

Sinteza i karakterizacija interkaliranih dihalogenida prijelaznih metala

Erceg, Luka

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:217:146932>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Luka Erceg

Sinteza i karakterizacija interkaliranih
dihalkogenida prijelaznih metala

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER NASTAVNIČKI

Luka Erceg

Diplomski rad

**Sinteza i karakterizacija
interkaliranih dihalogenida
prijelaznih metala**

Voditelj diplomskog rada: dr.sc.Petar Popčević

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2022.

Zahvaljujem se roditeljima koji su svojim primjerom i djelovanjem uvijek bili i biti će neiscrpna inspiracija u svim segmentima života. Ovaj diplomski rad je samo još jedna kap koju su utkali u moj slap.

Zahvaljujem se mentoru dr.sc.Popčeviću na izuzetnoj angažiranosti i trudu kojeg je ukazao pri izradi ovog diplomskog rada i primjeru kako fizičar treba razmišljati i djelovati. Također, zahvaljujem se i mentorici metodičkog dijela rada doc.dr.sc.Planinić te kolegi Gudcu za pomoć pri sintezi.

Nedvojbeno je puno imena kojima bih se trebao zahvaliti, kako ne bih nikoga izostavio ili učinio manje bitnim zahvalio bih se svima koji su me motivirali i bodrili tijekom svih godina studija.

Sažetak

U okviru ovoga rada proučavana su dva dihalogenida prijelaznih metala: $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ i $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$.

Prikazana je tehnika sintetiziranja kristala upotrebom CVT (Chemical Vapour Transport) metode. Proučavana su električna i magnetska svojstva sintetiziranih kristala. Isto tako, prikazana je laboratorijska tehnika postizanja hidrostatskog tlaka od nekoliko GPa kao i mjerenje fizikalnih veličina pri temperaturama do 1.5 K.

Rad se odvijao u grupi za istraživanje kompleksnih i jako koreliranih funkcionalnih materijala na Institutu za fiziku u suradnji s Fizičkim odsjekom Prirodoslovno matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Ključne riječi: dihalogenidi prijelaznih metala, sintetiziranje kristala, električna svojstva, magnetska svojstva, laboratorijska tehnika, hidrostatski tlak, ekstremni uvjeti, iznimno niske temperature

Diploma thesis title

Abstract

Two intercalated transition metal dichalcogenides were studied in this thesis: $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ and $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$.

The chemical vapour transport synthesis technique is presented. The electrical and magnetic properties of the synthesized crystals were studied.

Also, the laboratory technique of achieving a hydrostatic pressure of several GPa is presented, as well as the technique of measurement of physical properties down to 1.5 K.

The work took place in a group for research of complex and highly correlated functional materials at the Institute of Physics in cooperation with the Department of Physics of the Faculty of Science of the University of Zagreb.

Keywords: transition metal dichalcogenides, crystal synthesis, electrical properties, magnetic properties, laboratory technology, hydrostatic pressure, extreme conditions, extremely low temperatures

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Električna vodljivost	3
2.1	Ohmov zakon	3
2.2	Mikroskopski opis električne vodljivosti	3
2.3	Relaksacijsko vrijeme	5
2.4	Balistički vodič	6
3	Ovisnost električne otpornosti i temperature	7
3.1	Matthiessenovo pravilo	7
3.2	Fononi i fononski temperaturni doprinosi	7
4	Svojstva materijala pri velikim tlakovima	11
4.1	Općenito o tlaku	11
4.2	Efekti visokog tlaka na fizikalna svojstva materijala	11
4.2.1	Fazni prijelazi	11
4.2.2	Kompresija	12
4.3	Efekt visokog tlaka na električna i magnetska svojstva materijala	13
5	Magnetizam i magnetska svojstva materijala	15
5.1	Osnovni koncepti magnetskih svojstava tvari	15
5.1.1	Magnetska susceptibilnost	16
5.2	Klasifikacija materijala	17
5.2.1	Dijamagnetizam	17
5.2.2	Paramagnetizam	19
5.2.3	Feromagnetizam	22
5.2.4	Antiferomagnetizam	24
5.2.5	Ferimagnetizam	26
6	Eksperimentalna metoda	28
6.1	Sinteza kristala	28
6.2	Priprema uzoraka za mjerenje otpornosti	29
6.2.1	Kriostat	33
6.2.2	Mjerenje pod hidrostatskim tlakom	33

6.3	Mjerenje magnetskih karakteristika	34
7	Ekperimentalni rezultati	36
7.1	Transportna svojstva kristala $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$	36
7.2	Transportna svojstva kristala $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$	37
7.2.1	Transportna svojstva kristala $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ pod atmosferskim tlakom	37
7.2.2	Transportna svojstva kristala $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ pod hidrostatskim tlakom	39
7.3	Magnetske karakteristike $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$	42
8	Zaključak	46
9	Metodički dio	47
9.1	Ohmov zakon	47
9.2	Nastavna priprema	48
	Literatura	57

1 Uvod

Kako bi se proučavala električna i magnetska svojstva kristala pod atmosferskim i hidrostatskim tlakom potrebno je prvo pobliže teoretski opisati iste.

U uvodnom poglavlju dan je općenit opis i karakteristika dihalogenida kako bi se dobio uvid u njihova glavna obilježja.

U drugom poglavlju opisane su osnove karakteristike električne vodljivosti te na koji je način ona korelirana s temperaturom, kako bi se kasnije dobio jasniji uvid u rezultate i mjerenja električne otpornosti.

Zatim se u trećem poglavlju direktno povezuju električna otpornost i temperatura, odnosno kako i na koji način promjena temperature utječe na otpornost materijala.

U četvrtom poglavlju se mogu pronaći osnovni koncepti djelovanja tlaka na kristalnu strukturu materijala te na koji način takva djelovanja eventualno mogu utjecati na električna i magnetska svojstva kristala.

U petom poglavlju se nalazi teoretska pozadina magnetskih svojstava tvari te klasifikacija pojedinog tipa magnetizma koji nam služe za jasniju predodžbu svih magnetskih fenomena koji se pojavljuju unutar ovog rada.

Eksperimentalna metoda i rezultati nalaze se u šestom i sedmom poglavlju.

U osmom poglavlju se mogu pronaći zaključci i kratka diskusija konačnih rezultata čitavog rada.

U posljednjem poglavlju se može pronaći i metodički dio rada.

Dihalkogenidi prijelaznih metala zanimljiva su tema istraživanja kako eksperimentalnog tako i teorijskog. Ovo su kvazi-dvodimenzionalni materijali koji su u fokusu znanstvenog interesa iz dva razloga: prvi je činjenica da je moguće sintetizirati atomski tanke slojeve te se istražuje njihov potencijal za primjene u elektronici, spintronici i novim uređajima.

Drugi razlog je njihova snižena dimenzionalnost (slojevita struktura) koja pospješuje korelacijske efekte što rezultira bogatstvom raznih osnovnih stanja. Ovisno o kemijskom sastavu oni mogu biti poluvodiči, polumetali i pravi metali, a neki od njih su i supravodljivi.

Moguće ih je interkalirati magnetskim ionima te na taj način dobiti sustave u kojima koegzistiraju magnetski i metalični podsustavi. Međudjelovanje ovih dvaju sustava rezultira zanimljivim osnovnim stanjima kojima je moguće manipulirati primjenom vanjskog tlaka i/ili magnetskog polja.

2 Električna vodljivost

2.1 Ohmov zakon

Ohmov zakon kaže da je struja koja teče kroz vodljivi materijal između dvije točke izravno proporcionalna razlici potencijala te dvije točke, odnosno naponu. Ako se sada uvede otpor R kao omjer napona i struje, dolazi se do matematičke jednadžbe koja opisuje ovaj zakon: [1]

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.1)$$

Gdje I označava električnu struju, V napon ili razliku potencijala, i R otpor materijala kroz kojeg prolazi struja. U nastavku će se koristiti Ohmov zakon u mikroskopskom obliku, kojeg će se i izvesti. Pretpostavimo da je L duljina materijala kojim teče struja, a A poprečni presjek. Iz čega slijedi: [1]

$$j = \frac{I}{A}, \quad E = \frac{V}{L} \quad i \quad R = \frac{L\rho}{A} \quad (2.2)$$

Fizikalna veličina j označava gustoću struje, E električno polje i ρ električnu otpornost. Inverzna veličina električnoj otpornosti je električna vodljivost, [1]

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.3)$$

Kada se jednažbe (2.3) i (2.2) ubace u (2.1) slijedi:

$$j = \sigma E \quad (2.4)$$

Čime se dobio Ohmov zakon u mikroskopskom obliku. Gustoća struje j je proporcionalna električnom polju E , a konstanta proporcionalnosti je električna vodljivost σ [1].

2.2 Mikroskopski opis električne vodljivosti

Kako bi se dobila jasnija slika o tome kako nastaje otpor R unutar nekog materijala, mora se mikroskopski pokazati o čemu električna vodljivost σ ovisi. Nastanak struje se može približiti utjecaju električnog polja na nabijene čestice. Gibanje nabijenih čestica kroz poprečni presjek materijala u nekom intervalu vremena definira

električnu struju I . Isto tako, gibanje električki neutralnih čestica neće doprinosti nastanku električne struje [1].

Općenito, elektroni se čak i u odsutstvu električnog polja gibaju nasumično te se sudaraju iz trenutka u trenutak i pri tom mijenjaju i smjer i iznos brzine, takvu brzinu elektrona nazivamo nasumičnom v_r . S druge strane, kad postoji električno polje pojavljuje se još jedna brzina, i to driftna v_d .

Kao primjer, uzmimo jedan elektron e . Vanjsko električno polje djeluje na naboj silom $-eE$. Također, tijekom gibanja postoji sila otpora čiji je uzrok kolizija elektrona sa ostatkom medija kroz koji se elektron giba. Pretpostavimo da silu otpora možemo zapisati kao: $-m^* \frac{v}{\tau}$, gdje v označava brzinu elektrona, a τ konstantu koju ćemo nazvati relaksacijskim vremenom. Relaksacijsko vrijeme bi bilo vrijeme između dva sudara. Nadalje, koristeći Newtonov zakon gibanja možemo pisati: [1]

$$m^* \frac{dv}{dt} = -eE - m^* \frac{v}{\tau} \quad (2.5)$$

Tu se pojavila još jedna nova fizikalna veličina m^* koja označava efektivnu masu elektrona. Nas zanimaju stacionarna stanja, odnosno, ona stanja za koja vrijede $\frac{dv}{dt} = 0$. Kada uvrstimo ovu matematičku formulaciju stacionarnosti u prethodnu jednažbu dobivamo pripadajuće rješenje izgleda: [1]

$$v_d = -\frac{e\tau}{m^*} E \quad (2.6)$$

Iz izraza (2.6) se jasno vidi o čemu ovisi driftna brzina v_d . Za razliku od nasumične brzine v_r , driftna brzina v_d smjerom je dobro definirana (prema ili od električnog polja, ovisno o predznaku naboja) [1].

Uz prethodno definiranu driftnu brzinu elektrona može se iz izraza (2.6) izračunati gustoća struje j . S obzirom da imamo $-Ne$ naboja po jedinici volumena, a kako svaki elektron ima driftnu brzinu, slijedi da će količina naboja koja prođe kroz jedinični poprečni presjek u jedinici vremena biti upravo: [1]

$$j = (-Ne)v_d = (-Ne)\left(-\frac{e\tau}{m^*} E\right) = \frac{Ne^2\tau}{m^*} E \quad (2.7)$$

Ako se sada usporedi izraz (2.7) s Ohmovim zakonom (2.4), može se lako izvući

rezultat za električnu vodljivost:

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*} \quad (2.8)$$

Što je izraz i značenje koje se tražilo od samog početka, da se na mikroskopskoj razini zaključi o čemu točno ovisi vodljivost σ , odnosno otpornost materijala ρ [1].

Jednoznačno se može zaključiti da će vodljivost materijala rasti sa povećanjem broja naboja N . Vidi se da je vodljivost obrnuto proporcionalna efektivnoj masi m^* što je isto u skladu sa očekivanjima, naravno, što je veća efektivna masa elektrona, sam elektron je tromiji i stoga ga je teže pomaknuti. I zadnju koorelaciju koju se može vidjeti je ona sa vremenom relaksacije τ . Vidi se da što je veće relaksacijsko vrijeme τ , odnosno vrijeme između dva sudara veća je i vodljivost. Fizikalni razlog je sljedeće prirode. Ako je vrijeme između dva sudara veće to znači da postoji više vremena za ubrzanje elektrona, a time i veća driftna brzina, a posljedično i veća vodljivost [1].

2.3 Relaksacijsko vrijeme

Kako bi se produbilo značenje relaksacijskog vremena τ , pretpostavimo da se uzorak postavi u vanjsko električno polje E , dovoljno veliko da nastane driftna brzina v_d . Sada kada je gustoća struja j uspostavljena, a time i driftna brzina v_d u nekom trenutku se naglo makne električno polje E , nakon tog trenutka električnog polja E više nema, tj. $E = 0$. Driftna brzina v_d nakon tog trenutka polako trne zbog sile trenja pa pišemo koristeći relaciju (2.5): [1]

$$m^* \frac{dv}{dt} = -m^* \frac{v}{\tau}, \quad (2.9)$$

a rješenje ove diferencijalne jednažbe je: [1]

$$v_d(t) = v_{d,0} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (2.10)$$

Ova jednažba ukazuje na to da se driftna brzina približava nuli s karakterističnim vremenom τ . Takav proces se naziva relaksacijskim procesom. S obzirom da je relaksacijsko vrijeme reda veličine $10^{-14} s$ što je jako kratki vremenski interval, ta činjenica vodi na zaključak da i driftna brzina v_d jako brzo trne u nulu [1].

S obzirom da je τ prosječno vrijeme između dva uzastopna sudara, može ga se napi-

sati kao: [1]

$$\tau = \frac{l}{v_r} \quad (2.11)$$

gdje l predstavlja srednji slobodni put, odnosno prosječni put koji elektron pređe između dva sudara, a v_r nasumičnu brzinu gibanja elektrona. U skladu s tim može se iznova napisati relaciju (2.8): [1]

$$\sigma = \frac{Ne^2l}{m^*v_r} \quad (2.12)$$

2.4 Balistički vodič

Srednji slobodni put elektrona l može se izračunati koristeći (2.11), kada bi se u tu relaciju ubacile neke eksperimentalne vrijednosti relaksacijskog vremena $\tau \approx 10^{-14}$ i nasumične brzine $v_r = 10^6 \frac{m}{s}$ dobije se rezultat za srednji slobodni put $l = 10^{-8} m \approx 10^2 \text{Å}$ [1].

To bi značilo da između dva sudara čestica prođe put od 20-ak međuatomskih udaljenosti [1].

U slučaju da je srednji slobodni put u materijalu usporediv sa makroskopskom dimenzijom tog materijala, govorimo o balističkom vodiču. U tom slučaju formalizam gore razvijen više ne opisuje dobro dinamiku gibanja elektrona pošto sudara (trenja) više (gotovo) nema. U idealnom kristalu (balističkom vodiču), teoretska vodljivost bi mogla biti beskonačna, odnosno otpor bi bio nula [2].

Takav kristal bi imao savršeno uređenje stoga i malu šansu da dođe do sudara elektrona sa ičim osim sa granicama uzorka ili raspršenja na kontaktima na koje je spojen [2].

Kod realnih kristala srednji slobodni put se može povećavati smanjenjem broja nečistoća (defekata) ili snižavanjem njegove temperature. Smanjenjem broja defekata smanjuje se šansa raspršenja elektrona na nepravilnostima u kristalnoj rešetci (nečistoćama), a smanjenjem temperature se smanjuje fononski doprinos raspršenju elektrona, jer fononski doprinos otporu raste s temperaturom [2].

3 Ovisnost električne otpornosti i temperature

3.1 Matthiessenovo pravilo

Kako bi kvalitetnije predočili i opisali ovisnost električne otpornosti o temperaturi definirati će se neke fizikalne pojave koje igraju bitnu ulogu u pojašnjavanju navedene ovisnosti.

