

Istraživanje magnetskog ponašanja metalo-organskih slojevitih perovskita bakra(II) pomoću SQUID-magnetometra

Bakić, Karolina

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:757788>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Karolina Bakić

Istraživanje magnetskog ponašanja
metalo-organskih slojevitih perovskita bakra(II)
pomoću SQUID-magnetometra

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER NASTAVNIČKI

Karolina Bakić

Diplomski rad

**Istraživanje magnetskog ponašanja
metalo-organskih slojevitih perovskita
bakra(II) pomoću SQUID-magnetometra**

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

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2022.

Ovaj rad izrađen je na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava pod stručnim vodstvom izv. prof. dr. sc. Damira Pajića. Mentoru izv. prof. dr. sc. Damiru Pajiću zahvaljujem na odabiru teme diplomskog rada te na strpljenju, velikoj predanosti i pomoći tijekom pisanja diplomskog rada. Članovima povjerenstva zahvaljujem na uloženom vremenu i trudu tijekom čitanja diplomskog rada te na konstruktivnim komentarima i savjetima kojima su uvelike pridonijeli jasnoći i kvaliteti rada. Zahvaljujem asistentu Dariu Barišiću, mag. phys., koji mi je svojim znanjem pomogao u izradi diplomskog rada. Također, najviše hvala mojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje, a posebno tati koji je pratio svaki moj ispit i prolazio sa mnom kroz sve uspone i padove tijekom studiranja. Hvala mojoj sestri Gabrijeli koja me motivirala da upišem i dođem do kraja ovog studija, sestri Heleni koja se brinula za mene za vrijeme studiranja i bratu Marku koji je trpio moja učenja u kasne noćne sate. Posebno se želim zahvaliti prijatelju i kolegi Marinu Biliću, na strpljenju, motiviranju, podršci i satima provedenim sa mnom u učenju. Zahvaljujem se ostalim kolegama i prijateljima koji su mi uljepšali studentski život u Zagrebu.

Sažetak

Posljednjih su godina zbog svojih fizičkih svojstava metalo-organski slojeviti perovskiti postali predmetom mnogih znanstvenih istraživanja. Metalo-organski spojevi triflouretilamonijeva tetrabromokuprata $(F_3EA)_2CuBr_4$ i triflouretilamonijeva tetraklorokuprata $(F_3EA)_2CuCl_4$ pripadaju obitelji slojevitih perovskitnih materijala koji potencijalno mogu pokazati multiferoičnost. Sastoje se od feromagnetskih oktaedarskih slojeva između kojih se nalazi dvosloj organskih kationa. U ovom istraživanju proučavali smo magnetsko ponašanje navedenih spoja pomoću SQUID magnetometra namijenjenoga za proučavanje magnetskih svojstava sitnih eksperimentalnih uzoraka kroz široki raspon temperatura i magnetskih polja. Izmjerene su temperaturne ovisnosti magnetizacije $M(T)$ za tri različite vrijednosti vanjskog primijenjenog polja i izotermne ovisnosti magnetizacije o polju $M(H)$ pri temperaturama od 2 K i 20 K. Temperaturne ovisnosti magnetizacije za $(F_3EA)_2CuBr_4$ pokazale su postojanje feromagnetskog faznog prijelaza na Curieovoj temperaturi $T_C = 12.8$ K, dok su temperaturne ovisnosti magnetizacije za spoj $(F_3EA)_2CuCl_4$ pokazale postojanje karakterističnog antiferomagnetskog faznog prijelaza pri $T_N = 8.9$ K koji je posljedica antiferomagnetskih interakcija između susjednih feromagnetsko uređenih slojeva. Izotermna mjerenja ovisnosti magnetizacije prikazana su magnetskim histerezama koje su pokazale feromagnetsko ponašanje na temperaturama manjim od temperatura faznog prijelaza. Time su okarakterizirana osnovna magnetska svojstva ovih novih spojeva.

Ključne riječi: Metalo-organski spoj, slojeviti perovskiti, magnetizacija, feromagnet, antiferomagnet, susceptibilnost, magnetske histereze, SQUID magnetometar.

Investigation of magnetic behaviour of the copper(II) metal-organic layered perovskites using SQUID magnetometer

Abstract

In the last decade, due to their physical properties, metal-organic layered perovskites became a subject of many scientific investigations. Metal-organic compounds such as triflourethylammonium tetrabromocuprate $(F_3EA)_2CuBr_4$ and triflourethylammonium tetrachlorocuprate $(F_3EA)_2CuCl_4$ belong to a family of layered perovskite materials that could be potentially multiferroic. They are composed of ferromagnetic octahedric layers, interbedded with double layer of organic cations. In this research, we studied magnetic behaviour of both aforementioned compounds using the SQUID magnetometer. This device is used for observing magnetic properties in small experimental samples through a wide range of temperatures and magnetic fields. We measured temperature dependence of magnetisation $M(T)$ in three different applied external magnetic fields and isothermal field dependence of magnetisation at temperatures 2 K and 20 K. Temperature dependence of magnetisation for $(F_3EA)_2CuBr_4$ showed existence of ferromagnetic phase transition at Curie temperature of $T_C = 12.8$ K, while temperature dependence of magnetisation for compound $(F_3EA)_2CuCl_4$ showed existence of characteristic antiferromagnetic phase transition at $T_N = 8.9$ K which is a consequence of antiferromagnetic interactions between neighbouring ferromagnetic layers. Measurements of isothermal field dependence of magnetisation are shown through magnetic hysteresis which exhibit ferromagnetic behaviour at temperatures below the phase transition temperature. By doing so, the basic magnetic properties of these novel compounds are characterized.

Keywords: Metal-organic compound, layered perovskites, magnetisation, ferromagnet, antiferromagnet, susceptibility, magnetic hysteresis, SQUID magnetometer.

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Osnovni pojmovi iz magnetizma	3
2.1	Magnetsko polje	3
2.2	Materija u magnetskom polju	7
2.2.1	Dijamagnetizam	13
2.2.2	Paramagnetizam	16
2.3	Magnetski uređena stanja	21
2.3.1	Feromagnetizam	22
2.3.2	Antiferomagnetizam	28
2.3.3	Ferimagnetizam	29
2.4	Multiferoici	31
3	Istraživani spojevi i SQUID magnetometar	34
3.1	Kristalna struktura uzoraka	34
3.2	Priprema uzoraka za mjerenje	35
3.3	Princip rada i osnovne karakteristike magnetometra	35
3.4	Postupak mjerenja	38
3.5	Različite primjene magnetometra	40
4	Rezultati magnetskih mjerenja i rasprava	41
4.1	ZFC i FC krivulje	41
4.2	Magnetske histereze	47
5	Zaključak	49
6	Metodički dio	50
6.1	Uvod	50
6.2	Nastavna priprema iz fizike	51
	Literatura	60

1 Uvod

Magnetske pojave bile su poznate još u starom vijeku, kada su ih stari Grci uočili na komadima rude koji su privlačili željezo. Magneti su dobili ime prema nalazištu magnetita u blizini grada Magnesia. Prvi opis magnetskih pojava 1600. godine dao je engleski fizičar Gilbert koji je postavio temelje današnjih saznanja o magnetizmu i temelje geomagnetizma. Sve do 19. stoljeća nije se uočavala veza između elektriciteta i magnetizma, kada ju je 1819. godine eksperimentalno potvrdio danski fizičar Öersted, što spada u jedno od najvećih otkrića u povijesti znanosti. Do danas su na području elektromagnetizma zabilježena brojna istraživanja koja nam omogućuju iskorištavanje i proučavanje magnetskih svojstava u razne svrhe. Magneti danas imaju vrlo široku primjenu u medicini, prometu i općenito modernoj tehnologiji i njenom razvoju. Zahvaljujući magnetima i istraživanju magnetizma, magneti se danas nalaze svuda oko nas počevši od mobitela, TV uređaja, računala, kompasa, kreditnih kartica i sličnih uređaja kojima smo svakodnevno okruženi. U ovom radu, od posebnog nam je značaja istraživanje magnetizma u materijalima. Materijali imaju različitu sposobnost reagiranja na primijenjeno magnetsko polje pa njihov odgovor na vanjsko magnetsko polje dovodi do podjele na slabe magnete bez magnetskog uređenja (diamagneti, paramagneti) i jake magnete (feromagneti, antiferomagneti, ferimagneti) koji su magnetski uređeni.

U ovom radu istraživano je magnetsko ponašanje metalo-organskih slojevitih perovskita bakra (II). Perovskiti su grupa kristala koji pokazuju obećavajuća svojstva korisna u nanotehnologiji, posebice u solarnim ćelijama. Metalo-organski perovskiti su materijali koji imaju kristalnu strukturu anorganskih jedinaka isprepletenih s organskim molekulama između njih. Ovisno o tome koje su molekule ili atomi u strukturi, perovskiti mogu imati niz zanimljivih svojstava poput supravodljivosti, visoke magnetootpornosti i spintroničkog učinka.

U drugom poglavlju dan je pregled osnovnih pojmova iz magnetizma. Opisan je magnetizam u materijalima koji nastaje kao posljedica mikroskopskih magnetskih momenata. Također, razrađena je podjela materijala s obzirom na njihovo magnetsko ponašanje, odnosno osjetljivost na primijenjeno magnetsko polje. Posebno su objašnjena pojedina magnetski uređena stanja i ovisnosti magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju i temperaturi koja se koriste i kasnije tijekom analize poda-

taka dobivenih ovim istraživanjem. Na kraju drugog poglavlja, opisani su multiferoici kao materijali koji istovremeno kombiniraju magnetsko uređenje s drugim vrstama feroičnog uređenja, a od posebnog značaja su magneto-električni multiferoici.

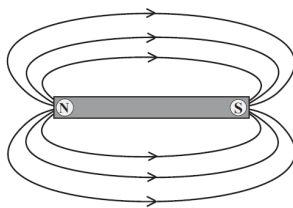
Treće poglavlje diplomskog rada sadrži opis kristalne strukture uzoraka na kojima su provedena potrebna mjerenja. Mjerenja su provedena na uzorcima koji su sintetizirani na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Ukratko je opisana priprema uzoraka za mjerenja koja su izvršena SQUID magnetometrom na Fizičkom odsjeku PMF-a. SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) magnetometar modela MPMS (Magnetic Property Measurement System) je mjerni instrument koji se danas koristi kao najpreciznija metoda u mjerenju magnetskih polja i magnetizacije, a temeljen je na Josepshonovom efektu.

U četvrtom poglavlju prikazani su rezultati mjerenja i analiza dobivenih rezultata te stavljena u širi kontekst sa zaključkom na kraju.

2 Osnovni pojmovi iz magnetizma

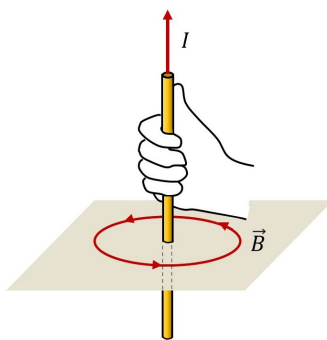
2.1 Magnetsko polje

Danas je općenito prihvaćena teorija da magnetske pojave nastaju kao posljedice sila koje uzrokuju nosioci naboja u gibanju. Nosioci naboja koji miruju oko sebe stvaraju samo električno polje. Međutim, naboji u gibanju stvaraju i dodatno polje koje nazivamo magnetsko polje. Magnetsko polje grafički se prikazuje linijama magnetskog polja koje se nazivaju magnetske silnice i grafički se prikazuju kao na slici 2.1. Silnice magnetskog polja zamišljene su zatvorene krivulje koje u svakoj točki prikazuju smjer i jakost magnetskog polja. Područje gdje su silnice bliže jedna drugoj označava područje jačeg magnetskog polja i obrnuto. Smjer magnetnog polja u svakoj točki je različit. [3]



Slika 2.1: Grafički prikaz magnetskog polja [1]

Detektiranje magnetskog polja može se jednostavno izvesti koristeći kompas. Usmjerenje igle pokazat će magnetsko polje, usmjereno kružno oko žice kojom teče električna struja što je prikazano slikom 2.2. [2]



Slika 2.2: Magnetsko polje ravnog vodiča [9]

Rezultanta elektromagnetska sila koja govori o dinamici gibanja nabijene čestice Q , brzinom \mathbf{v} , u električnom polju \mathbf{E} i magnetskom polju \mathbf{B} naziva se Lorentzova sila \mathbf{F}_L (2.1).

$$\mathbf{F}_L = Q[\mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})] \quad (2.1)$$

Iz zakona Lorentzove sile slijedi da je magnetska sila F_{mag} , kojom magnetsko polje indukcije \mathbf{B} djeluje na točkasti naboj Q koji se giba brzinom \mathbf{v} u prostoru u kojem nema električnog polja, dana izrazom 2.2.

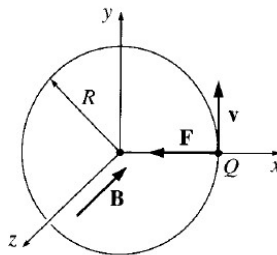
$$\mathbf{F}_{mag} = Q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.2)$$

Želimo li odrediti smjer sile, pritom koristimo pravilo desne ruke. Prste desne ruke usmjerimo u smjeru vektora brzine \mathbf{v} i zakrenemo ih prema vektoru magnetskog polja \mathbf{B} , tada će ispruženi palac desne ruke pokazivati u smjeru vektora sile \mathbf{F} .

Gibanje nabijene čestice u magnetskom polju je kružne putanje pri čemu magnetska komponenta Lorentzove sile ima ulogu centripetalne sile što je prikazano slikom 2.3. Iz toga slijedi ciklotronska jednadžba 2.3 koja opisuje gibanje čestice u prvom modernom čestičnom akceleratoru, ciklotronu:

$$QvB = \frac{mv^2}{r} \quad (2.3)$$

Sila kojom magnetsko polje djeluje na električni naboj uvijek će biti okomita na brzinu i magnetsko polje, stoga magnetske sile ne mogu obaviti rad na električnom naboju. Magnetsko polje može promijeniti smjer brzine, ali ne može promijeniti iznos brzine.



Slika 2.3: Kružno gibanje nabijene čestice u magnetskom polju [2]

Struja, odnosno naboj koji prolazi kroz određenu točku prostora u nekom vremenu, također ima i smjer gibanja unutar vodiča. Linijski raspodijeljen naboj λ koji se giba duž vodiča brzinom \mathbf{v} stvara struju \mathbf{I} danu jednačbom 2.4. [2]

$$\mathbf{I} = \lambda \cdot \mathbf{v} \quad (2.4)$$

Sila na vodič u magnetskom polju kojim prolazi struja dana je izrazom (2.5). Ova jednačba daje važan rezultat, da magnetska sila na žicu, zbog kretanja naboja u njoj, ovisi samo o ukupnoj struji, a ne o količini naboja koju nosi svaka čestica.

$$\mathbf{F} = \int (\mathbf{I} \times \mathbf{B}) dl \quad (2.5)$$

U magnetostatici, stalne struje u vodiču ne uzrokuju promjenu gustoće naboja u vremenu. Iz toga slijedi uvjet magnetostatike (2.6) što znači da nigdje u prostoru nemamo niti izvora niti ponora struje, nego su sve strujne petlje zatvorene. [5]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (2.6)$$

Magnetsko polje stalne struje za zatvorenu strujnu petlju dano je Biot-Savartovim zakonom (2.7) za zatvorenu strujnu petlju. Magnetsko polje iskazuje se mjernom jedinicom Tesla [T].

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint \frac{\mathbf{I} \times \hat{\eta}}{\eta^2} dl' \quad (2.7)$$

Kao polazišna točka magnetostatike, Biot-Savartov zakon ima ulogu analognu Coulombovom zakonu u elektrostatici. Oba zakona imaju ovisnost $1/\eta^2$.

Integral po zatvorenoj strujnoj petlji slijedi iz uvjeta magnetostatike, dl' označava element duljine duž petlje, a $\hat{\eta}$ je jedinični vektor koji pokazuje od izvora svojstva u smjeru točke gdje promatramo svojstvo. Konstanta μ_0 zove se permeabilnost vakuma i iznosi $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$. Crtkane koordinate pokazuju u točku prostora gdje izvrjednjujemo podintegralnu funkciju. Za ukupnu količinu naboja kroz određeni volumen, odnosno danu gustoću struje $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ Biot-Savartov zakon dan je izrazom (2.8), gdje je $d\tau$ infinitezimalni komadić volumena po kojem se integrira. [2]

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}') \times \hat{\eta}}{\eta^2} d\tau' \quad (2.8)$$

Diferencijalne jednađbe magnetostatike glase:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (2.10)$$

Primjenom operatora divergencije na izraz za magnetsko polje dobije se diferencijalna jednađba (2.9) koja je matematička formulacija činjenice da ne postoje magnetski monopoli, odnosno da nigdje u prostoru nemamo točku koja je izvor ili ponor magnetskog polja. To znači da silnice magnetskog polja moraju biti zatvorene krivulje. Druga diferencijalna jednađba koja povezuje magnetsko polje \mathbf{B} i gustoću struje \mathbf{J} naziva se Amperov zakon (2.10), gdje je μ_0 magnetska permitivnost u vakuumu. Integralni oblik Amperovog zakona (2.11) dobije se primjenom Stokesovog teorema i glasi:

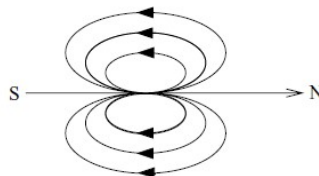
$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 I_{enc} \quad (2.11)$$

Tada I_{enc} označava ukupnu struju obuhvaćenu zatvorenom strujnom petljom. Amperov zakon govori nam da je gustoća struje izvor magnetskog polja.

Magnetski dipolni moment (2.12) je vektorska fizikalna veličina definirana kao magnetski moment $\boldsymbol{\mu}$ strujne petlje u granicama male površine \mathbf{A} i konačnog momenta. [2]

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{I} \int d\mathbf{A} = I \mathbf{A} \quad (2.12)$$

Magnetske silnice polja oko dipola prikazane su na slici (2.4).



Slika 2.4: Silnice polja oko magnetskog dipola [1]

Potencijalna energija magnetskog dipola u magnetskom polju dana je relacijom (2.13).

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad (2.13)$$

Energija magnetskog momenta ovdje je izražena u CGS jedinicama, dok je energija u SI sustavu jedinica definirana izrazom (2.14).

$$E = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad (2.14)$$

CGS (centimetar-gram-sekunda sustav jedinica) mjerna jedinica za magnetski moment je emu, dok je u SI sustavu jedinica za magnetski moment Am^2 . Veza je $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$. [1]

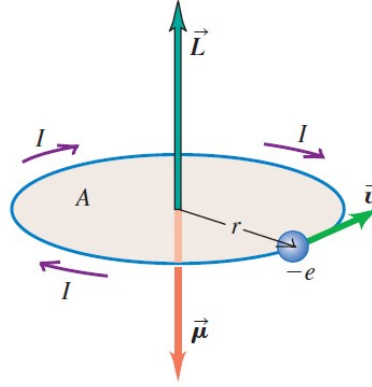
2.2 Materija u magnetskom polju

Magnetsko polje unutar materijala prilično se razlikuje od magnetskog polja izvan materijala. Stavimo li neki materijal u magnetsko polje, on će biti magnetiziran. Magnetizam u materijalima posljedica je mikroskopskih magnetskih momenata $\boldsymbol{\mu}$. Materijali mogu imati različitu sposobnost reagiranja na vanjsko magnetsko polje. Odgovor magneta može biti različit po iznosu i smjeru.

Magnetizam je usko povezan s kutnom količinom gibanja čestica, stoga je kvantna teorija magnetizma usko povezana s kvantiziranjem kutne količine gibanja. Protoni, neutroni i elektroni imaju spin, odnosno svojstvenu kutnu količinu gibanja $\frac{1}{2}\hbar$, gdje je $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, a $h = 6.62606896 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ Planckova konstanta.

Elektroni su elementarne čestice negativnog naboja $-e$ i mase m_e . Kruženje elektrona oko jezgre u atomu stvara električnu struju, a ta struja uzrokuje nastanak magnetskog polja. Prema tome, elektrone možemo opisati kao permanentne magnetske dipole, dok svaki atom možemo opisati magnetskim dipolnim momentima koji nastaju zbog orbitalnog gibanja elektrona oko jezgre u atomu, spina elektrona i spina jezgre.

