

Měření makroskopických magnetických veličin pomocí Magnetometrů



Jan Čuda

Katedra experimentální fyziky PŘF UP Olomouc
Centrum výzkumu nanomateriálů PŘF UP Olomouc

E-mail: jiri.tucek@upol.cz



Nanosystémy – Workshop 14.04.2010 – Magnetické vlastnosti materiálů

Tato prezentace je spolufinancována Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

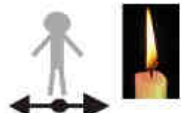



Obsah


- **Magnetické pole, magnetický moment, magnetizace, magnetická susceptibilita.**
- **Základní principy měření magnetického pole a magnetického momentu.**
- **Magnetometr MPMS XL7 (SQUID).**
- **Hysterezní smyčka a ZFC a FC křivka.**

Magnetické pole

- Magnetické pole** je část prostoru, ve kterém působí magnetické síly a obecně platí, že pohyb nějaké elektricky nabitě částice je doprovázen právě magnetickým polem.

A)  Teplotní pole

B)  dlouhé přímé vlákno nabitě nábojem s lineární hustotou náboje τ

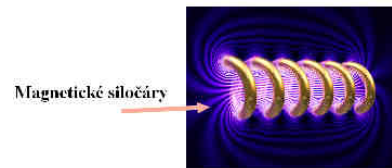
C)  Pohyb nabitého vlákna vzhledem k pozorovateli představuje pro něj uspořádaný pohyb nábojů a tedy proud $I = v \cdot \tau$

$$d\vec{F}_{\text{elastická}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\tau dl \cdot Q}{r^3} \cdot \vec{r} \xrightarrow{\text{Relativistická transformace síly}} d\vec{F} = d\vec{F}_{\text{elastická}} + d\vec{F}_{\text{magnetická}}$$

$$\vec{F} = Q \cdot \vec{E} + Q \cdot \vec{u} \times \vec{B} \quad \dots \text{Lorentzova síla}$$

- Zdroje magnetického pole jsou:

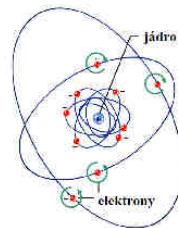
(i) makroskopické,



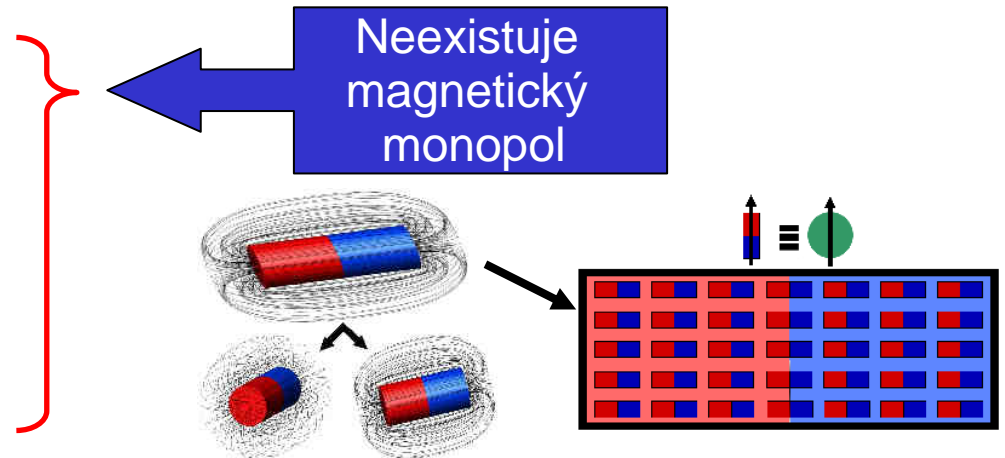
(ii) mikroskopické.

Atom vodíku: $B = 12,5 \text{ T}$

$$v = 2,18 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$$

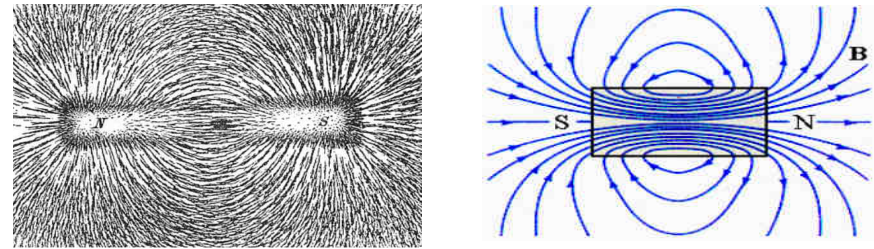


Neexistuje magnetický monopol

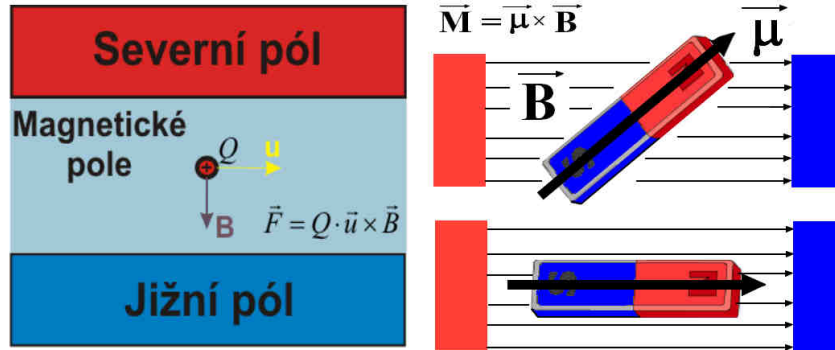


Popis magnetického pole

- **Tvar magnetického pole** lze popsat magnetickými indukčními siločarami. Jedná se o myšlené uzavřené neprotínající čáry, které symbolizují či ilustrují nejen „průběh“ magnetického ale i silové účinky magnetického pole (a to podle jejich hustoty v prostoru).



- **Magnetická indukce \mathbf{B} (T)** = fyzikální vektorová veličina, vyjadřující silové účinky magnetického pole na pohybující se nabitě částice nebo magnetický dipólový moment.



31 μT ($3.1 \times 10^{-5} \text{T}$) Magnetické pole Země na rovníku (nulté zeměpisné šířky)

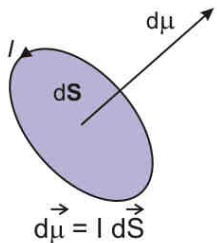
7 T Magnetometr MPMS XL7 (SQUID)

- **Magnetická intenzita \mathbf{H} (Am^{-1})**význam této vektorové fyzikální veličiny vyplyne při popisu magnetického pole v látkovém prostředí.

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} [\text{N} \times \text{A}^{-2}] \dots \text{permeabilita vakua}$$

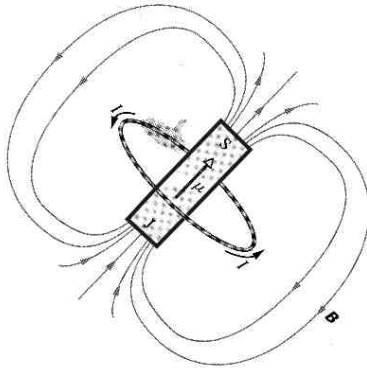
Magnetické pole v látkovém prostředí

A) Magnetický moment

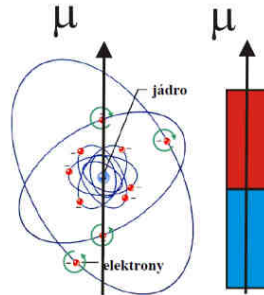


Tento objekt, je ekvivalentní magnetickému dipólu (objekt skládající se ze dvou magnetických monopolů).

B) Magnetický dipól



C) Magnetický moment atomu



Magnetický moment jedná se o základní objekt magnetismu pevných látek a v klasické teorii elektromagnetismu jej můžeme nahradit proudovou smyčkou.

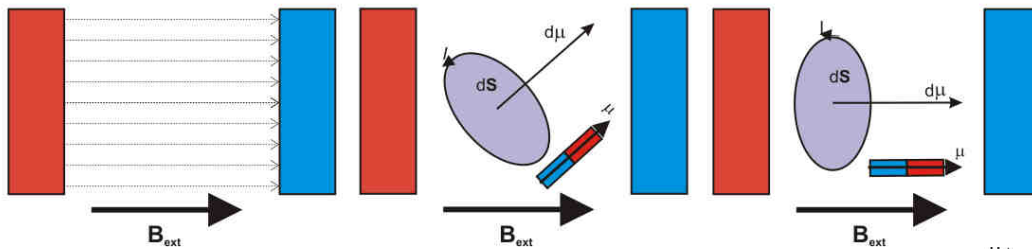
Magnetický moment je vektorová veličina – má svůj **směr** i **velikost** a jeho jednotka je Am^2 .

Magnetický moment je analogií magnetického dipólu, tj. je zdrojem magnetické indukce $B_{\text{dipól}}$.

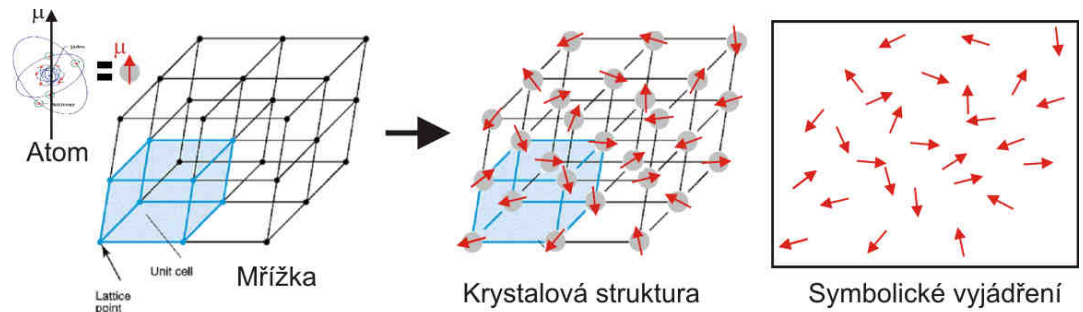
Magnetický moment atomu je dán jako vektorový součet orbitálních a spinových magnetickým momentů elektronů v atomového obalu.

Vložení volného magnetického momentu do externího magnetického pole B_{ext} dojde jak k jeho rotaci do směru B_{ext} , tak i ke změně tvaru magnetického pole mezi póly magnetu.

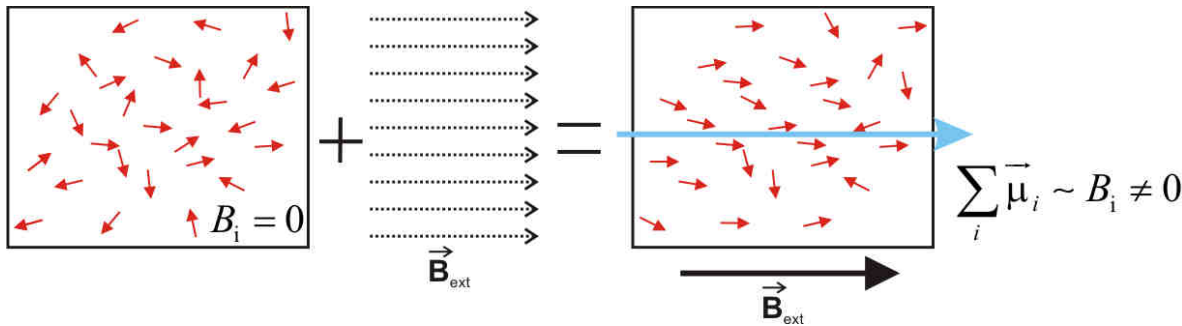
D) Magnetický (dipólový) moment v magnetickém poli



Bez vnějšího magnetického pole jsou magnetické momenty atomů v látce orientovány chaoticky, tj. výsledný magnetický moment látky je roven nule. To jinými slovy znamená, že výsledné magnetické pole v látce má nulovou magnetickou indukci B_i .



