

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno – matematički fakultet

Igor Marković

Dinamika domenskih zidova u feromagnetskom grafitu

Zagreb, 2015.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za eksperimentalnu fiziku, u Laboratoriju za NMR čvrstoga stanja na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno–matematičkog fakulteta, pod vodstvom doc. dr. sc. Mihaela Grbića te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015.

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

NMR – Nuklearna magnetska rezonancija.

MRI – eng. *Magnetic Resonance Imaging*, uređaj za magnetsku rezonanciju u medicini. **RF** – Radiofrekventno područje elektromagnetskih valova (tipično između 3 kHz i 300 GHz). **FID** – eng. *Free Induction Decay*, metoda mjerenja NMR signala pobuđivanjem magnetizacije te promatranjem njezine slobodne relaksacije u vremenu.

RLC – Odnosice na električni titrajni, tj. rezonantni krug u kojem se nalaze otpornik R , zavojnica L te kondenzator C .

VTI – eng. *Variable Temperature Insert* Dio kriostata u koji se umeće sonda, a služi za temperaturnu kontrolu.

NTNMR – komercijalni programski paket za obradu podataka iz Tecmag Apollo spektrometra.

DFT – eng. *Density Functional Theory*, teorija funkcionala gustoće u čijem su formalizmu provedeni računi elektronske gustoće.

PTFE – politetrafluoroetilen, materijal poznatiji pod komercijalnim imenom teflon

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Teorijska podloga	4
2.1	Osnove NMR-a	4
2.1.1	Nuklearni magnetizam i Zeemanovo cijepanje	5
2.1.2	Efektivno lokalno magnetsko polje	6
2.1.3	Larmorova precesija i Blochove jednadžbe	7
2.1.4	Spinska jeka	10
2.2	Feromagnetski NMR	10
2.2.1	Feromagnetizam	10
2.2.2	RF pojačanje	12
2.2.3	Modeli gibanja domenskih zidova	13
2.2.4	Relaksacijska vremena	15
3	Eksperimentalni postav i metode	17
3.1	Kriostat i magnet	17
3.2	Mjerni uređaj	18
3.2.1	Spektrometar i elektronički sustav	18
3.2.2	Sonda i rezonantni krug	18
3.3	Postupak mjerenja	21
3.3.1	T_2 relaksacija	22
3.3.2	Variranje RF polja	22
3.3.3	T_1 relaksacija	24
4	Rezultati i rasprava	25
4.1	Relaksacijska vremena	27
4.1.1	T_1 relaksacija	27
4.1.2	T_2 relaksacija	27

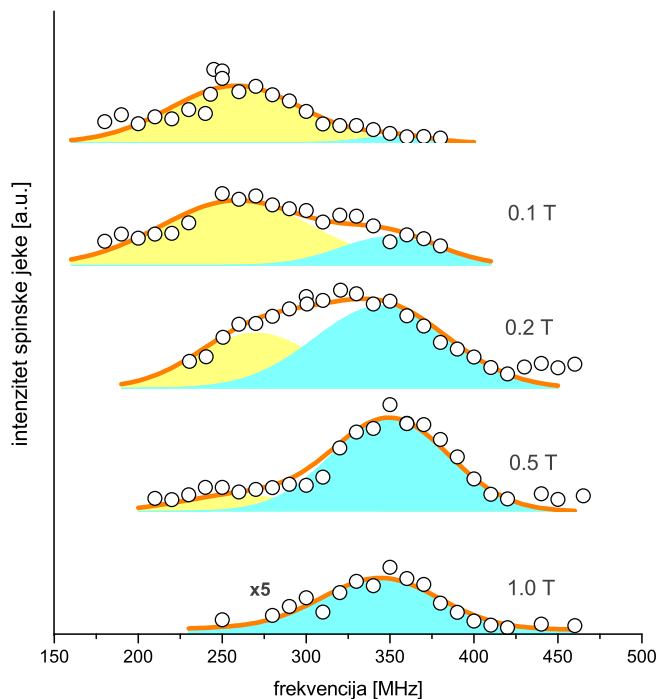
4.2 Ovisnost o RF polju	28
5 Zaključak	31
Zahvale	32
Literatura	33
Sažetak/Summary	35
Životopis	37

1 Uvod

Feromagnetizam je vjerojatno najpoznatiji oblik magnetskog uređenja, iako nije i najčešći. Razlog tome je što, među čestim magnetskim materijalima, pokazuje najočitiju, najspektakularniju manifestaciju magnetskih fenomena: mogućnost postizanja stalne makroskopske magnetizacije. Ta pojava je poznata od davnina kada je permanentna magnetizacija primijećena u prirodi u uzorcima rude magnetita. U međuvremenu su feromagnetski materijali postali nezaobilazni u industriji i tehnologiji: od jezgara u elektromagnetima i magnetskih kočnica pa do magnetskih igala za elektroničko zapisivanje podataka.

Feromagnetizam je prvo primijećen u željeznim rudama te je željezo i postalo najpoznatiji feromagnetski materijal. Drugi slični metali kao što su kobalt i nikal također pokazuju feromagnetska svojstva, kao i njihove legure i neki spojevi. U tehnološkoj su primjeni najčešće željezo i njegovi spojevi. Među uobičajenijim spojevima koji se koriste su feriti i spojevi s elementima teških zemalja kao što je neodimijski $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ koji pokazuje najveće remanentno polje među komercijalno dostupnim permanentnim magnetima. Potraga za novim, boljim i jeftinijim magnetskim materijalima je uvijek aktualna; tako je i $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnet otkriven 1982. godine kao zamjena za puno skuplji spoj samarija i kobalta, SmCo . Drugi popularan smjer u razvoju novih tehnologija i materijala je težnja k ekološkim i biorazgradivim materijalima.

Kandidati koji ispunjavaju te uvjete i pružaju puno mogućnosti za primjenu su se pojavili unazad dvadesetak godina kada je prepoznata mogućnost potencijalne proizvodnje magnetski uređenih ugljikovih struktura i spojeva, a bez dodavanja metalnih atoma. Magnetska uređenja, u nekim slučajevima i feromagnetizam, su tako prepoznata u nizu materijala baziranih na ugljiku, od ugljikovih nanostruktura do ozračenih uzoraka grafita. Univerzalni model koji pokazuje mogućnost pojavljivanja magnetskih uređenja u ugljikovim i sličnim spojevima je baziran na točkastim defektima u izvornoj strukturi. Ti točkasti defekti mogu biti realizirani bilo kao vakancije ugljikovih atoma, bilo kao heteroatomi (vodik, fluor, kisik,...) kemijski adsorbirani na površinu ugljikove strukture. Potencijalne primjene ugljikovih magnetskih materijala bez metalnih primjesa su vrlo široke i vrlo poželjne. Zbog



Slika 1: NMR spektar feromagnetskog grafita u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju. Točke prikazuju mjerene podatke, puna narančasta linija je prilagodba superpozicije dva Lorentzijana mjerenim točkama, a plavo i žuto područje prikazuju svaki Lorentzijan zasebno. Preuzeto iz [1] uz dozvolu autora.

svoje kompatibilnosti s organskim i biološkim sustavima vidi se njihova moguća dijagnostička primjena kao nadopuna metodi magnetske rezonancije, te klinička u razvoju pametnih lijekova i njihove ciljane dostave u tijelu. S druge strane, u slučaju grafenskih uzoraka, mogućnosti primjene otvorene u smjeru razvoja spintroničkih uređaja [1][2][3][4][5][6][7].

Ovaj rad se bavi proučavanjem uzorka feromagnetskog grafita u vanjskom magnetskom polju tehnikom nuklearne magnetske rezonancije, NMR. Nastao je kao nadogradnja prethodnog rada, izrađenog u suradnji s nekoliko istraživačkih grupa u Brazilu, čiji je cilj bio određivanje hiperfinog polja na jezgrama ugljika u istom uzorku. Uzorci koji se proučavaju NMR tehnikom tipično nisu feromagnetski zbog toga što feromagnetizam uvodi nekoliko značajnih komplikacija u procesu mjerenja, analizi podataka te kod samih rezultata koji

se mogu dobiti, o čemu će više biti rečeno kasnije. U prethodnom radu je za određivanje hiperfinog polja iskorištena jedna takva mogućnost koju pružaju feromagnetski uzorci, a to je mjerenje NMR-a bez nametnutog vanjskog magnetskog polja. Takvo mjerenje omogućuje činjenica da u feromagnetskim uzorcima već postoji veliko magnetsko polje zbog magnetizacije uzorka. Iz predviđanja teorijskih računa elektronske strukture za grafenske uzorke s različitim gustoćama i tipovima točkastih defekata su procijenjena hiperfina polja na ugljikovim atomima. Na temelju tih predviđanja je NMR-om na ugljikovim jezgrama ^{13}C precizno određeno magnetsko polje. Kako je NMR lokalna proba koja je selektivna s obzirom na vrstu atomske jezgre, dobivena je i definitivna potvrda toga da feromagnetsko uređenje u materijalu potječe od same ugljikove strukture, a ne od mogućih metalnih nečistoća. U okviru prethodnog rada je u ovisnosti o polju izmjeren NMR spektar feromagnetskog grafita, Slika 1 te su u njemu uočene dvije široke linije, modelirane Lorentzijanima centriranim na 260 MHz te 350 MHz, koje se djelomično preklapaju. Neuobičajeno ponašanje linija u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju je služilo kao početna motivacija za detaljnije istraživanje te ovaj rad donosi proširenje u smislu promatranja uzorka u vanjskom magnetskom polju. Fokus rada je ubrzo postalo dobivanje detaljnijeg uvida u feromagnetsku strukturu i dinamiku uzorka, tj. prvenstveno magnetskih domenskih zidova [1].