Jednostavni model elektrona u atomu prikazan je slikom (2.5).



Slika 2.5: Elektron koji se giba brzinom v po kružnoj orbiti radijusa r [3]

Zamislamo li elektron naboja $-e$ koji kruži oko jezgre po orbiti radijusa r i brzinom v , tada je gibanje elektrona ekvivalentno gibanju naboja u strujnoj petlji površine A . Struja I koja se stvara kruženjem elektrona oko jezgre dana je izrazom (2.15), gdje je $T = 2\pi r/v$ period rotacije, v brzina elektrona, a r radijus kružne orbite elektrona. [3]

$$I = \frac{-e}{T} \quad (2.15)$$

Uvrštavanjem poznatih veličina za struju i period rotacije u klasičnu definiciju magnetskog dipolnog momenta elektrona (2.12) dobije se:

$$\mu_L = IA = I \cdot r^2\pi = \frac{-ev}{2\pi r} r^2\pi \quad (2.16)$$

Sređivanjem izraza (2.16) dobije se sljedeći zapis u kojem prepoznamo orbitalnu kutnu količinu gibanja \mathbf{L} definiran kao vektorski umnožak $\mathbf{L} = m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}$.

$$\mu_L = \frac{-evm_e}{2m_e} r \quad (2.17)$$

Vektorski zapis izraza (2.17) glasi:

$$\boldsymbol{\mu}_L = \frac{-e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (2.18)$$

Proporcionalan odnos magnetskog momenta i orbitalne kutne količine gibanja dan je izrazom (2.19), gdje je γ giromagnetski omjer.

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L} \quad (2.19)$$

Za orbitalno gibanje elektrona $\gamma = -e/2m_e$, a negativan predznak u omjeru objašnjava suprotnu orijentaciju vektora orbitalnog magnetskog momenta μ_L i orbitalne kutne količine gibanja L koja je posljedica negativnog naboja elektrona.

Prema Bohrovom postulatu, orbitalna kutna količina gibanja je kvantizirana u jedinicama reducirane Planckove konstante $\hbar = h/2\pi$.

$$L = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (2.20)$$

Jedinica prikladna za opisivanje atomskih magnetskih momenata naziva se Bohrov magneton μ_B čija vrijednost iznosi $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$.

$$\mu_L = \frac{-e}{2m_e} \hbar = -\mu_B \quad (2.21)$$

Osim orbitalnog magnetskog momenta, magnetskom momentu doprinosi i spin elektrona s koji elektron posjeduje. Spin je intrinzično svojstvo svih elementarnih čestica i ne može se shvatiti s klasičnog gledišta. Elektron bi se eventualno mogao zamisliti kao negativno nabijena kugla koja se okreće oko svoje osi i tako stvara magnetski moment, no to ne bi bila baš točna slika.

Pridruženi spinski magnetski moment elektrona definiran je relacijom (2.22). Spin elektrona opisan je spinskim kvantnim brojem s koji za elektrone ima vrijednost $1/2$.

$$\mu_S = \frac{-e}{m_e} \mathbf{S} \quad (2.22)$$

Iz relacija (2.18) i (2.22) možemo vidjeti da i orbitalni magnetski dipolni moment i spinski magnetski dipolni moment imaju jednaku strukturu svojih relacija, odnosno da je magnetski dipolni moment μ_L proporcionalan s L kao što je spinski magnetski dipolni moment proporcionalan s S . Razlika je u tome što je spinski magnetski dipolni moment dvostruko učinkovitiji zbog spinskog kvantnog broja.

Izraz (2.19) se alternativno može iskazati kroz Landeov g -faktor, veličinu koja povezuje spinsku kutnu količinu gibanja S i magnetski moment μ . [1]

$$\mu = g\mu_B \mathbf{S} \quad (2.23)$$

Za intrinzični elektronski spin $g \approx 2$. Spinski moment elektrona iznositi će $1.00116\mu_B$. [10]

Zbog puno veće mase nukleona nego što je masa elektrona, magnetski momenti nastali uslijed spina jezgre znatno su manji od magnetskih momenata uslijed elektronskog spina. Iz tog razloga, u praksi se često zanemaruje magnetski moment spina jezgre, a elektroni su glavni izvori magnetskih momenata u čvrstim tijelima.

U višeelektronskim atomima, doprinosi pojedinih elektrona se zbrajaju, pa vektorski zbroj orbitalnog angularnog momenta L i spinskog angularnog momenta S daje ukupni angularni moment atoma J (2.24).

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.24)$$

Magnetsko polje koje proizvode elektroni u atomu povezano je s ukupnom kutnom količinom gibanja J i opisuje se magnetskim dipolnim momentom atoma μ_J (2.25).

$$\mu_J = \mu_L + \mu_S \quad (2.25)$$

Magnetski dipolni moment atoma povezan je s ukupnim angularnim momentom preko giromagnetskog omjera na način:

$$\mu_J = \gamma \mathbf{J} \quad (2.26)$$

Magnetiziranost tvari opisuje fizikalna veličina magnetizacija M , koja predstavlja vektorski zbroj svih magnetskih dipola unutar danog volumena i obično je definirana jednadžbom (2.27).

$$\mathbf{M} = \frac{\sum \mathbf{m}_i}{V} \quad (2.27)$$

CGS mjerna jedinica za magnetizaciju je emu/cm^3 . Magnetizacija je svojstvo materijala i ovisi o zasebnim magnetskim momentima sastavnih iona, molekula ili atoma te o međudjelovanju tih dipolnih momenata.

Magnetsko polje u vakuumu opisano je vektorima ukupnog magnetskog polja \mathbf{B} i vanjskog primijenjenog polja \mathbf{H} koji su povezani jednostavnim izrazom (2.28), u kojemu koeficijent proporcionalnosti $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ označava magnetsku permeabilnost vakuuma.

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (2.28)$$

Permeabilnost μ je veličina koja nam govori koliko se neki materijal odziva na primijenjeno magnetsko polje i jednaka je umnošku $\mu = \mu_0 \mu_r$. Za linearne materijale permeabilnost je konstanta. Mjerna jedinica za permeabilnost u CGS sustavu je G/Oe ili H/m u SI sustavu.

Ukoliko se u obzir uzme i magnetizacija tvari, tada se izraz (2.28) komplicira zbog moguće razlike u orijentaciji polja \mathbf{B} i \mathbf{H} zbog prisustva magnetizacije.

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.29)$$

Vektor gustoće magnetiziranja \mathbf{M} je u slučaju linearnog odziva proporcionalan magnetskom polju te ovisi o vrsti materijala. (2.30). [5]

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (2.30)$$

Faktor proporcionalnosti χ_m je bezdimenzionalna konstantna veličina koja se naziva magnetska susceptibilnost sustava. Predznak i vrijednost χ_m određuju ponašanje materije.

Povezanost magnetskog polja \mathbf{B} , magnetizacije \mathbf{M} i vanjskog primijenjenog magnetskog polja \mathbf{H} prikazana je jednadžbom (2.31), gdje je μ_0 permeabilnost vakuuma.

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(1 + \chi_m)\mathbf{H} \quad (2.31)$$

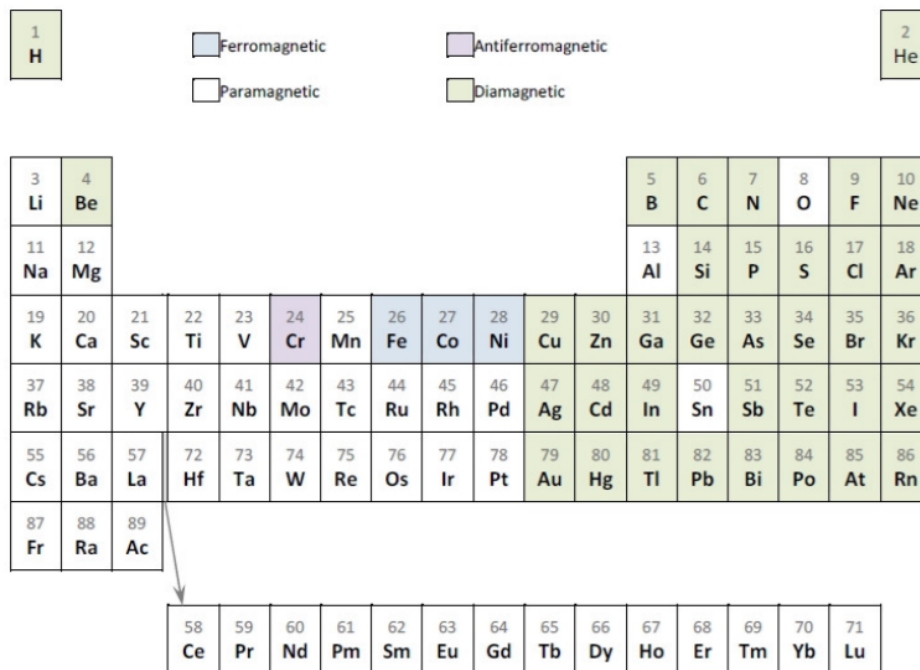
Relativna permeabilnost materijala definirana je kao $\mu_r = (1 + \chi_m)$, pa izraz (2.31) postaje: [2]

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (2.32)$$

Kada govorimo o magnetskim svojstvima materije, svi materijali mogu se klasificirati s obzirom na njihovo magnetsko ponašanje i njihovu magnetsku susceptibilnost.

Prema odgovoru na vanjsko magnetsko polje i s obzirom na orijentaciju magnetskih dipola razlikujemo slabe magnete bez magnetskog uređenja i jake magnete. Dva najčešća tipa magnetizma su dijamagnetizam i paramagnetizam (slabi magneti), koji objašnjavaju ponašanje gotovo cijelog periodnog sustava elemenata pri sobnoj temperaturi. Jaki magneti su feromagnetni, antiferomagnetni i ferimagnetni.

Kod slabih magneta razlikujemo dvije grupe doprinosa. Prva grupa doprinosa je atomski doprinos koji nastaje djelovanjem vanjskog magnetskog polja na unutrašnje elektrone u atomima. Drugu grupu doprinosa čine vodljivi elektroni u metalima. Na slici (2.7) su prikazane skupine kojima pripadaju pojedini elementi periodnog sustava elemenata.



Slika 2.6: Periodni sustav elemenata [11]

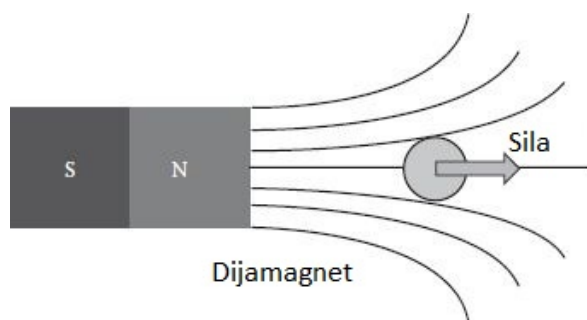
U svakodnevnom životu dijamagnetske ili paramagnetske materijale često nazivamo nemagnetičnim, zbog njihovog slabog odgovora na vanjsko magnetsko polje. Razlika između njih nalazi se u predznaku magnetske susceptibilnosti χ_m . [8]

2.2.1 Dijamagnetizam

Dijamagnetizam je osnovno svojstvo svakog atoma i molekule. Javlja se u svim atomima, a samo su oni koji nemaju drugo magnetsko ponašanje klasificirani kao dijamagnetski. U ostalim materijalima dijamagnetizam je zasjenjen ostalim magnetskim svojstvima poput paramagnetizma ili feromagnetizma. Praktički svi organski spojevi i većina anorganskih spojeva primjeri su dijamagnetskih materijala. Najjači dijamagnetski materijali su pirolitički ugljik i bizmut.

U dijamagnetima vanjsko magnetsko polje mijenja brzinu gibanja elektrona oko jezgre i time inducira slabi magnetski moment proporcionalan primijenjenom vanjskom magnetskom polju, a u smjeru suprotnom od njega.

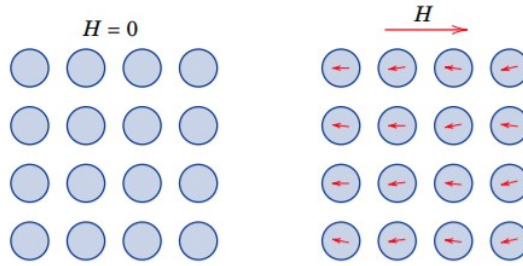
Smješten u nehomogeno magnetsko polje, objekt se ili uvlači ili odbija izvan područja jačeg magnetskog polja ovisno o magnetskoj susceptibilnosti.



Slika 2.7: Shematski prikaz ponašanja dijamagnetskog uzorka u vanjskom magnetskom polju [14]

Ako su smjer inducirane magnetizacije i smjer vanjskog magnetskog polja suprotni, polje će odbijati materijal prema području slabijeg polja, a to se ponašanje naziva dijamagnetsko. Sposobnost tvari da se suprotstavi vanjskom magnetskom polju matematički je izražena negativnim predznakom magnetske susceptibilnosti za dijamagnetske materijale čija je prosječna vrijednost reda veličine 10^{-5} .

Dijamagnetizam je kvantno mehanički efekt. Podrijetlo dijamagnetizma pronalazi se unutar atoma u slučaju kada su sve atomske orbitale potpuno popunjene. Tada se magnetsko djelovanje poništava i ukupni magnetski moment je nula. Orijentacija magnetskih momenata određena je Lenzovim pravilom. [14]



Slika 2.8: Orijentacija magnetskih dipolnih momenata kod dijamagneta [15]

Pretpostavimo li da se elektroni u atomu gibaju nezavisno, elektroni mase m_e i naboja $-e$ kruže oko jezgre. Prije nego li se primjeni vanjsko magnetsko polje, prema drugom Newtonovom zakonu, jednažba gibanja elektrona zapisana je izrazom (2.33), gdje je F_0 privlačna Coulombova sila između jezgre i elektrona, a ω_0 kutna brzina rotacije elektrona. [6]

$$F_0 = m\omega_0^2 r^2 \quad (2.33)$$

Kutna brzina rotacije elektrona dana je izrazom (2.34), gdje je v konstantna brzina elektrona, a r polumjer kružne elektronske orbite.

$$\omega_0 = \frac{v}{r} \quad (2.34)$$

Magnetski moment elektrona može se odrediti prema sljedećoj relaciji: [8]

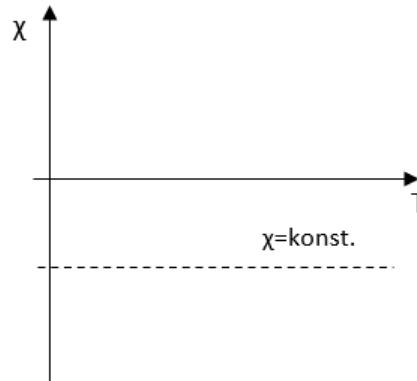
$$\mu_0 = IA = \frac{e}{2}\omega_0 r^2 \quad (2.35)$$

Kada se uključi magnetsko polje koje prema Larmorovom teoremu promjeni putanju elektrona, to uzrokuje smanjenje efektivnog magnetskog momenta. Izraz za dijamagnetsku atomsku susceptibilnost (2.36) dobije se zbrajanjem prosječnih vrijednosti induciranih magnetskih momenata za Z elektrona u atomu i uvrštavanjem koncentracije atoma N , gdje je $\overline{r^2}$ prosječna vrijednost kvadrata projekcije r okomito na smjer polja. [14]

$$\chi_d = \frac{M}{H} = -\frac{\mu_0 e^2}{6m_e} (NZ\overline{r^2}) \quad (2.36)$$

Dijamagnetska susceptibilnost bezdimenzionalna je veličina, reda veličine 10^{-5} po jedinici volumena i uvijek je negativna. Zbog ovisnosti magnetizacije M o $\overline{r^2}$, postoji

slaba ovisnost dijamagnetske susceptibilnosti o temperaturi. Osim te, ne postoji eksplicitna ovisnost o temperaturi (2.9). Relativna permeabilnost dijamagneta manja je od 1.



Slika 2.9: Ovisnost magnetske susceptibilnosti dijamagneta o temperaturi

Dijamagnetski materijali nemaju stalni magnetski moment i stoga nemaju široku primjenu kao drugi magnetski materijali. U ostale značajne dijamagnetske materijale, osim bizmuta i ugljika, ubrajaju se voda, drvo, dijamant, živa tkiva i mnogi metali poput žive, bakra i zlata. U sljedećoj tablici (2.1) prikazane su vrijednosti dijamagnetske susceptibilnosti za neke od navedenih dijamagneta.

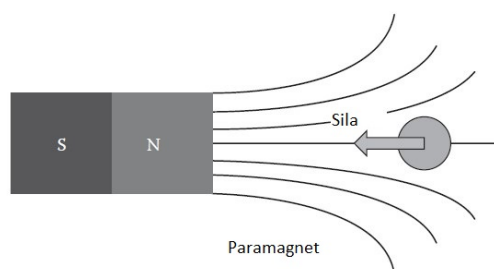
Materijal	$\chi_m / \times 10^{-5}$
Bizmut	-16.6
Živa	-2.9
Srebro	-2.6
Ugljik (dijamant)	-2.1
Olovo	-1.8
Natrijev klorid	-1.4
Bakar	-1.0
Voda	-0.91

Tablica 2.1: Dijamagnetski materijali i njihova magnetska susceptibilnost [3]

Jedan od najzanimljivijih primjera primjene magnetizma je magnetska levitacija. Živi organizmi su dijamagnetni pa također mogu pokazati magnetsku levitaciju, ali samo u jačim magnetskim poljima jer je njihova magnetska susceptibilnost puno manja od npr. bizmuta. [1]

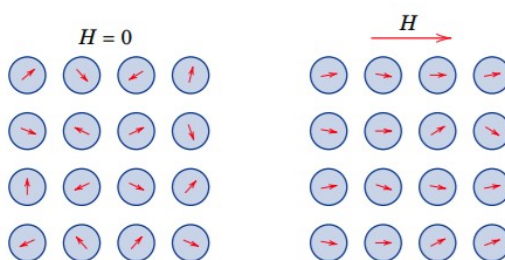
2.2.2 Paramagnetizam

Općenito gledajući, kod paramagnetskih materijala postoje stalni magnetski dipolni momenti atoma koji su uzrokovani spinom elektrona i bez prisustva magnetskog polja te su nasumično orijentirani tako da je ukupna magnetizacija materijala jednaka nuli. U prisustvu vanjskog magnetskog polja orijentacija magnetskih dipolnih momenata unutar paramagnetskih materijala lagano se pomiče prema smjeru polja što rezultira privlačnom silom u područje jačeg magnetskog polja kao što je prikazano na slici (2.10).



Slika 2.10: Shematski prikaz ponašanja paramagnetskog uzorka u vanjskom magnetskom polju [14]

U slučaju kada je energija najmanja, odnosno u osnovnom energijskom stanju svi magnetski dipoli postaviti će se paralelno s vektorom magnetskog polja što rezultira maksimalnom magnetizacijom te se sustav tada nalazi u idealno uređenom stanju. [8]



Slika 2.11: Orijeentacija magnetskih dipolnih momenata u paramagnetima [15]

U paramagnetskim materijalima interakcije među magnetskim momentima su slabe pa termalno gibanje čestica, koje uzrokuje nasumično poravnanje magnetskih momenata, mijenja idealno uređenje sustava. Povećanjem temperature, odklon magnetskih dipola postaje brojniji što dovodi do smanjenja magnetizacije. [14]

Postoje različite teorije paramagnetizma, a jedna od njih je Langevinov model, odnosno atomski paramagnetizam. Prema Paulijevom principu, većina elektrona u

atomu sparena je s elektronima suprotnog spina. Međutim, atomi čije ljuske nisu potpuno popunjene, imaju stalan magnetski moment μ koji proizlazi iz kombinacije orbitalne i spinske kutne količine gibanja svojih elektrona. Langevinova teorija objašnjava ovisnost magnetske susceptibilnosti paramagneta o temperaturi pod pretpostavkom da su magnetski momenti u paramagnetskim materijalima nasumično orijentirani zbog termalnog gibanja čestica. Potencijalna energija magnetskog dipola u magnetskom polju definirana je u relaciji (2.13).

$$E = -\mu\mathbf{H} \quad (2.37)$$

Svaki moment doprinosi količini magnetizacije paralelnoj u odnosu na primijenjeno polje pa je magnetizacija cijelog sustava:

$$\mathbf{M} = N\mu L(\alpha) \quad (2.38)$$

$L(\alpha)$ predstavlja Langevinovu funkciju, gdje je $\alpha = \mu H/k_B T$.

