

8. MAGNETSKA SVOJSTVA MATERIJALA

8.1. Uvod

U magnetskom polju materijali se magnetiziraju i stupanj magnetizacije opisujemo pomoću vektora magnetizacije \mathbf{M} , što predstavlja srednju gustoću magnetskih momenata. Magnetizacija je proporcionalna magnetskom polju

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

i konstanta proporcionalnosti χ zove se magnetska susceptibilnost. Općenito ovisi o smjeru promatranja; radi jednostavnosti pretpostavljamo da imamo, s obzirom na magnetska svojstva, izotropne materijale. Ovisno o predznaku i iznosu susceptibilnosti materijale dijelimo na:

$\chi < 0$ dijamagneti (pojava dijamagnetizam)

$\chi > 0$ paramagneti (pojava paramagnetizam)

$\chi \gg 0$ feromagneti (pojava feromagnetizam). Za feromagnetizam je karakteristično da magnetizacija može postojati i u odsutnosti vanjskog polja (permanentni/stalni magneti)

8.2. Larmorov atomski dijamagnetizam

Dijamagnetizam nastaje djelovanjem magnetskog polja na orbitalnu elektronsku valnu funkciju. U jednostavnom prikazu možemo zamisliti da se uključivanjem magnetskog polja modificira gibanje elektrona oko jezgre. Kao da elektroni čine strujnu petlju i uključivanjem magnetskog polja, prema Lenzovom pravilu, inducira se struja čiji magnetski moment se postavlja suprotno od smjera vanjskog magnetskog polja, znači magnetizacija je suprotnog smjera od vanjskog polja, odnosno susceptibilnost je negativna ($\mathbf{M} = -\chi_d \mathbf{H}$). **Efekt je slab.** Ustvari, ako se elektron giba brzinom \mathbf{v} po kružnici radiusa r , orbitalni moment impulsa $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times (m\mathbf{v})$ počinje rotirati (precesirati) oko magnetskog polja t.z.

Larmorovom frekvencijom
$$\vec{\omega}_L = \frac{e\vec{B}}{2m}$$

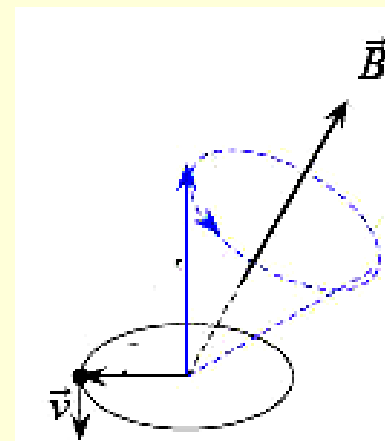
koja je puno manja od frekvencije $\omega_0 = v/r$ elektronske vrtnje u slobodnom atomu.

To se može provjeriti jednostavnim računom

$$\omega_0 \approx 10^6 \text{ ms}^{-1} / 10^{-10} \text{ m} = 10^{16} \text{ Hz}$$

Za vrlo jako magnetsko polje $B = 1 \text{ T} \Rightarrow$ za Larmorovu frekvenciju

$$\omega_L = (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ T}) / (2 \times 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}) \approx 9 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$$



Kruženje elektrona oko jezgre \approx strujna petlja. Magnetsko polje uzrokuje induciranu struju u petlji

$$I = \frac{-e}{T_L} \quad T_L \text{ (perioda Larmorova periodičnog gibanja)} = 2\pi/\omega_L \quad \Rightarrow \quad I = -\frac{e^2 B}{4\pi m}$$

Struja proizvodi magnetski moment $\mu = IP$

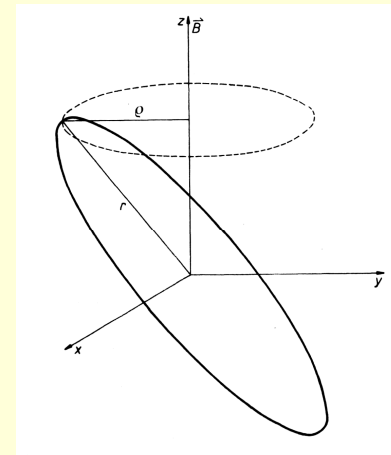
$P = \pi\rho^2$ je površina dobivena projekcijom elektronske staze na ravninu okomitu na magnetsko polje, što daje

$$\mu = -\frac{e^2 \rho^2 B}{4m}$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 ; \quad \rho^2 = x^2 + y^2$$

zbog ravnopravnosti osi

$$\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2 = \frac{1}{3} \bar{r}^2 \Rightarrow \bar{\rho}^2 = \frac{2}{3} \bar{r}^2$$



$$\Rightarrow \quad \bar{\mu} = -\frac{e^2 B}{6m} \bar{r}^2$$

Zbrojimo li prosječne vrijednosti magnetskim momenata svih elektrona u atomu i pomnožimo s koncentracijom atoma, dobivamo magnetizaciju

$$M = N \sum_i \bar{\mu}_i = -\frac{e^2 NB}{6m} \sum_i \bar{r}_i^2 \quad \text{odnosno} \quad M = -\frac{e^2 N \mu_0 H}{6m} \sum_i \bar{r}_i^2$$

$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$
(permeabilnost vakuuma)

Iz definicije $M = \chi_d H$ slijedi $\chi_d = -\frac{e^2 N \mu_0}{6m} \sum_i \bar{r}_i^2$

Procjena za χ_d

$$\chi_d = -\frac{e^2 N \mu_0}{6m} \sum_i r_i^2$$

$N = 5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$; 10 elektrona na srednjoj kvadratičnoj udaljenosti 10^{-20} m^2
dobivamo $\chi_d \approx -3 \cdot 10^{-5}$

Očito će iznos za χ_d ovisiti o protegnutosti valnih funkcija elektrona odnosno o njihovim udaljenostima od jezgre.

