Rev. B* **62** (2000) 8996-9004
- [Bakonyi 05] I. Bakonyi, "Atomic volumes and local structure of metallic glasses", *Acta Mater.* **53** (2005) 2509-2520

- [Bal i sur. 04] M. Bal, J. R. Friedman, Y. Suzuki, K. M. Mertes, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, Y. Myasoedov, H. Shtrikman, N. Avraham, E. Zeldov, "Photon-induced magnetization reversal in the Fe_8 single-molecule magnet", *Phys. Rev. B* **70** (2004) 100408R (4pp)
- [Barbara i Chudnovsky 90] B Barbara, E. M. Chudnovsky, "Macroscopic quantum tunneling in antiferromagnets", *Phys. Lett. A* **145** (1990) 205-208
- [Barbara i sur. 99] B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, I. Chiorescu, A. Sulpice, "Macroscopic quantum tunneling in molecular magnets", *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 167-181
- [Barbara i sur. 00] B. Barbara, I. Chiorescu, R. Giraud, A. G. M. Jansen, A. Caneschi, "Mesoscopic Spin Tunneling in Molecular Crystals", *J. Phys. Soc. Jpn.* **69A** (2000) 383-394
- [Barco i sur. 99] E. del Barco, J. M. Hernandez, M. Sales, J. Tejada, H. Rakoto, J. M. Broto, E. M. Chudnovsky, "Spin-phonon avalanches in Mn_{12} acetate", *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11898-11901
- [Barra i sur. 97] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, "High-frequency EPR spectra of a molecular nanomagnet: Understanding quantum tunneling of the magnetization", *Phys. Rev. B* **56** (1997) 8192-8198
- [Bastos i sur. 02] C. S. M. Bastos, M. Bahiana, W. C. Nunes, M. A. Novak, D. Altbir, P. Vargas, M. Knobel, "Role of the alloy structure in the magnetic behavior of granular systems", *Phys. Rev. B* **66** (2002) 214407 (8pp)
- [Bean i Livingston 59] C. P. Bean, J. D. Livingston, "Superparamagnetism", *J. Appl. Phys.* **30** (1959) S120-129
- [Beiter 04] J. Beiter, "Quantentunneln der Magnetisierung in Mn_{12} -Acetat", *Diplomski rad, Zavod za fiziku čvrstoga stanja, Tehničko sveučilište u Beču*, 2004. Dijelom je izrada obavljena i na Fizičkom odsjeku PMF-a Sveučilišta u Zagrebu.
- [Bellessa i sur. 99] G. Bellessa, N. Vernier, B. Barbara, D. Gatteschi, "Phonon-Assisted Tunneling in High-Spin Molecules: Experimental Evidence", *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 416-419
- [Berkowitz i sur. 92] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, "Giant Magnetoresistance in Heterogeneous Cu-Co Alloys", *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3745-3748

- [Berry 84] M. V. Berry, "Quantal phase factors accompanying adiabatic changes", *Proc. R. Soc. Lond. A* **392** (1984) 45-57
- [Bessais i sur. 92] L. Bessais, L. B. Jaffel, J. L. Dormann, "Relaxation Time of Fine Magnetic Particles in Uniaxial Symmetry", *Phys. Rev. B* **45** (1992) 7805-7815
- [Bitoh i sur. 93] T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane, S. Chikazawa, "Linear and Nonlinear Susceptibilities in $\text{Cu}_{97}\text{Co}_3$ Alloy for Ferromagnetic Fine Particles in Metallic Matrix: Comparison with Spin Glass $\text{Au}_{96}\text{Fe}_4$ Alloy", *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 2583-2586
- [Bitter 31] F. Bitter, "Magnetization and the Magneto-caloric Effect", *Phys. Rev.* **38** (1931) 528-548
- [Blundell 01] S. Blundell, "Magnetism in Condensed Matter", *Oxford University Press*, Oxford, U.K., 2001.
- [Bokacheva i sur. 00] L. Bokacheva, A. D. Kent, M. A. Walters, "Crossover between Thermally Assisted and Pure Quantum Tunneling in Molecular Magnet Mn_{12} -Acetate", *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 4803-4806
- [Brown 63] W. F. Brown, "Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle", *Phys. Rev.* **130** (1963) 1677-1686
- [Buschow i van der Kraan 81] K. H. J. Buschow, A. M. van der Kraan, "Magnetic properties of amorphous rare-earth-Iron alloys", *J. Magn. Magn. Mater.* **22** (1981) 220-226
- [Caldeira i Leggett 81] A. O. Caldeira, A. J. Leggett, "Influence of Dissipation on Quantum Tunneling in Macroscopic Systems", *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 211-214
- [Caneschi i sur. 98] A. Caneschi, T. Ohm, C. Paulsen, D. Rovai, C. Sangregorio, R. Sessoli, "Quantum tunneling of the magnetic moment in manganese and iron molecular clusters", *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** (1998) 1330-1336
- [Caneschi i sur. 99] A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, A. Cornia, M. A. Novak, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, "The molecular approach to nanoscale magnetism", *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 182-201
- [Chantrell i sur. 80] R. W. Chantrell, J. Popplewell, S. W. Charles, "The coercivity of a system of single domain particles with randomly oriented easy axes and a distribution of particle size", *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 1123-1124

- [Chinnasamy i sur. 01] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, "Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe_2O_4 ", *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184108 (6 pp)
- [Chiolero i Loss 98] A. Chiolero, D. Loss, "Macroscopic Quantum Coherence in Molecular Magnets", *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 169-172
- [Chudnovsky i Gunther 88] E. M. Chudnovsky, L. Gunther, "Quantum tunneling of magnetization in small ferromagnetic particles", *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 661-664
- [Chudnovsky 93] E. M. Chudnovsky, "Mesoscopic spin tunneling in random magnets", *Phys. Rev. B* **47** (1993) 9102-9104
- [Chudnovsky i Tejada 98] E. M. Chudnovsky, J. Tejada, "Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment", *Cambridge University Press*, Cambridge, U.K., 1998.
- [Chudnovsky i Garanin 01] E. M. Chudnovsky, D. A. Garanin, "Spin Tunneling via Dislocations in Mn_{12} Acetate Crystals", *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 187203 (4pp)
- [Clemente-León i sur. 99] M. Clemente-León, H. Soyer, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaès, "Magnetic LB films based upon polyoxometalate clusters and single molecule nanomagnets", *Synthetic Metals* **103** (1999) 2263-2264
- [Coles i sur. 78] B. R. Coles, B. V. B. Sarkissian, R. H. Taylor, "The role of finite magnetic clusters in Au-Fe alloys near the percolation concentration", *Phil. Mag. B* **37** (1978) 489-498
- [Cornia i sur. 03] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van der Zant, "Direct Observation of Single-Molecule Magnets Organized on Gold Surfaces", *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 1645-1648
- [Crangle 91] J. Crangle, "Solid State Magnetism", *Van Nostrand Reinhold*, New York, 1991.
- [Cresswell i Paul 90] A. Cresswell, D. I. Paul, "Coercivity and switching behavior of amorphous magnets", *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 398-404
- [Dedkov i sur. 02] Y. S. Dedkov, U. Rüdiger, G. Güntherodt, "Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe_3O_4 by spin-resolved photoelectron spectroscopy", *Phys. Rev. B* **65** (2002) 064417 (5 pp)
- [Dobrynin i sur. 05] A. N. Dobrynin, D. N. Levlev, K. Temst, P. Lievens, J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, S. Q. Zhou, A. Vantomme, E. Piscopiello, G. van Tendeloo,