Ako u sustavu ima više neovisnih mehanizama koje vode na otpor, npr. defekti i fononi, svaki od njih pojedinačno je karakteriziran pripadnom vjerojatnošću raspršenja. Tu tvrdnju se može i matematički zapisati kao $p_d \approx \frac{1}{\tau_d}$ što označava vjerojatnost raspršenja i srednje relaksacijsko vrijeme za defekte, te $p_f \approx \frac{1}{\tau_f}$ što označava vjerojatnost raspršenja i srednje relaksacijsko vrijeme za fonone [3].

Sada se može napisati i kako bi izgledao ukupan doprinos otpornosti ρ_{uk} uz korištenje relacije 2.8:

$$\rho_{uk} = \rho_d + \rho_f(T) = \frac{m^*}{Ne^2} \frac{1}{\tau_d} + \frac{m^*}{Ne^2} \frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\sigma_{uk}} = \frac{1}{\sigma_d} + \frac{1}{\sigma_f}, \quad (3.1)$$

gdje je pretpostavljeno da se doprinosi mogu zbrajati.

Stoga doprinos ukupnom otporu dolazi i zbog fonona i zbog defekata, pri tome da su navedena dva doprinosa neovisna jedna o drugom tj. inverz relaksacijskih vremena se mogu zbrajati [3].

U slučaju kada imamo samo defekte i fonone, samo fononski doprinos ovisi o temperaturi i takav otpor nastaje zbog termičkih pobuđenja rešetke. Utjecaj fonona na otpor smanjuje se na dovoljno niskim temperaturama kada je rešetka efektivno smrznuta, njihov doprinos postaje zanemariv. Stoga rezidualna otpornost daje informaciju o količini defekata u sustavu.

3.2 Fononi i fononski temperaturni doprinosi

Fononi su kvantizirani svojstveni modovi kristala, a kvantizacija dolazi iz zahtjeva da sustav bude invarijantan na translaciju za duljinu L u kojoj se nalazi N stopa

rešetke (harmoničkih oscilatora), tj. $L = N \cdot a$.

$$u_{n+N} = u_n \quad (3.2)$$

gdje u označava odmak od ravnotežnog položaja [3]. Relacija (3.2) opisuje lanac atoma savinutih u prsten pa su prvi i posljednji atom jednaki, iz čega slijedi:

$$k = \frac{2\pi}{Na} \cdot m, m \in Z \quad (3.3)$$

Pri tome k označava jedan od modova vibracije, a m broj mogućih stanja. U 1. Brillouinovoj zoni broj mogućih stanja m jednak je broju stopa rešetke N .

Fonon se može tretirati kao kvant titranja harmoničkog oscilatora s energijom $E_{H.O.} = n\hbar\omega$, pri tom n može imati vrijednost samo pozitivnih cijelih brojeva.

Kako fonon predstavlja val, on sa sobom nosi vlastiti moment. Po analogiji s fotonom, moment fonona možemo zapisati kao $p = \frac{h}{\lambda}$ koristeći deBroglievu relaciju. Pri tom λ označava valnu duljinu. Ako se sada valnu duljinu λ zapiše kao $\lambda = \frac{2\pi}{q}$, gdje q predstavlja valni vektor, može se konačno zapisati kako bi izgledao izraz za moment fonona:

$$p = \hbar q \quad (3.4)$$

Baš kao što se elektromagnetski val zamišlja kao tok fotona, sada se titranje kristalne rešetke zamišlja kao tok fonona koji sa sobom nose energiju i moment vala. Pri tome je brzina širenja vala jednaka brzini zvuka u sredstvu.

Ako se sada definira srednju energiju harmoničkog oscilatora u kontaktu sa termostatom na temperaturi T , može se pisati:

$$E_{H.O.} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.5)$$

pri čemu Z označava particijsku funkciju odnosno sumu po svim stanjima. Kako bi se proveo račun do kraja mora se prvo definirati particijsku funkciju Z , a ona glasi: $Z = \sum_i q_i e^{-\beta E_i}$. Oznaka q_i označava degeneraciju stanja i za jednodimenzionalni harmonički oscilator koji koristimo u izvodu $q_i = 1$. S tim na umu, može se izvesti Bose-Einstenovu raspodjelu za čestice koje nemaju masu, fonone. Prije samog izvoda bitno je naglasiti da su fononi bozoni i da zadovoljavaju Bose-Einstenovu statistiku. Kemijski potencijal bozona, a time i fonona je stoga $\mu = 0$.

$$Z_{H.O} = \sum_{n=0}^{\infty} 1 \cdot e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n_k + \frac{1}{2})} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} e^{-\beta \hbar \omega n} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (3.6)$$

Ako sada izraz 3.6 uvrstimo u relaciju 3.5 dobijemo:

$$n_k = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (3.7)$$

Jasno se može vidjeti da se radi o varijaciji Bose-Einsteinove raspodjele uz pretpostavku da se radi o česticama koje nemaju masu. Relacija (3.7) se zove Planckova raspodjela i ona nam govori koliki je aktivni broj pojedinog moda titranja fonona na nekoj temperaturi T .

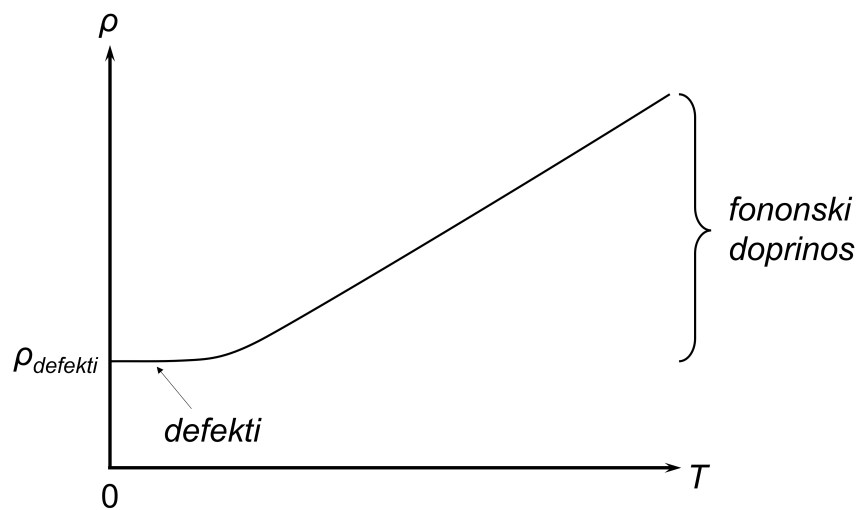
Kako bi se mogao dobiti fononski doprinos otporu, treba uzeti u obzir sve modove titranja aktivne na nekoj temperaturi. Da bi se došlo do toga potrebno je prosumirati, odnosno prointegrirati sve modove titranja kako bi se dobio prosječan broj aktivnih fonona svih modova na nekoj temperaturi.

$$\bar{n} = \sum_k n_k = \sum_k \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (3.8)$$

S tim da je k skriven unutar ω pod pretpostavkom Debyeovog modela $\omega_k = vk$ za akustične modove i korištenjem Einsteinovog modela $\omega_k = const$ za optičke modove. Kada se izraz (3.8) integrira vidi se kako broj aktivnih modova \bar{n} ovisi o temperaturi, na $T = 0$ K, $\bar{n} = 0$, ali kako temperatura T raste, raste i \bar{n} i postiže maksimalnu vrijednost (saturira) pri jako velikim temperaturama $\bar{n} = \frac{k_B T}{\hbar \omega}$

Može se reći, da će otpor biti proporcionalan broju raspršivača tj. u ovom slučaju broju pobuđenih fonona.

Na slici 3.1 može se uočiti kako i gdje fononski doprinos zasjenjuje doprinos defekata/nečistoća.



Slika 3.1: Grafički prikaz defektnog i fononskog doprinosa ukupnom otporu [5].

4 Svojstva materijala pri velikim tlakovima

4.1 Općenito o tlaku

Visoki tlakovi se koriste u raznim znanstvenim istraživanjima. Naime, visoki tlak utječe na elektronsku strukturu kristala, odnosno na električni transport u kristalu.

4.2 Efekti visokog tlaka na fizikalna svojstva materijala

Princip efekta visokog tlaka, promatran na raznim materijalima je da postoji smanjenje dostupnog volumena atoma što rezultira smanjenjem prosječne međuatomske udaljenosti. S obzirom na ovakve strukturalne modifikacije postoje razne, često konkretne fizikalne promjene. U istraživanjima sa visokim tlakom dokumentirani su razni efekti poput: efekta na električnu vodljivost/otpornost, termalnu vodljivost, viskoznost... Pokazalo se da visoki tlak inducira i diskretne i kontinuirani promjene u materijalu [4].

4.2.1 Fazni prijelazi

Fazni prijelazi spadaju u kategoriju diskretnih promjena, naime, svaki materijal kad je podređen visokom tlaku će proći kroz fazu strukturalne modifikacije, odnosno njegovi će atomi biti gušće pakirani. Na primjer, na sobnoj temperaturi svi se plinovi učvršćuju pri tlakovima koji nisu veći od 15GPa . Molekularne čvrste tvari poput vodenog leda (H_2O) i ugljikovog tetraklorida (CCl_4) često prolaze kroz niz strukturalnih prijelaza, karakteriziranih gušćim rasporedom molekula [4].

Drugačiji način prijelaza opaža se kod oksida primjerice. U tim materijalima atomi metala ili polumetala, poput magnezija (Mg) ili silicija (Si), okruženi su pravilnim tetraedarskim ili oktaedarskim rasporedom od četiri ili šest atoma kisika. Fazni prijelazi pod visokim tlakom takvih minerala često uključuju strukturalno preuređivanje koje povećava broj atoma kisika oko svakog središnjeg kationa. Uobičajeni mineralni kvarc (SiO_2), na primjer, sadrži četiri atoma silicija oko središnjeg kationa pri niskom tlaku, ali se pretvara u gusto pakiranu jedinicu sa šest atoma silicija kada se nalazi pod tlakom od oko 8GPa . Općenito, svaki od ovih visokotlačnih faznih prijelaza rezultira gušćom strukturom s gušćim pakiranjem atoma [4].

Zanimljivo je reći kako je britanski znanstvenik J. D. Bernal predvidio još 1928. go-

dine da bi sva tvar u konačnici trebala postati metalna pod dovoljno visokim tlakom, jer prisilno preklapanje elektronskih orbitala uvjetovano tlakom izaziva delokalizaciju elektrona. Transformacije pod visokim tlakom iz izolatora u metal prvi su uočili u jodu, siliciju, germaniju i drugim elementima američki kemičar Harry G. Drickamer i njegovi suradnici sa Sveučilišta Illinois u Urbana-Champaignu početkom 1960-ih. Kasnije je 'metalizacija' dokumentirana u još nekoliko elemenata (uključujući plinove ksenon i kisik), kao i u brojnim molekularnim, ionskim i kovalentnim kemijskim spojevima. 1996. William J. Nellis, eksperimentalni fizičar iz Nacionalnog laboratorija Lawrence Livermore, formirao je metalizirani vodik pod tlakom od oko 1,4 milijuna atmosfera i temperaturama iznad 3700°C [4].

4.2.2 Kompresija

Kristalografska istraživanja rendgenskim zrakama pod visokim tlakom u atomskoj strukturi otkrivaju mehanizme kompresije u čvrstim tijelima: savijanje pod kutom i međumolekulska kompresija. Kompresija - tj. smanjenje međuatomskih udaljenosti - događa se u određenoj mjeri u svim spojevima pod visokim tlakom. Pokazalo se da je veličina ovog učinka teoretski i empirijski povezana s čvrstoćom veze. Primjerice, jake kovalentne veze ugljik-ugljik u dijamantu imaju najmanji postotak kompresije: otprilike 0,07 % po GPa. Relativno slabe veze u nekim alkalima, s druge strane, pokazuju kompresiju koja često prelazi 5,0 % po GPa [4].

Mnogi uobičajeni materijali pokazuju različite karakteristike vezanja u različitim smjerovima; to se događa osobito u slojevitim spojevima (npr. grafit). Snažna ovisnost kompresije veze o čvrstoći veze stoga obično dovodi do anizotropije - odnosno značajnih razlika u kompresiji u različitim smjerovima promatranog kristala. U mnogim kristalima slojevite strukture u kojima su prisutni razmjerno jaki i kruti slojevi koji sadrže veze magnezij-kisik, aluminij-kisik i silicij-kisik, a koji se izmjenjuju sa slabijim slojevima koji sadrže katione, kompresibilnost je pet puta veća okomito na slojeve nego unutar slojeva [4].

Mnogi ionski spojevi, sastavljeni su od kutno povezanih grozdova atoma. Struktura se sastoji od središnjeg kationa, obično silicija ili aluminijskog u uobičajenim mineralima, okružen sa četiri ili šest atoma kisika. U takvim strukturama svaki atom kisika vezan je za dva kationa. U tim materijalima može doći do značajne kompresije savijanjem kutova veze metal-kisik-metal unutar same strukture. Promjena volumena koja

proizlazi iz ovog savijanja i s tim povezanog urušavanja međustrukturalnog prostora tipično je za red veličine veća od obične kompresije. Ovakve strukture su, stoga, često mnogo kompresibilnije od klasičnih struktura [4].

Molekularne čvrste tvari - uključujući led, stvrdnute plinove poput krutog kisika, vodika i metana - sastoje se od niza diskretnih, krutih molekula koje su međusobno povezane slabim vodikovim vezama i van der Waalsovima silama. Kompresija u tim materijalima općenito se događa velikim smanjenjem međumolekularnih udaljenosti. Razlike u mehanizmima intermolekularne i intramolekularne kompresije u nekim slučajevima dovode do značajno anizotropne kompresije. Grafit, niskotlačni slojeviti oblik elementarnog ugljika u kojem su "molekule" kontinuirani dvodimenzionalni listovi, pokazuje možda najekstremniji primjer ovog fenomena. Veze ugljik-ugljik unutar slojeva grafita komprimiraju se samo 0,07 % po GPa, dok je međuslojna kompresija, kojom dominiraju van der Waalsove sile koje djeluju između ugljikovih ploča, približno 45 puta veća [4].

4.3 Efekt visokog tlaka na električna i magnetska svojstva materijala

Mjerenje električnih i magnetskih svojstava materijala pod visokim tlakom izaziva znatne eksperimentalne poteškoće. Ipak, električna vodljivost brojnih materijala pri visokim tlakovima je dokumentirana. Glavne klase čvrstih tijela - izolatori, poluvodiči, metali i supravodiči - razlikuju se na temelju električne vodljivosti i njezine varijacije s temperaturom. Svojstva poluvodiča vrlo su osjetljiva na tlak, jer male promjene u strukturi mogu rezultirati velikim promjenama u električnim svojstvima. Metalizacije primjerice silicija i germanija, popraćene su povećanjem električne vodljivosti za red veličine. Iako jednostavni metali pokazuju opći trend povećane vodljivosti s povećanjem tlaka, postoje iznimke. Kalcij i stroncij pokazuju maksimume u električnoj vodljivosti pri 30 odnosno 4 GPa, dok barij i arsen pokazuju i maksimume i minimume s povećanjem tlaka. S druge strane, ionski vodiči općenito doživljavaju smanjenu električnu vodljivost pri visokom tlaku [4].

Utvrđeno je da je supravodljivost veličina koja je osjetljiva na tlak, jer strukturne promjene uzrokovane tlakom često imaju značajan utjecaj na kritičnu temperaturu, odnosno temperaturu ispod koje materijal postane supravodljiv. U jednostavnim me-

talima tlak teži smanjenju kritične temperature, na kraju potpuno potiskujući supravodljivost. U nekim organskim supravodičima, s druge strane, supravodljivost se javlja samo pri visokom tlaku (i temperaturama blizu apsolutne nule). U nekoliko slojevitih bakrenih oksidnih visokotemperaturnih supravodiča, tlak ima snažan pozitivan učinak na kritičnu temperaturu [4].

Prva mjerenja magnetskih svojstava pri visokom tlaku provedena su u dijamantnoj ćeliji pomoću Mössbauerove spektroskopije, što je tehnika koja može ispitati sprezanje magnetskog polja s nuklearnim magnetskim dipolom. Prijelazi feromagneta u paramagnete pod visokim tlakom dokumentirani su u magnetitu (Fe_3O_4) i nekim drugim metalima koji sadrže željezo, pri tom se pokazalo da je Curieva temperatura (tj. temperatura iznad koje feromagnetska svojstva materijala prestaju postojati) u nekoliko metalnih elemenata neznatno pomaknuta [4].

