

Laboratorní příručka k experimentálním úlohám na magnetometru MPMS XL

Obsah:

| Zadání úloh | |
|---|---|
| Magnetizmus nanomateriálů | |
| Objemová magnetizace | |
| Magnetické uspořádání | |
| Anizotropie | |
| Jevy spojené s konečným rozměrem částic | |
| Magnetické domény a jednodoménová částice | |
| Superparamagnetizmus | 7 |
| Povrchové jevy | |
| Mezičásticové interakce | |
| Pomůcky | |
| Příprava vzorku pro měření | |
| · · | |



Zadání úloh

1. Změřte a vyhodnoť te hysterezní smyčky studovaných nanočásticových systémů při teplotách 5 K a 300 K.

Cílem úlohy je seznámit se s globálním magnetickým chováním systému nanočástic prostřednictvím hysterezních smyček, což je základní magnetická charakteristika, vyjadřující závislost magnetizace materiálu na externím magnetickém poli. Z naměřených křivek M = f(H) určete při 5 K a 300 K následující parametry:

- 1) maximální hodnotu magnetizace M_{max} a M_{min} studovaného systému v poli ± 70 000 Oe (± 7 T),
- 2) velikost koercitivního pole H_{C+} a H_{C-} ,
- 3) remanentní magnetizace M_{r+} a M_{r-} a

porovnejte tyto hodnoty s hodnotami objemových (bulkových) protějšků.

2. Změřte a vyhodnoť te ZFC a FC křivky (Zero-Field-Cooled; Field-Cooled) studovaných nanočásticových systémů v poli 100 Oe a 1000 Oe.

Cílem úlohy je změřit teplotní průběh magnetizace studovaných nanočásticových systémů při různých externích magnetických polích v teplotním rozsahu od 5 K do 300 K. ZFC křivka je teplotní průběh magnetizace materiálu při určité hodnotě externího pole po ochlazení v nulovém magnetickém poli a FC křivka je teplotní průběh magnetizace po chlazení při jisté hodnotě externího magnetického pole. V našem případě budou externí magnetická pole mít velikost 100 Oe (10 mT) a 1 000 Oe (100 mT). Dále z průběhu ZFC křivky odečtěte blokovací teplotu nanočásticového systému a proveďte další diskuzi těchto teplotních závislostí studovaných systémů, pokud je to možné.



Magnetizmus nanomateriálů

Tato kapitola se stručně věnuje nejdůležitějším pojmům z oblasti magnetizmu nanomateriálů, se kterými se student fyzikálních oborů jistě setkal v rámci přednášek *Fyzikální základy nanotechnologií 1* a 2.

Objemová magnetizace

Z magnetického hlediska je jakýkoliv materiál charakterizován magnetizací M, která je definována jako vektorový součet všech magnetických momentů atomů v jednotkovém objemu zkoumané látky. Změříme-li prostřednictvím magnetometru magnetickou odezvu vzorku při určité teplotě a velikosti vnějšího magnetického pole, potom získáme makroskopickou informaci představující magnetizaci zprůměrovanou přes všechny orientace magnetického momentu atomů studovaného vzorku.

Tabulka 1 udává konverzi mezi jednotkami cgs a SI soustavy a tabulka 2 udává hodnoty saturační magnetizace nejznámějších oxidů.

| Veličina | Symbol | cgs & emu | Konverze na SI | SI jednotky |
|-----------------------------|------------|-------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| Objemová magnetizace | \vec{M} | emu cm ⁻³ | 10^{3} | $A m^{-1}$ |
| Magnetická indukce | \vec{B} | G (gauss) | 10^{-4} | T (tesla), Wb m ⁻² |
| Intenzita magnetického pole | \vec{H} | Oe (oersted), Gb cm^{-1} | $10^{3}/4\pi$ | $A m^{-1}$ |
| | Tab. 1. Ko | nverze jednotek. | | |

| Oxid | Teplota [K] | Magnetická struktura | Saturační magnetizace při 300 <i>K</i> | Koercivita (Oe) |
|--|------------------------|----------------------|--|--------------------|
| | | | $\left[\frac{\mathrm{emu}}{\mathrm{g}} = \mathrm{Am}^{2}\mathrm{kg}^{-1}\right]$ | |
| Hematit (α -Fe ₂ O ₃) | 956 T _C | Slabě feromagnetická | 0,3–0,4 | |
| | 260 T _M | Antiferomagnetická | | |
| Maghemit (γ-Fe ₂ O ₃) | 820–986 T _C | Ferimagnetická | 60-80 | 250-400 |
| Magnetit (Fe ₃ O ₄) | 850 T _C | Ferimagnetická | 92-100 | 250-400 |
| | 120 Verwevův přechod | | | |

Tab. 2. Parametry objemových materiálů; $T_{\rm C}$, resp. $T_{\rm M}$ jsou Curieova, resp. Morinova teplota.