Magnetické pole v látkovém prostředí



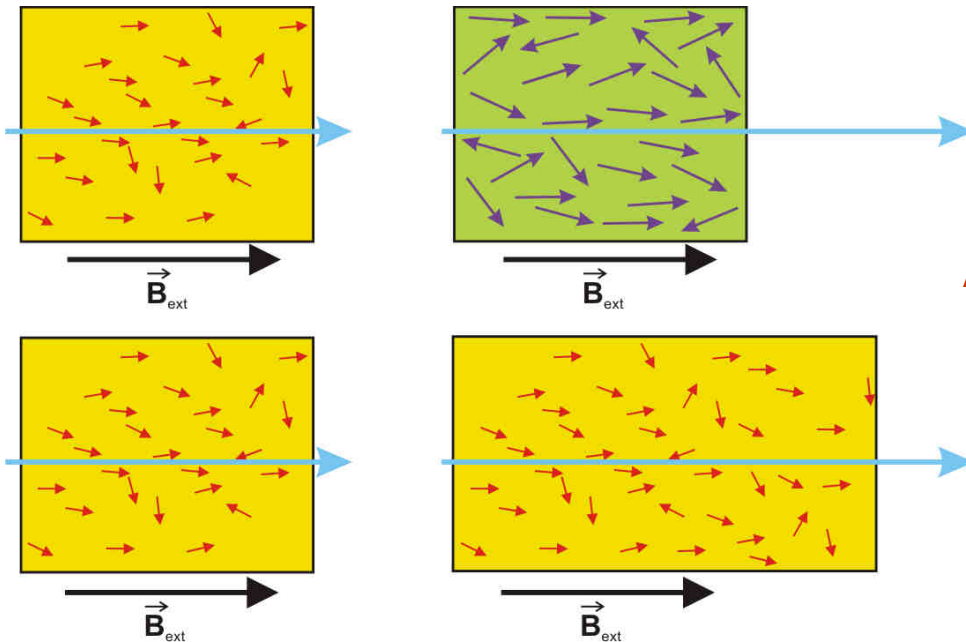
Obklopíme-li látkové prostředí magnetickým polem, dojde ke změně samotného magnetického pole, protože každá látka má schopnost se **magnetizovat**, tj. získat nenulový makroskopický magnetický moment a tím se daná látka stane zdrojem magnetického pole o indukci B_i .

$$\vec{B} = \vec{B}_{\text{ext}} + \vec{B}_i$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}_{\text{ext}} + \mu_0 \vec{M}$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H}_{\text{ext}} + \vec{M})$$

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H}_{\text{ext}}$$



A)
$$\sum_i \vec{\mu}_i$$

B) Magnetizace
$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V} \quad [\text{Am}^{-1}]$$

Magnetická susceptibilita
$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad [-]$$

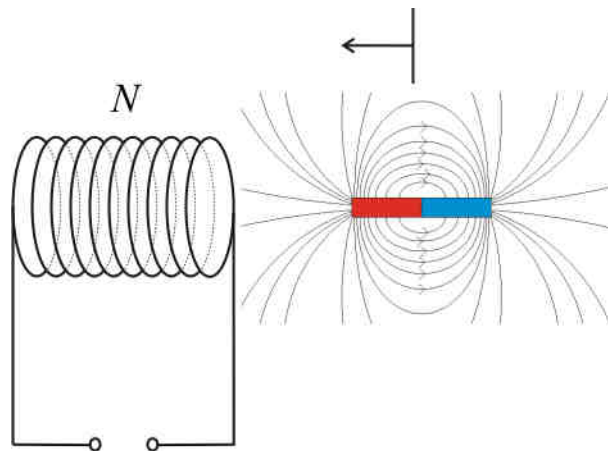
„Jsou fyzikální veličiny, které popisují chování materiálu ve vnějším magnetickém poli.“

Různé možnosti měření magnetického pole a magnetického momentu

Princip magnetických měření



- **Elektromagnetické indukce:**



$$U_{em} = -N \frac{d\phi}{dt} = -N \cdot S \frac{dB}{dt}$$

Magnetometr: Jedná se o přístroj, který měří velikost i směr magnetické indukce nebo magnetického momentu (tedy magnetizaci).



Umístíme-li cívku do **stacionárního magnetického pole**, nebude se na cívce indukovat žádné napětí U_{em} .

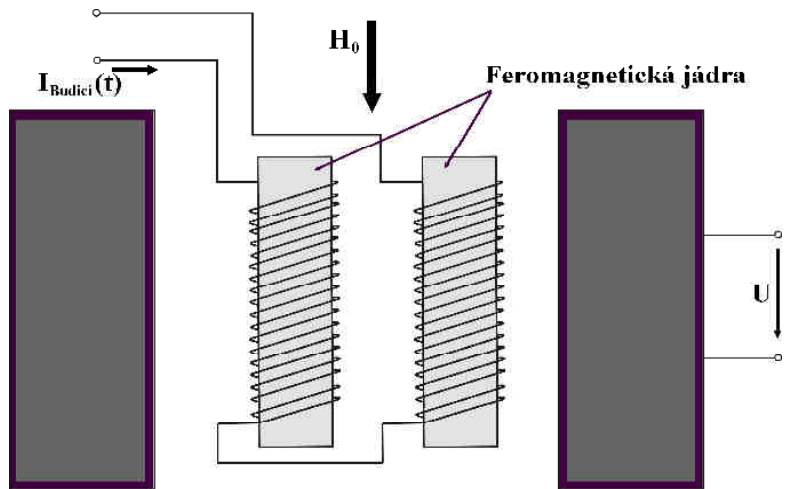
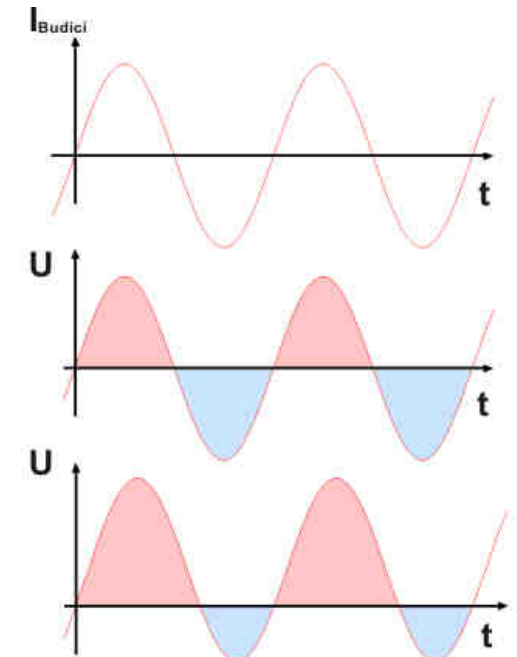
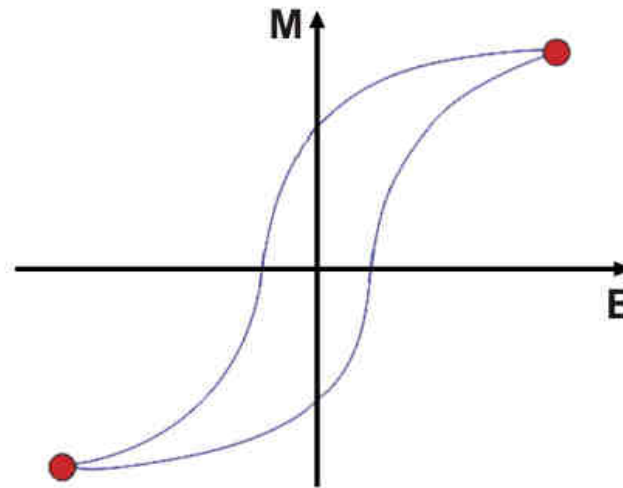
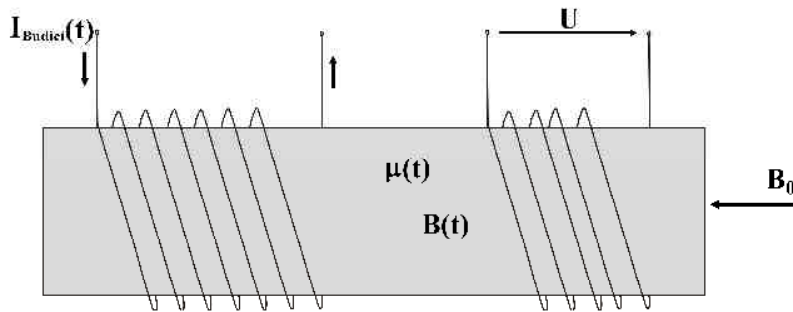
Pohybem magnetu způsobíme časově proměnné magnetické pole (tj. v prostoru cívky se mění magnetické indukční tok ϕ), které způsobí indukci elektromotorického napětí U_{em} na cívce.

Měřením magnetického toku procházející cívku a znalost velikosti plochy závitu S vedou k velice jednoduché metodě měření magnetické indukce B .

Př. Metoda stacionární, pohyblivé a rotující cívky, VSM, Feromagnetická sonda,...

Indukční metody

- Ferromagnetická sonda



Magnetická sonda měří pouze komponenty externího magnetického pole paralelní k budícím a snímacím cívkám, a proto se nejčastěji používá v kompasech letadla, lodí nebo k měření kolísání magnetického pole Země, atd.

Ferromagnetické sondy jsou schopné detekovat magnetické pole o magnetické indukce v rozsahu 10^{-10} - 10^{-7} T, což odpovídá magnetické intenzitě v rozsahu 10^{-4} - 10^{-1} Am $^{-1}$ (ve volném prostoru).

Ferromagnetickou sondou lze měřit také střídavé magnetické pole, jenže jejich frekvence musí být alespoň o řád menší, než frekvence budícího proudu.

Indukční metody

- VSM (Vibrating Sample Magnetometer)**

VSM pracuje jako gradiometr měřící rozdíl magnetické indukce se vzorkem a beze vzorku v prostoru mezi póly magnetu:

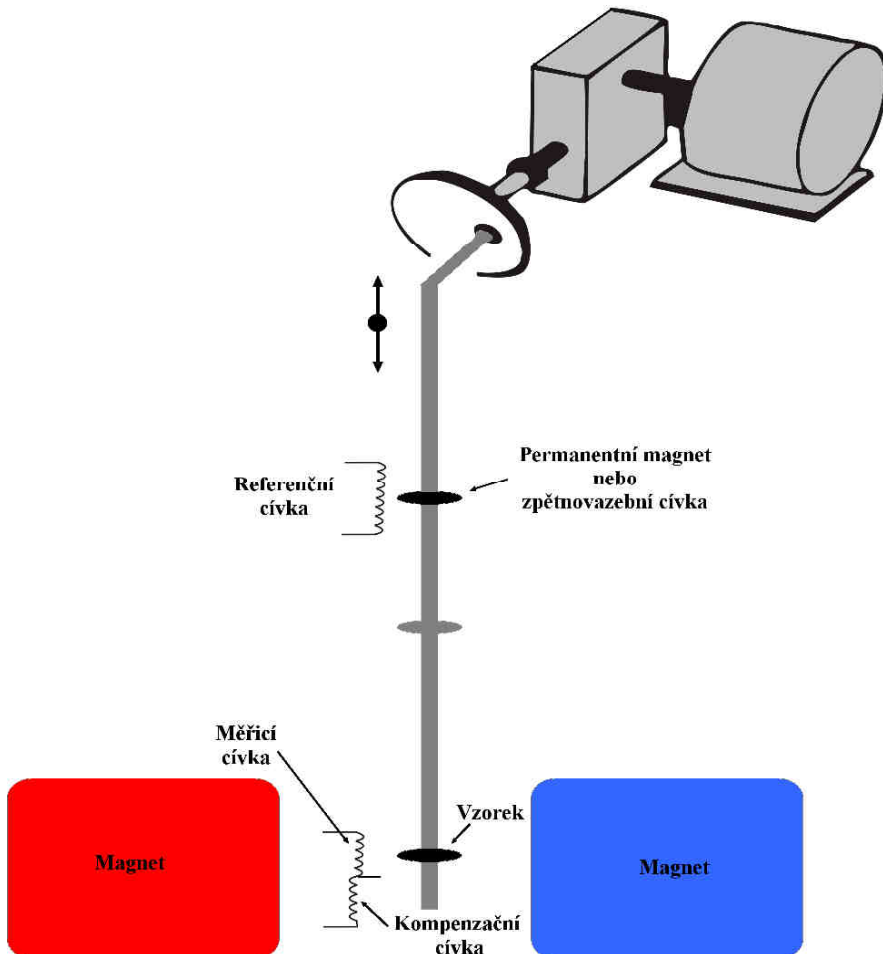
$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H}_{\text{ext}} + \vec{M})$ → Okolí kolem vzorku nacházejícího se v prostoru magnetu se popíše magnetickou indukcí ve tvaru látkového prostředí.

