

Úvod do magnetismu, magnetické vlastnosti materiálů a magnetické jevy v nanosvětě



Jiří Tuček

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



Magnesia → magnetit (3. stol. před n.l.) → magnetismus

20 Reference Map of Asia Minor under the Greeks and Romans.





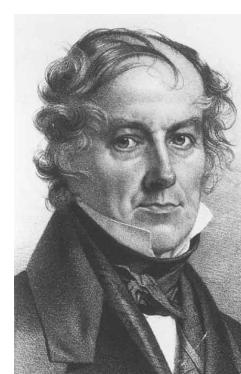
W. Gilbert
(1544-1603)



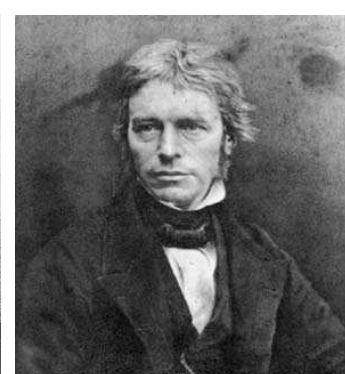
H.-Ch. Oersted
(1777-1851)



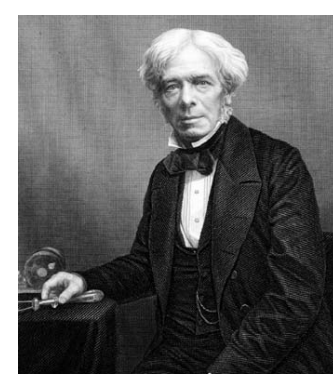
A.-M. Ampère
(1775-1836)



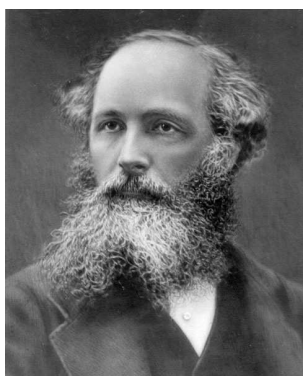
J. B. Biot
(1774-1862)



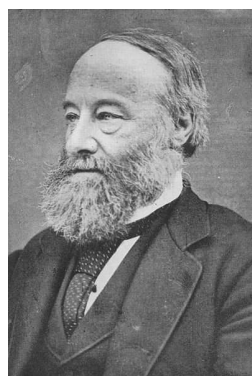
F. Savart
(1791-1841)



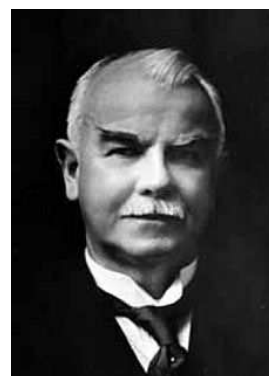
M. Faraday
(1791-1867)



J. C. Maxwell
(1831-1879)



J. P. Joule
(1818-1889)



J. A. Ewing
(1855-1935)



P. Curie
(1859-1906)



P. Lanvein
(1872-1946)



P. Weiss
(1865-1940)



L. Néel
(1904-2000)

1. Úvod do magnetismu, magnetický moment a klasifikace typů magnetických režimů

2. Typy magnetických režimů

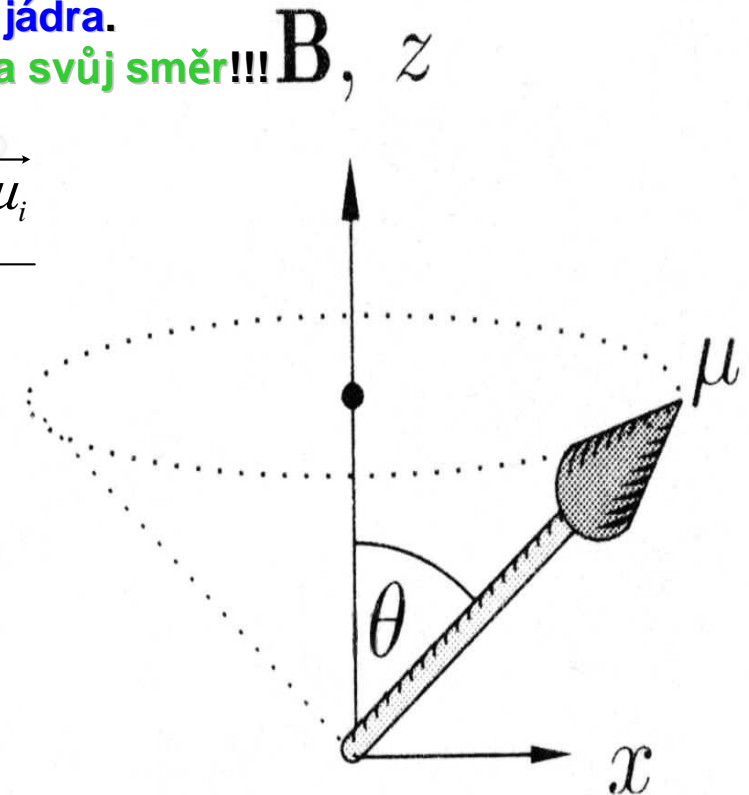
3. Magnetismus v nanosvětě

4. Klasifikace magnetických nanomateriálů z hlediska magnetických interakcí a případného použití v praxi

5. Příklady praktického využití magnetických nanomateriálů

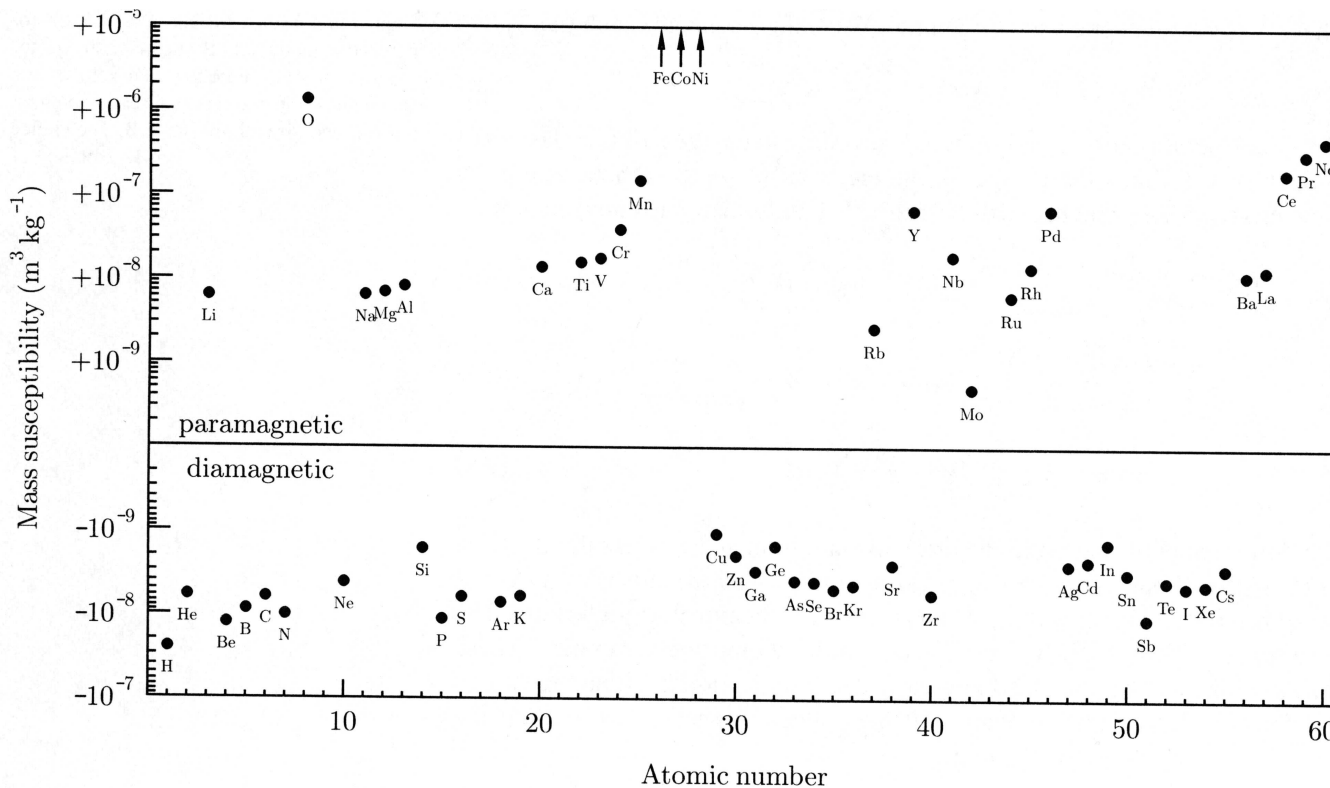
- Magnetické vlastnosti materiálu se odvíjí od jeho magnetického stavu. Magnetický stav materiálu má **atomový původ a je především určen elektrony atomů**.
- Z magnetického hlediska je každý atom charakterizován magnetickým momentem $\underline{\mu}$, který se skládá ze tří příspěvků:
 - 1). **Orbitální pohyb elektronů po dráze kolem jádra atomu;**
 - 2). **Spin elektronů („vnitřní“ magnetický moment);**
 - 3). **Vnější magnetické pole ovlivňující pohyb elektronů kolem jádra.**
- **Magnetický moment je vektorová veličina, tj. má svoji velikost a svůj směr!!!** \mathbf{B}, z
- Vystavíme-li atom vnějšímu magnetickému poli o magnetické indukci \underline{B} , jehož směr není totožný se směrem magnetického momentu, magnetický moment se **přikloní** ke směru vnějšího pole, s nímž bude svírat úhel θ . Jelikož je magnetický moment určen i orbitálním příspěvkem (tj. orbitálním momentem), přítomnost magnetického pole způsobí, že směr magnetického momentu začne rotovat kolem směru magnetického pole. **Frekvence rotace je označována jako Larmorova precesní frekvence.**
- Magnetický materiál se skládá z velkého počtu atomů, jeho magnetický projev popisujeme **magnetizací \underline{M}** , která je definována jako **vektorový součet magnetických momentů všech přítomných atomů dělený objemem materiálu.**

$$\vec{M} = \frac{\sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i}{V}$$



- Základními makroskopickými veličinami, které měříme, jsou **magnetizace M** a **magnetická susceptibilita χ** . Magnetická susceptibilita je definována poměrem M/H , kde H je intenzita vnějšího magnetického pole, které indukuje magnetizaci M v materiálu.
- Na základě hodnot magnetické susceptibility dělíme magnetické materiály do tří hlavních skupin:
 - 1). **Diamagnetické látky** $\rightarrow \chi < 0$;
 - 2). **Paramagnetické látky** $\rightarrow \chi > 0$;
 - 3). **Uspořádané magnetické materiály** – feromagnetické, antiferomagnetické, ferimagnetické látky atd. $\rightarrow \chi \gg 0$.

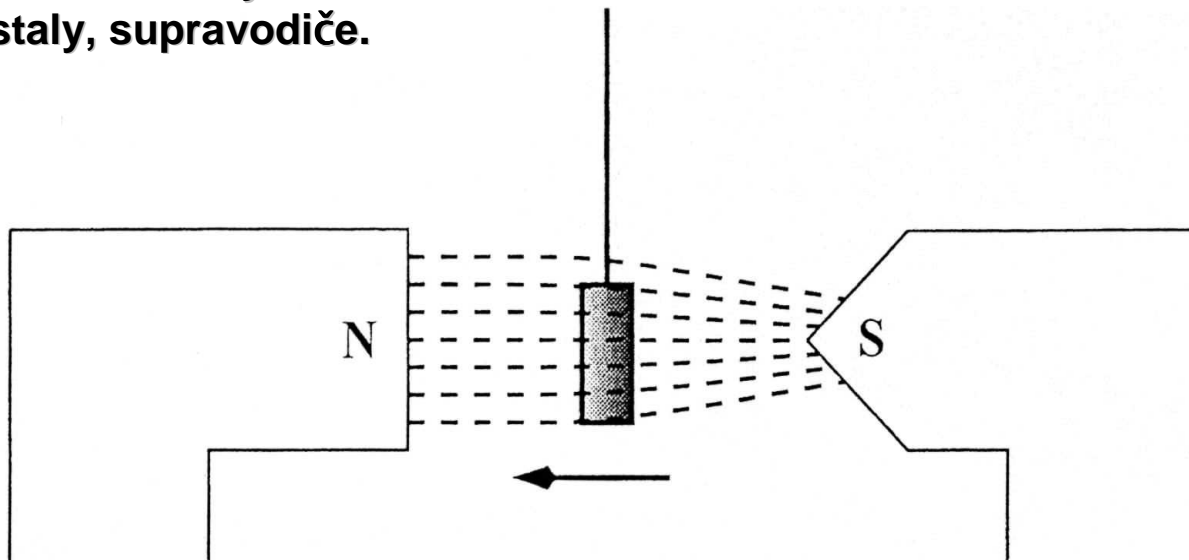
} Magneticky neuspořádané materiály



- Jádru atomu rovněž nese malý magnetický moment, ale jeho velikost je **velmi malá** v porovnání s magnetickým momentem elektronů (asi 2000 krát menší), a proto neovlivní celkové magnetické chování atomu.

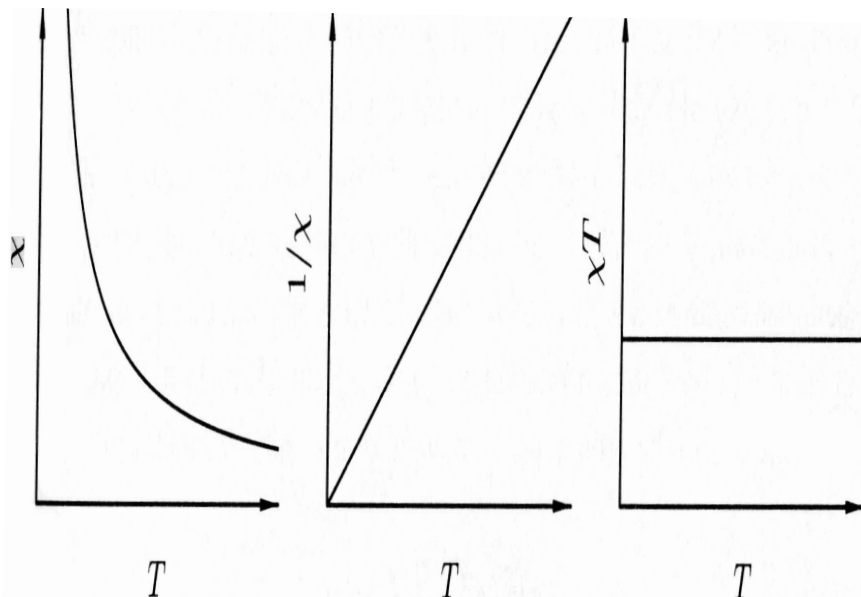
- Magnetická susceptibilita je **bezrozměrná veličina v soustavě SI!!!** (v CGS soustavě má jednotku emu/g , emu/mol ,...)