Magnetické uspořádání

Magnetické vlastnosti materiálů jsou klasifikované podle jejich odezvy v externím magnetickém poli. Diamagnetické, resp. paramagnetické látky se projevují v externím magnetickém poli antiparalelně, resp. paralelně orientovanou magnetizací vůči magnetickému poli, avšak odstraněním materiálu z magnetického pole zmizí i jeho magnetizace.

Naproti tomu se magneticky uspořádané materiály projevují paralelně orientovanou magnetizací, která přetrvá i po odstranění či vypnutí externího magnetického pole. Magnetické uspořádání u takového materiálu je kolektivním fenoménem zapříčiněným výměnnou interakcí, která svazuje nejbližší sousední atomové magnetické momenty. V Heisenbergově modelu magnetické výměnné interakce lze výše zmíněné popsat fenomenologicky hamiltomiánem

$$H_{\rm ex} = -2\sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \qquad (1)$$

kde \vec{S}_i a \vec{S}_j jsou výsledné atomové spiny nejbližších sousedů. Hodnota výměnného koeficientu či výměnné konstanty J_{ij} je silně závislá na překryvu mezi sousedními atomovými orbitaly, a tudíž i na meziatomové vzdálenosti. Kladná hodnota J_{ij} upřednostňuje feromagnetické uspořádání, zatímco záporná hodnota vede k antiferomagnetickému uspořádání.¹

Existuje několik druhů magnetických interakcí, jimiž magnetické momenty jednotlivých atomů mezi sebou komunikují: (i) magnetická dipolární interakce (magnetické momenty interagují skrz prostor), (ii) přímá výměnná interakce (elektrony interagují skrz překrývající se elektronové orbitaly sousedních magnetických atomů), (iii) nepřímá výměnná interakce (nejvíce obvyklá, vyskytuje se v případě, kdy je vzdálenost dvou sousedních atomů natolik veliká, že k překrytí elektronových orbitalů nedochází. Interakce probíhá skrz orbitaly nemagnetického iontu, který se nachází mezi magnetickými ionty), (iv) nepřímá výměna v kovech – RKKY interakce (uplatňuje se u vodivostních elektronů kovů), (v) dvojitá výměna (u některých oxidů s feromagnetickým uspořádaním, kde magnetický iont vykazuje smíšenou valenci, tj. může existovat ve více jak v jednom oxidačním stavu) a (vi) anizotropní výměnná interakce (interakce Dzyaloshinsky–Moriya, běžně nastává u antiferomagnetických látek a vede k malé feromagnetické složce magnetických momentů, která je kolmá k antiferomagnetické ose látky).

¹ Ve feromagneticky uspořádaném materiálu jsou magnetické momenty nejbližších sousedů zarovnány paralelně, kdežto v antiferomagnetickém materiálu jsou antiparalelně.



Anizotropie

Heisenbergův model magnetické výměnné interakce (rov. 1) je čistě izotropní, což znamená, že neexistuje žádný význačný směr orientace atomových spinů a s nimi spjatých magnetických momentů. Pro popis většiny reálných materiálů je nutné připojit do rovnice další člen reprezentující anizotropní chování, zejména v těch případech, kde symetrie krystalové mřížky způsobuje neekvivalenci všech orientací a "definuje" tzv. význačné krystalografické osy, podél kterých jsou výsledné atomové spiny orientovány. V takovém případě mluvíme o tzv. *magnetokrystalové anizotropii.*² Mezi další významné anizotropie, ovlivňující chování nanostrukturních systémů patří tvarová a povrchová anizotropie.

U většiny nanočásticových systémů lze výslednou anizotropii reprezentovat jako jednoosou anizotropii, jejíž osa sice neodpovídá žádné krystalové symetrii, ale můžeme si jednoduše představit, že výsledný magnetický moment nanočástice leží podél této myšlené osy z ve směru osy snadné magnetizace.