$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H}_{\text{ext}}$ → V případě, kdy se vzoreček nachází mimo oblast magnetu, popíšeme magnetickou indukcí v tvaru pro volné prostředí.

$\Delta\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{M}$ → Vyjádření změny v magnetické indukcí.

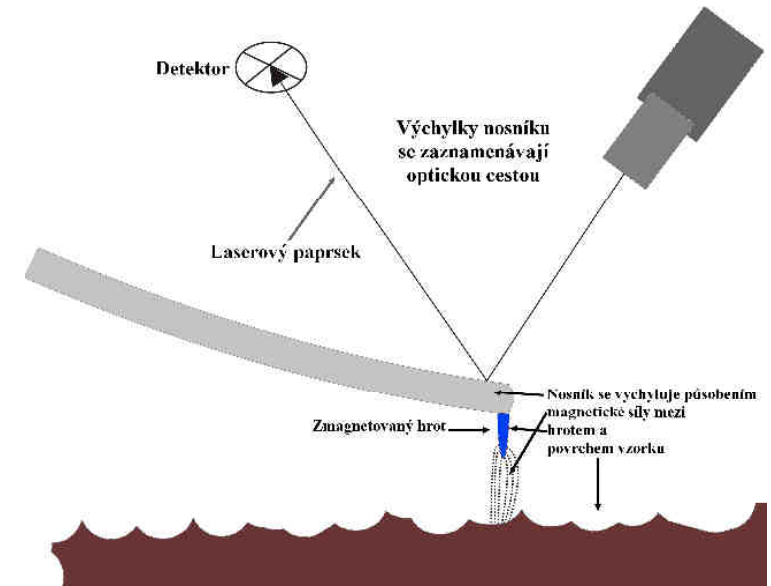
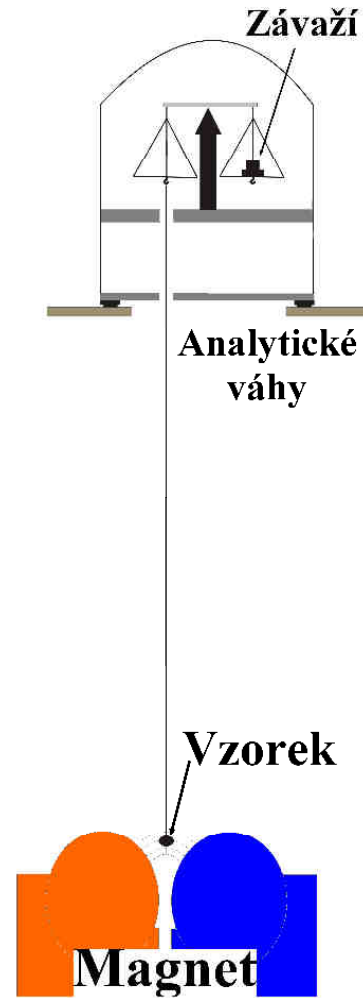
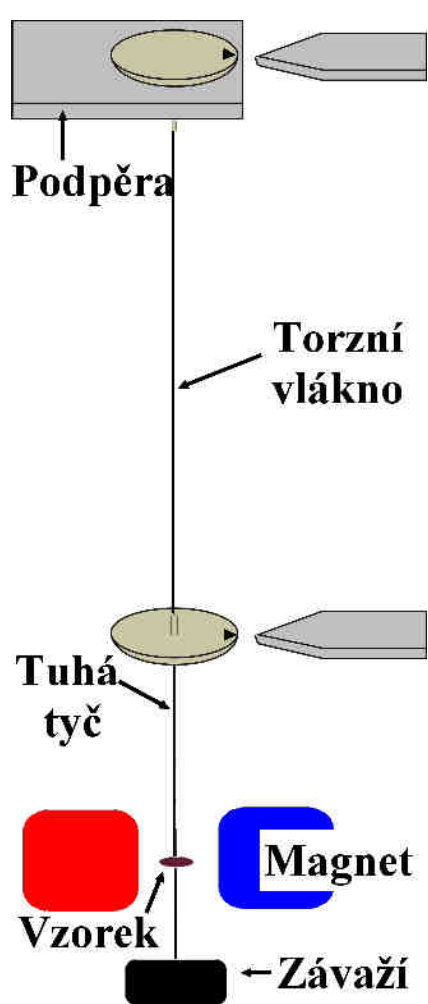
$$\int U_{em} dt = -NA \int dB = -NA |\Delta\vec{B}| = -NA\mu_0 |\vec{M}|$$

VSM je schopen měřit magnetický moment o velikost $5 \times 10^{-8} \text{ Am}^2$ ($5 \times 10^{-5} \text{ emu}$) s přesností lepší jak 2 %.



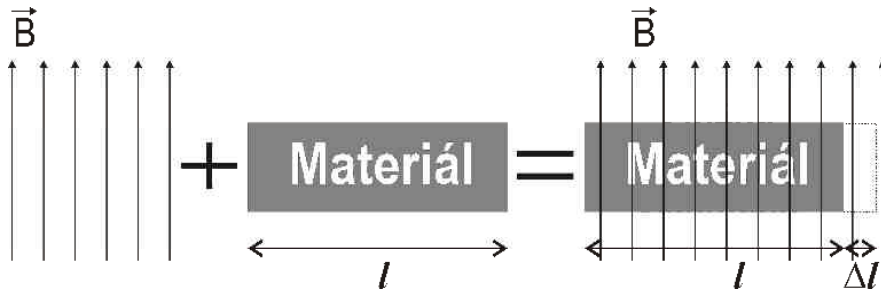
Silové metody

- **Torzní magnetometr**
- **Metody založené na rovnováze sil**
- **Mikroskopie magnetických sil**



Metody závislé na změně materiálových vlastností

- Magnetostrikce**



Zlomek relativní změny délky zmagnetizovaného materiálu ku celkové délce nezmagnetovaného materiálu, tj.

$$\Delta l / l \sim 10^{-6} \dots \text{pro feromagnetické materiály}$$

Pro konstrukci magnetometru stačí znát průběh magnetostrikce materiálu v magnetickém poli.

- Magnetometr využívající Hallův jev**

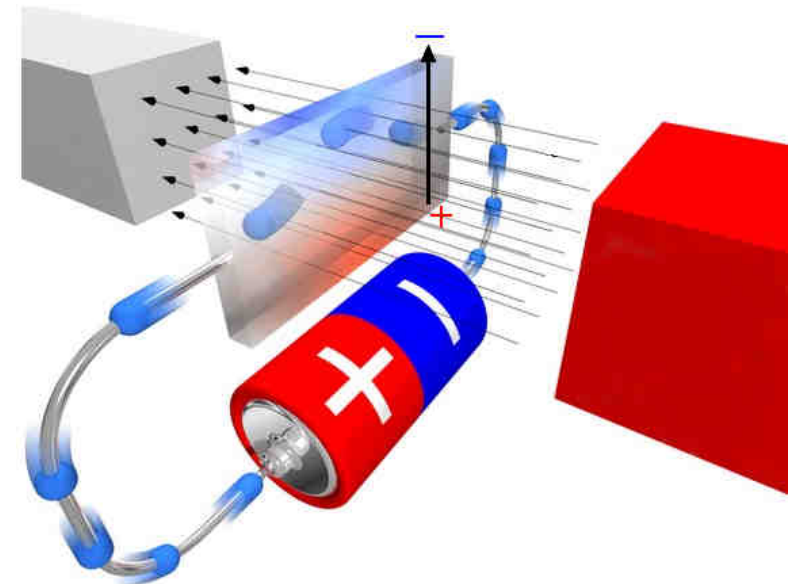
Jedná se o nejvíce všestranné a nejpoužívanější magnetometry na světě (měří magnetickou intenzitu od $0,4 \text{ Am}^{-1}$ do $4 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$).

Hallovo elektromotorické napětí:
$$U_{Hall} = \mu_0 R_H l_z \left| \vec{J} \times \vec{H} \right|$$

Je technologicky možné vyrábět Hallovy sondy s velkou rozlišovací schopností, která je řádově menší než 10^{-6} m^2 .

Hallova sonda měří magnetické pole přímo na rozdíl cívek u indukčních metod, které měří uzavřený magnetický a potřebují být nakalibrovány v hodném měřítku pro její průřezovou plochu, aby určili velikost magnetického pole.

Polovodičové materiály InAs a InSb, GaAs a Si → Nevýhoda jejich tepelná roztažnost



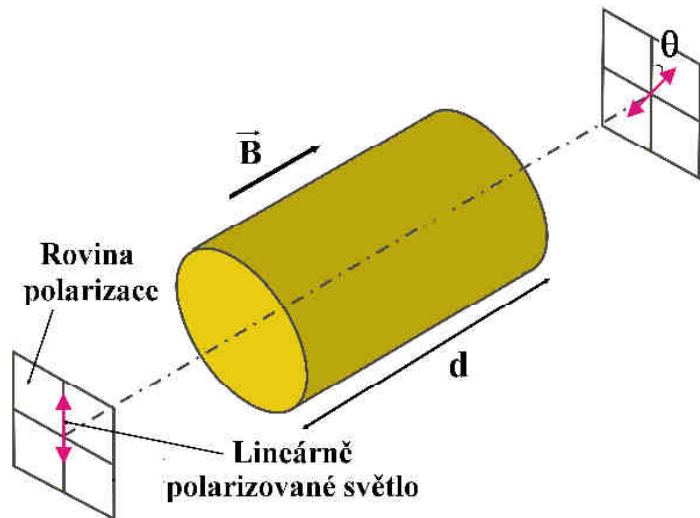
Metody závislé na změně materiálových vlastností

- Magnetooptické metody

Faradayůva efektu

Pro paramagnetické prostředí: $\theta = V_{\text{verdet}} |\vec{H}| d$

Pro fero- či ferimagnetické prostředí: $\theta = K_{\text{kundt}} |\vec{M}| d$



Kerrová metoda

Kerrová metoda zobrazuje doménové povrchovou struktury u feromagnetických materiálů. Lineárně polarizovaný paprsek dopadá na povrch vzorku, kde magnetizace uvnitř domén rotuje rovinu polarizace dopadajícího světla o úhel, θ , který lze vyjádřit pomocí magnetizace M vztahem:

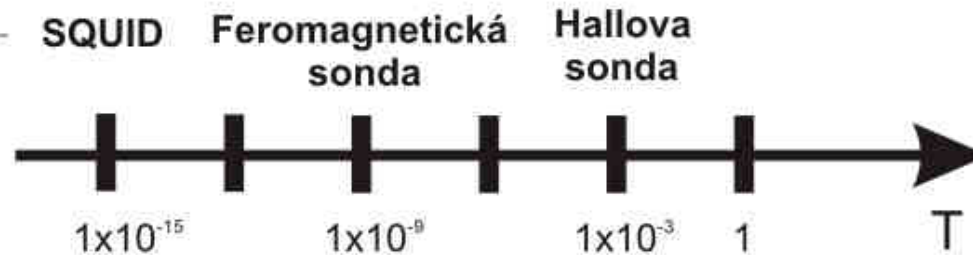
$$\theta = K_r |\vec{M}|$$

Rotace se pohybují v řádově v *minutách* například 9 min pro saturovaný niklu a 20 min pro saturované železo a kobalt. Tato technika umožňuje určit velikost magnetického pole ale pouze v situacích, kde magnetizace materiálu je přímo úměrná indukci magnetického pole.