- “Critical size for exchange bias in ferromagnetic-antiferromagnetic particles”, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 012501 (3pp)
- [Eftaxias i sur. 07] E. Eftaxias, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, “A Monte Carlo Study of the Exchange Bias Effects in Magnetic Nanoparticles With Ferromagnetic Core / Antiferromagnetic Shell Morphology”, *Mod. Phys. Lett. B* **21** (2007) 1169-1177
- [Evangelisti i sur. 99] M. Evangelisti, J. Bartolome, F. Luis, “Experimental evidence of multiple magnetic relaxation processes in Mn_{12} acetate and Mn_{12} 2-Cl benzoate”, *Sol. Stat. Commun.* **112** (1999) 687-691
- [Föll] H. Föll, Hiperskripta dostupna na
http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html
- [Fominaya i sur. 97] F. Fominaya, J. Villain, P. Gandit, J. Chaussy, A. Caneschi, “Heat Capacity Anomalies Induced by Magnetization Quantum Tunneling in a $Mn_{12}O_{12}$ -Acetate Single Crystal”, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1126-1129
- [Franco i Conde 04] V. Franco, A. Conde, “Thermal effects in a Stoner–Wohlfarth model and their influence on magnetic anisotropy determination”, *J. Magn. Magn. Mater.* **278** (2004) 28-38
- [Frei i sur. 57] E. H. Frei, S. Shtrikman, D. Treves, “Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles”, *Phys. Rev.* **106** (1957) 446-455
- [Friedman i sur. 96] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, “Macroscopic Measurement of Resonant Magnetization Tunneling in High-Spin Molecules”, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3830-3833
- [Friedman i sur. 97] J. R. Friedman, U. Voskoboynik, M. P. Sarachik, “Anomalous magnetic relaxation in ferritin”, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 10793-10796
- [Friedman 98] J. R. Friedman, “Quantum tunneling and classical barrier reduction for a mesoscopic spin”, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 10291-10294
- [Fu i sur. 04] L.-B. Fu, S.-G. Chen, B. Hu, “Landau–Zener tunneling with many-body quantum effects in crystals of molecular magnets”, *Phys. Lett. A* **323** (2004) 460-464
- [Fujiki i Katsura 81] S. Fujiki, S. Katsura, “Nonlinear Susceptibility in the Spin Glass”, *Prog. Theor. Phys.* **65** (1981) 1130-1144
- [Furić 92] M. Furić, “Moderne eksperimentalne metode, tehnike i mjerenja u fizici”, *Školska knjiga*, Zagreb, 1992.

- [Garanin i Chudnovsky 97] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, "Thermally Activated Resonant Magnetization Tunneling in Molecular Magnets: $Mn_{12}Ac$ and others", *Phys. Rev. B* **56** (1997) 11102-11118
- [Garanin i Chudnovsky 02a] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, "Dislocation-induced spin tunneling in Mn_{12} -acetate", *Phys. Rev. B* **65** (2002) 094423 (18 pp)
- [Garanin i Chudnovsky 02b] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, "Tunneling and EPR linewidths due to dislocations in Mn_{12} acetate", *Eur. Phys. J. B* **29** (2002) 3-7
- [Garcia i sur. 98] J. García-Otero, A.J. García-Bastida, J. Rivas, "Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles", *J. Magn. Magn. Mater.* **189** (1998) 377-383
- [Garg 93] A. Garg, "Have resonance experiments seen macroscopic quantum coherence in magnetic particles?", *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4249-4252
- [Gatteschi i sur. 94] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, "Large Clusters of Metal Ions: The Transition from Molecular to Bulk Magnets", *Science* **265** (1994) 1054-1058
- [Gatteschi i sur. 06] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, "Molecular Nanomagnets", *Oxford University Press*, Oxford, U.K., 2006.
- [George i sur. 06] M. George, A. M. John, S. S. Nair, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, "Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized $NiFe_2O_4$ powders", *J. Magn. Magn. Mater.* **302** (2006) 190-195
- [Giri i sur. 03] S. Giri, A. Bhaumik, H. Nakamura, "The effect of cobalt and copper substitution in Mn_{12} -ac", *J. Magn. Magn. Mater.* **267** (2003) 7-12
- [Goldenfeld 92] N. Goldenfeld, "Lectures on phase transitions and the renormalization group", *Addison-Wesley*, SAD, 1992.
- [Gome i sur.s 98] A. M. Gomes, M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, "Specific heat and magnetic relaxation of the quantum nanomagnet $Mn_{12}Ac$ ", *Phys. Rev. B* **57** (1998) 5021-5024
- [Gorham i sur. 05] N. T. Gorham, R. C. Woodward, T. G. St. Pierre, B. D. Terris, S. Sun, "Apparent magnetic energy-barrier distribution in FePt nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* **295** (2005) 174-176
- [Goya i sur. 98a] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. H. Jiang, "Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite", *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1101-1108

