

Magnetska svojstva materijala

1.1 Magnetizam općenito

U vanjskom magnetskom polju tvari se magnetiziraju. Tu pojavu opisujemo vektorskom veličinom magnetizacijom, koju definiramo kao srednju gustoću magnetskih dipola. Magnetizacija je proporcionalna magnetskom polju, a u najjednostavnijem slučaju (izotropni sustav), veza između magnetizacije i magnetskog polja je linearna:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.1)$$

Faktor proporcionalnosti χ je bezdimenzionalna veličina koju nazivamo magnetskom susceptibilnošću sustava.

Ovisno o njihovim magnetskim svojstvima, tvari možemo podijeliti na jake i na slabe magnete. U jake magnete spadaju feromagnetni, antiferomagnetni i ferimagnetni, a u slabe dijamagneti i paramagneti.

Magnetska susceptibilnost za dijamagnete je negativna, a za paramagnete pozitivna veličina.

Kod slabih magneta postoje dvije grupe doprinosa magnetizaciji – atomski doprinos koji dolazi od djelovanja vanjskog polja na elektrone vezane u atomima, te doprinos vodljivih elektrona u metalima.

1.2 Elektroni kao magnetski dipoli

Gibanjem oko jezgre elektron proizvodi električnu struju, a ona proizvodi magnetsko polje. Prema tome, elektroni u atomima djeluju kao permanentni magnetski dipoli.

Elektron koji se giba oko jezgre ima orbitalni moment impulsa

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (1.2)$$

Njemu je pridružen magnetski dipolni moment

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e\vec{l}}{2m} \quad (1.3)$$

Magnetskom momentu pridonosi i elektronski spin, \vec{s} . Spinski magnetski dipolni moment elektrona je

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e\vec{s}}{m} \quad (1.4)$$

U atomima se doprinosi pojedinih elektrona zbrajaju u rezultatni magnetski dipolni moment. U vanjskom magnetskom polju potencijalna energija magnetskog dipola $\vec{\mu}$ je

$$E = -\vec{\mu}\vec{B} \quad (1.5)$$

1.3 Atomski magnetizam

1.3.1 Atomski dijamagnetizam

Ako je vanjska ljuska atoma sasvim popunjena elektronima, magnetsko djelovanje se poništava, tj. ukupni magnetski dipolni moment atoma bit će jednak nuli.

No, ako se atom nađe u vanjskom magnetskom polju, dolazi do promjene gibanja elektrona oko jezgre. Uključenjem magnetskog polja mijenja se magnetski tok kroz površinu što ju zatvara elektronska staza, inducira se dodatna struja koja pak inducira magnetske momente čija je orijentacija određena Lenzovim pravilom (suprotna orijentaciji vanjskog polja koje ih je stvorilo).

Orbitalni moment impulsa \vec{l} počinje precesirati oko smjera vanjskog magnetskog polja frekvencijom

$$\vec{\omega}_L = -\frac{(-e)}{2m}\vec{B} \quad (1.6)$$

koju nazivamo Larmorovom frekvencijom. Tom frekvencijom oko smjera polja precesira i inducirani magnetski moment.

Dodatna struja nastala uključenjem magnetskog polja jednaka je

$$I = \frac{-e}{T_L} = \frac{-e\omega_L}{2\pi} = -\frac{e^2B}{4\pi m} \quad (1.7)$$

(T_L je period Larmorovog periodičnog gibanja)

Navedena struja proizvodi magnetski dipolni moment

$$\vec{\mu} = \vec{I} \times \vec{P} = -\frac{e^2\rho^2\vec{B}}{4m} \quad (1.8)$$

P je površina projekcije elektronske staze na ravninu okomitu na polje, ρ je radijus precesije.