5 Magnetizam i magnetska svojstva materijala

5.1 Osnovni koncepti magnetskih svojstava tvari

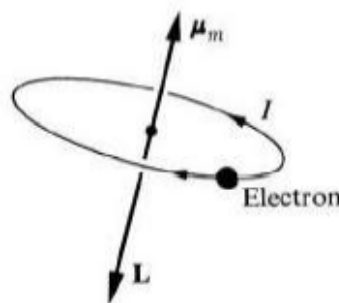
Općenito, magnetsko polje nastaje kao posljedica naboja u gibanju ili se njegov nastanak može pripisati intrinzičnim magnetskim momentima elementarnih čestica. Međutim, za razliku od električnog polja kod magnetskog ne postoji monopol, točnije ne postoji jednočestični izvor polja nego je dipol najniži multipol kod magnetskog polja. Stoga je najbolje krenuti s osnovnim konceptom, magnetskim dipolnim momentom. Iz maloprije navedene činjenice da je izvor magnetskog polja naboj u gibanju, može se definirati struja, odnosno strujnu petlju površine A kojom teče struja I kao njegov izvor. Stoga se može definirati općenito magnetski dipolni moment kao:

$$\mu_m = I \cdot A \quad (5.1)$$

A smjer magnetskog momenta, koji je vektorska veličina, okomit je na smjer površine petlje i usmjeren je po pravilu desne ruke [1].

Ako bi gibanje elektrona u atomu zamislili kao kruženje oko jezgre, tada bi zbog struje koju on stvara postojao magnetski moment orbitalnog gibanja elektrona μ_l , pa slijedi: [1]

$$\mu_l = \left(-\frac{e}{2m_e}\right)L \quad (5.2)$$



Slika 5.1: Klasični prikaz kruženja elektrona po kružnoj orbiti pri čemu μ_m označava magnetski dipolni moment, I električna struja i L vektor kutnog momenta elektrona [1].

Uz činjenicu da je struja $I = e\frac{\omega}{2\pi}$, $A = \pi r^2$ i $L = mr^2\omega$, gdje je ω kutna brzina. Negativan predznak nam označava da je smjer μ_l suprotan od L . Iako naravno, ovaj

opis nije u skladu sa kvantom fizikom, ipak, pogodan je za opis magnetskog koncepta [1].

Uz već navedeni magnetski fenomen i kao dodatak orbitalnoj rotaciji, svaki elektron se također rotira oko svoje osi (što također nije u skladu sa kvantnom mehanikom) i taj proces nazivamo spinom elektrona. Pa će se shodno tome ovaj dodatak magnetskom dipolnom momentu, nazvati spinskim doprinosom. Stoga možemo pisati: [1]

$$\mu_s = \left(-\frac{e}{m_e}\right)S \quad (5.3)$$

Iako spin ima i jezgra, njen je magnetski moment zanemarivo malen naspram elektronskog spina zbog velike mase. Općenito, magnetski dipolni moment atoma je vektorski zbroj doprinosa svih njegovih elektrona, a magnetski moment tvari je vektorski zbroj svih magnetskih momenata atoma [1].

5.1.1 Magnetska susceptibilnost

Magnetsko polje možemo opisati pomoću dva vektora. Vektorom magnetske indukcije B i vektorom jakosti magnetskog polja H . Ta dva vektora su međuočno povezana na idući način:

$$B = \mu_0 H \quad (5.4)$$

pri tome μ_0 iznosi $4\pi \cdot 10^{-7} \text{H/m}$ i označava permeabilnost vakuuma [1].

Kada materijala stavimo u magnetsko polje, on postane magnetiziran. Sada relacija između malo prije navedenih vektora više nije trivijalna. Magnetizacija je opisana vektorom magnetizacije M , odnosno, predstavlja dipolne momente po jedinici volumena. Sada se može pisati kako izgleda novi izraz za magnetsku indukciju: [1]

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (5.5)$$

Prvi član izraza (5.5) $\mu_0 H$ je induciran od strane vanjskih izvora, a drugi član $\mu_0 M$ zbog magnetizacije samog materijala. Obzirom da je magnetizacija inducirana magnetskim poljem, može se pretpostaviti da je M proporcionalno sa H [1].

$$M = \chi H \quad (5.6)$$

a konstantna proporcionalnosti χ se zove magnetska susceptibilnost materijala. Kada izraz za M ubacimo u relaciju (5.5) dobijemo: [1]

$$B = \mu_0(1 + \chi)H \quad (5.7)$$

Vektori B i H su proporcionalni jedan drugome:

$$B = \mu H, \quad (5.8)$$

a konstantna proporcionalnosti je:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (5.9)$$

i poznata je pod nazivom permeabilnost materijala. Često se koristi relativna permeabilnost μ_r , koja je definirana $\mu_r = 1 + \chi$, što vodi na $\mu = \mu_r \mu_0$ [1].

Općenito magnetski moment slobodnog atoma ima tri osnovna izvora: spin elektrona, orbitalni moment elektrona oko jezgre, te promjenu orbitalnog momenta elektrona prouzrokovanu primjenom vanjskog polja.

5.2 Klasifikacija materijala

Materijale se može grupirati u dvije grube kategorije, paramagnete i dijamagnete. Oni kojima je χ negativan, odnosno tamo gdje je vektor M antiparalelan vektoru H zovemo dijamagnetima.

One materijale za koje je χ pozitivan, fizikalno preciznije rečeno oni kod kojih je vektor magnetizacije M paralelan vektoru jakosti magnetskog polja H zovemo paramagnetima. Poseban slučaj paramagneta tj. kad se magnetski momenti uredi i bez vanjskog magnetskog polja nazivamo feromagnetima. Uz navedene, postoje još dva tipa materijala koji će biti proučavani, antiferomagnetni i ferimagnetni. Navedeni magneti tj. materijali će se detaljnije opisati u nastavku [1].

5.2.1 Dijamagnetizam

Razlog pojavljivanja dijamagnetske susceptibilnosti povezujemo s djelovanjem vanjskog magnetskog polja na elektron koji se po giba oko jezgre po cirkularnoj orbiti

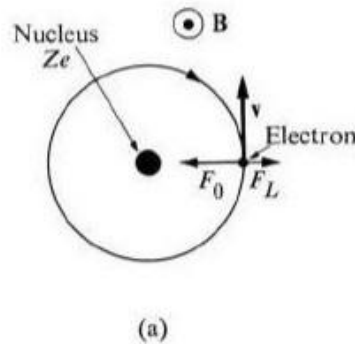
(klasično gledano). Pretpostavimo da je vanjsko polje postavljeno tako da je okomito na smjer vektora struje kao što je prikazano na slici 5.2. Prije nego je postavljeno ovakvo polje, prema Newtonovom drugom zakonu možemo pisati kako izgleda ukupna sila na elektron koji se giba u orbiti [1].

$$F_0 = m\omega_0^2 r, \quad (5.10)$$

gdje je F_0 privlačna Coulombova sila između jezgre i elektrona, a ω_0 je kutna brzina kruženja elektrona oko jezgre. Stoga je magnetski moment elektrona shodno relaciji (5.1) [1]

$$\mu_0 = IA = \frac{e}{2}\omega_0 r^2 \quad (5.11)$$

gdje je r radijus elektronske orbite.



Slika 5.2: Shematski prikaz zamišljene elektronske putanje (klasično) oko atomske jezgre s označenim vektorima brzine, centrifugalne i centripetalne sile te smjera magnetskog polja [1].

Kada se postavi vanjsko polje, nastane dodatna sila koja djeluje na elektron; Lorentzova sila $-e(v \times B)$. Rezultat djelovanja takve sile je u antiparalelnom smjeru naspram smjera Coulombove sile iznosa $eB\omega r$ i stoga se može korigirati relaciju 5.10 [1]

$$F_0 - eB\omega r = m\omega^2 r \quad (5.12)$$

Kao što se može uočiti sada je kutna brzina drugačija od ω_0 i tu se vrijednost može

dobiti iz relacije 5.12. Rješenje jednažbe će biti iduće:

$$\omega = \omega_0 - \frac{eB}{2m}, \quad (5.13)$$

što jasno ukazuje na to da se rotacija elektrona točnije iznosi smanjenje rotacije elektrona. A ovo smanjenje frekvencije je direktno odgovorno za promjenu magnetskog momenta. Pa pišemo:

$$\Delta\mu = -\left(\frac{e^2 r^2}{4m}\right)B \quad (5.14)$$

Kako je moment paralelan polju umanjen, inducirani moment će biti suprotan polju, dakle odgovor elektrona na ovakvo polje se naziva dijamagnetičnim. Dakle, efekt je isti kao da se u elektronskoj orbiti inducira struja čiji je magnetski moment po Lenzovom zakonu takvog smjera da poništi promjenu toka koja ga je izazvala [1].

Uz korekciju izraza (5.14) zbog toga što elektron cirkulira po sferičnoj površini, zamijeniti će se r^2 s $\frac{2}{3}r^2$ pri tom novi r odgovara radijusu sfere i dobiti korigirani izraz,

$$\Delta\mu = -\left(\frac{e^2 r^2}{6m}\right)B \quad (5.15)$$

Sada se lako može izračunati magnetsku susceptibilnost za ovaj slučaj. Recimo da atom ima Z elektrona i da ima N atoma po jedinici volumena, susceptibilnost će stoga biti $\chi = \frac{M}{H} = \mu_0 N Z \Delta\mu / B$ ili

$$\chi = -\frac{\mu_0 e^2}{6m} (N Z \overline{r^2}) \quad (5.16)$$

pritom da je $\overline{r^2}$ prosječni kvadratni radijus kruženja elektrona.

5.2.2 Paramagnetizam

Atomi čije ljuske nisu potpuno popunjene imaju permanentni magnetski moment, koji dolazi od orbitalnog gibanja elektrona i njihovog spina. Kod paramagneta susceptibilnost je pozitivna zbog toga što se magnetski momenti nastoje orijentirati u smjeru vanjskog magnetskog polja. Tim ponašanjem teže ka minimiziranju energije. Ovaj problem se može proučavati klasično i kvantno. U ovom slučaju pristupiti će se kvantno.

Zbog postojanja orbitalnog gibanja elektrona i njihovog spina, kvantno gledano, te

su dvije pojave povezane. Ako definiramo ukupnu kutnu količinu gibanja atoma J koja se sastoji od ukupnog spinskog doprinosa S i ukupne orbitalne kutne količine gibanja L može se pisati:

$$J = L + S. \quad (5.17)$$

Pri čemu se J, L i S računaju po Hundovim pravilima. Sada se magnetski moment μ atoma može prikazati pomoću ukupne kutne količine gibanja J na način:

$$\mu = g \left(-\frac{e\hbar}{2m} \right) J \quad (5.18)$$

Tu se pojavljuje i veličina g poznata kao žiromagnetski ili Landeov faktor. Landeov faktor se prema Landeovoj formuli može raspisati na iduću način: [1]

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (5.19)$$

Može se uočiti da dio izraza 5.18 jasno podsjeća na Bohrov magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$.

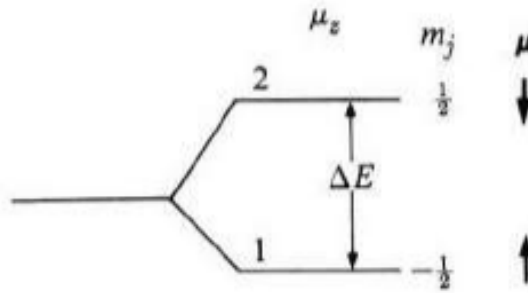
Kada se u prostor atoma postavi magnetsko polje događa se interakcija između postavljenog magnetskog polja i magnetskog dipolnog momenta povezanog s orbitalnom kutnom količinom gibanja elektrona što će za posljedicu imati promjenu magnetske potencijalne energije istog. Kao odgovor sustava na vanjsku perturbaciju događati će se cijepanje energetske nivoe i ta pojava se naziva Zeemanov efekt. Poznato je da je Zeemanova energija $E = -\mu \cdot B = g\mu_B B m_j$. Ako je $j = 1/2$, komponenta m_j može imati vrijednost $-1/2$ ili $+1/2$, što rezultira situaciji prikazanoj na slici 5.3 [1].

Razlika u energiji između ta dva nivoe je:

$$\Delta E = g\mu_B B \quad (5.20)$$

Primjetimo, da se donja granica $m_j = -\frac{1}{2}$ odnosi na momente paralelne polju, dok se gornja granica odnosi na one antiparalelne polju [1]. Magnetizacija je stoga dana idućim izrazom:

$$M = g\mu_B (N_1 - N_2) \quad (5.21)$$



Slika 5.3: Shematski prikaz cijepanja energetskih nivoa s različitim iznosima projekcija magnetskih momenata u atomu kada se nalazi u vanjskom magnetskom polju. Strelica ispod μ pokazuje smjer orijentacije momenta na različitim energetskim nivoima [1].

pri čemu su N_1 i N_2 koncentracije atoma u gornjoj i donjoj granici. A ta dva člana su povezana na idući način:

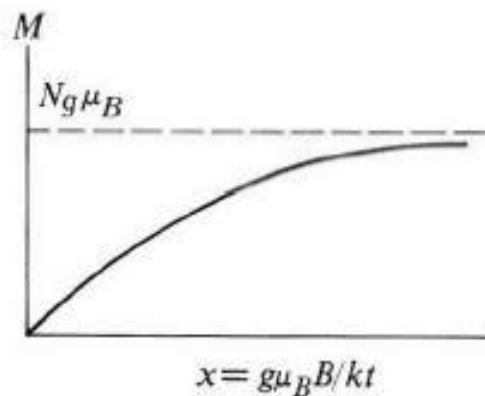
$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/k_B T} \quad (5.22)$$

Kako ove koncentracije zadovoljavaju $N_1 + N_2 = N$ gdje je N ukupna koncentracija.

Kada se 5.20 i 5.22 uvrste u relaciju 5.21 dobije se: [1]

$$M = Ng\mu_B \tanh(g\mu_B B/k_B T) \quad (5.23)$$

Na slici (5.4) se vidi da je za mala polja M proporcionalan B dok za veća polja M počinje saturirati i eventualno dostiže maksimalni iznos od $Ng\mu_B$ kada su svi dipoli usmjereni u smjeru vanjskog magnetskog polja [1].



Slika 5.4: Prikaz magnetizacije M i $x = g\mu_B B/k_B T$ za sistem sa $j = \frac{1}{2}$ [1].

Nadalje, za $j = \frac{1}{2}$ dipoli mogu zauzeti samo dvije orijentacije, one paralelne koje odgovaraju donjoj energetske granici ili antiparalelne polju koje odgovaraju gornjoj energetske granici. Kako se povećava polje, povećava se energetski procjep među nivoima. Kako do magnetizacije dolazi čim se postavi vanjsko magnetsko polje tj. pojavi se procjep među nivoima, uslijed toga će više momenata biti u nižem stanju. Zbog eksponencijalne ovisnosti magnetizacije o temperaturi dipoli kontinuirano 'padaju' prema nižem stanju [1].

U aproksimaciji slabih polja kad vrijedi $\tanh(g\mu_B B/kT) \approx (g\mu_B B/kT)$ može se napisati i izraz za susceptibilnost:

$$\chi = \frac{\mu_0 N (g\mu_B)^2}{k_B T} \quad (5.24)$$

Ako se sada uvede efektivni moment atoma $\mu_{eff} = \sqrt{3}g\mu_B$, pišemo:

$$\chi = \frac{\mu_0 N \mu_{eff}^2}{3k_B T} \quad (5.25)$$

pri čemu je $\mu_{eff} = p\mu_B$ i $p = g(J(J+1))^{\frac{1}{2}}$. Prethodni izraz je poznatiji kao Curiev zakon pa možemo napisati: [1]

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (5.26)$$

pri čemu je C Curieva konstanta.

5.2.3 Feromagnetizam

Feromagnetizam je fenomen spontane magnetizacije u odsustvu vanjskog magnetskog polja. Poseban je slučaj paramagnetizma. Kada postoji interakcija među magnetskim momentima tako da se oni na nekoj temperaturi (kad su termičke fluktuacije dovoljno male) uspiju urediti bez vanjskog magnetskog polja govorimo o feromagnetu.