- Magnetická susceptibilita diamagnetických látek je **malá a záporná**, $\chi_d \approx 10^{-5}$.
- Diamagnetismus pochází od orbitálního pohybu elektronů kolem atomu jádra a proto **je přítomen u všech materiálů**.
- Vložíme-li diamagnetickou látku do vnějšího magnetického pole, v materiálu se indukuje magnetický moment, **který je orientován proti směru vnějšího magnetického pole**. Diamagnetická látka je tudíž **z magnetického pole vypuzována**.
- Mezi základní charakteristiky diamagnetické susceptibility patří, že (1) je **teplotně nezávislá** a (2) je **jediným příspěvkem k celkové susceptibilitě u materiálů**, u nichž všechny elektrony jsou umístěny **v uzavřených elektronových slupkách**.
- **Příklady diamagnetických látek**: všechny vzácné plyny, polyatomické plyny jako H_2 , N_2 a skoro všechny organické sloučeniny.
- **Využití**: tekuté krystaly, supravodiče.

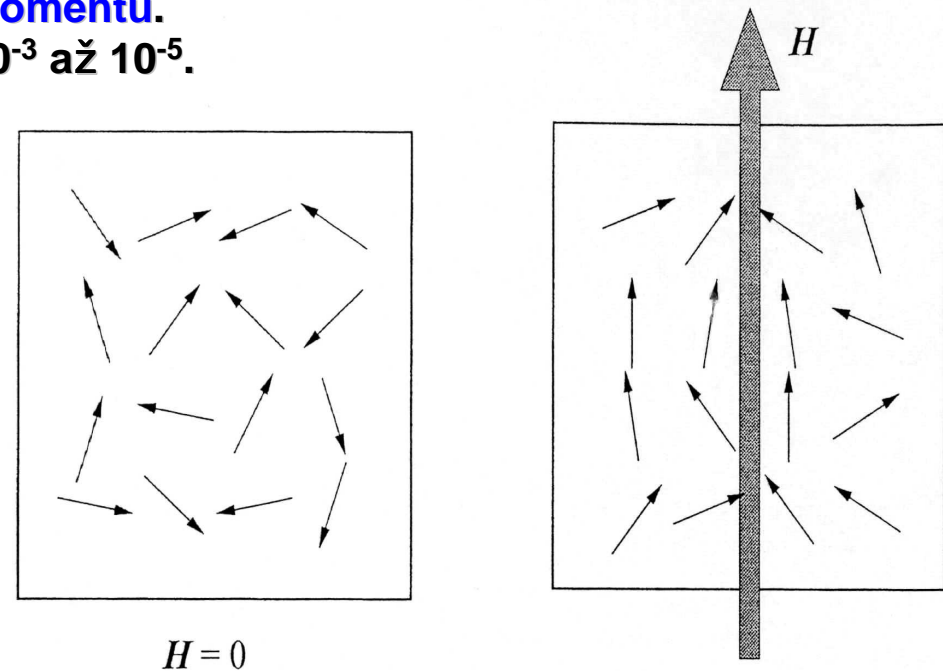


Diamagnetická látka je v kontejneru, který se začne pohybovat směrem do oblasti z nižším gradientem vnějšího magnetického pole.

- **Paramagnetické látky** jsou takové látky, jejichž atomy nesou vnitřní magnetické momenty, které spolu neinteragují. **Vnitřní magnetický moment atomu je přítom dán přítomností nepárováných elektronů.** Jejich paramagnetická susceptibilita χ_p je **kladná** a mění se s teplotou T podle **Curieho zákona** $\chi_p = C/T$, kde C je Curieho konstanta. Takové chování je přitom výsledkem **soutěžení mezi magnetickou energií** (díky vnějšímu magnetickému poli), která se snaží vyrovnat magnetické momenty do směru vnějšího pole, a **teplotními efekty** (náhodnými fluktuacemi), které **podporují neuspořádanost směrů magnetických momentů**. Vnější magnetické pole tudíž způsobí jejich částečné uspořádání (a tím i indukci magnetizace), **jehož míra závisí na intenzitě vnějšího magnetického pole.** V případě atomů paramagnetických látek je jejich **magnetický moment dán vektorovým součtem orbitálního a spinového momentu.**
- Hodnota χ_p je **malá a pohybuje se v rozmezí od 10^{-3} až 10^{-5} .**



χ , $1/\chi$ a χT na T paramagnetu

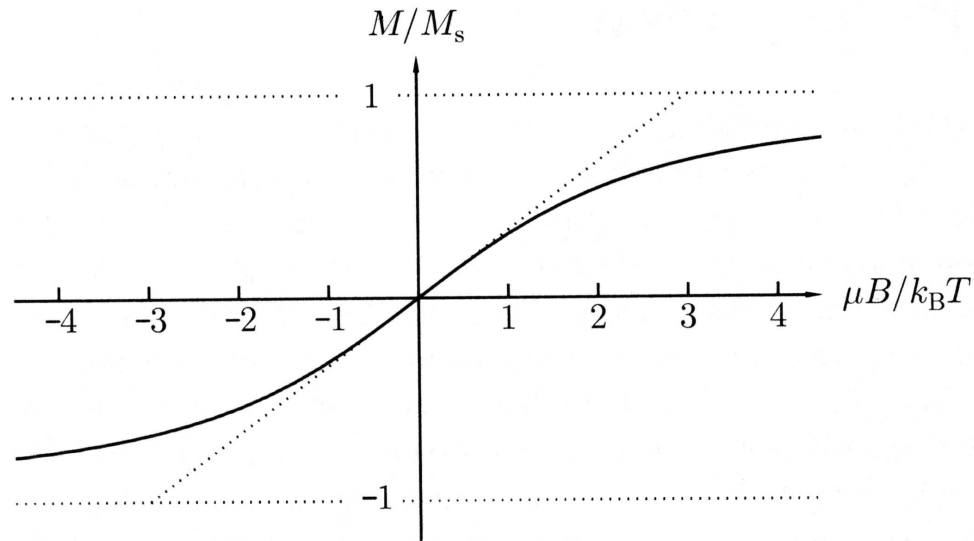


Efekt vnějšího pole na magnetické momenty

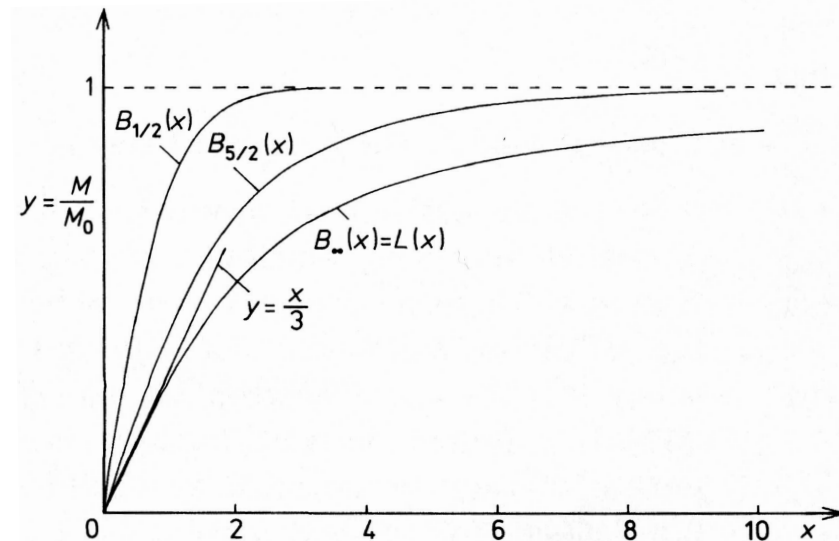
- Z matematického rozboru lze pro závislost indukované magnetizace M na vnějším magnetickém poli B odvodit vztah

$$\frac{M}{M_S} = L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$$

kde $x = (\mu B)/(k_B T)$, M_S představuje **saturační magnetizaci** a k_B je Boltzmannova konstanta.



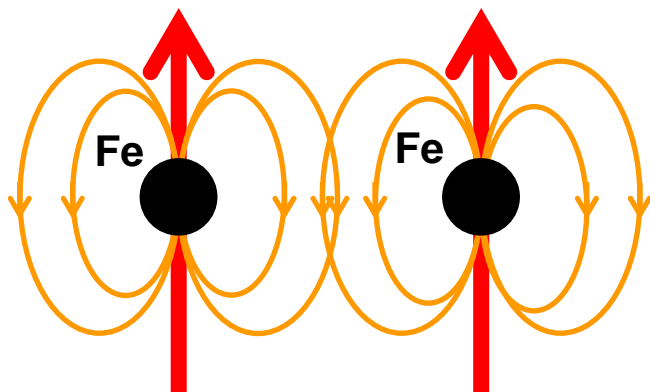
Langevinova funkce



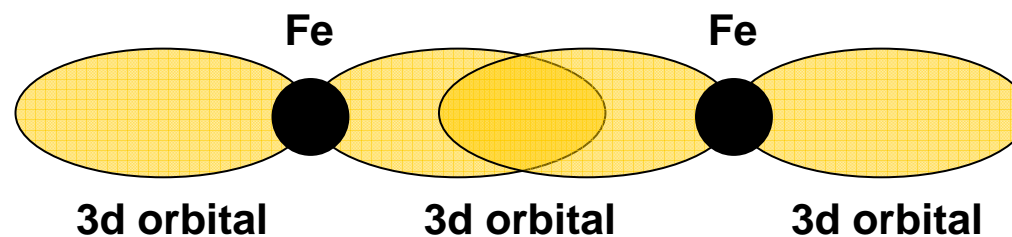
Brillouinova funkce

- Přihlédneme-li k tomu, že směry magnetických momentů v magnetickém poli jsou **kvantovány** (tj. **směry magnetických momentů nemohou být libovolné**), závislost M/M_S na vnějším poli B je korektně popsána **Brillouinovou funkcí** (zohledňuje kvantové stavy atomu). V mnoha případech je ale **klasická aproximace Langevinovou funkcí dostatečná**.
- **Příklady**: hliník, platina,...
- **Využití**: adiabatická demagnetizace, EPR, teoretické studium magnetismu.

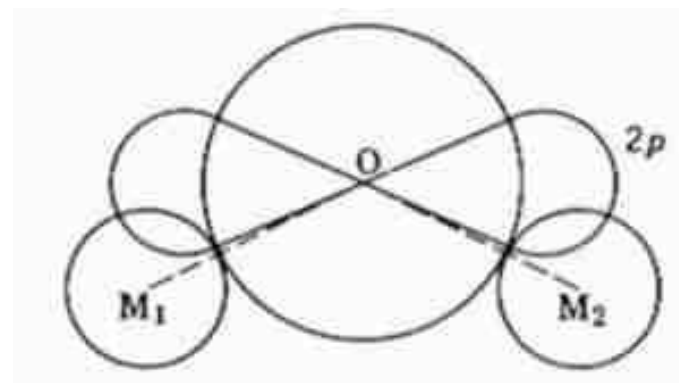
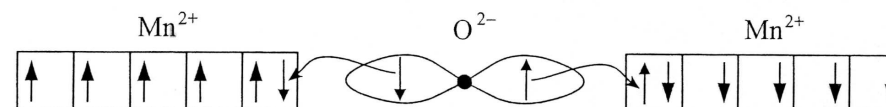
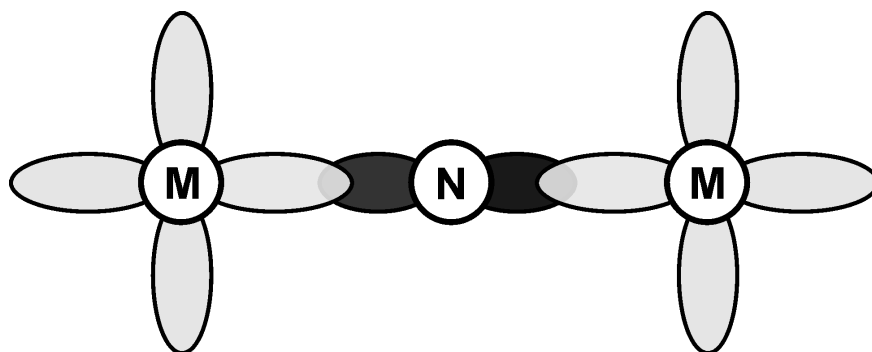
- Doposud jsme se zabývali situací, kdy magnetické momenty atomů v látce jsou izolované (tj. neinteragují vzájemně mezi sebou). Avšak v magnetických látkách většinou dochází k **interakcím mezi magnetickými momenty atomů a mezi magnetickými momenty a elektrickým potenciálem jejich okolí**.
- **Magnetické interakce obecně podporují magnetické uspořádání**, které soutěží s teplotními fluktuacemi způsobující neuspořádanost magnetických momentů. Takovéto materiály vykazují **kritickou teplotu** (tj. teplotu uspořádání), která je **mírou síly magnetických interakcí**. Nad touto teplotou, teplotní fluktuace dominují a materiál se chová jako **paramagnetická látka**. Naopak, pod kritickou teplotou síla magnetických interakcí převáží a materiál vykazuje **magneticky uspořádanou strukturu magnetických momentů**.
- Interakce magnetického momentu s elektrickým potenciálem jeho okolí je strůjcem hlavní části **magnetické anisotropie** (tzv. magnetokrystalová anisotropie), která v podstatě definuje snadné a těžké osy magnetizace v materiálu.
- Existuje několik **druhů magnetických interakcí**, jimiž magnetické momenty jednotlivých atomů v látce mezi sebou komunikují:
 - 1). **Magnetická dipolární interakce** (magnetické momenty interagují skrz prostor);
 - 2). **Přímá výměnná interakce** (elektrony interagují skrz překrývající se elektronové orbitály sousedních magnetických atomů);
 - 3). **Nepřímá výměnná interakce** (nejvíce obvyklá, vyskytuje se v případě, kdy je vzdálenost dvou sousedních atomů natolik velká, že k překrytí elektronových orbitalů nedochází. Interakce probíhá skrz orbitály nemagnetického iontu, který se nachází mezi magnetickými ionty a je spjat s existencí kovalentní vazby);
 - 4). **Nepřímá (RKKY) výměna v kovech** (uplatňuje se u vodivostních elektronů kovů);
 - 5). **Dvojitá výměna** (u některých oxidů, kde se objevuje feromagnetická výměnná interakce, neboť magnetický iont vykazuje smíšenou valenci, tj. může existovat ve více jak jednom oxidačním stavu).