Jevy spojené s konečným rozměrem částic

Mezi nejvýznamnější jevy spojené s konečným rozměrem částic patří *jednodoménovost* a *superparamagnetizmus*.

Magnetické domény a jednodoménová částice

Magnetické domény označují oblasti objemového magnetického materiálu, ve kterých jsou atomové magnetické momenty seřazeny jedním směrem podél význačného směru. Jedná se o spontánně zmagnetované oblasti s náhodným směrem spontánní magnetizace, které jsou vzájemně oddělené prostřednictvím doménových stěn. Náhodná orientace výsledných magnetických momentů jednotlivých domén snižuje celkovou magnetostatickou energii systému a proces jejich formování je řízen rovnováhou mezi magnetostatickou energií (E_{MS}), která roste úměrně se zvětšujícím se objemem materiálu, a energií doménových stěn (E_{dw}), která zvyšuje svoji velikost s rostoucí styčnou plochou mezi doménami. Z makroskopického hlediska je tedy objemový materiál nemagnetický, neboť náhodná doménová orientace jejich magnetických momentů navenek z velké části ruší magnetický projev látky. Ve vnějším magnetickém poli nastane růst některých domén na úkor jiných pomocí pohybu doménových stěn, což zapříčiní

² Jestliže místní krystalové pole, vnímané atomem, je nízké symetrie a jestliže vazebné elektrony tohoto atomu mají asymetrickou distribuci elektrického náboje ($L_z \neq 0$, kde L_z je z-tová složka momentu hybnosti), pak atomové orbitaly interagují anizotropně s krystalovým polem. Jinými slovy říkáme, že jisté orientace pro orbitaly nebo nábojové distribuce vazebných elektronů jsou energeticky preferovány, což v konečném důsledku ovlivňuje magnetické vlastnosti materiálu, které se stávají směrově závislé.



určitou magnetizaci materiálu. Jedině vložením materiálu do vyššího pole, při kterém materiál dosahuje magnetické saturace, se docílí seřazení všech atomových magnetických momentů jedním směrem, tj. momenty budou kolineární.

Snížíme-li velikost výše uvedeného objemového magnetického materiálu pod jistý kritický rozměr³, pod kterým je energeticky nevýhodné vytvářet doménové stěny, vzniká tzv. jednodoménová částice. Její odezva se v externím magnetickém poli řídí podle jiných pravidel než u objemového materiálu, kde je magnetizace a s ní spojená reorientace magnetických momentů indukována pohybem doménových stěn. Jednodoménová magnetická částice je magneticky saturovaná i bez přítomnosti externího magnetického pole a obrací svojí magnetizaci současnou rotací všech atomových magnetických momentů, tzv. koherentní rotací. Energie potřebná pro přetočení spinů uvnitř jednodoménové částice je větší v porovnání s potřebnou energií pro indukování pohybu doménových stěn. To z makroskopického hlediska znamená, že přechodem z multidoménového do jednodoménového souboru nanočástic roste koercitivita systému, kde maxima je dosaženo při rovnosti $E_{MS} = E_{dw}$, která implikuje kritický průměr D_C , viz obrázek 1. Tabulka 3 uvádí typické hodnoty kritických průměrů nejvýznamnějších magnetických materiálů. Dalším významným zdrojem růstu koercitivity nanočásticového systému je tvarová anizotropie (viz tab. 4). Dodejme ještě, že u nanočásticových systémů s velkou tvarovou anizotropií dochází ke zvětšování kritického průměru D_C.

Budeme-li dále snižovat velikost každé nanočástice neinteragujícího jednodoménového systému, tak v důsledku teplotních efektů klesne velikost koercitivního pole na nulovou hodnotu; tato oblast je známá jako superparamagnetizmus (obr. 1 a následující kapitola).