Temperatura na kojoj se događa uređenje se zove Curieva temperatura T_C pri čemu se feromagnetizam pojavljuje na temperaturama ispod, a paramagnetizam iznad navedene temperature [1].

Naime, u feromagnetima zbog postojanja spontane magnetizacije možemo implicirati i postojanje unutarnjeg polja koje proizvodi ova magnetizacija. Stoga možemo pretpostaviti da je unutarnje polje proporcionalno magnetizaciji pa pišemo: [1]

$$B_E = \chi M \quad (5.27)$$

gdje je λ Weissova konstanta, B_E označava unutarnje polje nastalo zbog magnetizacije, a λ je reda veličine 10^4 .

Magnetizaciju se računa jednako kao i kod paramagneta, no sada umjesto B u argumentu relacije 5.23 pišemo ukupno polje koje spinovi osjećaju, a to je $B_a + B_E$, pri tome B_a označava vanjsko magnetsko polje [1]. Pa pišemo:

$$M = Ng\mu_B \tanh\left(\frac{g\mu_B(B_a + B_E)}{k_B T}\right). \quad (5.28)$$

Zbog toga što je od interesa situacija spontane magnetizacije, vanjskog polja neće biti pa je $B_a = 0$

Iz čega slijedi:

$$M = Ng\mu_B \tanh\left(\frac{g\mu_B(\lambda M)}{k_B T}\right), \quad (5.29)$$

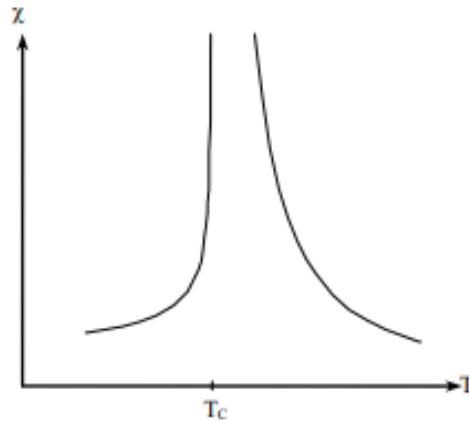
relacija 5.29 daje iznos magnetizacije koje stvara unutarnje polje B_e pri tome da se B_e supstituirao s relacijom 5.27. Ako se sada relacija 5.29 uz ubaci u 5.6 pri tom se u obzir uzme i vanjsko polje koje djeluje na feromagnet dobiti će se susceptibilnost feromagneta iznad T_C :

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (5.30)$$

pri tom relaciju 5.30 nazivamo Curie-Weiss zakonom. S tim da se konstanta C odnosi na Curievu konstantu, a T_C na Curievu temperaturu.

Izraz 5.30 vrijedi za temperature iznad T_C , a ispod T_C će i dalje postojati susceptibilnost koja će trnuti s temperaturom i ona dolazi upravo od spontane magnetizacije [1].

Sad se može pokazati kako će izgledati grafički prikaz susceptibilnosti feromagneta ispod i iznad Curieve temperature na slici 5.5. Jasno se vidi kako susceptibilnost divergira u točki prijelaza [1].



Slika 5.5: Prikaz susceptibilnosti ispod i iznad Curieve temperature za feromagnete [1].

5.2.4 Antiferomagnetizam

Kao i kod feromagneta, antiferomagnetizam također nestaje iznad neke temperature. Ta temperatura je drugačija za pojedini materijal i naziva se *Neelova temperatura* i označavati ćemo je sa T_N . Uzrok nastajanja takvog uređenja je isti kao i za feromagnetizam [1].

Općenito, antiferomagneti se sastoje od dvije feromagnetske podrešetke čije su magnetizacije iznosom jednake, a smjerom antiparalelne te se stoga ponište što za posljedicu ima da je ukupna magnetizacija takvog materijala nepostojeća [1].

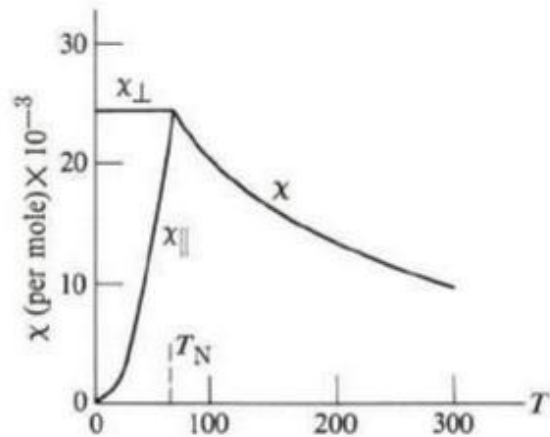
Iznad Neelove temperature T_N uzorak se ponaša paramagnetski, a njegovu susceptibilnost možemo predstaviti izrazom: [1]

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad (5.31)$$

pri čemu su veličine C i T_N konstante koje ovise o materijalu. Susceptibilnost antiferomagneta u uređenoj fazi ovisi o smjeru vanjskog polja, tj. o relativnom odnosu smjera polja i smjera magnetizacije podrešetaka. Ako je vanjsko polje okomito na spinove, tada se svi spinovi relativno lako mogu zakretati u smjeru polja u svim podrešetkama te i na temperaturi $T = 0K$ imamo konačan iznos susceptibilnosti. Ako je polje paralelno spinovima, tada su na $T = 0K$ spinovi jedne podrešetke već u smjeru polja, a drugi suprotno, te se na malim poljima ne mogu zakretati za vanjskim poljem, jer je za to potrebna velika energija. Općenito, na $0K$ susceptibilnost je nula za slučaj kad je polje paralelno s uređenim magnetskim momentima, a s povećanjem

temperature raste i termičko gibanje, pa raste i susceptibilnost te na T_N dostiže svoj maksimum. Nakon toga opada i ponaša se paramagnetski [1].

To je zorno prikazano na slici 5.6 za $MnFe_2$ čija je Neelova temperatura $T = 72K$. Primjetimo na slici 5.6 da susceptibilnost ne divergira u točki prijelaza, kao što je bio slučaj kod feromagneta [1].



Slika 5.6: Prikaz susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi antiferomagneta za $MnFe_2$ [1].

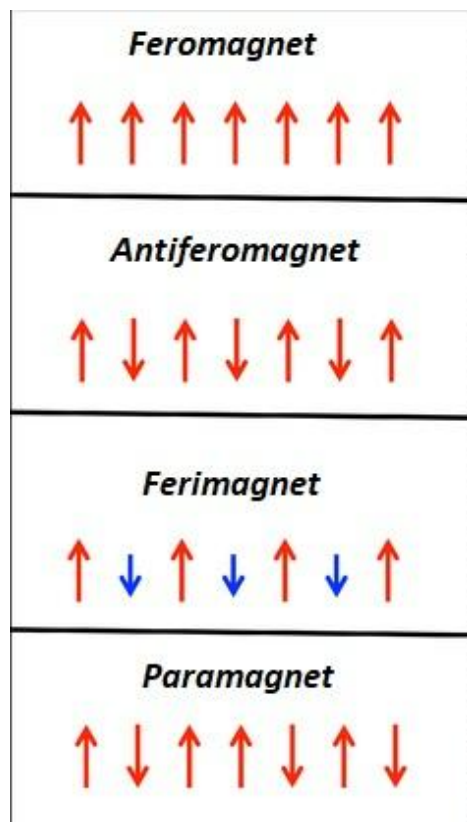
5.2.5 Ferimagnetizam

Ferimagnetizam se uglavnom javlja u metalnim oksidima koje se zajedničkim imenom zovu *ferititi* po kojima je ovaj fenomen i dobio ime.

Općenito, ferimagneti se sastoje od dvije podrešetke u kojima jedna podrešetka ima veću magnetizaciju pa se te dvije rešetke međusobno ne ponište nego postoji rezultantna magnetizacija. Dakle magnetsko ponašanje ferimagnetskih materijala može se pripisati antiparalelnom poravnanju spinova unutar različitih podrešetki. Zbog postojanja rezultante magnetizacije i u ovakvim materijalima se može detektirati spontana magnetizacija [13].

I kod ferimagneta postoji *Curieva temperatura* iznad koje se razbija ferimagnetsko uređenje i spontana magnetizacija, te takvi materijali potom prelaze u paramagnetsku fazu [12].

Zanimljivo je nadodati kako su ferititi jedni od najkorištenijih materijala kod primjerice tvrdih diskova zbog njihovog zanimljivog magnetskog ponašanja. Također zbog toga što su dobri izolatori imaju široku primjenu u visokofrekventnim uređajima jer se pod izmjeničnim poljima ne induciraju vrtložne struje.



Slika 5.7: Pojednostavljeni prikaz (samo dva smjera) spinova u podrešetci za paramagnete, feromagnete, ferimagnete ispod Curieve temperature T_C , te za antiferomagnete ispod Neelove temperature T_N [13].

6 Eksperimentalna metoda

6.1 Sinteza kristala

Prvi korak bio je sinteza proučavanih kristala. Sintetizirani kristali su: $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ i $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$. Načini sinteze kristala koji su obrazloženi u nastavku vrijediti će za sve navedene kristale, u slučaju specifičnih modifikacija, iste će biti jasno elaborirane.

Stehiometrijski se određuje masa pojedinih elemenata kako bi se formirali željeni spojevi. Naravno u zbilji je apsolutno savršen kristal u smislu omjera izuzetno teško sintetizirati. Ipak, pomoću jako precizne vage (preciznost 0.01 mg) može se reći da su dobiveni dobri omjeri pojedinih elemenata. Eventualan gubitak materijala (do miligram) se može dogoditi uslijed lijepljenja prahova na stijenku prilikom sinteze.

Pri sintezi kristala se koristi CVT (Chemical Vapor Transport) metoda. CVT tehnika je proces u kojem se obično kruta tvar ispari u prisutnosti transportnog sredstva i taloži drugdje u obliku kristala.

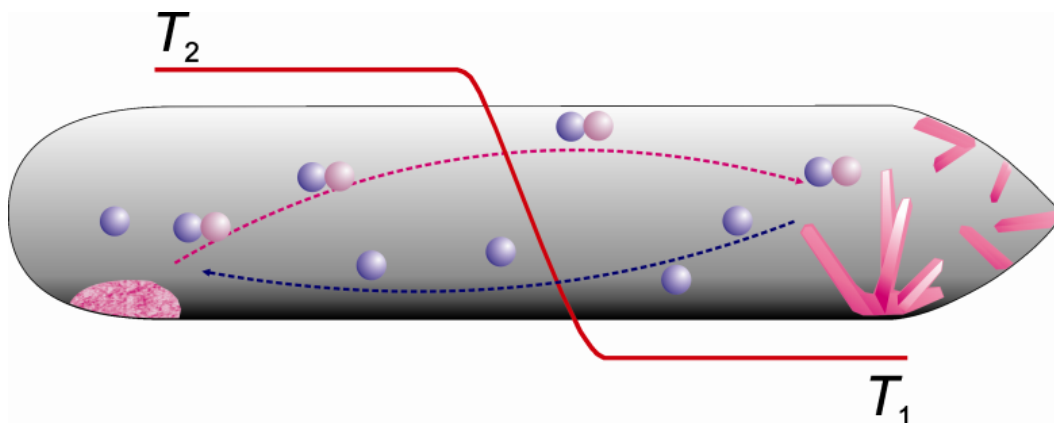
Transportom upravljaju dva procesa – konvekcija i difuzija. Premda se veći kristali mogu dobiti povećanjem brzine transporta koji pogoduju konvekciji, ipak kristali su nehomogeni i skloniji su imati više defekata. Stoga je optimizacija za svaki kemijski sustav od vitalnog značaja. Općenito, tijekom reakcije koja je egzotermna događa se prijenos iz hladne u vruću zonu, a za endotermnu reakciju se događa suprotno [7].

Elementi se miješaju čisti jedni sa drugima unutar epruvete. Za naglasiti je da su sumpor i tantal u svakom od navedenih spojeva bili u granulama, a ostali u prahu (sa 99,9 postotnom čistoćom). Tako pomiješanu smjesu se potom stavlja u kvarcnu epruvetu te se istu epruvetu zataljivanjem pomoću otvorenog plamena mješavine zemnog plina i kisika zatvara nakon vakuumiranja do tlaka od 10^{-6} mbar . Tako hermetički zatvorenu epruvetu se stavlja u peć, na način da je smjesa elemenata spojeva stavljena na topli kraj cjevčice. Naime, peć je cijevnog oblika i ona je upravo tako konstruirana da se u samom centru peći detektira najveća temperatura, dok prema krajevima opada. Tako se stvara temperaturni gradijent koji nam je u slučaju sinteze kristala bitna stavka.

Samu epruvetu se položi unutar peći tako da je razlika između toplog i hladnog kraja 100°C .

Program rada peći je takav da dva dana kontinuirano podiže temperaturu peći do 1000°C , zatim stabilizira navedenu temperaturu 7 dana (na toplom kraju peći), po-

tom unutar jednog dana spusti temperaturu peći na sobnu. Bitno je naglasiti kako se elementi korištenih spojeva nalaze na toplom kraju cjevčice zajedno s 0.25g joda koji se ponaša kao *transfer – agent*.



Slika 6.1: Prikaz CVT (chemical vapor transport) metode [6].

U samom procesu nastanka kristala, maleni monokristali se formiraju na hladnom kraju epruvete.

Uočeno je da se $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ ponaša vrlo egzotermno jer nema dugosežnog transporta već se kristali formiraju duž cijele cjevčice, za razliku od $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$ gdje je očit prelazak na hladniju stranu.

Sastav uzoraka je ispitan SEM (Scanning Electron Microscopy) metodom kako bi se preciznije utvrdio omjer u pojedinim elemenata unutar uzorka.

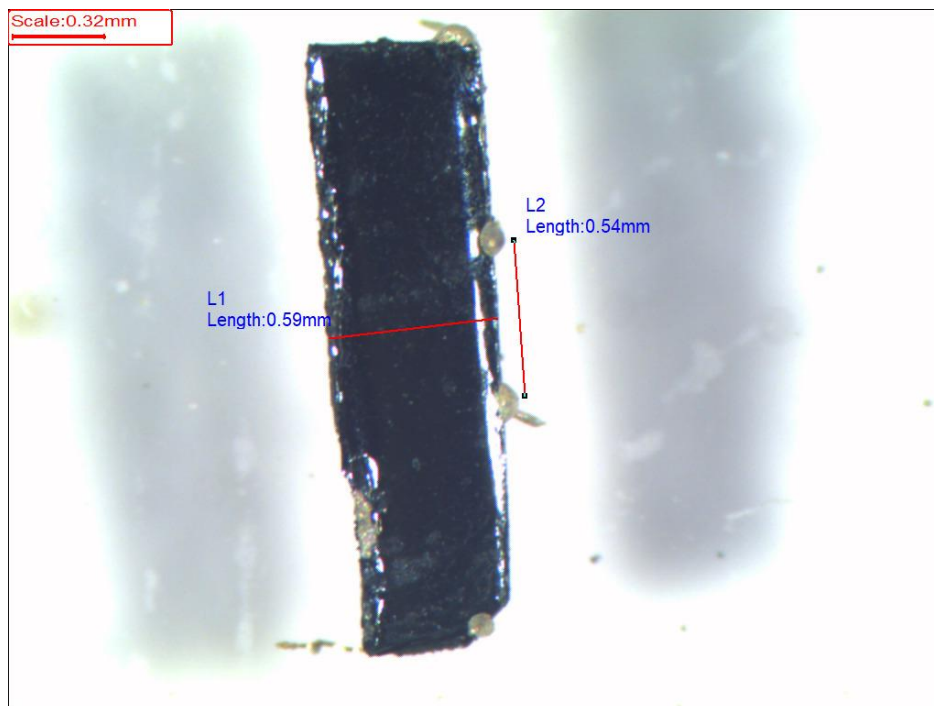
6.2 Priprema uzoraka za mjerenje otpornosti

Nakon vađenja iz kvarcne cjevčice, kristali su prvo oprani u acetonu kako bi se isprale sve nečistoće, većinu nečistoća čini jod koji je služio kao transfer-agent kod same sinteze. Iz svakog uzorka se odabiru najpovoljniji komadići kristala, koji se potom preciznim skalpelom režu u obliku pravokutnika, takav oblik kristala je pogodniji za preciznije određivanje apsolutnog iznosa transportnih koeficijenata.