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad (2.39)$$

Langevinova funkcija može se razviti u Taylorov red:

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots \quad (2.40)$$

Izvedena magnetizacija bit će proporcionalna s primijenjenim magnetskim poljem i obrnuto proporcionalna s temperaturom.

$$\mathbf{M} = \frac{N\mu\alpha}{3} = \frac{N\mu^2\mathbf{H}}{3k_B T} \quad (2.41)$$

Uvrštavanjem u izraz za magnetsku susceptibilnost dobije se paramagnetska susceptibilnost. Obrnuta proporcionalnost atomske paramagnetske susceptibilnosti s temperaturom naziva se Curieov zakon koji pokazuje kako će se magnetska susceptibilnost smanjivati sa temperaturom. U izrazu (2.42) veličina C predstavlja Curieovu konstantu koja je jednaka $C = N\mu^2/3k_B$.

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = \frac{N\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.42)$$

Zbog prostorne kvantizacije, magnetski dipolni momenti mogu poprimiti samo diskretne orijentacije pa kvantiziranjem ukupne magnetizacije dobivamo:

$$\mathbf{M} = Ng\mathbf{J}\mu_B B_J(\alpha) \quad (2.43)$$

Zapisano u smislu višekratnika Bohrovog magnetona, koji je u biti kvant magnetskog momenta, magnetski moment definiran je kao:

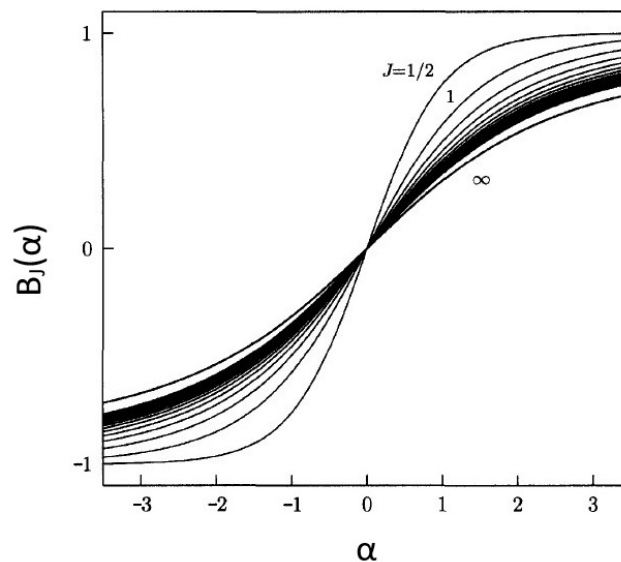
$$\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B\mathbf{J} \quad (2.44)$$

$B_J(\alpha)$ je Brillouinova funkcija koja je jednaka Langevinovoj funkciji $L(\alpha)$ u granicama $J \rightarrow \infty$. Taylorovim razvojem funkcije i zadržavanjem samo prvog člana razvoja dobije se kvantno-mehanički izraz za susceptibilnost koji glasi:

$$\chi = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.45)$$

Za $J = \frac{1}{2}$ Brillouinova funkcija svodi se na oblik tanh funkcije (2.12).

$$B_{\frac{1}{2}}(\alpha) = \tanh(\alpha) \quad (2.46)$$



Slika 2.12: Grafički prikaz Brillouinove funkcije za različite vrijednosti J [4]

Konstanta proporcionalnosti C je dana izrazom (2.47), gdje je $\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$.

$$C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (2.47)$$

Bezdimenzionalni g -faktor ovisi o tome kako se sparuju različiti spinovi i orbitalni kutni momenti svih elektrona u atomu, a njegova vrijednost može se izračunati pomoću Landéove jednadžbe (2.48).

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.48)$$

Iz relacije (2.42) može se uočiti da je paramagnetska susceptibilnost pozitivna i obrnuto proporcionalna s temperaturom. Njeni iznosi su reda veličine 10^{-5} do 10^{-3} .

Međutim, mnogi paramagnetski materijali ne poštuju upravo izvedeni Curieov zakon, nego slijede općenitiju temperaturnu ovisnost danu Curie-Weissovom zakonom (2.53). Curieov zakon izveden je pod pretpostavkom da ne postoji interakcija između lokaliziranih atomskih magnetskih momenata te da su oni orijentirani samo pod utjecajem primijenjenog magnetskog polja. Weiss je postulirao postojanje unutarnjih interakcija između lokaliziranih magnetskih momenata koje je nazvao "molekulske polje". Molekulske polje objasnio je kao interakciju između elektrona koja teži poravnanju dipolnih momenata tako da međusobno budu paralelni. Weiss je pretpostavio da je intenzitet molekuskog polja \mathbf{H}_W proporcionalan magnetizaciji, a γ označava konstantu molekuskog polja.

$$\mathbf{H}_W = \gamma\mathbf{M} \quad (2.49)$$

Prema tome, ukupno polje koje djeluje na materijal jednako je zbroju molekuskog polja i vanjskog magnetskog polja.

$$\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H}_W + \mathbf{H} \quad (2.50)$$

Ako se u izrazu za Curieov zakon uvede zamjena $\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H} + \gamma\mathbf{M}$ dobije se:

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = \frac{C}{T} \Rightarrow \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H} + \gamma\mathbf{M}} = \frac{C}{T} \quad (2.51)$$

Ili:

$$\mathbf{M} = \frac{C\mathbf{H}}{T - C\gamma} \quad (2.52)$$

Sređivanjem izraza dobije se Curie-Weissov zakon (2.53).

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.53)$$

Pozitivna vrijednost θ pokazuje da molekulske polje djeluje u istom smjeru kao i primijenjeno vanjsko magnetsko polje te nastoji postaviti magnetske dipolne momente u međusobno paralelan položaj te paralelno u odnosu na primijenjeno polje, što je slučaj za feromagnetske materijale. Ispod Curieove temperature T_C , paramagneti koji slijede Curie-Weissov zakon pokazuju feromagnetsko ponašanje, dok iznad T_C svi feromagnetski materijali postaju paramagnetski. Za $\theta = C\gamma$ susceptibilnost ima singularnost. [1]

Paramagnetski učinak jače je izražen nego dijamagnetski, ali također slabo izražen pa je relativna magnetska permeabilnost malo veća od 1. Ovo svojstvo imaju elementi poput aluminija, magnezija, volframa, ali i plinovi poput zraka, kisika itd. U sljedećoj tablici (2.2) prikazane su vrijednosti paramagnetske susceptibilnosti za neke od navedenih paramagneta pri sobnoj temperaturi.

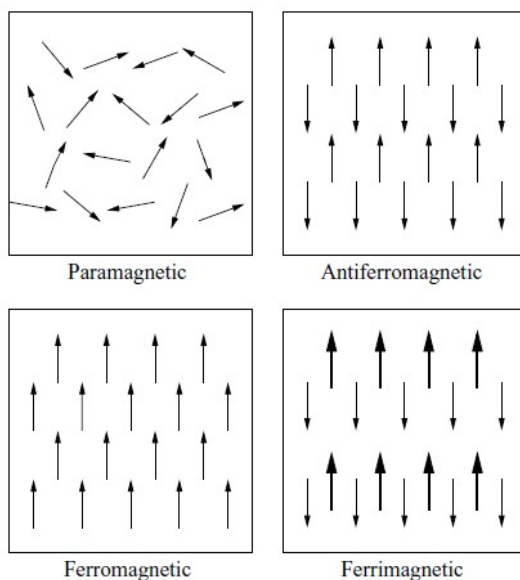
Materijal	χ_m
Natrij	8.48×10^{-6}
Aluminij	2.07×10^{-5}
Molibden	1.19×10^{-4}
Krom	3.13×10^{-4}
Titanij	1.81×10^{-4}
Manganov sulfat	3.70×10^{-3}

Tablica 2.2: Paramagnetski materijali i njihova magnetska susceptibilnost [15]

Paramagnetski materijali nemaju široku primjenu, ali jedna od zanimljivijih primjena je korištenje u svrhu postizanja izrazito niskih temperatura postupkom adijabatske demagnetizacije. Paramagneti također imaju ulogu u proučavanju elektroničkih svojstava materijala. [1] Osim Langevinovog modela, za objašnjenje paramagnetizma postoji i Paulijev model koji se primjenjuje kod materijala sa slobodnim elektronima, odnosno metala. Dakle, paramagnetizmu pridonose i vodljivi elektroni, ali samo oni koji se nalaze u $k_B T$ okolini Fermijevo nivoa.

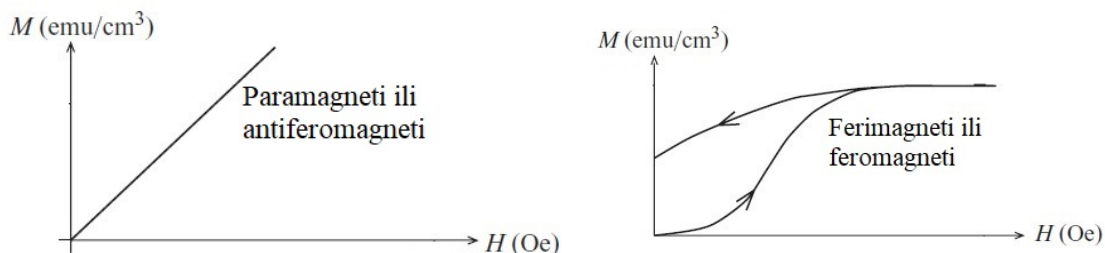
2.3 Magnetski uređena stanja

Prema magnetskom ponašanju, materijali se mogu podijeliti na one koji imaju magnetsko uređenje u odsutnosti magnetskog polja i materijale koji to nemaju. Feromagnetni, antiferomagnetni i ferimagnetni pripadaju skupini materijala u kojima postoji spontana magnetizacija i u odsutnosti magnetskog polja.



Slika 2.13: Orijentacija magnetskih dipolnih momenata u magnetiziranim materijalima [15]

Ovisnosti magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju za navedena magnetska uređenja prikazane su na sljedećim slikama.



Slika 2.14: Magnetske krivulje za različita magnetski uređena stanja [1]

U sljedećim potpoglavljima detaljnije je opisano svako od do sada navedenih magnetski uređenih stanja.

2.3.1 Feromagnetizam

Isto kao i paramagnetizam, feromagnetizam nastaje kao posljedica magnetskih dipolnih momenata. Međutim, razlika između paramagnetizma i feromagnetizma je u tome što kod feromagneta postoji uređena orijentacija elementarnih dipola i kada nema djelovanja vanjskog magnetskog polja zahvaljujući visokom stupnju mikroskopskog uređenja sustava. Veza između paramagneta i feromagneta je ta što feromagneti pri visokim temperaturama prelaze u paramagnetsko stanje.

Prvu modernu teoriju feromagnetizma predložio je Pierre Weiss 1906. godine. Njegova je ideja bila da postoji unutarnje molekulsko polje koje je proporcionalno magnetizaciji feromagneta. Kao što je ranije spomenuto, u klasičnoj Weissovoj teoriji, elementarni magnetski momenti međusobno djeluju putem molekulskog polja i teže međusobno paralelnom poravnanju. Pri dovoljno niskoj temperaturi molekulsko polje nadvlada utjecaj toplinske energije i materijal postaje spontano uređen, odnosno dolazi do poravnanja magnetskih momenata u odsustvu vanjskog primijenjenog polja. Takvo uređeno stanje s paralelnim momentima čini feromagnet čija je karakteristična značajka spontana magnetizacija M_s .

Prema Curie-Weissovom zakonu, feromagnetski materijali iznad Curieove temperature T_C postaju paramagnetski, a njihova susceptibilnost slijedi Curie-Weissov zakon, s vrijednošću $\theta \approx T_C$. Dakle, prema Weissovoj teoriji molekulsko polje je dovoljno snažno da magnetizira tvar čak i u odsutnosti vanjskog primijenjenog polja. Prema tome, feromagnetski materijal može se smatrati paramagnetom s vrlo velikim unutarnjim molekularnim poljem, što znači da su teorije paramagnetizma korisne za objašnjavanje feromagnetskih svojstava.

Prema klasičnoj Langevinovoj teoriji paramagnetizma, magnetizacija je dana pomoću sljedeće jednadžbe, gdje je $\alpha = \mu H/k_B T$, a $L(\alpha)$ Langevinova funkcija. Ovisnost magnetizacije o α prikazana je na grafu (2.15) punom linijom. [1]

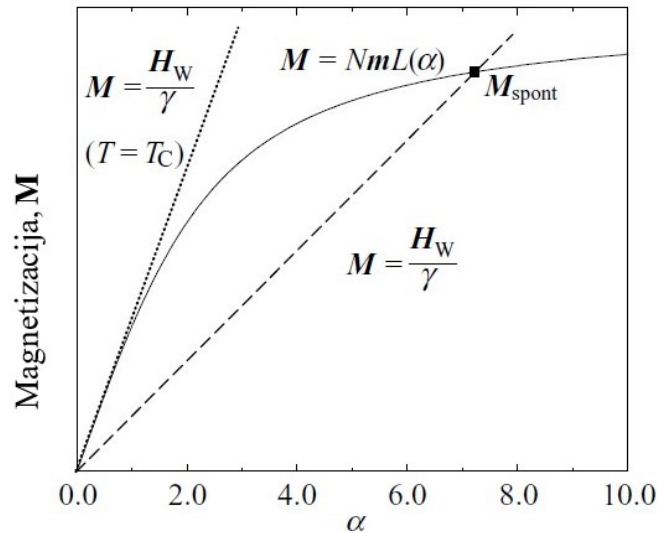
$$\mathbf{M} = N\mu L(\alpha) \quad (2.54)$$

No, Weissova teorija daje nam dodatni izraz za magnetizaciju:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{H}_W}{\gamma} \quad (2.55)$$

gdje je γ konstanta molekulskog polja.

Isprekidanom linijom na grafu (2.15) prikazana je linearna ovisnost magnetizacije o α . Grafička rješenja ovih funkcija prikazana su na istoj slici. Fizičko rješenje nalazi se u točkama gdje se ove krivulje sijeku, a to su ishodište (nestabilno i za male fluktuacije u magnetizaciji) i točka M_{spont} , odnosno točka u kojoj je materijal spontano magnetiziran.



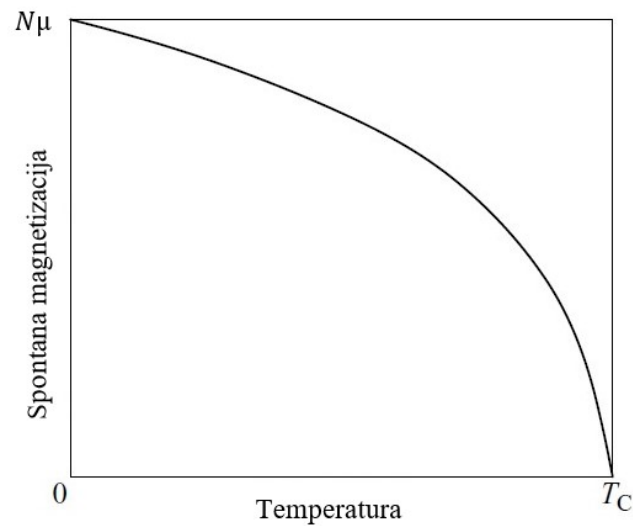
Slika 2.15: Spontana magnetizacija u feromagnetskim materijalima [1]

Pomoću ovih grafičkih rješenja također je moguće objasniti temperaturnu ovisnost spontane magnetizacije. Uz pretpostavku da je $\mathbf{H} = \mathbf{H}_W$ i koristeći se izrazom za α , magnetizacija se može izraziti kao linearna funkcija od α s nagibom pravca proporcionalnim s temperaturom T .

$$\mathbf{M} = \left(\frac{k_B T}{\mu \gamma} \right) \alpha \quad (2.56)$$

S porastom temperature, nagib isprekidane linije se povećava i tako siječe Langevinovu funkciju u točki s iznosom manje spontane magnetizacije, M_{spont} . U slučaju kada se gradijent isprekidane linije približi tangenti Langevinove funkcije, u granici $\alpha = 0$, spontana magnetizacija je također jednaka nuli. To je prikazano ravnom točkastom linijom na slici (2.15). Temperatura u toj točki jednaka je Curieovoj temperaturi $T = T_C$.

Pri temperaturi apsolutne nule spontana magnetizacija kod feromagneta je maksimalna i smanjuje se s povećanjem temperature, a potpuno iščezava pri Curieovoj temperaturi, kada termička energija nadvlada energiju vezanja dipola feromagnet prelazi u paramagnetsko stanje, što ukazuje na feromagnetski fazni prijelaz. (slika 2.16).



Slika 2.16: Ovisnost spontane magnetizacije o temperaturi u feromagnetskim materijalima [1]

Izjednačavanjem nagiba krivulje koja prikazuje magnetizaciju opisanu Langevinovom funkcijom i nagiba ravne linije koja predstavlja magnetizaciju kao posljedicu djelovanja molekulskog polja, može se odrediti Curie-ova temperatura. Iz toga slijedi da je Curieova temperatura:

$$T_C = \frac{\gamma N_A \mu_B^2}{3k_B} \quad (2.57)$$

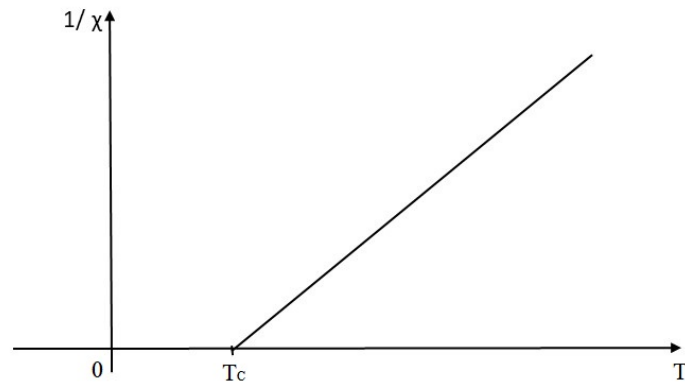
Može se zaključiti da velika konstanta molekulskog polja (2.58) γ dovodi do povećanja Curieove temperature, što znači da magnetski momenti koji imaju snažnu interakciju, zahtijevaju veću toplinsku energiju kako bi poremetili feromagnetsko uređenje i izazvali fazni prijelaz u paramagnetsko stanje. [1]

$$\gamma = \frac{3k_B T_C}{N_A \mu_B^2} \quad (2.58)$$

Magnetska susceptibilnost kod feromagneta ispod Curieove temperature određuje se prema Curie-Weissovom zakonu, s aproksimacijom $\theta \approx T_C$.

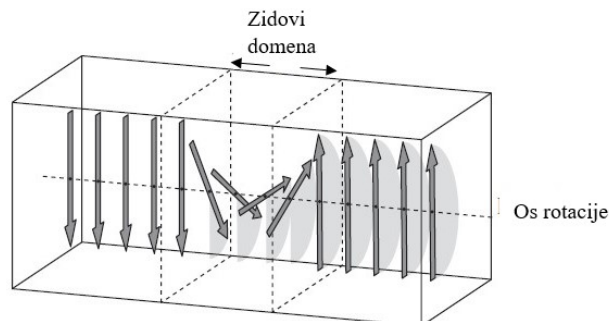
$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.59)$$

Temperaturna ovisnost inverzne magnetske susceptibilnosti prikazana je na slici (2.17).



Slika 2.17: Temperaturna ovisnost inverzne magnetske susceptibilnosti u feromagnetima [?]