- [Goya i Rechenberg 98b] G. F. Goya and H. R. Rechenberg, "Superparamagnetic transition and local disorder in CuFe_2O_4 nanoparticles", *NanoStructured Materials* **10** (1998) 1001-1011
- [Goya i sur. 00] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. H. Jiang, "Magnetic irreversibility and relaxation in CuFe_2O_4 nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* **218** (2000) 221-228
- [Goya i Morales 04] G. F. Goya, M. P. Morales, "Field Dependence of Blocking Temperature in Magnetite Nanoparticles", *J. Metastabl. Nanocrystall. Mater.* **20-21** (2004) 673-678
- [Grover 97] L. K. Grover, "Quantum Computers Can Search Arbitrarily Large Databases by a Single Query", *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4709-4712
- [Gunther i Barbara 95] L. Gunther, B. Barbara (Ur.), "Quantum Tunneling of Magnetisation - QTM'94", *Kluwer*, Dordrecht, Netherlands, 1995.
- [Hadjipanayis i sur. 81] G. Hadjipanayis, D. J. Sellmyer, B. Brandt, "Rare-earth-rich metallic glasses: I. Magnetic hysteresis", *Phys. Rev. B* **23** (1981) 3349-3354
- [Hartmann-Boutron 95] F. Hartmann-Boutron, "A simple Derivation of the Tunneling Splitting for Large Quantum Spins", *J. Phys. I France* **5** (1995) 1281-1300
- [Hartmann-Boutron i sur. 96] F. Hartmann-Boutron, P. Politi, J. Villain, "Tunneling and magnetic relaxation in mesoscopic molecules", *Int. J. Mod. Phys. B* **10** (1996) 2577-2637
- [Hellwege 84] K. H. Hellwege, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: Magnetic Oxides and Related Compounds part 2", *Landolt-Bornstein*, 1984
- [Hennion i sur. 97] M. Hennion, L. Pardi, I. Mirebeau, E. Suard, R. Sessoli, A. Caneschi, "Neutron study of mesoscopic magnetic clusters: $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ ", *Phys. Rev. B* **56** (1997) 8819-8827
- [Hernandez i sur. 97] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, R. Ziolo, "Evidence for resonant tunneling of magnetization in Mn_{12} acetate complex", *Phys. Rev. B* **55** (1997) 5858-5865
- [Hernando 03] A. Hernando, "Magnetism in nanocrystals", *Europhys. News*, **34** (2003) 232-234
- [Hill i sur. 98] S. Hill, J. A. A. J. Perenboom, T. Stalcup, N. S. Dalal, T. Hathaway, J. S. Brooks, "Single crystal EPR of Mn_{12} -acetate clusters", *Physica B* **246-247** (1998) 549-552

- [Hill i sur. 02] S. Hill, S. Maccagnano, K. Park, R. M. Achey, J. M. North, N. S. Dalal, "Detailed single-crystal EPR line shape measurements for the single-molecule magnets Fe_8Br and Mn_{12} -acetate", *Phys. Rev. B* **65** (2002) 224410 (10 pp)
- [Hill i sur. 03] S. Hill, R. S. Edwards, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou, "Quantum Coherence in an Exchange-Coupled Dimer of Single-Molecule Magnets", *Science* **302** (2003) 1015-1018
- [Hsieh i Lue 03] C. T. Hsieh, J. T. Lue, "Anisotropy-induced quantum superparamagnet state in cobalt-ferrite nanoparticles at low temperatures", *Phys. Lett. A* **316** (2003) 329-335
- [Hu i sur. 04] J. Hu, G. Jin, A. Hu, Y. Ma, "Temperature dependence of exchange bias and coercivity in ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers", *Eur. Phys. J. B* **40** (2004) 265-271
- [Iglesias i sur. 96] O. Iglesias, F. Badia, A. Labarta, Ll. Balcells, "Energy barrier distributions in magnetic systems from the $T \ln(t/\tau_0)$ scaling", *Z. Phys. B* **100** (1996) 173-178
- [Jiang i sur. 99] J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, "Magnetic properties of nanostructured CuFe_2O_4 ", *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 4063-4078
- [Jurić i sur. 06] M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković-Čalogović, D. Pajić, K. Zadro, "New Heterometallic (Cu^{II} and Cr^{III}) Complexes – First Crystal Structure of an Oxalate-Bridged Ferromagnetically Coupled $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}]$ System", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006** (2006) 2701-2710
- [Jurić i sur. 07a] M. Jurić, B. Perić, N. Brničević, P. Planinić, D. Pajić, K. Zadro, G. Giester, "Structure, stacking interactions and magnetism of compounds with oxalate-bridged dinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ and $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Nb}^{\text{V}}$ units", *Polyhedron* **26** (2007) 659-672
- [Jurić i sur. 07b] M. Jurić, "Novi oksalatni sustavi prijelaznih metala s mono- i polinuklearnim jedinkama - priprava i svojstva", *Doktorska disertacija, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu*, 2006.
- [Jurić i sur. 08] M. Jurić, B. Perić, N. Brničević, P. Planinić, D. Pajić, K. Zadro, G. Giester, B. Kaitner, "Supramolecular motifs and solvatomorphism within the compounds $[\text{M}(\text{bpy})_3]_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ; $n = 11, 12$). Syntheses, structures and magnetic properties", *Dalton Trans.* **2008** (2008) 742-754
- [Kaganov 81] M. I. Kaganov, "Electrons, phonons, magnons", *Mir Publishers, Moskva*, 1981

- [Kahn 93] O. Kahn, "Molecular Magnetism", *Wiley-VCH*, SAD, 1993.
- [Katzgraber i sur. 02] H. G. Katzgraber, F. Pázmándi, C. R. Pike, K. Liu, R. T. Scalettar, K. L. Verosub, G. T. Zimányi, "Reversal-Field Memory in the Hysteresis of Spin Glasses", *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 257202 (4 pp)
- [Kilcoyne i Cywinski 95] S. H. Kilcoyne, W. Cywinski, "Ferritin: a model superparamagnet", *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 1466-1467
- [Kim i sur. 07] K. Kim, A. Ford, V. Meenakshi, W. Teizera, H. Zhao, K. R. Dunbar, "Nanopatterning of Mn_{12} -acetate single-molecule magnet films", *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 094306 (5 pp)
- [Kittel 49] C. Kittel, "Physical Theory of Ferromagnetic Domains", *Rev. Mod. Phys.* **21** (1949) 541-583
- [Kittel 63] C. Kittel, "Quantum Theory of Solids", *John Wiley & Sons*, New York, 1963.
- [Kittel 96] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", *John Wiley & Sons*, New York, 1996.
- [Kodama 96] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr, S. Foner, "Surface Spin Disorder in NiFe_2O_4 Nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 394-397
- [Kodama 99] R. H. Kodama, "Magnetic nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 359-372
- [Kolanović i Pajić 96] M. Kolanović, D. Pajić, "The Influence of Domain Structure on the Variation of Coercive Field and Maximum Magnetization of $\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{22.5}$ Amorphous Alloy", *FIZIKA A* **5** (1996) 133-140
- [Landau 32] L. Landau, "Zur Theorie der Energieübertragung bei Stößen, *Physik. Z. Sowjet.* **1** (1932) 88-95 i "Zur Theorie der Energieübertragung II", *Physik. Z. Sowjet.* **2** (1932) 46-49
- [Landau i Lifshitz 61] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, "Electrodynamics of Continuous Media", *Pergamon Press*, Oxford-New York, 1960., ("Elektromagnetika kontinualnih sredina", Beograd, 1961.)
- [Leggett 80] A. J. Leggett, "Macroscopic Quantum Systems and the Quantum Theory of Measurement", *Progress Theor. Phys.* **69** (1980) 80-100
- [Leggett i sur. 87] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, M. P. A. Fisher, A. Garg, W.