Idući korak je da se na svaki od kristala istog uzorka pomoću srebrne paste nalijepe žice. Samo spajanje se odvija prostoručno pod stereomikroskopom. Dvije žice se postavljaju na vanjski rub kristala i dvije na unutarnji dio kristala. Pri tome one postavljene na rub kristala predstavljaju strujne kontakte, a one na unutarnji dio

kristala naponske kontakte. Ono što je bitno je da se srebrnom pastom (ljepilom) obavezno natopi sve slojeve kristala kako bi se dobio protok struje kroz čitav kristal, točnije kroz sve slojeve kristala, a time i preciznije rezultate mjerenja.

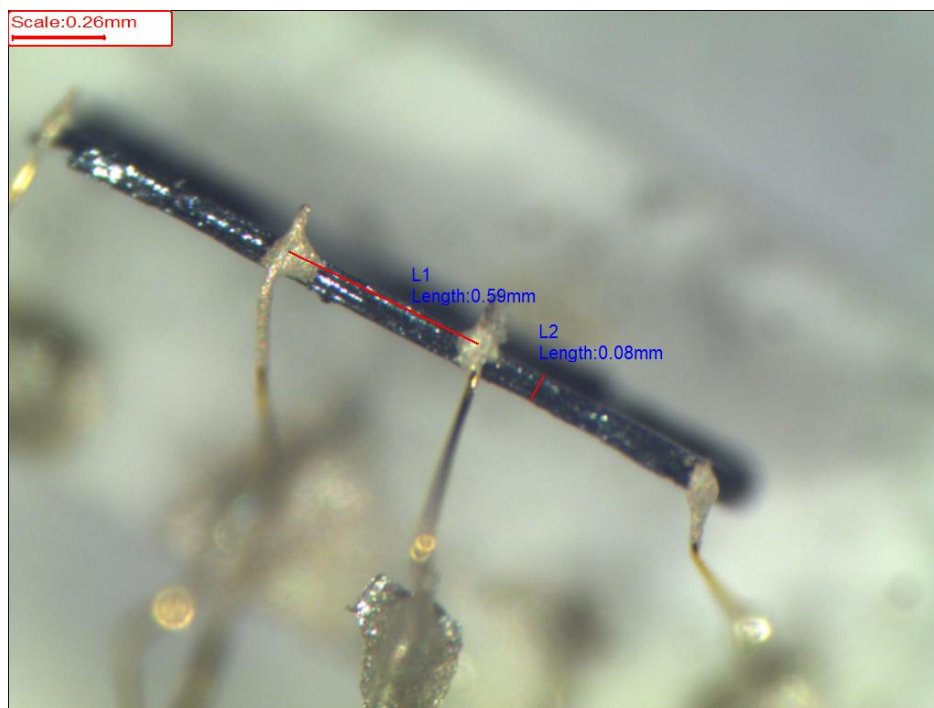
Nadalje, kako bi se mogla dobiti vrijednost otpornosti uzoraka mora se znati koliki je razmak između žica kojima teče struja, te kolika je debljina i širina kristala. Zbog jako malih dimenzija kristala koristi se računalni program povezan s mikroskopom kojim se može izrazito precizno odrediti potrebne dimenzije. Kako izgleda računalni prikaz dimenzija uzorka može se vidjeti na slikama (6.2 i 6.3).



Slika 6.2: Prikaz širine uzorka i razmaka među kontaktima za $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$.

Nakon ispravnog kontaktiranja, žice je potrebno spojiti na nosač uzorka koji se zajedno s uzorkom stavlja u kriostat.

Kada se žice spoje na nosač, prije nego se krene na idući korak uvijek je dobro provjeriti jesu li svi kontakti ispravno spojeni. Provjera se vrši testiranjem pomoću multimetra. Ako se dobiju smisljeni iznosi otpora na svakom paru kontakata može se utvrditi da su sve žice ispravno spojene na nosač.



Slika 6.3: Prikaz debljine uzorka i razmak među kontaktima za $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$.

Prije nego se nosač zajedno sa uzorcima postavi u kriostat, potrebno je ispravno povezati uzorke sa strujno-naponskim izvorom. Naime, na nosač se može postaviti tri uzorka što znači da će ukupan broj kontakata biti dvanaest (svaki uzorak ima dva strujna i dva naponska kontakta). Drugim riječima, potrebno je pažljivo odrediti i spojiti kontakte na strujni izvor i nanovoltmetar.

Prije početka mjerenja treba provjeriti strujno-naponsku karakteristiku svakog uzorka te utvrditi je li linearna. Ukoliko to nije tako, treba ponovo provjeriti je li sve ispravno spojeno te je li struja koja se pušta kroz uzorak odgovarajućeg iznosa.

Kada su zadovoljeni svi prije navedeni uvjeti, može se početi s mjerenjem.

Cijeli proces mjerenja je automatiziran na način da računalni program putem GPIB (General Purpose Interface Bus) sučelja komunicira s mjernim instrumentima.

Cilj eksperimenta je promatrati kako se mijenja varijabla otpornosti ρ u ovisnosti o temperaturi T . Ono što se radi eksperimentalno je mjerenje ovisnosti otpora R o temperaturi T , kada se poznaje ta ovisnost lako se dođe do ovisnosti otpornosti ρ o temperaturi T pomoću relacije (2.2).

U ovom eksperimentu dostupne su temperature $1.5K - 300K$. Za postizanje temperatura ispod sobne temperature koriste se kriogene tekućine.

Pri analizi korišten je i RRR (Residual Resistivity Ratio) omjer. To je omjer elek-

trične otpornosti na sobnoj temperaturi i na najniže mjerenim temperaturama (oko 4 K u ovom slučaju). Ovaj broj 'grubo' govori koliko je kristal čist, tj. koliki je utjecaj raspršenja na intrinzičnim nepravilnostima kristalne strukture. Naime, na niskim temperaturama električnom otpornosti dominira raspršenje na neredu u kristalu. Taj dio otpora je temperaturno neovisan i naziva se rezidualna otpornost zato što fononski doprinos trne s temperaturom i ispod otprilike 25 K postaje zanemariiv, te sve što ostaje je raspršenje na nečistoćama. Na visokim temperaturama, iako je doprinos nečistoća isto prisutan, glavnu ulogu imaju fononi koji unose nered u strukturu svojim termalnim vibracijama i tako stvaraju otpor. Dakle, kad se napravi omjer otpora na sobnoj temperaturi i na niskim temperaturama, dobije se 'gruba' ocjena koliko je kristal čist, tj. što je RRR omjer veći, to znači da je otpor koji dolazi od nečistoća manji.

6.2.1 Kriostat

Kriostat je uređaj koji se koristi za postizanje i održavanje niskih temperatura uzoraka. Niske temperature mogu se održavati unutar kriostata upotrebom kriogenih tekućina (dušik i helij u našem slučaju).

Spuštanje temperature se vrši pomoću tekućeg dušika kojim se može dosegnuti $78K$ te se potom koristi helij kojim se može dosegnuti $4.2K$, a dodatnim snižavanjem tlaka iznad tekućeg helija temperatura unutar kriostata se može spustiti i do ispod $1.5K$. Zbog nestašice i cijene helija u laboratoriju se koristio princip povrata helija nazad u rezervar kako bi se uštedilo na istom.

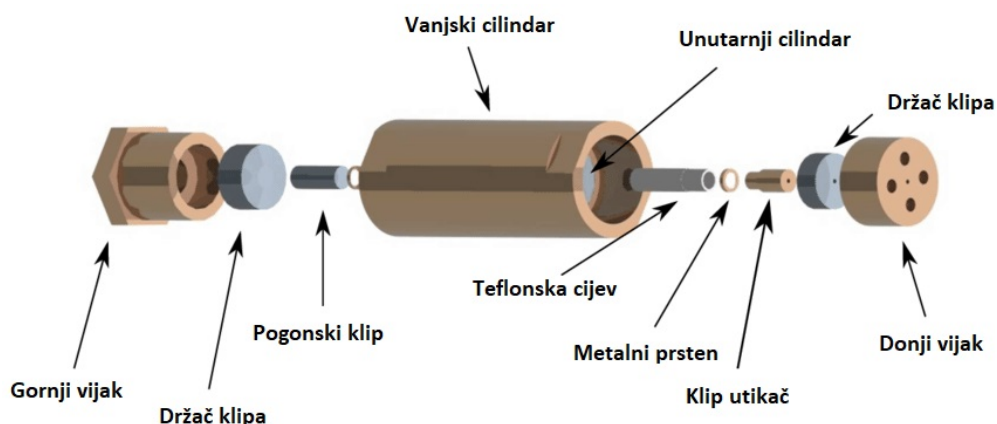


Slika 6.4: Realni prikaz kriostata [8].

6.2.2 Mjerenje pod hidrostatskim tlakom

Kako bi se kristal stavio pod hidrostatski tlak, koristi se tlačna ćelija čije se sastavnice mogu vidjeti na slici 6.5.

Uzorak se stavlja u područje teflonske cijevi koja se zatim napuni odgovarajućom tekućinom (korišteno je Daphne 7373 ulje), a potom se ostale sastavnice tlačne ćelije



Slika 6.5: Klipna tlačna ćelija [9].

prikazane na slici 6.5 spajaju redom od unutarnjih ka vanjskim. Kada se uzorak postavi unutar za to predviđenog područja, u samoj ćeliji se može po volji i precizno postaviti tlak koji će djelovati na kristal. To se radi tako da se ćelija postavi u uređaj za prešanje te se očitavanjem sile može namjestiti tlak po želji, s tim da se pritom ne pređe granicu koju ćelija može izdržati.

Kako bi se precizno kontrolirao tlak u ćeliji mora se znati i poprečni presjek dijela ćelije kojeg se tlači. U ovom slučaju je promjer kružnog poprečnog presjeka bio 5mm . Poprečni presjek se računa pomoću $A = r^2\pi$. Koristeći relaciju $p = \frac{F}{A}$ može se točno odrediti do koje sile se smije ići (otprilike 5 - 6 tona). Korištena tlačna ćelija mogla je proizvesti tlak do 3 GPa .

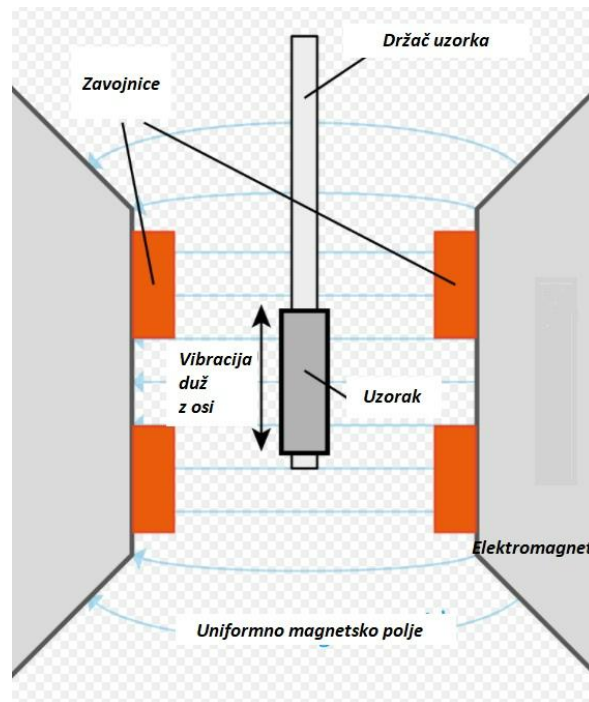
6.3 Mjerenje magnetskih karakteristika

Za mjerenje magnetskih svojstava kristala korišten je uređaj MPMS3 proizvođača Quantum Design.

Metoda korištena pri mjerenju magnetizacije bila je VSM (Vibrating Sample Magnetometer). U nastavku će biti pojednostavljeno objašnjen rad navedene metode [10]. Cilj je doznati na koji način magnetizacija materijala ovisi o temperaturi.

Uzorak se prvo stavlja u konstantno magnetsko polje koje inducira magnetizaciju u uzorku. Magnetizacija uzorka stvara magnetsko polje koje se mijenja kao funkcija vremena kako se uzorak pomiče gore-dolje. Ta promjena magnetskog polja inducira električni napon u zavojnicama VSM-a. Kao posljedica toga nastaje električna struja koja je proporcionalna magnetizaciji uzorka.

Proučavano je ponašanje u dvije fizikalne situacije ZFC (Zero Field Cooled) i FC (Field Cooled). U prvom koraku mjerenja ZFC magnetizacije uzorak se mora ohladiti na najnižu temperaturu bez primjene magnetskog polja. Nakon toga se upali magnetsko polje te se mjeri magnetizacija uzorka tijekom zagrijavanja. Za FC slučaj, uzorak se hladi uz prisustvo konstantnog magnetskog polja te se na taj način mjeri magnetizacija uzorka. Mjerena je FC i ZFC magnetizacija uzorka za slučaj kad je magnetsko polje orijentirano u ab ravnini te duž c smjera.

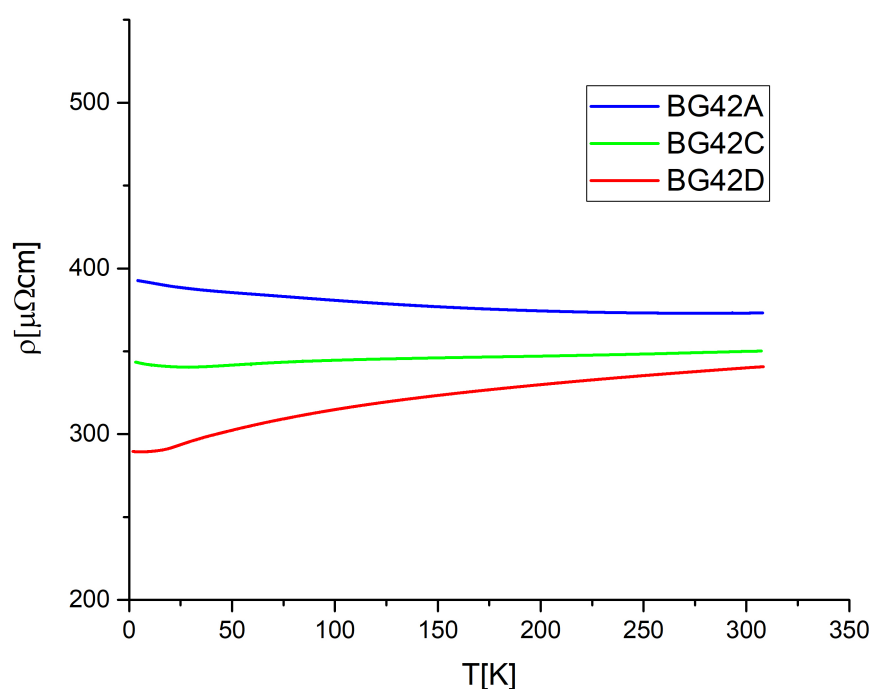


Slika 6.6: Shematski prikaz VSM metode mjerenja [12].

7 Eksperimentalni rezultati

7.1 Transportna svojstva kristala $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$

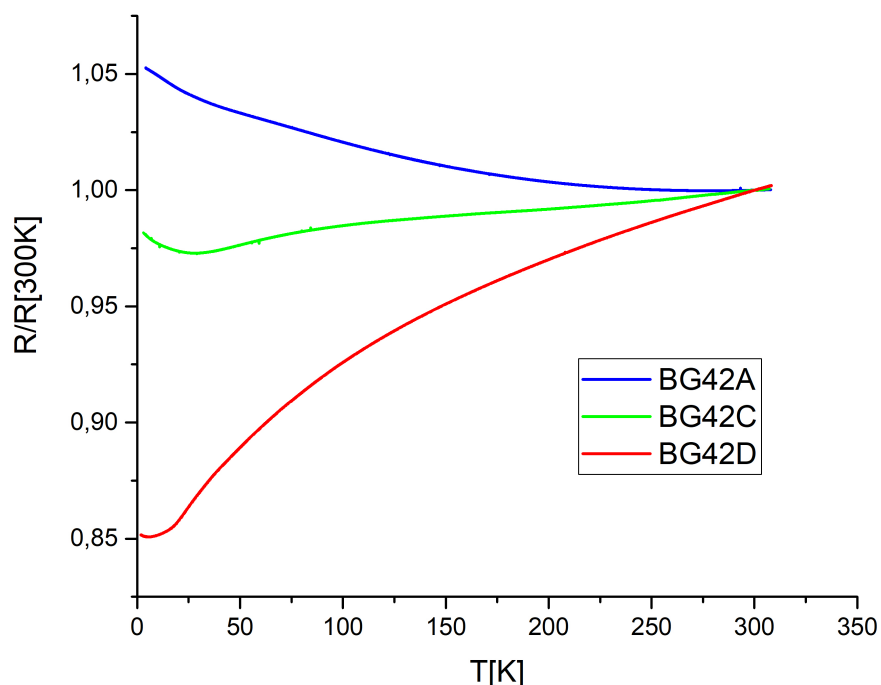
Za $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$ se očekuje da ima antiferomagnetsko uređenje na 35 K [17]. Napravljeno je sedam pokušaja sinteze $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$. Mjerenje električne otpornosti korišteno je kao prvi korak pri karakterizaciji sintetiziranih kristala. Na slici 7.7. prikazani su rezultati mjerenja tri serije uzoraka.