| <i>D</i> _C [nm] | | |
|-------------------------------------|--|---|
| 15 | Poměr stran (c/a) | <i>H</i> _C [Oe] |
| 7 | 1,1 | 820 |
| 15 | 1,5 | 3 300 |
| 55 | 1,5 | 5 300 |
| 750 | 2,0 | 5 200 |
| 128 | 5,0 | 9 000 |
| 166 | 10 | 10 100 |
| | $D_{\rm C}$ [nm] 15 7 15 55 750 128 166 | $\begin{array}{c c} D_{\rm C} [{\bf nm}] \\ 15 \\ 7 \\ 1,1 \\ 15 \\ 55 \\ 750 \\ 128 \\ 10 \\ \end{array} \begin{array}{c} {\bf Pom \check{e}r stran} (c/a) \\ 1,1 \\ 1,5 \\ 2,0 \\ 2,0 \\ 166 \\ 10 \\ \end{array}$ |

Tab. 3. Odhady kritického průměru $D_{\rm C}$ pro sférické částice. Tyto odhady jsou provedeny pro sférické nanočástice, které nejsou ve vzájemné interakci, tj. jedna částice neovlivňuje druhou.

Tab. 4. Příklad nárůstu koercivity odchýlením od sférického tvaru pro Fe nanočástice; pro sférické částice platí: c/a = 1,0.

³ Kritický průměr leží v oblasti několika desítek nanometrů a pro sférické neinteragující částice má jeho odhad vyjádření $D_c \approx 18 \frac{\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2}$, kde *A* je výměnná konstanta charakteristická pro daný materiál, *K* je magnetická

anizotropní konstanta, μ_0 je permeabilita vakua a M_s odpovídá saturační magnetizaci.





Obr. 1. Závislost koercivního pole na velikosti částice; $D_{\rm C}$ je kritický průměr.

Superparamagnetizmus

Podívejme se nejprve na průběh energie jednoosé anizotropie u izolované jednodoménové nanočástice s elipsoidálním tvarem⁴, u které magnetizace leží podél osy snadné magnetizace a kterou lze v prvním přiblížení popsat následovně

$$E(\alpha) = KV \sin^2 \alpha, \qquad (2)$$

kde α je úhel mezi okamžitým směrem magnetizace \vec{M} a osou snadné magnetizace, V je objem částice a *K* symbolizuje jednoosou magnetickou anizotropní konstantu, obr. 2a. V případě nulového vnějšího magnetického pole rovnice (2) stanovuje existenci dvou symetrických, pravděpodobnostně ekvivalentních minim pro $\alpha = 0$ a $\alpha = \pi$ oddělených energetickou bariérou výšky U = KV (obr. 2b, červená čára). Jestliže vnější magnetické pole o intenzitě \vec{H} obklopuje částici rovnoběžně podél osy snadné magnetizace, pak vztah (2) pro celkovou energii nanočástice přejde na vyjádření:

$$E(\alpha) = U \sin^2(\alpha) - VM_{\rm s}H \cos(\alpha). \tag{3}$$

V přítomnosti externího magnetického pole, pro které platí $|\vec{H}| < (2U)/(VM_S)$, existují stále dvě energetická minima pro $\alpha = 0$ a $\alpha = \pi$, která se ovšem stávají pravděpodobnostně neekvivalentními, jelikož výška energetické bariéry mezi $\alpha = 0$ a $\alpha = \pi$ (tj. $\Delta E = U[1 + (VM_SH)/(2U)]^2$) bude větší než výška energetické bariéry mezi $\alpha = \pi$ a $\alpha = 2\pi$ (tj. $\Delta E = U[1 - (VM_SH)/(2U)]^2$). Jinými slovy řečeno, magnetický moment částice bude více preferovat směr "up", tj. směr rovnoběžný s externím magnetickým polem \vec{H} a osou snadné magnetizace, než obrácený směr "down", viz obr. 2b. Bude-li externí magnetické pole natolik velké, že pro jeho velikost bude platit $|\vec{H}| > (2U)/(VM_S)$, potom průběh energie jednoosé anizotropie bude vykazovat pouze jedno energetické minimum pro $\alpha = 0$.

⁴ Protáhlá sférická nanočástice, která neinteraguje s okolím.





Obr. 2. (a) Schéma protáhlé sférické částice s jednoosou magnetickou anizotropií v přítomnosti externího magnetického pole. (b) Průběh energetické bariéry nanočástice bez vnějšího magnetického pole (červená čára) a ve vnějším magnetickém poli o intenzitě $H < (2U)/(VM_S)$ (zelená čára) orientovaném podél osy snadné magnetizace nanočástice.