Postavimo li jezgru u središte koordinatnog sustava, općenito će vrijediti za kvadrat udaljenosti elektrona od jezgre:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (1.9)$$

Os z biramo u smjeru vektora magnetske indukcije. Kako je ρ radijus kružnice u ravnini okomitoj na \vec{B} , vrijedi $\rho^2 = x^2 + y^2$. Iz ravnopravnosti koordinatnih osi i gornjeg izraza slijedi

$$\overline{\rho^2} = \frac{2}{3} \overline{r^2} \quad (1.10)$$

Magnetizacija sustava jednaka je produktu koncentracije atoma i zbroju prosječnih vrijednosti magnetskih dipolnih momenata elektrona u atomu:

$$M = N \sum_i \bar{\mu}_i = -\frac{e^2 NB}{6m} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (1.11)$$

Iz izraza $M = \chi H$ i $B = \mu_0 H$ dobivamo izraz za magnetsku susceptibilnost:

$$\chi_d = \frac{M}{H} = -\frac{e^2 N \mu_0}{6m} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (1.12)$$

Magnetska susceptibilnost je negativna, dakle, efekt koji proizvode inducirani dipoli u atomima s popunjenom vanjskom ljuskom je *dijamagnetski*.

1.3.2 Atomski paramagnetizam

Ako je vanjska ljuska djelomično popunjena elektronima, atom će djelovati kao permanentni magnetski dipol. Zbrajanjem doprinosa pojedinih elektrona, dobivamo ukupan orbitalni angularni moment \vec{L} i ukupni spin podljuske \vec{S} . Njihov vektorski zbroj daje ukupni angularni moment podljuske

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.13)$$

Magnetsko polje postavljamo u smjeru z-osi. Energija magnetskog dipola u vanjskom polju je

$$E = -\vec{\mu}_z \vec{B} \quad (1.14)$$

μ_z je projekcija magnetskog dipola na smjer magnetskog polja i jednaka je

$$\mu_z = -g \mu_B J'_z \quad (1.15)$$

gdje je $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ ($= 0.9274 \cdot 10^{-23} JT^{-1}$) Bohrov magneton ($\hbar/2$ je iznos spina elektrona), a g spektroskopski faktor

$$g = 1 + \frac{J'(J'+1) + S'(S'+1) - L'(L'+1)}{2J'(J'+1)} \quad (1.16)$$

Kvantni broj J'_z može poprimiti vrijednosti od $-J'$ do J' , pa se u stanju kvantnog broja J' energijski spektar magnetskog dipola sastoji od $2J' + 1$ ekvidistantnih nivoa razmaknutih za $g\mu_B B$.

Zbog jednostavnosti, uzimamo $L' = 0$, $S' = \frac{1}{2}$, iz čega proizlazi $J' = S'$; $g=2$; $J'_z = \pm \frac{1}{2}$

Uvrštavanjem u izraz za magnetski dipolni moment, dobivamo

$$\mu_{zi} = \pm \mu_B \quad (1.17)$$

Prosječna vrijednost komponente magnetskog dipola u smjeru polja jednaka je

$$\overline{\mu_z} = \frac{\sum_i \mu_{zi} e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad E_i = -\mu_{zi} B \quad (1.18)$$

Množeći gornji izraz s koncentracijom atoma, dobivamo magnetizaciju sustava:

$$M = N\mu_B \frac{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}} = N\mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (1.19)$$

U slučaju niskih temperatura, odnosno termičke energije $k_B T$ mnogo manje od magnetske $\mu_B B$

$$\tanh \frac{\mu_B B}{k_B T} \approx 1 \quad (1.20)$$

Dobivamo magnetizaciju zasićenja $M = N\mu_B$, dok će u slučaju visokih temperatura (termičke energije mnogo veće od magnetske) približno vrijediti razvoj

$$e^{\pm \frac{\mu_B B}{k_B T}} = 1 \pm \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (1.21)$$

pa se izraz za magnetizaciju transformira u

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B \quad (1.22)$$

Magnetska susceptibilnost

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \frac{N\mu_0 \mu_B^2}{k_B T} \quad (1.23)$$

je pozitivna, zaključujemo da djelomično popunjena ljuska daje paramagnetski efekt.

Atomska paramagnetska susceptibilnost obrnuto proporcionalna s temperaturom poznata je kao Curieov zakon.

1.4 Vodljivi elektroni u metalima

U prethodnim razmatranjima uzimali smo u obzir samo lokalizirane elektrone, odnosno one vezane u atomu, no mjerenja su pokazala da dobiveni izrazi ne vrijede za niz metala, te da valja uzeti u obzir i doprinos vodljivih elektrona.