**Přímá dipólová interakce
(velmi slabá)**



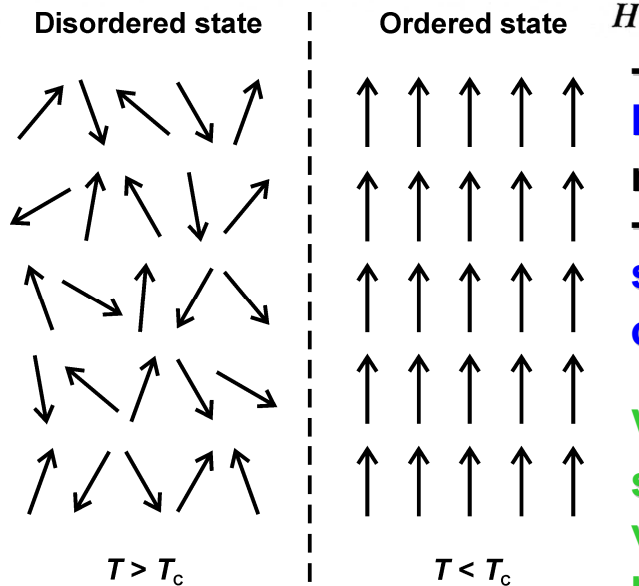
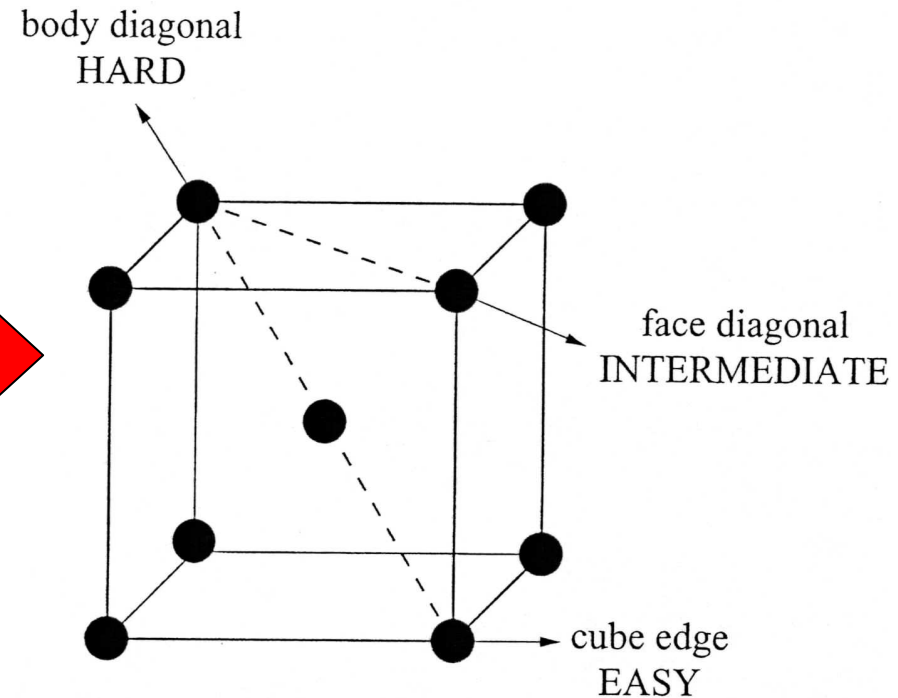
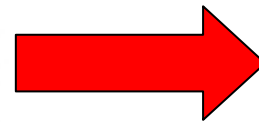
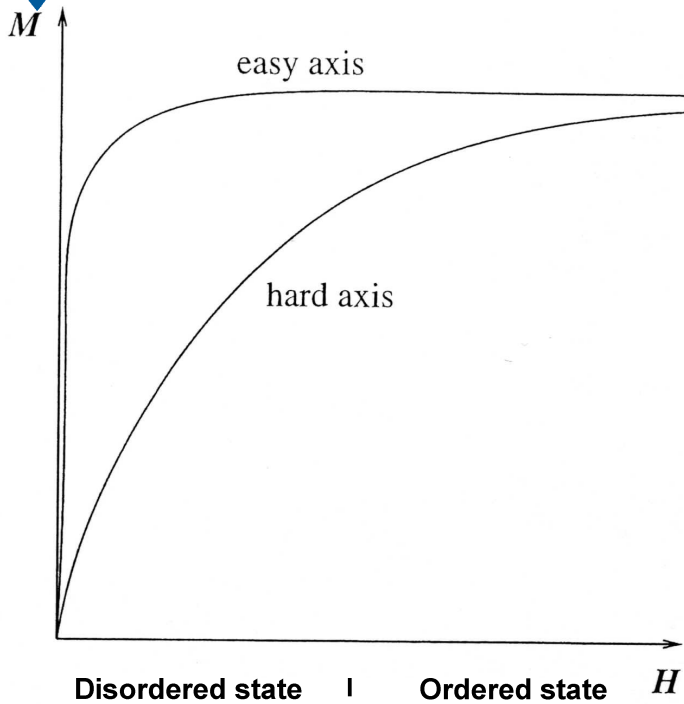
Přímá výměnná interakce



Nepřímá výměnná interakce (M je magnetický atom či iont a N je nemagnetický atom či iont)

- U uspořádaných magnetických materiálů hraje významnou roli magnetická anisotropie (tj. **magnetické vlastnosti jsou závislé na směru pozorování**). Magnetická anisotropie je pak hlavním strůjcem magneticky významných os (tj. snadná vs. těžká osa magnetizace). Magnetická anisotropie se skládá z 5 příspěvků:
- 1). **Magnetokrystalová anisotropie** - MKA (má původ ve **spin-orbitální vazbě**, svazující spin s orbitálním pohybem elektronů, čímž se **spin stává prostřednictvím orbitalů citlivým na elektrostatické pole krystalu a tím i na svoji orientaci vůči krystalové mřížce**, z energetického hlediska podporuje MKA usměrnění magnetizace materiálu podél specifického krystalografického směru → **snadná osa magnetizace**, je typická pro daný materiál a nezávislá na jeho směru);
 - 2). **Tvarová anisotropie** - TA (vyskytuje se u **nesférických materiálů**, je zodpovědná za nejvyšší hodnoty koercitivity, s TA je spojená **magnetostatická energie a demagnetizace krystalu**);
 - 3). **Magnetoelastická anisotropie** - MEA (je výsledkem **vnitřních i vnějších pnutí v materiálu, plastických deformací, ozáření svazkem iontů...**);
 - 4). **Indukovaná anisotropie** - IA (**anisotropie indukována vnějšími vlivy** - teplota);
 - 5). **Výměnná anisotropie** - VA (na rozhraní dvou různých magnetických fází, například rozhraní feromagnetické a antiferomagnetické fáze, které jsou v těsném kontaktu).
- U většiny magneticky uspořádaných materiálů přitom mezi různými příspěvky platí nerovnosti:

$$MKA \geq TA \geq MEA \geq IA \geq VA$$



- Je patrné, že magnetické chování magneticky uspořádaných látek je anisotropní (tj. záleží na směru působení vnějšího magnetického pole).
- Je mnohem snadnější magnetovat uspořádaný materiál podél snadné osy než podél těžké osy → rozlišujeme snadné a těžké osy magnetizace.

V uspořádaném stavu magnetické momenty atomů či iontů spolu komunikují → vzniká magnetické „uspořádání na dlouhou vzdálenost“ a materiál vykazuje spontánní magnetizaci i bez přítomnosti vnějšího magnetického pole!!!

- Výše diskutované anisotropie udělují krystalu magnetickou energii. Celková magnetická energie je pak dána součtem magnetokrystalové, magnetoelastické, magnetostatické, indukované a výměnné energie. Rovnovážný magnetický stav avšak musí splňovat podmínku minima úhrnné magnetické energie. Ukazuje se, že aby tato podmínka byla splněna, je energeticky výhodnější rozdělit krystal na makroskopicky spontánně zmagnetované oblasti se vzájemně odlišným směrem spontánní magnetizace → **DOMÉNY**. Hlavní úlohu při vzniku domén hraje energie magnetostatická (demagnetizační).
- Změna směru magnetizace při přechodu z jedné domény do druhé se neděje jedním skokem, ale je spojitě rozdělena na větší počet atomových rovin. Mezi sousedními spontánně zmagnetovanými oblastmi tím vzniká jistá přechodová vrstva – Blochova stěna – v níž se vektor magnetizace vytáčí ze snadného směru, který zaujímal v jedné doméně, a spojitě přechází do dalšího snadného směru, v němž leží magnetizace druhé domény. Energie, která je potřebná k tvorbě doménové stěny, tím snižuje celkovou magnetickou energii materiálu.

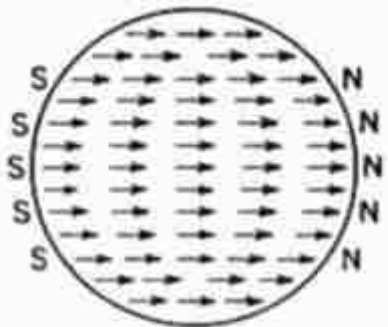


Fig. 6.5. Single domain structure.

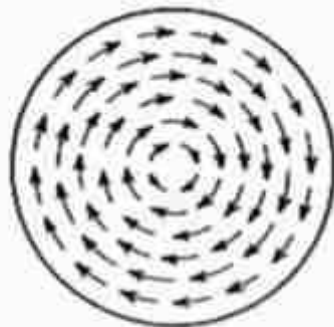


Fig. 6.6. Domain structure of a material with small crystal anisotropy.

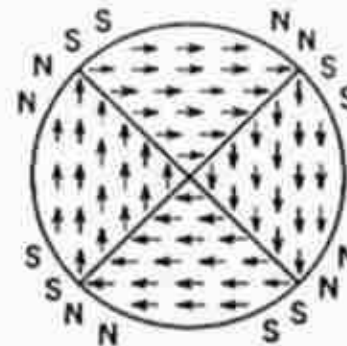


Fig. 6.7. Domain structure of a material with large crystal anisotropy.

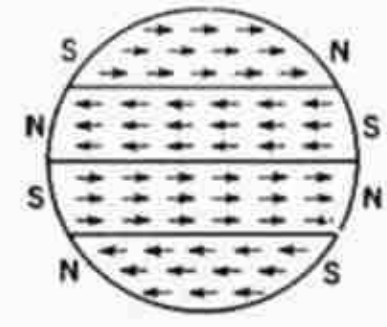
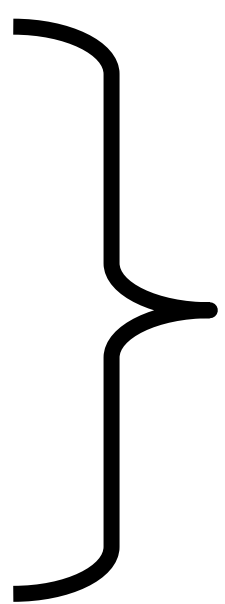
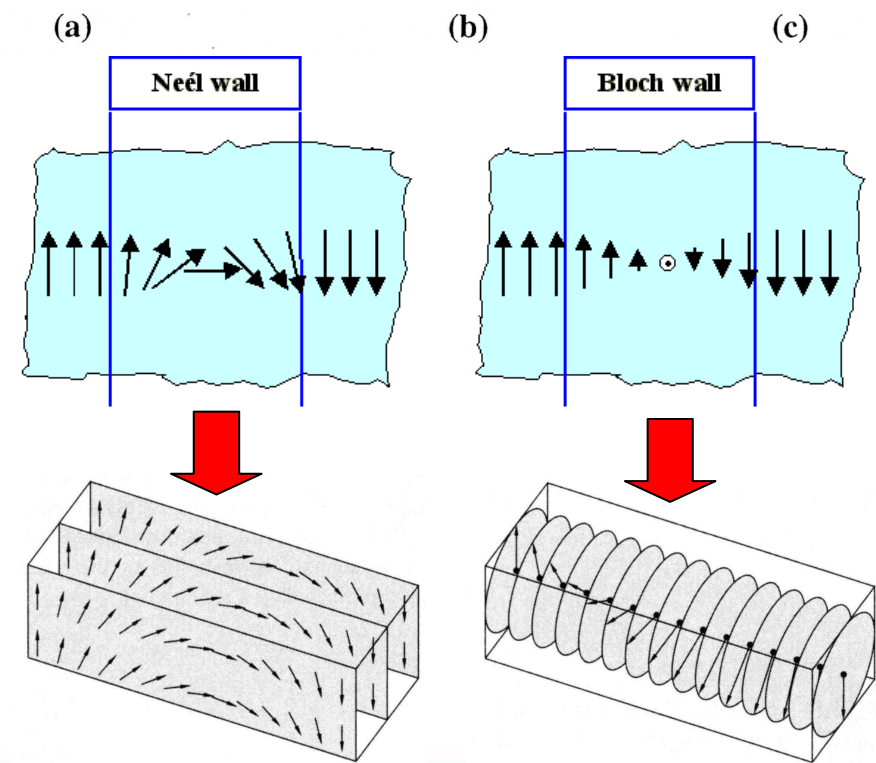
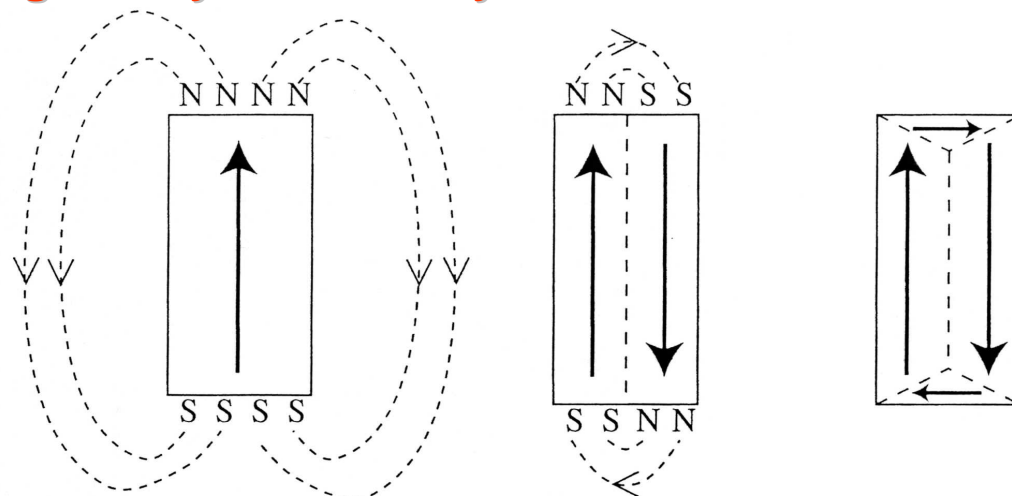
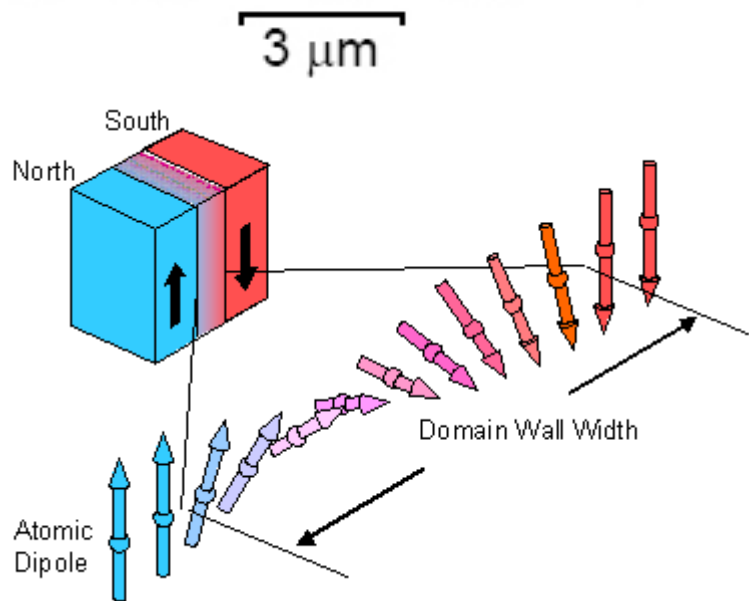
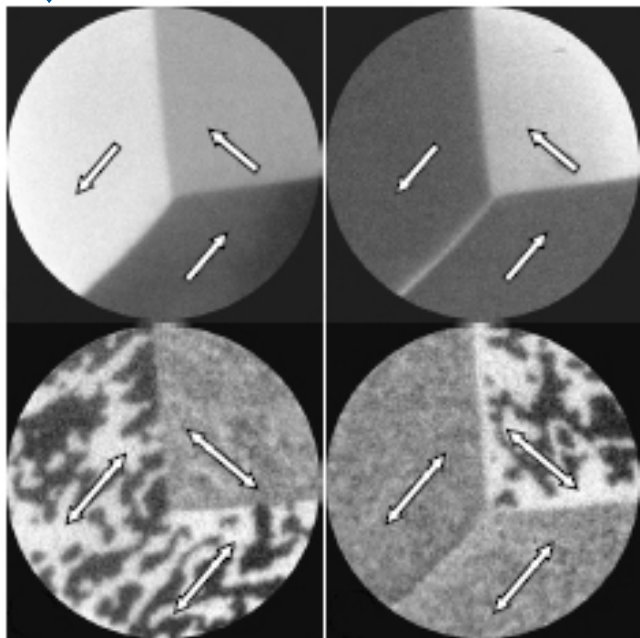
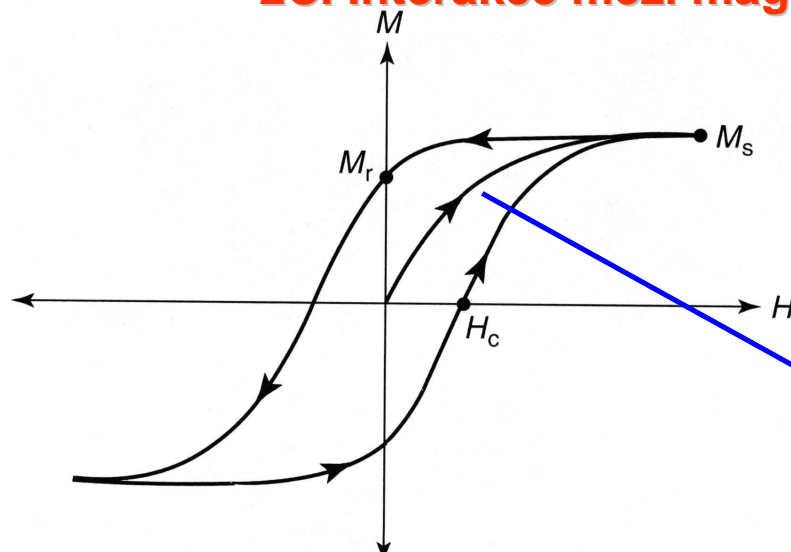