Druhým důležitým jevem spjatým s konečným rozměrem materiálu je superparamagnetizmus, pozorovatelný u souboru ultramalých jednodoménových nanočástic⁵, u kterých magnetická anizotropní energie je **srovnatelná**⁶ při dané teplotě *T* s energií teplotních fluktuací:

$$E_T = k_{\rm B}T , \qquad (4)$$

kde $k_{\rm B}$ je Boltzmanova konstanta. Energie těchto teplotních fluktuací je schopna překonat energetickou bariéru *U*, která drží magnetizaci nanočástice v jednom ze stavů "up" nebo "down". Jestliže se tak stane, počne magnetický moment jednodoménové nanočástice vykazovat teplotní fluktuace, podobné těm, jaké vykonává izolovaný magnetický moment atomu v paramagnetické látce. Celý spinový systém, reprezentovaný výsledným magnetickým momentem jednodoménové částice, se tak samovolně překlopí do dalšího energeticky ekvivalentního směru magnetizace⁷, což je spojeno s koherentní rotací jednotlivých magnetických atomových momentů. Tento termálně aktivovaný magnetický proces systému neinteragujících částic bývá označován jako superparamagnetické chování či jednoduše superparamagnetizmus. Takový systém se při experimentálním pozorování pozná podle toho, že (i) hysterezní smyčka nevykazuje hysterezi (obr. 1 nebo 3), (ii) ale dosahuje stavu nasycení s vyššími hodnotami magnetizace než odpovídající objemový materiál v paramagnetické oblasti (obr. 3) a (iii) magnetizační křivky, získané při různých teplotách, se vzájemně překrývají v grafu závislosti magnetizace *M* na poměru *B/T*.

⁵ Např. pro maghemit pro částice menší než 10 nm.

⁶ $\dot{KV} \leq k_{\rm B}T$

⁷ V případě jednoosé anizotropie: z "up" do "down" nebo z "down" do "up".





Obr. 3. Feromagnetizmus, paramagnetizmus a superparamagnetizmus.

Budeme-li dále uvažovat soubor ultramalých nanočástic, které spolu magneticky neinteragují, lze v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole vyjádřit jejich superparamagnetický relaxační čas τ prostřednictvím Néelova–Brownova výrazu

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{KV}{k_{\rm B}T}\right],\tag{5}$$

kde

$$\tau_0 \approx \frac{M_{\rm S} \sqrt{\pi}}{K \gamma} \sqrt{\frac{k_{\rm B} T}{K V}}, \qquad (6)$$

kde γ je gyromagnetický poměr. Typické hodnoty faktoru τ_0 jsou v řádu $10^{-9}-10^{-11}$ s pro feromagnetické a ferimagnetické materiály a $10^{-11}-10^{-13}$ s pro antiferomagnetické materiály. Velikost relaxačního času vymezuje určitý časový okamžik, po který výsledný magnetický moment nanočástice setrvává v jednom směru podél osy snadné magnetizace, než jej teplotně aktivovaný proces překlopí do jiného ekvivalentního směru. Superparamagnetizmus je tedy teplotní dynamický jev a jeho pozorování je závislé i na hodnotě charakteristické doby měření τ_m použité experimentální techniky. Rozlišujeme dva případy:

1) Experimentální technika pozoruje superparamagnetický stav souboru nanočástic, $\tau_m \gg \tau$ Fluktuuje-li teplotně magnetický moment každé nanočástice v průběhu časového okna měření experimentální techniky mezi ekvivalentními směry určenými anizotropií magnetické struktury, potom magnetická odezva takového souboru neinteragujících nanočástic bude časově zprůměrovaná v rámci této doby měření podobně jako v případě magnetických atomů v paramagnetické látce, viz obr. 4b.



2) Experimentální technika pozoruje zablokovaný stav souboru nanočástic, $\tau_m \ll \tau$

Bude-li na druhé straně časové okno experimentální techniky velmi krátké ve srovnání s relaxačním časem nanočástic, pak magnetický moment každé nanočástice nemá dostatek času na to, aby se v průběhu měření překlopil do jiného směru snadné magnetizace. Z pohledu experimentální techniky se magnetický moment nanočástice tedy jeví jako "zablokovaný" v určitém směru, viz obr. 4a. Magnetická odezva souboru nanočástic v blokovacím stavu není zprůměrovaná přes čas měření (τ_m), a proto lze pozorovat nenulové hodnoty koercivity a remanence na hysterezní smyčce studovaného systému.