Vodljivi elektroni daju i dijamagnetski i paramagnetski doprinos. Dijamagnetski doprinos dolazi od promjene orbite vodljivih elektrona u magnetskom polju, dok je paramagnetski doprinos rezultat djelovanja magnetskog polja na spin elektrona.

Iznos elektronskog spina je $\hbar/2$, pa iz relacije $\vec{\mu}_s = -\frac{e\vec{s}}{m}$ slijedi da svaki elektron djeluje kao magnetski dipol iznosa jednakog Bohrovu magnetonu $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$.

Razmatramo elektronski plin u općenitom periodičnom potencijalu. Pri temperaturi $T=0K$ u svakom orbitalnom stanju određenog valnog vektora \vec{k} ispod Fermijevog nivoa nalaze se dva elektrona suprotnih spinova. Elektroni su ravnopravno raspoređeni u oba spinska stanja, te je resultantni magnetski moment elektronskog plina jednak nuli. Takav raspored ostaje praktički očuvan do temperature tališta metala, jer se povišenjem temperature funkcija raspodjele vodljivih elektrona mijenja tek neznatno.

Energija elektrona mijenja se u vanjskom magnetskom polju. Potencijalna energija magnetskog dipola je $E = -\vec{\mu}_B \vec{B}$ pa ovisno o spinskoj orijentaciji, odnosno o tome je li magnetski dipol paralelan ili antiparalelan s vanjskim poljem, za energiju elektrona valnog vektora \vec{k} u vanjskom polju dobivamo

$$E_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) = E(\vec{k}) \mp \mu_B B \quad (1.24)$$

Iz gornjeg izraza može se vidjeti da je energija elektrona paralelne spinske orijentacije (odnosno orijentacije magnetskog momenta) niža od energije elektrona antiparalelne orijentacije. Dio elektrona antiparalelne orijentacije preokrenut će svoje magnetske momente u energijski stabilnije stanje, odnosno u stanje niže energije. Zbog viška elektrona paralelne orijentacije magnetskog momenta javlja se resultantna magnetizacija elektronskog plina. Kako je magnetizacija istog smjera kao i magnetsko polje, spinska susceptibilnost elektronskog plina je pozitivna.

Iznos potencijalne energije $\mu_B B$ vrlo je malen pa se energija vodljivih elektrona čak i u ekstremno jakim magnetskim poljima mijenja vrlo malo te magnetsko polje preokreće spinove samo malom postotku elektrona.

Za izračun magnetizacije treba nam broj elektrona kojima je magnetsko polje preokrenulo magnetske momente.

Pretpostavljamo da se gustoća stanja u okolini Fermijeve energije mijenja vrlo sporo.

Gustoću elektronske populacije dobivamo množenjem gustoće stanja $g(E)$ s funkcijom raspodjele $\rho(E)$. Obzirom da se funkcija raspodjele mijenja neznatno za sve energije manje od temperature tališta, možemo aproksimirati s Fermi-Diracovom funkcijom raspodjele pri apsolutnoj nuli (obzirom da su elektroni fermioni). Ona je za sve energije manje od Fermijeve jednaka 1, a za sve veće jednaka 0. Promjena gustoće elektronske populacije ograničena je na vrlo usko područje, približne širine $\mu_B B$ oko Fermijeve energije. Efektivna koncentracija vodljivih elektrona zbog kojih se sustav magnetizira jednaka je umnošku širine energijskog intervala s gustoćom stanja na Fermijevoj energiji.

$$N_{ef} = \mu_B B g(E_F) \quad (1.25)$$

Magnetizacija elektronskog plina jednaka je umnošku efektivne koncentracije i Bohrovog magnetona

$$M = N_{ef} \mu_B = \mu_B^2 g(E_F) B \quad (1.26)$$

Iz relacija $M = \chi H$ i $B = \mu_0 H$ dobivamo izraz za paramagnetsku susceptibilnost:

$$\chi_P = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \quad (1.27)$$

Upotrijebimo li izraz za gustoću stanja na Fermijevoj nivou iz Sommerfeldovog modela $g(E_F) = \frac{3ZN}{2E_F}$, gdje je ZN koncentracija vodljivih elektrona, za paramagnetsku susceptibilnost slijedi:

$$\chi_P = \frac{3ZN\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (1.28)$$

Navedeni je rezultat za paramagnetsku susceptibilnost vodljivih elektrona izveo Pauli.