Nadalje, unutar feromagnetskih materijala postoje mikroskopska područja veličine $(10^{-8} - 10^{-12}) \text{ m}^3$ koje se nazivaju domenama u kojima svi atomi imaju jednako usmjerene magnetske dipolne momente. Svaka od domena orijentacijski je uređena, ima ukupnu magnetizaciju te su domene međusobno odvojene "Blochovim zidovima" koji predstavljaju granice domena. Zidovi ili granice domena, debljine su oko $\approx 10 \mu\text{m}$, a preko te udaljenosti smjer magnetizacije se obično mijenja za 180° ili 90° . [1]

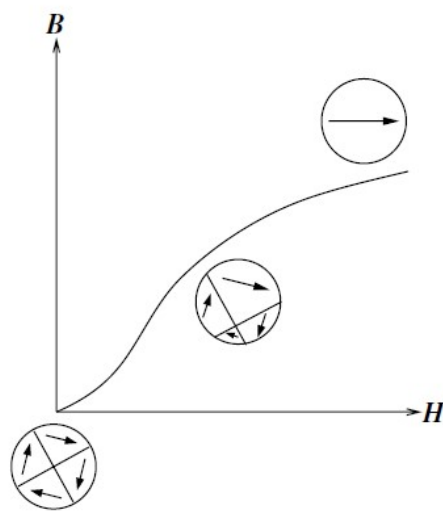


Slika 2.18: Promjena orijentacije magnetskih dipola za 180° [1]

Domene se formiraju kako bi se smanjila ukupna energija feromagnetskog materijala, koja će biti sve manja ako se sustav podijeli na više podsustava. Formiraju se na način da se suprotni polovi nalaze međusobno blizu čime se magnetizacija smanjuje na vrijednost blizu nule, a time se smanjuje i magnetostatička energija. [16]

Druga vrsta domenskih zidova, Néelovi zidovi, energetski su povoljni u tankim filmovima magnetskih materijala gdje se spinovi rotiraju oko osi okomite na površinu filma, a ne oko osi okomite na zid domene. [1]

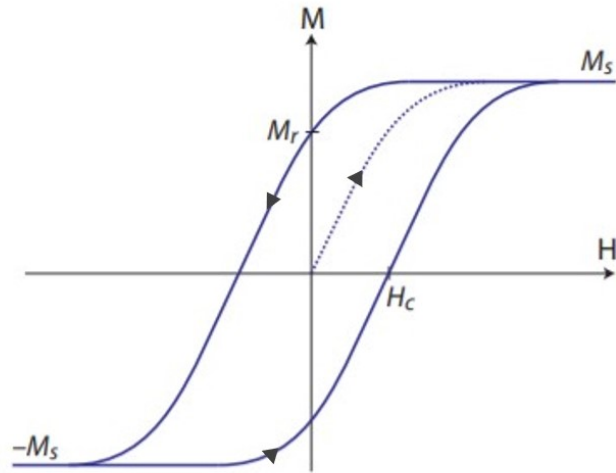
Na slici (2.19) shematski je prikazana krivulja magnetiziranja feromagnetskog materijala sa skicom strukture domene za svaku fazu magnetizacije.



Slika 2.19: Promjene u strukturi domene tijekom magnetizacije feromagnetskog materijala [1]

Pomoću krivulje histereze koja je shematski prikazana na slici (2.20) može se objasniti proces magnetiziranja makroskopskog uzorka feromagnetskog materijala.

Postavljanjem feromagnetskog materijala u magnetsko polje domene će se početi usmjeravati. Počinje se od potpuno nemagnetiziranog uzorka, domene su nasumično orijentirane tako da je magnetizacija u prosjeku jednaka nuli. Primjenom rastućeg magnetskog polja, materijal se lagano magnetizira počevši od nule do točke saturacije, odnosno zasićenja M_s koja je specifična po tome da daljnjim povećanjem vanjskog magnetskog polja, magnetizacija ne može postići vrijednost veću nego što ima u toj točki. Prestankom djelovanja magnetskog polja, materijal će ostati magnetiziran te se dobije permanentni magnet. Razina magnetizacije nakon isključivanja magnetskog polja poznata je kao remanentna magnetizacija M_r . Kako se polje povećava u suprotnom smjeru, magnetizacija (sada suprotno orijentirana od vanjskog magnet-



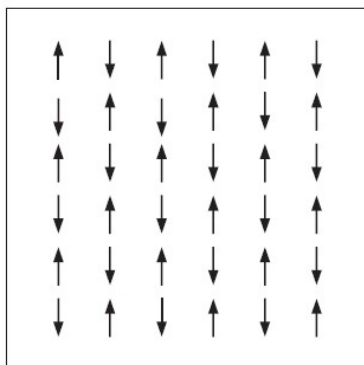
Slika 2.20: Krivulja histereze [17]

skog polja) nastavlja se smanjivati sve dok ne dosegne vrijednost nula. Vanjsko polje koje je potrebno za uklanjanje magnetizacije s prethodno magnetiziranog feromagneta naziva se koercitivno polje i na slici (2.20) označeno je kao H_c . U tom trenutku vrijednost ukupne magnetizacije tada je jednaka nuli. Daljnjim povećavanjem polja u istom smjeru uzorak se magnetizira do maksimalnog iznosa u točki $-M_s$, odnosno točke saturacije ovog puta u suprotnom smjeru. Slabljenjem magnetskog polja, magnetizacija opada do ponovnog prestanka djelovanja polja kada postiže vrijednost negativne remanentne magnetizacije $-M_r$. Primjenom koercitivnog polja može se ukloniti remanentna magnetizacija te se rastom magnitude polja magnetizacija paralelna s poljem povećava dok krivulja histereze ponovno ne dođe u točku zasićenja M_s . Površina obuhvaćena krivuljom histereze mjera je količine energije izgubljene pri jednom ciklusu magnetiziranja feromagnetskog uzorka.

Za različite feromagnete krivulja histereze imat će različit oblik i veličinu. Ako je vrijednost koercitivnog polja feromagnetskog materijala visoka, kaže se da je materijal tvrdi magnetski materijal. Za tvrde magnete će krivulja histereze biti široka. Tvrdi magnetski materijali posjeduju velike vrijednosti remanentne magnetizacije i korisni su za permanentne magnete, a njihova primjena nalazi se u električnim motorima i generatorima. Meki feromagneti imaju usku krivulju histereze i niske vrijednosti koercitivnog polja. Meki feromagneti koriste se u proizvodnji jezgri za transformatore, visokofrekventnim uređajima i sl. [8]

2.3.2 Antiferomagnetizam

Antiferomagnetsko uređenje slično je feromagnetskom uređenju, ali za razliku od feromagneta gdje se dipoli nastoje posložiti paralelno pri spontanoj magnetizaciji, kod antiferomagneta interakcija magnetskih momenata teži poravnanju susjednih momenata međusobno antiparalelno. Možemo zamisliti da antiferomagnetni sadrže dvije skupine dipola koje su orijentirane kao na slici (2.21).

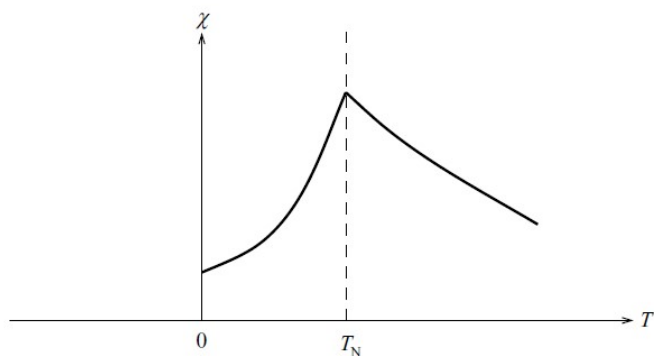


Slika 2.21: Orijentacija magnetskih iona u antiferomagnetskoj rešetci [1]

Kao i kod feromagneta, kod antiferomagneta postoji kritična temperatura uređenja koja se naziva Néelova temperatura T_N po francuskom fizičaru Louisu Néelu koji je otkrio antiferomagnetizam. Jedan skup magnetskih iona spontano je magnetiziran ispod Néelove temperature, dok je drugi skup spontano magnetiziran za istu količinu u suprotnom smjeru. Iznos magnetskih dipolnih momenata jednak je za obje skupine, stoga se suprotni magnetski momenti poništavaju i kao posljedica toga, antiferomagnetni nemaju spontanu magnetizaciju. Odgovor na primjenu vanjskog polja pri nekoj stalnoj temperaturi sličan je kao kod paramagnetskih materijala, magnetizacija je linearna u primijenjenom polju, a magnetska susceptibilnost pozitivna i reda veličine 10^{-2} . Povećanjem temperature magnetska susceptibilnost raste do svog maksimuma, točke Néelove temperature, a iznad i ispod Néelove temperature T_N magnetska susceptibilnost antiferomagneta χ opada kao što je prikazano na slici (2.22). [1]

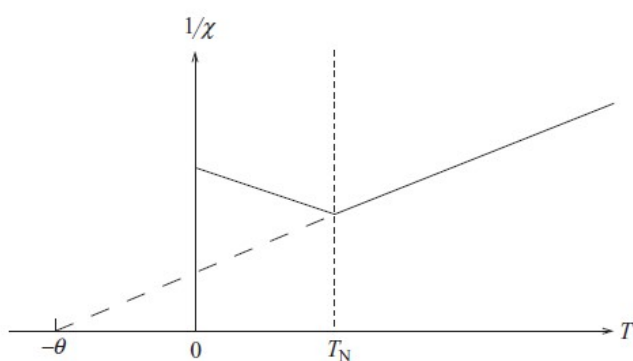
Kod antiferomagneta fazni prijelaz događa se na temperaturi T_N . Iznad Néelove temperature, linija magnetske susceptibilnosti kod antiferomagneta dana je jednadžbom (2.60).

$$\chi = \frac{C}{T - (-\theta)} \quad (2.60)$$



Slika 2.22: Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti u antiferomagnetima [1]

Susceptibilnost ima Curie-Weissovu ovisnost o temperaturi, ali s negativnom vrijednošću θ . Negativna vrijednost θ ukazuje na postojanje negativnog Weissovog molekuskog polja. Temperaturna ovisnost inverza magnetske susceptibilnosti prikazana je na slici (2.23). [1]

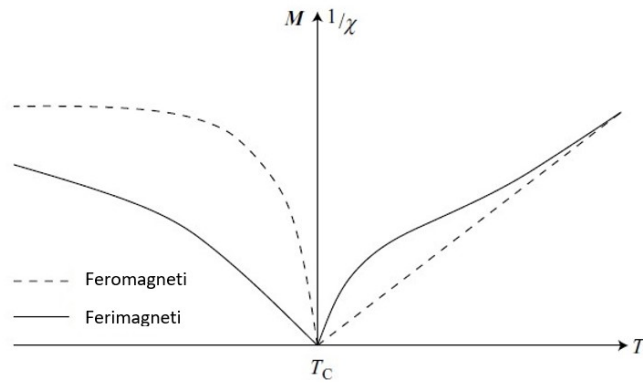


Slika 2.23: Temperaturna ovisnost inverzne magnetske susceptibilnosti u antiferomagnetima [1]

2.3.3 Ferimagnetizam

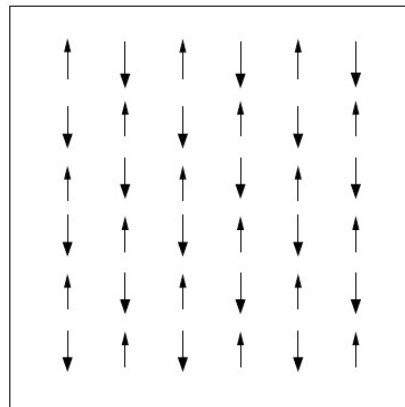
Ferimagnetsko uređenje slično je feromagnetskom po tome što ferimagneti također imaju spontanu magnetizaciju ispod neke kritične temperature T_C , čak i u odsutnosti primijenjenog magnetskog polja. Međutim, oblik ferimagnetske krivulje znatno se razlikuje od feromagnetske krivulje što je prikazano na slici (2.24).

Kod ferimagneta postoji sličnost i s antiferomagnetskim ponašanjem zbog antiparalelnog poravnanja lokaliziranih momenata. Do pojave ferimagnetizma dolazi kada su iznosi dipolnih momenata u dvije skupine antiparalelno postavljenih dipola različiti.



Slika 2.24: Usporedba magnetizacije i inverza magnetske susceptibilnosti u ferimagnetima i feromagnetima [1]

Dakle, ukupni ferimagnetski moment, koji proizlazi iz nepotpunog poništavanja spinskih momenata, pri temperaturi apsolutne nule različit je od nule. Poredak magnetskih momenata u feromagnetima shematski je prikazan na slici (2.25).

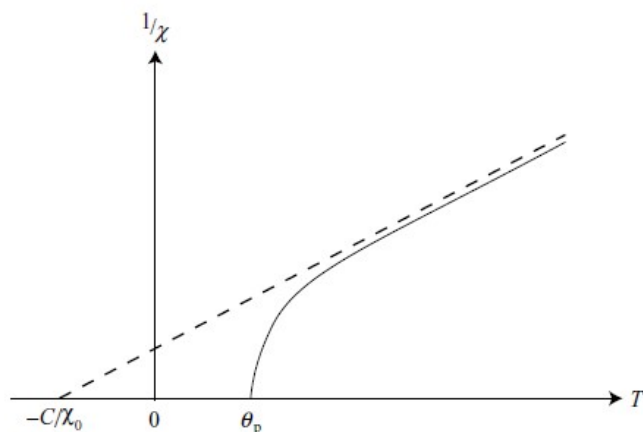


Slika 2.25: Orijentacija magnetskih iona u ferimagnetskoj rešetci [1]

Magnetska susceptibilnost za ferimagnetske materijale je pozitivna i reda veličine od 10^0 do 10^4 te ovisi o temperaturi.

Temperaturna ovisnost inverza magnetske susceptibilnosti ferimagneta prikazana je na slici (2.26). Iznad Curieove temperature, ferimagneti prelaze u paramagnetsko uređenje. Hiperbola na slici siječe temperaturnu os u točki θ_p , takozvanoj paramagnetskoj Curieovoj točki. [1]

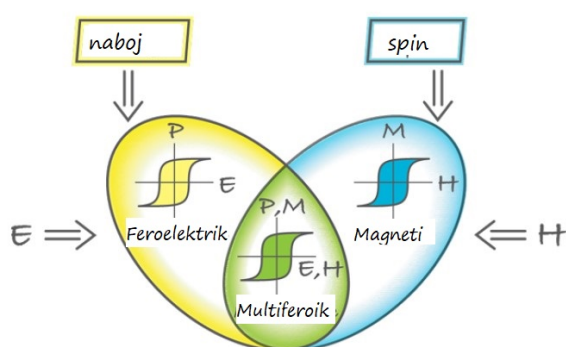
Ferimagnetski materijali koji imaju tehnološku primjenu nazivaju se feriti. To su ferimagnetski oksidi prijelaznih metala i električni izolatori. Materijali ovakvih svojstava najčešće nalaze primjenu u elektroničkoj industriji za izradu učinkovitih magnetskih jezgri zvanih feritne jezgre za visokofrekventne induktore, transformatore i antene.



Slika 2.26: Inverzna susceptibilnost kao funkcija temperature za ferimagnetske materijale [1]

2.4 Multiferoici

Materijali koji istovremeno kombiniraju magnetsko uređenje s drugim vrstama feroidnog uređenja - feroelektričnost, feroelastičnost i ferotoroidičnost nazivaju se multiferoici. Posebno su zanimljivi magnetoelektrični multiferoici gdje je prisutna veza između magnetskog i feroelektričnog uređenja. Tada dolazi do magnetskog odgovora na električno polje ili promjene polarizacije magnetskim poljem. [18] Ovo je sa stajališta fizike zanimljiva pojava, zbog toga što nije izravno uočljivo da magnetizacija, koja je prikazana aksijalnim vektorom, i polarizacija, koja je prikazana polarnim vektorom, mogu biti međusobno povezane konjugiranim poljem jednog i drugog.



Slika 2.27: Multiferoici kombiniraju svojstva feroelektrika i magneta [18]

Električna i magnetska uređenja u čvrstim tijelima se uglavnom promatraju odvojeno, zbog toga što su električni naboji elektrona i iona odgovorni za efekte naboja, dok spinovi elektrona upravljaju magnetskim svojstvima. Kao što je prikazano na slici (2.27), u idealnom slučaju, magnetizacija feromagneta u magnetskom polju prikazuje se krivuljom magnetizacije (plavo), dok se odgovor polarizacije feroelektrika

na električno polje prikazuje sličnom krivuljom histereze (žuto). Kada bi postojali multiferoični materijali, koji istovremeno imaju feroelektrična i feromagnetska svojstva (zeleno), tada bi postojao magnetski odziv polarizacije na električno polje i obrnuto. [18]

Feroelektričnost je svojstvo dielektričnih materijala koji pokazuju spontanu električnu polarizaciju P i u odsustvu električnog polja E . Spontana polarizacija ove skupine materijala nastaje kao posljedica interakcije između permanentnih električnih dipola pri čemu se oni međusobno poravnavaju u istom smjeru. Njihovo ponašanje u električnom polju prikazuje se P-E krivuljom histereze koja je dosta slična M-H krivulji histereze za feromagnete. Feroelektrična, kao i feromagnetska polarizacija, smanjuje se s porastom temperature s faznim prijelazom u nepolarizirano stanje (paraelektrično ili paramagnetno) koje se događa pri visokoj temperaturi. Ovi materijali nude mogućnosti u tehnološkim primjenama kao što su senzori i nanoelektronika, a također su važni u istraživanju interakcija između naboja elektrona, spina, orbitalnih stupnjeva slobode i kristalne rešetke. [19]

Magnetoelektrični multiferoici su u skorije vrijeme privukli pažnju znanstvenika kao materijali u kojima su magnetizacija i električna polarizacija povezani te je kao rezultat toga magnetizaciju M moguće mijenjati električnim poljem i obrnuto. Vežanje između magnetskog i električnog polja unutar materijala opisuje magnetoelektrični efekt. Linearni magnetoelektrični efekt definira se kao magnetski odgovor prvog reda sustava na primijenjeno električno polje ili ekvivalentno električna polarizacija P inducirana primijenjenim magnetskim poljem, gdje je α magnetoelektrični tenzor.

$$\mathbf{P}_i = \alpha_{ij} \mathbf{H}_j \quad (2.61)$$

$$\mathbf{M}_i = \alpha_{ji} \mathbf{E}_j \quad (2.62)$$

Općenito, električno polje pomiče položaje magnetskih kationa u odnosu na anione i modificira elektronske valne funkcije što rezultira promjenom u magnetskim interakcijama, prvenstveno posredovanih spin-orbitnim vezanjem. Postoje tri važna uvjeta relevantna za postojanje magnetoelektričnih materijala. Prvo, moraju biti ispunjeni posebni zahtjevi simetrije tako da bi α bio različit od nule. Drugo, kada je simetrija dopuštena, tada postoje dobro definirane granice za veličine njegovih komponenti.

I zadnji uvjet je da materijal mora biti električni izolator kako bi mogao podnijeti električnu polarizaciju. [1]

Dok su za magnetizam potrebne djelomično ispunjene d ljuske prijelaznog metala, praktički svi feroelektrični perovskiti sadrže ione prijelaznog metala s praznom d ljuškom. Ipak, postoje materijali koji pokazuju oba svojstva.

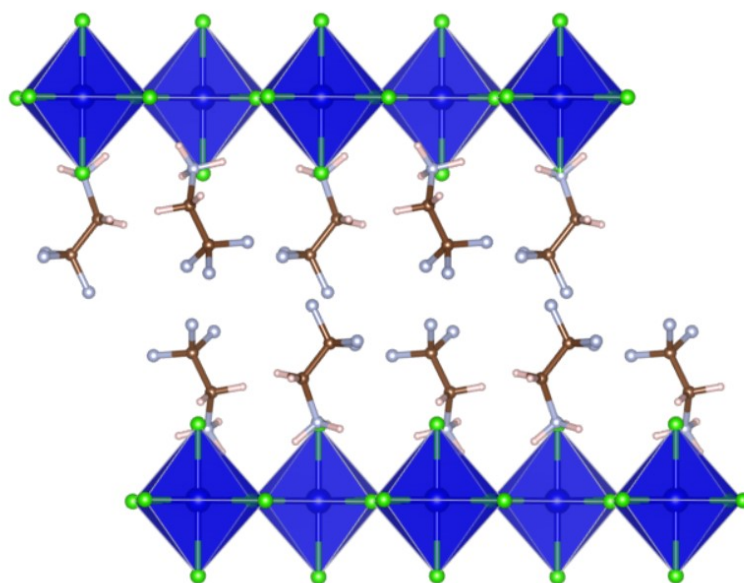
Općenito, postoje dvije vrste multiferoika. U prvu grupu, tip I multiferoika, spadaju materijali u kojima feroelektričnost i magnetizam imaju različite izvore i pojavljuju se neovisno jedno o drugom iako postoji određeno vezanje između njih. Spontana polarizacija P kod ovih materijala je obično velika, a feroelektričnost se kod materijala ove skupine tipično pojavljuje na višim temperaturama od magnetizma. Temperatura magnetskog i feroelektričnog prijelaza može biti visoko iznad sobne temperature. Vezanje magnetizma i feroelektriciteta kod ovih materijala je obično slabo. Primjeri ovakvih materijala su BiFeO_3 i YMnO_3 .