2 Teorijska podloga

2.1 Osnove NMR-a

Tehnika nuklearne magnetske rezonancije je razvijena sredinom prošlog stoljeća u Sjedinjenim Američkim Državama. Idejni začetnik metode je Isidor Isaac Rabi koji je u svom radu razvio metodu mjerenja nuklearne magnetske rezonancije molekulskih snopova 1938. godine. On je dobitnik prve Nobelove nagrade vezane uz NMR, 1944. godine. Drugu Nobelovu nagradu vezanu uz ovu metodu su podijelili Edward Mills Purcell i Felix Bloch 1952. godine. Oni su nezavisno sa svojim suradnicima na Harvardu (Purcell), odnosno Stanfordu (Bloch) krajem 1945. godine usavršili metodu dajući joj osnovni oblik koji se koristi i danas i koji je omogućio mjerenje fenomena na uzorcima u tekućem i čvrstom stanju. NMR spektroskopija je danas u širokoj primjeni u raznim granama znanosti, ali i šire. Tako je MRI (eng. *Magnetic Resonance Imaging*), u suštini NMR uređaj, nezaobilazna dijagnostička metoda u suvremenoj medicini. Ona je u stanju jasno prikazivati u trodimenzionalnoj slici ljudskog tijela već i male razlike među tkivima. U znanosti se NMR spektroskopija najviše koristi u kemiji pretežno kao najmoćnija analitička metoda za organske spojeve te u strukturnoj biologiji kao jedna od glavnih metoda za određivanje strukture složenih proteina. U fizici kondenzirane materije NMR omogućuje da se u materijalu od interesa odrede električna i magnetska polja na mjestu pojedine jezgre, umjesto usrednjenih vrijednosti koje daje većina drugih tehnika. Time se NMR ističe kao lokalna proba visoke selektivnosti zbog mogućnosti jednostavnog odabira jezgre čija se okolina promatra. Sve nabrojane izvedbe NMR spektroskopija rade na istom osnovnom principu, ali imaju posebne prilagodbe specijalizirane za probleme pojedinog područja. Za NMR čvrstog stanja su tako istaknuta svojstva: varijabilnost magnetskog polja, mogućnost detekcije vrlo malih signala, vrlo širok frekventni raspon, ali zato mala frekventna razlučivost.

2.1.1 Nuklearni magnetizam i Zeemanovo cijepanje

Razvojem kvantne mehanike u dvadesetom stoljeću prepoznat je novi stupanj slobode elementarnih čestica, spin, koji ne postoji u klasičnoj mehanici. Spin se javlja kao dodatni, intrinzični doprinos kutnoj količini gibanja čestice te se u pokušaju pripisivanja klasičnog analogona najbliže može opisati kao vrtnja čestice same oko sebe. Iako ta analogija u kvantnoj slici gubi smisao, ipak vodi na opis još jednog svojstva spina. Naime, kako nabijena klasična čestica s konačnom količinom gibanja ima magnetski dipolni moment, tako je i spin \mathbf{I} izvor intrinzičnog magnetskog dipolnog momenta μ kvantnih nabijenih čestica [8]. Vrijedi

$$\boldsymbol{\mu} = \hbar\gamma\mathbf{I}, \quad (1)$$

gdje je γ giromagnetski omjer čestice, a \hbar reducirana Planckova konstanta. Spin je kvantizirana veličina te protoni i neutroni imaju vrijednost spina $I = 1/2$. Atomske jezgre, građene od protona i neutrona, također imaju spin određen doprinosom svih nukleona. U ovom radu je od interesa jezgra ugljika ^{13}C za koju se iz nuklearnog modela ljusaka lako može pokazati da ima spin $1/2$, određen nesparenim neutronom u zadnjoj ljusci. Giromagnetski omjer je također svojstvo pojedine atomske jezgre te za ugljik ^{13}C iznosi $\gamma(^{13}\text{C}) = 67.28284 \text{ MHz T}^{-1}$. Idući korak prema realnoj situaciji u materijalu je promatranje ansambla atomskih jezgara koje su termalizirane i svaka u svom lokalnom okruženju.

Spinovi jezgara vide svoju okolinu preko ukupnog magnetskog polja koje ta okolina stvara na njihovoj poziciji. Potencijalna energija [8] magnetskog dipola u vanjskom magnetskom polju \mathbf{B} je dana s

$$E = -\hbar\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2)$$

Osim same vrijednosti spina, kvantizirana je i njegova projekcija na smjer vanjskog magnetskog polja, m , koja može poprimiti $2I + 1$ vrijednost. Iz 1 i 2 se vidi da će energija stanja spina ovisiti o m obzirom da se u izrazu za energiju upravo javlja skalarni produkt polja i spina:

$$E = -\hbar\gamma\mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0 = -\hbar\gamma m B_0. \quad (3)$$

To znači da će za iznos spina I postojati $2I + 1$ energijskih stanja te se to razdvajanje degeneriranih stanja različitog m u vanjskom magnetskom polju naziva Zeemanovo cijepanje. Kako se susjedne vrijednosti m uvijek razlikuju za jedan, i stanja će biti ekvidistantna:

$$\Delta E = m\hbar\gamma B_0 - (m + 1)\hbar\gamma B_0 = \hbar\gamma B_0 \equiv \hbar\omega_L \quad (4)$$

pri čemu se definira

$$\omega_L = \gamma B_0. \quad (5)$$

Ta frekvencija se naziva Larmorovom te predstavlja mjeru energetskog rascjepa između dva susjedna nivoa kao što je prikazano na Slici ???. Frekvencija ω_L je u pravilu u radiofrekventnom (RF) području [8][10].

2.1.2 Efektivno lokalno magnetsko polje

Sustav makroskopskog ansambla spinova u vanjskom magnetskom polju je vrlo složen, ali se ukupan Hamiltonijan sustava može razdvojiti u dva člana $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_\infty$ od kojih prvi predstavlja sve članove koji se mogu shvatiti kao doprinosi efektivnom magnetskom polju na mjestu jezgre dok se drugi, u slučaju NMR-a kada gotovo uvijek vrijedi $\hbar\omega_L \ll k_B T$, može shvatiti kao mala perturbacija. Jednadžba 3 se tada umjesto u semiklasičnoj izvedbi za jedan spin može gledati za kvantni ansambl spinova te se dobiju svojstvena stanja neperturbiranog Hamiltonijana \mathcal{H}_Z u obliku [10]

$$E_m = -\hbar\gamma B_{eff} \langle I, m | I^Z | I, m \rangle = -\hbar\gamma m B_{eff} = -m\hbar\omega_L. \quad (6)$$

Observabla od interesa za NMR je makroskopska nuklearna magnetizacija koja je za ansambl spinova na konačnoj temperaturi T dana sa

$$M_n^Z = \hbar\gamma Tr \left[\sum_l I_l^Z \frac{e^{-\frac{\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_\infty}{k_B T}}}{Z} \right] \quad (7)$$

gdje je Z particijska funkcija sustava, a izraz je izveden u formalizmu kvantnog operatora matrice gustoće [10]. NMR eksperiment se u suštini sastoji od pobuđivanja nuklearnih

spinovala elektromagnetskim pulsom u stanje u kojem je ostvarena inverzija napućenosti stanja s obzirom na Boltzmannovu raspodjelu danu temperaturom uzorka i promatranja relaksacije sustava u početno stanje. Kako bi to pobuđivanje bilo efikasno, potrebno je ozračiti sustav kvantima energije ΔE iz 4, tj. pulsom izmjeničnog elektromagnetskog polja Larmorove frekvencije ω_L . Pri tipičnim uvjetima NMR eksperimenta srednja vrijednost spina, tj. razlika u napućenosti stanja orijentacije spina, je $\langle I^Z \rangle \sim 10^{-6}$. Jedan od glavnih eksperimentalnih izazova NMR spektroskopije je upravo kontrola i mjerenje tako malih signala. Ovdje je važno napomenuti i da se u realnom materijalu fizikalna okolina, a time i B_{eff} , malo razlikuje od jezgre do jezgre, čak i za one na idejno ekvivalentnim položajima, te time dovodi do rasapa Larmorovih frekvencija. To znači da će u frekvencijskoj domeni neka jezgra promatrana u NMR eksperimentu imati rezonantnu krivulju konačne širine $\bar{\omega}_L \pm \Delta\omega$. Hamiltonijan \mathcal{H}_Z se može podijeliti na nekoliko doprinosa: dio koji se odnosi samo na utjecaj vanjskog magnetskog polja \mathbf{B}_0 , dio koji se odnosi na interakciju među jezgrama, dio koji se odnosi na interakciju jezgre s elektronskim sustavom u materijalu te dio koji se odnosi na interakciju kvadrupolnog momenta jezgre s okolinom. U ovom radu je najbitniji doprinos onaj vezanja jezgre s elektronskim sustavom koji se sastoji od doprinosa vezanja magnetskih dipola jezgre i elektrona, doprinosa vezanja jezgre s poljem koje stvaraju elektroni svojim orbitalnim angularnim momentom te doprinosa od kontaktne interakcije koja predstavlja korekciju na vjerojatnost postojanja elektronskog magnetskog momenta na samom mjestu atomske jezgre. Član vezanja jezgre s elektronskim sustavom je posebno bitan za ovaj rad jer se feromagnetsko uređenje materijala javlja upravo u elektronskom sustavu te se promatranje feromagnetizma putem NMR-a vidi upravo zbog tog člana.

2.1.3 Larmorova precesija i Blochove jednadžbe

Dosadašnja razmatranja su bila statičkog karaktera te je sada vrijeme za objašnjenje vremenske evolucije spina u NMR eksperimentu. Već se u klasičnom razmatranju problema magnetskog dipolnog momenta u homogenom vanjskom polju javlja rješenje u kojem mo-

ment precesira oko smjera vanjskog polja. Precesija dolazi kao posljedica momenta sile kojim vanjsko polje djeluje na dipol, $\mathbf{N} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$ te se iz tog izraza može odrediti i frekvencija precesije, tj. pokazati da ona odgovara upravo Larmorovoj frekvenciji. U kvantnom formalizmu se rješavanjem vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe za spin 1/2 dolazi do vremenski oscilatornog faktora uz svojstvena stanja, $\exp(\pm i\gamma B_0 t/2)$. Očekivane vrijednosti projekcija nuklearnog spina tada također dobivaju vremensku komponentu [9]:

$$\begin{aligned}\langle I_x \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sin \alpha \cos(\gamma B_0 t), \\ \langle I_y \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sin \alpha \sin(\gamma B_0 t), \\ \langle I_z \rangle &= \frac{\hbar}{2} \cos \alpha.\end{aligned}\tag{8}$$

Iz jednadžbi se vidi da je spin nagnut od osi vanjskog magnetskog polja (\mathbf{z}) za kut α te precesira frekvencijom $\omega = \gamma B_0$. Srednja vrijednost spina je veličina koja određuje makroskopsku magnetizaciju, observablu koju želimo kontrolirati u tipičnom NMR eksperimentu. Za bolje razumijevanje procesa kojim se kontrolira magnetizaciju, poželjno je postaviti se u sustav koji rotira zajedno s precesirajućim spinom. U rotirajućem sustavu je jednadžba za vremensku evoluciju magnetizacije dana s [8]

$$\left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{rot.} = \left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{lab.} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} = \gamma \cdot \mathbf{M} \times (\mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma})\tag{9}$$

Znamo da je frekvencija kojom magnetizacija rotira Larmorova pa ako biramo $\omega = \gamma B_0$, magnetizacija će u rotirajućem sustavu mirovati, što se vidi i iz jednadžbi. Ako se okomito vanjskom polju doda RF polje, \mathbf{B}_{RF} , njegovim pulsom se može rotirati magnetizaciju. RF polje je linearno polarizirano pa vrijedi njegov raspis u dva polja koja rotiraju frekvencijama ω i $-\omega$. Od interesa je samo prva komponenta, $B_{RF} = 2B_1 \sin(\omega t)$ [8] te nadalje treba imati na umu da je amplituda B_1 dvostruko manja od ukupne B_{RF} koja dolazi do uzorka. Uz RF polje se za vremensku evoluciju magnetizacije dobiva oblik

$$\left. \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right|_{rot.} = \gamma \cdot \mathbf{M} \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 - \frac{\gamma \mathbf{B}_0}{\gamma}) = \gamma \cdot \mathbf{M} \times \mathbf{B}_1.\tag{10}$$

U rotirajućem će sustavu magnetizacija dodatno rotirati oko RF polja \mathbf{B}_1 . Sada postaje očito kako se RF pulsom može kontrolirati orijentacija magnetizacije. Jednostavno se vidi

da je kut θ za koji se magnetizacija rotira pulsom trajanja t_p

$$\theta = \gamma B_1 t_p. \quad (11)$$

Kutevi relevantni za NMR mjerenja su $\pi/2$ i π koji se postavljaju tako da rotiraju magnetizaciju u xy -ravninu, $M_z = 0$, tj. u suprotan smjer $M_z = -M_z0$.