- Zwerger, "Dynamics of the dissipative two-state system", *Rev. Mod. Phys.* **59** (1987) 1-85
- [Leuenberger i Loss 99] M. N. Leuenberger, D. Loss, "Spin relaxation in Mn_{12} -acetate", *Europhys. Lett.* **46** (1999) 692-698
- [Leuenberger i Loss 00a] M. N. Leuenberger, D. Loss, "Spin tunneling and phonon-assisted relaxation in Mn_{12} -acetate", *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1286-1302
- [Leuenberger i Loss 00b] M. N. Leuenberger, D. Loss, "Incoherent Zener tunneling and its application to molecular magnets", *Phys. Rev. B* **61** (2000) 12200-12203
- [Leuenberger i Loss 01] M. N. Leuenberger, D. Loss, "Quantum computing in molecular magnets", *Nature* **410** (2001) 789-793
- [Linert i Verdaguer 03] W. Linert, M. Verdaguer (Ur.), "Molecular Magnets Recent Highlights", *Special Edition of Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **134** (2003), Springer-Verlag Wien New York, 2004.
- [Liou i sur. 85] S. H. Liou, G. Xiao, J. N. Taylor, C. L. Chien, "Magnetic properties and hyperfine interactions of amorphous Fe-Hf alloys", *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 3536
- [Lis 80] T. Lis, "Preparation, Structure, and Magnetic Properties of a Dodecanuclear Mixed-Valence Manganese Carboxylate", *Acta Cryst. B* **36** (1980) 2042-2046
- [Loss i sur. 92] D. Loss, D. P. DiVincenzo, G. Grinstein, "Suppression of Tunneling by Interference in Half-Integer-Spin Particles", *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3232-3235
- [Luis i sur. 00] F. Luis, F. L. Mettes, J. Tejada, D. Gatteschi, L. J. de Jongh, "Observation of Quantum Coherence in Mesoscopic Molecular Magnets", *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 4377-4380
- [Luis i sur. 02] F. Luis, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fettar, J.-L. Maurice, A. Vaurès, "Enhancement of the magnetic anisotropy of nanometer-sized Co clusters: Influence of the surface and of interparticle interactions", *Phys. Rev. B* **65** (2002) 094409 (10pp)
- [Mamiya i Nakatani 98] H. Mamiya, I. Nakatani, "Dynamic study of iron-nitride fine particle system: field dependence of the blocking temperature", *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** (1998) 966-967
- [Marohnić i sur. 07] Ž. Marohnić i suradnici, ac susceptibilnost Hf-Fe sustava, *istraživanje u tijeku*

- [Martínez i sur. 98] B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, "Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 181-184
- [Means i sur. 04] J. Means, V. Meenakshi, R. V. A. Srivastava, W. Teizer, Al. A. Kolomenskii, H. A. Schuessler, H. Zhao, K. R. Dunbar, "Films of Mn₁₂-acetate deposited by low-energy laser ablation", *J. Magn. Magn. Mater.* **284** (2004) 215–219
- [Meiklejohn i Bean 56] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, "New Magnetic Anisotropy", *Phys. Rev.* **102** (1956) 1413-1414
- [Mertes i sur. 01] K. M. Mertes, Y. Suzuki, M. P. Sarachik, Y. Paltiel, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. Rumberger, D. N. Hendrickson, G. Christou, "Distribution of Tunnel Splittings in Mn₁₂ Acetate", *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 227205 (4 pp)
- [Mertes i sur. 03] K. M. Mertes, Y. Suzuki, M. P. Sarachik, Y. Myasoedov, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, G. Christou, "Mn₁₂-acetate: a prototypical single molecule magnet", *Sol. Stat. Commun.* **127** (2003) 131-139
- [Mileković 06] T. Mileković, "Magnetska svojstva nanočestičnog praha NiFe_{2-x}Al_xO₄, CuFe_{2-x}Al_xO₄ i CoFe_{2-x}Al_xO₄, $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ", *Diplomski rad, Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu*, 2006.
- [Miller 01] J. S. Miller, "Unsolved mysteries in molecule-based magnets – a personal view", *Polyhedron* **20** (2001) 1723-1725
- [Montgomery 31] C. G. Montgomery, "The magnetization of colloidal suspensions", *Phys. Rev.* **38** (1931) 1782
- [Morrish i Haneda 81] A. H. Morrish, K. Haneda, "Magnetic structure of small NiFe₂O₄ particles", *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 2496-2498
- [Müller i Roy 03] A. Müller, S. Roy, "En route from the mystery of molybdenum blue via related manipulatable building blocks to aspects of materials science", *Coord. Chem. Rev.* **245** (2003) 153-166
- [Mumtaz i sur. 07] A. Mumtaz, K. Maaza, B. Janjua, S. K. Hasanain, M.F. Bertino, "Exchange bias and vertical shift in CoFe₂O₄ nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* **313** (2007) 266-272
- [Mydosh 93] J. A. Mydosh, "Spin Glasses: an Experimental Introduction", *Taylor & Francis*, London-Washington DC, 1993.

