

University of Groningen

## Magnetic order from molecular oxygen anions

Riyadi, Syarif

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*  
2012

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Riyadi, S. (2012). *Magnetic order from molecular oxygen anions*. s.n.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

# Samenvatting

De alkali-metaaloxiden zijn interessante materialen vanwege hun magnetische eigenschappen ondanks de delicate en geavanceerde processen die nodig zijn voor de behandeling en de synthese. Het ongepaarde elektron in de  $\pi^*$  moleculaire orbitaal van het di-zuurstof anion is verantwoordelijk voor het magnetisch moment in deze klasse van materialen. Vergelijkbaar met de fysica van de overgangsmetaaloxiden met sterk gecorreleerd elektronen laat dit proefschrift zien dat de alkalimetaaloxiden nauwe wisselwerking tussen de spin, baan, en rooster vrijheidsgraden vertonen. Wij richten ons voornamelijk op de fysische eigenschappen van rubidium- (Rb) en cesium- (Cs) oxiden. Verschillende magnetische eigenschappen worden waargenomen als de zuurstofsamenstelling en de alkali kationen worden gevarieerd.

Hoofdstuk 1 geeft een algemeen overzicht van magnetische alkali-oxiden met de nadruk op wat bekend is van de literatuur. We gaan ook in op de magnetische interacties en magnetische ordening voor vaste stoffen in het algemeen. We leggen uit hoe deze concepten van toepassing zijn op de magnetische interacties in alkali-metaaloxiden. In hoofdstuk 2 introduceren we de experimentele methoden (omgang met monsters, synthese en meettechnieken) die gebruikt worden in dit proefschrift.

In hoofdstuk 3 bespreek ik de diverse rubidium-oxidefasen ( $\text{RbO}_x$ ) die kunnen worden gesynthetiseerd door het variëren van zuurstof samenstelling, van  $x = 1.5$  (sesquioxide) tot  $x = 2$  (superoxide). Het eerste deel van het hoofdstuk gaat in op de kristallografische eigenschappen van polykristallijn  $\text{RbO}_2$  (tetragonaal,  $I4/mmm$  bij kamertemperatuur). Het blijkt dat door de aanwezigheid van verschillende korrelgroottes en de mogelijkheid van het opnemen zuurstofvacatures, polykristallijn  $\text{RbO}_2$  zich anders gedraagt dan nkristallijn  $\text{RbO}_2$ . De kristallografische fase-overgangen, zoals eerder onderzocht voor eenkristallijn  $\text{RbO}_2$ , zijn minder scherp in ons polykristallijne  $\text{RbO}_2$ . De monokliene vervorming, gerapporteerd bij 70 K, is nauwelijks zichtbaar in polykristallijn  $\text{RbO}_2$ . Bij verhitting boven kamertemperatuur co-existeren de tetragonale en kubische fase, alvorens de gehele fase kubisch wordt. Ik bespreek ook de mogelijke magnetische interacties die aanleiding kunnen geven tot de lange-afstand antiferromagnetische ordening onder 15 K. Ik stel voor dat in het  $ab$ -vlak ferromagnetische en tussen de vlakken antiferromagnetische superuitwisselingsinteracties verantwoordelijk zijn voor het magnetisch gedrag.

Ik laat zien dat rubidium-superoxide plaats biedt aan maximaal  $\sim 17\%$  zuurstof vacatures. Het verwarmen van tetragonaal  $\text{RbO}_2$  in vacuüm verwijdert geleidelijk zuurstof en zorgt voor een kubische samenstelling  $\text{RbO}_{2-\delta}$  (ruimtegroep:  $Fm\bar{3}m$ ). Voordat de transformatie naar een kubische fase  $\text{RbO}_{2-\delta}$  is voltooid, bestaan de fases naast elkaar (tetragonaal + kubisch). Het zuurstofgehalte kan bepaald worden door thermogravimetrische analyse en door de roosterparameters bepaald met röntgendiffractie. Verdere verwijdering van zuurstof resulteert in de eerder gerapporteerde fase  $\text{Rb}_4\text{O}_6$ . Een algemeen overzicht van het fase-diagram van  $\text{RbO}_x$  ( $1.5 \leq x \leq 2$ ) wordt gegeven aan het eind van het hoofdstuk.