Jednom kada je magnetizacija pomaknuta iz svog ravnotežnog položaja RF pulsom, zbog interakcije spinova s njihovom okolinom, početak će se relaksirati natrag u ravnotežni položaj. Vremenski opis te relaksacije daju Blochove jednačbe [8][9]

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \omega_L M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega_L M_x - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_z0}{T_1} \end{aligned} \quad (12)$$

izvedene uz pretpostavku nezavisne relaksacije longitudinalne i transverzalne komponente magnetizacije. U jednačbama se javljaju dva karakteristična vremena, T_1 i T_2 pri čemu prvo označava relaksaciju longitudinalne, a drugo transverzalne komponentu. T_1 se još naziva i spin-rešetka relaksacijskim vremenom jer su za ovu relaksaciju odgovorni procesi kojima se energija iz spinskog sustava prenosi u kristalnu rešetku. T_2 je spin-spin relaksacijsko vrijeme. Proces koji uzrokuje ovu relaksaciju ne uključuju prijenos energije između spinskog sistema i okoline, nego promatraju samo dekoherenciju precesirajućih spinova u uzorku.

Najjednostavniji oblik NMR mjerenja se naziva FID (eng. *Free Induction Decay*) u kojem se izravno u vremenu prati relaksacija signala magnetizacije. Nakon pobude RF pulsom magnetizacija se relaksira na način da precesira oko smjera vanjskog polja te pritom eksponencijalno smanjuje transverzalnu komponentu dok longitudinalnu vraća u maksimalnu vrijednost. U eksperimentu se ta relaksacija detektira pomoću zavojnice omotane oko uzorka na čijim krajevima promjenjivo polje uzrokovano rotirajućom magnetizacijom inducira napon koji se očitava na spektrometru. Rezultantni signal o kutu zakretanja θ iz jednačbe 11 ovisi kao $\sim \sin(\theta)$ [8].

2.1.4 Spinska jeka

Najčešće nije moguće mjeriti FID metodom zbog prekratkog relaksacijskog vremena T_2 i eksperimentalnih ograničenja mjernog uređaja. Tada se pribjegava drugačijoj metodi generiranja NMR signala zvanom spinska jeka. Kratko T_2 vrijeme znači da se razni spinovi u uzorku brzo razilaze u svojoj precesiji i vode u dekoherenciju što rezultira gubitkom ukupne rezultantne magnetizacije. Do razilaženja dolazi zbog toga što različiti spinovi u uzorku osjete minimalne razlike u lokalnom polju pa imaju i male razlike u brzini precesije. U metodi spinske jeke se magnetizacija prvo spusti u xy -ravninu pomoću $\pi/2$ pulsa, ali se zatim nakon određenog vremena τ primjeni π puls koji rotira spinove za 180° . To dovodi do toga da su brži spinovi, koji su prije bili ispred ostalih, nakon π pulsa iza ostalih spinova. Kako su brži spinovi sada zadnji, a sporiji prvi, nakon vremena od još τ svi spinovi su ponovno u istom smjeru i daju maksimalnu magnetizaciju. Ta pojava signala nakon 2τ od početnog pobudnog pulsa zove se spinska jeka. Ona, sukladno složenijoj sekvenci, pokazuje složeniji oblik ovisnosti o kutu zakretanja θ ukupne magnetizacije. U slučaju ovdje opisane sekvence ovisnost je dana s $\sim \sin^3(\theta)$ [11][12][13]. Ova metoda je korištena za detekciju NMR signala u ovom radu.

2.2 Feromagnetski NMR

2.2.1 Feromagnetizam

Feromagnetski materijali se odlikuju time da su elektronski spinovi, \mathbf{S} , u njima paralelno orijentirani. Za to je zaslužna kvantna interakcija izmjene koja se u kristalima može modelirati klasičnim Heisenbergovim Hamiltonijanom [9][14]

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (13)$$

gdje je $J_{i,j}$ konstanta izmjene, a suma ide po svim parovima spinova. Kada se interakcija ograniči samo na prve susjede govorimo o direktnoj izmjeni, dok se interakcija s udaljenijim atomima preko nekog posrednika naziva superizmjenom. Kada je J pozitivan, osnovno stanje sustava je ono u kojem su svi spinovi orijentirani paralelno, feromagnetsko stanje. U

stvarnom materijalu postoje i drugi doprinosi ukupnoj energiji od kojih je ovdje najvažnija magnetostatska energija. Uzorak materijala s konačnom makroskopskom magnetizacijom stvara izvan svog volumena magnetsko polje u suprotnom smjeru od vlastite magnetizacije pa se to polje naziva demagnetizacijskim. Magnetostatska energija je jednostavno količina energije spremljena u demagnetizacijskom polju uzorka te se ona može smanjiti tako da se uzorak podijeli u više feromagnetskih domena čije se magnetizacije međusobno poništavaju te su orijentirane tako da u rubnim domenama uvijek leže paralelno s površinom uzorka [14].

Granice između pojedinih domena u feromagnetu se nazivaju domenskim zidovima. To su područja u kojima se magnetizacija rotira iz smjera koji ima u jednoj domeni u smjer koji ima u drugoj, uobičajeno za 180° ili 90° , te su tipično debela $\sim 10 \mu\text{m}$ [14]. Energetski najpovoljniji domenski zidovi su oni koji ne stvaraju magnetske polove u materijalu ili na njegovoj površini te time minimiziraju stvaranje demagnetizacijskih polja. Na njihova svojstva (točan položaj, dimenzije...) značajno utječe i magnetokristalna energija, tj. energija anizotropije. Ona dolazi od činjenice da zbog strukture materijala postoje preferirani kristalni smjerovi za orijentaciju spinova, tj. postoje osi takozvane lake i teške magnetizacije. Interakcija izmjene tako preferira široke domeske zidove kako bi susjedni spinovi bili što paralelniji dok anizotropija preferira kratke domenske zidove kako bi što manje spinova bilo izvan preferiranih smjerova. Konačan izgled domenski zidovi dobivaju kompromisom različitih doprinosa koji minimizira ukupnu energiju. U trodimenzionalnim materijalima su to Blochovi zidovi u kojima se smjer spina zakreće oko osi okomite na površinu zida tako da se komponenta magnetizacije okomita na granicu ne mijenja. U dvodimenzionalnim materijalima se javljaju Néelovi zidovi u kojima se smjer spina rotira oko osi okomite na pružanje materijala. Time se u njima izbjegava stvaranje polova na površini materijala na račun onih na granicama domena što je energetski povoljnije [14].

2.2.2 RF pojačanje

Hiperfino vezanje nuklearnog i elektronskog podsustava je posebno važno u feromagnetskom NMR-u zbog toga što uređenje u spinskom sustavu nosi nove pojave. Postojanje jakog lokalnog polja na jezgri, koje omogućava mjerenje bez vanjskog polja, je ranije spomenuto i korišteno je u prijašnjem radu na ovom uzorku. Ovdje će naglasak biti na pojavi RF pojačanja [15][16]. Dosada je objašnjeno da RF polje zakreće nuklearne spinove kada dođe do uzorka, ali ono u feromagnetskim uzorcima zakreće i elektronsku magnetizaciju danu sa $\langle S \rangle$. Točnije, ovdje doprinosi samo komponenta u smjeru elektronske magnetizacije, $B_1 \cos \eta$, gdje je η kut između lokalne magnetizacije i pobudnog polja. Time se, putem hiperfinog vezanja, \mathcal{H}_n , javlja dodatni RF doprinos, B_{n1} , te se ukupno pobudno polje koje vide nuklearni spinovi može zapisati kao njihova superpozicija[15]

$$B_{t1} = B_1 + B_{n1} \equiv B_1 (1 + \varepsilon \cos \eta). \quad (14)$$

Faktor pojačanja je definiran kao $\varepsilon = B_{n1}/(B_1 \cos \eta)$ zbog toga što je u pravilu mnogo veći od 1 pa se može uzeti $B_{t1} \sim B_{n1}$. Nakon djelovanja pobudnog pulsa nuklearna magnetizacija se relaksira uz precesiju Larmorovom frekvencijom, ali putem hiperfine interakcije nameće i elektronskim spinovima koherentnu precesiju što pojačava mjereni NMR signal ponovno za isti faktor ε . Time su opisana oba efekta koja RF pojačanje ima na NMR eksperiment: ono smanjuje amplitudu potrebnog pobudnog polja te pojačava dobiveni signal za isti faktor, ε .

Faktor pojačanja značajno ovisi o lokalnoj strukturi elektronskog spinskog sustava, tj. preciznije, ovisi o tome nalazi li se jezgra u feromagnetskoj domeni ili se nalazi u domenskom zidu. Razlike su tipično red ili dva veličine u korist jezgara u domenskim zidovima. Može se pokazati da je pojačanje izravno proporcionalno kutu za koji RF pobuda rotira elektronske spinove pa je lako shvatiti razliku pojačanja ako se promotri mehanizam koji dovodi do rotacije u pojedinom području.

U domenama je pojačanje uzrokovano koherentnom rotacijom svih elektronskih spinova koji doprinose magnetizaciji za neki kut. Ta je rotacija ograničena porastom u energiji anizotropije te ne doseže velike kuteve.

U domenskim zidovima pojačaje dolazi od njihovog pomicanja. Neka domenski zid širine L odvaja dvije domene čije magnetizacije zatvaraju kut Φ . To znači da je relativni kut spinova dva elektrona unutar zida, udaljenih x_0 jedan od drugoga, za mali x_0 dan sa

$$\varphi \simeq x_0 \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=x_0}. \quad (15)$$

Pomicanje domenskog zida za x_0 prema tome uzrokuje rotaciju spinova za kut φ koji može biti puno veći od onog u samim domenama [15].