Obr. 4. Neinteragující nanočástice v (a) blokovacím a (b) superparamagnetickém stavu bez přítomnosti vnějšího magnetického pole (obecně nanočástice má více než jednu osu snadné magnetizace se směry "up" a "down").

Teplota, která odděluje tyto dva magnetické režimy souboru neinteragujících částic, se nazývá *blokovací teplota*⁸ $T_{\rm B}$ a její velikost lze odhadnout prostřednictvím znalosti časového okna experimentální techniky a rovnice (5):

$$T_{\rm B} = \frac{KV}{\ln(\tau_{\rm m}/\tau_0) \cdot k_{\rm B}}.$$
 (7)

Z poslední rovnice je patrné, že blokovací teplota nanočástic roste s jejich rostoucí velikostí a pro danou velikost nanočástic klesá s rostoucí charakteristickou dobou měření použitých experimentálních technik. Mimo závislost na charakteristickém času měření experimentální techniky závisí blokovací teplota také na anizotropní konstantě, velikosti nanočástic a indukci vnějšího magnetického pole.

Blokovací teplotu nanočásticového systému lze odečíst z magnetometrických měření prostřednictvím ZFC a FC křivek.⁹

⁸ $T_{\rm B}$ odpovídá rovnosti $\tau_{\rm m} = \tau$.

⁹ Zejména maximum ZFC křivky odpovídá blokovací teplotě systému nanočástic; jestliže nanočásticový systém vykazuje velikostní distribuci, potom maximum na ZFC křivce odpovídá nejpravděpodobnější velikosti v souboru nanočástic.



Povrchové jevy

Se snižující se velikostí nanočástice roste procentuální zastoupení atomů na jejím povrchu¹⁰, čímž se v některých případech značně pozmění fyzikální vlastnosti studovaného materiálu v důsledku povrchových jevů. Ukazuje se, že magnetická anizotropie, která řídí superparamagnetický relaxační čas a velikost koercitivního pole nanomateriálů, je vysoce citlivá na povrchové jevy. U objemových materiálů krystalové pole indukuje magnetokrystalovou anizotropii, jakožto primární zdroj celkové anizotropie, naproti tomu u nanočásticových systémů je nutné uvažovat i povrchové jevy a pnutí, které zvětšují magnetickou anizotropii o dva řády v porovnání s hodnotou odpovídající magnetokrystalové anizotropii. Pro sférické nanočástice s malým průměrem D lze uspokojivě vyjádřit magnetickou anizotropní konstantu prostřednictvím empirické formule takto

$$K = K_{\rm C} + \frac{6K_{\rm S}}{D},\tag{8}$$

kde K_c je magnetokrystalová anizotropie jádra nanočástice a K_s je povrchová anizotropie charakteristická pro daný nanostrukturní materiál¹¹. Magnetická nanočástice je tedy modelována jako dvoufázový systém sestávající se z vysoce krystalického jádra, obklopeného neuspořádanou povrchovou vrstvou. Přítomnost vakancí, porušených vazeb a mřížkového pnutí na povrchu nanočástice vytváří nejen vyšší míru neuspořádanosti atomů, ale také je činí zodpovědnými za frustraci povrchových magnetických atomových momentů. Proto už momenty nejsou kolineární a tudíž neplatí ideální model "super" magnetického momentu¹² – vychýlení povrchových magnetických momentů vede k výrazným odchylkám od homogenního chování. Profil magnetizace již není uniformní skrz celou nanočástici a magnetizace povrchové vrstvy je menší než magnetizace příslušející jádru nanočástice, viz obr. 5a.

Povrchové jevy jednak redukují hodnoty saturační magnetizace ve srovnání s hodnotami uváděnými pro objemový materiál, jednak posouvají hysterezní smyčku nanočásticového systému, jehož částice mají antiferomagneticky (feromagneticky) uspořádané jádro a díky povrchovým jevům feromagneticky (antiferomagneticky) uspořádanou povrchovou vrstvu. Posun hysterezní smyčky je důsledkem výměnného pole mezi antiferomagnetickým a feromagnetickým uspořádáním, viz obr. 5b.

¹⁰ Příkladem může být sférická kobaltová nanočástice s plošně centrovanou kubickou mřížkou s průměrem 1,6 nm, v takovém případě bude přibližně 60 % všech atomů ležet na jejím povrchu.