Slika 7.7: Prikaz ovisnosti otpornosti o temperaturi kristala $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$ iz serije $BG42A$, $BG42D$ i $BG42C$

Na grafu 7.7 može se vidjeti da se otpornosti kreću između 280 – 400 $\mu\Omega cm$. To su vrijednosti loših metala tj. granične vrijednosti između metalnog i nemetalnog ponašanja. Može se jasno uočiti kako nema naglih promjena nagiba otpornosti koji bi sugerirali magnetsko uređenje. Isto tako može se zaključiti da rezidualna otpornost dominira ukupnim otporom. Na slici 7.7 se može uočiti kako smo uspjeli doći do pozitivnog temperaturnog koeficijenta, no još uvijek ne dovoljno dobrih kristala.

Na slici 7.8 se može vidjeti kako izgleda graf temperaturne ovisnosti električne otpornosti normalizirane na vrijednost na sobnoj temperaturi.



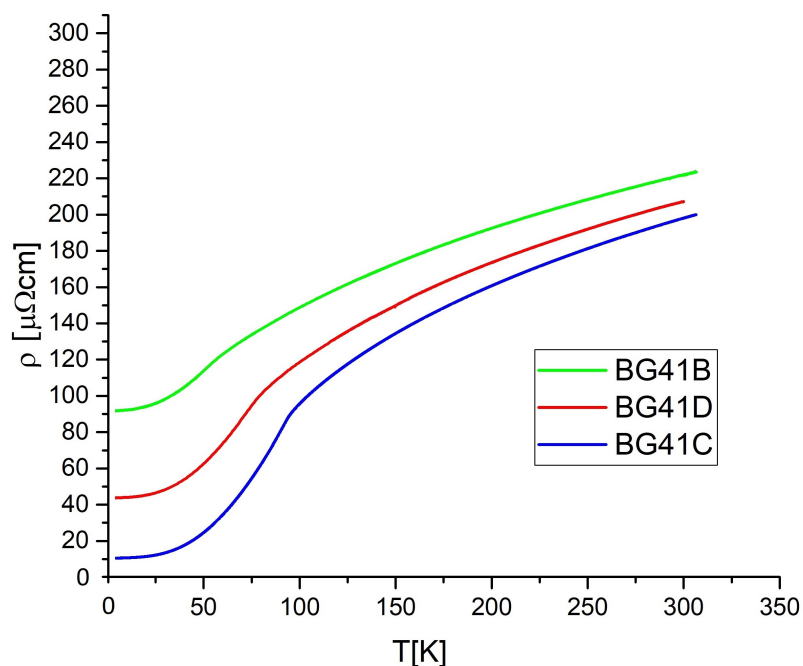
Slika 7.8: Prikaz temperaturne ovisnosti električne otpornosti normalizirana na vrijednost na sobnoj temperaturi za tri uzorka $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$ iz serije iz serije $BG42A$, $BG42D$ i $BG42C$

Sa slike 7.8 se može jasnije predočiti dominacija rezidualnog otpora. Vidi se da je čak i kod kristala iz serije $BG42D$ gdje je porast otpora najveći i dalje taj porast tek 15 % na rasponu temperatura od 1.5 - 325 K. Dok je za kristale iz serije $BG42C$ postotak povećanja otpora otprilike 2,5 %, a serija $BG42A$ pokazuje smanjenje za otprilike 5 %.

Kako niti nakon 7 pokušaja sinteze nisu dobiveni uzorci koji pokazuju očekivano magnetsko uređenje, dalje smo se bavili proučavanjem $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ sustava.

7.2 Transportna svojstva kristala $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$

7.2.1 Transportna svojstva kristala $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ pod atmosferskim tlakom



Slika 7.9: Graf koji prikazuje otpornost u ovisnosti o temperaturi pri atmosferskom tlaku za uzorak $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ iz serije BG41C, BG41B i BG41D.

Sintetizirano je osam serija $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ kristala. Za razliku od $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$, sve sinteze su dale kristale koji pokazuju antiferomagnetsko uređenje. Temperature uređenja su varirale između 55 i 95 K. Tri serije su dale kristale s najvišom temperaturom magnetskog uređenja (95 K), a ti kristali su ujedno imali i najnižu rezidualnu otpornost, tj. najveći iznos RRR omjera.

Na slici 7.9 se nalazi graf ovisnosti otpornosti o temperaturi $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ uzoraka iz serije BG41B, BG41C i BG41D.

Otpornosti za uzorke iz navedenih serija se kreću između $25 - 300 \mu\Omega cm$ na skali temperatura od $1.5 - 320 K$.

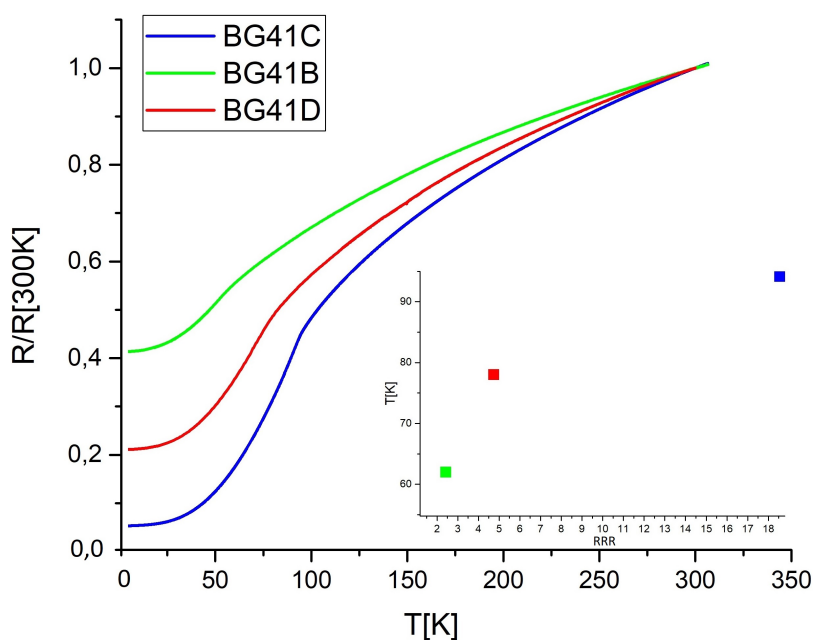
Temperatura magnetskog uređenja očituje se u krivulji električne otpornosti kroz naglu promjenu nagiba električne otpornosti. Električna otpornost je manja u magnetski uređenoj fazi zbog nestanka raspršenja na magnetskom neredu koji je prisutan u visokotemperaturnoj fazi.

Zakrivljenost koju se vidi iznad 95 K vjerojatno je vezana za spinski podsustav koji iako je neuređen utječe na temperaturnu ovisnost električne otpornosti.

Osim navedenog, porast otpornosti na visokim temperaturama među ostalim dolazi

i od fonona.

RRR (Residual Resistivity Ratio) omjer se za kristale iz svih serija kreće između 2-20.



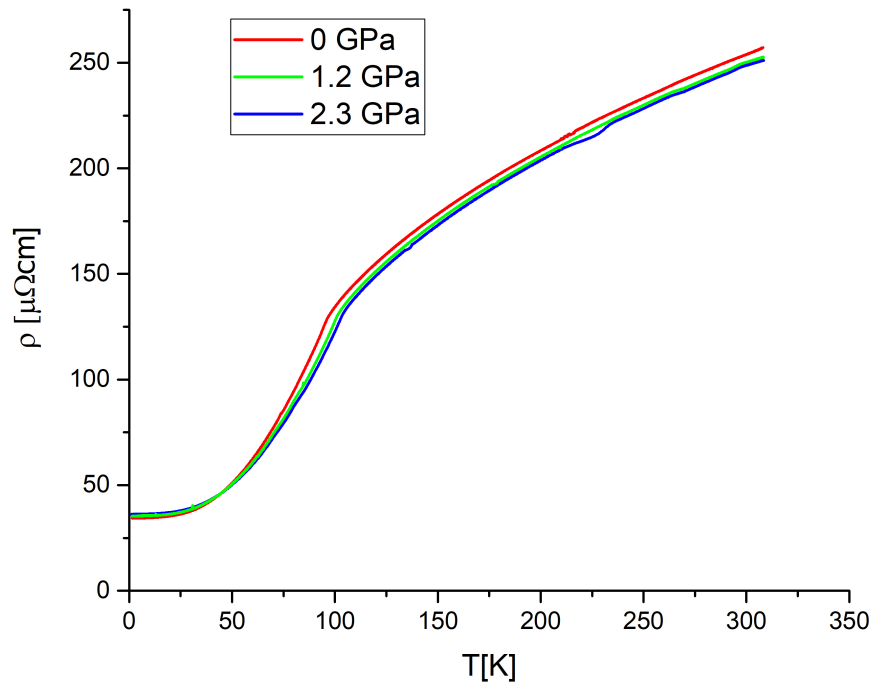
Slika 7.10: Prikaz temperaturne ovisnosti električne otpornosti normalizirana na vrijednost na sobnoj temperaturi za tri uzorka $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ iz serije BG41C, BG41B i BG41D s prikazom grafa temperature prijelaza i RRR omjera

Sa slike 7.10 se može uočiti porast iznosa otpora u rasponu od 40 – 95%. Vidi se kako uzorak BG41B ima porast od 40%, BG41D porast od 80% te za BG41C vidimo porast za 95%.

7.2.2 Transportna svojstva kristala $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ pod hidrostatskim tlakom

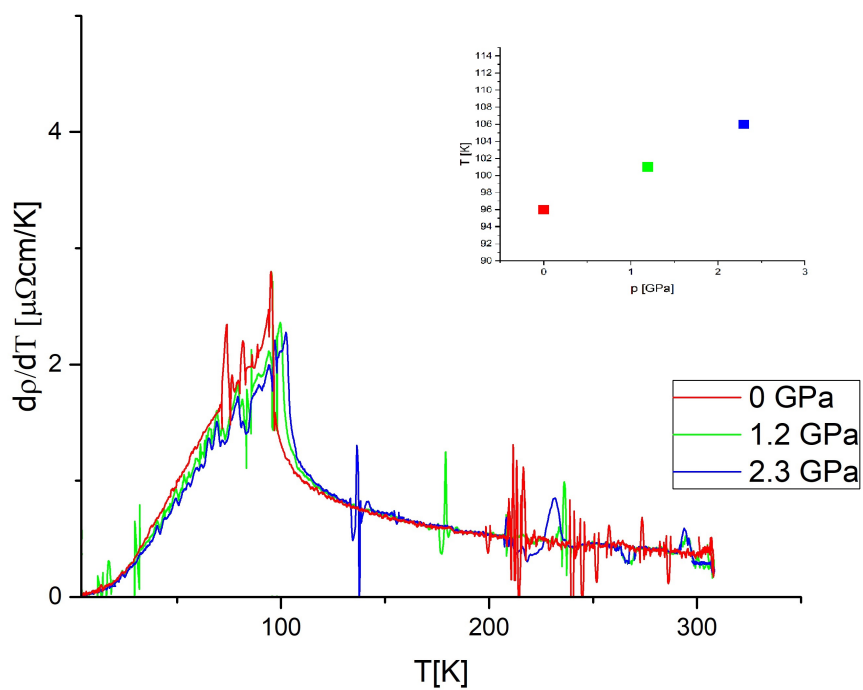
Na slici 7.11 se može vidjeti kako se mijenja otpornost pri promjeni temperature za tri kristala uzorka $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ iz serije BG41F. Prvo što se može uočiti jest da su sve tri krivulje izuzetno blizu jedna drugoj, što bi značilo da je djelovanje tlaka od 2 GPa na ovaj sustav relativno slabo. To znači da su kristalna kao i magnetska struktura

stabilne te hidrostatski tlak od 2 GPa ne uspijeva značajno utjecati na međudjelovanja u sustavu.



Slika 7.11: Graf koji prikazuje utjecaj hidrostatskog tlaka na električnu otpornost $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ iz serije BG41F.

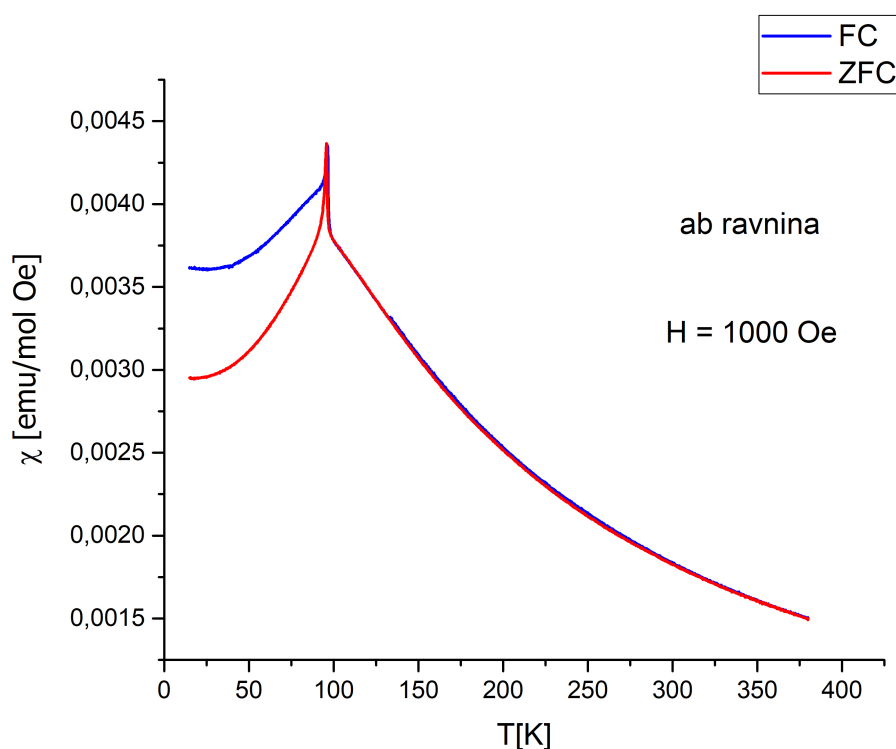
Na slici 7.12 uočava se mali porast temperature prijelaza s povećanjem tlaka. Kako bi se točnije odredila temperatura prijelaza, napravljena je derivacija električne otpornosti po temperaturi koja je prikazana na slici 7.12. Nagli skok derivacije označava temperaturu prijelaza. Na umetku slike 7.12 jasno se vidi kako temperatura prijelaza linearno raste s tlakom. Tako da od početnih 96 K na ambijentalnom tlaku poraste do 106 K na tlaku od 2.3 GPa.



Slika 7.12: Graf koji prikazuje prvu derivaciju električne otpornosti po temperaturi za različite vrijednosti hidrostatskog tlaka za $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ iz serije BG41F s prikazom točaka koje predstavljaju temperature prijelaza za pojedine iznose hidrostatskog tlaka. Linearni porast temperature magnetskog uređenja s tlakom je $4,34 \pm 0,2$ K/GPa.