2.2.3 Modeli gibanja domenskih zidova

U ovom dijelu su izneseni modeli razvijeni za računanje NMR signala koji dolazi od gibanja feromagnetskih domenskih zidova [13][16]. Signal koji se mjeri u NMR eksperimentu metodom spinske jeke je na rezonantnoj frekvenciji dan sa [11][12][13]

$$\mathcal{E}_0 = M_{z,0} \varepsilon_0 \sin^3(\varepsilon_0 \gamma B_1 t_p \cos \eta) \cos \eta \quad (16)$$

pri čemu je s t_p označeno trajanje $\pi/2$ pulsa. U izrazu se vide oba utjecaja RF pojačanja, kao pojačanje B_1 polja te kao pojačanje ukupnog mjerenog signala. U ovoj početnoj formi je uzeta pretpostavka da je faktor pojačanja konstantan u cijelom domenskom zidu $\varepsilon = \varepsilon_0 = konst$ [13].

Prvi korak ka modeliranju realnog signala je usrednjavanje po različitim međusobnim orijentacijama pobudnog polja B_1 i elektronskih spinova. Uzima se pretpostavka izotropne raspodjele smjerova magnetizacije po domenama što znači integral signala jeke po punom prostornom kutu za η

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 &= M_{z,0} \varepsilon_0 \int d\Omega \sin^3(\varepsilon_0 \gamma B_1 t_p \cos \eta) \cos \eta \\ &= \frac{M_{z,0} \varepsilon_0}{2} \int_0^\pi \sin^3(\varepsilon_0 \gamma B_1 t_p \cos \eta) \cos \eta \sin \eta d\eta \end{aligned} \quad (17)$$

gdje je u drugom redu provedena integracija po polarnom kutu te normiranje [13].

Idući korak je pridjeljivanje prostorne ovisnosti faktoru pojačanja. Pokazano je da za 90° domenski zid vrijedi $dx = L d\psi / (\sin \varphi \cos \varphi)$ gdje su oznake kao u prethodnom

poglavlju. Pojaćanje ovisi o promjeni kuta kroz domenu, $\varepsilon(\varphi) \sim \sin \varphi \cos \varphi/L$, pa se dobiva

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_0 \operatorname{sech}(x) \quad (18)$$

gdje se x mjeri u jedinicama L od sredine domenskog zida te L sada predstavlja karakteristićnu debljinu zida [17][18]. Sada je jasno i da ε_0 predstavlja maksimalnu vrijednost pojaćanja. Taj izraz vrijedi za male pomake zida. Uz ovo proširenje ukupni signal treba prointegrirati po debljini domenskog zida x

$$\mathcal{E}_2 = \frac{M_{z,0} \varepsilon_0}{2} \int_0^\infty \int_0^\pi \sin^3(\varepsilon_0 \gamma B_1 t_p \operatorname{sech} x \cos \eta) \operatorname{sech} x \cos \eta \sin \eta \, d\eta \, dx. \quad (19)$$

Na ovoj razini je postignut model zidova koji, pobuđeni RF pulsom, cijeli zatitraju istom amplitudom [13].

Posljednja korekcija modelu se mođe shvatiti kao dodavanje defekata u kristalnu strukturu feromagneta. Defekti lokalno na sebi nose dodatni doprinos magnetostatskog energiji koji je moguće eliminirati kada se na mjestu defekta nađe domenski zid. Mjesta gdje se defekti nalaze u domenskim zidovima postaju lokalni energetske minimumi te treba uložiti dodatnu energiju kako bi se domenski zid pomaknuo s tog mjesta pomaknuo. Ako pri gibanju domenski zidovi naiđu na defekte, oni na njima zapinju. Taj mehanizam je uzrok feromagnetske histereze, ali također oćito ne odgovara dosad postavljenom modelu. Jednostavni model koji se ovdje uvodi je model "bubnja" u kojem se domenske zidove gleda kao kružne membrane radijusa r , fiksirane na obodu dok u sredini postižu maksimalnu amplitudu titranja, h_m . Amplituda titranja cijele površine domenskog zida je dana s $1 - r^2$ gdje je radijus normiran na svoju maksimalnu vrijednost, $r \in [0, 1]$, pa se raspodjela velićina membrana ubacuje rućno u raćun. Relevantna velićina je vjerojatnost da se neka jezgra nalazi u podrućju membrane s maksimalnom amplitudom titranja, $p(h_m)$. Mođe se pokazati da je raspodjela maksimalnih amplituda titranja membrana jednaka raspodjeli njihovih površina, $p(A)$, dok je broj jezgara u membrani proporcionalan površini, A . To daje $p(h_m) \sim Ap(A)$. Biranjem $p(h_m) = konst.$, tj. $p(A) \sim 1/A$ se bira situacija kada su manje membrane vjerojatnije što ima fizikalnog smisla u uzorcima s puno defekata jer oni smanjuju domene, a time i velićine domenskih zidova. Ove korekcije mijenjaju

dodaju nove ovisnosti u faktor pojačanja, $\varepsilon(x, r) = \varepsilon_0(\operatorname{sech}x)(1 - r^2)h_m$ te je po njima potrebno prointegrirati ukupni signal. U ?? je pokazano kako se tako dobiveni izraz može bitno pojednostavniti uvođenjem zajedničke varijable $z = (1 - r^2)h_m \cos \eta$ s raspodjelom vjerojatnosti $p(z) = \frac{1}{2} \ln^2 \frac{1}{z}$. To daje konačni izraz za izgled signala spinske jeke [13]

$$\mathcal{E}_3 = \frac{M_{z,0} \varepsilon_0}{2} \int_0^\infty \int_0^1 \sin^3(\varepsilon_0 \gamma B_1 t_p z \operatorname{sech}x) z \operatorname{sech}x p(z) dz dx. \quad (20)$$

Integraciju izraza 16, 17, 19 i 20 je moguće numerički izvrijedniti za dane vrijednosti ε_0 , γ , B_1 i t_p . Model "bubnja" za opis domenskih zidova daje dobre rezultate za tradicionalne feromagnetske materijale kao što su željezo, kobalt i nikal, ali i dalje predstavlja veliko pojednostavljenje realne situacije u feromagnetskom grafitu koji obiluje defektima te zbog grafenskih ravnina ima vrlo anizotropnu strukturu.

2.2.4 Relaksacijska vremena

Za procjenu ponašanja relaksacijskih vremena u feromagnetskim uzorcima potrebno je razmotriti konkretne mehanizme relaksacije. Pretpostavka je da se longitudinalna relaksacija uglavnom odvija putem interakcije nuklearnih spinova s realnim magnonima. To uzorkuje oscilacije domenskih zidova magnonskim frekvencijama za koje se može pokazati da su u području nuklearnih rezonancija. To znači da je utjecaj magnona na domenske zidove analogan utjecaju RF polja. U tradicionalnim feromagnetima se zaista vidi ista ovisnost o širini zida, $\operatorname{sech}(x)$, ali ne i ovisnost o veličini membrana jer je relevantna valna duljina magnona puno manja od tipične veličine zidova. Uzimajući hiperfinu interakciju vezanja tipa $\mathcal{H}_{n'} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$, gdje A nosi faktor $\operatorname{sech}(x)$, se iz Fermijevog zlatnog pravila može pokazati [19]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \mathcal{H}_{n'} \rangle^2 \rho(\epsilon_k = \hbar\omega_0) = \frac{\operatorname{sech}^2 x}{T_{01}} \quad (21)$$

gdje je $\langle \mathcal{H}_{n'} \rangle$ matrični element prijelaza, ρ gustoća stanja magnonskog sustava na energiji ϵ_k , a T_{01} najkraće relaksacijsko vrijeme, u središtu zida.

U transverzalnoj se interakciji javlja isti mehanizam koji daje

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\operatorname{sech}^2 x}{T_{02}} \quad (22)$$

uz sumnju na postojanje interakcije Suhl-Nakamura tipa s virtualnim magnonima [19].

3 Eksperimentalni postav i metode

NMR eksperiment je intrinzično vrlo osjetljiv pa je i eksperimentalni postav složen i zahtjeva preciznu kontrolu uvjeta. Za NMR su dva najvažnija dijela eksperimentalnog postava magnet s vrlo homogenim poljem i precizan spektrometar. U eksperimentu se uzorak stavlja u zavojnicu koja se pričvršćuje na sondu, tj. nosač kojim se zatim uzorak spušta u kriostat, u središte magneta. Zavojnica s uzorkom je dio RLC rezonantnog kruga koji se preko sonde spaja na vanjsku elektroniku i spektrometar koji obavlja mjerenje. Ono se u suštini sastoji od toga da se generira RF puls koji se zatim pojača i pošalje na RLC krug s uzorkom što pobuđuje magnetizaciju uzorka kako je ranije navedeno. Prilikom relaksacije isti taj rezonantni krug služi i za detekciju signala te isti vraća u spektrometar na analizu. U nastavku su pojedini dijelovi i koraci postupka mjerenja objašnjeni malo detaljnije.

3.1 Kriostat i magnet

Korišteni Oxford Instruments sustav ima magnet izrađen od supravodljive zavojnice s varijabilnim magnetskim poljem 0-12 T. Polje u magnetu se mijenja kontrolom struje koja teče kroz supravodljivu zavojnicu. Prednosti supravodljivih magneta leže u tome što se njima mogu postići razmjerno velika polja uz malu potrošnju struje, obzirom da jednom postavljena jačina struje u supravodljivoj zavojnici nadalje teče bez otpora. Nedostatak je potreba za kriostatom s obzirom da su potrebne vrlo niske temperature kako bi se magnet održao supravodljivim. Kriostat tako ima dvojaku ulogu: hladi supravodljivu zavojnicu, ali i omogućuje postizanje niskih temperatura za sama mjerenja. Zbog efikasnijeg hlađenja sastoji se od nekoliko slojeva koji temperaturu spuštaju u dva stupnja, prvo tekućim dušikom (77 K), a zatim tekućim helijem (4.2 K). Za kontrolu temperature na uzorku koristi se sustav s VTI (eng. *Variable Temperature Insert*) umetkom. On je spojen sa spremnikom tekućeg helija te je pažljivom kontrolom protoka tekućeg i ispumpavanjem plinovitog helija moguće postići temperature oko 1.5 K.