¹¹ Obě dvě anizotropie mohu být aproximovány jednoosou anizotropií.

¹² "Super" magnetický moment nanočástice je utvořen všemi magnetickými momenty atomů, jednotně směřujícími podél osy snadné magnetizace.





Obr. 5. (a) Schéma reprezentující sférickou nanočástici s uniformní magnetizací, kde všechny magnetické momenty jsou kolineární a rotují koherentně – *vlevo*; schéma sférické nanočástice reprezentované dvěmi fázemi, magnetizací jádra a povrchu nanočástice. Povrchové magnetické momenty jsou vychýleny vzhledem k orientaci momentů atomů jádra. (b) Znázornění posunu hysterezní smyčky o H_{bias} (červená úsečka) způsobeného výměnným polem (exchange bias).

Mezičásticové interakce

Magnetické vlastnosti souboru nanočástic bývají v řadě případů ovlivněny přítomností mezičásticových interakcí, které mění průběh anizotropní energie každé částice, a tím i jejich superparamagnetickou relaxaci. V závislosti na síle mezičásticových interakcí vykazují nanočásticové systémy tři různé magnetické režimy: superparamagnetický režim, superparamagnetický režim modifikovaný mezičásticovými interakcemi a kolektivní režim s vlastnostmi blízkými spinovým sklům.

Změna v síle mezičásticových interakcí může být magnetometrem zaznamenána jak při stanovení teplotní závislosti magnetické odezvy vzorku (ZFC-FC křivka), tak i při měření magnetické odezvy vzorku v externím magnetickém poli (tj. hysterezní smyčka). Vzájemným porovnáním ZFC a FC křivek změřených při stejném vnějším magnetickém poli na dvou stejných nanočásticových systémech s povrchem nemodifikovaným a modifikovaným nemagnetickou vrstvou¹³ lze učinit závěr o změně mezičásticových interakcích, resp. o kvalitě povrchového obalení studovaného nanočásticového systému, a to z posunu blokovací teploty¹⁴ a změny trendu FC křivky.¹⁵ Saturační magnetizace je fyzikální veličina definovaná jako maximální hodnota magnetizace dosažitelná pro daný materiál. Snížení či vymizení mezičásticových interakcí má vliv na dosažení saturační magnetizace nanočásticového systému při výrazně nižších indukcích vnějšího magnetického pole.

¹³ Tj. na systémech silně interagujícího a a neinteragujícího souboru nanočástic

¹⁴ Pro posun blokovací teploty např. u maghemitu platí, čím je její hodnota nižší, tím budou slabší mezičásticové interakce.

¹⁵ Jestliže je FC křivka na svém průběhu konstantní pro nízké teploty, potom lze předpokládat velmi silné mezičásticové interakce v jednofázovém nanočásticovém souboru, je-li naopak stále rostoucí, lze předpokládat velmi slabé či žádné mezičásticové interakce.



Pomůcky

• Magnetometr MPMS XL (Magnetic Property Measurement System)



Obr. 6. Magnetometr MPMS XL.

• Keramické nůžky



Obr. 7. Keramické nůžky.

Teflonová páska



Obr. 8. Teflonová páska.

• Kapsle na vzorek



Obr. 9. Kapsle na vzorek.

• Slámka na uchycení vzorku



Obr. 10. Slámka na uchycení vzorku.

• Špachtlička

Obr. 11. Špachtlička na odebrání vzorku.

• Jehla a nit



Obr. 12. Jehla a nit.

• Lisovací sada na přípravu vzorků



Obr. 13. Lisovací sada na přípravu vzorků.

• Achátová miska s tloučkem



Obr. 14. Achátová miska s tloučkem.

Kryt RSO hlavy



Obr. 15. Kryt RSO hlavy.

• Dva adaptéry držáku vzorku



Obr. 16. Adaptéry držáku vzorku.

• Polykarbonová tyč na uchycení vzorku



Obr. 17. Tyč na uchycení vzorku.