SQUID

Existuje bezpočet aplikací, kde je potřeba měřit extrémně přesně magnetická pole → to klade velké nároky na citlivost měření.

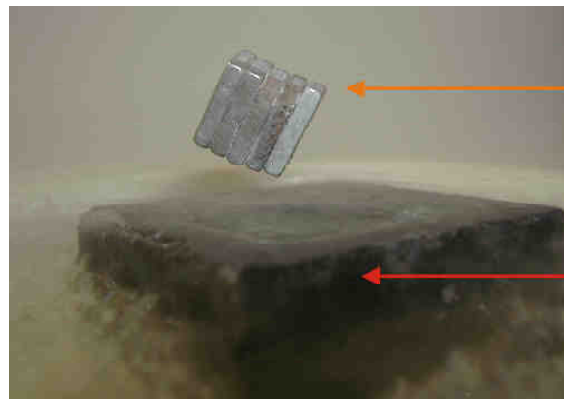
Schopen detekovat magnetické signály mozku řádově fT



SQUID

• Supravodivost

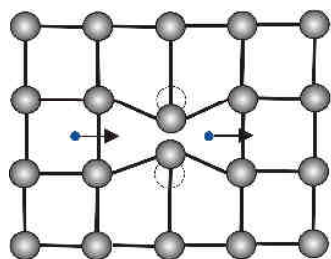
V roce 1911 se podařilo Nizozemskému fyzikovi Heike Kammerling-Onnesovi pozorovat supravodivost rtuti při nízké teplotě, tj. materiál nekladl procházejícímu proudu žádný odpor, neuvolňoval žádné ohmické teplo. Fakt, že odpor materiálu je nulový, byl demonstrována trvalým proudem v supravodivém prstenci po mnoho let bez přítomnosti externího zdroje proudu či napětí. Jedna z dalších vlastností supravodičů je například schopnost odstínit vnější magnetické pole...



Neodymový magnet

Vysokoteplotní supravodič
 $T_c = 96 \text{ K}$

• Popis supravodivosti

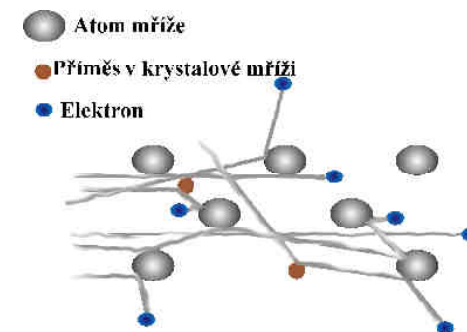


• Elektron
• Ion

Meziatomová vzdálenost
0,1-0,4 nm

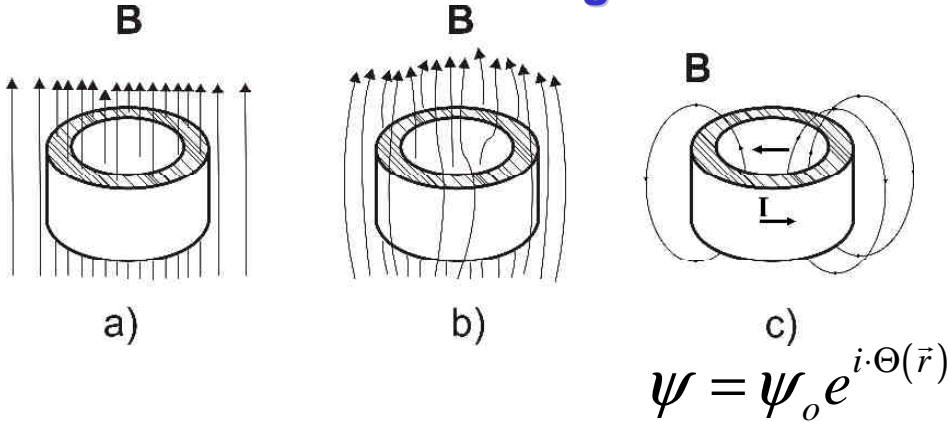
Cooperův pár
Fononová interakce
Koherenční délka
cca 100 nm

$$\psi = \psi_0 e^{i \cdot \Theta(\vec{r})}$$



SQUID

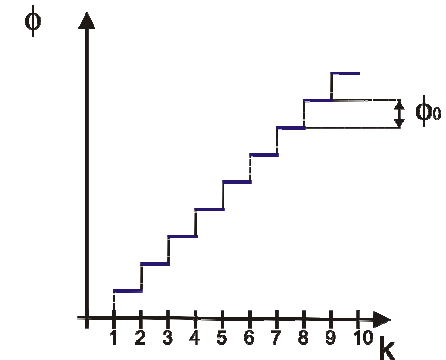
- Kvantování magnetického toku v prstenci**



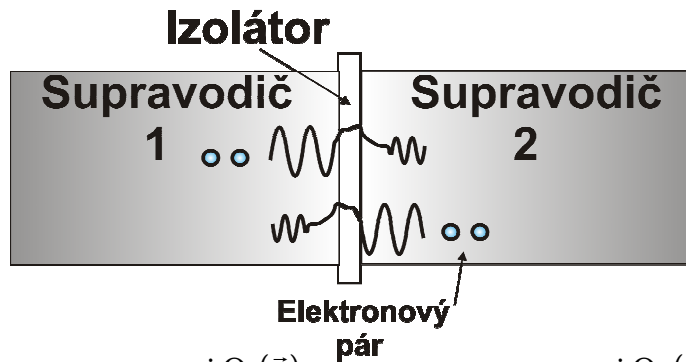
Pro fázový rozdíl podél uzavřené křivky, jejíž plochou prochází celkový magnetický tok, dostaneme:

$$\left. \begin{aligned} \Theta_2 - \Theta_1 &= \frac{2e}{\hbar} \phi = 2\pi \frac{\phi}{\phi_0} \\ \Theta_2 - \Theta_1 &= 2\pi k \end{aligned} \right\}$$

$$\phi_0 = \frac{\pi \hbar}{e} \cong 2 \cdot 10^{-15} \text{ Wb...fluxoid}$$



- Josephsonův jev**



$$\left. \begin{aligned} \psi &= \psi_{10} e^{i\Theta_1(\vec{r})} \\ \psi &= \psi_{20} e^{i\Theta_2(\vec{r})} \end{aligned} \right\}$$

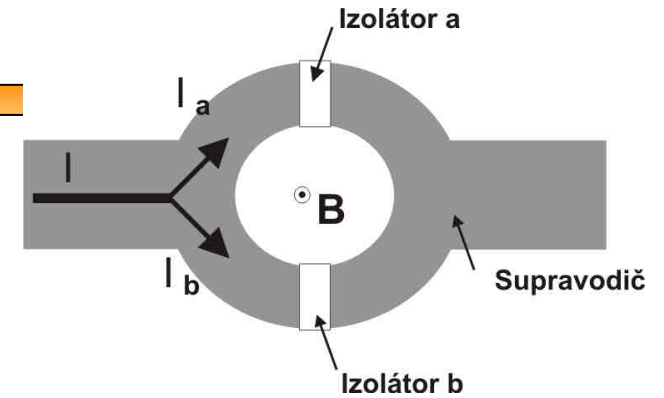
Hustota náboje je stejná na obou stranách bariéry, potom:

$$I = I_0 \sin(\theta_2 - \theta_1) = I_0 \sin(\Delta\theta)$$

SQUID

- SQUID**

$$I = I_a + I_b = I_a \sin(\Delta\theta_a) + I_b \sin(\Delta\theta_b)$$



$$B = 0 \text{ T}$$

Dva totožné Josephsony přechody
(tj. jsou proudově vyváženy)

$$I_0 = I_a = I_b$$

$$\Delta\theta_a = \Delta\theta_b = \Delta\theta$$

Pokud $I < I_0$

$$\Delta\theta = \arcsin \left[I / (2I_0) \right] \dots \text{konstatní fázový rozdíl}$$

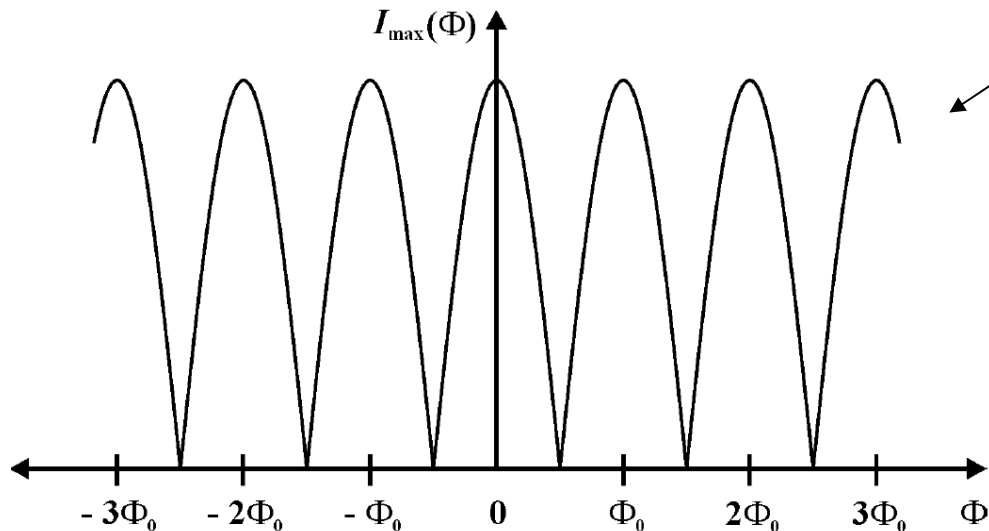
$$B \neq 0 \text{ T} \sim \phi$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta\theta_a &= \Delta\theta - \pi \frac{\phi}{\phi_0} \\ \Delta\theta_b &= \Delta\theta + \pi \frac{\phi}{\phi_0} \end{aligned} \right\}$$

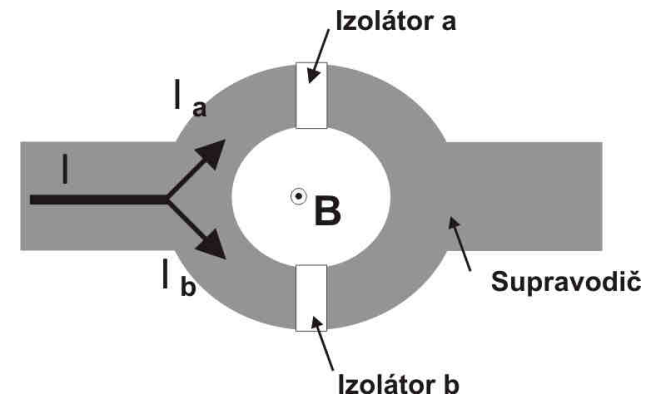
$$I = 2I_0 \sin(\Delta\theta) \cos\left(\frac{\pi\phi}{\phi_0}\right)$$

$$I_{\max} = I_{\max}(\phi) = 2I_0 \cos\left(\frac{\pi\phi}{\phi_0}\right)$$

SQUID



Modulace maximálního proudu, procházejícího DC-SQUIDem.