Fig. 6.8. Domain structure of a material with uniaxial anisotropy.



- Magnetické materiály vykazují pod teplotou uspořádání **hysterezi** (tzv. „zaostávání“).
- Na hysterezní smyčce (tj. závislosti magnetizace M materiálu na intenzitě H přiloženého vnějšího magnetického pole) jsou význačné body – **saturační magnetizace M_s** , **remanence M_r** a **koercitivita H_C** .
- Magnetizujeme-li materiál z demagnetizovaného stavu, pohybujeme se po křivce **prvotní magnetizace**, až dospějeme k bodu, kdy magnetizace materiálu již nenarůstá → **saturační magnetizace**. **V tomto bodě jsou směry všech domén a jejich magnetických momentů uvnitř materiálu uspořádány do směru vnějšího magnetického pole.**
- Pokud nyní snižujeme intenzitu vnějšího pole, magnetizace se již nemění podle křivky prvotní magnetizace. Je-li intenzita pole nulová, materiál si ponechává tzv. **zbytkovou (remanentní) magnetizaci**, tj. není zcela demagnetizován.
- Abychom provedli celkovou demagnetizaci, musíme použít vnější magnetické pole, ale opačného směru než při prvotní magnetizaci materiálu. Intenzita opačného pole, která způsobí celkovou demagnetizaci, se nazývá **koercitivní intenzita** (sice jsme demagnetovali materiál, nicméně domény budou jinak orientovány než v případě původního demagnetovaného materiálu → **HISTORIE**).
- Celý cyklus se nazývá hysterezní smyčka, plocha hysterezní smyčky pak udává **hysterezní ztráty** (tj. ztráty energie).
- **Důvody hystereze a koercitivity: magnetokrystalová anizotropie, nečistoty** (nemagnetické prvky), **dislokace, tvarová anizotropie...**
- Na základě tvaru a plochy hysterezní smyčky dělíme magnetické materiály na **magneticky tvrdé** (vysoké hodnoty H_C , trvalé magnety) a **magneticky měkké** (malé hodnoty H_C , transformátorové plechy).

2C. Interakce mezi magnetickými momenty v látce



M_s – saturační magnetizace
 M_r – remanentní magnetizace
 H_c – koercitivní intenzita

Křivka prvotní magnetizace

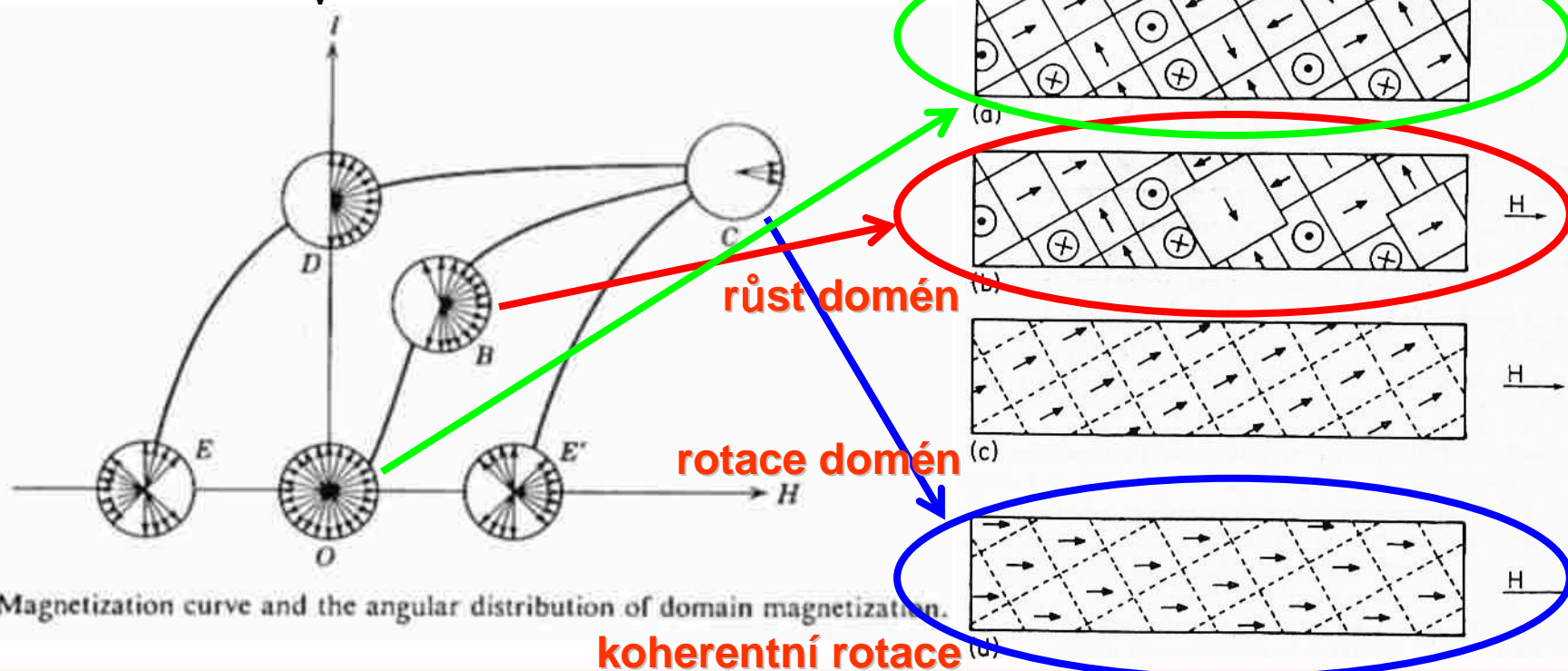


Fig. 12.2. Magnetization curve and the angular distribution of domain magnetization.

koherentní rotace

- **Feromagnetismus** se objevuje u látek, kde výměnné interakce podporují paralelní uspořádání magnetických momentů. Díky přítomnosti molekulárního pole feromagnetické látky mají spontánní magnetizaci i bez přítomnosti vnějšího magnetického pole. Při 0 K je **uspořádání kompletní**, což vede k maximální **hodnotě spontánní magnetizace**. Jak roste teplota, hodnota spontánní magnetizace klesá a spontánní magnetizace feromagnetického materiálu vymizí jak dosáhneme Curieovy teploty, nad níž je materiál **paramagnetický**.
- Jelikož feromagnetická látka vykazuje doménovou strukturu, je celková magnetizace v demagnetovaném stavu nulová (směry magnetizací jednotlivých domén jsou náhodně orientovány a jako celek dávají vektorově nulu). Jakmile přiložíme vnější magnetické pole, **dojde k magnetizaci materiálu, což se projeví vysokou hodnotu magnetické susceptibility**. Pro feromagnetické látky platí v oblasti, kde jsou paramagnetické, Curie-Weissův zákon

$$\chi_{\text{Fero}} = \frac{C}{T - T_C}$$

kde C je **Curie-Weissova konstanta** a T_C je **Curieova teplota**. Výměnné interakce zapisujeme pomocí vztahu

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

kde \vec{S}_i je **spinový vektor prvního atomu**, \vec{S}_j je **spinový vektor druhého atomu** a J_{ij} je tzv. **výměnný integrál**, který **charakterizuje typ a sílu magnetické interakce**. Je-li $J_{ij} > 0$, magnetické momenty mezi sebou interagují **feromagneticky**, je-li $J_{ij} < 0$, magnetické momenty mezi sebou interagují **antiferomagneticky**.

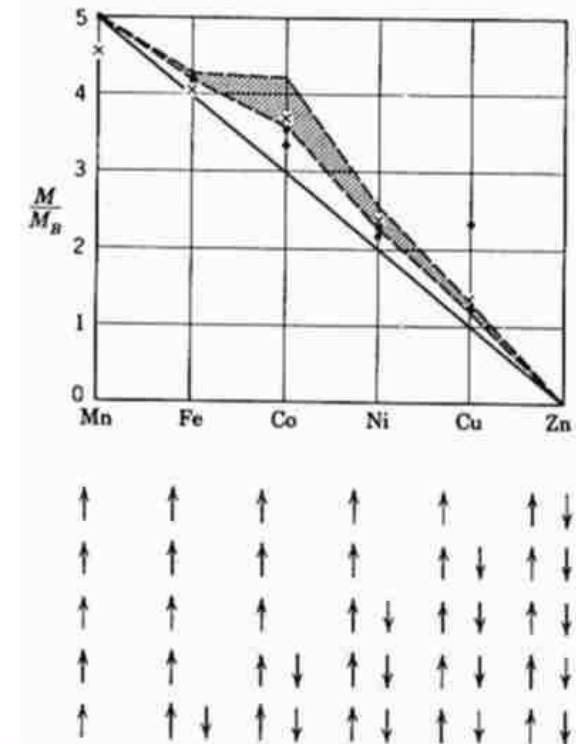


- Pokud jsou výměnné interakce **záporné**, tj. $J_{ij} < 0$, pak sousední magnetické momenty jsou orientovány **antiparalelně vůči sobě**. Tato situace se velmi často děje u materiálů, které se skládají ze dvou vzájemně se prolínajících podmřížek, kdy magnetické momenty atomů patřících první podmřížce jsou orientovány jedním směrem, kdežto magnetické momenty atomů patřících druhé podmřížce jsou orientovány právě opačně. Každé podmřížce pak můžeme přiřadit odpovídající magnetizaci jako vektorový součet všech příslušných magnetických momentů dělený objemem materiálu. Je důležité podotknout, že magnetizace první i druhé podmřížky jsou velikostně totožné, což znamená, že celková **spontánní magnetizace** je nulová při jakékoliv teplotě.
- Nad **teplotou přechodu** (tj. v oblasti, kde je materiál paramagnetický) opět můžeme závislost magnetické susceptibility na teplotě proložit Curie-Weissovým zákonem, který lze obecně zapsat ve tvaru

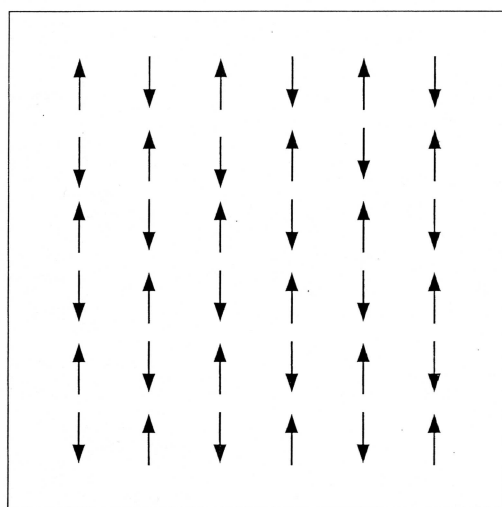
$$\chi \propto \frac{1}{T - \theta}$$

kde θ je **Weissova teplota**. Pokud je $\theta = 0$, materiál je **paramagnetický**, pokud je $\theta > 0$, materiál je **feromagnetický**, kdy $\theta = T_C$, a pokud je $\theta < 0$, materiál je **antiferomagnetický**, kdy $\theta = -T_N$ (T_N je **Néelova teplota**). Je nutné říct, že experimentálně určené Weissovy teploty nejsou totožné s $-T_N$, což je způsobeno tím, že při klasickém přiblížení se předpokládá, že magnetizace jedné podmřížky je závislá pouze na magnetizaci druhé podmřížky!!!

Pokles spontánní magnetizace pro různá uspořádání

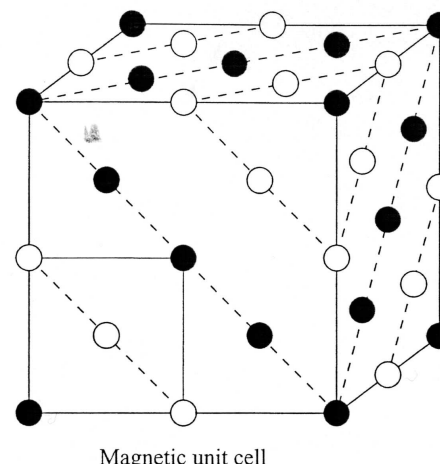
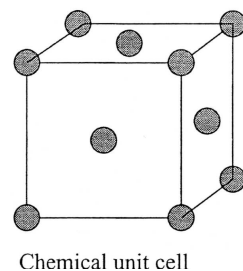


- Chování antiferromagnetické látky pod Néelovou teplotou závisí na úhlu mezi směrem magnetizace podmřížky a vnějšího magnetického pole, což je důsledkem silné anisotropie. Rozlišujeme dva mezní případy, kdy je pole přiloženo paralelně nebo kolmo ke směru magnetizace v podmřížce → **podélná susceptibilita** χ_{\parallel} (klesá s teplotou k nule pod T_N) a **kolmá susceptibilita** χ_{\perp} (je konstantní pod T_N). Susceptibilitní křivka antiferromagnetické látky je tudíž charakterizována skokovou změnou při T_N .

