

# Kvantnomehanički opis i tumačenje nanomagneta

---

**Krišto, Anđela**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:135262>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-31**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anđela Krišto

# ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Andela Krišto

## **KVANTNO-MEHANIČKI OPIS I TUMAČENJE NANOMAGNETA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Vladimir Dananić, izv. prof. FKIT

Članovi povjerenstva:

dr. sc. Vladimir Dananić, izv. prof. FKIT

dr. sc. Ante Jukić, prof. FKIT

dr. sc. Zvonimir Glasnović, izv. prof. FKIT

FKIT

Zagreb, srpanj 2016.

## **ZAHVALA**

*Od srca zahvaljujem, u prvom redu, svom mentoru prof. dr. sc. Vladimiru Dananiću koji mi je pomogao svojim savjetima pri izradi ovog završnog rada, te što je uvijek imao strpljenja i vremena za moje upite.*

*Također, veliku zahvalnost dugujem svojim roditeljima i prijateljima za ustrajnu podršku.*

*I na kraju, najveću zaslugu za ono što sam postigla pripisujem svom bratu Marku, koji me naučio da je uspjeh rezultat odlučnosti, ustrajnosti i truda, te da osoba koja vjeruje da će u nekom pothvatu uspjeti, to zaista i može.*

*Veliko HVALA svima!*

## SAŽETAK

Zadatak ovog završnog rada je kvantno-mehanički opis dinamike spina u nanomagnetima, te tumačenje pojava koje se javljaju na nanometarskoj skali magnetskih čestica.

Matematički opis dinamike spina sadržava tri glavne teoretske jednačbe: Bloch jednačba, Landau-Lifshitz jednačba, te Landau-Lifshitz-Gilbert jednačba dinamike spina.

Na primjerima jednomolekulskog magneta  $Mn_{12}$ -acetata, nanočestica  $CuFe_2O_4$  i  $Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ , te amorfnih nanoslitina  $Hf_{57}Fe_{43}$  objašnjene su pojave klasične i kvantne magnetske relaksacije, tuneliranja spina, magnetskih domena, te utjecaj kemijske strukture tih čestica na njihova fizikalna svojstva. Na temelju mjerenja magnetskog momenta tokom hlađenja u magnetskom polju i bez magnetskog polja, određene su krivulje histereze pojedinog sustava. Iz rezultata tih mjerenja, zaključuju se uzroci pojedinih oblika krivulje i očitavaju karakteristične vrijednosti za dani primjer. Ključne riječi: nanomagneti, kvantno-mehanički opis nanomagneta, dinamika spina, kinetika spina,  $Mn_{12}$ -acetat, jednomolekulski magneti, magnetska relaksacija, kvantno tuneliranje, magnetska histereza.

## ABSTRACT

*The primary goal of this thesis is a quantum-mechanical description of spin-dynamics in nanomagnets, and the interpretation of phenomena relating general nano-scale events in magnetic particles. Mathematical description of spin mechanics is done through three main theoretical equations: The Bloch-equation, Landau-Lifshitz equation and Landau-Lifshitz-Gilbert equation. Examples of single-molecule magnets such as  $Mn_{12}$ -acetate, nanoparticles  $CuFe_2O_4$  i  $Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ , and amorphous nano-alloys  $Hf_{57}Fe_{43}$  are given, to explain classical and quantum magnetic relaxation phenomenon, spin thermal activation and quantum tunnelling, magnetic domains and the general influence of chemical structure on certain physical properties. Based on magnetic moment measurement results, hysteresis-loops for each system were acquired. Those results lead towards conclusion of causes behind curve-shape details, and enable notification of specific system characteristics.*

*Keywords: nanomagnetic materials, quantum-mechanical description of nanomagnets, spin dynamics, spin kinetics,  $Mn_{12}$ -acetate, single molecule magnets, magnetic relaxation, quantum tunnelling, magnetic hysteresis*

## SADRŽAJ

Oznaka	Naslov	Str.
1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO	2
2.1	MAGNETIZAM U PRIRODI	2
2.2	MAGNETSKO UREĐENJE	2
2.2.1	Paramagnetizam	2
2.2.2	Feromagnetizam	3
2.2.3	Antiferomagnetizam	3
2.2.4	Ferimagnetizam	3
2.3	MAGNETSKE DOMENE	4
2.3.1	Jednodomenske čestice	6
2.4	MOLEKULSKI NANOMAGNETI	9
2.4.1	Molekulski magnetizam	10
2.4.2	Jednomolekulski magneti	10
3.	DINAMIKA SPINA, KVANTNO-MEHANIČKI OPIS	12
3.1	KONCEPT SPINA	13
3.2	KINETIKA SPINA, Struja spina	14
3.3	DINAMIKA SPINA	14
3.3.1	Bloch-ova jednadžba	15
3.3.2	Landau-Lifshitz jednadžba	16
3.3.3	Landau-Lifshitz-Gilbert jednadžba	16
3.4	PREOKRET MAGNETIZACIJE – SW model	18
3.4.1	Makroskopski preokret spina vremenski ovisnim magnetskim poljem	20
3.4.2	Sinkronizacija pokreta primjenom kružno polariziranog mikrovala	21
4.	MAGNETSKA RELAKSACIJA NANOMAGNETA	21
4.1	KVANTNO TUNELIRANJE MAGNETIZACIJE	22
5.	PREGLED EKSPERIMENTALNIH METODA I REZULTATA	23
5.1	MJERENJE	23
5.2	REZULTATI MJERENJA MAGNETSKOG MOMENTA	24
5.2.1	Jednomolekulski magneti	24
5.2.2	Nanočestice	27
5.2.3	Amorfna slitina u Hf-Fe sustavu	28
5.3	STRUKTURA NANOMAGNETA	30
6.	RASPRAVA	32
6.1	PRIMJENA NANOMAGNETA	32

6.1.1	Magnetski zapis	32
6.1.2	Primjena u kvantnim računalima	32
6.1.3	Biološka primjena	33
6.1.4	Mikro-elektromehanički sustavi (MEMS)	33
6.1.5	Uloga magnetizma u prirodi	34
7.	ZAKLJUČAK	35
8.	POPIS SIMBOLA	37
9.	LITERATURA	39
10.	ŽIVOTOPIS	41



## 1. UVOD

Nanomagneti, kao magnetski uređeni objekti nanometarskih dimenzija, privlačna su tema istraživanja u fizici čvrstoga stanja, jer se smanjenjem dimenzija javljaju nova svojstva i novi procesi drugačiji od onih u makroskopskim sustavima.

Od ranih početaka civilizacije, ljudi su naučili koristiti magnetske materijale u svoju korist, ali tek s razvojem kvantne mehanike možemo zaista razumjeti pojavu magnetizma. Zadnjih desetak godina, može se uočiti velik razvoj u području nanomagnetizma, istraživanja magnetskih objekata reda veličine 1-100 nm, u kojima istovremeno postoje kvantni i klasični efekti. Molekulski nanomagneti, na temelju sintetiziranih magnetskih molekula, jednoličnog su magnetskog karaktera, te su privukli značajnu pažnju znanstvenika zbog istovremenog djelovanja kvantnih i klasičnih efekata, kao što su magnetska histereza i kvantno tuneliranje magnetizacije. Magnetski moment jednomolekulskih magneta obično je dosta veći od atomskih i pogodna je veličina za opis stanja.

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $\text{Mn}_{12}$ -acetat) je tip jednomolekulskog magneta koji pokazuje karakteristike spore relaksacije magnetizacije, te određeni tip anizotropije ključan za upotrebu u raznim primjenama fizike čvrstog stanja. Nakupina ovakvih molekula pokazuje svojstva zajedničkog ponašanja, te za promjenu smjera magnetizacije, sustav mora prijeći energetske barijere (bedem anizotropije). Dvostruka stabilnost takvih sustava od velike je važnosti za primjenu u magnetskom zapisu, te u izradi procesnih jedinica kvantnih računala. Problemi mjerenja i interpretacije vezani za kvantnu mehaniku nanomagneta neprekidno se istražuju radi što većeg iskorištenja potencijala molekulskih nanomagneta. Smanjenje veličine magneta ima velik utjecaj na pogled proučavanja čvrstih tvari. Magnetske nanočestice pružaju mogućnost proučavanja kvantnih pojava, koje su predmet intenzivnog istraživanja fizike kvantnih računala i dinamike spina. Cilj ovog rada je opisati dinamiku spina nanomagneta, te doprinijeti razumijevanju teorijskih osnova potrebnih za daljnje istraživanje u području primjene nanomagneta zanimljivih fizikalnih svojstava.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 MAGNETIZAM U PRIRODI

Najčešći oblik magnetskog uređenja u prirodi je dijamagnetizam. Atomi udruživanjem u molekule nastoje popuniti elektronske orbitale, te tvore elektronske parove, gdje se magnetski momenti pojedinog elektrona zbog Paulijeva načela isključenja međusobno poništavaju. Dijamagnetizam je dakle posljedica neutralnog orbitalnog momenta elektrona. Dijamagneti stvaraju inducirano magnetsko polje u smjeru suprotnom od narinutog vanskog magnetskog polja, tj. odbijaju se. Molarna susceptibilnost definirana kao magnetski moment po molu tvari (molarna magnetizacija) podijeljen s jakosti vanjskog magnetskog polja tada iznosi:

$$\chi_d = \frac{\mu_B N_A Z e^2}{6 m_e} \times \langle r^2 \rangle$$

gdje je  $\mu_B = 9.273 \cdot 10^{-24} \text{JT}^{-1}$  Bohrov magneton,  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$  Avogadrov broj,

$e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$  elementarni naboj,  $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{kg}$  masa elektrona,  $Z$  atomski broj, a  $\langle r^2 \rangle$  srednja vrijednost kvadrata klasičnih ili kvantnih koordinata elektrona.

Magnetizam atoma posljedica je spina elektrona i atomske jezgre, te njihovih međudjelovanja. Razlikuje se spinski magnetski moment, kao vlastito kvantno-mehaničko svojstvo elektrona i jezgre, te orbitalni magnetski moment, koji je posljedica gibanja elektrona oko atomske jezgre.

### 2.2 MAGNETSKO UREĐENJE

S obzirom na vladanje u magnetskom polju, sve tvari imaju svojstvo magnetske permeabilnosti ( $\mu$ ). Mogu se razlikovati dijamagnetične, paramagnetične, feromagnetične, ferimagnetične i antiferomagnetične tvari. Dijamagnetizam je svojstvo mnogih kemijskih elemenata (npr. zlata, srebra, cinka, silicija, fosfora, vodika, plemenitih plinova) i većine organskih spojeva, koje označava niska magnetska permeabilnost. Postoje i tvari "savršenog" dijamagnetizma u koje magnetske silnice ne prodiru. To su supravodiči kod kojih dolazi do izražaja Meissnerov efekt; a njihova magnetska susceptibilnost jednaka je  $\chi = -1$ .

#### 2.2.1 PARAMAGNETIZAM

Paramagnetizam je svojstvo mnogih tvari, kemijskih elemenata (na primjer aluminija i kisika) i kemijskih spojeva, koje obilježava relativna magnetska permeabilnost nešto veća od 1.

Paramagnetične tvari u magnetskom polju dobivaju slab dodatni inducirani magnetizam u smjeru vanjskog polja, koji nastaje djelomičnim usmjeravanjem atomskih magnetskih momenata i veći je

na nižoj temperaturi. U paramagnetskom stanju magnetski momenti atoma slabo međusobno djeluju i nisu kolektivno uređeni.

### **2.2.2 FEROMAGNETIZAM**

Feromagnetizam je svojstvo tvari koje obilježava vrlo velika magnetizacija u prisustvu vanjskog magnetskog polja. Posljedica je jakih međudjelovanja magnetskih momenata atoma, zbog čega nastaje kolektivno magnetsko uređenje. Magnetizacija materijala orijentira se u smjeru paralelnom s vanjskim magnetskim poljem, te ostaje u materijalu i u odsustvu vanjskog polja kao spontana magnetizacija. Feromagnetične tvari imaju izrazitu relativnu magnetsku permeabilnost, znatno veću od 1 (od 1000 do 10 000).

Osobito je važna Curieva granična temperatura iznad koje te tvari gube feromagnetična svojstva i postaju paramagneti (za željezo 758 °C, nikal 360 °C, kobalt 1075 °C). Porastom temperature magnetizacija opada zbog toplinskih pobuđenja, koja se mogu opisati nastankom spinskih valova, a zapravo znače preokretanje nekih od magnetskih momenata. Ta pobuđenja nazvana su magnonima. Hlađenjem na temperaturu nižu od Curiejeve ponovno nastaje feromagnetsko uređenje.

Neke feromagnetične tvari imaju izražen remanentni ili zaostali magnetizam: ako ih se dovede u magnetsko polje i zatim djelovanje polja ukloni, njihova magnetizacija ne iščezne potpuno (histereza). Tako se od tvari s velikim remanentnim magnetizmom dobivaju jaki stalni ili permanentni magneti.

### **2.2.3 ANTIFEROMAGNETIZAM**

Antiferomagnetizam podrazumijeva antiparalelno uređenje magnetskih momenata susjednih atoma ili iona. Povišena temperatura narušava to uređeno stanje i iznad Néelove temperature  $T_N$  antiferomagnetni prelaze u paramagnete. Néelova temperatura različita je za pojedine materijale.

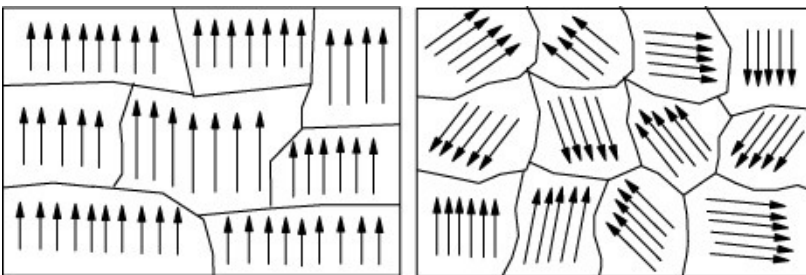
### **2.2.4 FERIMAGNETIZAM**

U ferimagnetskom materijalu dvije podrešetke magnetizirane su u međusobno suprotnom smjeru, ali različitim magnetskim momentima, tako da je ispod temperature prijelaza spontana magnetizacija konačna. Takve tvari, ponajviše feriti, odlikuju se velikom električnom otpornošću koja je uzrokovana prelascima elektrona na granicama domena. Na temperaturama višima od Curiejeve, kao i feromagnetične, prelaze u paramagnetične tvari.

## 2.3 MAGNETSKE DOMENE

Feromagnetične tvari uglavnom nisu automatski magnetski uređene pri temperaturama nižim od Curieve, već cijeli sustav traži minimum potencijalne energije (magnetostatske energije).

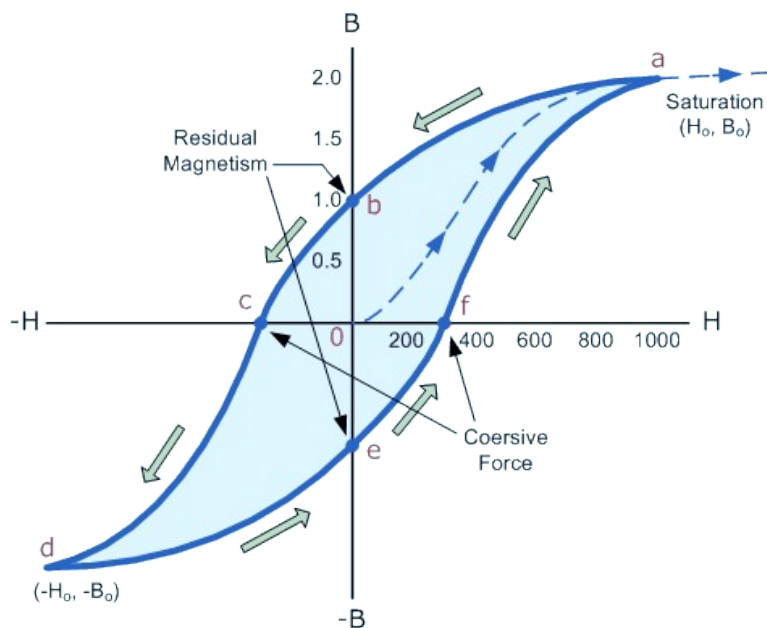
Magnetsko uređenje u materijalu dijeli se na područja koja su homogeno magnetizirana, takozvane domene. Domene su magnetizirane u međusobno različitim smjerovima. Tako se postiže što manje magnetsko polje izvan granica materijala, pa je i energija sadržana u tom polju minimalna. Osim toga, podjelom na domene smanjuje se i magnetostatska (Zeemanova) energija dipolnog međudjelovanja domena jer one postaju sve manjeg magnetskog momenta.