U drugu skupinu, tip II spadaju nedavno otkriveni materijali kod kojih magnetizam uzrokuje feroelektričnost što implicira vezanje ta dva svojstva materijala. U takvim materijalima feroelektričnost postoji samo u magnetski uređenom stanju i uzrokovana je posebnom vrstom magnetskog uređenja. Spontana polarizacija materijala ove skupine obično je puno manje veličine i javlja se samo u niskotemperaturnoj fazi. Primjer takvog materijala je TbMnO_3 . Spoznaja o velikom potencijalu za praktičnu primjenu multiferoika dovela je do brzog razvoja područja multiferoika. Primjene uključuju sposobnost električnog zapisivanja magnetskih memorija (i bez struje) i magnetoelektrične senzore. [18]

3 Istraživani spojevi i SQUID magnetometar

3.1 Kristalna struktura uzoraka

Triflouretilamonijev tetrabromokuprat $(F_3CCH_2NH_3)_2CuCl_4$ je metalo-organski spoj čija je struktura prikazana na sljedećoj slici (3.1). Slika kristalne strukture napravljena je u VESTA 3D vizualizacijskom programu za strukturne modele, volumetrijske podatke i morfologiju kristala. [42]



Slika 3.1: Kristalna struktura $(F_3C-CH_2-NH_3)_2CuCl_4$

Osim navedenog spoja, u ovom radu također je istraživana metalo-organska spoj $(F_3CCH_2NH_3)_2CuBr_4$. Kristalna struktura triflouretilamonijeva tetrabromokuprata analogna je prikaznoj strukturi (3.1), a ista se još utočnjava.

Kloridne soli 2,2,2-triflouretilamina pripravljene su reakcijom otopine amina u diklormetanu s 1,1 ekvivalentom otopine klorovodika u dioksanu (1,25 M), pri čemu se soli talože u obliku bijelog praha. Filtrirani produkt ispran je s malo diklormetana i osušen u eksikatoru nad bezvodnim kalcijevim kloridom.

Bromidne soli 2,2,2-triflouretilamina pripravljene su na isti način kao kloridne, uz otopinu trifenilfosfinijevog hidrobromida u diklormetanu kao izvor bromovodika. Filtrirani produkti isprani su s heksanom i sušeni u eksikatoru nad bezvodnim magnezijevim sulfatom.

Ovi hibridni spojevi pripravljene su laganim isparavanjem vodene otopine haloetilamonijevog halogenida i bakrovog halogenida u množinskom omjeru 2:1 uz dodatak

odgovarajuće halogenovodične kiseline. Produkti se mogu pripremiti i mehanokemijskom sintezom dvaju navedenih reaktanata uz katalitičku količinu acetonitrila.

Strukture spojeva riješene su iz difraktograma praha. Difraktogrami praha prikupljeni su na difraktometru Panalytical Empyrean u kapilarnoj transmisiji pri sobnoj temperaturi, koristeći Mo Ka zračenje i fokusirajuću optiku. Indeksacija je provedena pomoću programa DICVOL. [29]. Struktura je riješena i utočnjena koristeći simulirano otpuštanje s odgovarajućim ograničenjima u geometriji kationa do zadovoljavajućeg slaganja izračunatog i prikupljenog difraktograma, a konačno utočnjavanje provedeno je bez ograničenja. [30]

Strukture su sagrađene od anorganskih halokupratnih slojeva između kojih se nalazi dvosloj organskih kationa. Halokupratni slojevi tvoreni su od međusobno povezanih tetrahalokupratnih jedinica, a geometrija oko bakrovog(ii) iona je deformirana oktaedarska. Organski kationi su okrenuti s amonijevim skupinama prema aksijalnim halogenidnim ionima s kojima tvore vodikovu vezu, dok su trifluorometanski ogranci u sredini dvosloja. Iako su spojevi u načelu izostrukturalni, postoje male razlike u geometriji oktaedarskog okruženja bakrovog iona, kao i u razmaku između slojeva te orijentaciji organskog kationa. ¹

3.2 Priprema uzoraka za mjerenje

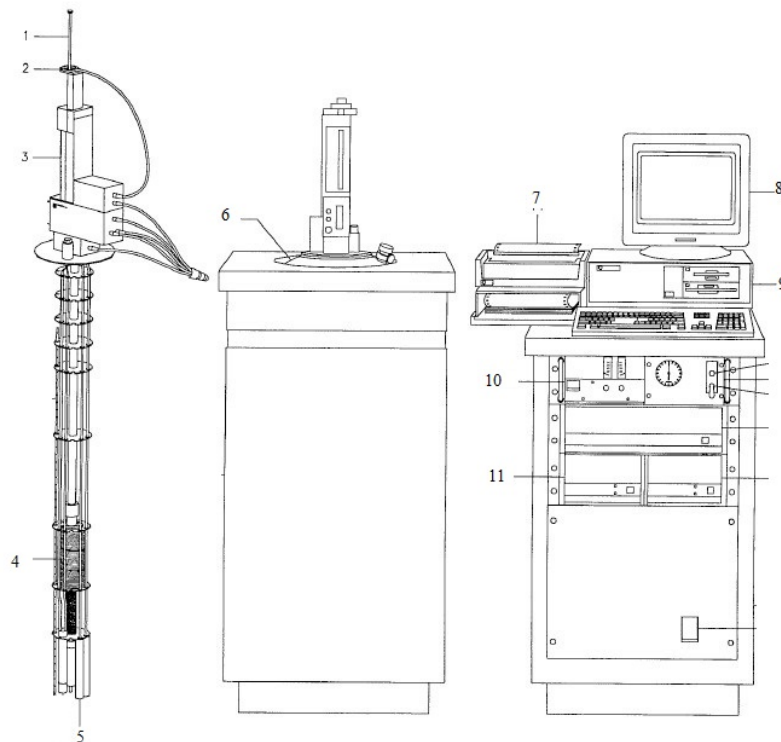
Mjerenja su izvršena na uzorcima koji su sintetizirani na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Uzorci pripremljeni u obliku vrlo sitnih pločica, koje nisu dovoljno velike za pouzdano mjerenje samo jedne pločice, usitnjeni su u prah te pohranjeni u kapsule. Nakon vaganja, uzorci u kapsulama stavljeni su u dugačku plastičnu slamku dovoljno daleko od ruba slamke tako da se prilikom skeniranja ne vidi signal od ruba slamke.

3.3 Princip rada i osnovne karakteristike magnetometra

Mjerenja ispitivanih uzoraka izvršena su na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta MPMS-5 magnetometrom (Quantum Design's Magnetic Property Measurement System) koji u sebi sadrži SQUID (*eng. Superconducting Quantum Interference*

¹Sintezu spojeva i određivanje kristalne strukture obavili su Edi Topić, mag. chem. i prof. Mirta Rubčić s Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta

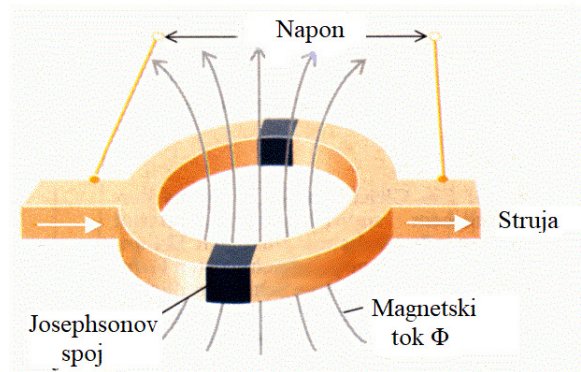
Device). MPMS je mjerni instrument namijenjen za proučavanje magnetskih svojstava sitnih eksperimentalnih uzoraka kroz veliki raspon temperatura i magnetskih polja. Glavni dijelovi MPMS magnetometra su cijev s detekcijskom opremom i magnetom te Dewar posuda, prikazani na slici 3.3.



- | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1-nosač uzorka | 7-pisač |
| 2-sustav za zakretanje uzorka | 8-monitor |
| 3-sustav za pomicanje uzorka | 9-računalo |
| 4-supravodljivi magnet | 10-izvor napajanja magneta |
| 5-SQUID | 11-jedinica za kontrolu temperature |
| 6-dewar posuda | |

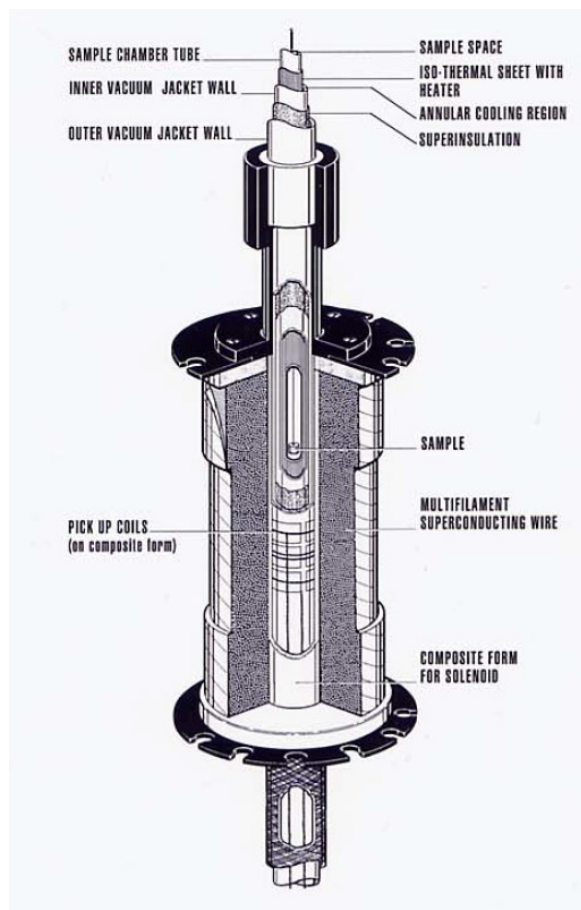
Slika 3.2: MPMS magnetometar [23]

Cijev s detekcijskom opremom uronjena je u tekući helij i sastoji se od detekcijske zavojnice, SQUID uređaja i jakog supravodljivog magneta. SQUID je najosjetljiviji uređaj dostupan za mjerenje magnetskih polja, temeljen na Josephsonovom efektu. Josephsonov efekt opaža se u situacijama kada električna struja (Cooperovih parova) teče kvantnim tuneliranjem između dva supravodiča odvojena tankom izolatorskom barijerom. SQUID je zatvorena petlja, odnosno paralelan spoj dva Josephsonova spoja, osjetljiva na promjene magnetskog toka kroz nju.



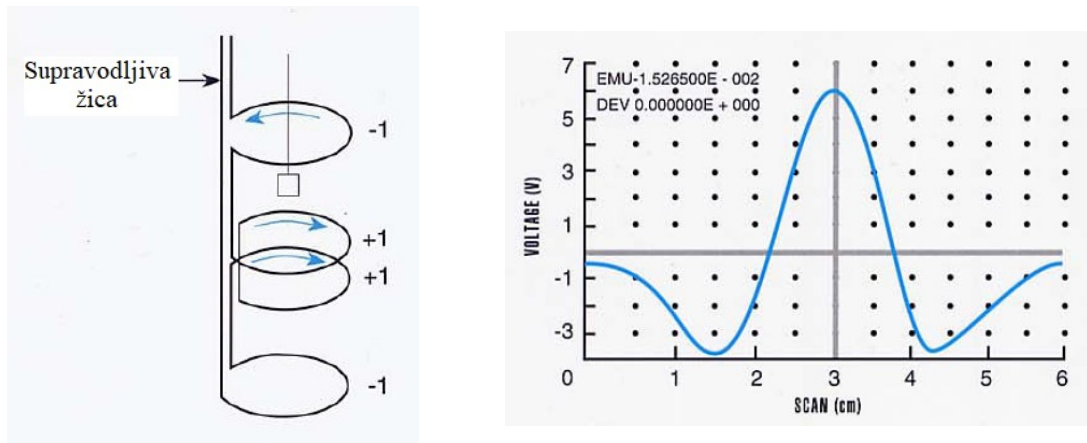
Slika 3.3: Josephsonov spoj [24]

MPMS koristi SQUID kao precizni strujno-naponski pretvarač koji pretvara induciranu struju u izlazni signal u kojem je sadržana informacija o magnetskom momentu uzorka. Jaki supravodljivi magnet čiji je presjek prikazan na slici 3.4, namotan u solenoidnoj konfiguraciji proizvodi magnetsko polje do 5.5 T u oba smjera.



Slika 3.4: Supravodljivi magnet [23]

Ulogu potrebne magnetske zaštite ima supravodljivi magnetski štit. Supravodljivi magnetski štit ima dvije funkcije, od kojih je jedna zaštititi SQUID detektor od magnetskog polja koje stvara supravodljivi magnet, a druga uhvatiti i stabilizirati prisutno ambijentalno laboratorijsko magnetsko polje kada se SQUID i supravodljivi štit prvi put ohlade na temperaturu tekućeg helija. SQUID je također povezan s detekcijskom zavojnicom (slika 3.5) koja je supravodljiva žica s četiri navoja konfigurirana kao gradiometar drugog reda.



Slika 3.5: Detekcijska zavojnica i izlazni signal SQUID-a [23]

Konfiguracija gradiometra koristi se za smanjenje buke u području detekcije koja je uzrokovana fluktuacijama u velikom magnetskom polju supravodljivog magneta. Dva središnja navoja namotana su u jednom smjeru, dok su dva rubna navoja namotana u suprotnom smjeru. Postavlja se u središte supravodljivog magneta da bi bila u što homogenijem magnetskom polju. Prolaskom uzorka kroz gradiometar drugog reda inducira se izlazni napon oblika prikazanog na slici 3.5. [23] Pomoću SQUID magnetometra moguće je mjeriti magnetski moment u rasponu temperatura od 1.8 do 400 K, a uz posebni grijač i do 800 K. [22] Temperatura se može mijenjati kontinuirano, a niske temperature postižu se protokom tekućeg helija kroz kapilaru u prostor oko cijevi s uzorkom. Temperature ispod 4.2 K postižu se hlađenjem u podtlaku.

3.4 Postupak mjerenja

Svaki materijal pokazuje neku vrstu magnetskog ponašanja. U istraživanju magnetskih svojstava materijala i mjerenju magnetizacije pri različitim vanjskim parametrima koji se mogu mijenjati, koristi se magnetometar. Vrsta magnetizacije i važni parametri mogu se odrediti proučavanjem promjene magnetizacije s temperaturom

te kako se mijenja s veličinom magnetskog polja primijenjenog na uzorak. Dakle, postoje dva glavna magnetska mjerenja, a to su $M(H)$ -magnetizacija kao funkcija ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju i $M(T)$ -magnetizacija kao funkcija temperature. Uzorak u kapsuli postavljen je unutar plastične slamke, dovoljno daleko od ruba slamke (npr. 4 cm), nakon čega je slamka montirana na nosač za uzorke. Diskontinuitet dijamagnetske pozadine koja se giba kroz zavojnicu također bi inducirao signal. Uzorak se pomiče kroz sustav supravodljivih zavojnica za detekciju koji je postavljen u središte supravodljivog magneta i induktivno povezan sa SQUID-om. Supravodljivi magnet stvara primijenjeno magnetsko polje u vertikalnom smjeru do iznosa 55000 Oe. Magnetski moment uzorka inducira električnu struju u detekcijskim zavojnicama tijekom pomicanja uzorka kroz detekcijske zavojnice. Svaka promjena magnetskog toka u detekcijskim zavojnicama uzrokuje promjenu struje u krugu proporcionalnu promjeni magnetskog toka. Pri tome SQUID elektronika proizvodi izlazni napon oblika prikazanog na slici 3.5 koji je proporcionalan struji koja teče ulaznom zavojnicom SQUID-a. Na takav signal dobiven prolaskom magnetskog dipola kroz zavojnicu MPMS5 SQUID magnetometar radi nelinearnu prilagodbu funkcije koja služi za izračunavanje magnetskog momenta. [23]

Prilikom ispitivanja temperature ovisnosti magnetizacije napravljene su ZFC i FC krivulje. ZFC (eng. Zero-Field Cooled) krivulje nastaju na način da je uzorak prvo ohlađen bez prisustva magnetskog polja do niskih temperatura te je potom uključeno magnetsko polje, uzorak se ponovo zagrijava i pritom je mjerena magnetizacija. Magnetizacija uzorka ohlađenog uz prisustvo magnetskog polja izmjerena je FC (Field Cooled) na način da se sistem ohladi u polju te se potom u prisustvu istog polja zagrijava i mjeri uz zagrijavanje. Razdvajanje ZFC i FC krivulja prikazanih na istom grafu upućuje na fazni prijelaz. Ispod temperature faznog prijelaza ZFC i FC krivulje se često ne preklapaju. $M(T)$ krivulje izmjerene su za više različitih vrijednosti primijenjenih magnetskih polja.

Mjerenjem ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju nastaju krivulje histereze. Pri konstantnoj temperaturi uzorak je postavljen u magnetsko polje koje iz svoje maksimalne vrijednosti mijenja vrijednost prema maksimalnoj vrijednosti u suprotnom smjeru. Odziv materijala na primijenjeno magnetsko polje naziva se magnetska susceptibilnost, χ i dobiva se na način da se magnetizacija M podijeli s primijenjenim vanjskim magnetskim poljem H . Ovisnosti magnetizacije o primijenjenom magnet-

skom polju za različita magnetska uređenja prikazana su ranije u poglavlju o magnetskim uređenjima na slici 2.14 iz čega je vidljivo da izgled histereze ovisi o vrsti magnetskog uređenja materijala.