| Red.broj | Element | $-\chi_d$ | Red.broj | Element | $-\chi_d$ | Red.broj | Element | $-\chi_d$ |
|----------|------------------|-----------|----------|---------|-----------|----------|------------------|-----------|
| 9 | F ⁻¹ | 11,8 | 2 | He | 2,4 | 3 | Li ⁺¹ | 0,9 |
| 17 | Cl ⁻¹ | 30,4 | 10 | Ne | 9,0 | 11 | Na ⁺¹ | 7,7 |
| 35 | Br ⁻¹ | 43,3 | 18 | Ar | 24,4 | 19 | K ⁺¹ | 18,3 |
| 53 | I ⁻¹ | 83,8 | 36 | Kr | 35,2 | 37 | Rb ⁺¹ | 27,8 |
| | | | 54 | Xe | 54,0 | 55 | Cs ⁺¹ | 44,0 |

Eksperimentalne vrijednosti χ_d izražene u jedinicama $10^{-11} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

S rednim brojem elemenata povećava se iznos susceptibilnosti.
Pozitivni ioni imaju manji, a negativni ioni veći iznos susceptibilnosti.

8.3. Atomski paramagnetizam

Podsjetnik

Kvantna stanja elektrona u atomu zadana su s tri kvantna broja:

-glavni kvantni broj $n=1, 2, 3, \dots$

-kvantni broj orbitalnog momenta impulsa (zakretnog momenta) $l=0, 1, 2, \dots, n-1$

-magnetski kvantni broj $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$

Kvantna stanja istog glavnog broja čine ljusku.

Kvantna stanja istog zakretnog momenta čine podljuske.

Sasvim popunjene ljuske imaju plemeniti plinovi. U ostalim elementima su ljuske djelomično popunjene, ali mogu sadržavati paran ili neparan broj elektrona.

Gibanje elektrona oko jezgre (strujna petlja)=permanentni magnetski dipol

Elektronu orbitalnog momenta impulsa $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times (m\mathbf{v})$ odnosno ($\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$) pridružen je

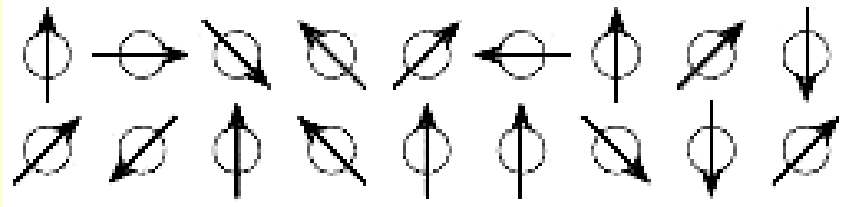
magnetski moment $\vec{\mu}_l = -\frac{e\vec{l}}{2m}$ Elektron ima i spin $\mathbf{s} \Rightarrow$ spinski magnetski

moment $\vec{\mu}_s = -\frac{e\vec{s}}{m}$ U više elektronskom atomu se doprinosi pojedinih

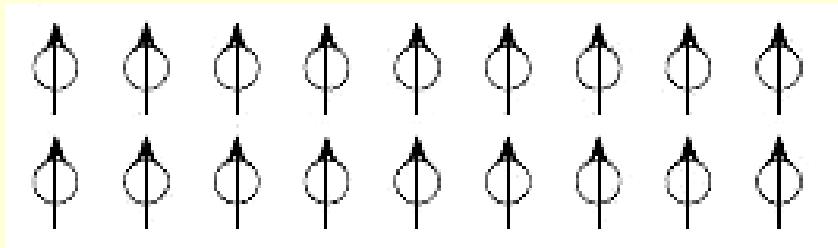
elektrona zbrajaju te imamo ukupan angularni moment \mathbf{L} i ukupni spin \mathbf{S} , i njihov vektorski zbroj $\mathbf{L} + \mathbf{S}$ daje ukupni angularni moment atoma \mathbf{J} . Međutim, elektroni u atomu se tako slažu po kvantnim stanjima, da je ukupni angularni moment \mathbf{J} atoma s parnim brojem elektrona nula, odnosno rezultatni magnetski moment podljuske je različit od nule samo ako ima neparan broj elektrona.

Uzmimo materijal s N atoma, u kojem svaki atom djeluje kao permanentni magnetski dipol μ .

Ako nema magnetskog polja, podjednak je broj atoma/iona u svakom kvantnom stanju, i usmjerenje magnetskih dipola μ je potpuno neuređeno tako da je ukupna magnetizacija jednaka nuli.



Općenito, u magnetskom polju potencijalna energija magnetskog dipola iznosi $E = -\mu B \Rightarrow$ na apsolutnoj nuli svi dipoli će se postaviti paralelno s vanjskim magnetskim poljem i magnetizacija će biti maksimalna $M = N \mu$.



Smjer magnetskog polja neka je u smjeru z . Povećanjem temperature dolazi do otklanjanja dipola od idealnog usmjerenja i energija dipola će iznositi $E = -\mu_z B$, (μ_z je projekcija dipola μ na smjer magnetsko polja) da bi na nekoj kritičnoj temperaturi magnetizacija nestala.

Važno: u kvantnim sustavima kao što je atom, projekcija magnetskog dipola μ_z ne može biti bilo kakva već je kvantizirana.