**Slika 1.** Prikaz magnetskih domena pod utjecajem (lijevo) i bez utjecaja (desno) magnetskog polja

Nemagnetizirani komad feromagneta prolazi kroz različite promjene magnetizacije povećanjem primijenjenog magnetskog polja. Polazeći od nule, materijal se najprije blago i reverzibilno magnetizira, zatim pri većim poljima naglije i ireverzibilno, a na kraju sve blaže i reverzibilno. To neslaganje s očekivanim ponašanjem uređenih feromagneta može se također objasniti domenskom strukturom. Domene su međusobno razdvojene domenskim zidovima. Ukupna magnetizacija komada materijala mijenja se pomicanjem domenskih zidova i promjenom smjera magnetizacije domena. Za slaba polja, domenski zidovi se malo pomiču tako da se domene magnetizirane u smjeru polja povećaju, a suprotne od polja smanje, što povećava magnetizaciju u smjeru polja. Daljnjim povećanjem vanjskog polja, da bi se pomakli domenski zidovi potrebna je veća energija. Gibanjem kroz materijal nailaze na različita mjesta zapinjanja. Stoga je za povećanje magnetizacije potrebno sve više povećavati polje kako bi se zidovi pomaknuli preko potencijalnih barijera određenih tim mjestima. Kad se nakon toga polje smanjuje, zidovi ostaju zakočeni na višim energetske barijerama, pa i nakon isključenja polja ostaje određena magnetizacija u tvari – **remanentni magnetizam**. Da bi se magnetizacija dovela u početno stanje (0) potrebno je primijeniti polje u suprotnom smjeru radi smanjenja potencijalnih barijera - **koercitivno polje**.

Kao posljedica ireverzibilnosti nastaje magnetska **histereza**. Reverzibilni dio pri jakom polju odgovara okretanju magnetizma pojedinih magnetskih domena.



**Slika 2.** *Petlja magnetske histereze*

Potencijalna energija tvari ovisi i o smjeru osi magnetizacije. Taj doprinos naziva se **energija anizotropije**, i relativističkog je podrijetla [Landau, Lifshitz]. Energija je minimalna u slučaju kad je tvar magnetizirana u smjeru osi lakog magnetiziranja, a najveće polje treba primijeniti da bi se tvar magnetizirala u smjeru najveće potencijalne energije. Energija anizotropije donekle određuje usmjerenje domena, ali još više utječe na stvaranje domenskih zidova i njihovu debljinu. Debljina domenskog zida ovisi o energiji anizotropije i energiji izmjene. Zid ne smije biti pretanak jer bi tada ukupna energija izmjene znatno porasla, a ne može biti ni preširok jer bi tada većina spinova morala biti okrenuta u nepovoljnom smjeru. Kod željeza debljina zida je oko 65nm [Crangle]. Iz istog razloga ni domene ne mogu biti premalih dimenzija jer bi mnogobrojni domenski zidovi znatno povećavali energiju sustava. Opširan opis feromagnetskih domena izložen je u [Ping Liu].

Magnetska **histereza** javlja se u raznim sustavima, a raznolika svojstva pojavljuju se i u amorfnim magnetskim materijalima.



**Slika 3.** Vidljive magnetske domene pod mikroskopom, raspršena boja u ferrofluidu (magnetske nanočestice u koloidnoj otopini organskih površinski aktivnih tvari)

### 2.3.1 JEDNODOMENSKE ČESTICE

Smanjenjem veličine magnetizirane tvari raste relativni udio energije domenskih zidova u ukupnoj magnetostatskoj energiji sustava. Jednodomenske čestice nastaju u slučaju kad je nastajanje domenskih zidova energetski nepovoljno. Davno je ustanovljeno, na temelju nanometarskih magnetskih čestica u magnetskim koloidima, da se čestice manje od mikrometra ponašaju kao da nemaju domensku strukturu, već da su magnetizirane jednodomenski. Teorijski je dokazano da su čestice veličine ispod 100nm uređene jednodomenski [Kittel], [Blundell]. Veličina čestice je donekle ovisna o materijalu, te je primjerice još ranije otkrivena gornja kritična veličina čestice željeza od 150nm, ispod koje je magnetsko uređenje jednodomensko [Bitter].

Jednodomenska magnetska struktura unutar male čestice energijski je najpovoljnija jer bi stvaranje domenskog zida povećalo ukupnu energiju. Energija bi se dijeljenjem na domene smanjila zbog manjeg dipolnog doprinosa polovica čestice, no ukupno bi se ipak povećala zbog dodatnog doprinosa u energiji domenskog zida koja raste s njegovom površinom, a ukupna energija s volumenom. Stoga je jednodomensko magnetsko uređenje povoljnije što su čestice manje.

Kvantitativnim proučavanjem, kritična veličina jednodomenske čestice može se procijeniti preko debljine domenskog zida  $\lambda \approx a \epsilon_{ex}/\epsilon_{an}$ , gdje su  $\epsilon_{ex}$  energija izmjene i  $\epsilon_{an}$  energija anizotropije po atomu, a njihov omjer je obično  $\epsilon_{ex}/\epsilon_{an} = 10^3-10^5$ . Budući da je energija anizotropije povezana s orbitalnim gibanjem elektrona, ona ima relativistički faktor  $v^2/c^2$  u usporedbi s energijom izmjene. U obzir treba uzeti i anizotropiju dipolnog podrijetla s energijom  $\epsilon_d$ .

Da bi bila jednodomenska, čestica mora biti promjera  $d < \lambda(\epsilon_{an}/\epsilon_d)$  za  $\epsilon_{an} \ll \epsilon_d$ , odnosno  $d < \lambda(\epsilon_{an}/\epsilon_d)$  za  $\epsilon_{an} \gg \epsilon_d$ . U svakom slučaju, granična veličina za jednodomenske čestice kreće se od 15nm za željezo slabe anizotropije, do 500nm za MnBi jake anizotropije [Chudnovsky].

Pitanje smjera magnetizacije jednodomenske čestice u slučaju kad nema vanjskog magnetskog polja rješava se uzimajući u obzir sljedeće tvrdnje: budući da su magnetski materijali najčešće anizotropni, taj smjer neće biti proizvoljan. U slučaju jednoosne anizotropije, magnetizacija je duž iste te osi, u jednu ili drugu stranu, u smjeru najniže potencijalne energije magnetskog momenta (slika 4.1). Ako je anizotropija višeosna, smjer magnetizacije ovisi o energijama duž tih osi ali i o povijesti postupka primjene vanjskog magnetskog polja i promjena temperature. Anizotropija većih komada materijala rezultat je kristalne strukture, a kod sitnijih čestica uzrokovana je još i njihovim oblikom. Stanje jednodomenske čestice opisuje se pomoću posebnog vektora magnetskog momenta. Pri niskim temperaturama, njegov iznos je stalan jer se pojedinačni spinovi neće okrenuti i narušiti uređenje, budući da bi za to trebali primiti energiju usporedivu s energijom izmjene, što znači zagrijati se do Curieve temperature. Ako je temperatura znatno niža od Curieve, neće se pojaviti čak ni valna magnonska pobuđenja koja bi promijenila magnetski moment čestice. Stoga je magnetski moment pogodna veličina jer mu iznos ostaje stalan, a smjer mu se mijenja pod utjecajem vanjskog magnetskog polja i drugih parametara. Ukupno magnetsko uređenje sustava čestica mijenja se promjenom smjera magnetskih momenata pojedinih čestica.

Energija anizotropije proporcionalna je volumenu čestice  $V$  i gustoći energije anizotropije  $K$  koja je svojstvo određenog materijala. Smanjenjem volumena smanjuje se i visina energetske barijere  $KV$  koja razdvaja dvije povoljne orijentacije magnetskog momenta. Ispod neke vrijednosti barijera je toliko niska, da zbog toplinske aktivacije skokovi iz jednog smjera orijentacije spina u drugi postaju češći od vremena opažanja. Ta pojava naziva se superparamagnetizam, po analogiji s paramagnetizmom, gdje se pojedinačni spinovi čestica razlikuju po iznosu, te se raspodjeljuju po kutovima. Superparamagnetske čestice imaju vrlo veliki magnetski moment u usporedbi s paramagnetskim i on nije stalan u vremenu.

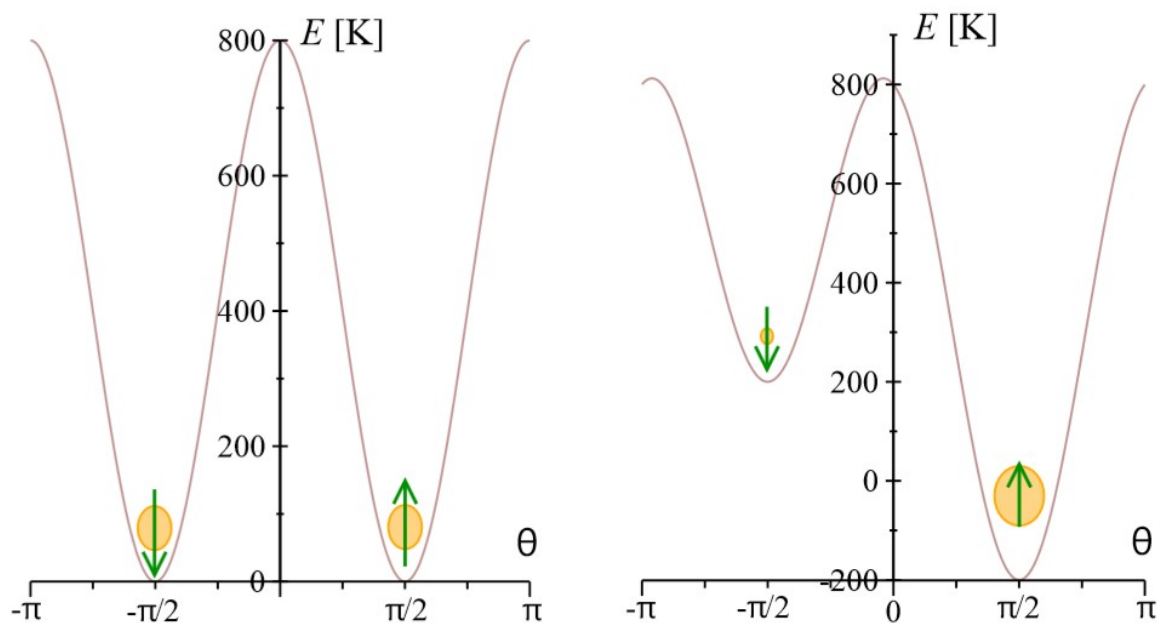
Primjenom magnetskog polja jedno usmjerenje spina postaje energetski povoljnije od drugoga, kako prikazuje (slika 4.1) ovisnosti potencijalne energije o smjeru magnetskog momenta, koja je dana s:

$$E = KV \cos^2 \Theta - \mu B \sin \Theta$$

gdje je  $\theta$  kut odklona magnetskog momenta od ravnine okomite na os anizotropije. Skup nanočestica postaje magnetiziran u smjeru polja zbog promjene smjera individualnih spinova. Frekvencija prelaska magnetskog momenta preko energetske barijere visine  $U$  pri temperaturi  $T$  dana je aktivacijskim zakonom (taj zakon naziva se i Arrheniusovim zakonom, koji se originalno odnosi na kemijsku kinetiku):

$$f = f_0 e^{-U/kT}$$

gdje je  $f_0$  frekvencija titranja spinova na dnu potencijalne jame. [Brown, Chudnovsky i Tejada]



**Slika 4.1** Potencijalna energija magnetskog momenta u ovisnosti o njegovom odklonu od ravnine okomite na os lakog magnetiziranja. Bez magnetskog polja (lijevo) i polje u smjeru prema gore (desno). Veličina elipse simbolizira brojnost stanja pri dovoljno visokoj temperaturi, a strelica smjer magnetizacije.

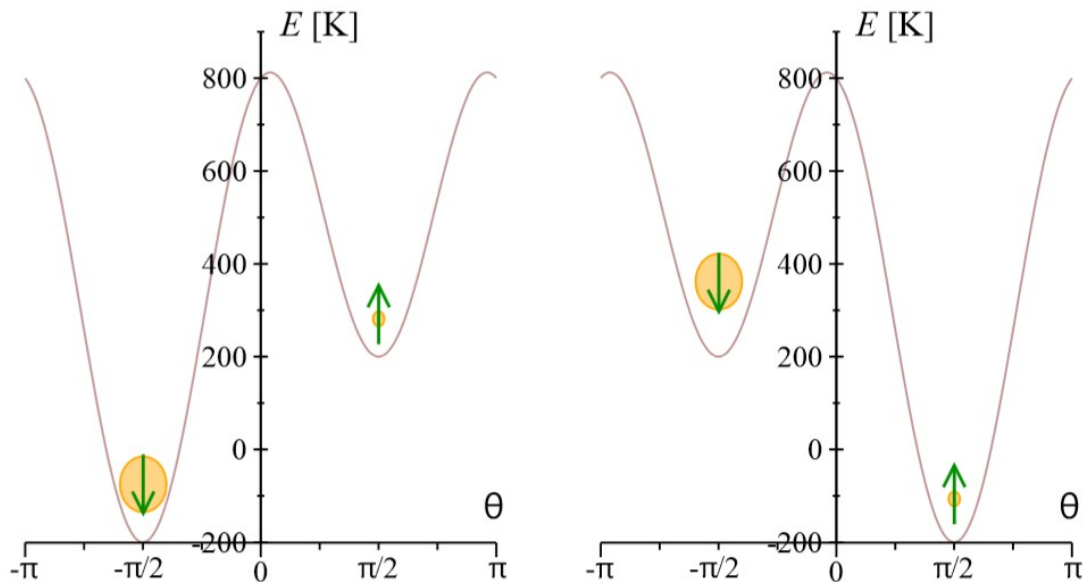
Aktivacijski zakon češće se izražava preko relaksacijskog vremena  $\tau$  koje je prikladnije za opis **relaksacije** magnetizacije sustava čestica jednakih visina energetske barijere (domene).

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}$$

Za  $\tau_0$  obično se uzima  $10^{-9} - 10^{-11}$  s, na temelju slaganja tih vrijednosti sa eksperimentalnim rezultatima.

Snižanjem temperature povećava se vrijeme relaksacije (smanjuje se frekvencija skokova preko energetske barijere), tako da ispod **temperature ukočivanja**  $T_B$  magnetski moment ostaje ukočen s jedne strane bedema unutar vremena promatranja. Nakon promjene magnetskog polja, kod takvog sustava uočiti će se sporija promjena magnetizacije. (Slika 4.2) prikazuje situaciju kad je uzorak ohlađen u polju orijentiranom prema dolje, čime većina čestica ima smjer spina prema dolje, te njihovi magnetski momenti postaju ukočeni energetsom barijerom anizotropije i ne mogu se brzo preokrenuti u novo, ravnotežno stanje određeno poljem orijentiranim prema gore. Na vremenskoj skali promatranja, relaksacija magnetizacije teče sporo. Kad je primijenjeno vanjsko magnetsko polje u smjeru različitom od osi anizotropije, situacija je složenija.





**Slika 4.2** Potencijalna energija magnetskog momenta u ovisnosti o njegovom odklonu od ravnine okomite na os lakog magnetiziranja. Polje u smjeru prema dolje (lijevo) i polje u smjeru prema gore (desno). Veličina elipse simbolizira naseljenost stanja ispod temperature ukočivanja, a strelica smjer magnetizacije.

Kako bi se postigle magnetske čestice nanometarskih dimenzija, ideju usitnjavanja prate problemi kemijske reakcije s atmosferom, mehaničkih izazova, raznolikost orijentacije i samih čestica, te ovisnost o vanjskim parametrima. Sve to ima za posljedicu složenija fizikalna svojstva takvih tvari.

## 2.4 MOLEKULSKI NANOMAGNETI

Raznolikost magnetskog uređenja u slitini ima za posljedicu slično ponašanje kao kod skupa magnetskih nanočestica. Magnetiziranje nehomogene neuređene slitine proces je koji rezultira **histerezom** čiji je uzrok prisilno okretanje magnetskih momenata preko potencijalne barijere. Stoner i Wohlfarth [Stoner i Wohlfarth] izračunali su petlje magnetske histereze uzimajući u obzir da svaki od tih magnetskih momenata ima određen smjer u osnovnom stanju zadan primijenjenim magnetskim poljem. Promjenom polja mijenja se i smjer magnetskih momenata, a time i ukupna magnetizacija sustava. Pri tome potencijalna barijera uzrokuje ireverzibilnost, odnosno histerezu. Superparamagnetizam je značajan i u geološkom smislu, jer u stijenama postoje nanočestice magnetskog materijala. Spora magnetska relaksacija spina tih čestica zanimljiv je aspekt magnetizma [Néel].

### 2.4.1 MOLEKULSKI MAGNETIZAM

Supramolekularna kemija preokrenula je pristup dobivanja nanočestica u odozdo prema gore. Tako se sintezom tvari polazeći od atoma ili skupina dobivaju željene složene molekule, kristali i nanostrukture. Najrašireniji postupak je kemijska sinteza u kojoj se koriste sitnije gradivne jedinice, skupine atoma, da bi se dobilo kompleksne molekule i kristale, pa čak i supramolekulske strukture nanometarskih dimenzija.