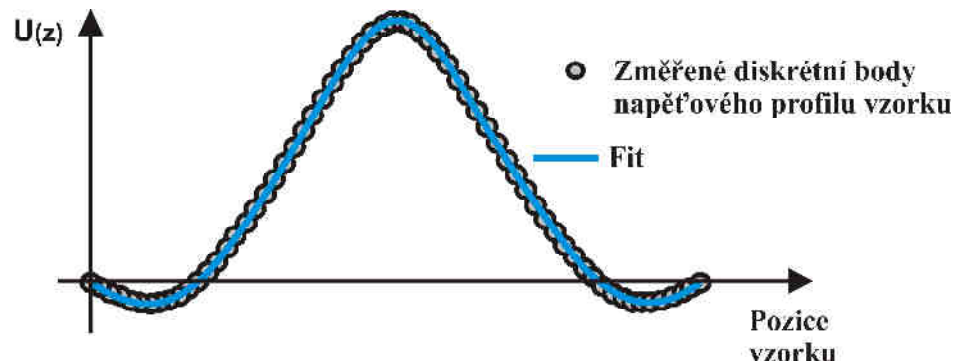
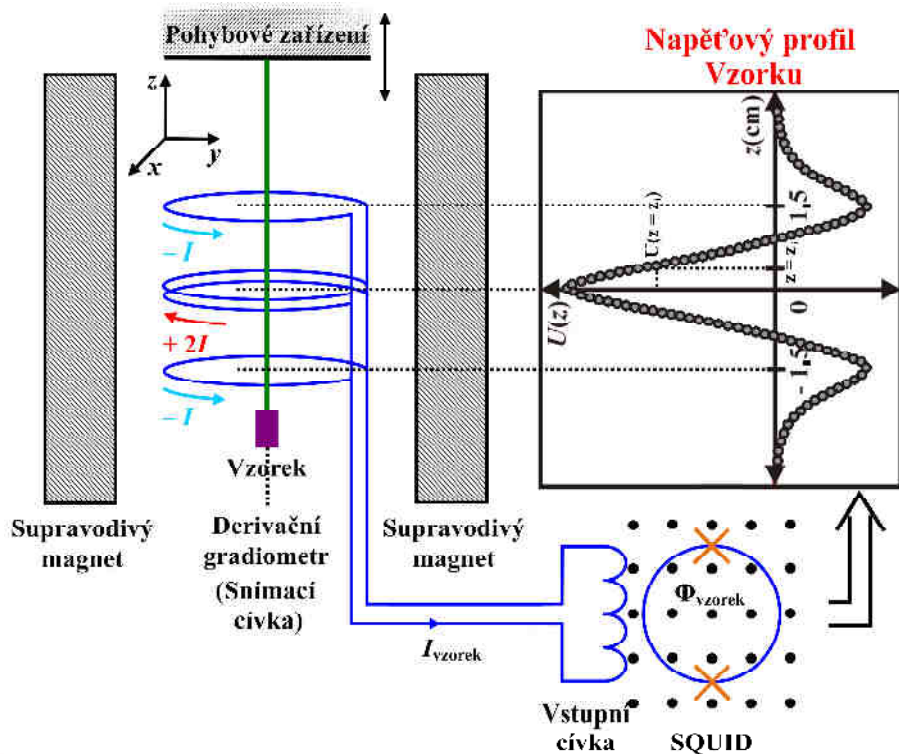


Tento průběh v podstatě představuje ideální Fraunhoferův interferenční obrazec, který je znám z optiky při pozorování interference dvou koherentních optických svazků v Youngově dvouštěbinovém experimentu. Na základě této analogie lze konstatovat, že dva Josephsonovy přechody zde hrají roli dvou štěrbin a interference pak nastává mezi dvěma supraproudy procházejícími polovinami supravodivého prstence. Supraproudy přitom nabudou různé fáze v důsledku přítomnosti vnějšího magnetického pole.

SQUID tak představuje jednoduchý, ale velmi přesný systém pro měření magnetického toku Φ . Jelikož je elementární kvantum magnetického toku Φ_0 rovno 2.07×10^{-15} Wb a v současnosti lze běžně vytvořit principiální část SQUIDu (tj. supravodivý prsteneček SQUIDu) na ploše 1 cm^2 , je v tomto případě možné změřit magnetická pole s přesností lepší jak 10^{-10} T. Obzvláště je pak jednoduché změřit změny ve vnějším magnetickém poli prostým počítáním minim kritického proudu prstence SQUIDu.

Magnetometr MPMS XL7 (SQUID, Quantum Design)

- 1.9 K – 400 K (800 K)
- -7T do + 7T
- 10^{-11} Am² do 0, 25 T
- 6×10^{-11} Am² do 7 T



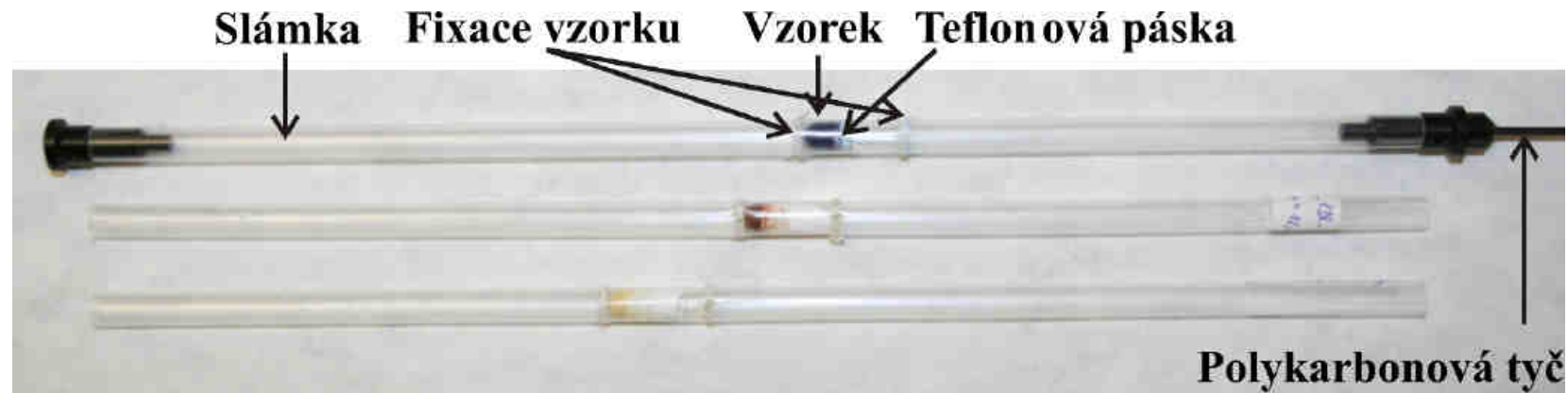
Aproximační funkce vzorku

$$U(z) = K\mu_z \left[\frac{2}{(a^2 + z^2)^{3/2}} - \frac{1}{[a^2 + (z + z_0)^2]^{3/2}} - \frac{1}{[a^2 + (z - z_0)^2]^{3/2}} \right]$$

$$a = 9,70 \text{ mm a } z_0 = 15,19 \text{ mm}$$

Magnetometr MPMS XL7 (SQUID, Quantum Design)

- Vzorek**



MPMS XL je určený pro měření práškových vzorků.

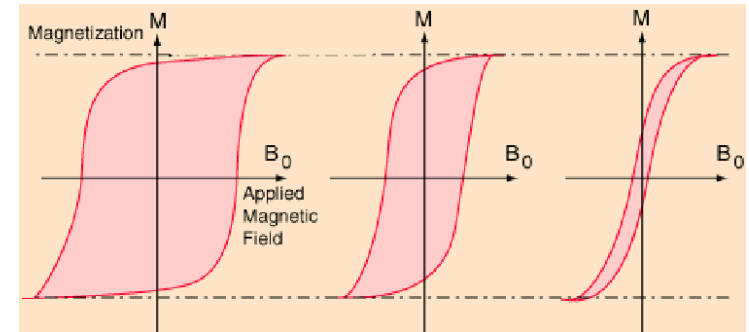
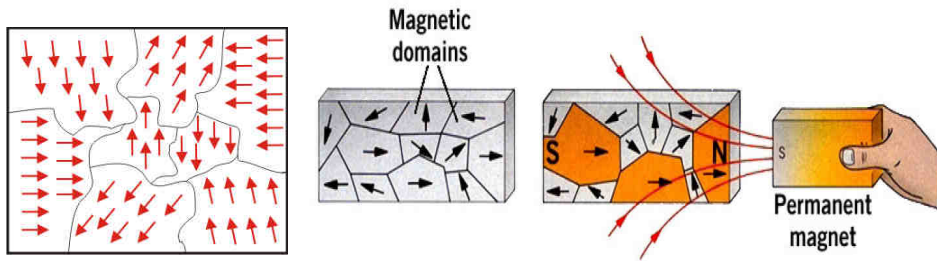
Vzorek je nasypán do **plastové kapsličky** nebo **zabalen do papíru**, **parafilmu** či **teflonové pásky** a posléze zafixován ve slámce, která je připevněna k polykarbonové tyči s pojené s pohybovým mechanismem zajišťující pohyb vzorku v derivačním gradiometru.

Podélná velikost vzorku nesmí převýšit hodnotu přibližně **5 mm**, aby se vzorek vůči gravimetrické snímací cívce jevil jako bodový magnetický dipól.

Další omezením je kladeno na magnetickou odezvu vzorku, neboť ta nesmí překročit hodnotu **5 emu** ($5 \times 10^{-3} \text{ Am}^2$) ani v poli 7T (magnetickou odezvu lze korigovat menším hmotnostním množstvím připraveného vzorku).

Hysterezní smyčka

• Feromagnetický materiál

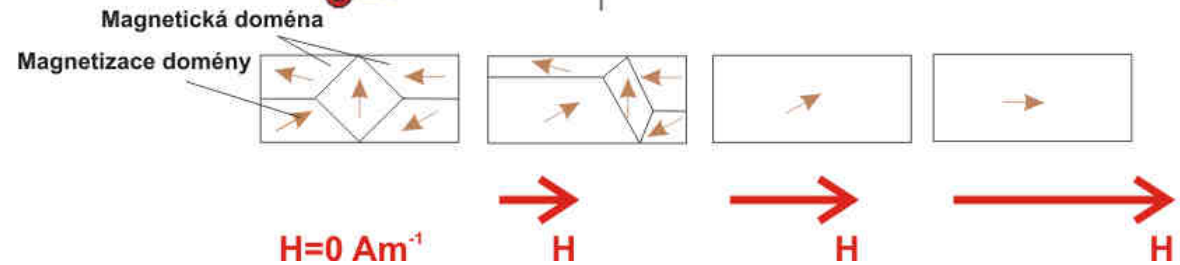
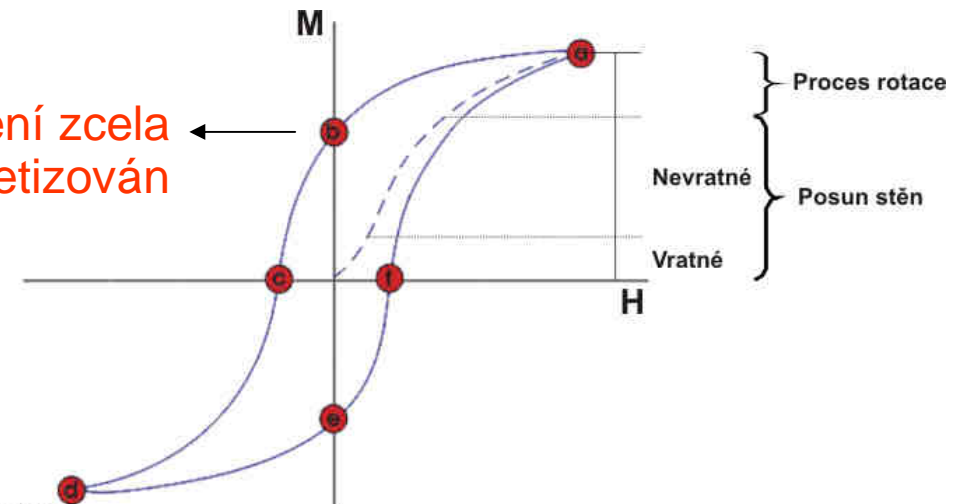


Hysterezní smyčka magnetického materiálu je uzavřená křivka magnetování, která vyjadřuje závislost $B = f(H)$

Parametry: M_s , H_c , M_r .