Magnetski moment povezan je s ukupnim zakretnim momentom atoma \mathbf{J} relacijom

$\mu = \mu_B g \mathbf{J}$ gdje je g je spektroskopski/žiromagnetski faktor (Landéova relacija)

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{a } \mu_B \text{ je Bohrov magneton } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

i iznosi $9,27 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$. Za jezgre $\mu_{Bj} = \frac{e\hbar}{2m_j} \ll \mu_B$ uslijed $m_e \ll m_j$

U magnetskom polju \mathbf{B} projekcija magnetskog dipola na smjer z (μ_z) iznosi

$\mu_z = \mu_B g J_z$ gdje je J_z komponenta \mathbf{J} u smjeru magnetskog pola
 $J_z = -J, -J+1, \dots, +J-1, +J$ (ukupno $2J+1$ mogućih vrijednosti)

Znači, moguće vrijednosti potencijalne energije dipola iznose $E_z = -\mu_z B = -\mu_B g J_z B$

Ako energiju dipola u i -tom kvantnom stanju pišemo: $E_i = -\mu_{zi} B$, i izračunamo

prosječnu vrijednost projekcije magnetskog dipola $\bar{\mu}_z$ na smjer polja, onda množeći sa koncentracijom atoma dobit ćemo magnetizaciju sustava

$$M = N \bar{\mu}_z$$

Broj atoma koji se nalazi u kvantnom stanju energije E_i dan je Boltzmannovom raspodjelom

$$N_i \propto e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

Srednja vrijednost magnetsko dipola u smjeru magnetskog polja je onda:

$$\bar{\mu}_z = \frac{\sum_{i=-J, \dots, +J} \mu_{zi} e^{-\frac{E_i}{KT}}}{\sum_{i=-J, \dots, +J} e^{-\frac{E_i}{KT}}} \quad \text{odnosno} \quad \bar{\mu}_z = \frac{\sum_{i=-J, \dots, +J} \mu_{zi} e^{\frac{\mu_{zi} B}{KT}}}{\sum_{i=-J, \dots, +J} e^{\frac{\mu_{zi} B}{KT}}}$$

Pojednostavimo uzimajući $L=0$, $S=1/2 \Rightarrow J=1/2$ i $g=2$; J_z može imati samo dvije vrijednosti $J_z = \pm 1/2$. Prema relaciji $\mu_z = \mu_B g J_z \Rightarrow \mu_{zi} = \pm \mu_B$, te gornja jednačba postaje

$$\bar{\mu}_z = \mu_B \frac{e^{\frac{\mu_B B}{KT}} - e^{-\frac{\mu_B B}{KT}}}{e^{\frac{\mu_B B}{KT}} + e^{-\frac{\mu_B B}{KT}}} = \mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{KT} \quad \text{i magnetizacija je}$$

$$M = N \bar{\mu}_z = N \mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{KT}$$

Pogledajmo magnetizaciju $M = N\mu_B \text{th} \frac{\mu_B B}{KT}$

na niskim, odnosno visokim temperaturama

Na niskim temperaturama je toplinska energija mnogo manja od magnetske

$KT \ll \mu_B B \Rightarrow \text{th} \frac{\mu_B B}{KT} \cong 1 \Rightarrow M = N\mu_B$ to je magnetizacija zasićenja

Na visokim temperaturama $KT \gg \mu_B B$

$\bar{\mu}_z = \mu_B \frac{e^{\frac{\mu_B B}{KT}} - e^{-\frac{\mu_B B}{KT}}}{e^{\frac{\mu_B B}{KT}} + e^{-\frac{\mu_B B}{KT}}}$ koristimo razvoj $e^{\pm \frac{\mu_B B}{KT}} \cong 1 \pm \frac{\mu_B B}{KT}$ slijedi

$$\bar{\mu}_z = \mu_B \frac{1 + \frac{\mu_B B}{KT} - (1 - \frac{\mu_B B}{KT})}{1 + \frac{\mu_B B}{KT} + 1 - \frac{\mu_B B}{KT}} = \frac{\mu_B^2 B}{KT}$$

i magnetizacija je $M = \frac{N\mu_B^2}{KT} B = \frac{N\mu_B^2 \mu_0}{KT} H = \chi_p H$

odnosno paramagnetska susceptibilnost

$$\chi_p = \frac{N\mu_B^2 \mu_0}{KT} = \frac{C}{T} \propto \frac{1}{T}$$

Curiev zakon za paramagnetizam
C je Curieova konstanta

Granica između visokih i niskih temperatura $KT = \mu_B B$

Za $B = 1 \text{ T}$, $T \approx 1 \text{ K}$; Curieov zakon ne vrijedi samo kod ekstremno niskih temperatura.

Curieov zakon se pojavljuje (paramagnetski materijali):

kod izolatora s nepopunjenim ljuskama (obično atomi s neparnim brojem elektrona)

kod djelomično popunjenih unutrašnjim ljuskama (prijelazni metali, rijetke zemlje i aktinidi)

Usporedba dijamagnetske i paramagnetske atomske susceptibilnosti

$$\chi_d = -\frac{e^2 N \mu_o}{6m} \sum_i \bar{r}_i^2 \quad \chi_p = \frac{N \mu_B^2 \mu_o}{KT} \quad \frac{|\chi_d|}{\chi_p} = \frac{e^2 KT}{6m \mu_B^2} \sum_i \bar{r}_i^2$$

Uvrstimo izraz za Bohrov magneton i preuredimo izraz **(IZRAČ.; Zadatak13!)**

$$\frac{|\chi_d|}{\chi_p} = \frac{KT}{3 \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 h^2}} \frac{\sum_i \bar{r}_i^2}{a_o^2} \quad a_o \text{ je Bohrov radius} \quad a_o = \frac{\varepsilon_o h^2}{\pi m e^2} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

U izrazu

$$\frac{|\chi_d|}{\chi_p} = \frac{KT}{3 \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}} \frac{\sum_i r_i^2}{a_0^2} \quad \text{je} \quad \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \quad \text{ionizacijska energija}$$

vodikova atoma ($\approx 13,6$ eV) i na sobnim temperaturama $\frac{KT}{3 \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}} \approx \frac{1}{1500}$

Pretpostavimo da se u atomu nalazi 10 elektrona kojima je srednja vrijednost kvadrata udaljenosti od jezgre oko 10^{-20} m², onda imamo za red veličine

$$\frac{|\chi_d|}{\chi_p} \approx \frac{1}{1500} \frac{10 \cdot 10^{-20}}{5,29^2 \cdot 10^{-22}} \approx 0,02 \quad \Rightarrow \quad |\chi_d| \approx 0,02 \cdot \chi_p$$

Zaključili smo $\chi_d \approx -3 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \chi_p \approx 10^{-3}$

Znači u atomima gdje se pojavljuje atomski paramagnetizam, atomski dijamagnetizam je zasjenjen paramagnetskim magnetizmom!!!