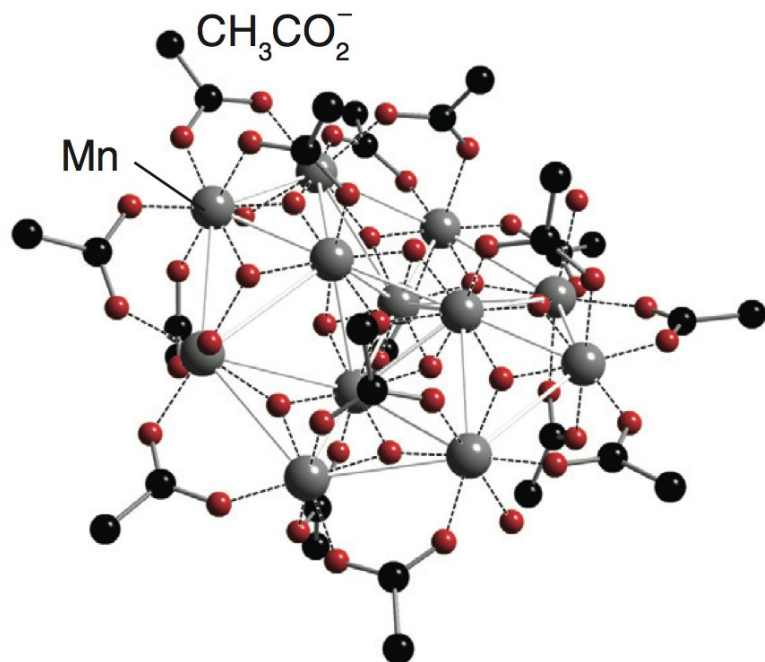
Popunjavanje stanja spina u atomskim i molekulskim orbitalama, a time i magnetizacija, ovisi o spinu ili multiplicitetu, simetriji oko iona, koordinaciji spoja, preklapanju orbitala s orbitalama susjednih atoma, te vezanju spinske i orbitalne kutne količine gibanja. Moguće je unutar jedne molekule ugraditi više magnetski aktivnih iona među kojima se javlja dodatno međudjelovanje. Na primjer, oksalatna skupina prenosi feromagnetsko međudjelovanje između bakrovih i kromovih iona u kompleksnom spoju, tako da se umjesto magnetskih svojstava izoliranih atoma javljaju i posljedice feromagnetskog vezanja.

Velik broj molekulskih struktura i magnetskih svojstava prikazano je i objašnjeno u knjizi [Kahn]. Pod molekulskim magnetima smatraju se trodimenzionalno magnetski uređene strukture koje se sastoje od uglavnom velikih molekula u kojima uređenje nije uzrokovano neposrednom izmjenom među magnetskim ionima, već preko nekih drugih atoma molekule. To se odnosi i na unutarmolekulsko međudjelovanje i na međumolekulsko međudjelovanje, no mnogi mehanizmi još nisu do kraja rasvijetljeni. Prvi takav feromagnet imao je Curievu temperaturu od 4.8K. Radi se o  $[\text{Fe}(\text{Me}_5\text{C}_5)_2][\text{TCNE}]\cdot\text{MeCN}$ .

### 2.4.2 JEDNOMOLEKULSKI MAGNETI

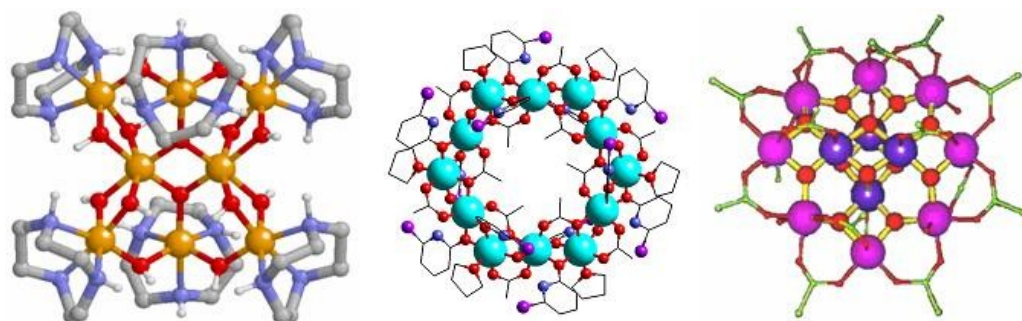
Vrlo dobar primjer uspjeha u otkrivanju novih magnetskih struktura je i  $\text{Mn}_{12}$ -acetat, jedan od osnovnih jednomolekulskih magneta, koji je nastao kao nepredvidivi produkt reakcije  $\text{Mn}^{2+}$  s  $\text{MnO}_4^-$  u prisustvu etanske kiseline. Daljnja tri desetljeća sinteze i proučavanja još nisu rezultirala spojem jednomolekulskog magneta više potencijalne energetske barijere, nego što je ova kod  $\text{Mn}_{12}$ -acetata od oko 60 K. Spin molekule u osnovnom stanju je 10. On nastaje magnetskim uređenjem, orijentacijom pojedinih spinova unutar molekule, te otuda naziv magnet, a jednomolekulski je zbog toga što je međudjelovanje magnetskih dijelova susjednih molekula zanemarivo. Još k tome pri niskim temperaturama (ispod 4K) superparamagnetski moment ostaje ukočen s jedne strane potencijalne energetske barijere, pa se može reći da molekula ostaje magnetizirana kao komad magneta. Zbog veličine molekule  $\text{Mn}_{12}$ -acetata čiji je veći promjer oko

1.55nm, te manji oko 1nm, često ju se naziva jednomolekulskim nanomagnetom, po analogiji s magnetskom nanočesticom.



**Slika 5.** Struktura jednomolekulskog magneta  $Mn_{12}Ac$

Kristalno polje sudjeluje u ukupnoj anizotropiji. Vodi se velik broj istraživanja slaganja molekula kemijskim putem na površinu i čini se da one koje nisu kristalne strukture gube svoja svojstva jednomolekulskog magneta, iako se smatralo da je anizotropija pretežito molekulsko svojstvo. Druga istraživanja pokazuju da tanki slojevi jednomolekulskog magneta dobiveni kemijskim putem zadržavaju karakteristična magnetska svojstva, ali u malo oslabljenom obliku. Laserskom depozicijom nanešen na površinu  $Mn_{12}$ -acetat također ostaje jednomolekulski magnet s oslabljenom anizotropijom, uz još neke promjene izazvane neredom.



**Slika 6.** Jednomolekulski magneti (lijevo):  $Fe_8$  - Osam  $s=5/2$   $Fe(III)$  iona čine ukupan spin  $S=10$  (6 spinova je paralelno i antiparalelno prema druga 2 spina); (sredina):  $Ni_{12}$  ukupnog spina  $S=12$ ; (desno):  $Mn_{12}$  ukupnog spina  $S=10$ .

Litografijom pomoću elektronskog snopa oblikovan na nanometarskoj skali  $Mn_{12}$ -acetat ne pokazuje promjenu ključnih svojstava, no tu se već ostvario i prijelaz prema kristalnom stanju. Uz  $Mn_{12}$ -acetat jednako je tako zanimljiv i jednomolekulski magnet  $Fe_8$ , te  $Ni_{12}$ .

Zatim je tu klasa spojeva nazvanih Keplerati zbog osnove prostorne strukture u geometrijskim oblicima, od kojih su najpoznatiji molibdenski i vanadijevi. Oni spadaju u veliku skupinu policijanometalata i polioksometalata. Inače, manganove molekule su dobra osnova za sinteze i istraživanje magnetizma. Molekula najvećeg spina ( $S = 25$ ) je  $Mn_{25}$ , no nijedna od mnogih ( $\sim 200$ ) sintetiziranih nema višu energetska barijeru anizotropije nego  $Mn_{12}$ -acetat. Uz skraćene nazive uvijek treba imati na umu da i sve ono što okružuje atome s magnetskim momentom također ima utjecaj na magnetska svojstva cjeline. Tako je primjerice sintetizirano tridesetak spojeva slične unutarnje strukture kao  $Mn_{12}$ -acetat, samo s drugačijim ligandima - raznim karboksilnim skupinama, te manji broj sulfitnih ili fosfitnih vrsta skupina. Njihova magnetska svojstva su donekle slična  $Mn_{12}$ -acetatu.

Novija istraživanja bave se organskom sintezom jednomolekulskih magneta. Molekule porfirina poprilično planarne strukture u koje je ugrađen po atom željeza smještaju se na sloj Ni ili Co, te se zbog međudjelovanja porfirina s površinom otvara niz mogućnosti za spinski ovisnu molekulska elektroniku, nelinearnu optiku, ili pohranu informacija. Postavljanje molekula  $Mn_{12}$ -acetata na površinu zlata i njihovo detektiranje pomoću skenirajućeg tunelskog mikroskopa također je otvorilo mogućnost pohrane informacije u pojedinačne molekule.

### 3. DINAMIKA SPINA, KVANTNO-MEHANIČKI OPIS

Dinamika spina je vrlo bitan koncept za shvaćanje magnetizma i ponašanja jezgri/spina elektrona/feromagnetičkih rezonancija koje imaju primjenu u fizici, obradi informacija, kemiji, biologiji i biomedicini. Najčešća upotreba je u magnetskom zapisu, gdje unos i ispis podataka uključuje promjenu smjera magnetizacije jedinica magnetskog zapisa, koje su bitne komponente modernih računala. Vrijeme promjene smjera magnetizacije reda je veličine nanosekundi. Ako želimo što brže računalo (moderna elektronička računala rade na brzini reda GHz,  $10^9 \text{ s}^{-1}$ ) sa magnetskom memorijom s nasumičnim pristupom (MRAM), uobičajena metoda promjene smjera magnetizacije bit će najsporiji proces. Stoga, razvoj brze promjene smjera magnetizacije od velike je važnosti za informacijsku industriju.

### 3.1 KONCEPT SPINA

Kao i električni naboj, spin i njemu pridružen magnetski moment osnovno je svojstvo elementarnih čestica (intrinzične ili svojstvene vrijednosti kvantnih brojeva). Kvantni broj spina povezuje se s velikim brojem pojava u fizici elementarnih čestica, kao i u nuklearnoj, atomskoj, fizici čvrstog stanja, te statističkoj fizici. Spin je jedan tip kutnog momenta koji nema klasičnu analogiju. Zbog jednostavnosti često se poistovjećuje sa rotacijom čestice oko svoje osi. Iz perspektive simetričnih transformacija, spin je klasa generatora prostornih rotacijskih transformacija. Spin ima tri komponente,  $s_1$ ,  $s_2$  i  $s_3$  koje tvore rotacije oko x-, y- i z-osi. Za razliku od električnog naboja, koji je skalarna veličina, očekivana vrijednost operatora spina  $\vec{s}$  je vektor. Prema kvantnoj mehanici, operator  $s$  zadovoljava sljedeći odnos komutacije:

$$[s_j, s_k] = i \hbar \epsilon_{jkl} s_l,$$

gdje je  $\epsilon_{jkl}$  antisimetrični tenzor sa 3 indeksa, za koji vrijedi  $\epsilon_{jkl} = 0$  osim za

$\epsilon_{123} = \epsilon_{231} = \epsilon_{312} = 1$  i  $\epsilon_{321} = \epsilon_{213} = \epsilon_{132} = -1$ . Ovaj pogled dobro objašnjava zašto je spin dobar kvantni broj elementarne čestice koja ima svojstvenu rotacijsku simetriju. U kvantnoj mehanici, poznato je da vrijednost spina može poprimiti vrijednosti samo višekratnik ili polu-višekratnik Planckove reducirane konstante  $\hbar$ .

Prateći klasičnu elektrodinamiku, magnetski moment nabijene čestice koja se kreće u kružnoj orbiti iznosi:

$$\vec{M} = \frac{q}{2m_e} \vec{L} \quad \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

gdje  $q$  i  $m_e$  predstavljaju naboj i masu čestice.  $\vec{L}$  je orbitalna kutna količina gibanja čestice u položaju  $\vec{r}$  sa količinom gibanja  $\vec{p}$ . Iako magnetski momenti elementarnih čestica ne prate točno gornju jednadžbu, međusobno su povezani izrazom:

$$\vec{M} = g \frac{q}{2m_e} \vec{s}$$

gdje je  $g$  osnovni parametar određene elementarne čestice.

### 3.2 KINETIKA SPINA, Struja spina

Kao što tok naboja stvara električnu struju, tako tok spina u prostoru stvara struju spina. Za razliku od gustoće električne struje, koja je vektor, gustoća spina je tenzor drugog stupnja, zbog vektorske prirode spina. Kao što je spomenuto ranije, spin je tip kutnog momenta. Sve čestice mogu imati orbitalni kutni moment, pored spina. Elektron može izmijeniti svoj spin sa svojim orbitalnim kutnim momentom kroz spin-orbitalno međudjelovanje, ili učiniti isto s drugim elektronima i elementarnim česticama. Kao rezultat toga, spin je jako krhko, nekontinuirano svojstvo elektrona, koje jako rijetko miruje. Da bismo razumjeli zašto se spin tako ponaša, pomoći nam može razumijevanje zašto električna struja lako postiže kontinuitet. Razlog kontinuiteta nije samo očuvanje naboja, već i kvantizacija naboja, te velika Coulombova međudjelovanja (elektrostatska privlačenja i odbijanja). Svaki tip čestice nosi samo određeni broj naboja. Na primjer, svi elektroni imaju jedan negativan naboj  $q$ . Jake Coulombske sile sprječavaju materijal da primi ili otpusti višak naboja. Drugim riječima, Coulombske su sile energetske jako zahtjevne. Međutim u slučaju međudjelovanja spina i staze nemamo energetske tako zahtjevnih međudjelovanja, pa se "akumulacija" kutnog momenta i njegov prijenos s jedne čestice na drugu odvija relativno lako. Razlike čine struju spina znatno složenijom za proučavanje.

### 3.3 DINAMIKA SPINA

Promotrimo spin  $\vec{s}$  pod utjecajem svog Hamiltonijana  $W(\vec{s})$  (skalarna funkcija koordinata i zaleta čestica koja je jednaka zbroju kinetičke i potencijalne energije; operator ukupne energije sustava čestica). Dinamika  $\vec{s}$  uređena je Heisenbergovom jednadžbom i može se smatrati zatvorenim sustavom

$$\frac{d\vec{s}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{s}, W(\vec{s})] .$$

Uvrstimo li svojstvo komutativnosti (mogućnost promjene redoslijeda bez utjecaja na krajnji rezultat):

$$\frac{d\vec{s}}{dt} = \gamma \vec{s} \times \vec{H}_t$$

gdje je  $\gamma = 2.21 \times 10^5$  (rad/s)/(A/m) žiromagnetski omjer (omjer magnetskoga momenta neke čestice i iznosa njezina zamaha), a efektivno polje  $\vec{H}_t = -\nabla_{\vec{s}} W(\vec{s})/\gamma$  dolazi od vanjskog magnetskog polja i iz raznih magnetsko-anizotropnih energija.

Uzmimo u obzir očekivanu vrijednost gornje jednadžbe, uz stanje spina, te pretpostavku

$\langle -\gamma \vec{s} \times \vec{H}_t \rangle = -\gamma \langle \vec{s} \rangle \times \langle \vec{H}_t \rangle$ , magnetizacija izoliranog spina  $\vec{M} \equiv \langle \vec{s} \rangle$  zadovoljava sljedeću jednadžbu:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_t$$

Iz perspektive klasične mehanike, vrijedi  $\vec{H}_t = -\nabla_{\vec{M}} W(\vec{M})/\mu_0$  gdje je  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$  magnetska permeabilnost vakuuma, a  $W(\vec{M})$  klasična gustoća magnetske energije.

### 3.3.1 BLOCH-ova JEDNADŽBA

Blochova jednadžba vrijedi za izolirane spinove (idealni slučaj). Spinovi u uzorku čvrste tvari prolaze kroz razne interakcije s različitim dinamičkim stupnjevima slobode uzorka i njegove okoline. Te interakcije uzrokuju unutarnja magnetska polja. S obzirom na dinamičnu prirodu njihove okoline, ta magnetska polja doprinose ne samo ukupnom magnetskom polju  $\vec{H}_t$ , nego i utječu rezidualnim fluktuirajućim poljem na spinove. Ta polja potječu od beskonačnog broja stupnjeva slobode u okolini same elementarne čestice, te toplinskim i kvantnim međudjelovanjima s drugim česticama, koje mogu dovesti do **relaksacije spina** (nakon što isključimo polje H sistem magnetskih dipola se relaksira, a makroskopska magnetizacija poprima početnu vrijednost) i **dekoherencije** (gubitak informacija o sustavu čestica, zbog njegovog međudjelovanja s okolinom). Magnetizacija spina će pristupiti nekoj ravnotežnoj vrijednosti  $M_{z0}$  na z-osi koja je odabrana vanjskim magnetskim poljem ili anizotropijom uzorka.

Bloch-ova jednadžba uzima dakle u obzir i relaksaciju i dekoherenciju, te za 3 osnovne osi vrijedi:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x H_{ty} - M_y H_{tx}) - \frac{M_z - M_{z0}}{T_1} \quad \text{z-os}$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\gamma(M_y H_{tz} - M_z H_{ty}) - \frac{M_x}{T_2} \quad \text{x-os}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma(M_z H_{tx} - M_x H_{tz}) - \frac{M_y}{T_2} \quad \text{y-os}$$

gdje su  $T_1$  i  $T_2$  vrijeme relaksacije spina i vrijeme dekoherencije.  $T_1$  predstavlja vrijeme potrebno da sustav iz stanja neravnoteže  $M_z$  postigne ravnotežno stanje  $M_{z0}$ , a  $T_2$  je tipično vrijeme potrebno da magnetizacija "zaboravi" svoj prvobitni položaj precesije. Gornja jednadžba je početna točka uobičajene NMR analize, jer je NMR signal uzorka povezan s prosječnom magnetizacijom  $\vec{M}$  skupa spinova.