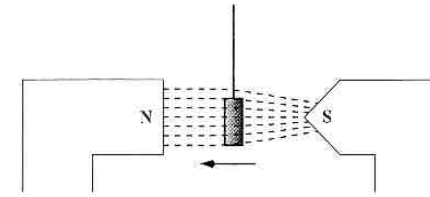
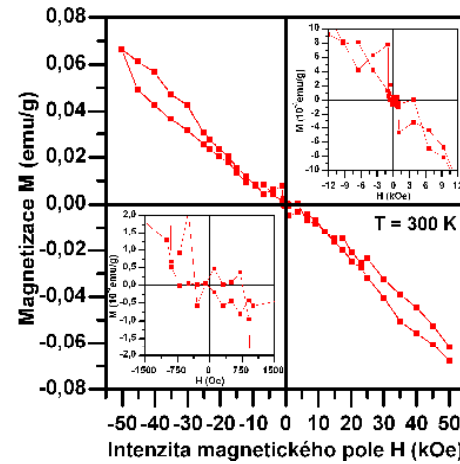
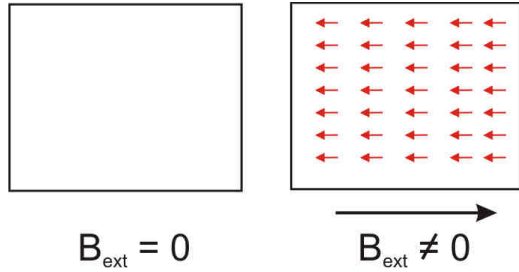
Důvody hystereze a koercivity: magnetokrystalová anizotropie, nečistoty (nemagnetické prvky), dislokace, tvarová anizotropie...

Materiál není zcela demagnetizován

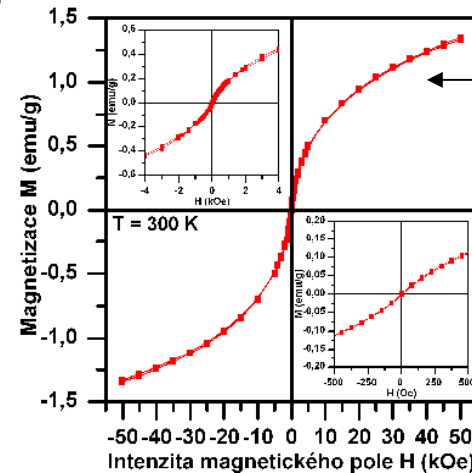
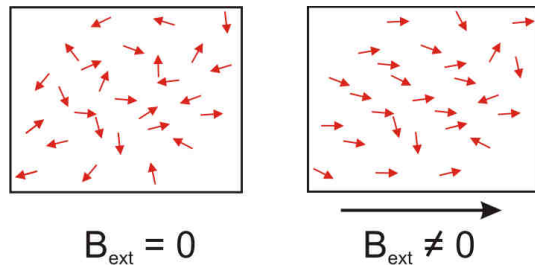


Hysterezní smyčka

• Diamagnetické

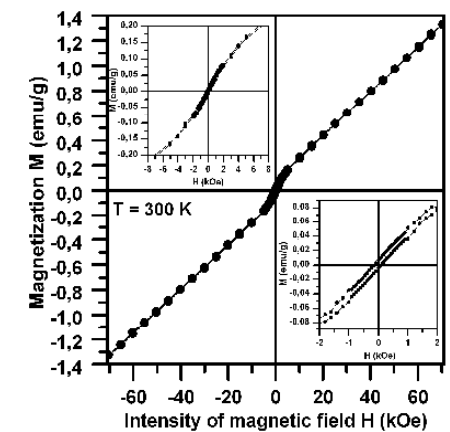
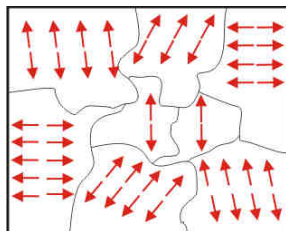


• Paramagnetické



Langevinova funkce
Brillouinova funkce

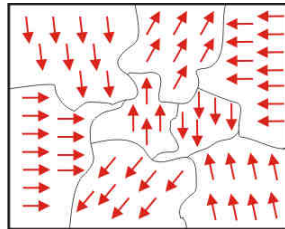
• Antiferomagnetické



Hysterezní smyčka

- Velikost částic**

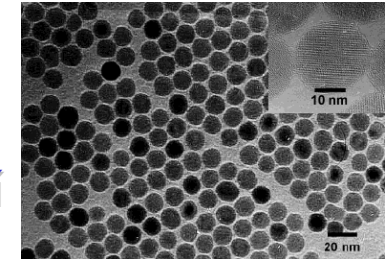
Objemový (bulkový) materiál



Změna rozměru < 100 nm

Změna aspoň jedné vlastnosti

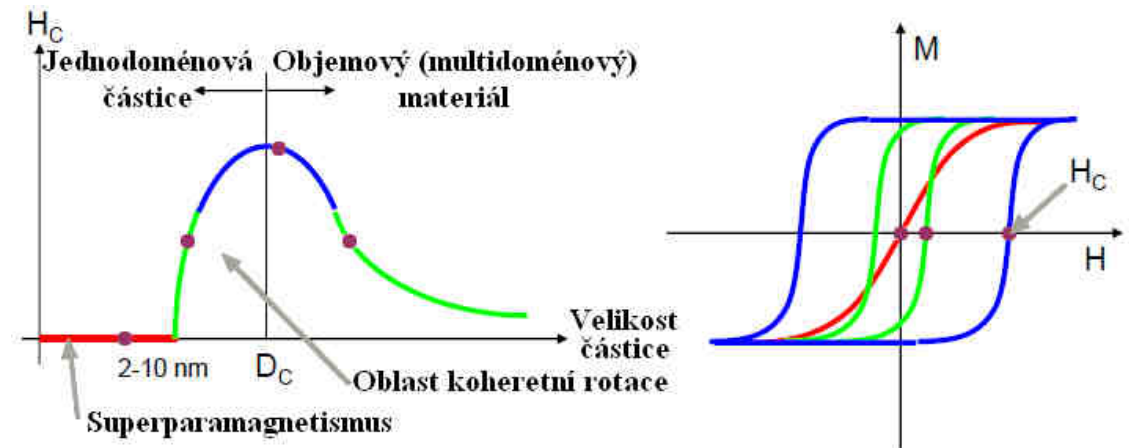
Nanomateriál



Doména je oblast elementárních magnetických dipólových momentů, které jsou uspořádány jednotným způsobem. Pokud zmenšíme rozměr částice pod její kritickou hodnotu, je energeticky výhodnější jednodoménová částice. Pokud je částice jednodoménová, magnetické momenty všech atomů míří v jednom směru a **kooperují spolu skrz celou částici**.

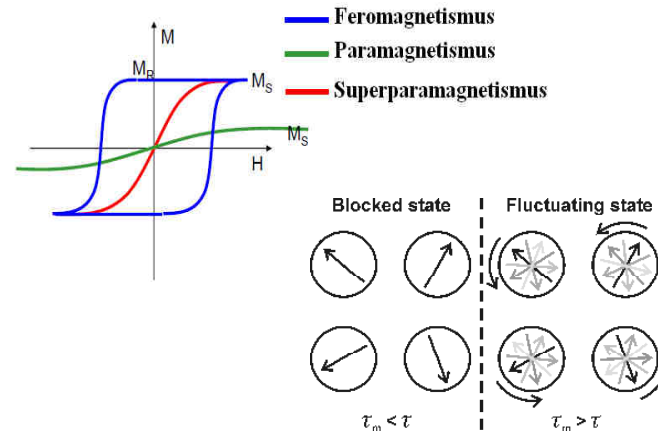
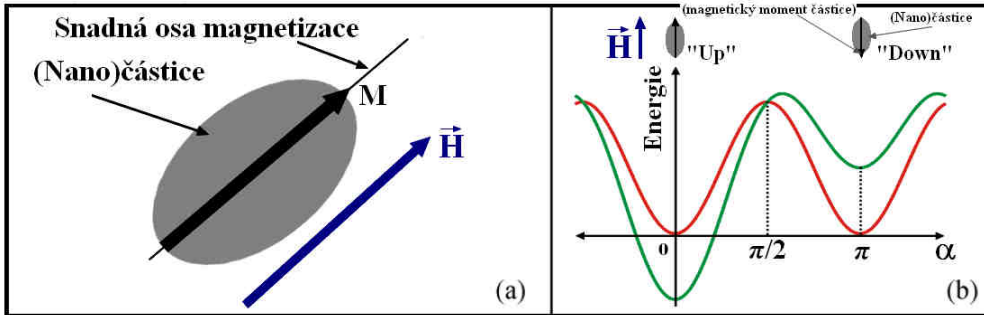
Taková částice pak navenek vykazuje obrovský magnetický moment, jehož velikost se pohybuje v tisících až deseti tisících Bohrových magnetonů.

Materiál	D_C [nm]	Poměr stran (c/a)	H_C [Oe]
hcp Co	15		
fcc Co	7	1,1	820
Fe	15	1,5	3 300
Ni	55	2,0	5 200
SmCo ₅	750	5,0	9 000
Fe ₃ O ₄	128	10	10 100
γ -Fe ₂ O ₃	166		



Hysterezní smyčka

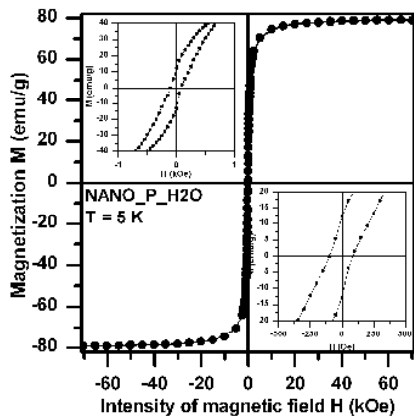
- Superparamagnetismus a zablokovaný stav



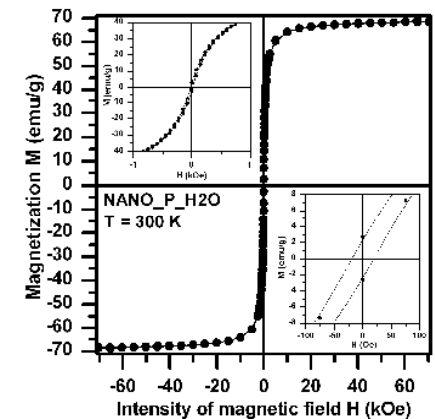
superparamagnetismus

$$E_T = k_B T$$

Anizotropní energie (AE) = energií teplotních fluktuací (TF) => spontánně překlopení směr magnetizace z jednoho snadného směru do druhého i bez přítomnosti vnějšího magnetického pole!!! Magnetický moment v superparamagnetickém stavu velmi snadno ovlivněn již slabým vnějším magnetickým polem.

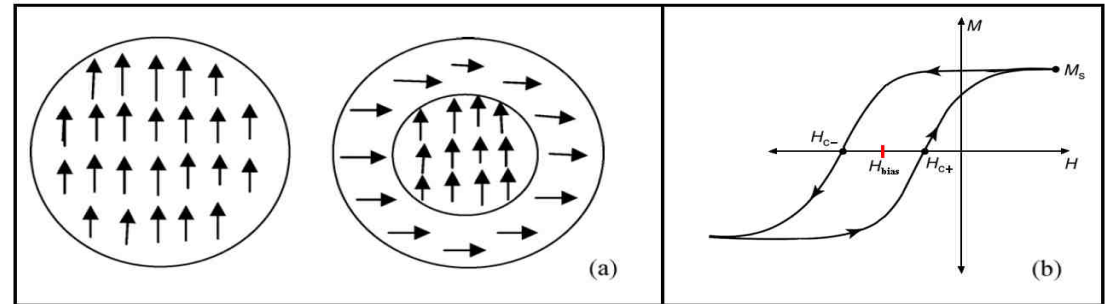
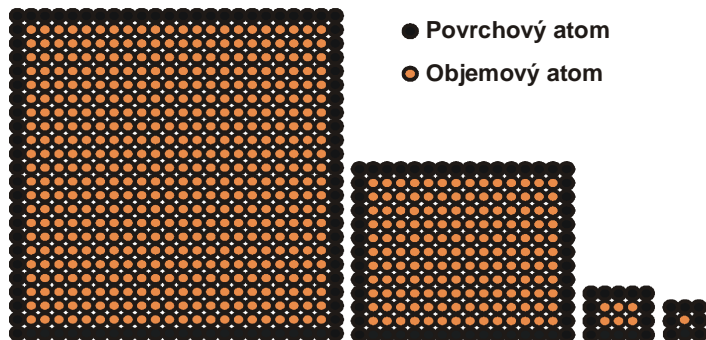


hample	T (K)	$M_{\max+}$ (emu/g)	$M_{\max-}$ (emu/g)	H_{C+} (Oe)	H_{C-} (Oe)	M_{R+} (emu/g)	M_{R-} (emu/g)
NANO_P_H2O	5	78.84	-78.84	86	-98	12.38	-13.02
	300	68.45	-68.45	20	-20	2.65	-2.65