7.3 Magnetske karakteristike $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$

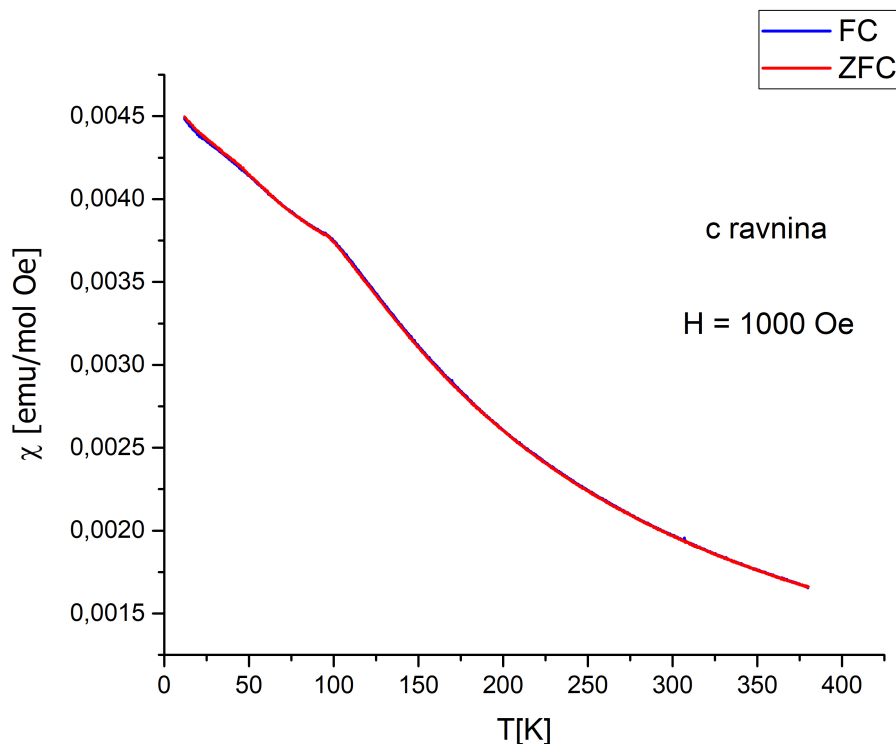
U nastavku slijede grafovi ovisnosti susceptibilnosti o temperaturnoj promjeni za *ab* i *c* ravnine za slučaj FC i ZFC.



Slika 7.13: Graf ovisnosti susceptibilnosti o temperaturni za *ab* ravninu pri konstantnom polju $H = 1000 \text{ Oe}$ za ZFC i FC

Sa slike 7.13 se može po ponašanju krivulje uočiti kako se radi o antiferomagnetu. Za naglasiti je da nema divergencije oko T_N .

Kod *ab* ravnine se vidi da je susceptibilnost za slučaj ZFC ispod T_N manjeg iznosa nego za slučaj FC, dok se iznad T_N ponašanju slično tj. kada uđu u paramagnetsku fazu. Na slici 7.13. može se uočiti postojanje remanentne magnetizacije u *ab* ravnini. Remanentna magnetizacija je magnetizacija uzorka koja postoji nakon hlađenja uzorka u polju koje se zatim isključi. Ona ovdje ukazuje na postojanje feromagnetske komponente u antiferomagnetski uređenom sustavu.



Slika 7.14: Graf ovisnosti susceptibilnosti o temperaturi za c ravninu pri konstantnom polju $H = 1000 \text{ Oe}$ za ZFC i FC

Kod c ravnine se uočava da gotovo nema temperature prijelaza (prijelaz je izrazito blag). Za oba slučaja, tj. ZFC i FC se uočava približno slično ponašanje. Remanentna magnetizacija je gotovo nepostojeća što se vidi na slici 7.14.

Nadalje, prije pristupa obradi podataka važno je naglasiti da se promatra magnetski moment nikla Ni te zbog toga mora saznati magnetizacija po molu nikla.

Kako bi se dobila magnetizacija po molu nikla u obzir se uzima molekulska jedinica $NiNb_3S_6$ zbog toga što niobij i sumpor nemaju magnetski moment (ili je zanemariv). Stoga će magnetski moment jedne takve molekulske jedinice odgovarati upravo magnetskom momentu nikla.

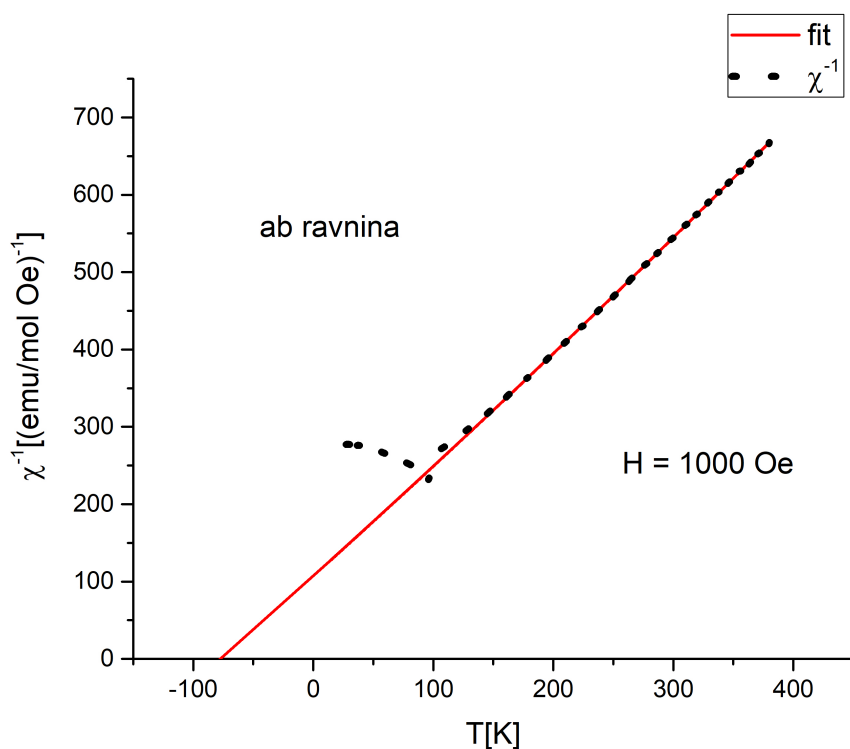
Kako bi se izračunala množina molekulskih jedinki $NiNb_3S_6$ u uzorku, potrebno je znati masu uzorka i molarnu masu molekulske jedinice. Masa m uzorka je 1.26 mg , a molarna masa M_R spomenute molekulske jedinice je 529.791 g/mol . Koristeći relaciju $n = \frac{m}{M_R}$ gdje n označava množinu tvari, dobije se ukupan broj molova $n = 0,000002378 \text{ mol}$.

Nadalje, iz relacije (5.6) se sada može izračunati susceptibilnost na čitavom tempe-

raturnom području, te odrediti Curie-Weissovü temperaturu i Curievü konstantu C . Kako bi se odredilo navedeno primjenjuje se metoda najmanjih kvadrata i radi se prilagodba eksperimentalnih podataka na teoretski model kako bi se dobili traženi parametri. Eksperimentalne podatke prilagođavamo na relaciju 5.31 uz napomenu da je relaciji dodan temperaturno neovisni doprinos koji opisuje odstupanje od Curie-Weissovog zakona zbog nečistoća. Korigirana relacija koju se koristilo pri prilagodbi je:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} + \chi_0, \quad (7.1)$$

pri čemu χ_0 označava temperaturno neovisnu susceptibilnost. Rezultati prilagodbe, odnosno traženih veličina mogu se vidjeti u tablici 7.1. Prilagođavanje se radilo na temperaturama višim od $200K$, jer su se ispod $200K$ počela pojavljivati mala odstupanja od Curie-Weissovog zakona. Slika primjene metode najmanjih kvadrata može se vidjeti na slici 7.15.



Slika 7.15: Prikaz ovisnosti inverzne susceptibilnosti o temperaturi za FC slučaj pri konstantnom polju $H = 1000 \text{ Oe}$ koje je paralelno ab ravnini. Crvena linija je prilagodba na Curie-Weissov zakon.

Tip	FC	FC	ZFC	ZFC
Orijentacija mag. polja	ab	c	ab	c
C	0.73(0)	0.66(9)	0.71(8)	0.66(7)
T_C (K)	-77.(4)	-77.(4)	-77.(3)	-77.(4)
μ_{eff}	2.416 μ_B	2.314 μ_B	2.396 μ_B	2.310 μ_B
χ_0	$-9.8(5) \cdot 10^{-5}$	$1.9(7) \cdot 10^{-4}$	$-7.4(5) \cdot 10^{-5}$	$2,0(0) \cdot 10^{-4}$

Tablica 7.1: Vrijednost Curieve konstante C , Curie-Weissove temperature T_C , efektivnog magnetskog momenta μ_{eff} i temperaturno neovisne susceptibilnosti χ_0 dobivene pri polju $H = 1000$ Oe za ab i c ravninu i slučajeve FC i ZFC

Sa slike 7.15 se može uočiti kako je predznak Curie-Weissove temperature negativan što je jasan indikator da se radi o antiferomagnetu. Za prikazani slučaj Curie-Weissova temperatura je $-77.(4)K$, a rezultati ostalih slučajeva s pripadajućim Curievim konstantama se mogu pronaći u tablici 7.1.

Sada se iz relacije (5.24) može saznati koliko će iznositi efektivni magnetski moment μ_{eff} te uz činjenicu da je $\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}B$ može se procijeniti i vrijednost S na ionima nikla.

Vidi se s tablice 7.1 da je μ_{eff} manji od $3.87\mu_B$ (koji je dobiven uvrštavanjem $S = 3/2$) no veći od $1.7\mu_B$ koji se dobije za $S = 1/2$. Stoga pretpostavljamo da je spin na ionima nikla $3/2$. Činjenicu da je izmjereni magnetski moment manji od teoretski očekivanog pripisujemo činjenici da se radi o metalnom sustavu gdje vodljivi elektroni svojim spinom donekle zasjene spin lokaliziran na ionima nikla.

8 Zaključak

Proučavana su dva sustava iz porodice interkaliranih dihalogenida prijelaznih metala: $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$ i $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$.

Nakon karakterizacije $Co_{\frac{1}{3}}TaS_2$ zaključeno je kako uzorci nisu bili dovoljno visoke kvalitete. Naime, mjerenja električne otpornosti indiciraju kako u uzorcima ne postoji magnetsko uređenje. Ovo, uz činjenicu da električnom otpornosti dominira rezidualna otpornost pokazuje kako interkalirani ioni kobalta nisu dovoljno uređeni.

U slučaju $Ni_{\frac{1}{3}}NbS_2$, dobiveni su uzorci visoke kvalitete. To se prvenstveno očitovalo kroz vrlo nisku rezidualnu otpornosti, kao i visok RRR omjer. Magnetska mjerenja su pokazala kako je sustav na sobnoj temperaturi paramagnetski, te izotropan. Na temperaturi od $95K$, magnetski momenti na ionima nikla se uređuju antiferomagnetski. Iz krivulja magnetske susceptibilnosti zaključeno je kako laka os magnetizacije leži u ab ravnini, te zbog heksagonalne simetrije u ravnini postoje tri takve osi. Analizom paramagnetske susceptibilnosti je dobivena Curie-Weisova temperatura od oko $-77K$, dok je magnetski moment oko $2.3\mu_B$, što bi odgovaralo djelomično zasjenjenom spinu od $3/2$ na ionima nikla.

Proučavanjem električne otpornosti, pokazano je kako temperatura magnetskog uređenja opada s kvalitetom uzorka, što se korelira i s porastom rezidualne otpornosti. Magnetsko uređenje se odražava i u naglom padu električne otpornosti ispod T_N . Mjerenje električne otpornosti pod hidrostatskim tlakom indicira i linearni porast temperature uređenja s tlakom od $4.3K/GPa$.

9 Metodički dio

9.1 Ohmov zakon

Elektrodinamika je možda jedna od najprimjenjivih tema iz fizike u svakodnevici te je kvalitativno razumijevanje ove grane fizike od vitalnog značaja.

Susret s pojmovima poput električne struje, trošila, otpora, električne snage i strujnog kruga su u intenzivnoj svakodnevnoj upotrebi što u kolokvijalnom kontekstu što u profesionalnom. Jedno od poglavlja elektrodinamike je i Ohmov zakon, to je tema koju će se obraditi unutar ovog rada.

Nastavna jedinica o kojoj je riječ se obrađuje u drugom razredu gimnazijskog programa i to nakon nastavne cjeline elektrostatike u kojoj se pojavljuju ključni pojmovi čije je razumijevanje bitno za shvaćanje i primjenu Ohmovog zakona.

Neki od pojmova vezanih za gradivo elektrostatike su: električni naboj, električna sila, električno polje, električna struja.

Ohmov zakon u najkraćim crtama govori o ovisnosti električne struje u strujnom krugu o naponu.

Ohmov zakon često je eksperimentalno jako interesatna tema učenicima i ono najbitnije, svakodnevno primjenjiva (električna grijalica, električna kuhala, glačala, mobilni ili računalni punjači, ...).

Kako bi se maksimizirala uključenost učenika za vrijeme nastave (ali i nakon) i razvilo znanstveno zaključivanje kod učenika koristi se interaktivna istraživački usmjerena nastava.

Interaktivnost se načelno postiže korištenjem raznih interaktivnih nastavnih metoda. Metode su: razredna rasprava, konceptualna pitanja s karticama, zajedničko rješavanje zadataka u manjim skupinama, interaktivno izvođenje pokusa te računalne interaktivne metode koje mogu uključivati snimljene pokuse ili simulacije, konceptualna pitanja i slično.

Navedene metode pomažu pri održavanju pažnje učenika tijekom sata te za dobivanje uvida u učeničko zaključivanje i razumijevanje još za vrijeme trajanja sata. Na taj način se puno lakše može dobiti jasnija slika o tome što je učenicima konceptualno jasno, a što ne, te po potrebi odmah reagirati i razjasniti eventualne nejasnoće.

Nastavnik kod interaktivne istraživačke nastave ima ulogu vođenja i usmjeravanja nastave te postavljanja pravih problema i pitanja, koja će učenicima kao posljedicu

ostaviti dublju razinu znanja i razumijevanja.

Struktura sata u istraživački usmjerenj nastavi fizike sastoji se od tri glavna dijela: uvodnog, središnjeg i završnog dijela.

Uvodni dio sata služi kao motivacija za proučavanje fizikalne pojave od interesa. Sat se obično otvara uvodnim problemom to je dobro i pomno odabrano pitanje ili pokus. Ideja je da uvodni problem bude povezan s nekom zanimljivošću iz svakodnevnice kako bi se odmah potakao učenički angažman i zaokupila pažnja. Novu fizikalnu pojavu potrebno je uvesti eksperimentom tijekom kojeg učenici opisuju i zapisuju svoja zapažanja. Nakon učeničkih zapažanja i vođenim pitanja, uz pretpostavku da se jasno uočava razumijevanje do sada viđenog, uvodi se naziv promatrane fizikalne pojave te se prelazi na središnji dio sata.

Središnji dio sata se započinje vođenim istraživanjem u kojem učenici istražuju novu fizikalnu pojavu uz pažljivo nastavnikovo vođenje. Ideja je da nastavnik postavlja pitanja kojim usmjerava učenike ka konkretnom problemu koji se treba istražiti. Samo istraživanje se može provoditi frontalno ili u grupama. Zatim slijedi konstrukcija modela (matematičkog) eksperimentalno obrađene fizikalne pojave.

Završni dio sata se koristi za primjenu proučavanog modela i evaluaciju učeničkog razumijevanja, ali isto tako nastavnik ga koristi i kao samoevaluaciju kako bi mogao eventualno unaprijediti svoj sat i poboljšati segmente istog.

Primjenu proučavanog modela pogodno je iskoristiti kod uvodnog problema. Evaluaciju učeničkog razumijevanja se provodi najčešće odgovaranjem pomoću kartica na konceptualna pitanja uz nužne argumente svojih odgovora. Također se koristi pristup rješavanju jednostavnih zadatka u grupama i/ili se provode aplikacijski pokusi. Na ovaj način se može iskoristiti novostečeno znanje i produbiti učeničko razumijevanje. U nastavnoj pripremi korišteni su izvori [14] - [16].

9.2 Nastavna priprema

Nastavna priprema za temu "Ohmov zakon" predviđena je za 1 školski sat za drugi razred opće gimnazije.

Vrsta nastave je interaktivna istraživački usmjerena nastava.