### 3.3.2 LANDAU-LIFSHITZ JEDNADŽBA

Bloch-ova jednadžba dobro opisuje dinamiku magnetizacije u skupu slabo ili nikako međuzavisnih spinova, ali ne obuhvaća točno fiziku spinova s jakim međudjelovanjem kao što je npr. komad magneta. Uzrok tome je što se apsolutna vrijednost magnetizacije magneta ne mijenja s vremenom, a Bloch-ova jednadžba nema sadržano to očuvanje magnetizacije. Da bi uzeli u obzir efekt disipacije/rasipanja energije u okolinu, Landau i Lifshitz uveli su fenomenološki uvjet (nastao eksperimentom)  $\alpha \gamma \vec{m} \times (\vec{M} \times \vec{H}_t)$  gdje je  $\alpha$  bezdimenzijski fenomenološki parametar koji mjeri jakost prigušivanja, a  $\vec{m}$  je jedinični vektor magnetizacije  $\vec{M}$ . Jednadžba uz uvjet prigušivanja postaje:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_t - \alpha \gamma \vec{m} \times (\vec{M} \times \vec{H}_t) \quad \text{Landau-Lifshitz (LL) jednadžba}$$

### 3.3.3 LANDAU-LIFSHITZ-GILBERT JEDNADŽBA

Nakon postavljanja LL jednadžbe, Gilbert je predložio alternativni način uključenja rasipanja. Slično Ohm-ovom zakonu u prijenosu elektrona, Gilbert je pretpostavio polje trenja od  $-\alpha(d\vec{m}/dt)$  koje djeluje na magnetizaciju u pokretu, a razlog mu je rasipanje. Polje trenja djeluje tako da stvara okretni moment na magnetizaciju, stoga izraz postaje:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_t + \alpha \vec{M} \times \left(\frac{d\vec{m}}{dt}\right) \quad \text{Landau-Lifshitz-Gilbert jednadžba (LLG)}$$

Može se također pisati i kao:

$$(1 + \alpha^2) \frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_t - \alpha \gamma \vec{m} \times (\vec{M} \times \vec{H}_t)$$

Iako je matematički oblik jednadžbi vrlo sličan, pristup rasipanju energije se razlikuje. Na temelju druge jednadžbe, brzina promjene magnetizacije teži nuli kad  $\alpha \rightarrow \infty$ , a magnetizacije se kreće u smjeru rasipanja od  $-\vec{m} \times (\vec{M} \times \vec{H}_t)$ , kad  $\alpha \rightarrow \infty$ .

LL jednadžba nalaže da brzina promjene magnetizacije postaje beskonačna, pri beskonačnom prigušivanju (što nema fizičkog smisla). Stoga, LL pristup prigušivanju nije fizički. Opće je prihvaćeno da je LLG jednadžba pravi opis dinamike magnetizacije za magnet, i ona je početna točka u daljnjoj raspravi o promjeni smjera magnetizacije čestica jednoosne anizotropije.

LLG jednadžba sadrži samo okretni moment magnetskog polja. Da bismo uključili interakciju između električne struje polariziranog spina i magnetizacije, potrebno je dodati takozvani okretni moment prijenosa spina (STT – spin-transfer torque) u drugi oblik LLG jednadžbe.



Ideju okretnog momenta prijenosa spina neovisno su predložili Slonvzewski i Berger 1996. godine, te je ona potvrđena s nekoliko eksperimenata.

Teoretsko proučavanje pokazuje da je STT ( $\Gamma$ ) proporcionalan struji u idućem obliku:

$$\Gamma \equiv \left[ \frac{d(\vec{M}V)}{dt} \right]_{STT} = \frac{\gamma \hbar I}{\mu_0 e} g(P, \vec{m} \cdot \hat{s}) \vec{m} \times (\vec{m} \times \hat{s})$$

Gdje  $\hat{s}$  predstavlja jedinični vektor smjera polarizacije struje (uz  $\vec{M}$ ).  $V$  i  $e$  opisuju volumen i elementarni naboj.  $P$  je polarizacija, a  $g$  funkcija koja ovisi o kutu polarizacije između  $\vec{m}$  i  $\hat{s}$ :

$$g(P, \vec{m} \cdot \hat{s}) = \frac{4 P^{(3/2)}}{(1+P)^3 (3 + \vec{m} \cdot \hat{s}) - 16 P^{(3/2)}}$$

LLG Jednadžba zajedno sa STT postaje poopćena LLG jednadžba:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_t + \alpha \vec{M} \times \frac{d\vec{m}}{dt} + \gamma a_1 \vec{M} \times (\vec{M} \times \hat{s})$$

gdje je  $a_1 = \hbar I g / (\mu_0 e M^2 V)$  bezdimenzijski parametar. Ova jednadžba se koristi za većinu proučavanja magnetizacijske dinamike jednoosnih (Stonerovih) čestica u prisustvu magnetskog polja i električne struje polariziranog spina. Zbog toga što se apsolutna vrijednost magnetizacije  $\vec{M}$  ne mijenja s vremenom, ona može biti opisana polarnim kutom  $\theta$  i azimutskim kutom  $\varphi$  u polarnim koordinatama, te jednadžbe mogu biti napisane u bezdimenzijskom obliku:

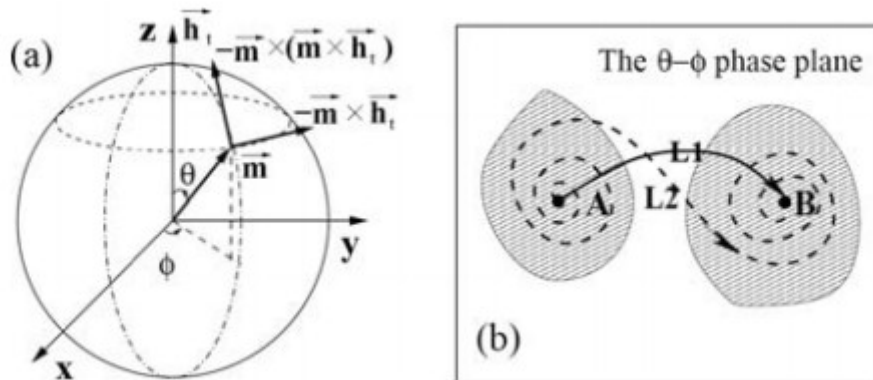
$$(1 + \alpha^2) \frac{d\vec{m}}{dt} = -\vec{m} \times \vec{h}_1 - \vec{m} \times (\vec{m} \times \vec{h}_2)$$

uz  $\vec{h}_1 = \vec{h}_t + \alpha a_1 \hat{s}$  i  $\vec{h}_2 = \alpha \vec{h}_t - a_1 \hat{s}$  gdje je  $t$  u jedinicama  $(\gamma M)^{-1}$ .

I LL i LLG jednadžbe su polu-klasične. Opis postaje nedovoljan u slučajevima kad prevladaju kvantni efekti. To se može dogoditi u ekstremno malim česticama, ili u slučaju prevelikog utjecaja valova spina (pojedinačni spinovi ulaze u uzbuđeno stanje više energije) na dinamiku spina.

### 3.4 PREOKRET MAGNETIZACIJE – SW model

Makroskopski preokret spina jednoosne čestice postiže se pomoću statičnog magnetskog polja u odsutnosti električne struje (dakle, nema STT,  $a_1 = 0$ ). Preokret magnetizacije Stonerovih čestica nelinearne je dinamike. Putanja usmjerenja magnetizacije može biti balistička krivulja ili krivulja precesije.



**Slika 1.** Prikaz čestice u magnetskom polju, smjer precesije i smjer rasipanja (a),  $\theta-\phi$  ravnina faza magnetizacije, točke A i B predstavljaju početno i konačno stanje (b). Zasjenjena područja predstavljaju udubljenja dva stabilna fiksna stanja A i B. Krivulje L1 i L2 su putanje kojima sustav dolazi iz stanja A i stanje B.

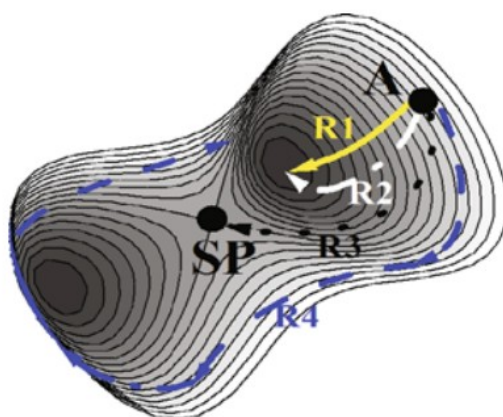
Uobičajena promjena smjera magnetizacije temelji se na mehanizmu prigušivanja. Ideja je konstruirati takvo vanjsko magnetsko polje, da je konačno stanje jedina stabilna točka. Minimalno polje potrebno za preokret magnetizacije (Stoner-Wolfarth ili SW-limit) je ono u kojem se udubljenje stanja A smanji u jednu točku. Pošto početno i konačno stanje imaju veliku razliku u energiji, višak energije mora se izbaciti u rešetku pomoću spiralnog pokreta prije nego što sustav završi u konačnom stanju. Vrijeme preokreta određeno je učinkovitošću rasipanja energije, tj. prigušivanje je poželjna pojava u ovom slučaju. U precesijskom preokretu, primjenjuje se kratko pulsno magnetsko polje okomito na smjer magnetizacije. Kad sustav postigne položaj u udubljenju konačnog stanja B, vanjsko polje se gasi. Vrijeme potrebno za preokret je oko 100 pikosekundi, a jačina polja doseže i nekoliko Tesla.

Vrijeme se može izračunati pomoću:

$$t = \int_A^B \frac{dl(\theta, \phi)}{\sqrt{\theta^2 + \phi^2}}$$

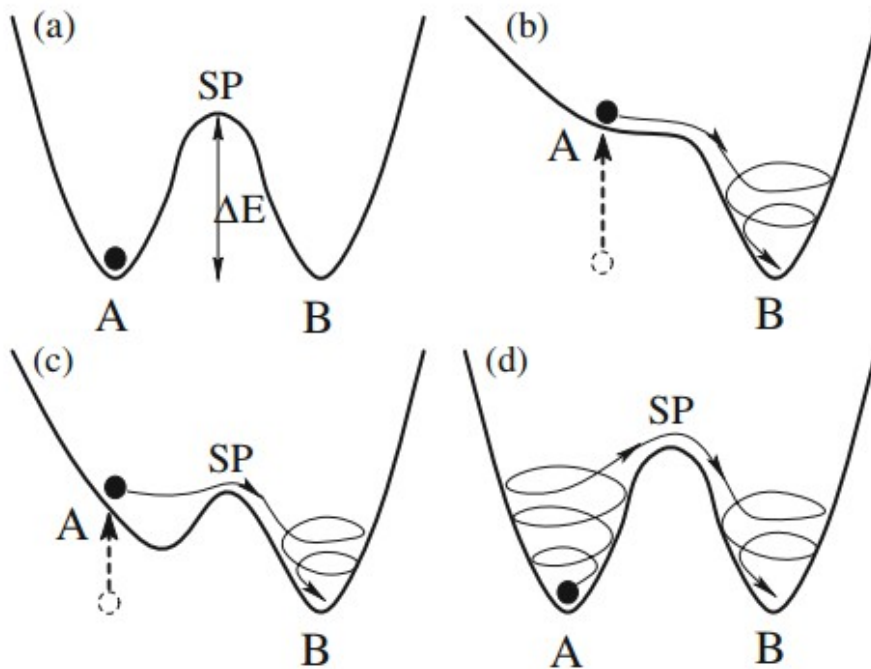
Kritična vrijednost konstante prigušenja  $\alpha$  u realnom sustavu nije beskonačno velika, te se magnetizacija ne mora kretati po najstrmijem putu smanjenja energije.

Kao rezultat toga, sustav se može kretati od početnog stanja do nekog lokalnog minimuma u blizini konačnog stanja, kad je vanjsko polje manje od SW-limita. Stoga, sustav nakon isključenja vanjskog polja ipak završi u konačnom stanju. U slučaju kad je  $\alpha < 1$ , preokret se može dogoditi primjenom polja puno manjeg od SW-limita. Kad je  $\alpha \geq 1$ , minimalno polje potrebno je točno vrijednost SW-limita, što znači da postoji kritična vrijednost  $\alpha_c$  nakon koje je polje određeno samo SW-limitom.

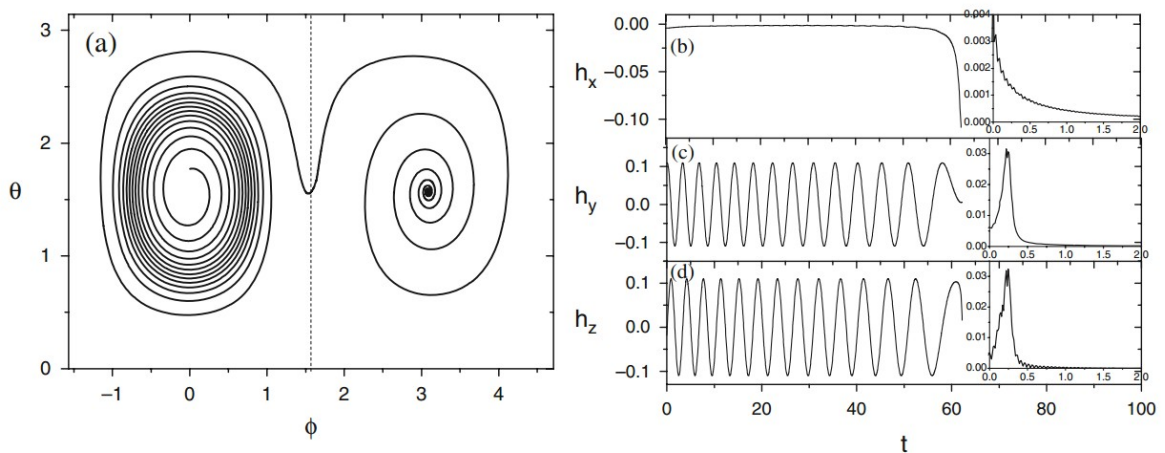


**Slika 2.** Shematski 3D prikaz energetske krajolika u slučaju kad je vanjsko polje manje od SW-limita. Točka A predstavlja početno stanje, čija energija mora biti viša od energije sedlaste točke (SP-saddle point). Linije R1, R2, R3 i R4 prikazuju tipičnu evoluciju putanja u ovisnosti o konstanti prigušenja  $\alpha = \infty$ ,  $\alpha > \alpha_i$ ,  $\alpha = \alpha_i$ , i  $\alpha = 0$ . U slučaju  $\alpha_i$  sustav dostiže stanje SP.

### 3.4.1 Makroskopski preokret spina vremenski ovisnim magnetskim poljem



**Slika 3.** Energetska površina jednoosne magnetske čestice u raznim slučajevima vrijednosti između početnog stanja  $A$ , sedlaste točke i konačnog stanja  $B$ . (a) u slučaju bez magnetskog polja, stanja  $A$  i  $B$  su stabilne točke s potencijalnom barijerom između njih (b) u slučaju SW-limita: stanje  $B$  je jedini minimum (c) precesijski preokret magnetizacije, energija čestice u stanju  $A$  je viša nego  $SP$  (d) nova strategija: vremenski ovisno polje preda energiju Stonerovoj čestici, dok se popne preko energetske barijere, te joj tako promijeni smjer magnetizacije



**Slika 4.** (a) Fazni tok nove strategije s vrijednosti  $\alpha = 0.1$ , (b) odgovarajuće Fourierove transformacije za slučajeve iz slike 3. (b, c i d)

### 3.4.2 Sinkronizacija pokreta primjenom kružno polariziranog mikrovala

Sinkronizacijom frekvencije pokreta magnetizacije i vanjski primjenjenih mikrovalova, mikrovalovi predaju energiju sustavu, te on može prijeći iz početnog stanja A u konačno stanje B preko sedlaste točke SP. Za jednoosnu česticu, pod mikrovalom amplitude  $h_0$  i radijalne frekvencije  $\omega$ :  $\vec{h}(t) = h_0[\cos(\omega t)\hat{y} + \sin(\omega t)\hat{z}]$

Potrebno vanjsko polje najmanje je pri optimalnoj frekvenciji  $\omega_c$ . Postoji linearna ovisnost amplitude vala o konstanti prigušenja  $\alpha$ ;  $h_c \approx 0.23 + 0.58\alpha$

Nekoliko teoretskih rezultata predloženi su u ovom poglavlju o brznoj promjeni smjera magnetizacije Stonerovih čestica. Za preokret pomoću statičnog magnetskog polja, SW-teorija je posebno rješenje LLG jednadžbe u limitu beskonačnog prigušenja. Postoji kritična konstanta prigušenja, iznad koje je SW-limit minimalno potrebno vanjsko polje da bi se postigao preokret. Za preokret pomoću vremenski ovisnog magnetskog polja, predložene su dvije strategije. Jedna je korištenje polja sinkroniziranog s pokretom same čestice, a druga upotreba kružno-polariziranog mikrovala potrebne frekvencije. Oba načina poprilično smanjuju jakost potrebnog polja, te je vrijeme preokreta smanjeno na minimum.