Van Vleckov paramagnetizam

U atomima koji imaju oblak elektronskog naboja nesimetrično raspoređen oko smjera magnetskog polja pojavljuje se t.z. Van Vleckov paramagnetizam, čija vrijednost je reda veličine atomske dijamagnetske susceptibilnosti.

Zaključak: Iako je dijamagnetizam prisutan u svim sustavima, uočiti će se samo ako atomi u osnovnom stanju nemaju permanentni magnetski moment (paramagnetsko ponašanje). Ako uslijed simetrično raspoređenog atomskog oblaka iščezava i Van Vleckov paramagnetizam, tada će magnetsko ponašanje atoma imati dijamagnetski karakter.

Magnetska svojstva metala

Našli smo za paramagnetsku susceptibilnost elemenata u nezatvorenim

energijskim podljuskama $\chi_p = \frac{N\mu_B^2\mu_o}{KT}$ ($\approx 10^{-3}$), što međutim ne vrijedi za niz metala, pogotovo alkalijskih (Li, Na, K, Rb, Cs) gdje je $\chi_p \approx 10^{-5}$. Treba uočiti da kod metala postoje i vodljivi elektroni koji daju i dijamagnetski i paramagnetski doprinos. Dijamagnetski dolazi uslijed promjene orbite vodljivih elektrona, a paramagnetski uslijed djelovanja magnetskog polja na spin elektrona.

8.4. Paramagnetizam vodljivih elektrona

Zbog spina svaki elektron djeluje kao magnetski dipol jednak Bohrovu magnetonu

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

i doprinos elektrona magnetizaciji bio bi

$$M = N_e \mu_B$$

Međutim, u odsutnosti vanjskog magnetsko polja, gustoće stanja elektrona obje spinske orijentacije su iste \Rightarrow rezultatni magnetski moment elektronskog plina jednak je nuli.

U vanjskom magnetskom polju, potencijalna energija magnetskog dipola je

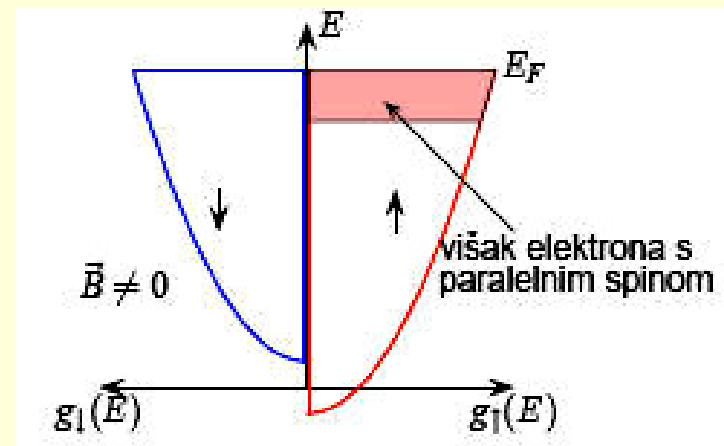
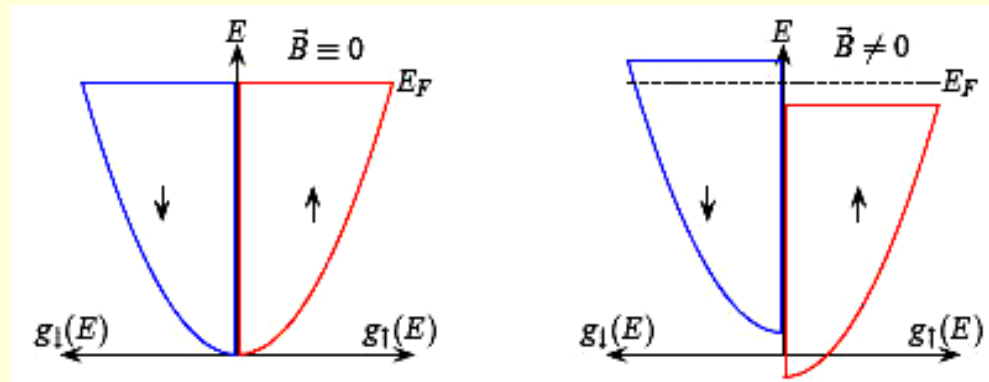
$E = -\vec{\mu}_B \mathbf{B}$, te će se energija elektrona smanjiti za dipole paralelne s poljem,

$E_{\uparrow}(\vec{k}) = E(\vec{k}) - \mu_B B$ odnosno povećati za elektrone s antiparalelnim spinom s

poljem $E_{\downarrow}(\vec{k}) = E(\vec{k}) + \mu_B B$

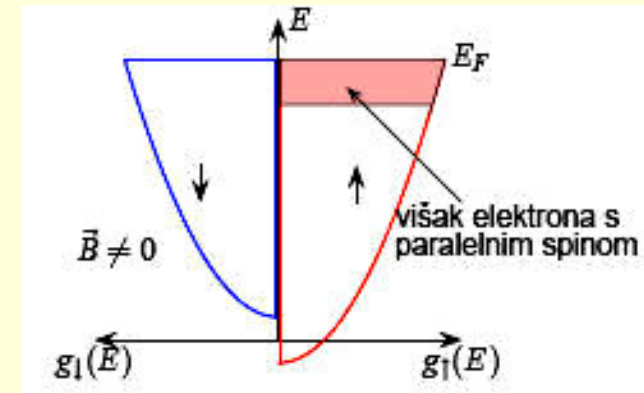
što je energijski nepovoljnije te će dio elektrona preokrenuti svoje spinove iz antiparalelnog smjera u paralelni smjer s poljem B tako da se Fermijeve energije izjednače; nastaje višak elektrona s paralelnim magnetskim dipolima što proizvodi rezultatnu magnetizaciju elektronskog plina, paralelnu s magnetskim poljem; dobivamo pozitivnu odnosno, paramagnetsku susceptibilnost elektronskog plina.