Nastavni sat je zamišljen da se provodi frontalno. Ako za to postoji mogućnost, pokusi se mogu izvoditi u parovima, a ukoliko za to nema uvjeta, pokusi se mogu

izvoditi i pomoću računalnih simulacija također u parovima.

Nastavne metode koje se koriste tijekom provođenja sata su demonstracija pokusa ili simulacija (ovisno o uvjetima), metoda razgovora tj. usmjerena rasprava, konceptualna pitanja s karticama i metoda pisanja/crtanja.

Da bi se nastavni sat proveo kao što je zamišljeno, od nastavnih pomagala i sredstava potrebni su: voltmetar, ampermetar, metalni vodič, otpornik, baterija. Ukoliko nije moguće izvesti pokus uživo koristi se računalna simulacija " Ohms Law" na linku: <https://phet.colorado.edu/sims/html/ohms-law/latest/ohms-law-bs.html>

Učenik će nakon obrađene nastavne jedinice "Ohmov zakon" moći:

Primijeniti zakone elektrodinamike u električnom strujnom krugu (FIZ SŠ C.2.7.)

- opisati i primijeniti Ohmov zakon
- tumačiti i grafički prikazati Ohmov zakon
- kvalitativno zaključivati o struji i naponu na temelju Ohmovog zakona

Rješavati fizičke probleme (FIZ SŠ A.2.8., FIZ SŠ B.2.8., FIZ SŠ C.2.8., FIZ SŠ D.2.8.)

- identificirati ciljeve rješavanja problema
- izabrati potrebne informacije i primjenjiva fizička načela
- konstruirati plan rješavanja problema
- kvalitativno zaključivati primjenjujući fizičke koncepte i zakone
- vrednovati postupak i rezultat

Učenik će razvijati prilikom izvođenja sata:

- sliku o sebi, samopoštovanje i samopouzdanje, prepoznavanje, prihvaćanje i upravljanje svojim emocijama i ponašanjem
- socijalne i komunikacijske vještine, suradnju i timski rad
- strategije rješavanja problema i uspješnog suočavanja sa stresom.
- sposobnost samoprocjene i kritičkog razmišljanja te rješavanja problema

Tijek nastavnog sata

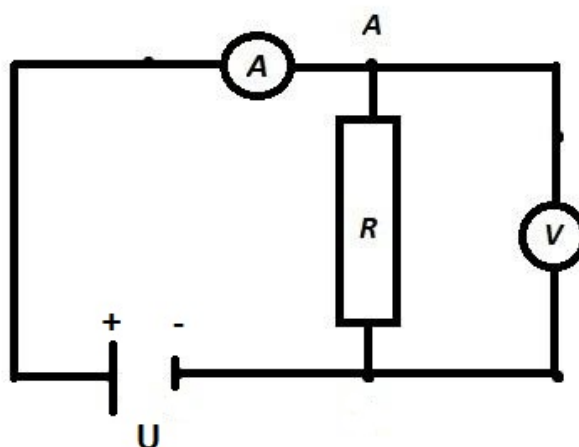
Uvodni dio

Uvodni problem: Jeste li ikad u nekoj prostoriji vidjeli žarulju čiji intezitet svjetla možete mijenjati okretanjem kotačića? Znete li kako takvo osvjetljenje funkcionira?

Saslušamo učeničke ideje, ali do potpunog objašnjenja želimo doći u završnom dijelu sata kada savladamo pitanje Ohmovog zakona i električnog otpora. Na taj način ćemo vrlo razumljivo moći objasniti problem postavljen u uvodnom dijelu.

Opservacijski pokus:

Upoznali smo se s pojmovima električne struje i napona u prethodnim nastavnim satima. Sada možemo navedena dva fizikalna pojma iskorisiti u pokusu (spojimo jednostavni strujni krug kao na slici 9.1).



Slika 9.1: Shema strujnog kruga

Što mislite što će se dogoditi s jakosti električne struje ako mijenjamo (povećavamo ili smanjujemo) iznos napona na izvoru?

Učenici iznose svoje pretpostavke.

Počinjemo izvoditi pokus povećavajući napon i promatrajući kako se mijenja jakost električne struje. Učenike pitamo: **Što ste uočili?**

Nakon očitovanja njihovog zapažanja, možemo slobodno utvrditi da su vidjeli ono što se očekuje, a to je povećanje/smanjenje iznosa električne struje u ovisnosti o povećanju/smanjenju napona.

Središnji dio

Kada smo pokazali da se mijenja iznos električne struje pri promjeni napona, učenike pitamo: **Kako struja ovisi o naponu?**

Učenici iznose mišljenja.

Kako biste osmislili pokus kojim bi istražili to pitanje?

Učenici iznose mišljenja.

Što ćemo onda mjeriti? Koju ćemo fizikalnu veličinu mijenjati, a čiju promjenu promatrati?

Učenici iznose pretpostavke i zajednički jasno definiramo što i kako mjerimo. A to je da ćemo mijenjati napon i mjeriti jakost električne struje.

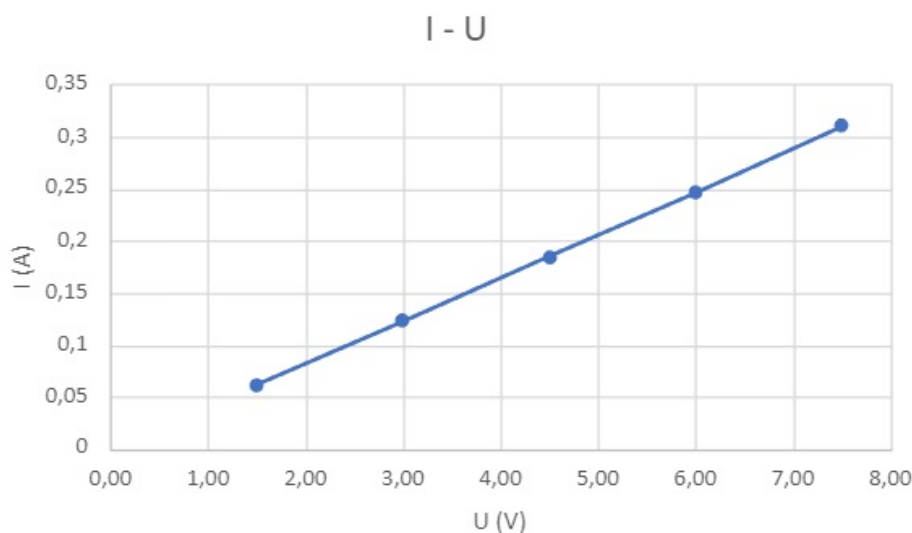
Prije nego krenemo s mjerenjem navedenih ovisnosti vaš zadatak je zapisati u tablicu vrijednosti napona i pripadajuće električne struje koju mjerimo. Pa ćemo zajednički pokušati otkriti postoji li veza te dvije veličine.

Postavljamo vrijednosti napona od niže ka višoj pri tom bilježeći iznose napona na voltmetru i iznose električne struje na ampermetru te ih sistematično upisujemo u tablicu.

Sada možemo nacrtati graf koji povezuje te dvije veličine.

U (V)	I (A)
1,50	0,062
3	0,123
4,5	0,185
6	0,246
7,5	0,31

Slika 9.2: Primjer tablice s podacima mjerenja



Slika 9.3: Graf ovisnosti jakosti električne struje o naponu

Kakvu ovisnost struje o naponu uočavate na grafu (9.3)?

Učenici iznose mišljenja, odgovor je da su te dvije veličine proporcionalne.

Što predstavlja nagib ovog grafa (slika 9.3)

Učenici iznose mišljenja, predstavlja faktor proporcionalnosti dvije navedene veličine.

Koliko bi onda iznosio faktor proporcionalnosti između napona i električne struje?

Učenike usmjerimo ukoliko se ne mogu samostalno snaći na to da koriste rezultate iz tablice na slici 9.2. tj. da podijele iznos napona s iznosom pripadajuće električne struje.

Zašto uvijek dobijemo sličan, ali ne savršeno precizan iznos?

Pustimo učenike da iznesu mišljenje i ukoliko nema točnog odgovora, potpitajmo ih dovedemo do odgovora. Razlog mogu biti manje nepravilnosti ampermetra, otpor kontakata koji može mijenjati iznos struje.

Ako zamijenimo otpornik u strujnom krugu s nekim drugim otpornikom, mislite li da će se promijeniti iznos faktora proporcionalnosti?

Učenici diskutiraju, te potom uzimamo drugi otpornik i puštamo struju te zajedno bilježimo rezultate.

Što se dogodilo s vrijednosti faktora proporcionalnosti nakon zamjene otpornika?

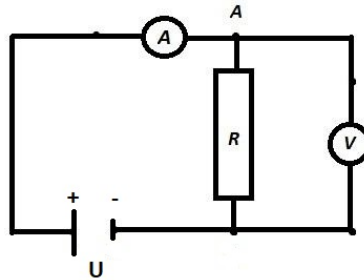
Učenici uviđaju da faktor proporcionalnosti nije isti, te da se promijenio. Vidimo da faktor proporcionalnosti ovisi o otporniku stavljenom u strujni krug. A da nagib grafa odgovara otporu.

Tijekom pokusa smo primijetili da je kvocijent $\frac{U}{I}$ ima otprilike stalnu konstantnu vrijednost, pri čemu je U napon izmjeren na krajevima otpornika, a I struja koja pri tom prolazi kroz sam otpornik. Uočili smo i da se promjenom otpornika faktor proporcionalnosti također promijenio, a time i nagib pravca u $I - U$ grafu.

Stoga pišemo: $\frac{U}{I} = konst. = R$, dakle veza struje i napona na otporniku je proporcionalna i pri tome proporcionalnost ovisi o samom otporniku, odnosno otporu. Taj zakon nazivamo Ohmov zakon.

Završni dio: konceptualna pitanja i zadaci

1.Zadatak Što će se dogoditi s iznosom struje u strujnom krugu na slici 9.4 ako povećamo iznos napona dva puta, a da pri tome ostavimo otpornik R istim?



Slika 9.4: Shema strujnog kruga

- a) Iznos struje će ostati isti
- b) Iznos struje će se povećati dva puta
- c) Iznos struje će se smanjiti dva puta
- d) Iznos struje će se povećati četiri puta
- e) Iznos struje će se smanjiti četiri puta

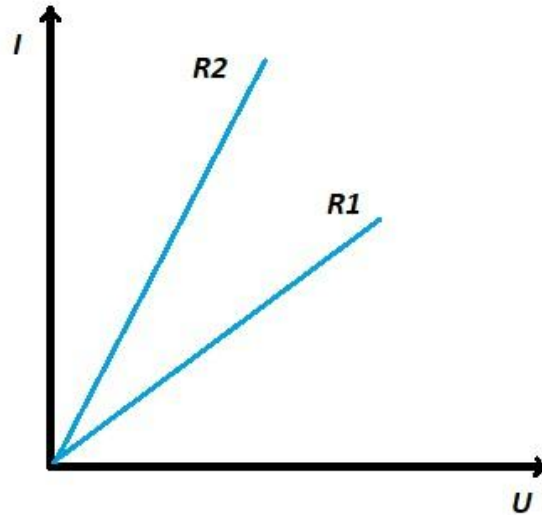
RJEŠENJE: Točan odgovor je b).

2.Zadatak Što će se dogoditi s nagibom pravca $I - U$ karakteristike strujnog kruga na slici 9.4 ako zamijenimo otpornik R s otpornikom većeg otpora, a da pri tom ne promijenimo napon?

- a) Nagib će ostati isti
- b) Nagib će se povećati
- c) Nagib će se smanjiti
- d) Premalo je podataka kako bi mogli nešto više reći o nagibu

RJEŠENJE: Točan odgovor je c).

3.Zadatak Graf na slici 9.5 prikazuje ovisnost struje o naponu za dva različita otpornika otpora R_1 i R_2 . Što možemo zaključiti o iznosima otpora R_1 i R_2 ?



Slika 9.5: Prikaz ovisnost struje o naponu za dva različita otpornika otpora R_1 i R_2

- a) $R_1 = R_2$
- b) $R_1 > R_2$
- c) $R_1 < R_2$
- d) $R_1 = R_2 = 0$

RJEŠENJE: Točan odgovor je b). Vidimo da je prikazan graf I - U karakteristike stoga će nagib pravca biti recipročan iznosu otpora $I = \frac{1}{R}U$.

Zadatak 4. Strujnim krugom teče struja od $1A$ i pri tom je u krug uključen otpornik otpora 2Ω . Ako sada stavimo novi otpornik krugom teče struja jakosti $2A$. Koliko iznosi otpor drugog otpornika?

RJEŠENJE: $I_1 = 1A$, $R_1 = 2\Omega$, $I_2 = 2A$, $R_2 = ?$ Prvo moramo pronaći koliko iznosi primijenjeni napon U jer je taj napon primijenjen i u drugom slučaju, stoga pišemo: $U_1 = U_2 = U$

$$I_1 = \frac{U}{R_1} \Rightarrow U = I_1 R_1 \Rightarrow U = 1 \cdot 2 = 2V \quad (9.1)$$

Sada možemo iskorisiti dobiveni napon za izračun otpora otpornika R_2 .

$$I_2 = \frac{U}{R_2} \Rightarrow R_2 = \frac{U}{I_2} \Rightarrow R_2 = \frac{2}{2} = 1\Omega \quad (9.2)$$

Otpornik R_2 ima otpor 1Ω .

Možemo li sada pojednostavljeno odgovoriti na uvodno pitanje, kako se mijenja intezitet svjetla pritiskom na gumb?

Učenike pustimo da samostalno dođu do odgovora i pomažemo im potpitanjima. Pa rotacijom kotačića mijenjamo otpor grane strujnog kruga koji vodi do žarulje i time smanjujemo/povećavamo struju koja dolazi do žarulje pa time i intezitet svjetla.

Literatura

- [1] M.A.Omar, Elementary solid state physics : Principles and Applications : Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- [2] Ballistic conduction, <http://www.scientificlib.com/en/Physics/LX/BallisticConduction.html>, 1.12.2021.
- [3] Šips, V.Uvod u fiziku čvrstog stanja, 2.izdanje. Zagreb : Školska knjiga, 2009.
- [4] High-pressure phenomena, <https://www.britannica.com/science/high-pressure-phenomena>, 30.10.2021.
- [5] Introduction to thermal and electrical conductivity, <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/thermalelectrical/printall.php>, 2.11.2021.
- [6] Chemical vapor transport reactions - Methods, materials, modeling, <https://www.intechopen.com/chapters/43029>, 7.13.2021.
- [7] Max Planck Institute, Chemical vapor transport, <https://www.cpfs.mpg.de/2651362/chemical-vapor-transport>, 7.11.2021.
- [8] LN2 and LHe glass cryostat and accessories, <https://pdf.directindustry.com/pdf/kgw-isotherm-karlsruher-glastechnik-werk-schieder-gmbh/ln2-lhe-glass-cryostat-accessories/104117-874363.html>, 1.12.2021.
- [9] Research Gate, <https://www.researchgate.net/figure/Figure-B1-Japanese-type-pressure-cell-from-R-D-Support-CoLtd-Japan-with-5-nm-innerfig13340209300>, 30.11.2021.
- [10] Science direct, Magnetometry, <https://www.sciencedirect.com/topics/chemicalengineering/magnetometry>, 02.12.2021.
- [11] Chemistry Libretexts, <https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Antiferromagnetism>, 21.01.2022.
- [12] Britannica, <https://www.britannica.com/science/ferrimagnetism>, 22.01.2022.

- [13] Charles Kittel, Introduction to solid state physics : Seventh edition : John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976.
- [14] Planinić, Metodika nastave fizike 1. Predavanja, Zagreb : Prirodoslovnomatematički fakultet, 2020./2021.
- [15] Paar, Hrlec, Vadjla Rešetar, Sambolek. Fizika oko nas 2. Zagreb : Školska knjiga, 2021.
- [16] Strujni krug jednosmjerna struja, Phet simulacije, <https://phet.colorado.edu/sims/html/circuit-construction-kit-dc/latest/circuit-construction-kit-dc-bs.html> 10.03.2022.
- [17] Philosophical Magazine Part B, <http://dx.doi.org/10.1080/13642818008245371>, 12.12.2021.