In hoofdstuk 4 wordt een kubische zuurstof-deficiënte vorm van rubidium-superoxide (ruimtegroep  $Fm\bar{3}m$ ) met samenstelling  $\text{RbO}_{1.66}$  in detail besproken. De orientationeel wanordelijke di-zuurstof anionen in de kubische structuur worden beneden 230 K geordend in het  $bc$ -vlak. Het gevolg is een orthorhombische kristalstructuur (ruimtegroep  $Fmmm$ ). Deze overgang heft de orbitaal ontaarding op van de kubische fase en is analoog aan een Jahn-Teller vervorming in overgangsmetaaloxiden. Onder 50 K is het magnetische gedrag typerend voor een ferromagnetisch cluster-glass, zoals bevestigd door tijdsafhankelijke magnetisatie metingen. We stellen voor hoe orbitale ordening ferromagnetische interacties kan induceren. Hoofdstuk 3 en 4 bevatten beide discussies over het kristallografische gedrag van rubidium-oxide, met name hoe het temperatuur afhankelijke fase gedrag afhangt van de afkoelsnelheid. De afhankelijkheid van de afkoelsnelheid is minder uitgesproken in volledig stoichiometrisch tetragonaal  $\text{RbO}_2$ , maar heeft een sterke invloed op het fase-gedrag in  $\text{RbO}_{2-\delta}$ . Het blijkt dat bij de langzame afkoeling, de diffusie van zuurstof vacatures kan leiden tot de vorming van chemisch inhomogene nano-domeinen. Snelle afkoeling resulteert in een homogener kristallografische toestand zoals blijkt uit scherpere röntgendiffractiepieken.

Naar beste weten wordt in hoofdstuk 5 het eerste voorbeeld van laag - dimensionaal magnetisme in een anorganisch p-elektron systeem besproken. Ondanks de structurele gelijkenis met  $\text{RbO}_2$  en  $\text{KO}_2$ , vertoont cesium-superoxide ( $\text{CsO}_2$ ) het gedrag van een  $S = 1/2$  antiferromagnetische spin-keten. De spin-keten wordt gevormd door orbitale ordening die super-uitwisselingsinteracties door Cs-kationen langs slechts een kristallografische richting mogelijk maakt. De interpretatie van deze experimentele waarnemingen wordt bevestigd door dichtheidsfunctionaal theorie (DFT) berekeningen, die worden gebruikt om de structuur en orbitaal configuratie te berekenen van de grondtoestand.

Men mag verwachten dat externe druk op rubidium-oxiden de structuur zal comprimeren en de magnetische interacties zal vergroten. Chemische druk (het gebruik van kleinere kationen) en de invoering van epitaxiale spanning bij dunne film depositie zijn twee methoden om dit idee te testen. Bovendien is dunne film depositie veelbelovend om de zuurstof stoichiometrie te varieren. In hoofdstuk 6 beschrijven we de dunne film depositie van rubidium-oxide op een  $\text{MgO}$  substraat. Analoog aan de bulk synthese, worden verschillende zuurstof moleculen ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$ ) gedeponerd, het geen suggereert dat verschillende rubidium-oxidefasen worden gevormd. Met de toenemende depositietemperatuur neemt de

verhouding van superoxide tot peroxide geleidelijk toe. Dit geeft aan dat het zuurstofgehalte nauwkeurig kan worden gecontroleerd. Pogingen om de  $\text{KO}_x$  en  $\text{CsO}_x$  fasediagramen te verkennen met de bulk synthese methoden worden ook beschreven in hoofdstuk 6.

De magnetische alkalimetaal-oxiden tonen veel overeenkomst met overgangsmetaal- en zeldzame aardmetaal-oxiden. We vinden namelijk fysische eigenschappen die vergelijkbaar zijn met sterk-gecorrleerde elektron systemen met koppeling tussen structurele, orbitale, en spin vrijheidsgraden. In het bijzonder stellen wij voor dat de mechanismen van magnetische interacties in alkalimetaal-oxiden, met name in  $\text{RbO}_{1.66}$ ,  $\text{RbO}_2$ , en  $\text{CsO}_2$ , worden bepaald door orbitaal ordening. Niettemin is meer experimenteel en theoretisch onderzoek noodzakelijk om een beter inzicht te verkrijgen. We verwachten dat een betere controle van de zuurstof stoichiometrie in alkali-oxiden nieuwe fasen laat zien met uiteenlopende magnetische eigenschappen.