Za $B = 1 \text{ T} \Rightarrow \mu_B B \approx 10^{-23} \text{ J} \ll$ od energije vodljivih elektrona \approx nekoliko eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) \Rightarrow malo elektrona će preokrenuti spinove \Rightarrow spinska χ_p elektrona je mala.



Procijenimo višak elektrona s paralelnim spinom. Oni se nalaze unutar energijskog intervala $\mu_B B$. Gustoću elektrona dobivamo množenjem gustoće stanja $g(E)$ s funkcijom raspodjele $\rho(E)$. U Somm. modelu smo vidjeli da se funkcija raspodjele može aproksimirati s funkcijom raspodjele na apsolutnoj nuli

$$\rho(E) = \begin{cases} 1 & E \leq E_F \\ 0 & E \geq E_F \end{cases}$$



Množenjem širine energijskog intervala $\mu_B B$ s gustoćom elektrona $g(E_F)\rho(E_F)$ [$\rho(E_F)=1$] daje nam red veličine koncentracije vodljivih elektrona koji stvaraju magnetizaciju sustava $N_{ef} = \mu_B B g(E_F)$, odnosno magnetizacija elektronskog plina $M = N_{ef} \mu_B = \mu_B^2 g(E_F) B = \mu_B^2 g(E_F) \mu_0 H \Rightarrow$

$$\chi_p(\text{elektronskog plina}) = \mu_B^2 \mu_0 g(E_F)$$

U Somm. modelu smo našli

$$g(E_F) = \frac{3ZN}{2E_F}$$

$$\Rightarrow \chi_p(\text{Pauli}) = \frac{3ZN\mu_B^2\mu_0}{2E_F}$$

(Paulijeva susceptibilnost, 1927.g.)

$$E_F = T_F K$$

$$\Rightarrow \chi_{p(\text{Pauli})} = \frac{3ZN\mu_B^2\mu_o}{2KT_F} \cdot \frac{T}{T} \qquad \chi_{p(\text{Pauli})} = \frac{3ZN\mu_B^2\mu_o}{2KT_{\rightarrow}} \cdot \frac{T}{T_F}$$

$\chi_p = \frac{N\mu_B^2\mu_o}{kT}$
 se približno podudara s

prvi faktor

paramagnetskom susceptibilnosti elemenata u nezatvorenim energijskim podljuskama

dok drugi (T/T_F) reducira susceptibilnost. S obzirom da je

$$T/T_F \approx 0.01 \Rightarrow \chi_p (\text{Pauli}) \approx 10^{-3} \cdot 0.01 \approx 10^{-5}$$

znači istog reda veličine kao atomska dijamagnetska susceptibilnost.

$$\frac{\chi_{d(\text{Landau})}}{\chi_{p(\text{Pauli})}} = \frac{ZN\mu_B^2\mu_o}{2E_F} \cdot \frac{2E_F}{3ZN\mu_B^2\mu_o} = \frac{1}{3}$$

8.5 . Rezultantna magnetska

Međutim da bi se dobili korektni iznosi susceptibilnosti treba uzeti u obzir **efektivnu masu elektrona!!!**

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow E^*(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad g(E_F) = \frac{3ZN}{2E_F} \rightarrow g(E_F^*) = \frac{3ZN}{2E_F^*}$$

Za Fermijevu energiju

$$E_F^*(\vec{k}_F) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \cdot \frac{m}{m} = E_F \frac{m}{m^*} \quad g(E_F^*) = \frac{3ZN}{2E_F \frac{m}{m^*}} = \frac{m^*}{m} \cdot \frac{3ZN}{2E_F} = \frac{m^*}{m} g(E_F)$$

$$\chi_{p(Pauli)}^* = \mu_o \mu_B^2 g(E_F^*) = \mu_o \mu_B^2 \frac{3ZN}{2E_F} \cdot \frac{m^*}{m} = \frac{m^*}{m} \chi_{p(Pauli; slob. elektr.)}$$

Trebamo modificirati i Bohrov magneton

$$\mu_B^* = \frac{e\hbar}{2m^*} \cdot \frac{m}{m} = \mu_B \frac{m}{m^*}$$

$$\chi_{d(Landau)}^* = -\frac{ZN\mu_B^{*2}\mu_o}{2E_F^*} = -\frac{ZN\mu_B^2}{2E_F} \frac{m^* m^2}{m m^{*2}} = \frac{m}{m^*} \chi_{d(Landau; slob. elektr.)}$$

smanjenje efektivne mase povećava Landau-ov dijamagnetski efekt.

Pogledajmo omjer

$$\frac{\chi_{dL}^*}{\chi_{pP}^*} = \left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \frac{\chi_{dL}}{\chi_{pP}}$$

Sjetimo se $\frac{\chi_{d(Landau)}}{\chi_{p(Pauli)}} = -\frac{1}{3}$

$$\frac{\chi_{d(Landau)}^*}{\chi_{p(Pauli)}^*} = -\frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2$$

Te je rezultantna susceptibilnost vodljivih elektrona

$$\chi^* = \chi_{p(Pauli)}^* + \chi_{d(Landau)}^* = \chi_{p(Pauli)}^* \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right]$$

Ako je efektivna mase elektrona dovoljno mala, dijamagnetizam će dominirati nad paramagnetizmom. Znači, ovisno o iznosu efektivne mase, susceptibilnost vodljivih elektrona može biti ili paramagnetska (većina metala) ili dijamagnetska (Bi, binarni poluvodiči A^{III}B^{IV}).