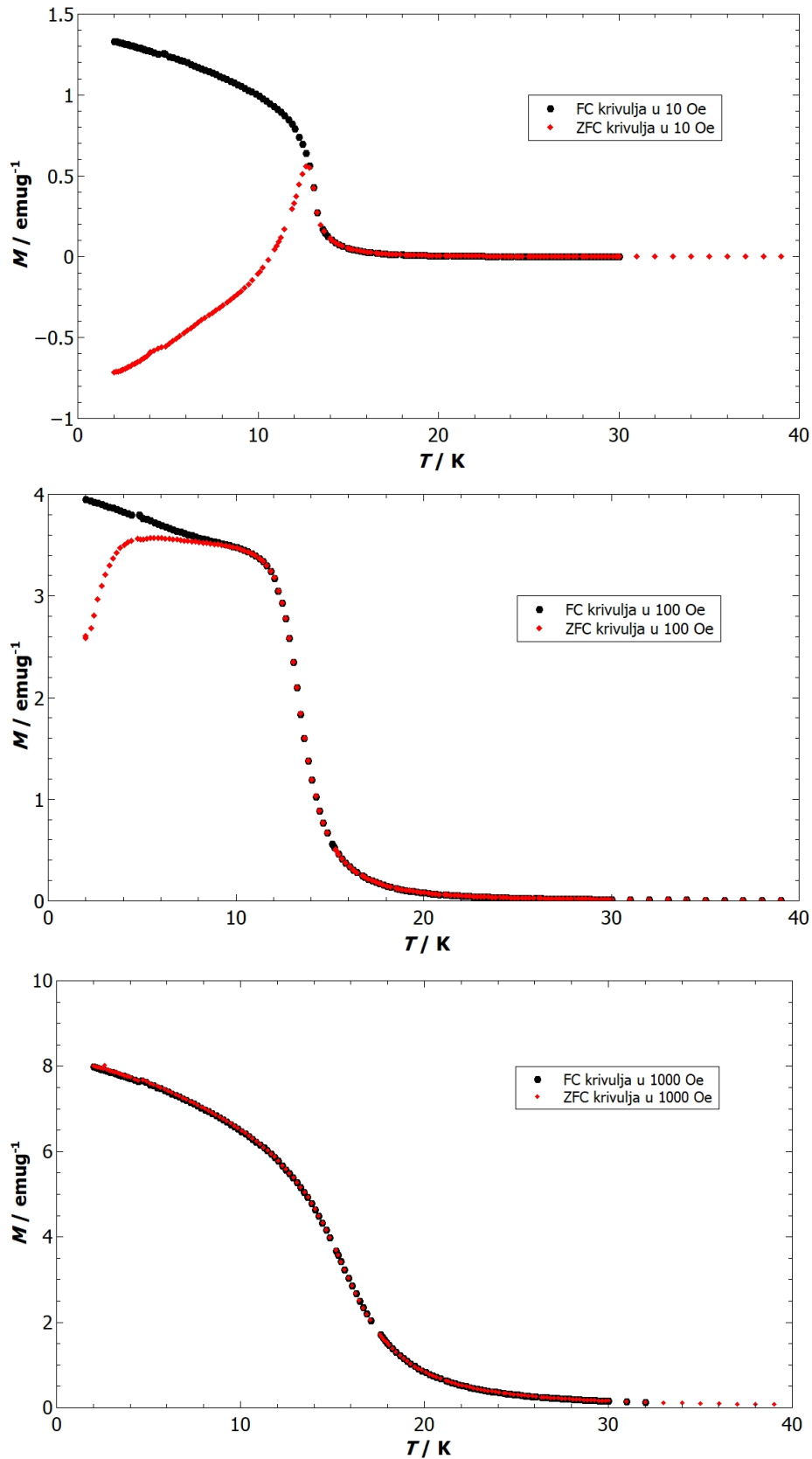
3.5 Različite primjene magnetometra

Neka polja poput biomagnetizma, SQUID mikroskopije i ocjenjivanje nedestruktivnom metodom (NDE - Nondestructive evaluation) pokazale su velik interes za SQUID magnetometrom zbog njegove visoke osjetljivosti otkrivanja magnetskog polja koja se i dalje razvija. Magnetska polja koja stvaraju živi organizmi su vrlo slaba te se nazivaju biomagnetizmom. Jakost tih polja obično su reda fT i pT koje SQUID magnetometar može detektirati. U SQUID mikroskopiji se koristi SQUID tehnologija kako bi se snimila lokalna magnetska polja uzorka. Također, SQUID magnetometar se koristi u NDE zato što je to neinvazivno ispitivanje. Ispituju se nepravilnosti materijala ispod površine tako što SQUID magnetometar može detektirati magnetsko polje vrtložnih struja u materijalu. Na taj način se primjerice mogu pronaći pukotine u aluminiju ispod površine. [25] Osim SQUID magnetometra postoji i VSM (Vibrating Sample Magnetometer) magnetometar. Mjerenje pomoću VSM magnetometra izvodi se na način da uzorak vibrira u magnetskom polju te na taj način inducira napon u detekcijskoj zavojnici. Detektirani napon proporcionalan je magnetskom momentu uzorka. Za povećanje preciznosti u zadnje vrijeme sve se više koriste kombinacije SQUID-VSM u istom uređaju.

4 Rezultati magnetskih mjerenja i rasprava

4.1 ZFC i FC krivulje

Mjerenja magnetizacije predstavljenih novih spojeva kao funkcije temperature i primijenjenog polja izvršena su MPMS5 SQUID magnetometrom. Uzorci korišteni za mjerenja su: 105.53 mg praha $(F_3EA)_2CuBr_4$ [spoj 1] i 106.74 mg praha $(F_3EA)_2CuCl_4$ [spoj 2] pohranjenog u kapsule. Za sve vrijednosti primijenjenog polja temperaturna ovisnost magnetizacije mjerena je dva puta tijekom zagrijavanja. Prvo mjerenje izvodi se nakon što je uzorak ohlađen bez polja (ZFC krivulje), a drugo nakon što je uzorak hlađen u polju u kojem mjerimo ovisnost magnetizacije o temperaturi (FC krivulja). Iz temperaturne ovisnosti magnetizacije za spoj 1 pod utjecajem vanjskog primijenjenog polja od 10 Oe može se uočiti fazni prijelaz pri temperaturi od $T_C = 12.8$ K. Ispod faznog prijelaza, snižavanje temperature dovodi do smanjenja magnetizacije. Izmjerena negativna magnetizacija ZFC krivulje u polju od 10 Oe, uzrokovana je preostalim negativnim zarobljenim poljem u supravodljivom magnetu u kombinaciji s izvjesnim koercitivnim poljem. Taj problem često se susreće tijekom rada s magnetometrima i supravodljivim magnetom gdje predznak zarobljenog polja, ovisno o načinu na koji se polje smanjuje na nulu, može biti pozitivan ili negativan. U jačim magnetskim poljima magnetizacija ne mijenja predznak jer je odmah u smjeru polja. Iz dobivenih FC krivulja za spoj 1 na slici 4.1, uz prisustvo stalnog vanjskog primijenjenog magnetskog polja, može se uočiti da u cijelom intervalu mjerenja dolazi do smanjenja magnetizacije s porastom temperature što je odlika feromagnetskog ponašanja. U prisustvu vanjskog primijenjenog polja od 10 Oe i 100 Oe, ispod temperature faznog prijelaza ne dolazi do preklapanja ZFC i FC krivulja, što govori o ireverzibilnosti koja potječe od određenih barijera koje sprječavaju preokretanje spinova, tj. magnetizacije. To je česta pojava u anizotropnim feromagnetima. Iz rezultata mjerenja temperaturnih ovisnosti magnetizacije može se uočiti rast magnetizacije primjenom jačih vanjskih primijenjenih polja kada se spinovi uspiju orijentirati jednako. Rezultati temperaturnih ovisnosti magnetizacije pod utjecajem vanjskog primijenjenog magnetskog polja od 10, 100 i 1000 Oe za spoj 1 prikazani su na slici 4.1.



Slika 4.1: Ovisnost magnetizacije o temperaturi pod utjecajem vanjskog primijenjenog magnetskog polja od 10 Oe, 100 Oe i 1000 Oe za spoj 1

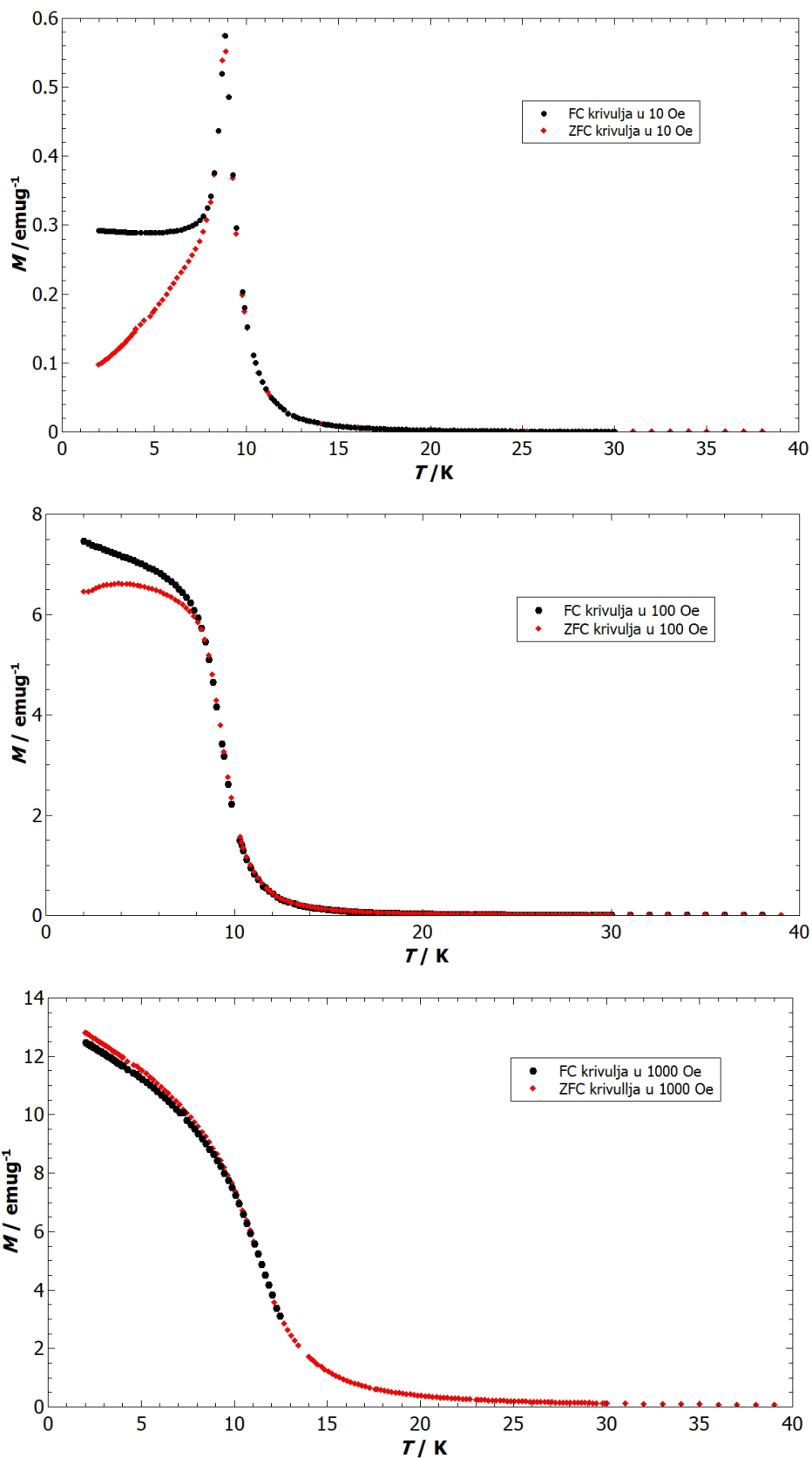
Na slici 4.1 su prikazane temperaturne ovisnosti magnetizacije pod utjecajem primijenjenog magnetskog polja od 10, 100 i 1000 Oe za spoj **2**. Iz temperaturne ovisnosti magnetizacije pod utjecajem vanjskog primijenjenog polja od 10 Oe može se uočiti fazni prijelaz pri temperaturi od $T_N = 8.9$ K. ZFC i FC krivulja imaju antiferomagnetski vrh vidljiv na slici (4.1, gore). Ispod temperature faznog prijelaza dolazi do naglog pada magnetizacije zbog antiparalelne orijentacije spinova. Primjenom jačih polja, polje uspijeva preokrenuti antiparalelan poredak spinova između slojeva što dovodi do porasta magnetizacije i nestanka antiferomagnetskog vrha.

Račun za analizu mjerenja napravljen je u CGS mjernim jedinicama jer se u većini literature tako izražava. Na mjerene podatke može se primijeniti prilagodba funkcije Curie-Weissovog modela što je prikazano na slici 4.3 i 4.4. Pomoću Curie-Weissovog zakona može se dobiti iznos Curieve konstante C te predznak i iznos Weissovog parametra koja nam govori o tipu i jakosti vezanja spinova. Prilikom obrade podataka Curie-Weissov zakon formuliran je u obliku:

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

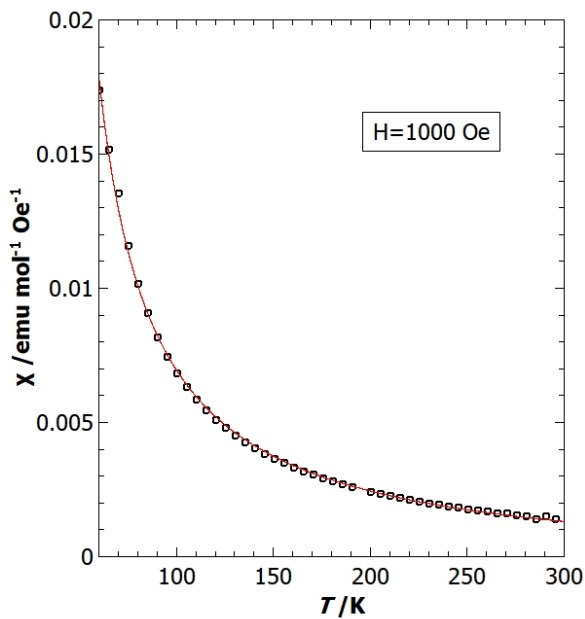
gdje b konstanta odgovara temperaturno neovisnom doprinosu pozadine koji dolazi od dijamagnetske ampule i dijamagnetizma uzorka. Molarna magnetska susceptibilnost dobivena je na način da je masena susceptibilnost pomnožena molarnom masom spoja, a masena susceptibilnost dobivena je dijeljenjem masene magnetizacije s vanjskim primijenjenim poljem.

Iz ovisnosti $\chi(T)$ prikazane na slici 4.3 u polju $H=1000$ Oe za spoj **1** napravljena je Curie-Weissova prilagodba koja nam daje Curieovu konstantu $C = (0.51 \pm 0.01)$ emu K/(mol Oe) što potvrđuje da je $S(\text{Cu}^{2+})=1/2$ uz g -faktor $g = 2.33 \pm 0.08$, koliko je i uobičajeno za Cu^{2+} ione u oktaedarskom okruženju. Pozitivna vrijednost Weissovog parametra dobivena prilagodbom iznosi $\theta = (32.3 \pm 0.6)$ K, što ukazuje na to da unutar sloja dominira feromagnetska interakcija s okolnim susjedima. Uočeno je da se pravi fazni prijelaz dogodio na temperaturi nižoj od dobivenog Weissovog parametra ($T_C < \theta$). Slično se događa u raznim drugim sustavima što je objašnjeno utjecajem fluktuacija iznad faznog prijelaza.

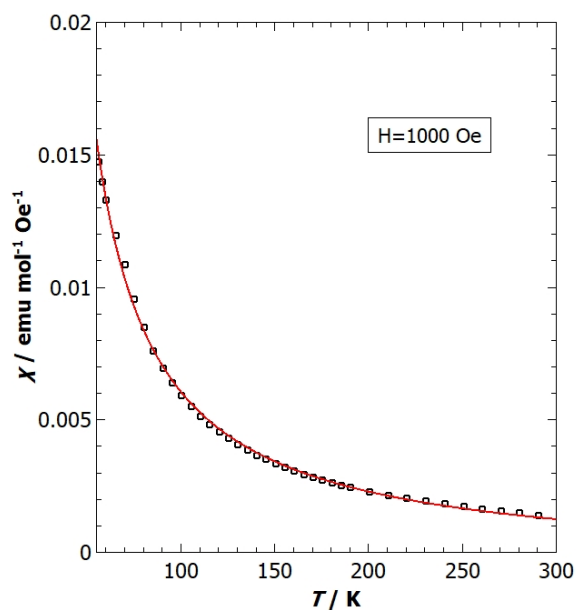


Slika 4.2: Ovisnost magnetizacije o temperaturi pod utjecajem vanjskog primijenjenog magnetskog polja od 10 Oe, 100 Oe i 1000 Oe za spoj 2

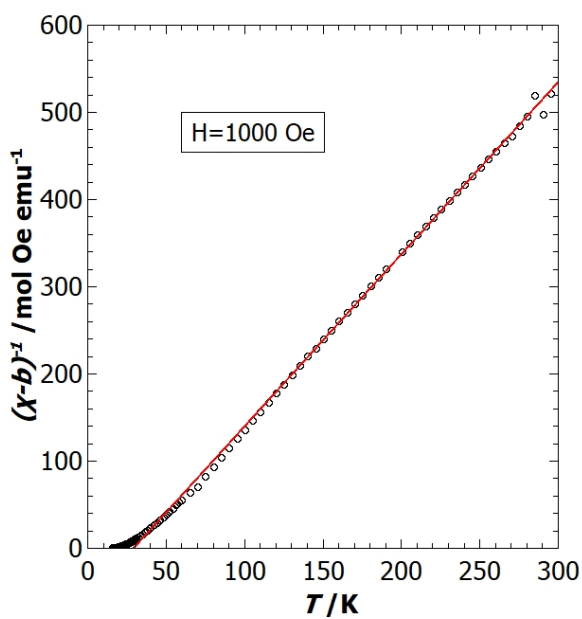
Istim postupkom, za spoj **2**, Curie-Weissovom prilagodbom dobivena je Curieova konstanta $C = (0.51 \pm 0.01)$ emuK/(mol Oe) što odgovara spinu $S(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$. Dobi-
veni g-faktor također iznosi $g = (2.33 \pm 0.08)$, kao i za spoj **1**, dok je Weissova tempe-
ratura nešto manja nego u prvom spoju, ali također pozitivna i iznosi $\theta = (23.6 \pm 0.9)$
K. Iako su rezultati mjerenja za spoj **2** u polju od 10 Oe pokazali karakteristični
antiferomagnetski fazni prijelaz, dobivena je pozitivna Weissova temperatura što je
karakteristika feromagnetskih materijala. Objašnjenje se nalazi u tome da je interak-
cija unutar slojeva feromagnetska te interakcije unutar slojeva prevladavaju, dok je u
međuslojevima antiferomagnetska interakcija koja je puno slabija. Zbrajanjem dopri-
nosa dobije se ukupno pozitivna vrijednost za θ . Iz toga slijedi da je međudjelovanje
između slojeva puno manje nego međudjelovanje unutar slojeva, a ipak dovodi do
ukupnog uređenja koje je antiferomagnetsko. Takav rezultat i karakteristike sus-
tava dobivene su u radu [21], u kojem je pokazana feroelektričnost proučavanog
spoja, što pokazuje da se radi o multiferoičnom materijalu. Veći θ pokazuje da su
međudjelovanja jača u spoju **1**, a obzirom da se spojevi razlikuju samo u tome imaju
li klor ili brom u Cu(II) ravninama, za to povećanje interakcije zaslužan je bromov
ion tj. most od dva Br^- iona koji prenose feromagnetsko međudjelovanje. Moguće je
da u ovoj geometriji spoja, jačem vezanju pogoduju veći ioni čije se orbitale više šire
u prostoru i omogućuju preklapanje sa d-orbitalama Cu^{2+} iona.
Za uvjerljiviji prikaz pozitivne vrijednosti θ češće se koriste grafovi dobiveni linear-
nom prilagodbom prikazani na slikama 4.5 i 4.6.