- [Nedkov 00] I. Nedkov, "Supermaterials", u R. Cloots et al. (Ur.), *Science Serie II Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 8, Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, 2000.
- [Néel 55] L. Néel, "Some Theoretical Aspects of Rock-Magnetism", *Adv. Phys.* **4** (1955) 191-243
- [Neumann i Wigner 29] J. von Neumann, E. P. Wigner, "Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen", *Physikalische Zeitschrift* **30** (1929) 467-470
- [Nogués i Schuller 99] J. Nogués, I. K. Schuller, "Exchange bias", *J. Magn. Magn. Mater.* **192** (1999) 203-232
- [Nogués i sur. 05] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, "Exchange bias in nanostructures", *Phys. Rep.* **422** (2005) 65-117
- [North i sur. 03] J. M. North, D. Zipse, N. S. Dalal, E. S. Choi, E. Jobilong, J. S. Brooks, D. L. Eaton, "Semiconductive and photoconductive properties of the single-molecule magnets Mn_{12} -acetate and Fe_8Br_8 ", *Phys. Rev. B* **67** (2003) 174407 (7 pp)
- [Novak i Sessoli 94] M. A. Novak, R. Sessoli, "AC susceptibility relaxation studies on a manganese organic cluster compound: $Mn_{12}Ac$ ", u [Gunther i Barbara 95].
- [Novosel i sur. 08] N. Novosel, D. Žilić, D. Pajić, M. Jurić, B. Perić, K. Zadro, B. Rakvin, P. Planinić, "EPR and magnetization studies on single crystals of a heterometallic (Cu^{II} and Cr^{III}) complex: zero-field splitting determination", *Sol. Stat. Scie.* (2008)
- [Nunes i sur. 04] W. C. Nunes, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, M. A. Novak, "Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems", *Phys. Rev. B* **70** (2004) 014419 (6 pp)
- [Ohm i sur. 98] T. Ohm, C. Sangregorio, C. Paulsen, "Non-exponential relaxation in a Resonant Quantum Tunneling System of Magnetic Molecules", *J. Low Temp. Physics* **113** (1998) 1141-1146
- [Pajić 99a] D. Pajić, "Kvantna magnetska histereza kod Mn_{12} -acetata", *Diplomski rad, Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu*, 1999.
- [Pajić i sur. 99b] D. Pajić, K. Zadro, T. Friščić, N. Judaš, E. Meštrović, "Thermal Relaxation and Quantum Tunnelling of the Magnetization in Mn_{12} -acetate", *FIZIKA A* **8** (1999) 253-260
- [Pajić i sur. 02a] D. Pajić, K. Zadro, T. Friščić, N. Judaš, E. Meštrović, "Magnetic Relaxa-

- tion in Mn_{12} -methanoate Molecular Magnet", *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245** (2002) 946-948
- [Pajić 02b] D. Pajić, "Analiza uzoraka jednomolekulskih magneta rentgenskom difrakcijom", *Seminar iz eksperimentalnih istraživanja u fizici čvrstog stanja*, Fizički odsjek PMF-a, Zagreb, 27. rujna 2002.
- [Pajić i sur. 04] D. Pajić, K. Zadro, R. Vandenberghe, I. Nedkov, "Superparamagnetic relaxation in $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.5$ and $x = 1$) nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* **281** (2004) 353-363
- [Pajić i sur. 06] D. Pajić, K. Zadro, R. Ristić, E. Babić, "Superparamagnetic behaviour of $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ amorphous alloy", *International Conference on Magnetism*, 2006 (20-25.8.), Kyoto, Japan
- [Pajić i sur. 07] D. Pajić, K. Zadro, R. Ristić, I. Živković, Ž. Skoko, E. Babić, "Thermal relaxation of magnetic clusters in amorphous $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ alloy", *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 296207 (16pp)
- [Parker i sur. 93] F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies, A. E. Berkowitz, "Spin canting, surface magnetization, and finite-size effects in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles", *Phys. Rev. B* **47** (1993) 7885-7891
- [Paulsen i sur. 92] C. Paulsen, L. C. Sampaio, B. Barbara, R. Zucoulou-Tachoueres, D. Fruchart, A. Marchand, J. L. Tholence, M. Uehara, "Macroscopic Quantum Tunnelling Effects of Bloch Walls in Small Ferromagnetic Particles", *Europhys. Lett.* **19** (1992) 643-648
- [Paulsen i sur. 95] C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, "Novel features in the relaxation times of Mn_{12}Ac ", *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 379-380
- [Pederson i Khanna 99] M. R. Pederson, S. N. Khanna, "Magnetic anisotropy barrier for spin tunneling in $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ molecules", *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9566-9572
- [Pederson i sur. 02] M. R. Pederson, N. Bernstein, J. Kortus, "Fourth-Order Magnetic Anisotropy and Tunnel Splittings in Mn_{12} from Spin-Orbit-Vibron Interactions", *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 097202 (4 pp)
- [Phark i sur. 07] S. H. Phark, Z. G. Khim, J. M. Lim, J. Kim, S. Yoon, "Study on the films of

- a single-molecule magnet Mn_{12} modified by the selective insertion of a sulfur-terminated ligand", *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) e483-e485
- [Prokof'ev i Stamp 98] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, "Low-Temperature Quantum Relaxation in a System of Magnetic Nanomolecules", *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5794-5797
- [Raghavender i sur. 07] A. T. Raghavender, D. Pajić, K. Zadro, T. Mileković, P. V. Rao, K. M. Jadhav, D. Ravinder, "Synthesis and magnetic properties of $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* **316** (2007) 1-7
- [Raghu i sur. 01] C. Raghu, I. Rudra, D. Sen, S. Ramasesha, "Properties of low-lying states in some high-nuclearity Mn, Fe, and V clusters: Exact studies of Heisenberg models", *Phys. Rev. B* **64** (2001) 064419 (9 pp)
- [Rakvin i sur. 05] B. Rakvin, D. Žilić, N. S. Dalal, "Spin-echo EPR spin-probe measurement of the microsecond-range magnetic field fluctuations near the surface of crystals of the nanomagnet $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$ ", *Sol. Stat. Commun.* **136** (2005) 518-522
- [Rakvin i sur. 06] B. Rakvin, D. Žilic, N. S. Dalal, A. Harter, Y. Sanakis, "Low-field EPR studies of levels near the top of the barrier in Mn_{12} -acetate reveal a new magnetization relaxation pathway", *Sol. Stat. Commun.* **139** (2006) 51-56
- [Read i sur. 84] D. A. Read, T. Moyo, G. C. Hallam, "Low temperature magnetic hardness of melt spun Fe-Zr amorphous alloys", *J. Magn. Magn. Mater.* **44** (1984) 279-286
- [Regnault i sur. 02] N. Regnault, Th. Jolicœur, R. Sessoli, D. Gatteschi, M. Verdaguer, "Exchange coupling in the magnetic molecular cluster Mn_{12}Ac ", *Phys. Rev. B* **66** (2002) 054409 (5 pp)
- [Reissner i sur. 06] M. Reissner, J. Beiter, D. Pajić, K. Zadro, G. Hilscher, W. Steiner, "On the Temperature Dependence of Magnetic Relaxation in Mn_{12} -Acetate Around the Blocking Temperature", *AIP Conf. Proc.* **850** (2006) 1135-1136
- [Révész i sur. 05] A. Révész, Á. Cziráki, A. Lovas, J. Pádár, J. Lendvai, I. Bakonyi, "Structure and thermal stability of a melt-quenched single-phase nanocrystalline $\text{Hf}_{61}\text{Fe}_{39}$ alloy", *Z. Metallk.* **96** (2005) 874-878
- [Ribas i sur. 95] R. Ribas, B. Dieny, B. Barbara, A. Labarta, "The magnetization process and coercivity in random anisotropy systems", *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 3301-3313