3.2 Mjerni uređaj

3.2.1 Spektrometar i elektronički sustav

Mjerenje se provodi pomoću elektroničkog sustava koji spaja dvije glavne komponente: NMR spektrometar i rezonantni krug s uzorkom. Korišten je Tecmag Apollo spektrometar, koji ima raspon frekvencija pobudnih pulseva 5 - 500 MHz, s pripadajućom računalnom podrškom (NTNMR programski paket). On je vitalni dio NMR mjerenja jer je zadužen kako za generiranje pobudnih RF pulseva, tako i za preciznu spektralnu analizu mjerenog signala magnetizacije. Pobudni puls koji spektrometar generira je idealno pravilnog kvadratnog oblika (envelopa brzih oscilacija na rezonantnoj frekvenciji) amplitude 1V. Puls po izlasku iz spektrometra prolazi kroz RF pojačalo kako bi se dobila amplituda potrebna za pobudu magnetizacije uzorka. Kontrola pojačanja je ostvarena računalno, izravno iz NTNMR programa, te dozvoljava atenuaciju izlazne snage pulsa.

Puls se zatim šalje u prijelazni sprežnik (eng. *transcoupler*) koji ulazni signal šalje u usmjerni sprežnik (eng. *directional coupler*), a povratni, mjereni signal šalje u predpojačalo te na analizu u spektrometar. Ovaj sustav je vrlo važan jer, unatoč tome što se isti rezonantni krug koristi i za pobudu i za detekciju, omogućava razdvajanje signala koji ulazi od signala koji izlazi iz rezonantnog kruga. Razdvajanje tih signala je vrlo bitno zbog toga što je mjereni signal vrlo malen u odnosu na pobudni puls. Kada bi došlo do njihovog miješanja veliki naponi pobudnog pulsa bi oštetili osjetljivu elektroniku predpojačala i spektrometra. *Directional coupler* uzima dio ulaznog i dio izlaznog signala te ih preusmjerava na osciloskop za prikaz pulseva. Na ulaznom kanalu se vidi kvadratni RF puls uz samo male neizbježne deformacije na početku i kraju pulsa. Izlazni signal se sastoji od reflektiranog dijela RF pulsa te signala iz rezonantnog kruga koji će biti opisan u idućem dijelu. *Directional coupler* se izravno spaja na sondu i rezonantni krug.

3.2.2 Sonda i rezonantni krug

Sonda služi kao nosač uzorka kojim se on umeće u VTI jedinicu u kriostatu. Na njoj se nalazi rezonantni krug te sustav za temperaturnu kontrolu. Temperatura na mjestu uzorka

je mjerena CERNOX poluvodičkim senzorom te je on uparen s grijačem preko Lakeshore jedinice za temperaturnu kontrolu. U eksperimentima u ovom radu je temperatura držana na minimalnoj dostupnoj (1.5 ± 0.1 K) pa nije postojala potreba za korištenjem grijača osim prilikom vađenja sonde iz kriostata kada se ona prvo mora zagrijati na sobnu temperaturu. Rezonantni krug se sastoji od zavojnice induktiviteta L , dva kondenzatora promjenjivog kapaciteta i ohmskog otpora R koji se nužno javlja kao otpor vodiča, ali se, u slučaju da je on premali, moguće i dodati otpornik. Navedene veličine rezonantnog kruga definiraju dva bitna parametra u eksperimentu: rezonantnu frekvenciju kruga ω_0 i faktor dobrote (Q -faktor) kruga. Rezonantna frekvencija kruga mora biti ugođena na Larmorovu frekvenciju jezgara koje želimo promatrati u uzorku pošto će upravo te oscilacije stvarati pobudno polje B_1 koje rotira magnetizaciju. Ona je idealno određena induktivitetom zavojnice i kapacitetom jednog od kondenzatora s

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (23)$$

što znači da ju je, do neke mjere, moguće mijenjati promjenom kapaciteta kondenzatora (eng. *tuning*), u ovoj izvedbi sonde između 5 - 23 pF. Ipak, svojstva zavojnice su ta koja određuju frekventno područje u kojem će se ω_0 moći ugađati te se ona ručno izrađuje za svaki pojedini uzorak. Zavojnica mora biti dovoljno dugačka da cijeli uzorak stane unutar nje te što uža oko samog uzorka kako bi se postigla što veća homogenost polja B_1 koje ona generira i filling faktor koji određuje osjetljivost zavojnice na mjerene signale. To ostavlja broj namotaja kao parametar kojim se može kontrolirati induktivitet. Kako su Larmorove frekvencije jezgara u feromagnetskom grafitu relativno visoke, bio je potreban što manji broj namotaja te se zavojnica sastojala od samo jednog namotaja bakrene pločice oko uzorka. Ovaj dio sonde mora biti pažljivo napravljen kako ne bi došlo do iskrenja uslijed visokih napona u RF pulsu. Prilikom iskrenja kruga nije moguće mjeriti, ali se ono srećom vrlo lako prepoznaje na osciloskopu u izlaznom kanalu kao kratka i velika pojačanja i deformacije signala.

Faktor dobrote rezonantnog kruga je dan s omjerom maksimalne energije spremljene u krugu i prosječne disipirane energije po periodu oscilacija u rezonanciji. On je standardna

mjera toga koliko je nešto dobar rezonator: mali Q znači krug sa širokom rezonancijom i velikim gubitcima dok veliki Q znači usku rezonanciju s vrlo slabim gušenjem oscilacija. Za serijske električne rezonantne krugove je dan s

$$Q = \frac{1}{\omega_0 RC} = \frac{\omega_0 L}{R} \quad (24)$$

tj. određen je i ohmskim otporom kruga. U NMR eksperimentima nije poželjno imati preveliki Q -faktor iz dva razloga. Prvi je to što veliki Q znači vrlo usku rezonantnu krivulju kruga. Kao što je navedeno ranije, u krutinama dolazi do relativno velikog širenja NMR signala zbog toga što postoji raspodjela Larmorovih frekvencija po jezgrama. Sa širom rezonancijom kruga je moguće pobuditi više jezgara različitih Larmorovih frekvencija unutar jedne linije te time smanjiti broj koliko puta je potrebno ručno mijenjati rezonanciju kruga kako bi se pokrio željeni frekventni raspon. Drugi razlog je činjenica da veliki Q znači vrlo sporo gušenje RF oscilacija u krugu. Te oscilacije su neizbježne, ali su znatno veće od mjerenog signala pa za vrijeme dok se one guše, tj. krug istitrava, nije moguće mjeriti. Ta je pojava poznata i kao "zvonjava", ona u suštini određuje mrtvo vrijeme eksperimenta te je posebno problematična kod mjerenja na jezgrama s vrlo kratkom T_2 relaksacijom. Zvonjava je jasno vidljiva na osciloskopu u izlaznom kanalu kao signal eksponencijalno gušenog titranja.

Sva elektronika standardno radi na impedanciji od 50Ω te je potrebno tome prilagoditi impedanciju rezonantnog kruga kako bi što više snage RF pulsa prošlo u sami krug. Tome služi drugi kondenzator (eng. *matching*) u krugu. Utjecaji dvaju kondenzatora nisu posve nezavisni pa je potrebno istovremeno ugađati oba kondenzatora kako bi se optimizirala i frekvencija i impedancija rezonantnog kruga. Impedancija kruga utječe na Q -faktor te se ugađa postizanjem najvećeg dostupnog Q za danu frekvenciju. Ukoliko impedancija kruga nije dobro prilagođena to se vidi na osciloskopu u izlaznom kanalu kao nezanemariva konstantna amplituda reflektiranog signala tokom trajanja pulsa. Ugađanje rezonantnog kruga je vrlo bitan dio mjerenog postupka te se on može izvesti na dva načina, ovisno o konstrukciji sonde: tako da se kondenzatori nalaze na vrhu sonde, izvan kriostata (eng. *top-tuning*), a samo zavojnica s uzorkom u kriostatu i magnetskom polju; ili tako da se

cijeli rezonantni krug nalazi na dnu sonde, uz sami uzorak (eng. *bottom-tuning*). U prvom slučaju može doći do problema zbog duljine žica koje spajaju zavojnicu s ostatkom kruga: one dodaju ohmski otpor krugu što smanjuje Q -faktor kruga te u slučaju, kao u ovom radu, kada je uzorak sa zavojnicom na niskoj temperaturi, a vrh sonde na sobnoj, može doći do stvaranja termoelektričnih napona koji mogu poremetiti mjerenje. Na sondi koja je korištena u radu je primjenjen drugi, *bottom-tuning*, princip.

3.3 Postupak mjerenja

U dosadašnjem radu u grupi je otkriveno da se u uzorku feromagnetskog grafita javljaju dvije linije u NMR spektru ^{13}C jezri. Linije su vrlo široke te se nalaze na otprilike 260 MHz i 350 MHz, samo malo iznad vrijednosti predviđenih provedenim DFT (eng. *Density Functional Theory*) računima elektronske gustoće. To znači da u tom uzorku grafita postoje dvije bitno različite vrste ugljikovih atoma. Postavlja se pitanje porijekla tih linija: je li jedna linija od atoma iz domena, a druga iz domenskih zidova; jesu li obje linije iz domenskih zidova, ali različite vrste (Bloch i Néel), ili možda samo iz različitih dijelova domenskih zidova; može li se iz mjerenja saznati nešto o izgledu i dinamici domenskih zidova? Oblik linija koji je izmjereno u ovisnosti o vanjskom polju također nameće pitanja o svojstvima linija. Intenzitet gornje linije, na 350 MHz, prvo raste s padom polja, ali zatim nestane kako vanjsko polje iščezava. Donja linija, s druge strane, pokazuje očekivano ponašanje, porast i zatim zasićenje s padom vanjskog polja. Ideja ovog rada je iskoristiti predviđanja ranije navedene teorije razvijene za NMR feromagnetskih uzoraka za određivanje porijekla linija te u tu svrhu mjeriti T_1 relaksacijsko vrijeme i ovisnosti amplitude signala o snazi pobudnog RF pulsa, dok bi mjerenja T_2 relaksacijskog vremena objasnila kvalitativnu razliku ponašanja linija u vanjskom magnetskom polju. Sva mjerenja su napravljena u ovisnosti o magnetskom polju u koracima od 0.1 T i rasponu 0 - 0.5 T. Kako bi se optimizirao proces mjerenja ovisnosti signala o snazi pulsa bilo je potrebno znati T_2 relaksacijska vremena i obratno. To je odužilo proces mjerenja jer su spomenute veličine mjerene naizmjenično u nekoliko iteracija do postizanja zadovoljavajućih rezultata.