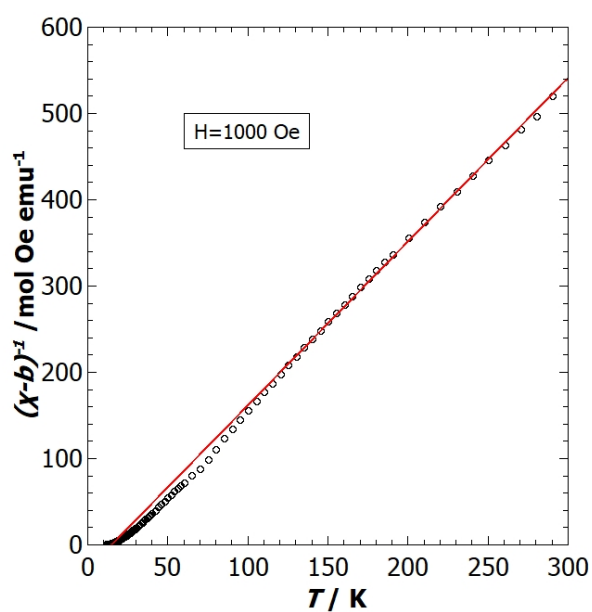
Slika 4.3: Temperaturna ovisnost o nelinearnoj susceptibilnosti χ za **1**



Slika 4.4: Temperaturna ovisnost o nelinearnoj susceptibilnosti χ za **2**



Slika 4.5: Temperaturna ovisnost $(\chi - b)^{-1}$ za **1**

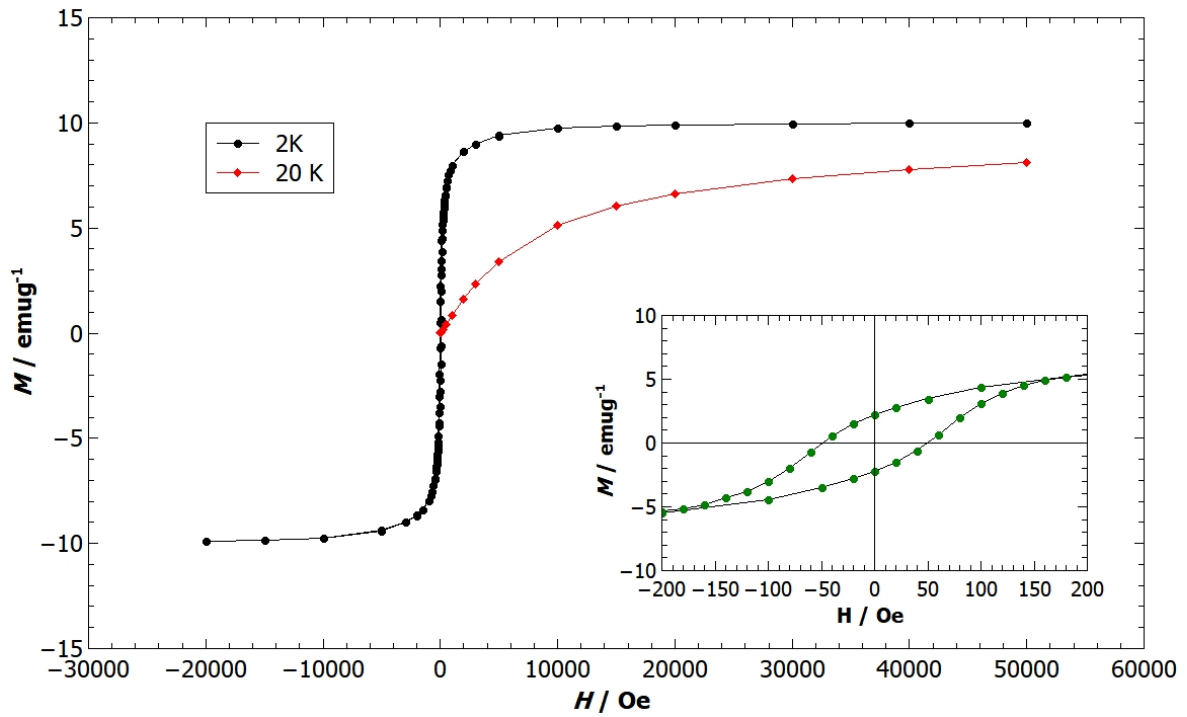


Slika 4.6: Temperaturna ovisnost $(\chi - b)^{-1}$ za spoj **2**

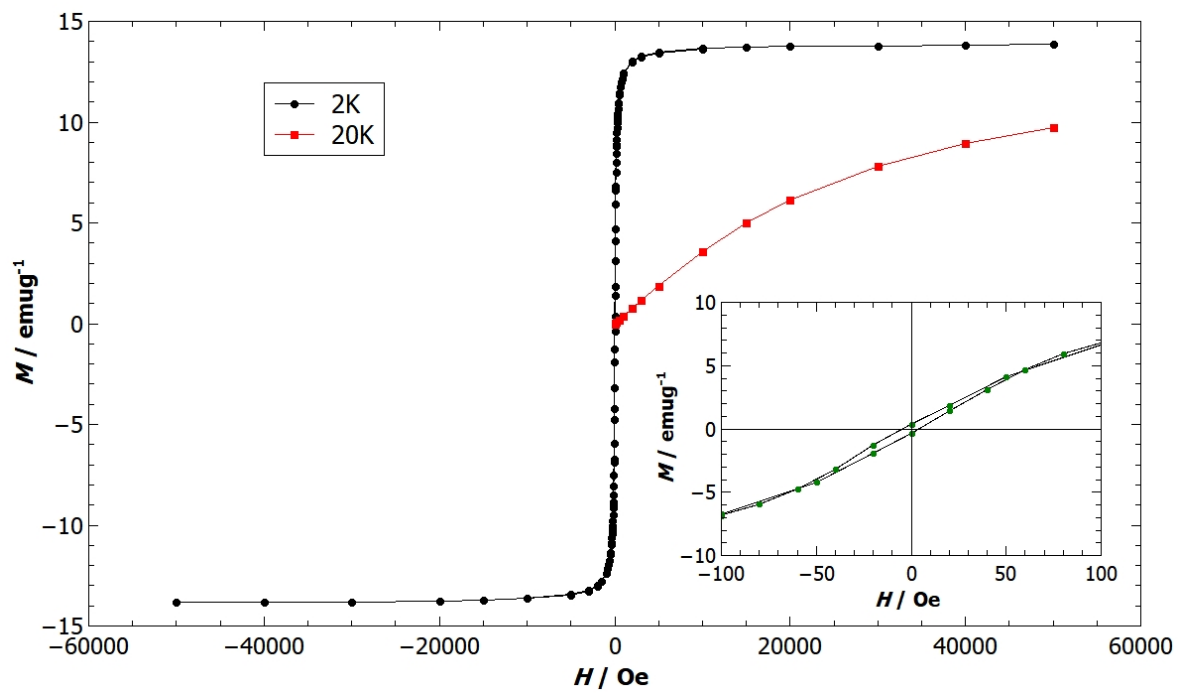
Crvena linija na grafovima predstavlja Curie-Weissovu funkciju prilagodbe.

4.2 Magnetske histereze

Pomoću SQUID magnetometra također su provedena izotermna mjerenja ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju, $M(H)$. Mjerenja su provedena za oba spoja pri temperaturi od 2 K i 20 K. $M(H)$ krivulje prikazane na slikama 4.7 i 4.8 na kojima je uočeno feromagnetsko ponašanje također potvrđuju objašnjenje da je interakcija unutar slojeva feromagnetska te da interakcije unutar slojeva prevladavaju. Oblik krivulja je feromagnetski unatoč tome što je interakcija susjednih slojeva antiferomagnetska u spoju **2**. Primjenom jačih polja dobije se zasićenje magnetizacije koje odgovara tome da polje uspije prevladati međuslojnu antiferomagnetsku interakciju, koja je očito vrlo slaba, i orijentirati spinove u istom smjeru. Magnetizacija zasićenja za spoj **1** na temperaturi od 2 K iznosi $1.04\mu_B$ po Cu^{2+} na 10 000 Oe, kao što je dobiveno i u prethodnim istraživanjima na sličnim spojevima [20]. Za spoj **2** magnetizacija zasićenja na 2 K izražena u Bohrovom magnetonu po atomu iznosi $1.01\mu_B$ po Cu^{2+} ionu. Iznad temperature faznog prijelaza (20 K), magnetizacija sporije raste jer nije uspostavljeno dugodosežno 3D uređenje. Na slikama 4.7 i 4.8 prikazane su izotermne ovisnosti magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju za spoj **1** i spoj **2**. U donjim desnim kutovima svake slike nalaze se uvećani dijelovi krivulja histereze oko 0 Oe. Iz $M(H)$ krivulje za spoj **1** može se očitati velika vrijednost koercitivnog polja $H_C = 50.8$ Oe i remanentne magnetizacije $M_r = 2.23$ emu/g, što je mnogo više nego za većinu dosad poznatih slojevitih hibridnih perovskita. Iz uske krivulje histereze za spoj **2** može se uočiti da su koercitivno polje i remanentna magnetizacija dosta manji. Remanentna magnetizacija na 2 K je $M_r = 0.38$ emu/g, a koercitivno polje $H_c = 4.1$ Oe. Pomoću relacije 2.23 može se izračunati g-faktor. Magnetski moment jednog mola izražen u emu/mol dobije se ako pomnožimo magnetizaciju saturacije s molarnom masom spoja. Dijeljenjem s Avogradrovom konstantom N_A dobijemo magnetski moment jedne formulske jedinice odnosno bakrovog iona. Izračunom se za spoj **1** dobije $g = 2.07$, a za spoj **2** g-faktor iznosi $g = 2.01$. Zanimljivo je što za oba spoja $M(H)$ krivulje izgledaju tipično kao kod mekih feromagneta. Za spoj **1** to je bilo i očekivano iz $M(T)$ mjerenja, no kod spoja **2** pokazano je da, iako je osnovno stanje antiferomagnetsko, već i relativno mala polja uspiju preokrenuti sve spinove u isti smjer, što se vidi iz $M(H)$ i $M(T)$ krivulja.



Slika 4.7: Izotermna ovisnost magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju za spoj 1



Slika 4.8: Izotermna ovisnost magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju za spoj 2

5 Zaključak

Magnetsko ponašanje metalo-organskih slojevitih perovskita $(F_3EA)_2CuBr_4$ i $(F_3EA)_2CuCl_4$ istraženo je pomoću MPMS5 SQUID-magnetometra. Prilikom ispitivanja temperaturne ovisnosti magnetizacije napravljene su ZFC i FC krivulje za oba spoja u polju od 10 Oe, 100 Oe i 1000 Oe. Temperaturne ovisnosti magnetizacije $M(T)$ za spoj **1** pokazale su postojanje feromagnetskog faznog prijelaza pri temperaturi $T_C = 12.8K$ pod utjecajem polja od 10 Oe. Iz dobivenih FC krivulja za spoj **1**, uz prisustvo stalnog vanjskog primijenjenog magnetskog polja, opaženo je da u cijelom intervalu mjerenja dolazi do smanjenja magnetizacije s porastom temperature, što je odlika feromagnetskog ponašanja. Temperaturne ovisnosti magnetizacije pod utjecajem vanjskog primijenjenog polja od 10 Oe pokazale su antiferomagnetski fazni prijelaz pri temperaturi od $T_N = 8.9 K$. Ispod temperature faznog prijelaza opažen je nagli pad magnetizacije zbog antiparalelne orijentacije spinova. Primjenom jačeg polja, magnetsko polje uspijeva preokrenuti antiparalelan poredak spinova. Na mjerene podatke napravljena je funkcija prilagodbe Curie-Weissovog modela. Obradom podataka u QtiPlot programu, dobiveni su iznosi Curieove konstante te predznak i iznos Weissovog parametra koji nam govori o tipu i jakosti vezanja spinova. Pozitivna Weissova temperatura dobivena nelinearnom prilagodbom ukazuje na to da unutar sloja dominira feromagnetska interakcija s okolnim susjedima. Iako su rezultati mjerenja za spoj **2** pokazali antiferomagnetski fazni prijelaz, dobivena je pozitivna Weissova temperatura, što govori o prevladavanju feromagnetskih međudjelovanja. Iz toga slijedi, da je međudjelovanje između slojeva puno manje nego djelovanje unutar slojeva, a ipak dovodi do ukupnog antiferomagnetskog uređenja kristala. Takvo objašnjenje također potvrđuju $M(H)$ krivulje na kojima je uočeno feromagnetsko ponašanje naročito izraženo za spoj **1**. Krivulje histreze nastaju mjerenjem ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju, što je također provedeno za oba spoja na temperaturama od 2 K i 20 K. Zanimljivo je da krivulje histereze $M(H)$ za oba spoja izgledaju tipično kao kod mekih feromagneta, s iznosom magnetizacije saturacije za spoj **1** od $1.04\mu_B$, te za spoj **2** $1.01\mu_B$ po Cu^{2+} ionu koji ima spin $S=1/2$. Oblik krivulja je feromagnetski za oba spoja, što je za spoj **1** bilo očekivano, ali kod spoja **2** unatoč njegovom osnovnom antiferomagnetskom stanju, već i relativno slaba polja uspiju preokrenuti sve spinove u istom smjeru.

6 Metodički dio

6.1 Uvod

Nastava fizike u suvremenom obrazovanju ima sve veći značaj i daje priliku učenicima za samostalno istraživanje svijeta oko sebe. Iako danas u učionicama i dalje prevladava tradicionalno predavačko-prikazivačka nastava, sve više se radi na tome da se nastava usmjeri na učenika. To se može postići istraživački usmjerenom nastavom i interaktivnim metodama. Istraživački usmjerena nastava fizike zasniva se na interaktivnim metodama, razvoju znanstvenog zaključivanja, poticanju aktivnog učenja te održavanju istraživačkog karaktera fizike. Svrha istraživanja u nastavi fizike je razvijanje znanstvenog razmišljanja i zaključivanja te postizanje boljeg razumijevanja fizičkih pojava i njihovih zakonitosti kod učenika. Istraživački pristup daje učenicima priliku za traženje odgovora na znanstvena pitanja, formuliranje hipoteza i testiranje hipoteza pomoću osmišljenih pokusa. Interaktivne nastavne metode poput razredne rasprave, konceptualnih pitanja s karticama, interaktivnog izvođenja pokusa i računalnih interaktivnih metoda podižu učinkovitost nastave. Sat u istraživački usmjerenoj nastavi trebao bi se voditi osnovnom strukturom koja se sastoji od uvodnoga dijela sata čiji je sastavni dio otvaranje problema, motivacija učenika i demonstracija nove pojave, koja se zatim u središnjem dijelu sata istražuje i matematički opisuje. Završni dio sata predviđen je za evaluaciju i primjenu konstruiranog modela pojave te konceptualna pitanja i zadatke. Međutim, često se nameću pitanja kako se pripremiti za takvu nastavu i može li to prosječan nastavnik izvesti, je li to realno izvedivo te koliko će učenici htjeti surađivati u takvom obliku nastave. Takav oblik nastave naravno zahtijeva puno veći angažman i vrijeme koje nastavnik treba izdvojiti za pripremu nastave, ali bolji rezultati učenika svakako su motivacija za to. Iako današnje škole još uvijek nisu adekvatno opremljene za izvođenje takvog oblika nastave, sve više se radi na tome kako bi novim potencijalima omogućili uvjeti za rad. Od učenika se na početku uvođenja interaktivnih nastavnih metoda svakako može očekivati svojevrstan otpor, ali zato je dobro s učenicima raspraviti stavove i očekivanja od nastave te se može nakon privikavanja očekivati da će većina učenika prihvatiti takav način rada. [40] Vodeći se takvim pristupom u nastavku je napisana nastavna priprema za izvođenje nastavne jedinice Magnetsko polje permanentnog magneta koja se po nastavnom kurikulumu iz fizike izvodi u trećem razredu srednje škole. [41]

6.2 *Nastavna priprema iz fizike*

ŠKOLA: srednja

RAZRED: 3.

NASTAVNA JEDINICA: Magnetsko polje permanentnog magneta

PREDVIĐENI BROJ SATI: 2

OBRAZOVNI ISHODI

1. FIZ SŠ B.3.1. Opisuje svojstva magneta i analizira vezu između električne struje i magnetizma.

- definira pojam magneta
- razlikuje vrste magneta
- opisuje svojstva magneta
- imenuje magnetske polove
- opisuje magnetsko polje ravnog magneta
- definira i crta silnice magnetskog polja oko i unutar magneta
- ispituje djelovanje permanentnog magneta na različite materijale
- razlikuje dijamagnete, paramagnete, feromagnete
- opisuje magnetsko polje Zemlje

ODGOJNI ISHODI

1. izražavanje vlastitog mišljenja na argumentiran način
2. uvažavanje tuđeg mišljenja
3. razvijanje sistematičnosti i urednosti
4. razvijanje interesa za znanost
5. prakticiranje pozitivnog odnosa prema radu koji donosi konkretne rezultate
6. prihvaćanje osjećaja zadovoljstva i vlastite vrijednosti nakon uspješnog razumijevanja gradiva te riješenog zadatka

VRSTA NASTAVE: INTERAKTIVNA ISTRAŽIVAČKI USMJERENA

NASTAVNE METODE

1. Metoda razgovora - usmjerena rasprava
2. Metoda demonstracije
3. Istraživački pokus
4. Konceptualna pitanja
5. Metoda pisanja / crtanja

OBLICI RADA

1. Frontalni
2. Individualni
3. Grupni rad

NASTAVNA POMAGALA I SREDSTVA

Računalo, projektor, magneti različitih oblika, metalna piljevina, željezni čavli, zakovice, aluminijska folija, novčić, spajalice, bakrena žica, staklena ploča, grafoskop, kartice za konceptualna pitanja, ploča i kreda

LITERATURA:

- 1) Fizika oko nas 3, udžbenik iz fizike u trećem razredu gimnazije. Paar V., Hrlec A., Vadjla Rešetar K., Sambolek M. Školska knjiga, 2020.
- 2) University Physics with Modern Physics, Hugh D. Young, Roger A. Freedman, 2012.
- 3) Fizika 3, udžbenik iz fizike u trećem razredu gimnazije, Hrupec D., Horvat D., Element, 2018.
- 4) Odluka o donošenju kurikuluma za nastavni predmet Fizike za osnovne škole i gimnazije u Republici Hrvatskoj, Ministarstvo znanosti i obrazovanja, NN 10/2019.

TIJEK NASTAVNOG SATA

UVODNI DIO SATA:

Uvodni problem: Na početku sata pokažem učenicima neke magnetske predmete poput držača mobitela u automobilu (6.1), kompasa (6.2) i nekoliko ukrasnih magneta koji stoje na hladnjaku.



Slika 6.1: Magnetski držač mobitela [31]



Slika 6.2: Kompas [32]

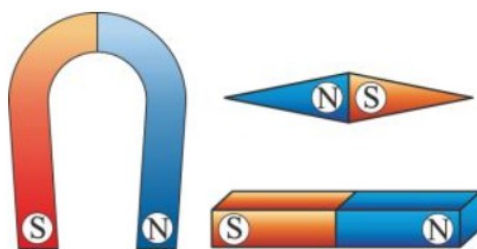
Pitam učenike što je zajedničko tim predmetima? Provjeravam znaju li od čega je napravljen držač za mobitel i očekujem odgovor da je napravljen od magneta. Zatim ih pitam što misle zašto uz taj magnet dobiju i komadić metala koji se prilijepe uz mobitel te od kojeg bi metala mogao biti taj komadić? Učenicima dajem dovoljno vremena za iznošenje mišljenja budući da imamo dovoljno vremena za obradu nastavne jedinice.

Nakon prikupljanja odgovora i kratke rasprave govorim učenicima kako ćemo kroz sljedeće sate upoznati magnetizam i magnetske pojave. Pišem naslov nastavne jedinice na ploču: Magnetsko polje permanentnog magneta.

SREDIŠNJI DIO SATA:

Kroz razgovor navodim učenike na prisjećanje nekih od klasičnih oblika magneta poput oblika prikazanih na slici 6.7. Učenicima pokažem nekoliko magneta različitih oblika i podijelim ih učenicima u razredu, svakoj grupi po dva magneta. Na ploču skiciram jedan od oblika prikazanih magneta te na skici označimo i imenuje magnetske polove magneta.

Zatim pomoću dva autića s nalijepljenim magnetom na krovu svakog autića, frontalno izvedem pokus kojim ćemo utvrditi kakvo međudjelovanje može biti između dva ravna magneta. Grupno raspravimo što se događa s autićima kada pokušamo



Slika 6.3: Razni oblici permanentnog magneta [33]

približiti dva istoimena pola magneta te što uočavaju kada se u blizinu postave raznoimenni polovi magneta na autićima. Kroz raspravu i razgovor navodim učenike do zaključka da je za to odgovorna magnetska sila te potom uvodim novi pojam magnetskog polja koji definiramo kao prostor u kojem djeluje magnetska sila. Nakon rasprave učenici u bilježnice skiciraju što su opazili.

Postavljam prvo istraživačko pitanje učenicima te prozivam nekoliko učenika da kažu svoje pretpostavke te pokus kojim bi ih provjerili.

Istraživačko pitanje 1: **Koje predmete i od kojeg metala magnet privlači, a koje ne privlači?**

Hipoteza 1: Magnet privlači (ili ne privlači) sve metalne predmete bez obzira na vrstu metala.

Na ploču zapisujem istraživačko pitanje i učeničku hipotezu koju zatim provjeravamo pokusom nakon što učenike podijelim u grupe.

Pokus 1: Privlačenje različitih metalnih predmeta pomoću magneta.

Svaka grupa ima na raspolaganju magnet i kutiju s metalnim predmetima poput bakrene žice, kovanice, zakovice, željeznih čavlića, spajalice, komadića aluminijske folije te učenici u grupama provjeravaju prvu hipotezu. Opis pokusa, skicu i zaključak učenici zapisuju u bilježnicu. Pitam nekoliko učenika da pročitaju svoje zaključke koje su zapisali u bilježnicu te nakon rasprave netko od učenika na ploču skicira izvedeni pokus i komentiranjem pročitanih zaključaka zajedno dolazimo do odgovora na istraživačko pitanje. Učenici zapisuju odgovor na prvo istraživačko pitanje: Magneti privlače predmete izrađene od nikla, željeza, kobalta i njihovih legura. Nakon podijele magneta na prirodne i umjetne magnetne, uvodim i definiram pojam permanentnog magneta.

Postavljam drugo istraživačko pitanje učenicima te prozivam nekoliko učenika da kažu hipotezu i osmisle pokus kojim bismo istražili tu hipotezu.

Istraživačko pitanje 2: **Kako izgleda magnetsko polje ravnog magneta?**

Hipoteza 2: Magnetske silnice izvire iz jednog pola i poniru u drugi pol magneta.