8.6 . Feromagnetizam

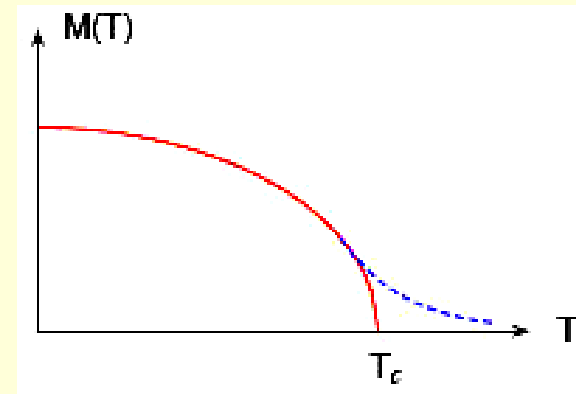
U paramagnetskim i dijamagnetskim materijalima magnetizacija se pojavljuje samo kada je materijal izložen magnetskom polju. Postoji nekoliko elemenata (Fe, Co, Ni, Gd,..), koji se nazivaju feromagnetni, i koji pokazuju pojavu magnetizacije i bez prisustva vanjskog polja, kao i neke slitine tih elemenata.

Svaki atom (ion) sa permanentnom magnetskim dipolom djeluje kao izvor magnetskog polja koje može utjecati na susjedne magnetske dipole.

Magnetsko polje koje vidi jedan atom (ion)

Spontana magnetizacije (feromagnetizam) ovisi o temperaturi; najveća je kod 0 K i nestaje kod neke kritične temperature Θ (ili T_C ; Curieova temperatura). Iznad temperature T_C materijal postaje paramagnetski.

| Element | Θ (K) | $T_{\text{tališta}}$ (K) |
|---------|--------------|--------------------------|
| Fe | 1043 | 1808 |
| Co | 1404 | 1768 |
| Ni | 631 | 1726 |
| Gd | 289 | 1585 |

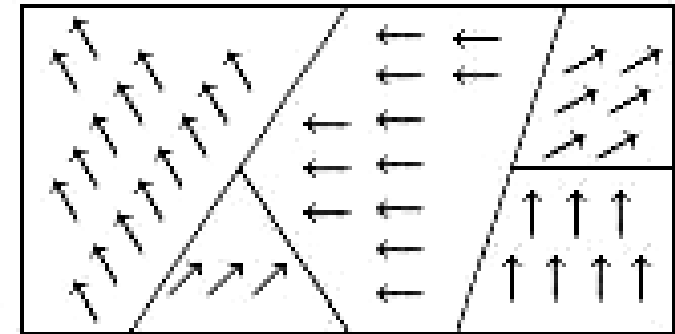


Mikrostrukturno gledano, spontana magnetizacija nije homogeno raspoređena preko cijelog uzorka, već postoje područja, **magnetske domene**, u kojima je magnetizacija homogena (\vec{M}_d) i u principu različito usmjerena u različitim domenama. Ako je

$$\sum_i (\vec{M}_d)_i = 0$$

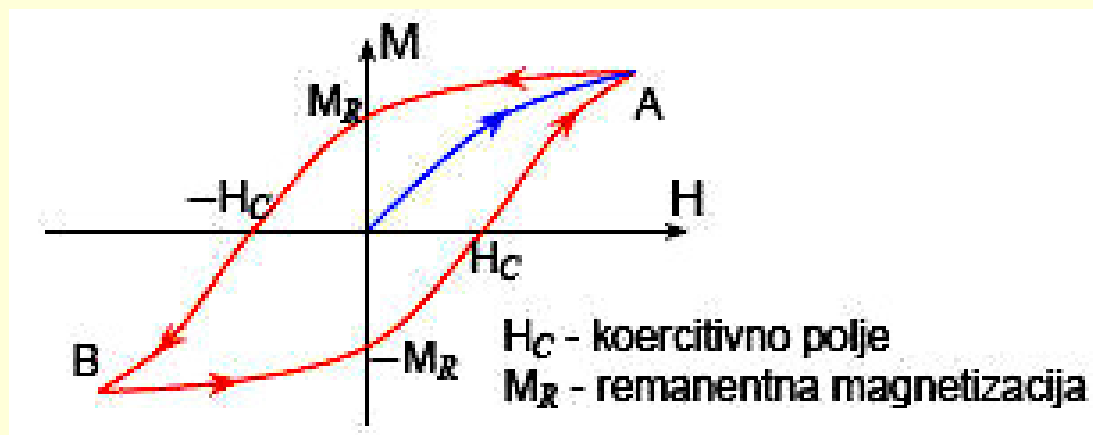
materijal ne pokazuje prema vani

magnetizaciju, a za $\sum_i (\vec{M}_d)_i \neq 0$ materijal zovemo permanentni magnet.



Pojava domena objašnjava se nastojanju uzorka da smanji unutarnju energiju ($G = U + pV - TS$) jer se stvaranjem magnetskih domena povećava entropija sustava. Veličinu domena određuje uvjet da bi energija potrebna za stvaranje još manjih domena bila veća nego što je povećanje entropije (ali u članu s negativnim predznakom). Tipične linearne dimenzije domena su 10^{-3} do 10^{-2} cm i sadrže ogroman broj atoma. U domeni volumena 10^{-9} cm nalazi se oko 5×10^{13} atoma.