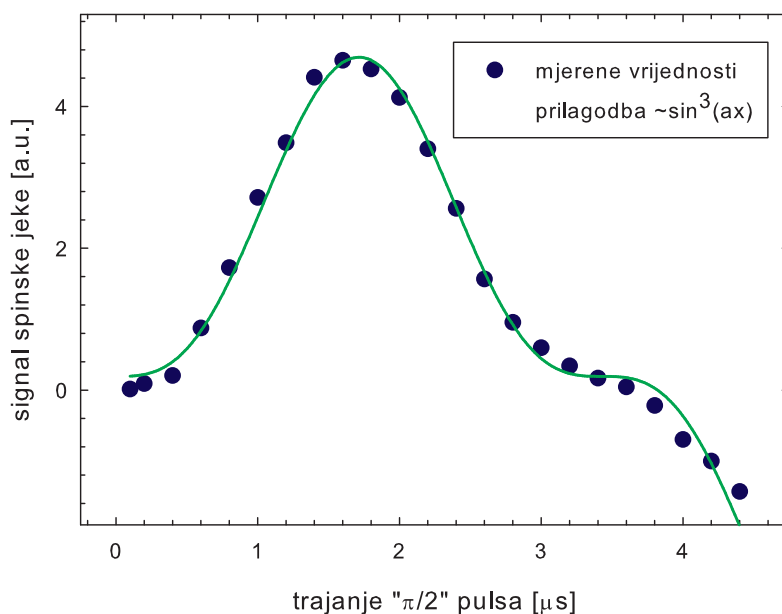
3.3.1 T_2 relaksacija

T_2 relaksacijska vremena su mjerena kako bi se objasnila razlika u ponašanju spektralnih linija na malim magnetskim poljima, konkretno nestanak gornje linije. Kako T_2 relaksacijsko vrijeme mjeri koliko treba proći vremena od pobudnog pulsa do potpune dekoherencije spinova, to znači da se ono može mjeriti običnom sekvencom spinske jeke. Naime, signal spinske jeke će se smanjivati zbog dekoherencije kako se povećava vrijeme čekanja, τ , između $\pi/2$ i π pulsa sekvence. Mjerenjem amplitude spinske jeke u ovisnosti o τ se tada dobiva graf transverzalne relaksacije spinova [8]. Ovisnost spektra uzorka o vanjskom magnetskom polju (1, 4(umetak)) je u prijašnjem radu bila mjerena istom sekvencom spinske jeke pa je moguće da signal nestane jednostavno zbog toga što T_2 relaksacijsko vrijeme postane manje od razmaka τ između pulseva sekvence. Kako su mjereni relativno mali signali, trebalo je optimizirati mjerenje pa su sva mjerenja T_2 vremena rađena na onoj atenuaciji, tj. snazi RF polja, koja je davala maksimalan signal.

3.3.2 Variranje RF polja

Ovisnost signala o snazi pobudnog RF polja daje vrlo bitne informacije o porijeklu linija. Prilagodбом različitih teorijskih modela ponašanja signala iz domenskih zidova može se odrediti pripada li linija jezgrama iz domenskih zidova ili ne, te odrediti osnovne karakteristike njihove dinamike.

Mjerenja su izvedena standardnom sekvencom spinske jeke za po pet vrijednosti vanjskog magnetskog polja za obje linije; izuzeta su ona za liniju na 260 MHz i 0.5 T, tj. za liniju na 350 MHz i 0 T, gdje je signal bio premali. Mijenjanje snage RF polja je ostvareno promjenom atenuacije pulsa putem NTNMR programa. Atenuacija je mijenjana između 0 i 30, 40 odnosno 50 dB, po potrebi ovisno o položaju dobivenog maksimuma. Pri mjerenjima linije na 350 MHz je dolazilo do iskrenja za atenuacije manje od 4 dB što je ograničilo raspon mjerenih vrijednosti. Kako bi se pravilno podesila sekvenca mjerenja bilo je potrebno znati vrijednosti T_2 relaksacijskog vremena na svakoj vrijednosti vanjskog magnetskog polja. U slučaju gornje linije se time trebalo osigurati da se signal nije izgubio



Slika 2: Baždarni graf na jezgri ^{19}F na 260 MHz prikazuje ovisnost amplitude spinske jeke o trajanju pobudnog pulsa. Punom crvenom linijom je prikazana prilagodba funkcije $a \sin^3(bt)$.

samo zbog prekratke transverzalne relaksacije. Zbog velike širine linije se djelomično preklapaju pa je u slučaju donje linije, koja je puno manjeg intenziteta, bilo nužno postaviti razmak između pulseva sekvence spinske jeke dovoljno velik da se osigura da je signal gornje linije u potpunosti nestala. Tek tada se dobiveno mjerenje moglo pripisati samo donjoj spektralnoj liniji.

Ovo mjerenje odgovara variranju B_1 uz konstantni t_p u teorijskim izrazima 16, 17, 19 i 20 te se prilagodbom čijom se prilagodbom na mjerene podatke tada može odrediti nepoznati parametar ε_0 . Duljina pulsa je u eksperimentima bila postavljena na $t_p = 0.44 \mu\text{s}$. Kako bi se vrijednosti atenuacije snage pulsa preračunale u vrijednosti pobudnog polja B_1 , bilo je potrebno baždariti njihov odnos na poznatoj jezgri, dobro definirane Larmorove frekvencije. U tu svrhu je iskorištena jezgra ^{19}F koja se nalazi u PTFE dijelovima cjevčice s uzorkom jer se svi atomi fluora tamo nalaze na ekvivalentnim, dobro definiranim mjestima. Za

baždarenje je varirana duljina trajanja pulsa u rasponu 0 - 5 μs te je prilagodbom funkcije $a \sin^3(bt)$ određen položaj prvog maksimuma, tj. pravog $\pi/2$ pulsa. Tada je iz uvjeta za $\pi/2$ puls u jednadžbi 11 dobivena vrijednost B_1 polja na jednoj, danoj atenuaciji na kojoj je mjerena baždarna krivulja prikazana na Slici 2. Polje je dalje jednostavno dobiveno odračunavanjem smanjenja za pojedinu atenuaciju. Zbog iznimno dugačke longitudinalne relaksacije jezgara fluora na niskim temperaturama, baždareni graf je mjeran na 300 K. Razlika u odnosu na 1.5 K se jednostavno kompenzirala množenjem s omjerom Q -faktora zavojnice na te dvije temperature. Konačno je dobivena baždarna jednadžba

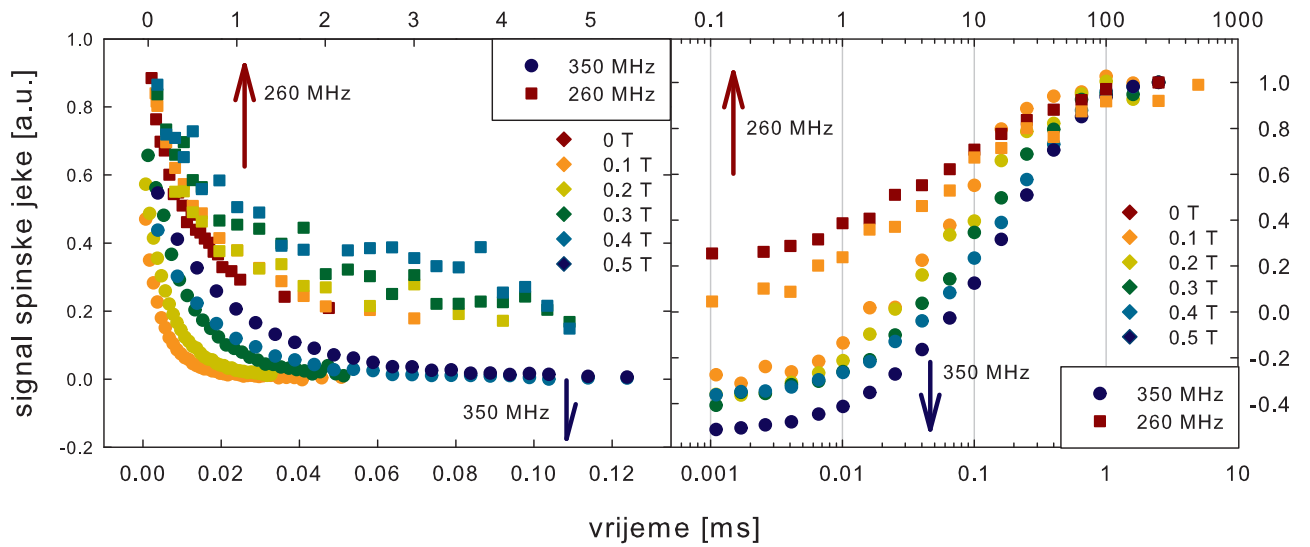
$$B_1(at., 1.5 \text{ K}) = 19.466 \exp\left[-\frac{at.}{20}\right] \text{ mT} \quad (25)$$

gdje $at.$ označava atenuaciju u decibelima.

3.3.3 T_1 relaksacija

Za longitudinalnu relaksaciju magnetizacije u feromagnetima postoje razvijeni teorijski modeli pa ona može biti iskorištena kao dopuna i dodatna potvrda zaključaka dobivenih mjerenjem ovisnosti o snazi pulsa.

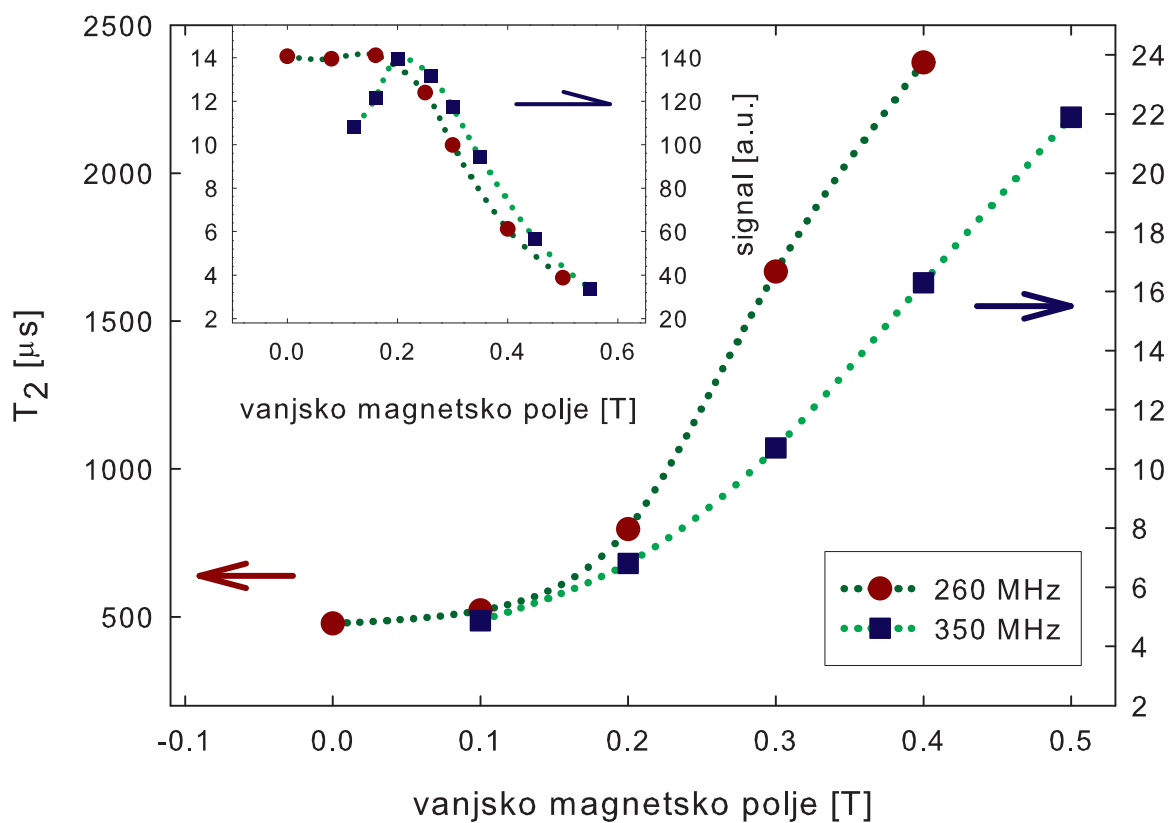
T_1 vrijeme se mjeri malo složenijom pulsnom sekvencom. Za detekciju samog signala se i dalje koristi standardna spinska jeka, ali se prije toga stavlja π puls praćen vremenskim intervalom Δ . Time se postiže okretanje spinova za π , tj. inverzija magnetizacije koja polako, kroz vrijeme Δ relaksira natrag prema početnom položaju. Ovisno o duljini intervala Δ , relaksacija se zaustavlja u nekoj vrijednosti koja se detektira spinskom jekom. Mjerenjem amplitude dobivenog signala spinske jeke u ovisnosti o Δ dobiva se ovisnost tipa $1 - \exp(-t/T_1)$. Ova metoda određivanja T_1 je poznata kao oporavak inverzije (eng. *inversion recovery*) [8]. U slučaju da karakteristično vrijeme T_1 nije jedinstveno za promatrane jezgre, nego je dano s nekom raspodjelom, funkcionalna ovisnost počinje odstupati od navedene, jednostavne eksponencijalne relaksacije.