## 4. MAGNETSKA RELAKSACIJA NANOMAGNETA

Nakon promjene smjera vanjskog magnetskog polja, zadaje se novo ravnotežno stanje svih magnetskih momenata, te se sustavu mijenja magnetizacija. Magnetske pojave u nanomagnetima, uključujući razdvajanje  $M(t)$  krivulja mjerenih nakon hlađenja bez polja i hlađenja u polju, te magnetske histereze, objašnjene su sporom relaksacijom magnetizacije kao rezultatom sporih prelazaka superparamagnetskih momenata preko energetske barijere anizotropije. Spora relaksacija znači da se ukupna promjena orijentacije spina ne dogodi unutar vremena između mjerenja dviju točaka, pa se promjena može izmjeriti unutar vremena eksperimenta. U skupu velikog broja nezavisnih identičnih čestica s magnetskim momentom, promjena magnetizacije proporcionalna je broju čestica koje su još preostale za relaksaciju prema ravnotežnom stanju. Stoga je rješenje takve dinamike vremenski eksponencijalno približavanje ravnoteži:

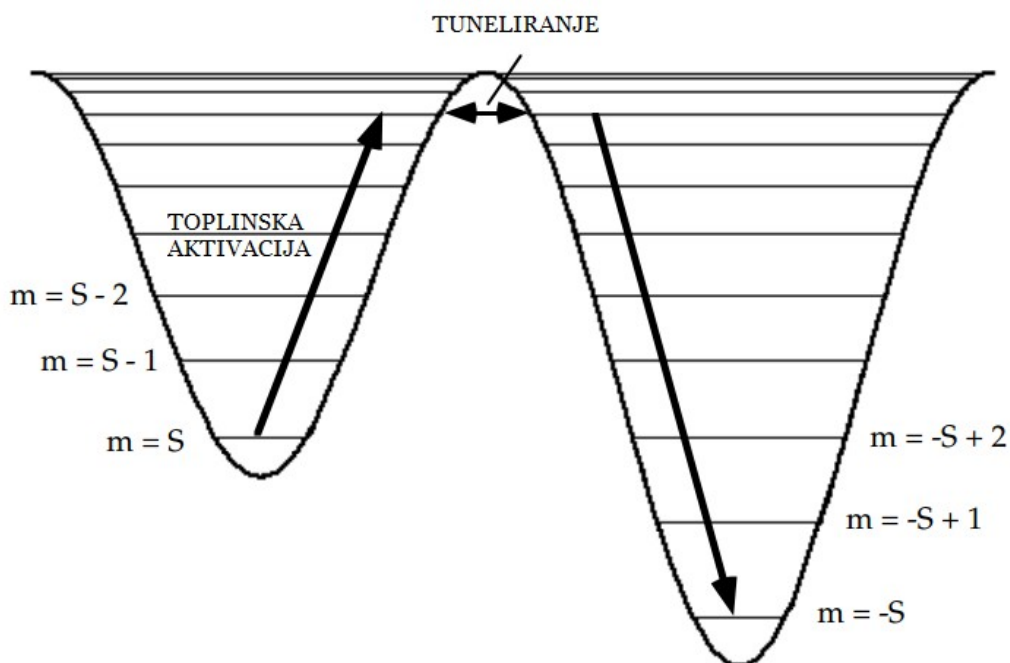
$$M(t) = M_{eq} + \delta M_0 e^{(-t/\tau)}$$

gdje je  $M_{eq}$  ravnotežno stanje magnetizacije, a  $\delta M_0$  početna razlika vrijednosti magnetskog momenta od ravnotežne vrijednosti.  $M_{eq}$  je nula u slučaju iščezavajućeg polja za superparamagnetski uzorak.

Osim očekivane klasične relaksacije toplinskom aktivacijom magnetskih momenata preko energetske barijere anizotropije, javlja se i druga mogućnost, prolazak kroz barijeru procesom tuneliranja. Ta kvantna pojava uočava se i na nanomagnetima koji su na granici između mikroskopske i makroskopske razine. Klasična relaksacija opisana je u poglavlju 2.3 o jednomolekulskim magnetima.

#### 4.1 KVANTNO TUNELIRANJE MAGNETIZACIJE

U nekim slučajevima mehanizam relaksacije odstupa od Arrheniusova zakona iskazanog jednadžbom za relaksacijsko vrijeme  $\tau$ , te  $\tau$  poprima konstantnu vrijednost ispod određene temperature. To znači da se brzina relaksacije više ne smanjuje sniženjem temperature, što ukazuje na mehanizam relaksacije neovisan o temperaturi, a to je kvantno tuneliranje spina.



**Slika 1.** Potencijal dvostruke jame jednoosnog spina. Jedna jama predstavlja spin prema gore, a druga spin prema dolje. Primijenjeno vanjsko magnetsko polje naginje potencijal. Prikazane su različite razine  $|m\rangle$  za  $S=10$  ( $Mn_{12}$ -acetat). Strelice shematski ilustriraju toplinski potpomognuto rezonantno tuneliranje.

Ako je magnetski moment  $m$  nanočestice mnogo veći od Bohrova magnetona,  $\mu_B$ , može ga se smatrati makroskopskim. Naime, tada mu se komponente mogu istovremeno odrediti budući da međusobno gotovo komutiraju jer vrijedi:

$$m_i m_j - m_j m_i = 2i \mu_B \epsilon_{ijk} m_k \ll m_{ijk}^2$$

gdje je  $\epsilon_{ijk}$  jedinični antisimetrični tenzor. Zbog toga su nanočestice prikladni kandidati za makroskopsko kvantno tuneliranje.

Tuneliranje predstavlja mogućnost čestice da preskoči klasično zabranjeno energetska područje. Poznato je i u primjerima poput raspada atomske jezgre i emisije alfa čestica, vodljivosti struje u izolatorima - skokovima elektrona itd.

Polu-klasični koncept tuneliranja uključuje opažanje da čestica pobjegne iz metastabilnog stanja u potencijalnoj jami, bez da ima dovoljno energije da pređe preko potencijalne energetske barijere. Umjesto da se popne preko, ona prodire kroz barijeru. Proučava se pri niskim temperaturama gdje je puno manji utjecaj toplinske aktivacije.

Brzina toplinskog prijelaza iz jedne jame u drugu opisana je Arrheniusovim zakonom s određenom frekvencijom pokušaja koja predstavlja male oscilacije u metastabilnoj jami. Kad se temperatura snizi niže od temperature ukočivanja, ne postoji dovoljno energije da bi sustav obavio prijelaz preko barijere, pa kažemo da je ostao ukočen u jednoj ili drugoj potencijalnoj jami. U slučaju temperature oko 0 K, sustav može prelaziti, tj. relaksirati se iz jednog stanja u drugo samo preko mehanizma tuneliranja.

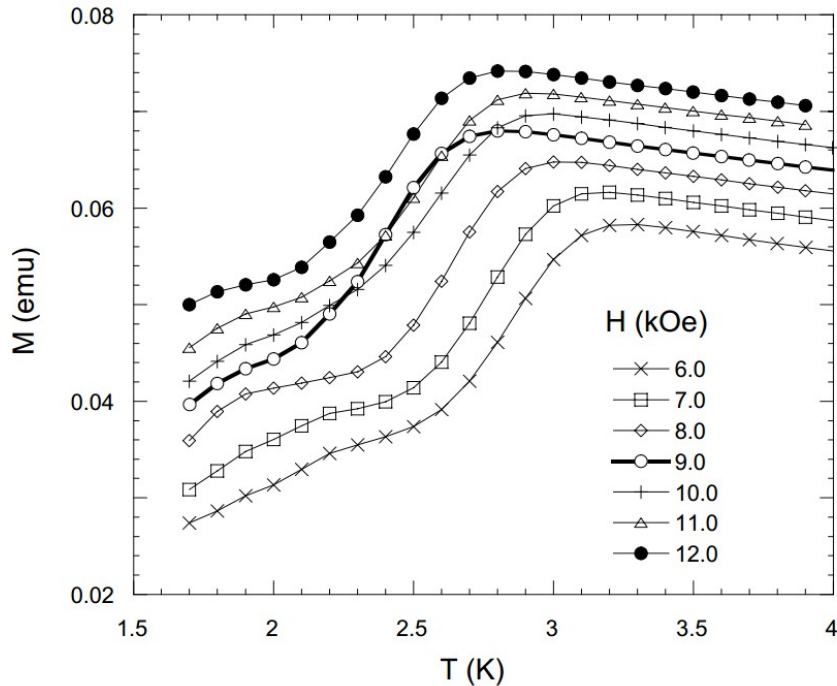
## 5. PREGLED EKSPERIMENTALNIH METODA I REZULTATA

### 5.1 MJERENJE

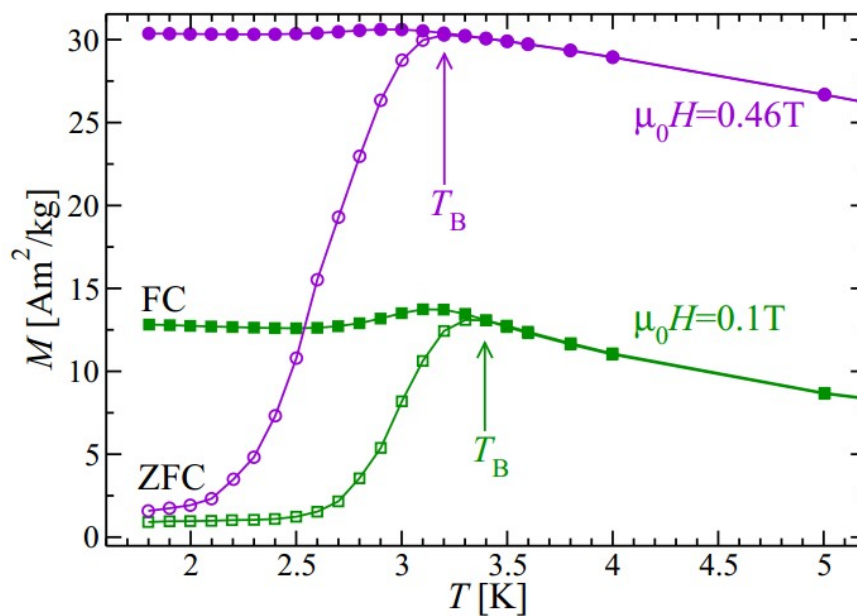
Magnetometar kojim se mjeri većina mjerenja je tzv. SQUID magnetometar (*Superconducting Quantum Interferometer Device*). Moguće je vrlo precizno mjerenje magnetskog momenta s osjetljivošću  $10^{-7}$  Emu (electromagnetic unit =  $1 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{1/2} \text{ s}^{-1}$ ). Princip rada: magnetsko polje proizvodi se supravodljivim magnetom. Polje je orijentirano u vertikalnom smjeru i može imati vrijednost do  $\pm 5.5 \text{ T}$ . Zavojnica magneta omotana je tako da proizvede što je moguće homogenije polje u prostoru gibanja uzorka. Nakon kratkotrajne relaksacije magneta poslije nabijanja željenom strujom, polje postaje konstantno u vremenu. Mjerenja se mogu obavljati nakon stabiliziranja polja i prebacivanja magneta u ustrajan način, ili s uključenim izvorom napajanja. U prvom slučaju treba prije mjerenja čekati da se izvor isključi, što je postupak koji traje određeno vrijeme, a u drugom pak izvor utječe na mjerenje. Osim toga, kao i kod svih supravodljivih magneta, polje nije moguće vratiti točno na nulu bez njegova zagrijavanja. Temperatura se kontrolira u području od 1.8 K do 400 K. Uređaj se odlikuje velikom stabilnošću temperature (pri najnižim i do milikelvina). Temperatura se kontrolira regulacijom strujanja pare helija određene temperature i određenog protoka.

## 5.2 REZULTATI MJERENJA MAGNETSKOG MOMENTA

### 5.2.1 Jednomolekulski magneti

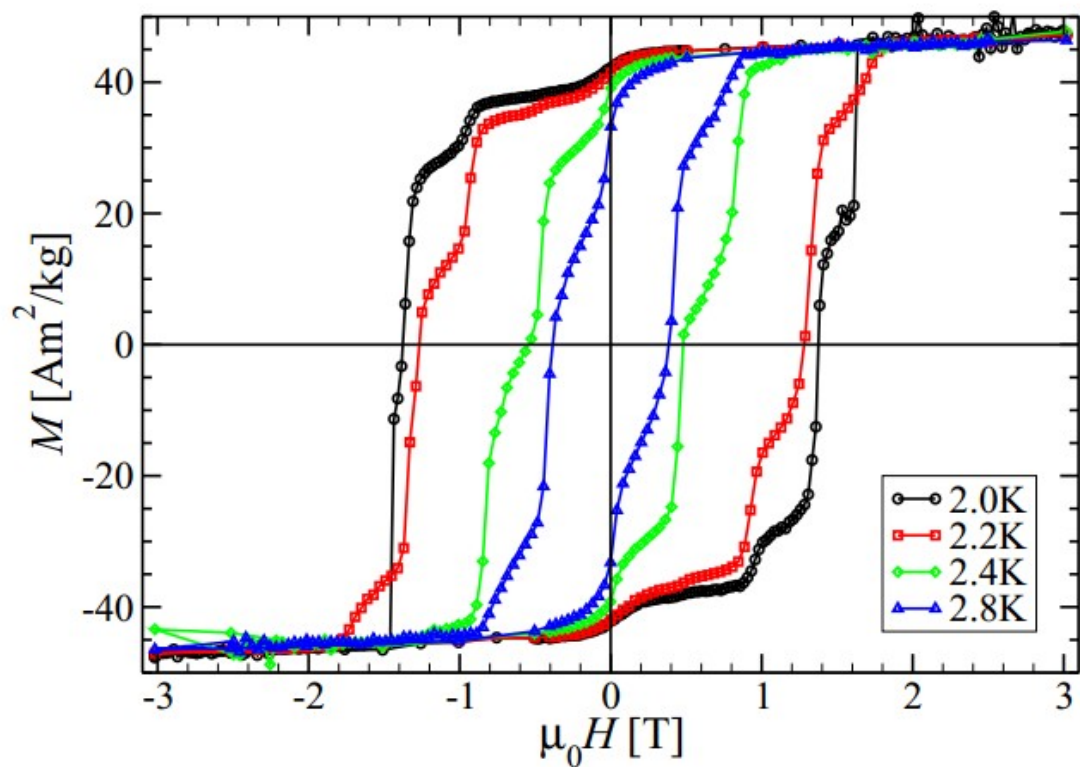


**Slika 1.** Ovisnost magnetizacije o temperaturi za područje od 1.8 do 4 K. Na grafu se nalazi više krivulja ovisno o jačini polja  $H$  [kOe]. Krivulja pri 9 kOe je iznimna, pomaknuta prema nižim temperaturama, zato jer jakost polja kao višekratnik 4.5 kOe rezonira sa spinom i uzrokuje tuneliranje.

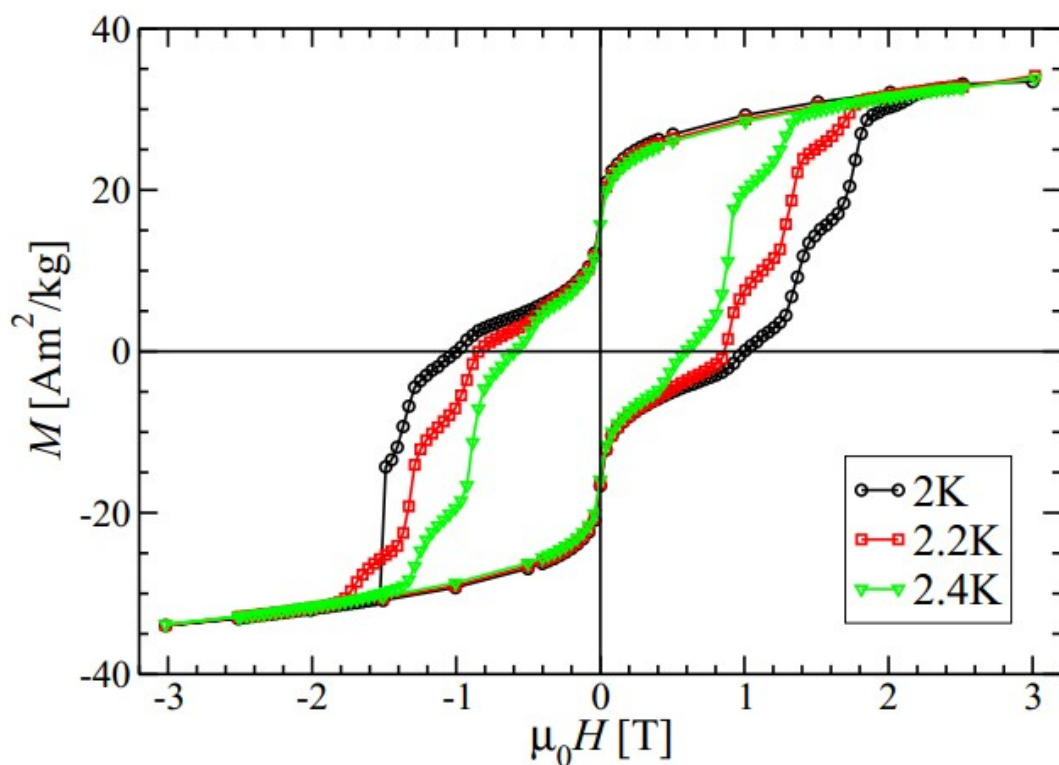


**Slika 2.** Temperaturne ovisnosti magnetizacije  $\text{Mn}_{12}$ -acetata za različita polja.  $T_B$  predstavlja temperaturu ukočivanja.