- [Ristić i sur. 06] R. Ristić, K. Zadro, D. Pajić, E. Babić, "Magnetic properties of the Hf-Fe metallic glasses", *International Conference on Magnetism*, 2006 (20.-25.8.), Kyoto
- [Ristić i sur. 08] R. Ristić, D. Pajić, K. Zadro, E. Babić, Ž. Marohnić, Đ. Drobac, "Magnetic properties of the Hf-rich Hf-Fe metallic glasses", *poslano u časopis*
- [Robinson i sur. 00] R. A. Robinson, P. J. Brown, D. N. Argyriou, D. N. Hendrickson, S. M. J. Aubin, "Internal magnetic structure of Mn_{12} acetate by polarized neutron diffraction", *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 2805–2810
- [Sangregorio i sur. 97] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, "Quantum Tunneling of Magnetization in an Iron Cluster Nanomagnet", *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4645-4648
- [Schwarzschild 97] B. Schwarzschild, "Hysteresis Steps Demonstrate Quantum Tunneling of Molecular Spins", *Phys. Today* **1997** 17-19
- [Sessoli i sur. 93] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, "Magnetic bistability in a metal-ion cluster", *Nature* **365** (1993) 141-143
- [Sessoli i Gatteschi 03] R. Sessoli, D. Gatteschi, "Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials", *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 268-297
- [Sessoli 05] R. Sessoli, "Advances in deposition of Single Molecule Magnets", *Conference on Single Molecule Magnets and Hybrid Magnetic Nanostructures*, 2005 (26.6.-1.7.), Trst, Italija
- [Si i sur. 07] P. Z. Si, D. Li, C. J. Choi, Y. B. Li, D. Y. Geng, Z. D. Zhang, "Large coercivity and small exchange bias in Mn_3O_4/MnO nanoparticles", *Sol. Stat. Commun.* **142** (2007) 723–726
- [Sinković 07] B. Sinković, "Application of Synchrotron Radiation in Studies of Magnetism", *SynCro '07, Prva hrvatska ljetna škola sinkrotronskog zračenja*, 2007. (3.-7.9.), Rijeka, Hrvatska
- [Skumryev i sur. 03] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, "Beating the superparamagnetic limit with exchange bias", *Nature* **423** (2003) 850-853
- [Sorace i sur. 03] L. Sorace, W. Wernsdorfer, C. Thirion, A.-L. Barra, M. Pacchioni, D. Mailly, B. Barbara, "Photon-assisted tunneling in a Fe_8 single-molecule magnet", *Phys. Rev. B* **68** (2003) 220407R (4pp)

- [Sousa i sur. 05] E. C. Sousa, C. R. Alves, R. Aquino, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, "Experimental evidence of surface effects in the magnetic dynamics behavior of ferrite nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* **289** (2005) 118-121
- [Spargo i sur. 04] A. W. Spargo, P. H. W. Ridley, G. W. Roberts, "Temperature dependence of hysteresis in thin film cobalt grains", *Physica B* **343** (2004) 222-228
- [Stoner i Wohlfarth 48] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, "A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys", *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **A240** (1948) 599-642, pretisak u *IEEE Trans. on Magnetism* **27** (1991) 3475-3518
- [St.Pierre i sur. 01] T. G. St. Pierre, N. T. Gorham, P. D. Allen, J. L. Costa-Krämer, K. V. Rao, "Apparent magnetic energy-barrier distribution in horse-spleen ferritin: Evidence for multiple interacting magnetic entities per ferrihydrite nanoparticle", *Phys. Rev. B* **65** (2001) 024436 (7 pp)
- [Stückelberg 32] E. C. G. Stückelberg, "Theorie der unelastischen Stöße zwischen Atomen", *Helv. Phys. Acta* **5** (1932) 369-422
- [Sunko 07] D. K. Sunko, "Statistička fizika", skripta dostupna na http://www.phy.hr/dodip/notes/statisticka/statisticka/statisticka_tf.html .
- [Supek 90] I. Supek, "Teorijska fizika i struktura materije II", *Školska knjiga*, Zagreb, 1990.
- [Šepelák i sur. 03] V. Šepelák, D. Baabe, D. Mienert, D. Schultze, F. Krumeich, F. J. Litterst, K. D. Becker, "Evolution of structure and magnetic properties with annealing temperature in nanoscale high-energy-milled nickel ferrite", *J. Magn. Magn. Mater.* **257** (2003) 377-386
- [Takagi 02] S. Takagi, "Macroscopic Quantum Tunneling", *Cambridge University Press*, Cambridge, UK, 2002.
- [Tang i sur. 91] Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, "Size-Dependent Curie Temperature in Nanoscale MnFe_2O_4 Particles", *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3602-3605
- [Tasiopoulos i sur. 04] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, "Giant Single-Molecule Magnets: A Mn_{84} Torus and Its Supramolecular Nanotubes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2117-2121