Slika 3: Relaksacija transversalne (lijevo) i longitudinalne (desno) komponente magnetizacije za dvije NMR linije feromagnetskog grafita u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju. Oblik simbola na grafu je pridružen pojedinoj liniji, a boja iznosu vanjskog magnetskog polja. Vremenske osi su dane zasebno za pojedinu liniju, gore 260 MHz, dolje 350 MHz. Za T_2 relaksacije su vremenske osi linearne te se razlikuju za približno faktor ~ 50 , dok su za T_1 relaksacije logaritamske, a razlikuju se točno za dva reda veličine. Intenziteti signala su normirani na maksimalnu vrijednost.

4 Rezultati i rasprava

Predstavljene su eksperimentalni rezultati te samo usporedbe s navedenim teorijskim modelima. Prikazani rezultati su podijeljeni na one koji se tiču relaksacijskih vremena T_1 i T_2 , mjerenih u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju, te one koji pokazuju ponašanje signala spinske jake u ovisnosti o amplitudi pobudnog polja B_1 . Sva mjerenja su provedena na obje spektralne linije, na 260 MHz i na 350 MHz, te na 6 jačina vanjskog magnetskog polja koliko su eksperimentalni uvjeti to dozvoljavali.



Slika 4: Ovisnost T_2 relaksacijskog vremena o primjenjenom vanjskom magnetskom polju. Umetak je intenzitet spektralnih linija u ovisnosti o vanjskom polju sa Slike 1 korigiran za T_2 relaksaciju. Ordinata linije na 260 MHz je lijevo, a linije na 350 MHz desno na oba grafa te oba dijele istu legendu. Linije su vodilje za oko.

4.1 Relaksacijska vremena

Na Slici 3 su prikazane relaksacije transverzalne i longitudinalne komponente magnetizacije za obje linije pri različitim magnetskim poljima. Kako bi se eliminirao doprinos velikog signala gornje linije (350 MHz) pri mjerenju donje (260 MHz), postavljen je razmak između pulseva sekvence za spinsku jeku $\tau = 100 \mu s$. Ta je vrijednost odabrana kako bi bila značajno duža od vremena transverzalne relaksacije gornje linije $T_2(350 \text{ MHz})$ čime se osiguralo promatranje samo doprinosa donje linije. Za obje linije se vidi trend povećanja relaksacijskih vremena T_1 i T_2 s vanjskim magnetskim poljem te se za oba relaksacijska vremena vidi drastična razlika između dviju linija, čak dva reda veličine. Ovako drastična razlika u relaksacijskim vremenima između linija je vrlo znakovita i ukazuje na različite mehanizme relaksacije, tj. dostupne tipove pobuđenja za jezgre koje doprinose različitim linijama.

4.1.1 T_1 relaksacija

Uz već navedena svojstva izmjerene T_1 relaksacije važno je primjetiti i kako su krivulje puno duže nego što se očekuje u jednostavnom slučaju monoeksponencijalne relaksacije. To ukazuje na to da postoji, u slučaju obje linije, raspodjela T_1 vremena po jezgrama što se kvalitativno slaže s predloženim teorijskim modelom koji smješta jezgre u domenske zidove. U izradi su prilagodbe teorijskog modela na mjerene podatke kako bi se provjerilo odgovara li ta raspodjela predviđenoj $\sim \text{sech}^2(x)$. Kvantitativna prilagodba će omogućiti i određivanje maksimalnog relaksacijskog vremena T_{01} te njegovu ovisnost o vanjskom magnetskom polju B_0 .

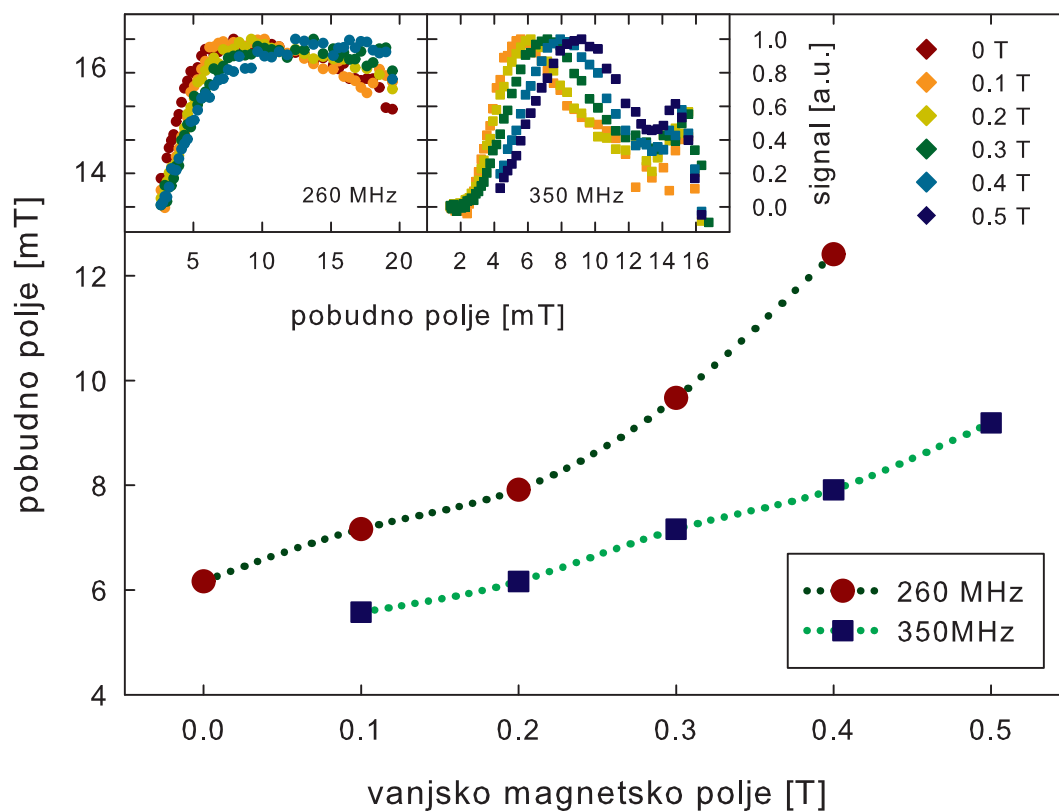
4.1.2 T_2 relaksacija

Mjerenja T_2 relaksacijskog vremena također doprinose razumijevanju vrsta pobuđenja koja su dostupna pojedinim jezgrama. To što ponašanje T_2 vremena kvalitativno prati ponašanje T_1 vremena ukazuje na to da su uzrokovani istim procesima. Ipak, postoji jedna bitna razlika. Transverzalne relaksacije su u svim slučajevima bile dobro opisane jednostavnim

monoeksponencijalnim trnjenjem. Znači li to da kod njih nema modulacije $\sim \text{sech}^2(x)$ ili je samo iz nekog razloga potisnuta, ostaje za provjeriti. U svakom slučaju, T_2 vremena su određena iz relaksacijskih krivulja sa Slike 3 prilagodben eksponencijalnog pada. Time je dobivena ovisnost T_2 o vanjskom magnetskom polju za pojedinu liniju. Ponašanje je slično za obje linije, T_2 pada sa smanjenjem B_0 , ali je relaksacija na 350 MHz više od dva reda veličine brža. Kako se signal ne bi izgubio, prilikom mjerenja se smanjuje razmak τ između pulseva. To signal spinske jeke dovodi do granice mrtvog vremena instrumenta te kak jeka polako prelazi preko granice, mjereni intenzitet signala naglo pada. Na umetku Slike 4 se vidi početak tog pada te su te točke nepouzdanae što zbog malog signala što zbog nepoznavanja količine signala koja je izgubljena u mrtvom vremenu. Na višim poljima se vidi kvalitativno slično ponašanje dviju linija, uz to da je intenzitet gornje linije 10 puta veći. Pažljivim mjerenjima je T_2 izmjeren do $4 \mu\text{s}$ na polju od 0.1 T.