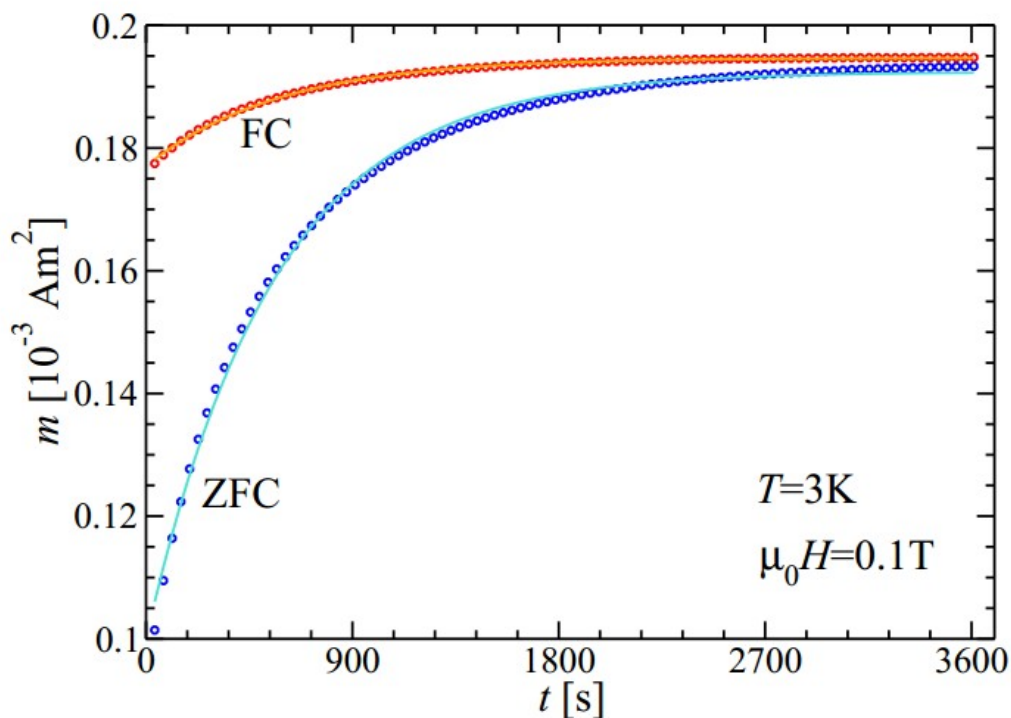




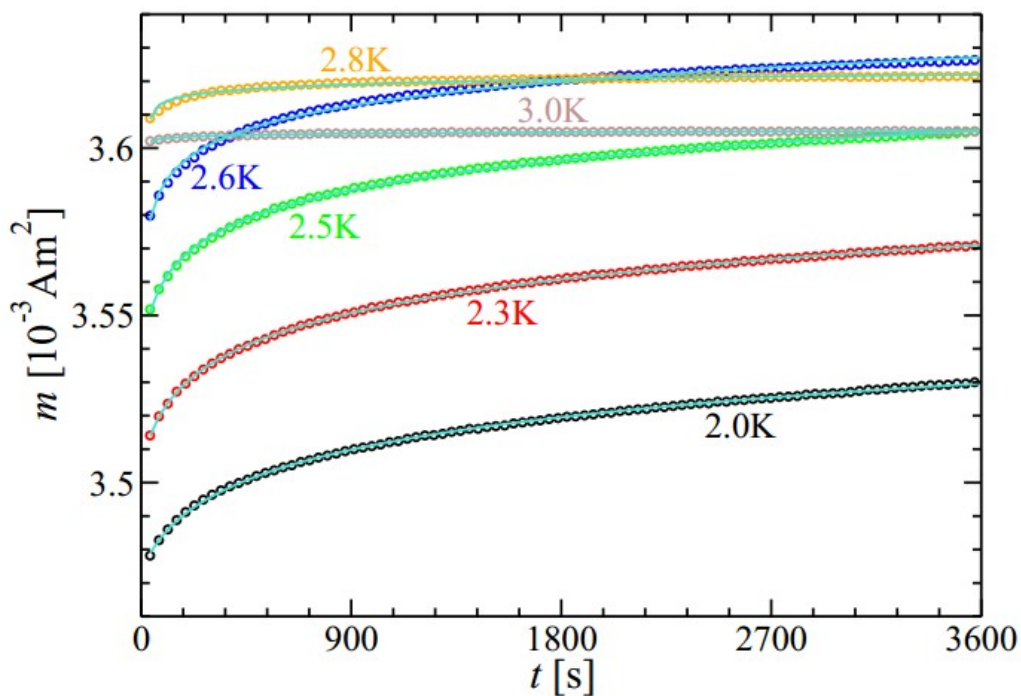
Slika 3. Petlje magnetske histerenze monokristala  $\text{Mn}_{12}$ -acetata usmjerenog uzduž polja



Slika 4. Petlje magnetske histerenze praškastog  $\text{Mn}_{12}$ -acetata usmjerenog u jakom polju i zaleđenog u toluenu

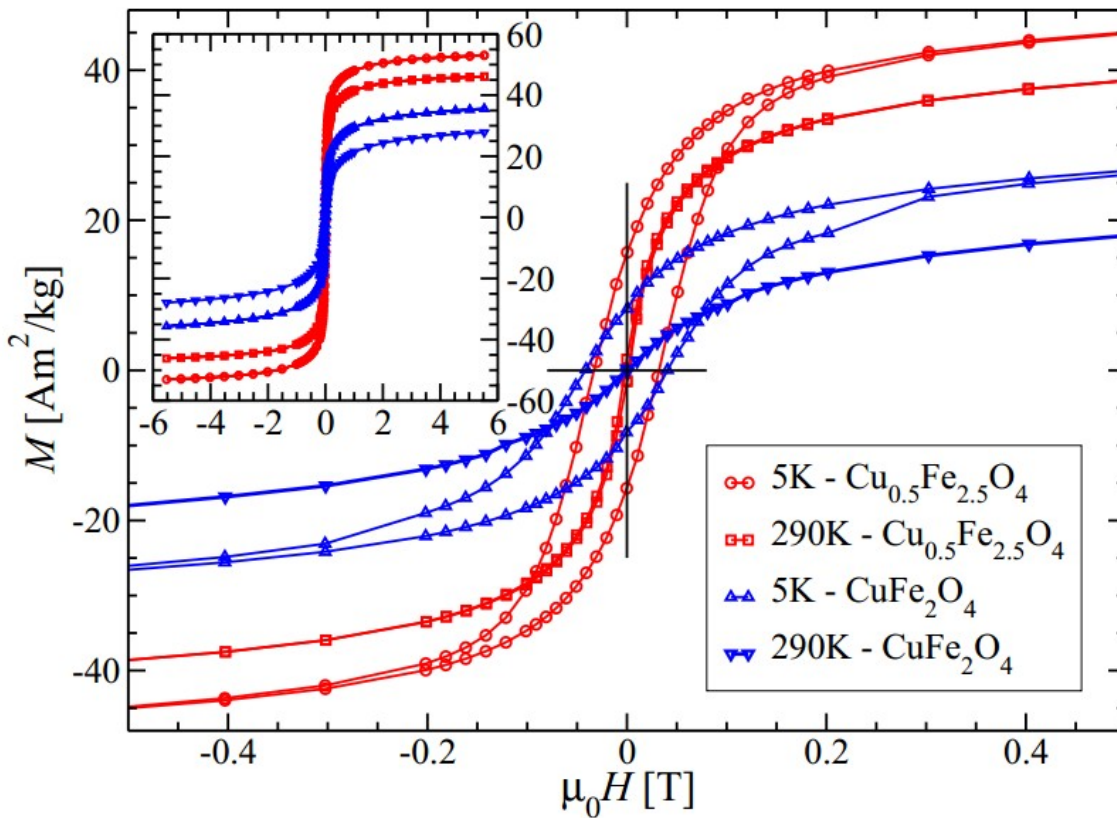


**Slika 5.** Relaksacija magnetskog momenta uzorka  $Mn_{12}$ -acetata na temperaturi  $T = 3K$  i polju  $\mu_0H = 0.1T$  tijekom jednog sata nakon hlađenja bez primjene polja (ZFC -zero field cooling) i nakon hlađenja u polju (FC – field cooling) u kojem se obavlja i mjerenje. Pune linije su funkcije prilagodbe.

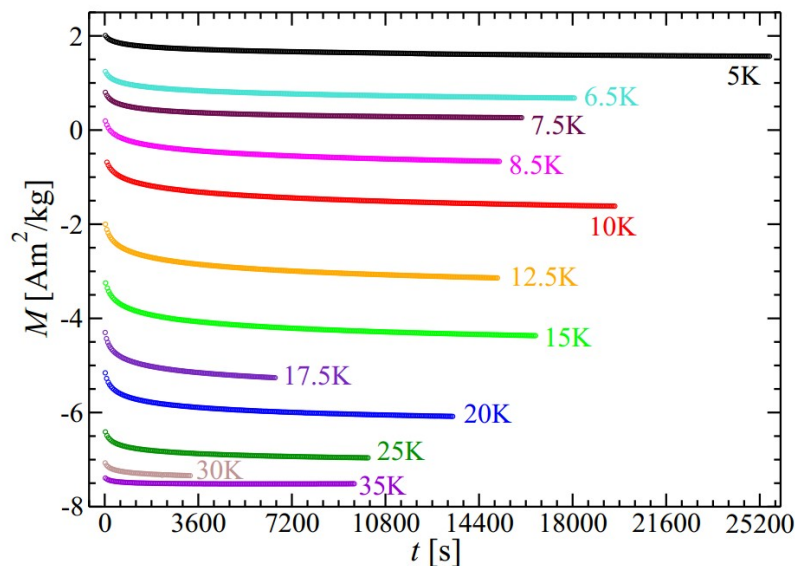


**Slika 6.** Relaksacija magnetskog momenta praha  $Mn_{12}$ -formijata pri različitim temperaturama u polju od  $2mT$  nakon hlađenja bez polja. Linije su logaritamske funkcije prilagodbe.

## 5.2.2 Nanočestice

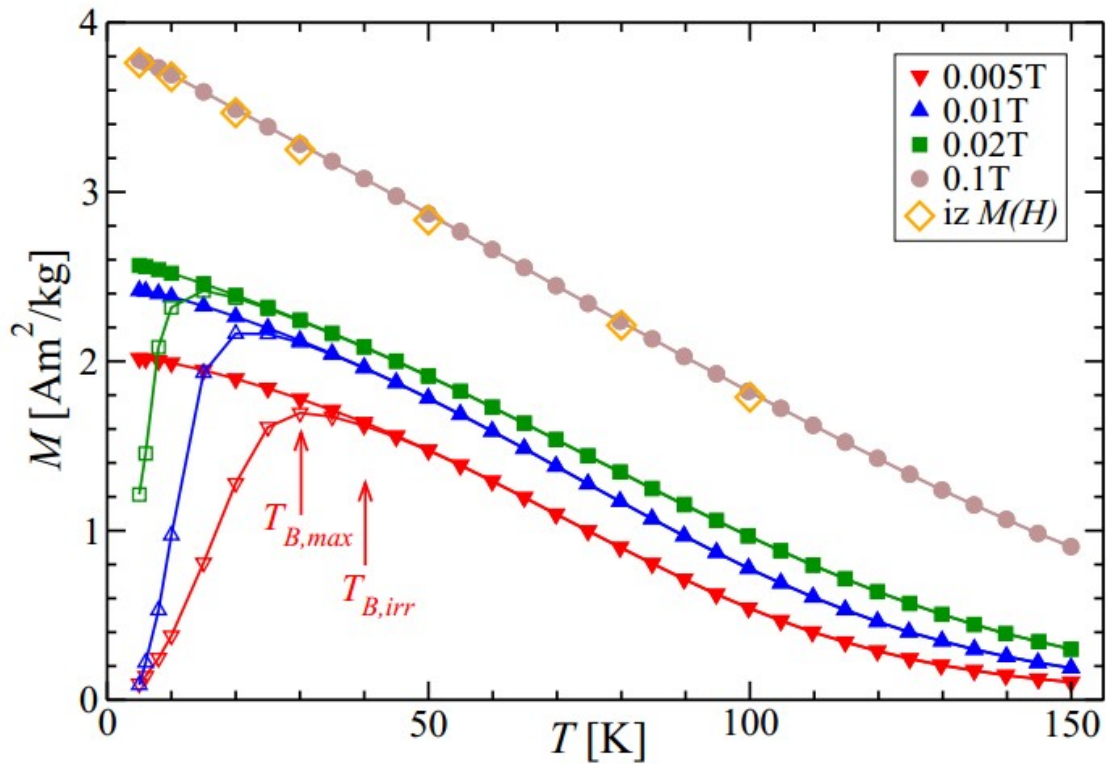


**Slika 7.** Petlje histereze za uzorke nanočestica  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  i  $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  pri temperaturama 5 K i 290 K. Umetak pokazuje cijelo mjerno područje, dok je glavna slika uvećani središnji dio.

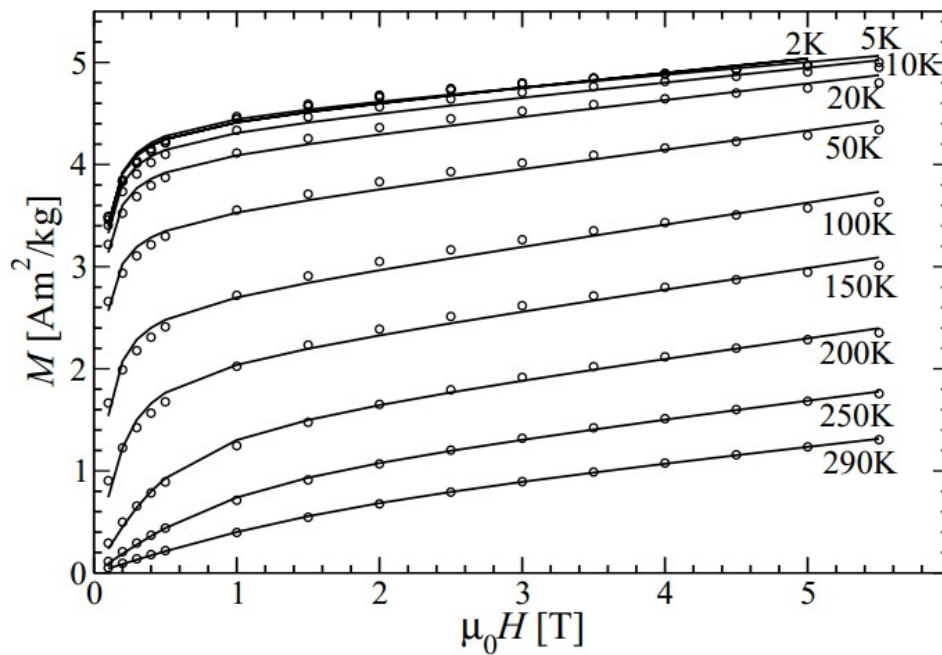


**Slika 8.** Relaksacija magnetizacije uzorka  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  pri naznačenim temperaturama nakon promjene magnetskog polja iz 0.03T u -0.03T