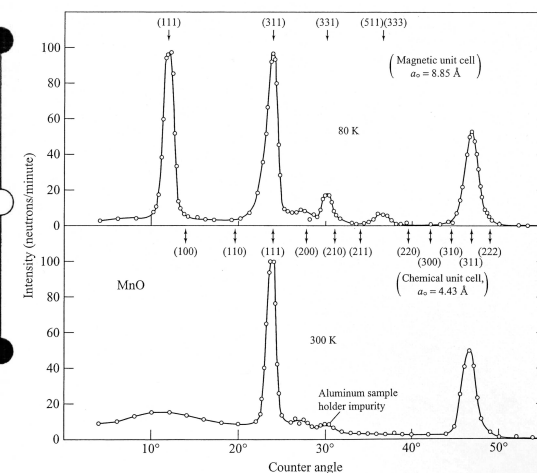


**Antiferromagnetické
uspořádání
magnetických
momentů**

● unmagnetized Mn
● up-spin Mn
○ down-spin Mn

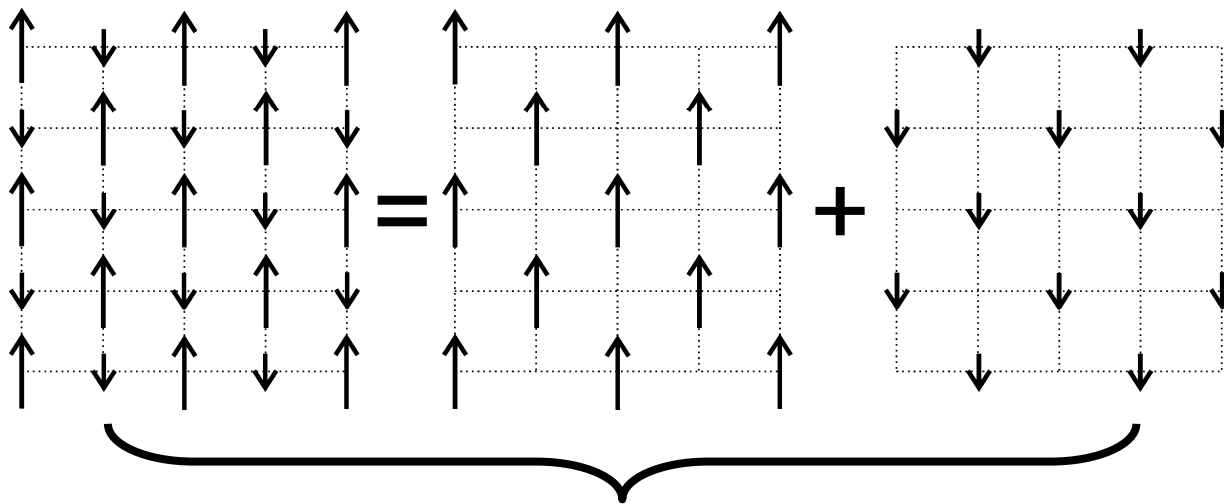


Magnetické podmřížky

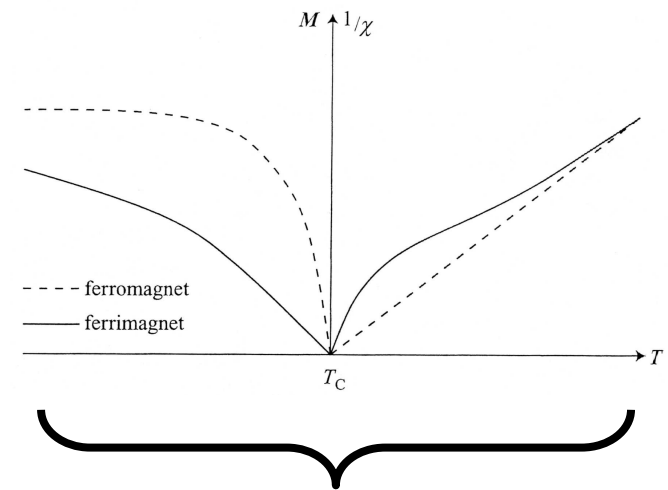


**XRD
vs.
neutronová difrakce**

- U antiferomagnetické látky bylo předpokládáno, že podmřížky jsou **ekvivalentní** (tj. příslušné magnetizace mají stejnou velikost). Pokud ovšem velikost magnetizací nebude stejná (díky krystalografickým důvodům), pak se magnetizace podmřížek vektorově nevyruší a **materiál vykazuje navenek magnetizaci různou od nuly**. Takové látky se nazývají **ferimagnetické**. Navíc, teplotní závislost magnetizací podmřížek již není totožná, takže se může stát, že magnetizace jedné podmřížky může být dominantní při nižších teplotách, kdežto magnetizace druhé podmřížky bude dominovat při vyšších teplotách. Může se rovněž stát, že celková magnetizace může být při určité teplotě nulová (tzv. **komenzační teplota**). Tudíž magnetická susceptibilita ferimagnetických látek nesleduje Curie-Weissův zákon nad Curieovou teplotou přechodu.
- **Ferimagnetismus = nevykompenzovaný antiferomagnetismus.**

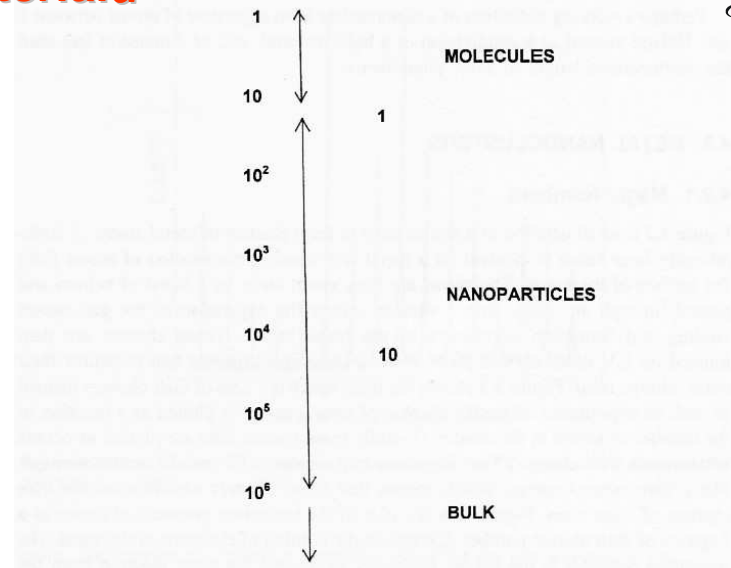
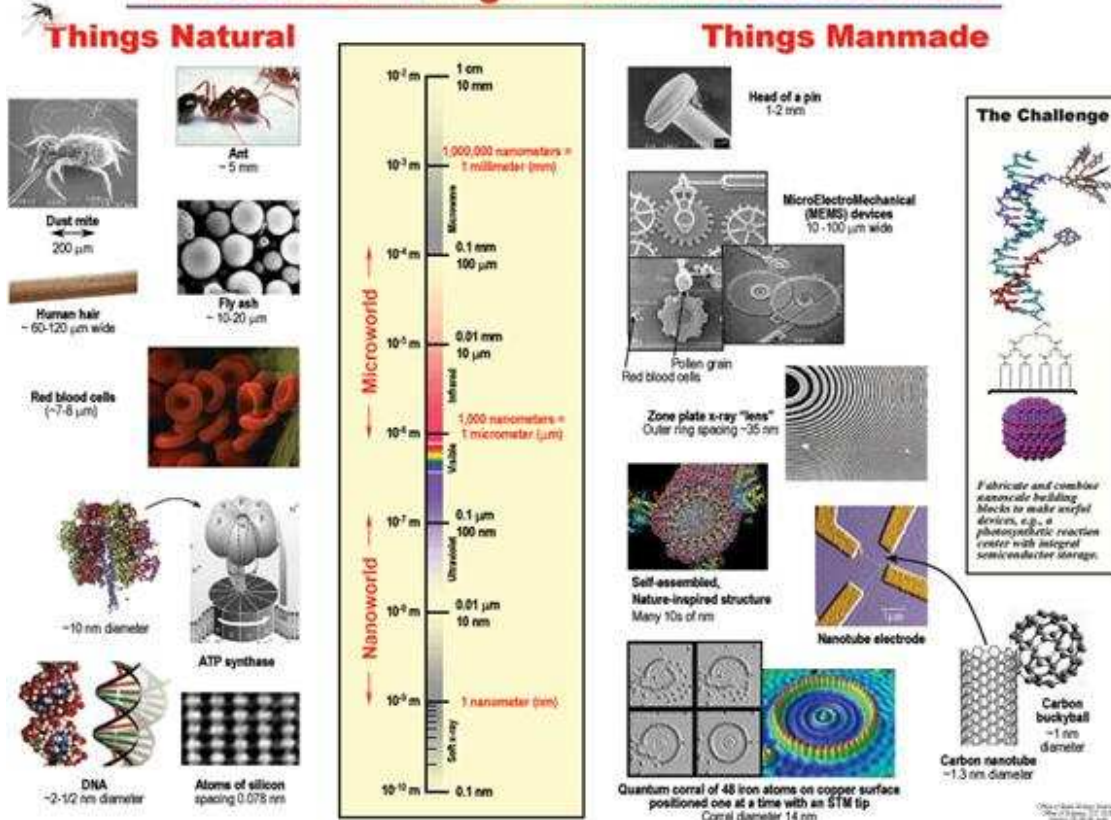


Magnetické podmřížky u ferimagnetických materiálů



Převrácená susceptibilita feromagnetické a ferimagnetické látky

The Scale of Things – Nanometers and More



Magnetické vlastnosti se rapidně změň při zmenšování velikosti magnetického materiálu

Jevy spojené s konečným rozměrem částic a povrchové jevy

Jevy spojené s konečným rozměrem částic jsou důsledkem kvantového omezení pohybu elektronů (jednodoménové částice, superparamagnetismus) → elektron v potenciálové jámě.

Povrchové efekty jsou následky zvýšení počtu atomů na povrchu nanočástice a rozpadem krystalové symetrie na povrchu nanočástice, což vede ke zvýšení tzv. povrchové anisotropie, spinovému neuspořádání a zeslabení výměnných interakcí mezi magnetickými momenty atomů na povrchu nanočástice (spinové sklánění, mezičásticové interakce).

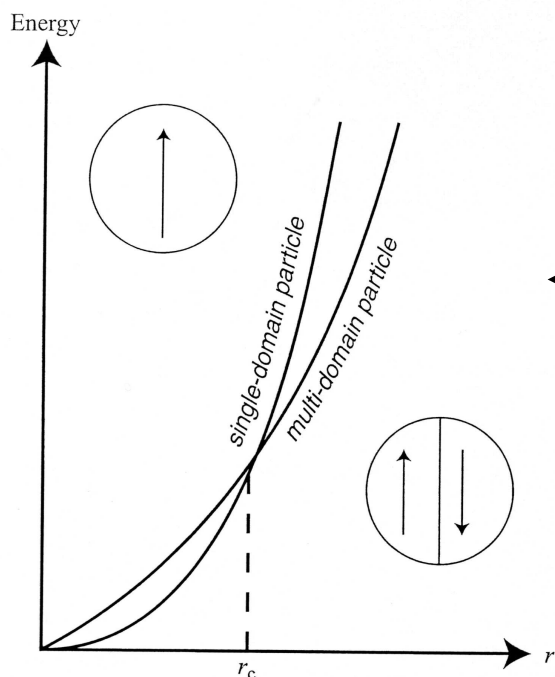
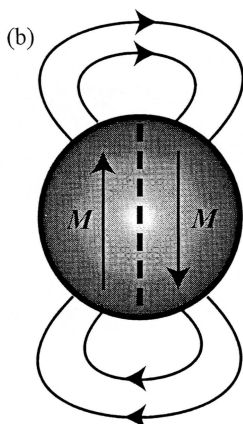
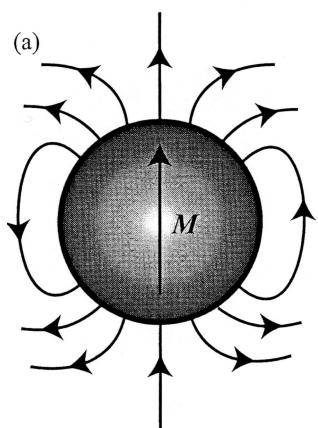
Magnetické chování systému nanočástic je v určité míře rovněž ovlivněno silou **mezičásticových interakcí, porositou, defekty a uspořádáním vakancí ve struktuře nanočástice.**

3A. Jednodoménovost

Domény - skupiny magnetických momentů, které jsou uvnitř domény orientovány ve stejném směru určeném magnetickou anisotropií a které spolu v doméně kooperují, odděleny **doménovými stěnami**, které mají určitou charakteristickou šířku a energii, jež je potřebná k jejich vytvoření a existenci.

Jestliže velikost částic zmenšujeme, počet domén ubývá, při D_c již není utváření domén energeticky výhodné a částice vykazuje **jednodoménový charakter**.

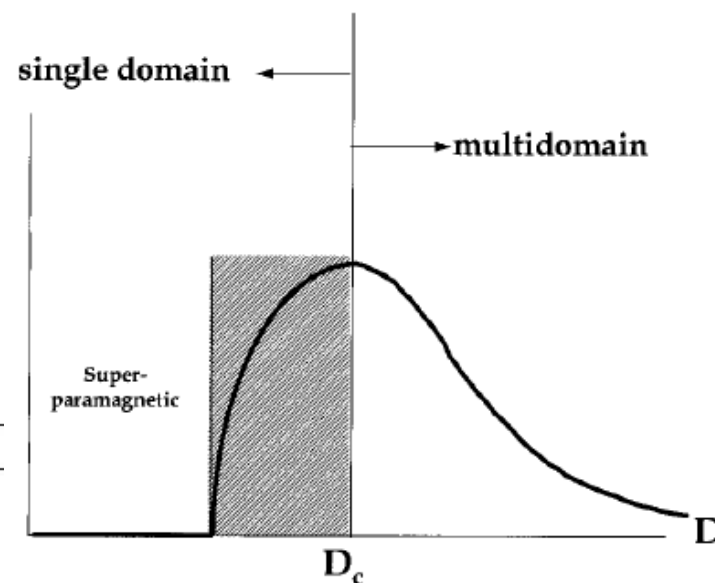
Pokud je částice jednodoménová, magnetické momenty všech atomů míří v jednom směru (snadný směr určený magnetickou anisotropií) a **kooperují spolu skrz celou částici**. Taková částice pak navenek vykazuje ohromný magnetický moment, jehož velikost se pohybuje v tisících až deseti tisících Bohrových magnetonů ($\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$).