4.2 Ovisnost o RF polju

Lako se vidi da integral iz 20 ovisi samo o jednom parametru: $\theta_0 = \varepsilon_0 \gamma B_1 t_p$, koji predstavlja maksimalni kut zakretanja nuklearnog spina danim pobudnim pulsom. Mijenjanje B_1 uz konstantan t_p je jedan od načina za kontrolirano mjerenje ovisnosti signala spinske jeke o kutu zakretanja. Ovisnosti intenziteta spinske jeke o B_1 su za obje linije dane umetcima na Slici 5. Razlika između krivulja dobivenih za linije na 250 MHz i na 350 MHz je očita. Dok se linija na 260 MHz zasiti i tada polako pada, linija na 350 MHz ima puno oštriji maksimum popraćen lokalnim minimumom i ponovnim blagim rastom na većim poljima B_1 . Postojeći radovi [13] kao i rezultati teorijskih modela pokazuju da se krivulje dobivene na 260 MHz ponašaju prema sukladno jednadžbi 20, dok se krivulje na 350 MHz ponašaju sukladno jednadžbi 19. Krivulje se nikako ne preklapaju s rezultatima jednadžbe 17 jer signal nikada ne mijenja predznak. Kako je razlika između 17 i 19 u suštini dodavanje domenskih zidova putem modulacije faktora pojačanja sa $\sim \text{sech}(x)$, to znači da se može sa sigurnošću tvrditi da obje linije dolaze od jezgara unutar zidova. Predlaže se model feromagnetskog grafita u kojem se domene ne mogu gledati samo naivnom slikom kružnih



Slika 5: Ovisnosti intenziteta spinske jeke o pobudnom i vanjskom magnetskom polju. Umetci su mjerene krivulje ovisnosti intenziteta spinske jeke o snazi pobudnog magnetskog polja za različite vrijednosti vanjskog polja. Boja krivulje u umetcijma ponovno određuje vanjsko magnetsko polje. Glavni graf prikazuje ovisnost položaja maksimuma za krivulje iz umetaka o vanjskom magnetskom polju. Linije su vodilje za oko.

membrana, nego su područja domena fiksirana defektima zbog njihove velike koncentracije nasumično raspoređena. Obje linije spektra tada dolaze iz domena, ali iz kvalitativno različitih okruženja. Donju (260 MHz) se liniju pripisuje jezgrama u nepričvršćenim dijelovima zidova. One su dakle daleko od defekata i mogu slobodno titrati oponašajući tako model bubnja. Gornju (350 MHz) se liniju pripisuje jezgrama koje su u dijelovima domenskih zidova blizu defekata. Tu zidovi miruju pa signalu model bubnja ne doprinosi. Konačno, dodatna indikacija koja potvrđuje ovaj model je ta da je u računima hiperfinog polja u prethodnom radu pokazano da su polja, pa time i frekvencije, veće upravo u blizini defekata u strukturi grafita.

Detaljna analiza s prilagodbama teorijskih modela na mjerene podatke će dati točne vrijednosti feromagnetskog pojačanja ε_0 . Također će se razjasniti njegova ovisnost, kao i ovisnost položaja maksimuma krivulja iz 5, o vanjskom magnetskom polju.

5 Zaključak

Neobičan NMR spektar i njegovo ponašanje pri mijenjanju vanjskog magnetskog polja u uzorku feromagnetskog grafita motivirali su na detaljnije eksperimentalno proučavanje uzorka i razvoj teorije dinamike domenskih zidova. U radu su opisane osnove teorijskih modela koji dobro opisuju rezultate mjerenja klasičnih feromagneta NMR-om te su kvalitativno primjenjene na mjerenja na uzorku feromagnetskog grafita. Tehnikom spinske jeke su snimljene karakteristike vremenske relaksacije longitudinalne i transverzalne komponente nuklearne magnetizacije te ovisnost intenziteta signala o kutu zakretanja magnetizacije variranjem snage pobudnog RF polja B_1 uz fiksno trajanje pulsa. Sva mjerenja su provedena na obje spektralne linije prepoznate u prijašnjem radu na uzorku te na vrijednostima vanjskog magnetskog polja između 0-0.5 T, prema tehničkim mogućnostima. Temeljem dobivenih rezultata i njihove usporedbe s podacima dobivenim iz teorijskih predviđanja postavljen je model strukture i dinamike domenskih zidova u feromagnetskom grafitu. U izradi i daljnjem planu je detaljna prilagodba teorijskih predviđanja na mjerene podatke čime se očekuju dobiti vrijednosti feromagnetskog pojačanja u obje spektralne linije, i to u ovisnosti o vanjskom magnetskom polju, te potvrditi predloženi model. Model zasada počiva na čvrstim idikacijama te u suštini stavlja strukturne defekte nasumično u domenskim zidovima grafita koji ih zatim lokalno fiksiraju. Tako se stvaraju dvije idejno različite pozicije ugljikovih atoma: oni blizu defekta koji osjećaju jače hiperfino polje i miruju u domenskom zidu te oni daleko od defekata koji osjećaju slabije hiperfino polje, ali i micanje domenskih zidova. Granica između tih pozicija očito nije oštro definirana pa tako i se tako i njima pridružene spektralne linije djelomično preklapaju.

Zahvale

Zahvaljujem prvenstveno kolegi Damjanu Pelcu koji me i upoznao s problematikom na pomoći, praktičnim savjetima i raspravama kako u provedbi samih eksperimenata tako i u interpretaciji rezultata i teorijskih modela. Zahvaljujem i kolegama Tončiju Cvitaniću i Mariji Došlić na korisnim raspravama vezanim uz provedbu mjerenja. Posebno zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Mihaelu Grbiću te prof. dr. sc. Miroslavu Požeku na utrošenom vremenu i trudu te što su me spremno prihvatili u svoj laboratorij.

Literatura

- [1] Freitas, Jair C. C., *et al.*, Hyperfine magnetic field in ferromagnetic graphite. arXiv, 1406.1119, (2014).
- [2] O. V. Yazyev, Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. Rep. Prog. Phys. 73, 056501 (2010).
- [3] P. Recher, B. Trauzettel, Quantum dots and spin qubits in graphene. Nanotechnology 21, 302001 (2010).
- [4] R. R. Nair, M. Sepioni, I.-L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. V. Krasheninnikov, T. Thomson, A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects. Nature Phys. 8, 199-202 (2012).
- [5] 5D. W. Boukhvalov, S. Moehlecke, R. R. da Silva, Y. Kopelevich, Effect of oxygen adsorption on magnetic properties of graphite. Phys. Rev. B 83, 233406 (2011).
- [6] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, J. M. Gomez-Rodriguez, Missing atom as a source of carbon magnetism. Phys. Rev. Lett. 104, 096804 (2010).
- [7] A. W. Mombr, H. Pardo, R. Faccio, O. F. de Lima, E. R. Leite, G. Zanelatto, A. J. C. Lanfredi, C. A. Cardoso, F. M. Arajo Moreira, Multilevel ferromagnetic behavior of room-temperature bulk magnetic graphite. Phys. Rev. B 71, 100404(R) (2005).
- [8] A. Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, (Oxford University Press, 1961).
- [9] H. Alloul, Introduction to the Physics of Electrons in Solids, (Springer, 2011.)
- [10] F. Casola, PhD Thesis, Ch.2 Methods, p.15-32
- [11] E. T. Jaynes, Phys. Rev. 98, 1099 (1955).
- [12] A. L. Bloom, *ibid* 98, 1105 (1955).

- [13] M. B. Stearns, Spin-Echo and Free-Induction-Decay Measurements in Pure Fe and Fe-Rich Ferromagnetic Alloys: Domain-Wall Dynamics. *Phys. Rev.* 162, 496 (1967).
- [14] N. Spaldin, *Magnetic Materials. Fundamentals and applications* (Cambridge University Press, 2010).
- [15] E. Koster, A Pulsed N.M.R. Study of the Ferromagnets Ni, Fe₂P and Fe₃P, PhD. thesis, (University of British Columbia, 1968).
- [16] E. A. Turov, M. P. Petrov, *Nuclear magnetic resonance in ferro and antiferromagnets* (Halsted Press, London, 1972).
- [17] E. Lifshitz, *J. Phys. USSR* 8, 337 (1944).
- [18] L. Néel, *Cahiers Phys.* 25, 1 (1944).
- [19] M. B. Stearns, Nuclear Magnetic Relaxation of Domain-Wall Nuclear Spins via Magnon Interactions in Fe. *Phys. Rev.* 187, 648 (1969)

Sažetak

Feromagnetski materijali bazirani na ugljikovim sktrukturama bez primjesa metalnih atoma mame zbog brojnih potencijalnih primjena, od biorazgradivih magneta s primjenama u medicini do spintroničkih elemenata na bazi grafena. Kao nastavak na prijašnje promatranje feromagnetskog grafena NMR-om u čvrstom stanju, izmjerene su karakteristike spektralnih linija uzorka uz primjenjeno vanjsko magnetsko polje 0 - 0.5 T. Mjerene su relaksacije longitudinalne i transverzalne komponente nuklearne magnetizacije te ovisnost signala o kutu zakretanja magnetizacije mijenjanjem snage pobudnog RF polja. Iz dobivenih rezultata je postavljen model koji opisuje strukturu i dinamiku domenskih zidova u feromagnetskom grafitu. Teorijska predviđanja su uspoređena s rezultatima uz odlično poklapanje, a detaljna kvantitativna prilagodba u tijeku.

Ključne riječi: feromagnetski grafit, NMR čvrstog stanja, NMR u feromagnetskim uzorcima, domenski zidovi, relaksacija nuklearne magnetizacije

Abstract

Ferromagnetic materials based on carbon structures with no metal admixtures are tempting for their potential applications, from biodegradable magnets with applications in medicine to spintronic elements based on graphene. Following previous work on ferromagnetic graphite using solid state NMR, we measured the characteristics of spectral lines of the sample in non-zero magnetic field (0 - 0.5 T). We measured the relaxation of longitudinal and transversal component of the nuclear magnetization and the dependence of signal on the magnetization rotation angle by varying the RF excitation field. From the results the obtained results we devised a model that describes the structure and dynamics of the domain walls in ferromagnetic graphite. The comparison of theoretical predictions with the results yielded excellent results, and detailed quantitative calculations are under way.

Keywords: ferromagnetic graphite, solid state NMR, NMR in ferromagnetic sample, domain walls, nuclear magnetization relaxation

Igor Marković

Rođen 14. svibnja 1991. godine u Osijeku. Završio 2010. godine V. Gimnaziju u Zagrebu za vrijeme koje je osvojio dvije brončane medalje na međunarodnim Olimpijadama iz kemije, 2009. i 2010. godine, te brončanu medalju na Međunarodnom turniru mladih fizičara 2010. godine. Sudjelovao kao voditelj radionica na Ljetnoj školi znanosti u Višnjanu i Požegi 2012. i 2013. godine. Koautor na članku D. Pelc, I. Marković, M. Požek: Cooperative Mercury Motion in the Ionic Conductor Cu_2HgI_4 , Phys.Rev.Lett. 109, 095902, te dobitnik Posebnog priznanja rektora za međunarodno priznati uspjeh u istraživačkom radu iz fizike. Radio kao demonstrator na kolegiju Fizika za studij kemije akademske godine 2011./2012. i 2012./2013. te na kolegiju Klasična elektrodinamika godine 2013./2014. Sudjelovao na IHRS Biosoft ljetnoj školi u Jülichu 2014. godine. Dobitnik Stipendije grada Zagreba. Trenutno je student pete godine istraživačkog studija fizike s prosjekom ocjena 4.978 i 307 prikupljenih ECTS bodova.