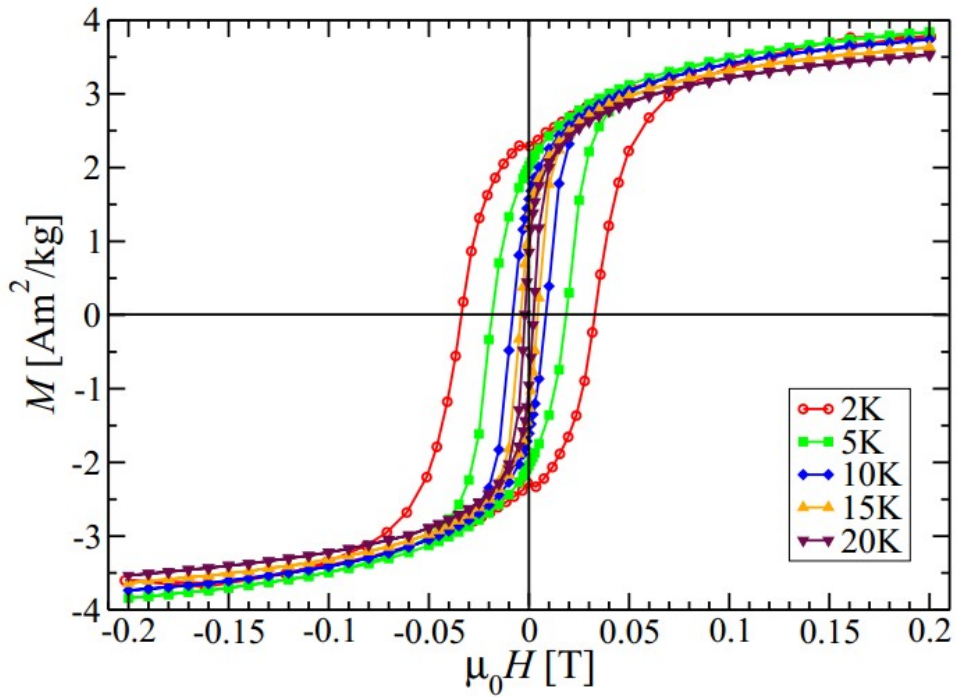
### 5.2.3 Amorfna slitina u Hf-Fe sustavu



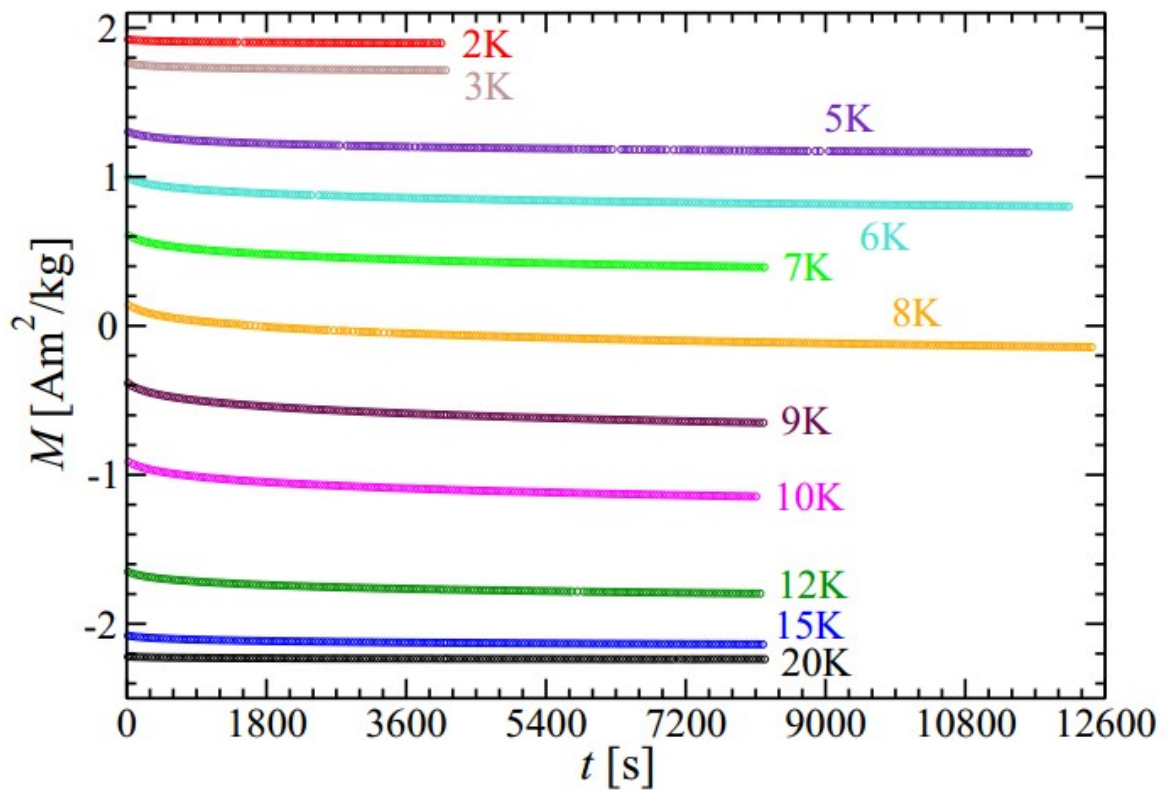
**Slika 9.** Ovisnost ZFC (šuplji simboli) i FC (puni simboli) magnetizacije  $M$  o temperaturi  $T$  uzorka  $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$  pri raznim primijenjenim magnetskim poljima



**Slika 10.** Ovisnost magnetizacije  $M$  o primijenjenom magnetskom polju  $\mu_0 H$  uzorka  $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$  pri naznačenim temperaturama



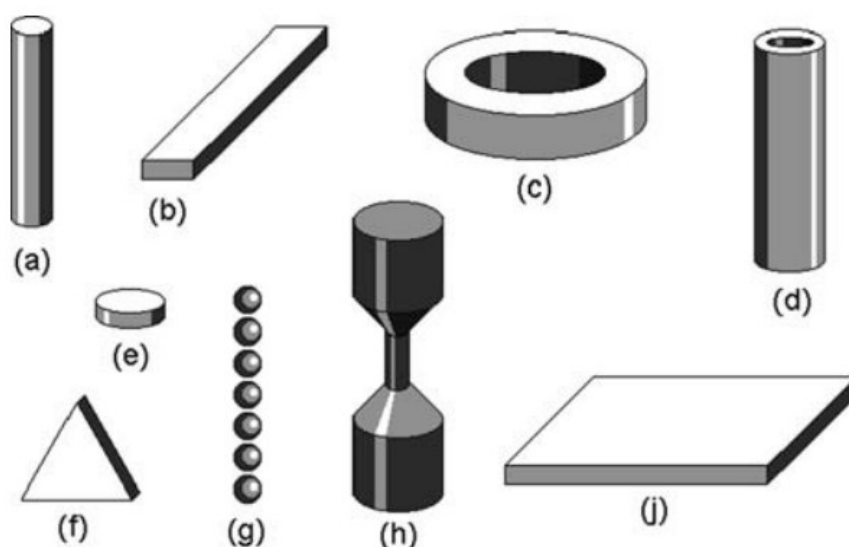
Slika 11. Petlje magnetskih histereza  $Hf_{57}Fe_{43}$  slitine za neke temperature ispod  $T_B$



Slika 12. Relaksacija magnetizacije  $Hf_{57}Fe_{43}$  pri promjeni polja iz  $0.01T$  u  $-0.01 T$  pri nekim od mjerenih temperatura

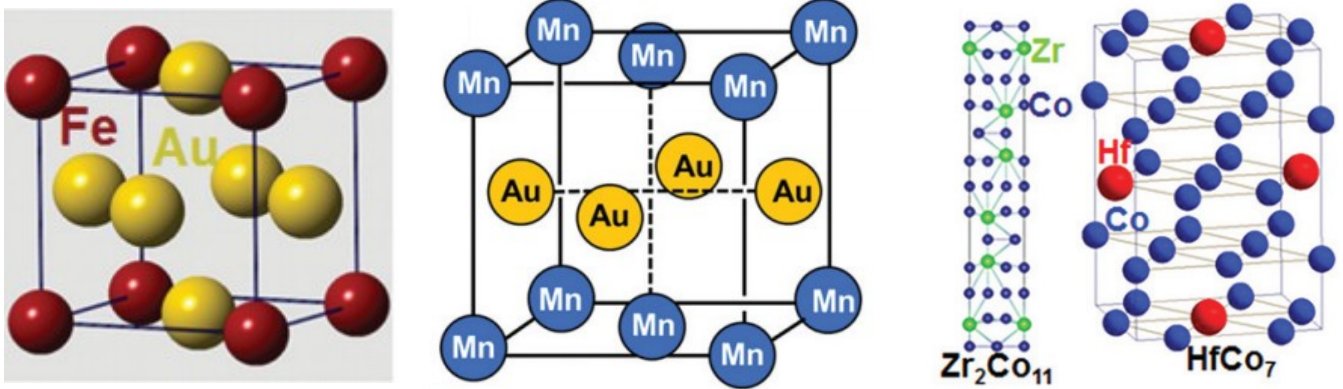
### 5.3 STRUKTURA NANOMAGNETA

Dizajnirane nanostrukture koje se grade elektrodepozicijom mogu poprimiti razne oblike. Uglavnom se nastoje obuhvatiti tražena svojstva ovisno o primjeni - mehanička čvrstoća, vodljivost, mogućnost spajanja, kontrola anizotropije, toplinske stabilnosti, histereze itd.

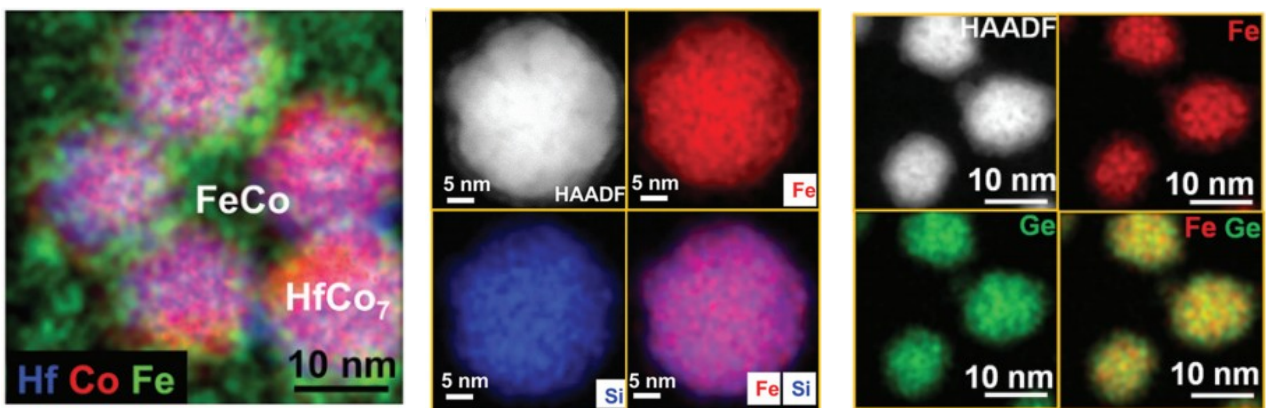


**Slika 13.** Neke jednostavne nanostrukture: (a, b, d) nanocijevi, (c) nanoprsten, (e, f) nanočestice, (g) lanac nanočestica, (h) nanočvor, (j) tanki sloj. Čvorovi magnetskih nanočestica (g) prirodno se pojavljuju u organizmima životinja poput pčela i grlica, gdje mogu doprinijeti prostornoj orijentaciji tijekom migracije.

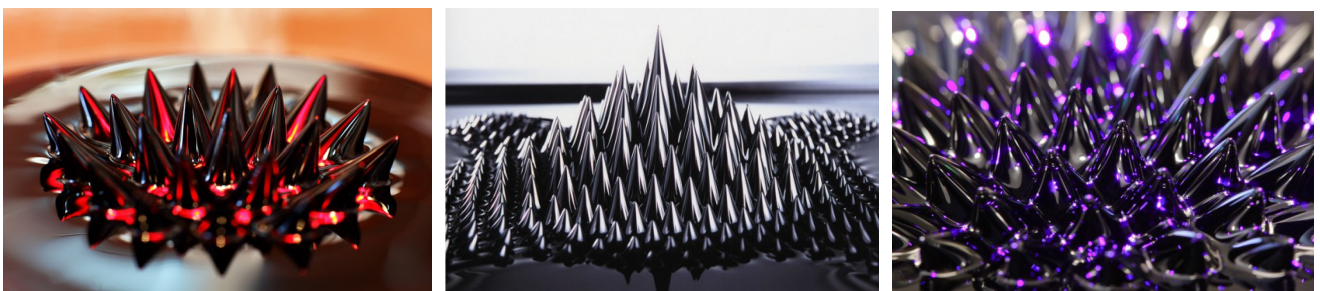
Istraživanje svojstava nanomagneta bitno je za razvoj novih struktura sa novim magnetskim svojstvima. Ovisno o veličini čestica, susreću se različite strukture i vrijednosti spina. Često se razne čestice jednomolekulskih magneta prekaljuju zajedno sa nekim plemenitim metalom kako bi se aktivne čestice zaštitile od korozije, slojem koji nije predebeo da bi sam magnet izgubio svojstva. Npr. čestice željeza ili mangana oblažu se zlatom. Sintetizirani su nanogrozdovi uređenih i neuređenih kristalnih struktura.



**Slika 14.** Kristalna struktura nanoslitina: željeza i zlata (lijevo), mangana i zlata (sredina), cirkonija i kobalta, hafnija i kobalta (desno)



**Slika 15.** EDS (spektroskopija energetske disperzije x-zraka) slika - mapiranje boja elemenata za sustav FeCo:HfCo<sub>7</sub> (lijevo), HAADF (elektronski mikroskop sa širokokutnim prstenastim tamnim poljem) i EDS slike kombiniranog sustava Fe i Si, te Fe i Ge (sredina i desno)



**Slika 16.** Ferofluid - tekućina koja se znatno magnetizira u pristunosti vanjskog magnetskog polja. Koloidna otopina magnetskih nanočestica fero- i feri-magnetske prirode raspršene u nosećoj kapljevini (organsko otapalo/ulje) u prisutnosti površinski aktivne tvari koja sprječava zgrušavanje.

## 6. RASPRAVA

### 6.1 PRIMJENA NANOMAGNETA

#### 6.1.1 Magnetski zapis

Upotreba magneta za magnetski zapis već je desetljećima poznata vrsta pohrane informacija, te se susreće u raznim uređajima, računalima, karticama itd. Prvi magnetski tvrdi disk proizveden je u IBM-u 1956. godine. Od tada, istraživanje i razvoj doveli su do sve manjih dimenzija i sve veće gustoće snimanja informacija po površini takvih uređaja.

Magneti nanometarskih dimenzija mogu se također koristiti za zapis. Princip rada je iskoristiti binarno svojstvo magneta – spin, koji postoji u dva stabilna stanja, kao jedinicu informacije - bit. Nanomagnetsko modeliranje moglo bi pokazati put do toplinski stabilnih vrsta zapisa, sa gustoćom većom od 1 Tbit/in<sup>2</sup>. Obećavajući kandidati za takve vrste snimanja su magnetski višeslojni filmovi s okomitom anizotropijom, npr. Co/Pd s drugim materijalima. BPM (bit-patterned media) je tehnologija snimanja podataka na magnetske "otoke" u gustoći 1 bit po otoku, za razliku od današnjih tvrdih diskova, gdje se 1 bit informacije sprema u 20-30 magnetskih zrnaca unutar kontinuiranog magnetskog filma.

#### 6.1.2 Primjena u kvantnim računalima

Veliki inženjerski izazov predstavlja upotreba binarnog svojstva jedne čestice kao temelja za izgradnju procesnih jedinica. U teoriji, za to se mogu koristiti nanomagnetni i njihovo svojstvo spina, gdje se njihova stanja "gore" i "dolje" poistovjećuju sa nulom i jedinicom.

Rade na principu teorije vjerojatnosti, preko kompleksnih brojeva. Kompleksni brojevi dobro predstavljaju kvantna stanja jer imaju realni i imaginarni dio, koji predstavljaju intenzitet i fazu valova, te ih možemo uvrstiti u valne funkcije.

Operacija koju kvantna računala rade kvadratno većom brzinom od klasičnih, je množenje matrica. Kvantno računalo može pomnožiti ogromne, eksponencijalno velike matrice sa sebi sličnima u jednom koraku. Međutim, postoje neki uvjeti kojih se moramo pridržavati pri upisu podataka i vrsti matrica koje se koriste.

#### *UNOS I ISPIS PODATAKA*

Na primjer, ako postoji kvantno računalo sa 3 bita, ono može biti u osam stanja: 000, 001, 010, 011, 100, 101 ili 111. Kvantna superpozicija (zbrajanje stanja, poput valova) dodjeljuje svakom stanju težinu, neki kompleksni broj, pod uvjetom da je zbroj kvadrata tih težina 1 (amplituda vjerojatnosti). Klasično stanje pridružuje težinu jednom stanju, a kvantno stanje može raspodijeliti tu težinu na više stanja.



Određivanje kvantnog stanja koje sadrži  $n$  bita, zahtjeva  $2^n$  kompleksnih brojeva. Problem je u unosu podataka koji bi trajao predugo, tako da postoji očekivanje da se i to uradi računalno. Također pri ispisu, dobivamo samo uzorak, te je potrebno prenijeti informacije o stanjima u klasične pomoću dekoherencije.

### *MATRICE*

Kvantna fizika nalaže dva bitna uvjeta za upotrebu matrica. Prvo, operacije moraju sačuvati sumu kvadratnih dužina matrica = 1, bez obzira na početno stanje (jer predstavljaju vjerojatnosti).

Drugo, operacije moraju biti reverzibilne, što znači da se mogu koristiti samo jedinične matrice. Analogija Rubickove kocke - mogla bi se lako rastaviti i sastaviti da bi se došlo do cilja (sve boje spojene), ali to nije dopušteno. Jedina operacija koja je dopuštena je rotacija strana, što čini čitav sustav kompleksnijim za rješavanje (matrice su također operatori rotacija).