- [Tejada i sur. 93] J. Tejada, X. X. Zhang, E. M. Chudnovsky, "Quantum relaxation in random magnets", *Phys. Rev. B* **47** (1993) 14977-14987
- [Tejada i Zhang 94] J. Tejada, X. X. Zhang, "On magnetic relaxation in antiferromagnetic horse-spleen ferritin proteins", *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 263-266
- [Tejada i sur. 01a] J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. del Barco, J. M. Hernandez, T. P. Spiller, "Magnetic qubits as hardware for quantum computers", *Nanotechnology* **12** (2001) 181-186
- [Tejada 01b] J. Tejada, "Quantum behaviour of molecule-based magnets: basic aspects (quantum tunneling and quantum coherence) and applications (hardware for quantum computers and magnetic refrigeration). A tutorial", *Polyhedron* **20** (2001) 1751-1756
- [Tejada i sur. 96] J. Tejada, R. F. Ziolo, X. X. Zhang, "Quantum Tunneling of Magnetization in Nanostructured Materials", *Chem. Mater.* **8** (1996) 1784-1792
- [Thomas i sur. 96] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, "Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets", *Nature* **383** (1996) 145-147
- [Thomas i sur. 99] L. Thomas, A. Caneschi, B. Barbara, "Nonexponential Dynamic Scaling of the Magnetization Relaxation in Mn_{12} Acetate", *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2398-2401
- [Torres i sur. 04] F. Torres, J. M. Hernandez, A. García-Santiago, J. Tejada, E. Molins, "Experimental evidence of the dependence of spin tunneling on the concentration of dislocations in Mn_{12} crystals", *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 1111-1112
- [Tronc 03] E. Tronc, D. Fiorani, M. Noguès, A. M. Testa, F. Lucari, F. D'Orazio, J. M. Grenèche, W. Wernsdorfer, N. Galvez, C. Chanéac, D. Mailly, J. P. Jolivet, "Surface effects in noninteracting and interacting γ - Fe_2O_3 nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* **262** (2003) 6-14
- [Unruh i Chien 84] K. M. Unruh, C. L. Chien, "Magnetic properties and hyperfine interactions in amorphous Fe-Zr alloys", *Phys. Rev. B* **30** (1984) 4968-4974
- [Vasilakaki i sur. 07] M. Vasilakaki, K. Trohidou, D. Fiorani, A. M. Testa, L. Del Bianco, "Monte Carlo study of the training effect in nanoparticles with core/shell morphology", *Third Seeheim Conference on Magnetism 2007*. (26.-30.8.), Frankfurt, Njemačka

- [Vértesy i sur. 98] G. Vértesy, I. Tomáš, "Temperature dependence of coercive field in soft magnetic materials", *acta phys. slovac* **48** (1998) 663-666
- [Vincent i Hammann 94] E. Vincent, J. Hammann, P. Prené, E. Tronc, "Low temperature dynamics of small γ -Fe₂O₃", *J. Phys. I France* **4** (1994) 273-282
- [Xu i sur. 01] C. Xu, Z. Y. Li, P. M. Hui, "Monte Carlo studies of hysteresis curves in magnetic composites with fine magnetic particles", *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 3403-3407
- [Wende 07] H. Wende, "Magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules mediated by ferromagnetic films", *Third Seeheim Conference on Magnetism* 2007. (26.-30.8.), Frankfurt, Njemačka
- [Wernsdorfer i sur. 99] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, "Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters", *Science* **284** (1999) 133-135
- [Wernsdorfer 00a] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, D. Maily, "Landau Zener method to study quantum phase interference of Fe₈ molecular nanomagnets", *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 5481-5486
- [Wernsdorfer i sur. 00b] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, "Nonadiabatic Landau-Zener tunneling in Fe₈ molecular nanomagnets", *Europhys. Lett.* **50** (2000) 552-558
- [Wernsdorfer i sur. 02a] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou, "Exchange-biased quantum tunnelling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets", *Nature* **416** (2002) 406-409
- [Wernsdorfer i sur. 02b] W. Wernsdorfer, M. Soler, G. Christou, D. N. Hendrickson, "Quantum phase interference (Berry phase) in single-molecule magnets of [Mn₁₂]²⁻", *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 7164-7166
- [Wernsdorfer i sur. 04] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, R. Tiron, D. N. Hendrickson, G. Christou, "Quantum dynamics of exchange biased single-molecule magnets", *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 1037-1041
- [Wernsdorfer 05] W. Wernsdorfer, "Quantum Dynamics in Single-Molecule Magnets Triggered by Microwave Pulses", *Conference on Single Molecule Magnets and Hybrid Magnetic Nanostructures* 2005 (26.6.-1.7.), Trst, Italija
- [Wernsdorfer 07] W. Wernsdorfer, "Molecular Magnets: A long-lasting phase", *Nature Materials* **6** (2007) 174-176

- [White 70] R. M. White, "Quantum Theory of Magnetism", *McGraw-Hill*, New York, 1970.
- [Wohlfarth 79] E. P. Wohlfarth, "The temperature dependence of the magnetic susceptibility of spin glasses", *Phys. Lett. A* **70** (1979) 489-491
- [Wohlfarth 84] E. P. Wohlfarth, "The coefficient of magnetic viscosity", *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** (1984) L155-L159
- [Yakushiji i sur. 05] K. Yakushiji, F. Ernult, H. Imamura, K. Yamane, S. Mitani, K. Takahashi, S. Takahashi, S. Maekawa, H. Fujimori, "Enhanced spin accumulation and novel magnetotransport in nanoparticles", *Nature Materials* **4** (2005) 57-61
- [Yukalov i sur. 05] V. I. Yukalov, E. P. Yukalova, "Coherent radiation by molecular magnets", *Europhys. Lett.* **70** (2005) 306-312
- [Zener 32] C. Zener, "Non-adiabatic crossing of energy levels", *Proceedings of the Royal Society of London, A* **137** (1932) 696-702
- [Zeng i Guenzburger 99] Z. Zeng, D. Guenzburger, D. E. Ellis, "Electronic structure, spin couplings, and hyperfine properties of nanoscale molecular magnets", *Phys. Rev. B* **59** (1999) 6927-6937
- [Zhong i sur. 90] Z. J. Zhong, N. Matsumoto, H. Ōkawa, S. Kida, "Ferromagnetic Hetero-Metal Assemblies, $\{\text{NBu}_4[\text{CuCr}(\text{ox})_3]\}_x$ and $\{[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cr}(\text{ox})_3]\text{No}_3\}_x$ ", *Chem. Lett.* **1990** (1990) 87-90
- [Zysler i sur. 04] R. D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, D. Fiorani, "Surface effects in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles", *Eur. Phys. J. B* **41** (2004) 171-175
- [Žilić 02] D. Žilić, "Superparamagnetsko ponašanje jednomolekulskih magneta Mn₁₂ i Fe₈", *Diplomski rad, Fizički odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu*, 2002.
- [Živković 06] I. Živković, "Magnetska dinamika rutenokuprata", *Doktorska disertacija, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu*, 2006.
- [Živković i sur. 07] I. Živković, D. Pajić, K. Zadro, "Low temperature magnetic transition in $\text{RuSr}_2\text{EuCeCu}_2\text{O}_{10}$ ruthenocuprate", *Physica C* **452** (2007) 16-20