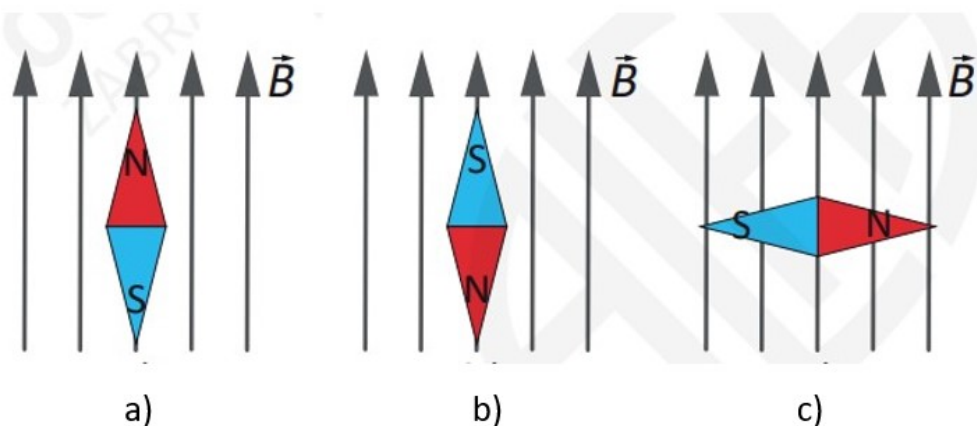
Pokus 2: Prikaz magnetskih silnica pomoću željezne piljevine.

Za potrebe izvođenja trećeg pokusa odabrala bih frontalni način rada i pri tome bi obratila pažnju da svi učenici jasno vide izvođenje pokusa. Na grafoskop postavljam ravni magnet i na njega staklenu ploču. Prije izvedbe pokusa pitam učenike što misle da će se dogoditi sa željeznom piljevinom ako ju posipamo po staklenoj ploči? Na staklenu ploču posipam metalnu piljevinu. Učenici uočavaju kako se piljevina orijentira u smjeru magnetskog polja, odnosno da magnetske silnice izvire iz jednog magnetskog pola, a poniru u drugi magnetski pol. Učenici u svoje bilježnice skiciraju pokus, zapisuju što su opazili prilikom izvođenja pokusa te zaključak koji potom neki od učenika naglas pročitaju. Zatim uzmem dva magneta i postavim raznoimene polove jedan do drugoga te posipam željeznu piljevinu po staklenoj ploči postavljenoj iznad magneta. Pitam učenike što uočavaju i zašto su na nekim mjestima gušće linije piljevine, a na nekima rjeđe? Dolazimo do zaključka da se jakost magnetskog polja može vizualno prikazati gustoćom magnetskih linija. Sva opažanja, skicu pokusa zaključke te odgovor na istraživačko pitanje učenici zapisuju u bilježnice.

ZAVRŠNI DIO SATA:

Za završni dio sata pripremila sam konceptualna pitanja vezana za obrađenu nastavnu jedinicu, na koja bi učenici odgovarali s karticama koje bih im netom prije podijelila. Konceptualna pitanja:

1. Koja od slika ispravno prikazuje položaj magnetske igle kada se umiri u homogenom magnetskom polju? Obrazloži svoj odgovor.



Slika 6.4: Konceptualno pitanje 1 [39]

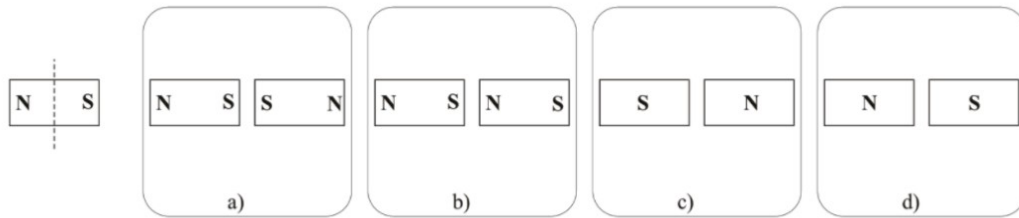
Rješenje: a) Magnetske silnice usmjerene su od sjevernog prema južnom polu, što znači da je s donje strane slike sjeverni pol, koji privlači južni pol magnetske igle. [39]

2. Kako možemo odrediti magnetsko polje u nekoj točki prostora?

- a) S pomoću probnog naboja
- b) S pomoću probnog magneta (magnetne igle)
- c) S pomoću magnetskih polova.

Rješenje: b) probnog magneta (magnetne igle).

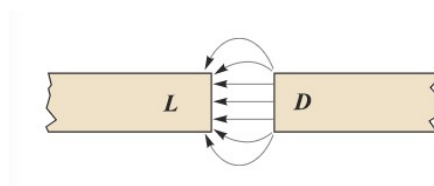
3. Ako ravni magnet pukne na dva jednaka dijela, na kojoj je slici ispravno prikazana novonastala situacija kada ih malo razmaknemo?



Slika 6.5: Konceptualno pitanje 3 [33]

Rješenje: b) NS - NS

4. Na slici su djelomično prikazani krajevi dvaju štapićastih magneta. Što možemo prema slici zaključiti za L (lijevi) i D (desni) kraj magneta?



Slika 6.6: Konceptualno pitanje 4 [34]

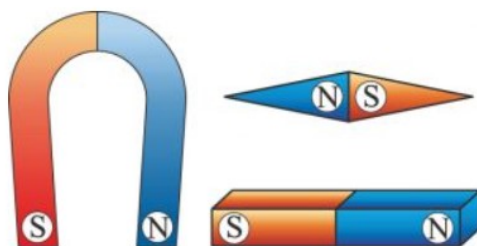
- a) L je južni pol, D je sjeverni pol magneta
- b) L je sjeverni pol, D je sjeverni pol magneta
- c) L je južni pol, D je južni pol magneta
- d) L je sjeverni pol, D je južni pol magneta.

Rješenje: a) L je južni pol, D je sjeverni pol magneta.

PLAN PLOČE:

Naslov: **Magnetsko polje permanentnog magneta**

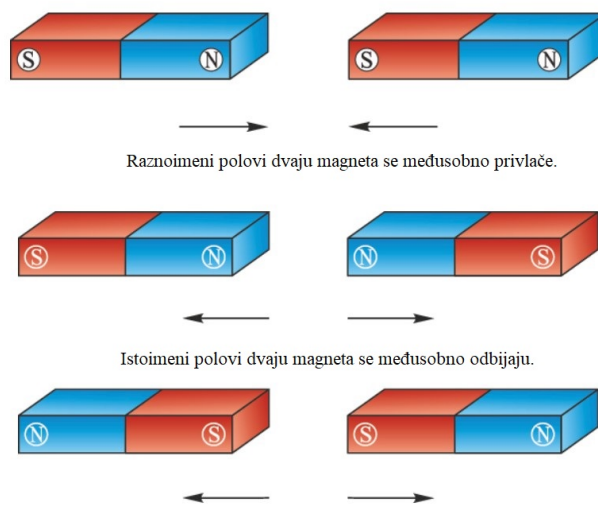
Oblici magneta:



Slika 6.7: Razni oblici permanentnog magneta [33]

Međudjelovanje između dva ravna magneta

Skica pokusa:



Slika 6.8: Različitost privlačenja i odbijanja magneta [37]

Istraživačko pitanje 1: Privlači li magnet sve metalne predmete?

Hipoteza 1: Magnet privlači (ili ne privlači) sve metalne predmete bez obzira na vrstu metala.

Pokus 1: Privlačenje različitih metalnih predmeta pomoću magnet.

Skica pokusa:



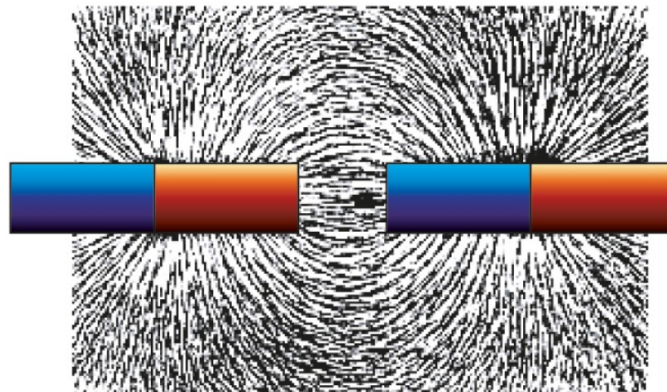
Slika 6.9: Privlačenje različitih metalnih predmeta magnetom [36]

Istraživačko pitanje 2: Kako izgleda magnetsko polje ravnog magneta?

Hipoteza 2: Magnetske silnice izviru iz jednog pola magneta i poniru na drugom polu magneta.

Pokus 2: Prikaz magnetskih silnica pomoću željezne piljevine

Skica pokusa:



Slika 6.10: Pokus sa željeznom strugotinom [38]

Literatura

- [1] Spaldin, N. A.: Magnetic Materials, Fundamentals and Applications. 2nd ed.: Cambridge, 2011.
- [2] Griffiths, D.: Introduction to Electrodynamics. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- [3] Young, H. D.; Freedman, R. A.; University Physics with Modern Physics. 13th ed. San Francisco: Pearson Education, 2012.
- [4] Blundell, S.: Magnetism in Condensed Matter. Oxford University Press, 2001.
- [5] Feynman lectures: Magnetostatics. https://www.feynmanlectures.caltech.edu/II_13.html, (23.studeni 2021.)
- [6] Omar, M.A.: Elementary Solid State Physics: Principles and Applications. Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- [7] Magnetostatika:
https://www.fer.unizg.hr/_download/repository/2_materijali_magnetostatika.pdf, (23.studeni 2021.)
- [8] Šips, V.: Uvod u fiziku čvrstog stanja. Školska knjiga, Zagreb, 2003.
- [9] Magnetsko polje električne struje,
https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/452e1469-e362-4711-abcb-6f535c3b5254/html/7582_Magnetsko_polje_elektricne_struje.html, (15.prosinac 2021.)
- [10] Coey, J.M.D.: Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, 2009. <http://siva.bgk.uni-obuda.hu/~szakacs/segedanyagok/0910/MEEN/coey-magnetism.pdf>, (23.studeni 2021.)
- [11] Classification of Magnetic Materials,
<https://www.birmingham.ac.uk/Documents/college-eps/metallurgy/research/Magnetic-Materials-Background/Magnetic-Materials-Background-4-Classification-of-Magnetic-Materials.pdf>, (15.prosinac 2021.)

- [12] Magnetic Properties of Solids,
https://thefactfactor.com/facts/pure_science/chemistry/physical-chemistry/magnetic-properties-of-solids/8110/, (15.prosinac 2021.)
- [13] Magnetic Materials for Nuclear Magnetic Resonance and Magnetic Resonance Imaging, <https://www.routledgehandbooks.com/doi/10.4324/9781315371573-4> (23.studen 2021.)
- [14] Motovilova E., Huang S.: Magnetic Materials for Nuclear Magnetic Resonance and Magnetic Resonance Imaging from: Advances in Magnetic Materials, Processing, Properties, and Performance. CRC Press, 2017.
- [15] Callister W. D., Rethwisch D. G., Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition, John Wiley and Sons, 2010. <http://kaizenha.com/wp-content/uploads/2016/04/Materials-Textbook-8th-Edition.pdf>, (20.veljače 2022.)
- [16] Physics of Modern Materials, Chapter 8: Magnetic Materials, http://faculty.chas.uni.edu/~shand/Physics_Modern_Materials_Lecture_Notes/PMM_Chap8_Magnetic_Notes.pdf, (15.prosinca 2021.)
- [17] Magnetic properties of materials,
<https://www.ucl.ac.uk/quantum-spins/sites/quantum-spins/files/MPM-Part2.pdf>, (15.prosinca 2021.)
- [18] Khomskii, D.; Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*. **2** (2009) 20
- [19] Šenjug, P.; Dragović, J.; Torić, F.; Lončarić, I.; Despoja, V.; Smokrović, K.; Topić, E.; Ilović, I.; Rubčić, M.; Pajić, D.: Magnetolectric Multiferroicity and Magnetic Anisotropy in Guanidinium Copper II Formate Crystal. *Materials* **14** (2021) 1730
- [20] Šenjug, P.; Dragović, J.; Kalanj, M.; Torić, F.; Rubčić, M.; Pajić, D.: Magnetic behaviour of $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ type multiferroic. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **479** (2019) 144-148

- [21] Kundys, B.; Lappas, A.; Viret, M.; Kapustianyk, V.; Rudyk, V.; Semak, S.; Simon, Ch.; Bakaimi, I.: Multiferroicity and hydrogen-bond ordering in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ featuring dominant ferromagnetic interactions. **80** (2010) 224434
- [22] Magnetic Property Measurement System, Hardware reference manual
- [23] McElfresh, M.: Fundamentals of magnetism and magnetic measurements - Featuring Quantum Design's magnetic property measurement system, Purdue University, 1994.
- [24] Josephsonov spoj-SQUID,
<https://www.sjsu.edu/people/raymond.kwok/courses/physics/phys120s-lab/squid/> (15.siječnja 2022.)
- [25] Jean Frederic I. N., Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) Magnetometers: Principles, Fabrication and Applications. African Institute for Mathematical Sciences (AIMS), 2010.
- [26] Paar, V.; Hrlec, A.; Rešetar, K.V.; Sambolek, M.: Fizika oko nas 3, udžbenik iz fizike u trećem razredu . Školska knjiga, 2020.
- [27] Hrupec, D.; Horvat, D.: Fizika 3, udžbenik iz fizike u trećem razredu. Element, 2018.
- [28] Perovskites and their applications,
<https://www.nanowerk.com/what-are-perovskites.php>, (15.veljače 2022.)
- [29] A. Boultif i D. Louer, "Program for the Automatic Indexing of Powder Diffraction Patterns by the Successive Dichotomy Method", J. Appl. Cryst. **37** (2004), 724-731.
- [30] TOPAS, Evans, J. S. O. Advanced input files and parametric quantitative analysis using Topas. Materials Science Forum, **1** (2010), 651
- [31] Magnetski držač za mobitel,
<https://mobilegeyser.com/wp-content/uploads/2018/03/baseus-phone-holder.jpg>, (2.rujna 2021.)

- [32] Kompas, Magneti i magnetsko polje,
https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/452e1469-e362-4711-abcb-6f535c3b5254/html/7578_Magneti_i_magnetsko_polje.html, (2.rujna 2021.)
- [33] Razni oblici permanentnog magneta,
<https://digitalni.element.hr/wp-content/uploads/2020/02/sl1-01-jpg-format-300x150.jpg>, (2.rujna 2021.)
- [34] Paar, V.; Hrlec, A.; Rešetar, K.V.; Sambolek, M.: Fizika oko nas 3, zbirka zadataka iz fizike u trećem razredu. Školska knjiga, 2020.
- [35] Slika za konceptualno pitanje 4, <https://digitalni.element.hr/wp-content/uploads/2020/01/smag1-6.svg>, (2.rujna 2021.)
- [36] Različiti metalni predmeti, <https://media.sciencephoto.com/a2/30/01/08/a2300108-800px-wm.jpg>, (2.rujna 2021.)
- [37] Različitost privlačenja i odbijanja magneta, <https://digitalni.element.hr/wp-content/uploads/2020/02/sl1-02-jpg-format.jpg>, (2.rujna 2021.)
- [38] Pokus sa željeznom strugotinom, <https://digitalni.element.hr/wp-content/uploads/2020/01/sl1-06.jpg>, (2.rujna 2021.)
- [39] Slika za konceptualno pitanje 1, https://alfaportal.hr/dodatni/Fizika_3-ZZ-2021.pdf, (8.ožujka 2022.)
- [40] Planinić M.: Metodika nastave fizike 1: Istraživački usmjerena nastava i interaktivne metode. Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2019.
- [41] Kurikulum nastavnog predmeta fizika za osnovne škole i gimnazije. Ministarstvo znanosti i obrazovanja, NN 10/2019. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_10_210.html (7.ožujka 2022.)
- [42] K. Momma; F. Izumi: VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr., **44** (2011) 1272-1276

Popis slika

2.1	Grafički prikaz magnetskog polja [1]	3
2.2	Magnetsko polje ravnog vodiča [9]	3
2.3	Kružno gibanje nabijene čestice u magnetskom polju [2]	4
2.4	Silnice polja oko magnetskog dipola [1]	6
2.5	Elektron koji se giba brzinom v po kružnoj orbiti radijusa r [3]	8
2.6	Periodni sustav elemenata [11]	12
2.7	Shematski prikaz ponašanja dijamagnetskog uzorka u vanjskom magnetskom polju [14]	13
2.8	Orijentacija magnetskih dipolnih momenata kod dijamagneta [15]	14
2.9	Ovisnost magnetske susceptibilnosti dijamagneta o temperaturi	15
2.10	Shematski prikaz ponašanja paramagnetskog uzorka u vanjskom magnetskom polju [14]	16
2.11	Orijentacija magnetskih dipolnih momenata u paramagnetima [15]	16
2.12	Grafički prikaz Brillouinove funkcije za različite vrijednosti J [4]	18
2.13	Orijentacija magnetskih dipolnih momenata u magnetiziranim materijalima [15]	21
2.14	Magnetske krivulje za različita magnetski uređena stanja [1]	21
2.15	Spontana magnetizacija u feromagnetskim materijalima [1]	23
2.16	Ovisnost spontane magnetizacije o temperaturi u feromagnetskim materijalima [1]	24
2.17	Temperaturna ovisnost inverzne magnetske susceptibilnosti u feromagnetima [?]	25
2.18	Promjena orijentacije magnetskih dipola za 180° [1]	25
2.19	Promjene u strukturi domene tijekom magnetizacije feromagnetskog materijala [1]	26
2.20	Krivulja histereze [17]	27
2.21	Orijentacija magnetskih iona u antiferomagnetskoj rešetci [1]	28
2.22	Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti u antiferomagnetima [1]	29
2.23	Temperaturna ovisnost inverzne magnetske susceptibilnosti u antiferomagnetima [1]	29

2.24 Usporedba magnetizacije i inverza magnetske susceptibilnosti u ferimagnetima i feromagnetima [1]	30
2.25 Orijehtacija magnetskih iona u ferimagnetskoj rešetci [1]	30
2.26 Inverzna susceptibilnost kao funkcija temperature za ferimagnetske materijale [1]	31
2.27 Multiferoici kombiniraju svojstva feroelektrika i magneta [18]	31
3.1 Kristalna struktura $(F_3C-CH_2-NH_3)_2CuCl_4$	34
3.2 MPMS magnetometar [23]	36
3.3 Josephsonov spoj [24]	37
3.4 Supravodljivi magnet [23]	37
3.5 Detekcijska zavojnica i izlazni signal SQUID-a [23]	38
4.1 Ovisnost magnetizacije o temperaturi pod utjecajem vanjskog primijenjenog magnetskog polja od 10 Oe, 100 Oe i 1000 Oe za spoj 1	42
4.2 Ovisnost magnetizacije o temperaturi pod utjecajem vanjskog primijenjenog magnetskog polja od 10 Oe, 100 Oe i 1000 Oe za spoj 2	44
4.3 Temperaturna ovisnost o nelinearnoj susceptibilnosti χ za 1	46
4.4 Temperaturna ovisnost o nelinearnoj susceptibilnosti χ za 2	46
4.5 Temperaturna ovisnost $(\chi - b)^{-1}$ za 1	46
4.6 Temperaturna ovisnost $(\chi - b)^{-1}$ za spoj 2	46
4.7 Izotermna ovisnost magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju za spoj 1	48
4.8 Izotermna ovisnost magnetizacije o primijenjenom magnetskom polju za spoj 2	48
6.1 Magnetski držač mobitela [31]	53
6.2 Kompas [32]	53
6.3 Razni oblici permanentnog magneta [33]	54
6.4 Konceptualno pitanje 1 [39]	56
6.5 Konceptualno pitanje 3 [33]	57
6.6 Konceptualno pitanje 4 [34]	57
6.7 Razni oblici permanentnog magneta [33]	58
6.8 Različitosť privlačenja i odbijanja magneta [37]	58
6.9 Privlačenje različitih metalnih predmeta magnetom [36]	59
6.10 Pokus sa željeznom strugotinom [38]	59

Popis tablica

- 2.1 Dijamagnetski materijali i njihova magnetska susceptibilnost [3] 15
- 2.2 Paramagnetski materijali i njihova magnetska susceptibilnost [15] . . . 20