Hysterezní smyčka

- Spinové sklánění (pod 15 nm)

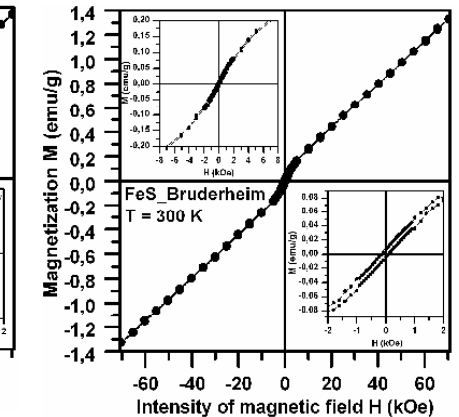
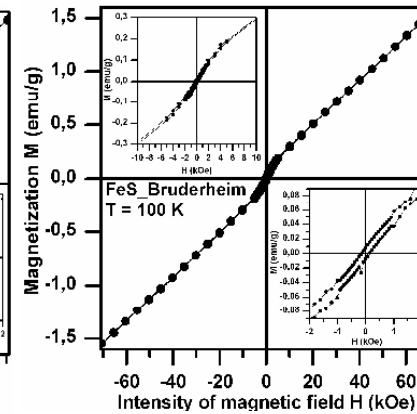
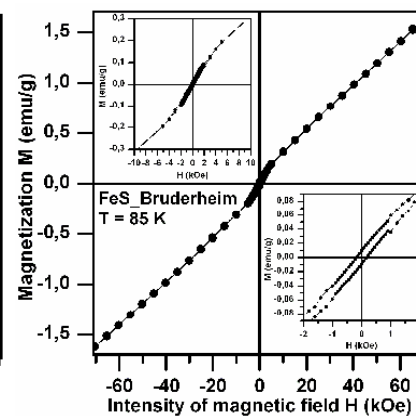
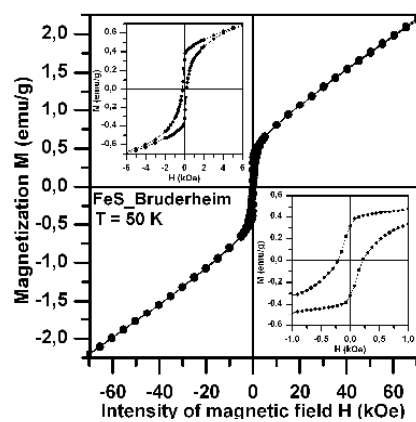
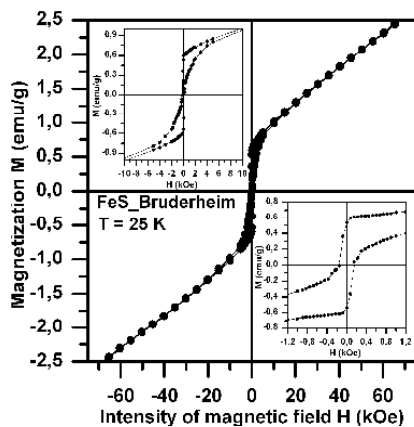
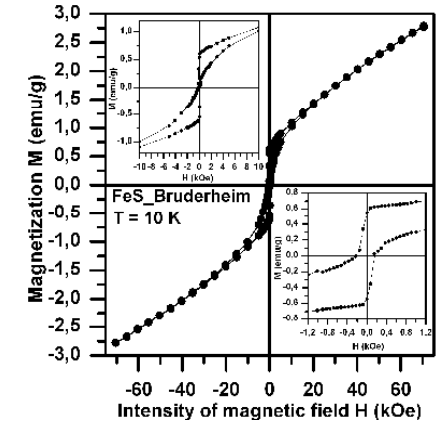
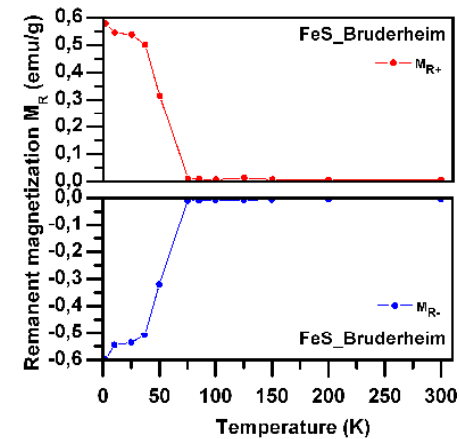
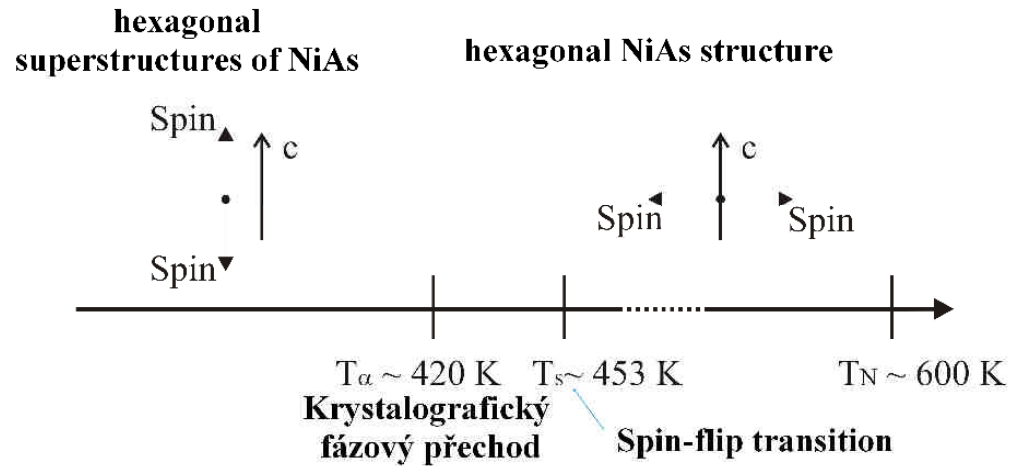


Přítomnost vakancí, porušených vazeb a mřížkového pnutí na povrchu nanočástice vytváří nejen vyšší míru neuspořádanosti atomů, ale také je činí zodpovědnými za frustraci povrchových magnetických atomových momentů. \Rightarrow nižší hodnoty saturační magnetizace.

Máme-li materiál a jeho nanočásticový protějšek, materiál je magneticky nasycený při určité hodnotě intenzity vnějšího magnetického pole. Zmenšujeme-li nyní rozměr materiálu, ukazuje se, že při stejné hodnotě intenzity vnějšího magnetického pole magnetizace nesaturuje. To je dáno tím, že atomy na povrchu a atomy kolem defektů a substitucí vykazují větší míru anizotropie, a proto je potřeba větší pole, aby se jejich spiny uspořádali do jeho směru.

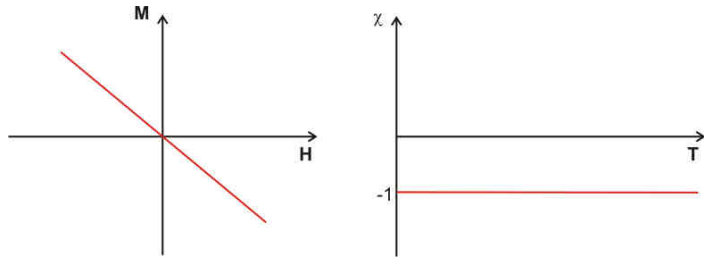
Hysterezní smyčka

- FeS systém

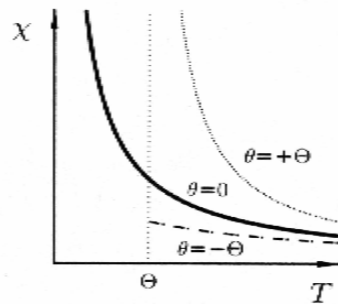


Teplotní závislost

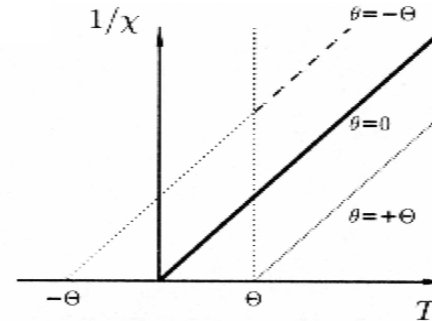
- Diamagnetické



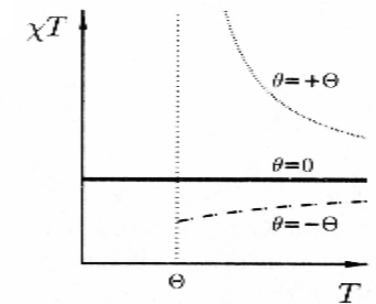
- Paramagnetické



- Ferromagnetické

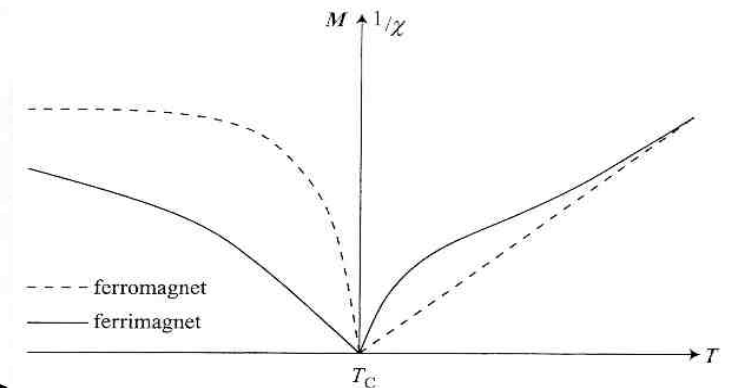
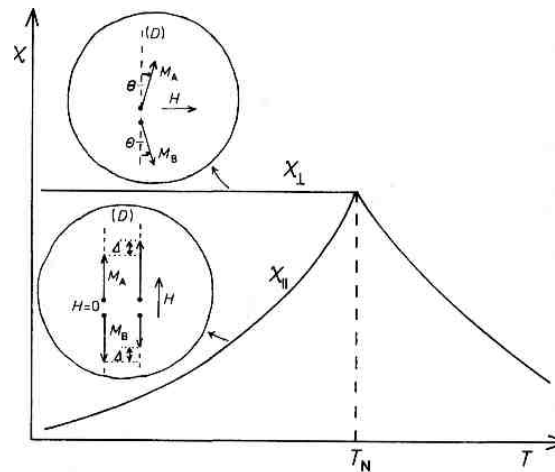
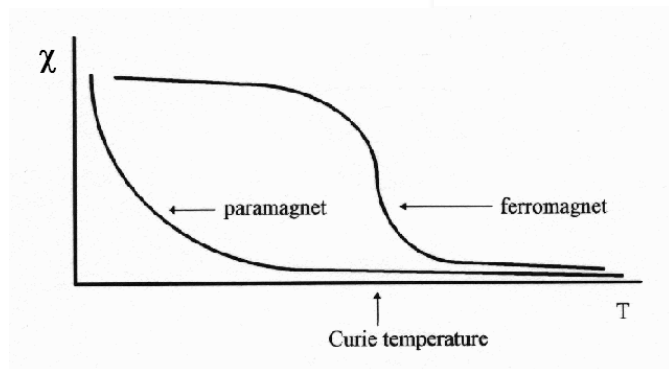
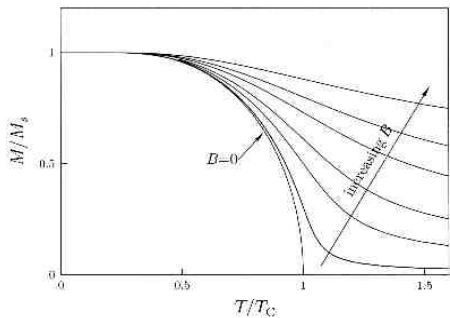