U vanjskom polju neke domene postaju veće na račun susjednih domena i nastoje se orijentirati u smjeru vanjskog polja. Za vrlo velika polja uzorak se pretvara u jednu domenu i magnetizacija postaje maksimalna. Proces se opisuje krivuljom histereze



Velike vrijednosti H_C i M_R karakteriziraju t.z. tvrde magnete (permanenntni magneti).

Niske vrijednosti H_C i M_R karakteriziraju t.z. mekane magnete (jezgre za transformatore,..)

8.7 Weissova teorija feromagnetizma

Kvantnu teoriju feromagnetizma su razvili nezavisno Heisenberg i Frenkel 1928.g.

Po njima su u Ni, Co i Fe kvantna stanja 3d podljuske djelomično zaposjednute → rezultatni spin je različit od nule i potencijalna energija spinskog međudjelovanja je

$$E_{ij} = -2A_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j \quad (\mathbf{S}_i \text{ i } \mathbf{S}_j \text{ su spinovi } i\text{-tog i } j\text{-otog atoma; } A_{ij} \text{ je integral zamjene)}$$

Što je prekrivanje elektronskih oblaka veće, integral zamjene je veći. Za $A_{ij} > 0$ imamo energetski povoljniju situaciju, spinovi su orijentirani paralelno i u unutrašnjosti se spontano izgrađuje vlastito magnetsko polje. Na taj način svaki spin međudjeluje s ostalima. Za i -ti spin energija međudjelovanja s ostalima koji ga okružuju je

$$E_i = \sum_{j \neq i} E_{ij} = -2 \underbrace{\left(\sum_{j \neq i} A_{ij} \vec{S}_j \right)}_{\text{efektivno mag. polje ostalih spinova}} \cdot \vec{S}_i$$

i zbog tog unutarnjeg magnetskog polja dolazi do spontane magnetizacije bez prisustva vanjskog magnetskog polja.

Time je Heisenberg-Frenkelova kvantnomehanička mikroskopska teorija objasnila Weissovo srednje molekularno polje \mathbf{B}_W kao rezultat spinske interakcije elektrona.

Naime Weiss je 1907.g. zaključio da u unutrašnjosti feromagneta djeluje dodatno magnetsko polje \mathbf{B}_W koje je proporcionalno s magnetizacijom sustava

$\mathbf{B}_W = \gamma \mathbf{M}$. Faktor γ izražava jačinu međudjelovanja dipola i pojavljuje se kao integral zamjene u H-F kvantnoj teoriji.

Iskoristimo što znamo za atomski paramagnetizam:

$$M = N\mu_B th \frac{\mu_B B}{KT}$$

U feromagnetima postoji dodatno unutarnje polje, moramo dodati magnetskoj indukciji Weissov član \Rightarrow

$$\Rightarrow M = N\mu_B th \frac{\mu_B (B + \gamma M)}{KT}$$

Ako je vanjsko polje $B=0$, ostaje samo spontana magnetizacija $M_s(T) = N\mu_B th \frac{\mu_B \gamma M_s(T)}{KT}$

Stavimo $y = \frac{\mu_B \gamma M_s(T)}{KT}$

$$\Rightarrow M_s(T) = N\mu_B th y$$

$$\left(\frac{KT}{\mu_B \gamma} = \frac{M_s(T)}{y} \right) \text{kasnije}$$

Kod apsolutne nule $y \rightarrow \infty \Rightarrow \text{tgy} \rightarrow 1 \Rightarrow$ imamo maksimalnu spontanu magnetizaciju

$$M_s(0) = N\mu_B$$

Za proizvoljnu temperaturu preuredimo izraz $M_s(T)$

$$M_s(T) = N\mu_B th y \cdot \frac{KT \gamma \mu_B}{KT \gamma \mu_B} = \frac{N \gamma \mu_B^2}{KT} \cdot \frac{KT}{\gamma \mu_B} th y \quad \text{ uvedimo } a(T) = \frac{KT}{N \gamma \mu_B^2}$$

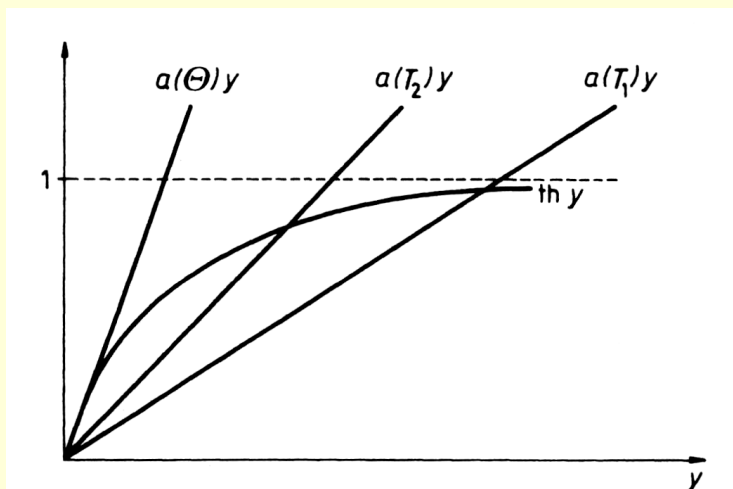
$$\Rightarrow M_s(T) = \frac{1}{a(T)} \cdot \frac{M_s(T)}{y} th y$$

odnosno $a(T) \cdot y = th y$

Ovu jednadžbu možemo riješiti grafički

$$a(T) \cdot y = thy$$

$$T_2 > T_1$$



Što je temperatura viša, nagib pravca $a(T)y$ je veći \Rightarrow smanjuje se spontana magnetizacija. Kod neke kritične temperature Θ (tangenta na krivulju thy) iščezava spontana magnetizacija (Curieva temperatura) i feromagnet prelazi u paramagnetsku fazu.