Iskoristimo li relaciju $E_F = k_B T_F$, gdje je T_F Fermijeva temperatura, gornji izraz možemo pisati u obliku

$$\chi_P = \frac{3ZN\mu_0\mu_B^2}{2k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} \quad (1.29)$$

Prvi faktor približno je jednak izrazu za atomsku paramagnetsku susceptibilnost, dok faktor T/T_F reducira susceptibilnost. Fermijeva temperatura za metale je vrlo velika pa je pri sobnim temperaturama dani omjer vrlo mali, a paramagnetska susceptibilnost vodljivih elektrona reda veličine dijamagnetske susceptibilnosti elektrona iz unutrašnjih ljusaka. Redukcija susceptibilnosti je posljedica Paulijeva principa – svako kvantno stanje može prihvatiti samo jedan elektron, pa se u magnetskom polju preokreću magnetski dipolni momenti samo elektronima s vrha energijske raspodjele.

Vanjsko polje djeluje i na orbitalnu valnu funkciju elektrona. Dok je izvan magnetskog polja staza slobodnog elektrona pravac, u magnetskom polju poprima oblik spirale oko smjera magnetskog polja. Zbog promjene elektronske staze inducira se struja, i magnetski dipolni moment orijentacije suprotne vanjskom polju (prema Lenzovu pravilu). Dijamagnetski doprinos susceptibilnosti vodljivih elektrona u metalima izveo je Landau:

$$\chi_d = -\frac{ZN\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (1.30)$$

Rezultantna susceptibilnost dobiva se zbrojem paramagnetskog i dijamagnetskog doprinosa:

$$\chi = \chi_P + \chi_d = \frac{ZN\mu_0\mu_B^2}{E_F} \quad (1.31)$$

Ukupno djelovanje magnetskog polja na elektronski plin je paramagnetsko.

Gornji rezultat dobiven je izvodom u Sommerfeldovu modelu, no on pretpostavlja gibanje elektrona u potencijalnoj jami ravnog dna koju čini površina kristala, dok je realna situacija takva da na elektrone djeluje periodični potencijal rešetke. Kako bismo dobili što vjerniji rezultat, u razmatranje uključujemo aproksimaciju efektivne mase.

Efektivna masa u Paulijevu susceptibilnost ulazi preko gustoće stanja, dok se Bohrov magneton ne mijenja u odnosu na Sommerfeldov model, obzirom da okolina ne djeluje na elektronski spin.

$$g(E_F^*) = \frac{3ZN}{2E_F^*} \quad (1.32)$$

Fermijeva energija bit će

$$E_F^* = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad (1.33)$$

Iz toga slijedi za gustoću stanja

$$g(E_F^*) = \frac{m^*}{m} \cdot \frac{3ZN}{2E_F} \quad (1.34)$$

Paramagnetska susceptibilnost uz aproksimaciju efektivne mase

$$\chi_P^* = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F^*) = \frac{m^*}{m} \chi_P \quad (1.35)$$

Gdje je χ_P izraz za paramagnetsku susceptibilnost izveden u Sommerfeldovu modelu.

U izraz za dijamagnetsku susceptibilnost efektivna masa ulazi preko gustoće stanja i preko Bohrovog magnetona.

Dijamagnetska susceptibilnost uz aproksimaciju efektivne mase

$$\chi_d^* = -\frac{ZN\mu_0\mu_B^2}{2E_F^*} = \frac{m}{m^*} \chi_d \quad (1.36)$$

Gdje je χ_d Landauov izraz za dijamagnetsku susceptibilnost vodljivih elektrona.