Příprava vzorku pro měření

- 1. Na stůl rozprostřeme tři čisté papíry A4 z důvodu zamezení kontaminace připravovaného vzorku, tj. veškerá příprava vzorku by měla probíhat jen na čistých papírech.
- 2. Pomocí ethanolu a papírového ubrousku očistíme špachtličku (obr. 11) a achátovou misku s tloučkem (obr. 14), po očistění položíme vše na čistý A4 papír.
- 3. Nyní si navlečeme laboratorní bílé latexové rukavice, abychom nekontaminovali během přípravy vzorek.
- 4. Prostřednictvím keramických nůžek (obr. 7) ustřihneme z teflonové pásky (obr. 8) čtvereček o rozměrech přibližně $2 \times 2 \text{ cm}^2$ (obr. 18).



Obr. 18. Teflonová páska 2×2 cm².

- 5. Pomocí analytických vah si odvážíme společnou hmotnost ustřižené teflonové pásky $2 \times 2 \text{ cm}^2$ a kapsle na vzorek (obr. 9); odečtenou hmotnost si zapíšeme na kousek papíru.
- Po zvážení vrátíme jak kapsli na vzorek, tak i teflonový čtvereček zpět na pracovní stůl (přesněji na čisté A4 papíry).
- Kapsli rozdělíme na dvě části chytneme oba konce kapsle a odhákneme je od sebe, (obr. 19).



Obr. 19. Rozdělení kapsle.

- 8. Do menší části kapsle nasypeme odpovídající množství vzorku (5–25 mg), není-li vzoreček práškový, tak ho pomocí achátové misky s tloučkem homogenizujeme (obr. 14), popřípadě použijeme ještě lisovací sadu na přípravu tak, abychom dostali odpovídající tvar vzorku (použití lisovací sady bude vysvětleno v rámci praktika).
- Na horní hranu menší části kapsle se vzorekem přiložíme ustřiženou teflonovou pásku (obr. 18), dále přiložíme druhý převrácený konec kapsle a zasuneme jej do menší kapsle (obr. 20).





Obr. 20. Zasunutí obráceného konce delší části kapsle do menší přes teflonovou pásku.

- 10. Připravenou kapsli z předchozího kroku zvážíme pomocí analytický váh a od této hodnoty odečteme hmotnost z kroku (5), abychom získali hmotnost pouze zkoumaného vzorku.
- 11. Nyní je potřeba zafixovat vzoreček do slámky tak, aby během procesu měření nedocházelo k nevyžádanému pohybu vzorku:
 - Přibližně uprostřed slámky našijeme osový kříž pomocí jehly a nitě (obr. 21).



Obr. 21. Našití prvního osového stabilizačního kříže.

• Zasuneme připravenou kapsli do slámky až k našitému osovému kříži (obr. 22).



Obr. 22. Vložení želatinové kapsle do slámky.

• Našijeme druhý stabilizační osový kříž (obr. 23).



Obr. 23. Zafixovaný vzorek ve slámce.

- 12. Slámku na obou koncích propícháme pomocí jehly, přibližně 3 cm od každého konce, aby mohla unikat oxidační atmosféra (kyslík) během vakuování prostoru vzorku v MPMS XL magnetometru.
- 13. Slámku prostřednictvím prvního adaptéru držáku vzorku (obr. 16) uchytíme na polykarbonovou tyč (obr. 17), druhým adaptérem jistíme druhý konec (obr. 24) proti vysypání vzorku ze slámky do prostoru vzorku v systému MPMS v průběhu měření.



Obr. 24. Uchycení vzorku na polykarbonovou tyč.



14. Vložení vzorku do magnetometru MPMS XL a proces měření bude vysvětlen v průběhu praktického cvičení; doplňující informace o MPMS XL magnetometru lze najít na webové adrese <u>http://atmilab.upol.cz/texty.html</u>.



- A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Magnetic Nanoparticles:Synthesis, Protection, Functionaliyation, and Application* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- G. C. Papaefthymiou, *Nanoparticle Magnetism*, Nano Today, 2009.
- J. Tuček, Magnetizmus nanočástic oxidu železa a dvojného perovskitu typu Sr₂FeRuO₆, Disertační práce, PřF UP Olomouc, 2008.
- J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Magnetic Relaxation in Fine Particle Systems*, in Advances in Chemical Physics Vol. 98, edited by I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York, 1997, p. 283.
- R. H. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, Oxford, 2003.
- A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley-IEEE Press, 2001.
- G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism: for Physicists, Materials Scientists, and Engineers*, Academic Press, 1998.
- R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1999.