Kako za mali y (visoke temperature) približno vrijedi $thy = y$ slijedi iz $a(T)y = thy$

$$a(\theta) = 1 \qquad 1 = \frac{K\theta}{N\gamma\mu_B^2}$$

Curieva temperatura se dakle izračunava
$$\theta = \frac{N\gamma\mu_B^2}{K}$$

Veći γ veći, viša je Curieva temperatura (γ izražava jačinu međudjelovanja dipola)

Pogledajmo kako se relacija $M = N\mu_B \tanh \frac{\mu_B(B + \gamma M)}{KT}$ ponaša na

visokim temperaturama (susceptibilnost feromagneta u paramagnetskoj fazi) kada je termička energija mnogo veća od magnetske $KT \gg \mu_B(\mu_0 H + \gamma M)$; $\tanh y = y$

$$\Rightarrow M = N\mu_B^2 \frac{\mu_0 H + \gamma M}{KT} \Rightarrow M = \frac{N\mu_0 \mu_B^2}{KT - N\mu_B^2 \gamma} H \Rightarrow \chi_p = \frac{N\mu_0 \mu_B^2}{KT - N\mu_B^2 \gamma}$$

preuredimo

$$\chi_p = \frac{N\mu_0 \mu_B^2}{K(T - \frac{N\mu_B^2 \gamma}{K})} = \frac{C}{T - T_C} \quad \text{Curie-Weissov zakon, gdje je } T_C = \frac{N\gamma \mu_B^2}{K}$$

Našli smo za Curievu temperaturu $\theta = \frac{N\gamma \mu_B^2}{K}$ te bi trebalo biti $T_C = \theta$

međutim eksperimenti pokazuju da je temperatura T_C redovito viša od Curieve temperature

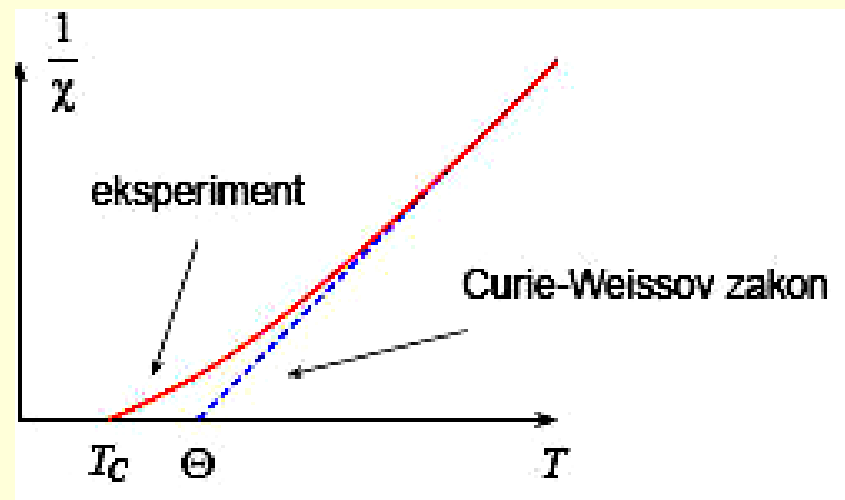
| | T_C (K) | $T_C - \theta$ (K) |
|----|-----------|--------------------|
| Fe | 1093 | 50 |
| Co | 1428 | 24 |
| Ni | 650 | 16 |

Napišimo C-W zakon $\chi_p = \frac{C}{T - T_C}$

malo drugačije:

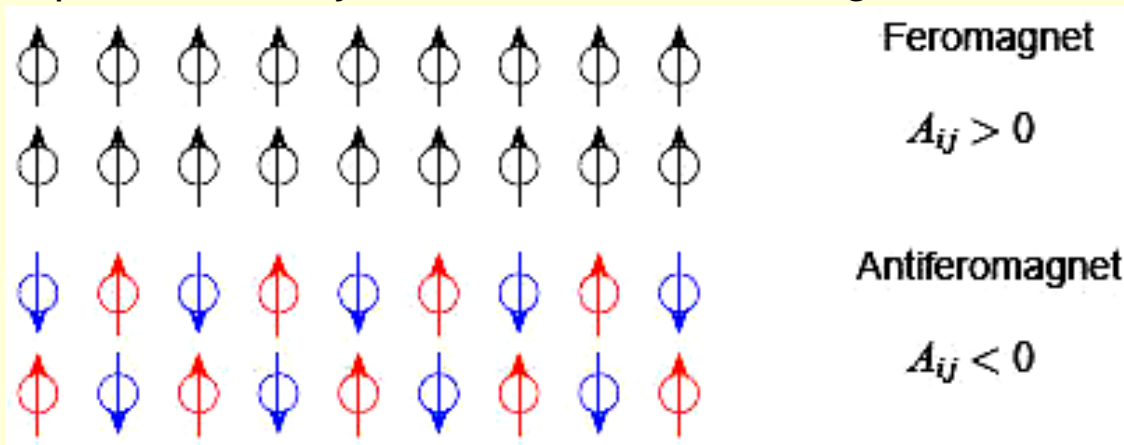
$$\frac{1}{\chi_p} = -\frac{T_C}{C} + \frac{T}{C}$$

Krivulja C-W zakona i eksperimentalne vrijednosti pokazuju dobro slaganje za više temperature.



Antiferomagnetizam

Ako je u relaciji potencijalne energije spinskog međudjelovanja $E_{ij} = -2A_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$ integral zamjene manji od nule, energijski je povoljnije da se susjedni spinovi postave antiparalelno. Pojava se zove antiferomagnetizam.



Postoji temperatura antiferomagnetskog uređenja (Néelova temperatura T_N) ispod koje je sustav antiferomagnet, a iznad paramagnet.

| materijal | T_N (K) |
|-----------|-----------|
| MnO | 116 |
| CoO | 291 |
| NiO | 525 |
| Cr | 308 |

T_N Néel-ova temperatura antiferomagnetskog uređenja