Obzirom da je brzina elektrona obrnuto proporcionalna efektivnoj masi (jednaka je omjeru impulsa i efektivne mase), iz proporcionalnosti brzine i Lorentzove sile slijedi da je i sila obrnuto proporcionalna efektivnoj masi, te će za manju efektivnu masu sila, odnosno deformacija elektronske staze, biti veća, a time veći i dijamagnetski efekt.

Rezultantna susceptibilnost vodljivih elektrona je

$$\chi^* = \chi_p^* + \chi_d^* = \chi_p^* \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right] \quad (1.37)$$

Ovdje smo iskoristili omjer $\frac{\chi_d^*}{\chi_p^*} = \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \frac{\chi_d}{\chi_p}$ te iz Sommerfeldova modela $\frac{\chi_d}{\chi_p} = -\frac{1}{3}$

Za dovoljno malu efektivnu masu dijamagnetski efekt bit će dominantan, no ako je efektivna masa približno jednaka ili veća od mase slobodnog elektrona, resultantni efekt bit će paramagnetski.

U nekim sustavima postoji i Van Vleckov paramagnetizam. On nastaje u atomima u kojima je elektronski oblak nesimetrično raspoređen oko smjera magnetskog polja. On je to veći što su pobuđeni energijski nivoi bliži osnovnom energijskom nivou. Van Vleckova susceptibilnost usporediva je s atomskom dijamagnetskom susceptibilnošću.

Ukupna susceptibilnost metala jednaka je zbroju susceptibilnosti vodljivih elektrona i elektrona iz unutrašnjih podljusaka. U metalima s popunjenim podljuskama Van Vleckov paramagnetizam je zanemariv, a djelovanje vezanih elektrona je dijamagnetsko.

Većina izolatora i poluvodiča su dijamagneti, obzirom da je doprinos vodljivih elektrona zbog male koncentracije efektivnih nosilaca naboja zanemariv.

Ako je koncentracija efektivnih nosilaca naboja velika, valja ubrojiti njihov doprinos. Rezultantni efekt ovisi o odnosu Paulijeve paramagnetske i Landauove dijamagnetske susceptibilnosti, ako je Paulijeva susceptibilnost veća, efekt je paramagnetski, u suprotnom je dijamagnetski.

1.5 Jaki magneti

Kao kod paramagneta i kod feromagneta postoje permanentni magnetski dipoli. No, za razliku od paramagneta, gdje je ukupni magnetski dipolni moment (time i magnetizacija) jednak nuli zbog podjednakog broja atoma s magnetskim dipolnim momentima u svakom smjeru, kod feromagneta postoji magnetizacija i bez djelovanja vanjskog polja, zahvaljujući visokom stupnju mikroskopskog uređenja sustava. Spontana magnetizacija kod feromagneta maksimalna je pri temperaturi apsolutne nule, smanjuje se zagrijavanjem, a potpuno iščezava pri Curieovoj temperaturi, kada feromagnet prelazi u paramagnet. Prema Weissovoj teoriji srednjeg polja, spontana magnetizacija posljedica je međudjelovanja magnetskih dipola, odnosno svaki se magnetski dipol nalazi u usrednjenom polju svih ostalih magnetskih dipola koji ga okružuju.

Unutrašnjost feromagneta sastavljena je od manjih područja uređene orijentacije magnetskih dipola koje nazivamo domenama. Pri temperaturi apsolutne nule svi su elementarni dipolu unutar domene postavljeni paralelno. Spontana magnetizacija ne mora se očitovati makroskopski, obzirom da se spontane magnetizacije pojedinih domena mogu poništavati.

Za razliku od feromagneta, gdje se magnetski dipoli nastoje postaviti paralelno uslijed spontane magnetizacije, kod antiferomagneta se javljaju dvije skupine magnetskih dipola koji se nastoje postaviti antiparalelno. Obzirom da je iznos dipolnih momenata jednak za obje skupine, pri temperaturi apsolutne nule magnetizacija antiferomagneta jednaka je nuli.

Ferimagnete karakteriziraju također dvije skupine antiparalelno postavljenih dipola, no zbog razlike u iznosu dipolnih momenata, pri apsolutnoj nuli će magnetizacija biti različita od nule.