### **6.1.3 Biološka primjena**

Tijekom zadnjeg desetljeća, intenzivno se istražuju nove primjene nanomagneta kao senzora u čvrstom stanju. Mogli bi se koristiti kao biomolekularni senzori, koji detektiraju čak i jednu molekulu. Rade na principu detekcije čestica koje su magnetski aktivne, te se privlače pomoću slabog magnetskog polja.

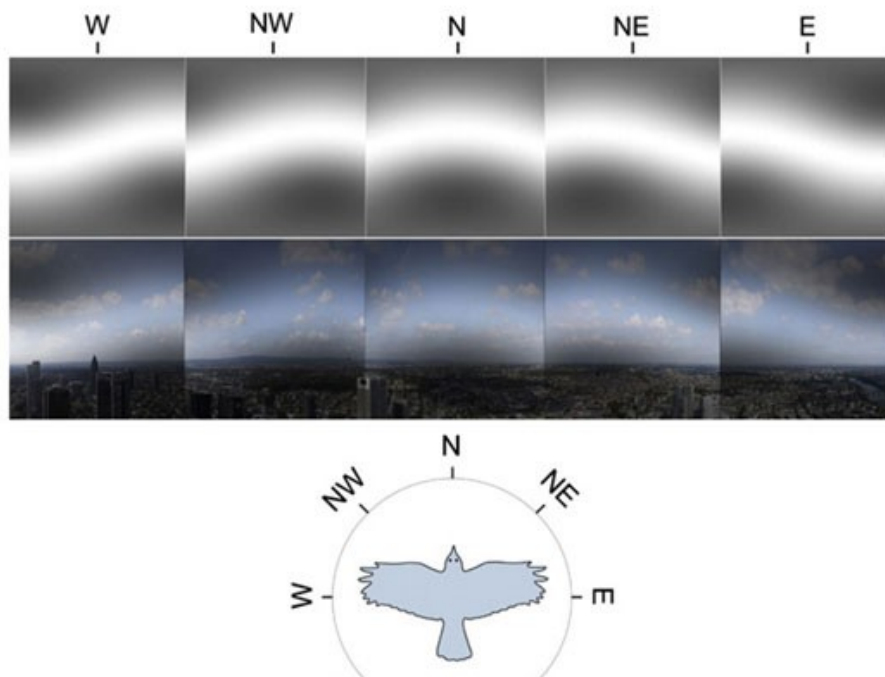
Također, nanomagnetni se mogu koristiti i kao nosači DNA molekula ili lijekova unutar živih organizama. Osnovna pretpostavka je da se željena čestica pridruži nanomagnetu, ili u pridruženoj kapsuli prenese na mjesto djelovanja uz pomoć vanjskih magneta.

### **6.1.4 Mikro-elektromehanički sustavi (MEMS)**

Mikro-elektromehanički sustavi sačinjeni su od komponenti veličine 1-100 mikrometara. Često se sastoje od centralne jedinice koja obrađuje podatke i nekoliko komponenti poput mikrosenzora. Materijali koji se koriste za izradu su silicij, silikoni, polimeri, metali i keramike. Važna primjena istih je u fizikalnoj i kemijskog depoziciji tankih filmova materijala, te prijenosu nanometarskih uzoraka na materijal (litografija elektronskim snopom ili snopom iona).

### 6.1.5 Uloga magnetizma u prirodi

Pojava magnetske orijentacije je uzrokovana dijamagnetskom anizotropijom visoko uređenih bioloških struktura, kao vizualnih fotoreceptora ili membrana kloroplasta, u homogenom magnetskom polju. Iako nije moguća orijentacija jedne molekule, u slučaju većeg broja, anizotropije se zbrajaju, te se čitave strukture mogu orijentirati prema polju. Neke ptice imaju visoko osjetljive senzore koji detektiraju geomagnetsko polje, u svrhu navigacije i orijentacije.



**Slika 2.** Prikaz vidnog polja ptice tijekom migracije

## 7. ZAKLJUČAK

U ovom radu potanko je opisana dinamika glavnog svojstva magneta – spina. Nekoliko teoretskih kvantnomehaničkih jednadžbi predloženo je za opis preokreta magnetizacije u nanomagnetima. Također, spomenute su neke metode predaje energije čestici jednoosne anizotropije, kako bi se postigao preokret magnetizacije.

Kvantnomehaničke pojave na nanometarskoj skali opisane su u tri vrste magneta – magnetske nanočestice  $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ , jednomolekulski magneti  $\text{Mn}_{12}$ -acetat,  $\text{Mn}_{12}$ -formijat, te nanometarske magnetske nakupine u amorfnoj slitini  $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ . Međusobno pokazuju nekoliko sličnosti i razlika. Svima je zajedničko superparamagnetska nestabilnost iznad temperature ukočivanja svojstvene svakom sustavu, te ukočivanje magnetskih momenata ispod te temperature. Također im je zajednička toplinska aktivacija momenata preko potencijalne energetske barijere. Tomu u prilog idu mjerenja krivulja hlađenja pod utjecajem magnetskog polja, hlađenja bez utjecaja magnetskog polja, magnetske histereze i spore relaksacije magnetizacije, ali i poznavanje strukture te drugih svojstava i rezultata.

Za temperaturu ukočivanja magnetskih nanočestica i nakupina u slitini uočava se logaritamsko opadanje s primijenjenim magnetskim poljem. To je različito od ovisnosti izmjerene kod  $\text{Mn}_{12}$ -acetata, što upućuje na raspodjelu po visinama energetske barijere. Ta raspodjela omogućuje razumijevanje uočene eksponencijalne ovisnosti njihova koercitivnog polja o temperaturi, s čime je povezano i svojstvo ireverzibilnosti.

Magnetske histereze nanočestica i slitine međusobno su vrlo slične i gotovo jednako se ponašaju s promjenom temperature, što nam govori da u oba sustava postoji raspodjela po visinama energetske barijere anizotropije. Za razliku od nanočestica, histereza  $\text{Mn}_{12}$ -acetata pokazuje oštre skokove na određenim poljima koji su bili objašnjeni tuneliranjem spina, njegovom kvantizacijom i histerezom jednomolekulskog podrijetla. Histereze nanočestica mjerene ispod određene temperature nakon hlađenja u primijenjenom polju pomaknute su s obzirom na one mjerene nakon hlađenja bez polja. Pojava je pripisana takozvanom pomaku izmjene, međudjelovanju između ferimagnetske unutrašnjosti čestice i drugačije (ne)uređenog površinskog sloja. Kod magnetskih nakupina u slitini  $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$  nisu uočeni takvi pomaci, što ukazuje na homogenije magnetsko uređenje u tim nanometarskim nakupinama.

S druge strane, kod nanočestica postoje naznake da se ono javlja na njihovu površinskom sloju. Izmjerena eksponencijalna relaksacija magnetizacije  $\text{Mn}_{12}$ -acetata potvrđuje jednoličnost energetske barijere anizotropije, a odstupanje od eksponencijalnosti pri rezonantnim magnetskim poljima objašnjeno je tuneliranjem spina.

Kod nanočestica i magnetskih nakupina u slitini relaksacija je logaritamska u mjerenim vremenskim intervalima pri svim mjerenim temperaturama. Ona je posljedica raspodjele magnetskih momenata po visinama potencijalne barijere.

Dodatne nepoznanice su nepravilni oblici nakupina i njihovo međudjelovanje.

Kvantno tuneliranje spina uočili smo u  $Mn_{12}$ -acetatu u svim vrstama provedenih makroskopskih magnetskih mjerenja. Ono se uočava kao dodatni mehanizam relaksacije pored toplinske aktivacije pri određenim longitudinalnim poljima. Na doprinos tuneliranju u ukupnoj relaksaciji utječe i transverzalna komponenta polja.

U  $Hf_{57}Fe_{43}$  slitini ekstrapolacija vrijednosti magnetskog momenta na niže temperature od mjerenih ukazuje na moguću pojavu tuneliranja magnetizacije, pa je slitina poželjan kandidat za daljnju potragu budući da mjerenja ne pokazuju postojanje površinskog nereda i sličnih nepravilnosti. Novi spoj  $Mn_{12}$ -formijat pokazuje približno jednaku anizotropiju kao  $Mn_{12}$ -acetat, no s drugačijom histerezom i ZFC krivuljom koje ukazuju na mogući nered.

Iz magnetskih mjerenja određeno je cijepanje u nultom polju molekule  $Mn_{12}$ -acetata od 0.61K. Još jedan kvantitativan rezultat su efektivne gustoće anizotropije nanočestica, koje ispadaju veće nego kod istog masivnog materijala, što je posljedica površinskih učinaka. Osim toga, anizotropija je veća kod  $Cu_{0.5}Fe_{2.5}O_4$  nego kod  $CuFe_2O_4$ .

Usporednim istraživanjem triju skupina nanomagneta, ali i različitih sustava i struktura unutar pojedine skupine, dolazi se do zanimljivih razlika i sličnosti u magnetskim procesima koji se u njima odvijaju. Modeli razvijeni i primijenjeni za jednu skupinu nanomagneta rasvjetljavaju magnetsko ponašanje druge skupine nanomagneta. Unatoč brojnim eksperimentalnim i teorijskim rezultatima, te postignućima u proučavanju nanomagneta, zadržale su se mnoge nerasvijetljene pojave. Takve nejasnoće i dvojbe sasvim sigurno imaju svoje podrijetlo u nedostatku cjelovita i općeprihvaćena opisa prijelaza između kvantne i klasične mehanike. Unatoč naporima mnogih autora da se to važno pitanje kvantnomehaničko-klasičnog prijelaza detaljno pojmovno i matematički opiše i razjasni, do danas nema cjelovite teorije za te i takve pojave. Uzevši u obzir navedene tvrdnje, može se još jednom istaknuti i spoznajna vrijednost nanomagneta, osim njihove važne tehnološke primjene, kao sustava koji su pogodni za razvoj i teorijski opis prijelaza s kvantne mehanike na klasičnu, i obrnuto.

Na kraju, spomenute su neke primjene magneta u suvremenoj nanotehnologiji, za magnetski zapis, kvantna računala, u bio-primjeni kao nosači lijekova ili gena, te primjena magneta kao bio-senzora. Proučavanje nanomagneta dobar je poligon za razvoj kvantne mehanike, te oni predstavljaju zanimljiv spoj klasičnih i kvantnih efekata na nanometarskoj skali.

## 8. POPIS SIMBOLA

$\chi_d$	Magnetska susceptibilnost, [1]
$\mu_B$	Bohrov magneton, $\mu_B = 9.273 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$
$N_A$	Avogadrov broj, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$e$	Elementarni naboj, $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$m_e$	Masa elektrona, $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
$Z$	Atomski broj, [1]
$r^2$	Kvadrat koordinate elektrona, [ $\text{m}^2$ ]
$\mu$	Magnetska permeabilnost, [ $\text{N/A}^2$ ] [ $\text{Vs/Am}$ ]
$\mu_0$	Magnetska permeabilnost vakuuma, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ [N/A}^2\text{]}$
$B$	Magnetsko polje, [ $\text{T}$ ][ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-2}\text{A}^{-1}$ ]
$H$	Jakost magnetskog polja, [ $\text{A/m}$ ]
$M$	Magnetizacija, [ $\text{A/m}$ ]
$\lambda$	Debljina domenskog zida, [m]
$\epsilon_{\text{ex}}$	Energija izmjene, [eV]
$\epsilon_{\text{an}}$	Energija anizotropije, [eV]
$\epsilon_d$	Energija anizotropije dipolnog podrijetla, [eV]
$v^2/c^2$	Relativistički faktor
$\theta$	Kut odklona magnetskog momenta od ravnine okomite na os anizotropije, [rad]
$f$	Frekvencija titranja magnetskog momenta, [Hz]
$f_0$	Frekvencija titranja spinova na dnu potencijalne jame, [Hz]
$\tau$	Relaksacijsko vrijeme, [s]
$\tau_0$	Početno relaksacijsko vrijeme, $10^{-9} - 10^{-11} \text{ s}$
$\vec{s}$	Vektor spina
$h$	Planckova konstanta, $h = 6.62607 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
$\hbar$	Reducirana Planckova konstanta (Diracova konstanta), $\hbar = h/2\pi$
$\epsilon_{jkl}$	Antisimetrični tenzor s 3 indeksa
$\vec{M}$	Vektor magnetizacije
$\vec{L}$	Orbitalna kutna količina gibanja čestice
$q$	Elementarni naboj, $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$\vec{r}$	Položaj čestice
$\vec{p}$	Količina gibanja čestice
$g$	Parametar elementarne čestice
$W(\vec{s})$	Hamiltonian, operator ukupne energije sustava čestica
$\gamma$	Žiromagnetski omjer, $\gamma = 2.21 \cdot 10^5 \text{ (rad/s)/(A/m)}$
$\vec{H}_t$	Ukupno magnetsko polje

$W(\vec{M})$	Klasična gustoća magnetske energije
$\nabla$	Diferencijalni operator Kartezijskih koordinata (x,y,z) u trodimenzionalnom Euklidskom vektorskom prostoru
$M_{x, y, z}$	Magnetizacija u smjeru x-, y- ili z-osi
$\alpha$	Jakost prigušivanja, bezdimenzijski fenomenološki parametar
$\vec{m}$	Jedinični vektor magnetizacije
$\Gamma$	Okretni moment prijenosa spina, STT (spin-transfer torque)
$\hat{s}$	Jedinični vektor smjera polarizacije struje
$P$	Gustoća polarizacije
$g$	Funkcija ( $P, \vec{m}, \hat{s}$ )
$a_1$	Bezdimenzijski parametar (LLG jednažba)
$\Theta, \varphi$	Polarni i azimutski kut u sferičnim koordinatama
$\vec{h}$	Jedinični vektor magnetizacije
$\omega_c$	Optimalna frekvencija mikrovala, [Hz]
$h_0$	Amplituda mikrovala
$h_c$	Optimalna amplituda mikrovala
$M_{eq}$	Ravnotežno stanje magnetizacije
$M_0$	Početna magnetizacija
$T_B$	Temperatura ukočivanja magnetskog momenta, [K]
Oe	Oersted, mjerna jedinica magnetskog polja

## 9. LITERATURA

- 9.1** [Ping Liu] J. Ping Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D. J. Sellmyer, "Nanoscale Magnetic Materials and Applications", Springer, New York, SAD, 2009.
- 9.2** [Pajić] D. Pajić, "Klasična i kvantna magnetska relaksacija u izabranim nanomagnetima", Doktorska disertacija, Zavod za fiziku, Prirodoslovno - matematički fakultet u Zagrebu, 2008.
- 9.3** [Bitter] F. Bitter, "Magnetization and the Magnetocaloric Effect", Phys. Rev. 38 (1931) 528-548
- 9.4** [Blundell] S. Blundell, "Magnetism in Condensed Matter", Oxford University Press, Oxford, U.K., 2001.
- 9.5** [Brown] W. F. Brown, "Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle", Phys. Rev. 130 (1963) 1677-1686
- 9.6** [Chudnovsky i Tejada] E. M. Chudnovsky, J. Tejada, "Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment", Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1998.
- 9.7** [Crangle] J. Crangle, "Solid State Magnetism", Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- 9.8** [Kahn] O. Kahn, "Molecular Magnetism", Wiley-VCH, SAD, 1993.
- 9.9** [Kittel] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, New York, 1996.
- 9.10** [Landau i Lifshitz] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, "Electro dynamics of Continuous Media", Pergamon Press, Oxford-New York, 1960.
- 9.11** [Néel 55] L. Néel, "Some Theoretical Aspects of Rock-Magnetism", Adv. Phys. 4 (1955) 191-243

- 9.12** [Stoner i Wohlfarth] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, "A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys", Phil. Trans. Roy. Soc. London A240 (1948) 599-642, pretisak u IEEE Trans. on Magnetics 27 (1991) 3475-3518
- 9.13** [Sellmyer] Sellmyer, David J .; Balamurugan, B; Das, B; Murherjee, P; Skomski, R ; and Hadjipanayis, G C., "Novel structures and physics of nanomagnets (invited)" (2015). David Sellmyer Publications. Paper 267
- 9.14** [Dei] A. Dei, D. Gatteschi, "Molecular (Nano) Magnets as Test Grounds of Quantum Mechanics" Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 11852 – 11858
- 9.15** Pristup internetu: Hrvatsko strukovno nazivlje, [www.struna.ihjj.hr](http://www.struna.ihjj.hr), pristupljeno 31.05.2016.



## 10. ŽIVOTOPIS

### ***Andela Krišto***

*Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije*

*Preddiplomski studij: Kemijsko Inženjerstvo*

*Zagreb, Republika Hrvatska*

*Email: akristo.fkit@gmail.com*

*Datum rođenja: 3.12.1993; Osijek*

*Nacionalnost: Hrvatska*

*Andela Krišto rođena je u Osijeku 1993. godine. Pohađala je osnovnu školu Josipa Antuna Čolnića u Đakovu, VII. Gimnaziju u Zagrebu, te je 2012. godine upisala Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije u Zagrebu, na kojem trenutno završava 3. godinu preddiplomskog studija Kemijskog Inženjerstva.*