- Antiferromagnetické



$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta}$$

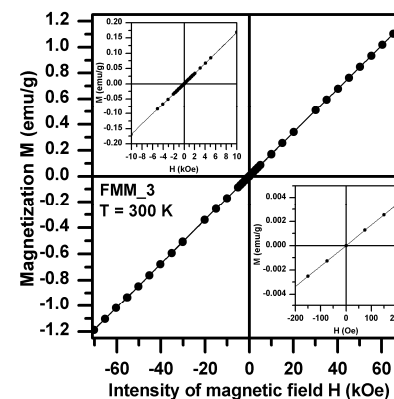
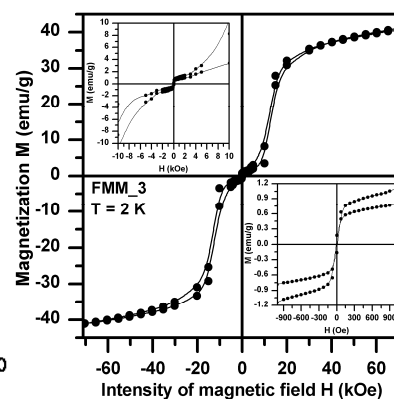
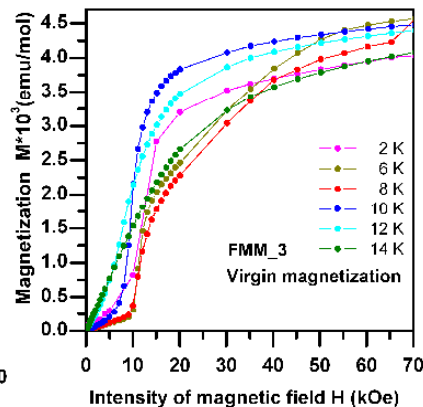
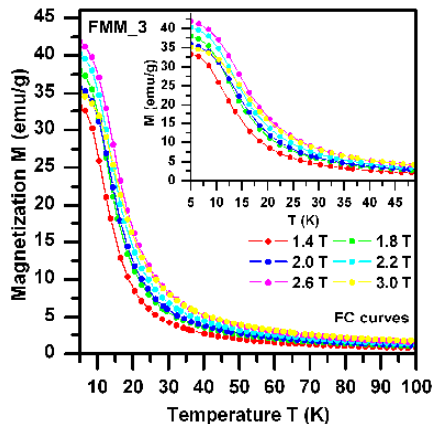
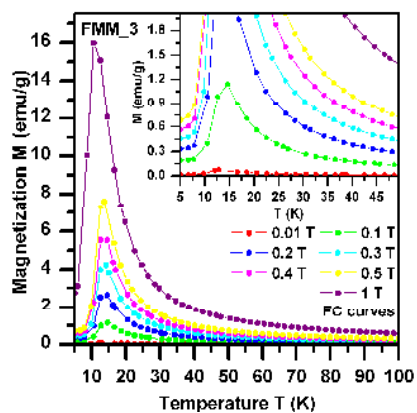
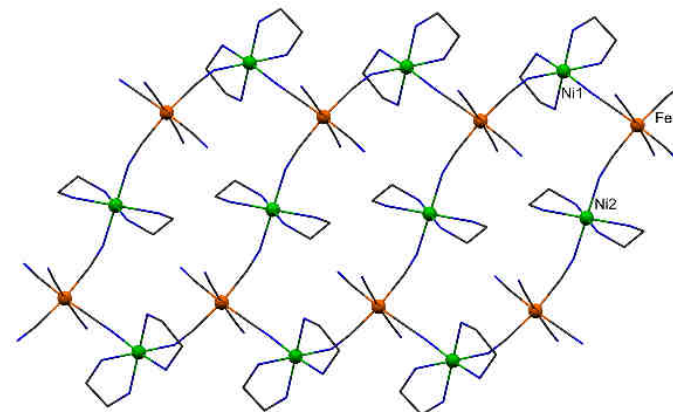
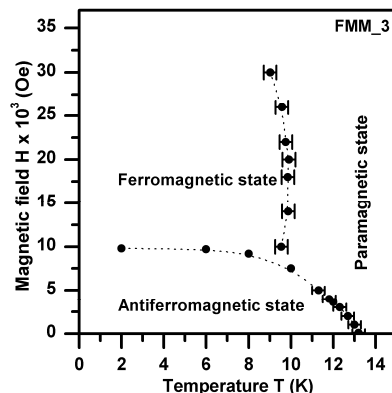
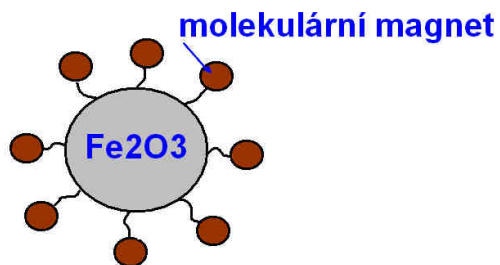
$\theta > 0 \Rightarrow \theta = T_C$ ferromagnetické uspořádání
 $\theta < 0 \Rightarrow \theta = -T_N$ antiferromagnetické uspořádání



Teplotní závislost

- Molekulární magnet**

Studium oxidu železa ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve formě nanočástic spolu s molekulárním magntem $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

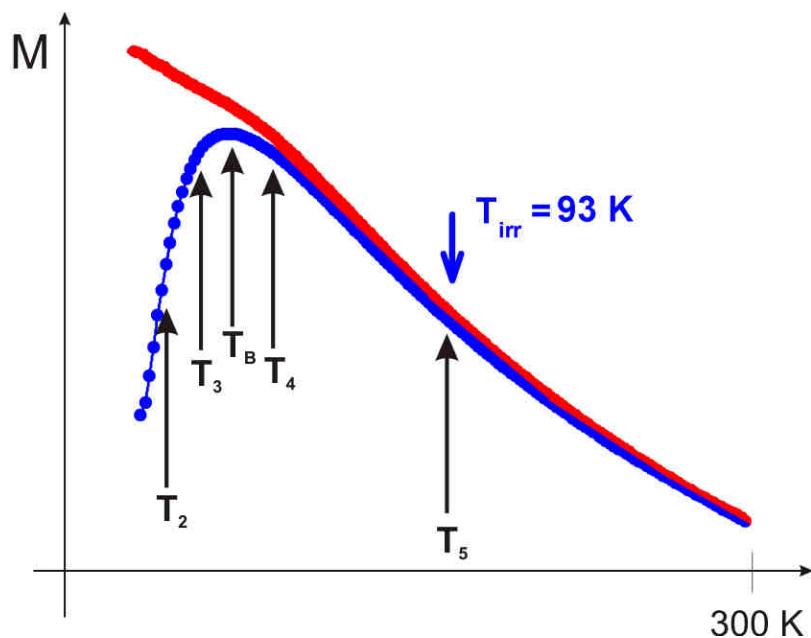


Teplotní závislost

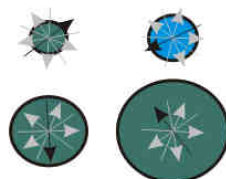
- ZFC a FC křivky**

ZFC (zero field cooled): (1) 300K – 5K při 0 Oe,
 (2) 5K – 300K při 100 Oe - měří se závislost magnetizace M na teplotě T.

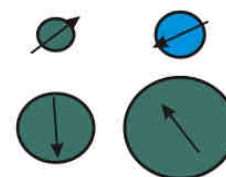
FC (field cooled): (1) 300K – 5K při 100 Oe,
 (2) 5K – 300K při 100 Oe měří se závislost magnetizace M na teplotě T.



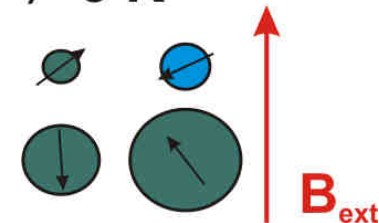
A) 300 K



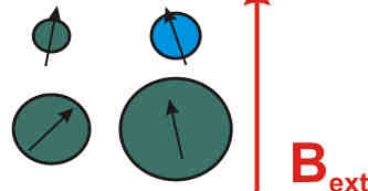
B) 5 K



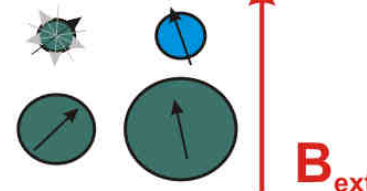
C) 5 K



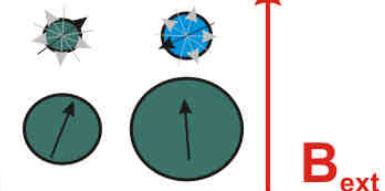
D) T_2



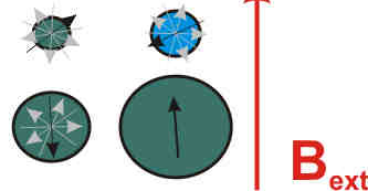
E) T_3



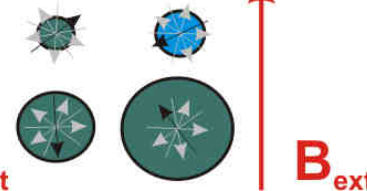
F) T_B



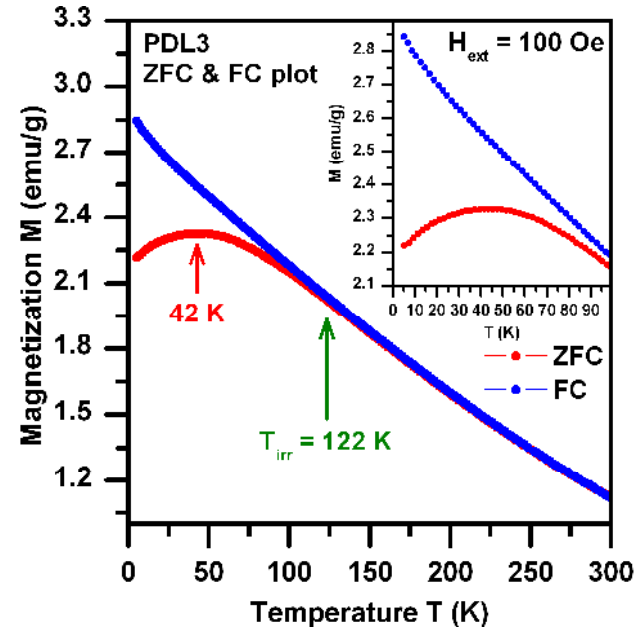
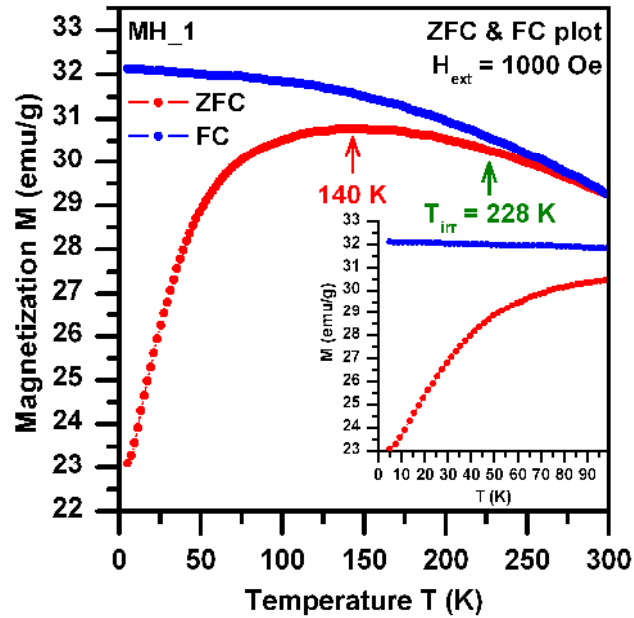
G) T_4



H) T_5



Teplotní závislost





OPVK

„Pokročilé vzdělávání ve výzkumu a aplikacích nanomateriálů“
CZ.1.07/2.3.00/09.0051



Tato prezentace je spolufinancována Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.