Životopis

Damir Pajić, rođen 6. srpnja, 1974. u Virovitici, oženjen, otac je dvoje djece. Osnovnu školu pohađao u Borovi i Suhopolju, gimnaziju u Virovitici, te 1993. upisao studij fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao 1999. godine, a od 2000. pohađa poslijediplomski i doktorski studij u istoj instituciji na smjeru fizike čvrstoga stanja. Zaposlen kao znanstveni novak od 1.5.2000. na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu radi na znanstvenim projektima "Nanomagneti" (voditelj dr. sc. Krešo Zadro, 2007.-), "Molekulski magneti" (voditelj dr. sc. Krešo Zadro, 2002.-2006.), "Molecular Magnets" (austrijsko-hrvatski projekt 2004.-2005.) te "Električna i magnetska svojstva izabranih materijala" (voditelj dr. sc. Emil Babić, 2000.-2002.). Objavio u suautorstvu 15 znanstvenih radova, od čega 6 neposredno vezanih uz temu disertacije, te sudjelovao na 15 znanstvenih skupova. Boravio po mjesec dana na Tehničkom sveučilištu u Beču te Prirodoslovnom sveučilištu Eötvös Lorand u Budimpešti. Nagrađen je Godišnjom nagradom Društva sveučilišnih nastavnika za mlade znanstvenike i umjetnike u 2007. godini. U znanstveni rad uključio se i za vrijeme studija, što je rezultiralo Rektorovom nagradom 1996. godine. Dobitnik je Diplome najboljem studentu studija fizike za 1996./97. akademsku godinu. Na državnim natjecanjima učenika osvojio drugu nagradu iz kemije i drugu i treću iz fizike, te sudjelovao na dvije Međunarodne olimpijade iz fizike. Sudjeluje u nastavi držeci vježbe iz opće fizike i praktikume. Surađuje u nizu stručnih aktivnosti.

Popis radova

1. M. Jurić, B. Perić, N. Brničević, P. Planinić, D. Pajić, K. Zadro, G. Giester, B. Kaitner, Supramolecular motifs and solvatomorphism within the compounds $[M(\text{bpy})_3]_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ; $n = 11, 12$). Syntheses, structures and magnetic properties, *Dalton Transactions* **2008** (2008) 742-754
2. D. Pajić, K. Zadro, R. Ristić, I. Živković, Ž. Skoko, E. Babić, Thermal relaxation of magnetic clusters in amorphous $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ alloy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007) 296207 (16pp)
3. A. T. Raghavender, D. Pajić, K. Zadro, T. Mileković, P. V. Rao, K. M. Jadhav, D. Ravinder, Synthesis and magnetic properties of $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **316** (2007) 1-7
4. I. Živković, D. Pajić, K. Zadro, Low temperature magnetic transition in $\text{RuSr}_2\text{EuCeCu}_2\text{O}_{10}$ ruthenocuprate, *Physica C* **452** (2007) 16–20
5. M. Jurić, B. Perić, N. Brničević, P. Planinić, D. Pajić, K. Zadro, G. Giester, Structure, stacking interactions and magnetism of compounds with oxalate-bridged dinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ and $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Nb}^{\text{V}}$ units, *Polyhedron* **26** (2007) 659-672
6. M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković-Čalogović, D. Pajić, K. Zadro, New Heterometallic (Cu^{II} and Cr^{III}) Complexes – First Crystal Structure of an Oxalate-

Bridged Ferromagnetically Coupled $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}]$ System,
European Journal of Inorganic Chemistry **2006** (2006) 2701-2710

7. M. Reissner, J. Beiter, D. Pajić, K. Zadro, G. Hilscher, W. Steiner,
On the Temperature Dependence of Magnetic Relaxation in Mn_{12} -acetat Around the
Blocking Temperature,
AIP Conference Proceedings **850** (2006) 1135-1136
8. A. M. Madalan, V. Ch. Kravtsov, D. Pajić, K. Zadro, Y. A. Simonov, N. Stanica, L.
Ouahab, J. Lipkowski, M. Andruh,
Chemistry at the apical position of square-pyramidal copper(II) complexes: synthe-
sis, crystal structures, and magnetic properties of mononuclear $\text{Cu}(\text{II})$, and hetero-
nuclear $\text{Cu}(\text{II})\text{-Hg}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})\text{-Co}(\text{II})$ complexes containing $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$ moiety-
es (AA=acetylacetonate, salicylaldehyde; BB=1,10-phenanthroline, Me2bipy=4,4'-
dimethyl-2,2'-bipyridine),
Inorganica Chimica Acta **357** (2004) 4151-4164
9. D. Pajić, K. Zadro, R. Vandenberghe, I. Nedkov,
Superparamagnetic relaxation in $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.5$ and $x = 1$) nanoparticles,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **281** (2004) 353-363
10. M. Grgec-Pajić, J. Stepanić, D. Pajić,
Musical Composition and Elementary Excitations of the Environment,
Interdisciplinary Description of Complex Systems **1** (2003) 22-28
11. D. Pajić, K. Zadro, T. Friščić, N. Judaš, E. Meštrović,
Magnetic Relaxation in Mn_{12} -methanoate Molecular Magnet,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **242-245** (2002) 946-948
12. D. Pajić, K. Zadro, T. Friščić, N. Judaš, E. Meštrović,
Thermal Relaxation and Quantum Tunnelling of the Magnetization in Mn_{12} -acetate,
FIZIKA A **8** (1999) 253-260
13. M. Kolanović, D. Pajić,
The Influence of Domain Structure on the Variation of Coercive Field and Maximum

Magnetization of $\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{22.5}$ Amorphous Alloy,

FIZIKA A **5** (1996) 133-140

14. K. Biljaković, A. Smontara, D. Starešinić, D. Pajić, M. E. Kozlov, M. Hirabayashi, M. Tokumoto, H. Ihara,
Thermal Transport in Hard Carbon Prepared from C60 Fullerene,
Journal of Physics: Condensed Matter **8** (1996) L27-L32
15. A. Smontara, K. Biljaković, D. Starešinić, D. Pajić, M. E. Kozlov, M. Hirabayashi, M. Tokumoto, H. Ihara,
Thermal Conductivity of Hard Carbon Prepared from C60 Fullerene,
Physica B **219-220** (1996) 160-162
16. D. Pajić (pozvano predavanje),
Single Molecule Magnets - New Class of Magnetic Materials
17th Workshop on New Materials and Superconductors, Planneralp (Austrija), 24.2.-
2.3.2002.