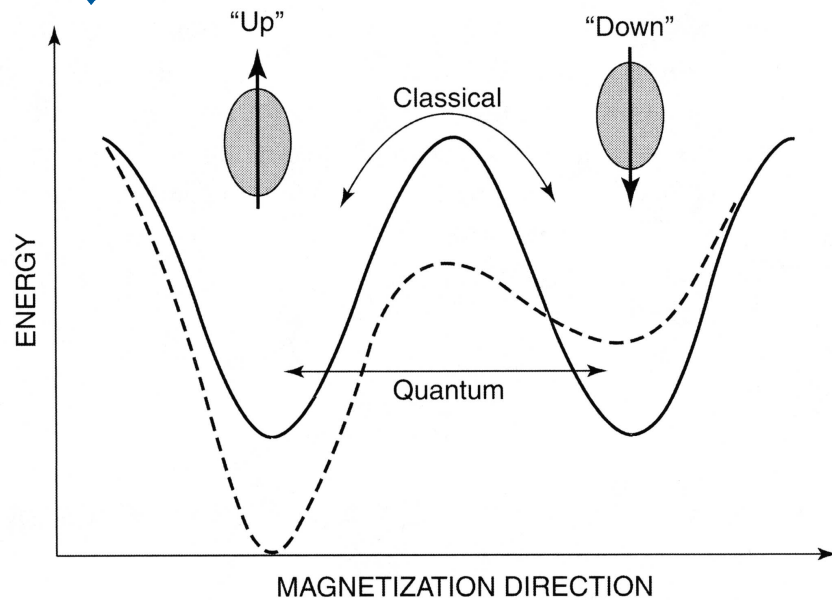


Energetická stabilita jednodoménových a vícedoménových částic

Table 1. Estimated Single-Domain Sizes for Spherical Particles with No Shape Anisotropy

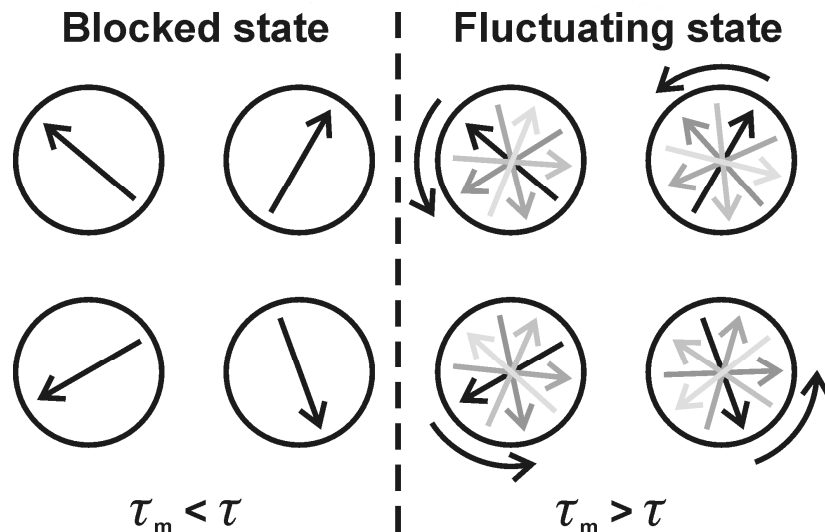
material	D_{crit} (nm)	material	D_{crit} (nm)
Co	70	Fe_3O_4	128
Fe	14	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	166
Ni	55		





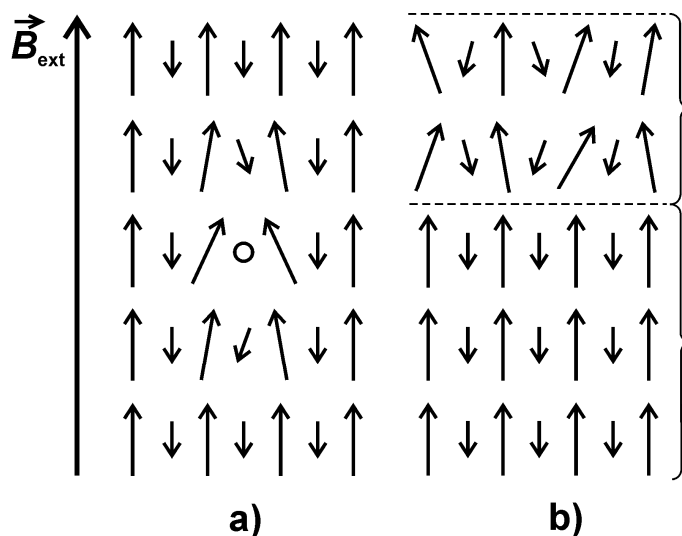
Anisotropní energie (AE), která definuje energetickou bariéru, jež odděluje snadné směry magnetizace, drží magnetizaci ve stabilním stavu. Jak se velikost částic zmenšuje, AE se stává srovnatelná s **energií teplotních fluktuací (TF)**. TF tudíž překonává sílu AE a spontánně překlápí směr magnetizace z jednoho snadného směru do druhého i bez přítomnosti vnějšího magnetického pole!!! Tento jev se nazývá **superparamagnetismus**, a je výsledkem soutěžení mezi AE a TF. Díky této vlastnosti je magnetický moment v superparamagnetickém stavu velmi snadno ovlivněn již slabým vnějším magnetickým polem.

Nad **blokovací teplotou (TB)** jsou TF větší než je výška AE bariéry (tj. směr celkové magnetizace fluktuuje a je tudíž rovna nule přes čas pozorování). Spolu s blokovací teplotou zavádíme **relaxační čas τ** , který udává dobu, po kterou směr magnetického momentu setrvá ve snadném směru než přejde do dalšího snadného směru magnetizace.



$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{KV}{k_b T} \right]$$

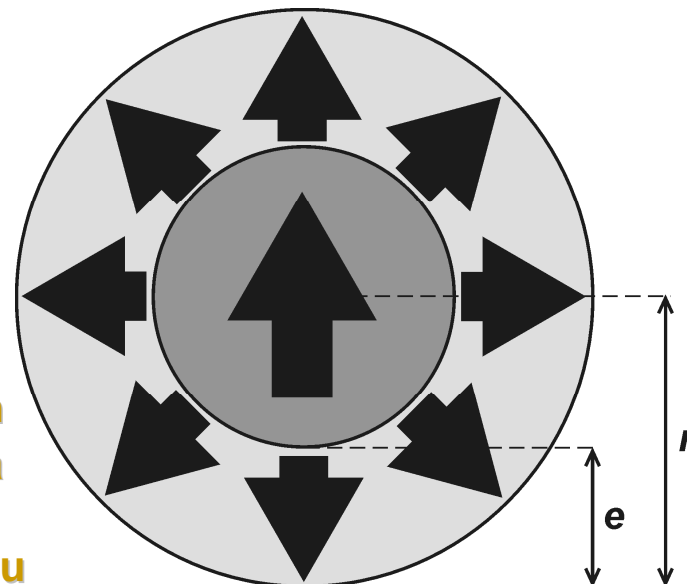
TB závisí na **čase měření, teplotě, velikosti částic, distribuci velikosti částic, morfologii, mezičásticových interakcích, vnějším magnetickém poli...**



Spinové sklánění
na povrchu
vs.
v objemu

$$e = \frac{1}{2} r \sin^2(\theta)$$

θ je úhel mezi vnějším magnetickým polem a směrem atomového magnetického momentu



Je spojen s **povrchovými jevy** (zvýšení zastoupení atomů na povrchu nanočástice), defekty a substitucemi (magnetické nebo nemagnetické prvky), které se mohou vyskytovat v celém objemu nanočástice → **frustrace** (**topografická** – generovaná mřížkou – nebo **magnetická** – interakce).

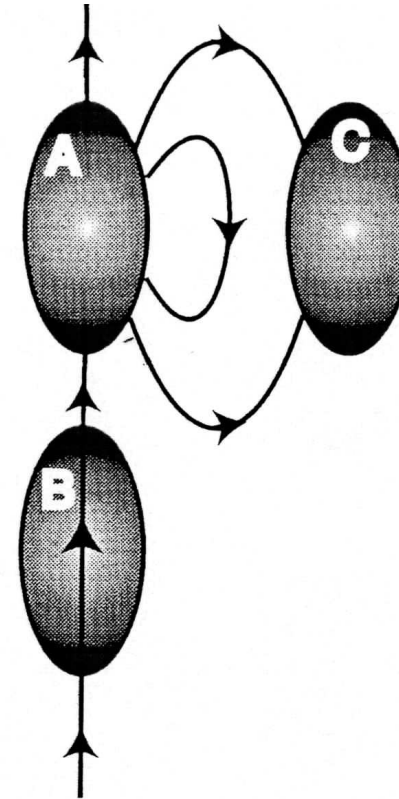
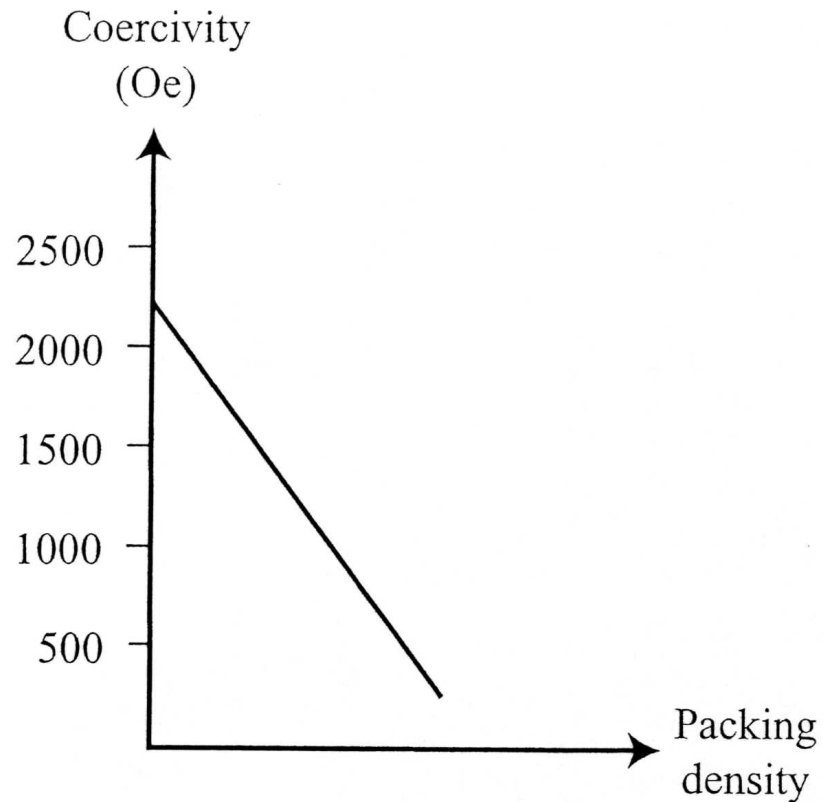
Spinové sklánění se odráží především v **nenasycených hodnotách saturační magnetizace** (ale není úplně za to zodpovědné!!!). To je dáno tím, že atomy na povrchu a atomy kolem defektů a substitucí vykazují větší míru **lokální anisotropie** a proto je potřeba větší pole, aby se jejich spiny uspořádaly do jeho směru. Navíc dochází ke vzájemným magnetickým výměnám uvnitř nanočástice, čímž se nanonočástice stává **magneticky nehomogenní**.

Spinové sklánění je **závislé na velikosti částic** (s rostoucím rozměrem jeho významnost klesá, nad 15 nm již není pozorovatelné), **na teplotě** (s rostoucí teplotou spinové sklánění klesá a mizí nad určitou kritickou teplotou) a **na mezičásticových interakcích**.

Spinové sklánění je charakterizováno tzv. **skláněcím úhlem**, který je mírou neuspořádání spinů atomů do směru vnějšího pole. Většinou se udává jeho střední hodnota, ale může vykazovat i distribuci!!!

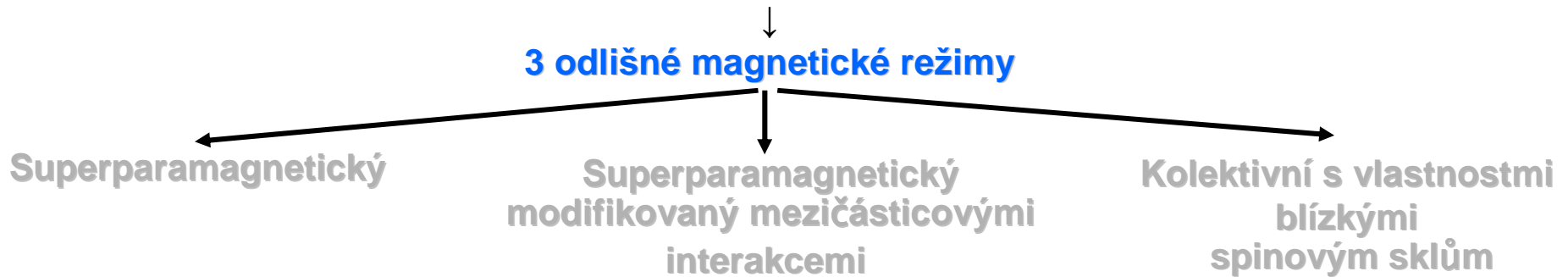
Ve většině případů nanočástice v jejich souboru mezi sebou magneticky interagují. **Magnetické interakce jsou dvojího druhu:**

- 1). **Dipól-dipólová magnetická interakce** (přímá interakce celkových magnetických momentů nanočástic mezi sebou, dominuje na větších vzdálenostech).
- 2). **Výměnná magnetická interakce** (je dominantní, pokud jsou nanočástice velmi blízko, dochází k magnetické interakci přes povrch nanočástic, tj. atomy ležící na povrchu jedné nanočástice interagují s atomy ležící na povrchu druhé nanočástice, tato interakce tudíž neprobíhá prostřednictvím celkových magnetických momentů, se vzdáleností velmi rychle ubývá její síla).



3D. Mezičásticové interakce

Síla mezičásticových interakcí



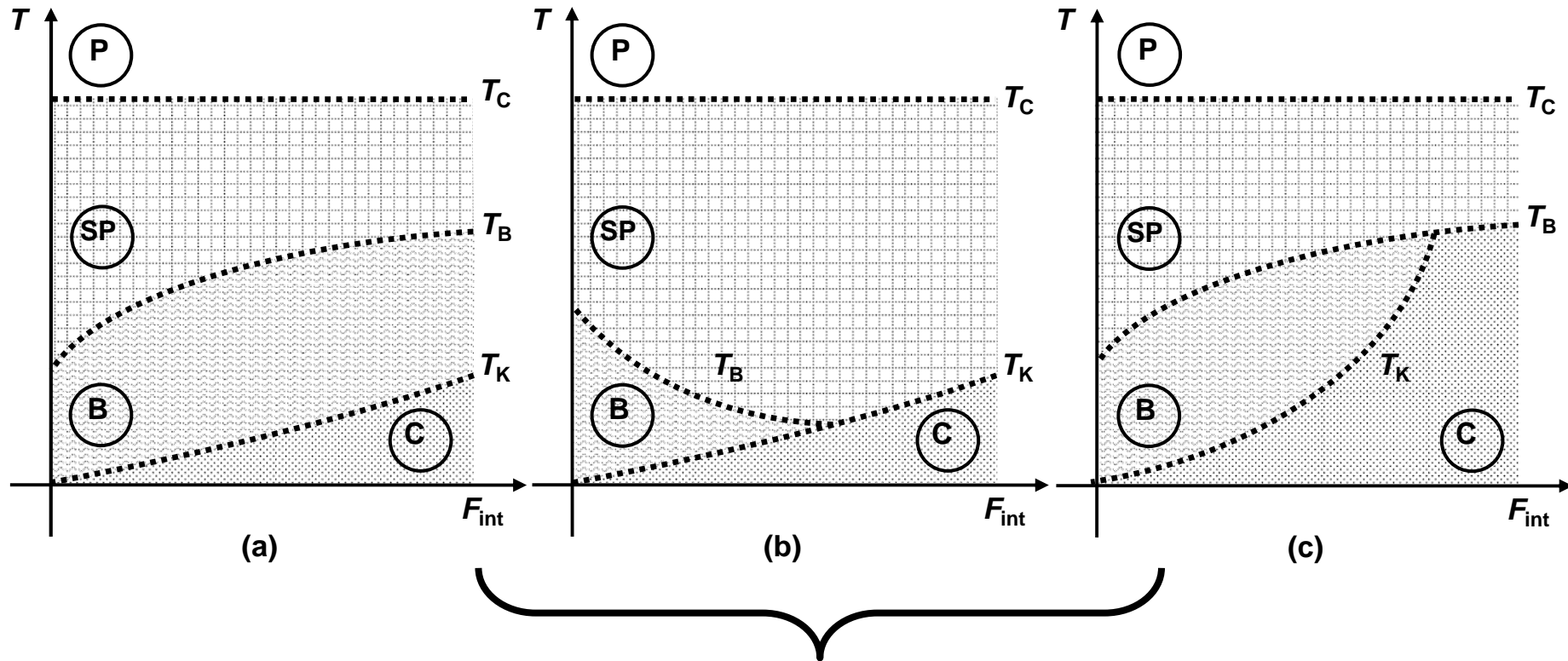
Síla těchto interakcí závisí na velikostní distribuci nanočástic v jejich souboru, jejich geometrickém uspořádání (vzdálenosti mezi nanočásticemi, jejich tvary,....) a orientacích snadných os magnetizace jednotlivých nanočástic.



Indukují vznik několika dodatečných energetických minim, čímž způsobí různou měrou modifikaci průběhů anisotropní magnetické energie každé nanočástice. Průběh anisotropní magnetické energie každé nanočástice vykazuje konečný počet energetických bariér, přičemž každá z nich je charakterizována jinou výškou (popis interakcí možný v rámci Néel-Brownova modelu, DBF (Dormann-Bessais-Fiorani) modelu nebo Mørupova modelu).

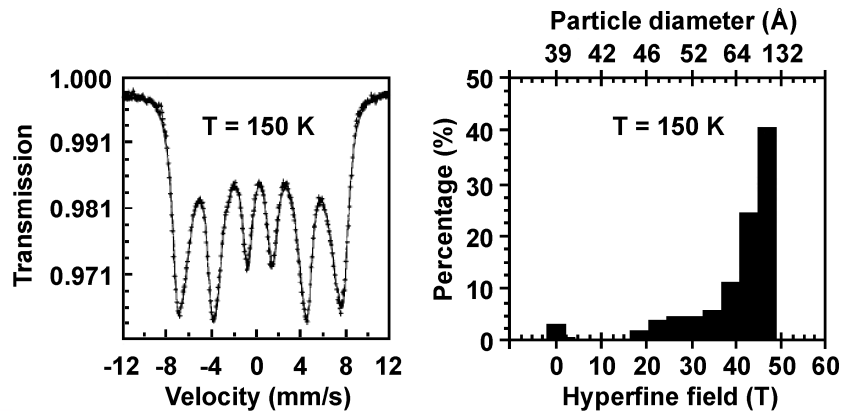
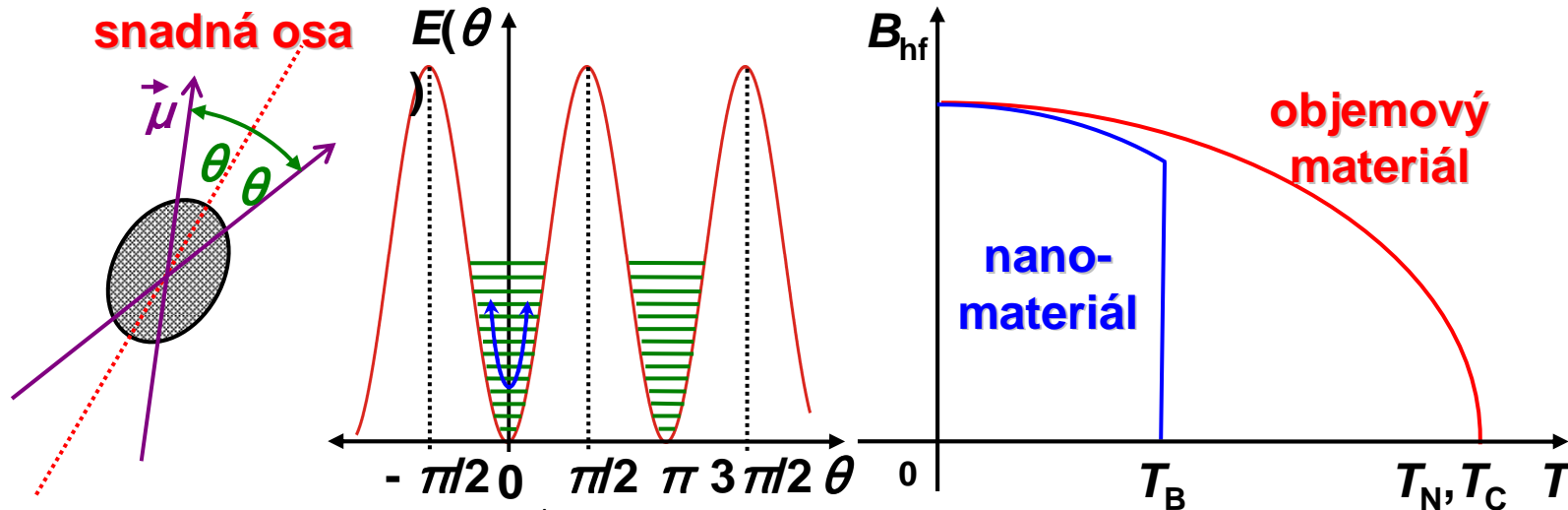
Jestliže jsou mezičásticové interakce dostatečně silné, není již možné identifikovat magnetickou anisotropní energii jednotlivých částic (pouze celková magnetická energie souboru), což spolu s kritickým zpomalením dynamiky superparamagnetické relaxace naznačuje přechod systému do jistého kolektivního magnetického režimu pod jistou charakteristickou teplotou → kolektivní stav s vlastnostmi „blízkými“ spinovým sklům (SG) (přechod do kolektivního stavu nevykazuje charakteristiky přechodu do „uspořádaného stavu“ u spinových sklů → přechod není ryze termodynamický, navíc kolektivní stav je extrémně citlivý na B_{ext} na rozdíl od SG!!!).

Vysvětlivky: P – paramagnetický stav, SP – superparamagnetický stav, B – blokovací stav, C – kolektivní stav, T_C – Curieova teplota, T_B – blokovací teplota, T_K – teplota kolektivního přechodu, F_{int} – síla mezičásticových interakcí.



Možná chování v důsledku mezičásticových interakcí

Ukazuje se, že magnetické momenty nanočástic vykonávají teplotní fluktuace jejich směrů okolo snadné osy magnetizace pod teplotou T_B . Amplituda těchto oscilací se přitom snižuje s poklesem teploty a fluktuace směrů magnetických momentů nakonec ustávají pod určitou charakteristickou teplotou, kdy jejich orientace zamrznou podél směru snadných os magnetizace jednotlivých nanočástic. Toto chování je nazýváno kolektivní magnetické excitace, kdy svázané spiny jednotlivých atomů v rámci nanočástice kolektivně fluktuují okolo snadné osy magnetizace v malém rozsahu úhlu θ .



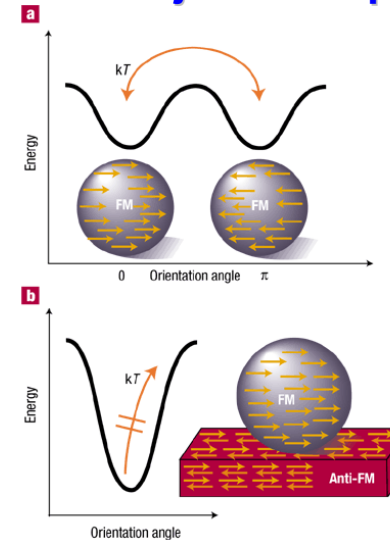
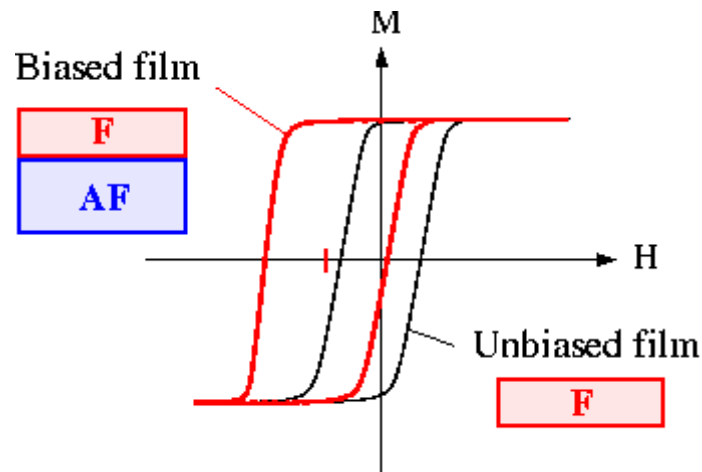
$$\langle B_{\text{hf}} \rangle = B_{\text{hf}}^{\text{max}} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{KV} \right) \right]$$

Jelikož je distribuce v B_{hf} , lze stanovit distribuci ve V (s předpokladem, že K je nezávislé na V a závislost na T je známa).

Jádro a povrch nanočástice mají jiné magnetické uspořádání (růst podílu atomů na povrchu s poklesem velikosti nanočástice) → pokles magnetizace nanočástice → **existence magneticky neaktivní vrstvy na povrchu nanočástice, přítomnost odchýlených magnetických momentů anebo existence chování blízkého spinovým sklům vykazovaná povrchovými magnetickými momenty v důsledku silných mezičásticových interakcí výměnného typu.**

Pozorujeme **zvýšení celkové magnetické anisotropie nanočástice s poklesem její velikosti** → **povrchová anisotropie**. Ve skutečnosti má povrchová anisotropie **povahu krystalového pole a vychází z porušení symetrie na hranicích nanočástice.**

Typickým povrchovým jevem je i tzv. **výměnná anisotropie**, která **vzniká v důsledku fázového rozhraní dvou magneticky odlišných fází** (tj. antiferomagnetická (AF) a feromagnetická (F) fáze). **U nanočástic je to pak povrch a jádro, povrch a slupka s organické či anorganické sloučeniny atd.** Výměnná interakce se projeví **posunem hysterezní smyčky podél osy vnějšího magnetického pole v systémech s rozhraním AF a F fáze.** Tato výměnná vazba poskytuje **další zdroj anisotropie vedoucí ke stabilizaci magnetizace nanočástice.**



V některých mřížkách není možné energeticky vyhovět všem interakcím v systému při hledání základního stavu. To vede k tomu, že neexistuje pouze jeden základní stav, ale řada podobných nízkoenergetických stavů.

V tomto případě mluvíme o **FRUSTRACI**.

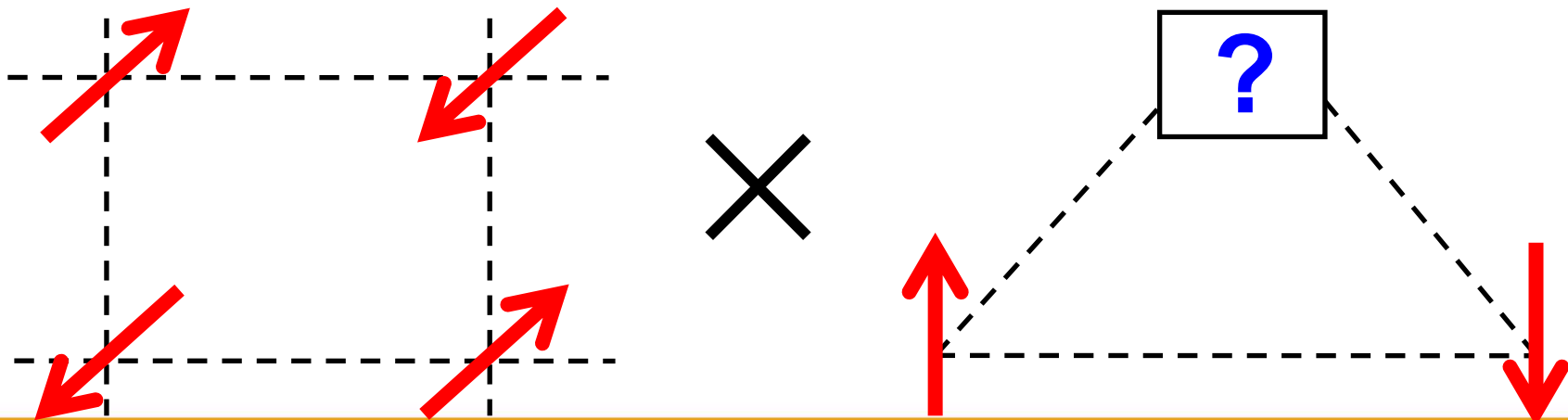
Jako příklad uvažujme mřížku v níž mezi magneticky aktivními sousedními ionty působí pouze antiferomagnetické interakce:

1). **Ve čtvercové mřížce je jednoduše možné vyhovět požadavku**, že spiny nejbližších sousedů musí být antiferomagnetické.

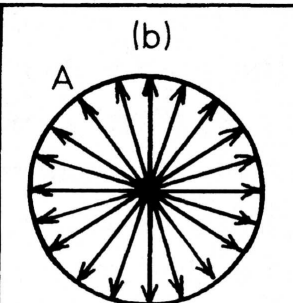
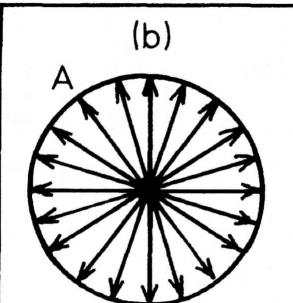
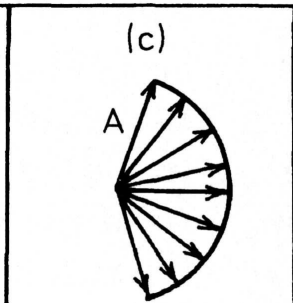
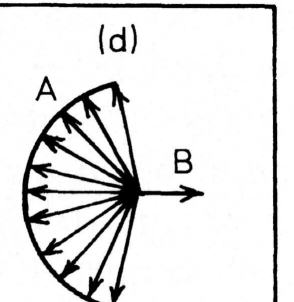
2). V případě trojúhelníkové mřížky je uspořádání magnetických momentů iontů složitější. Jestliže jsou dva sousední spiny vůči sobě antiparalelní, vyvstává dilema, jak natočit spin třetího iontu. Ať je jakákoliv volba provedena, pro jednoho z jeho dvou sousedů nebude energie minimalizována → **frustrace indukovaná geometrií**.

System tudíž nemůže dosáhnout stavu, který z energetického hlediska vyhovuje všem mikroskopickým podmínkám, ale vykazuje multiplicitu rovnoměrně nevyhovujících stavů.

Frustrace může být indukovaná přítomností řady magneticky odlišných interakcí → soutěžení mezi interakcemi vede rovněž k frustraci!!!



- Zmenšujeme-li dále rozměr nanočástic, zjistíme, například pomocí rentgenové difrakce, že částice již **nevykazují periodickou krystalovou mřížku a látka se nazývá amorfni**.
- Jelikož není přítomna krystalická mřížka, neexistuje ani žádná významná orientace v materiálu, **materiál nemá žádnou snadnou osou magnetizace**, vložení amorfni magnetické látky do vnějšího pole nikdy nedochází navenek k magneticky uspořádanému stavu materiálu → „**uspořádání magnetických momentů na krátkou vzdálenost**“.
- Uspořádání jednotlivých magnetických momentů uvnitř látek je naprosto nahodilé.
- Rozlišujeme **speromagnetickou, asperomagnetickou a sperimagnetickou amorfni látku**.

(a)	(b)	(c)	(d)
			
Ferro Magnetism	Spero Magnetism	Aspero Magnetism	Speri Magnetism
collinear ferromagnet	random anti-ferromagnet or concentrated spin-glass	random ferromagnet	2 magnetic sublattices random ferrimagnet

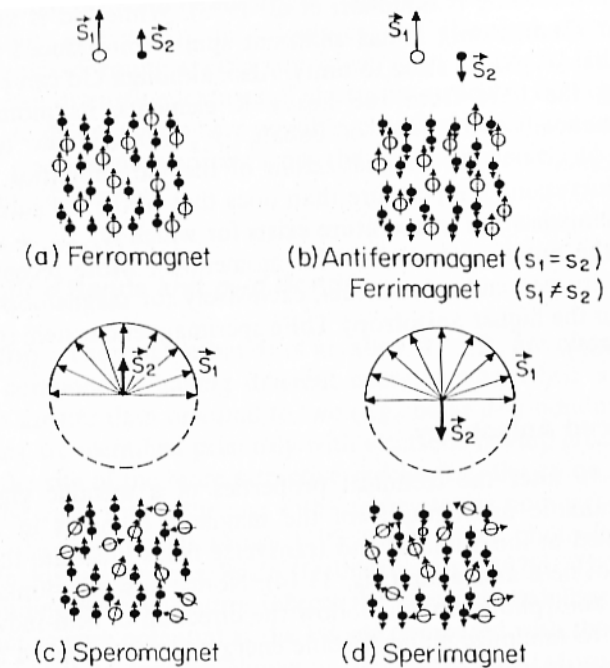
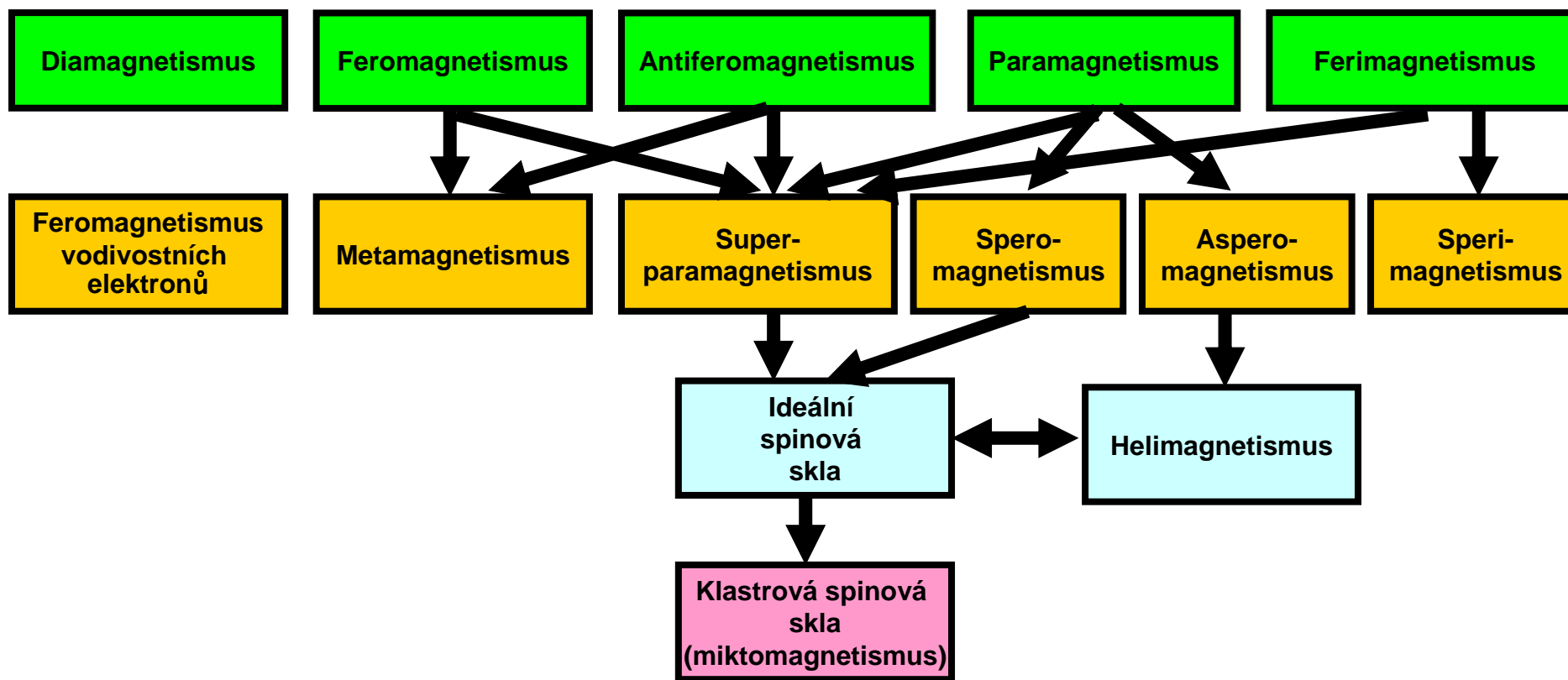
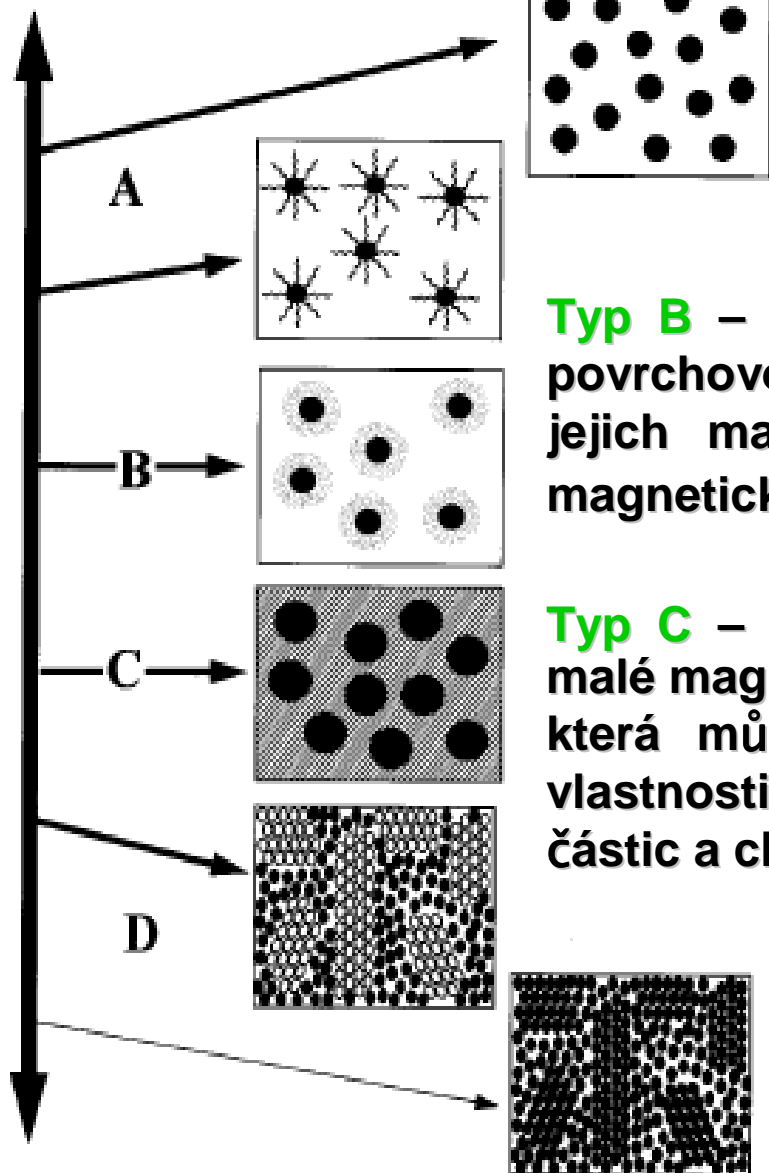


Figure 11.13 Schematic representation of some of the magnetic structures identified in Figure 11.15. (a) $\mathcal{J}_{12} > 0$, ferromagnet ($\mathcal{J}_{12}/D_k \gg 1$, $k = 1$ or 2); (b) $\mathcal{J}_{12} < 0$, antiferromagnet if $|S_1| = |S_2|$ or ferrimagnet if $|S_1| \neq |S_2|$; (c) $\mathcal{J}_{12} > 0$, speromagnet ($\mathcal{J}_{11}/D_1 \ll 1$, $\mathcal{J}_{22}/D_2 \gg 1$); (d) $\mathcal{J}_{12} < 0$ sperimagnet ($\mathcal{J}_{11}/D_1 \ll 1$, $\mathcal{J}_{22}/D_2 \gg 1$).

Různá magnetická uspořádání v amorfni magnetických materiálech



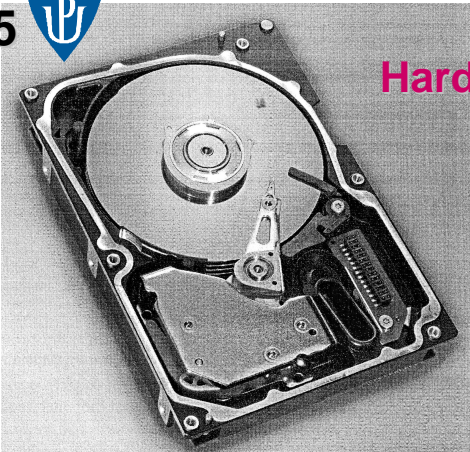


Typ A – ideální ultramalé částice, kdy vzdálenost mezi částicemi je natolik velká, že spolu nemohou magneticky interagovat (rovněž ferrofluidy), jejich magnetické vlastnosti pocházejí v důsledku snížení rozměrů objektů (tzv. finite-size effects).

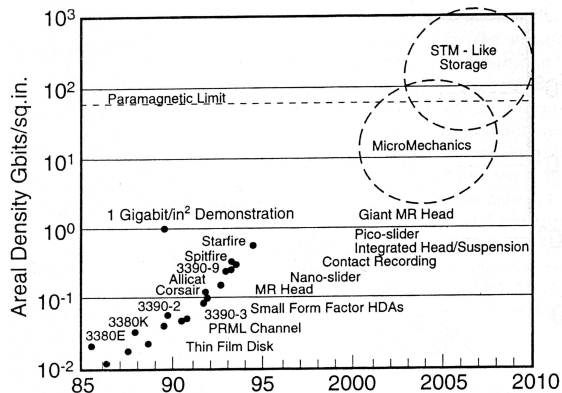
Typ B – ultramalé částice s morfologií jádro-obal (přítomnost povrchové látky předchází mezičásticové magnetické interakci), jejich magnetické vlastnosti jsou ovlivněny jak vlastnostmi magnetického jádra, tak vlastnostmi nemagnetického obalu.

Typ C – nanokompozitní nanostrukturní materiály, jedná se o malé magnetické částice zabudované v chemicky odlišné matici, která může ale nemusí být magneticky aktivní. Magnetické vlastnosti jsou pak určeny objemovým podílem magnetických částic a charakterem matrice.

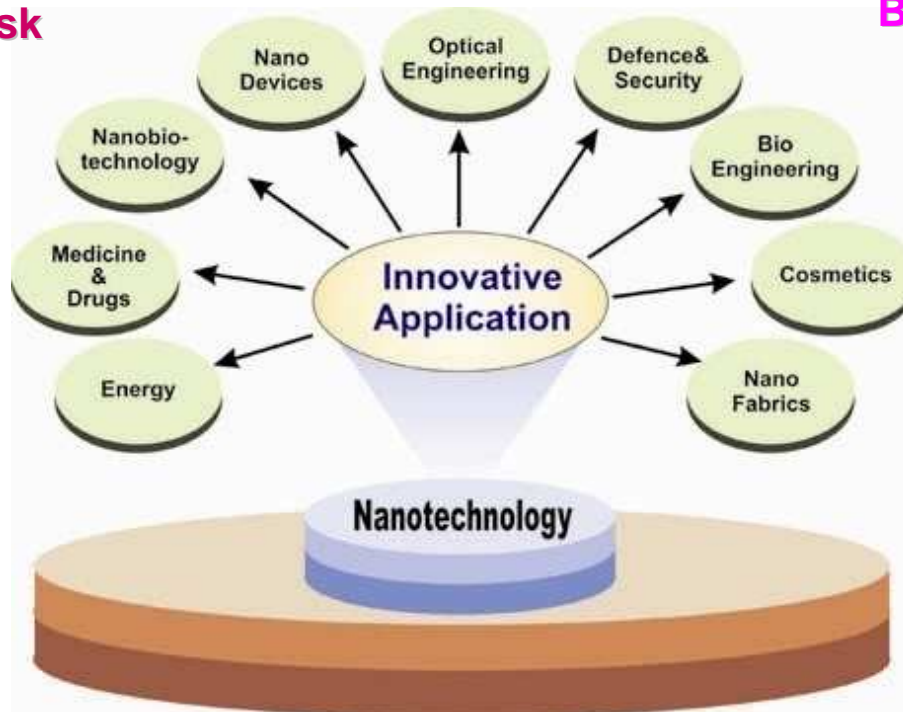
Typ D – ultramalé částice rozptýlené v nekrytalické matici. Takovéto materiály mohou být složeny i ze dvou fází odlišných od nekrytalického materiálu (hranice zrn, rozhraní), vykazují vysokou mírou mezičásticových magnetických interakcí.



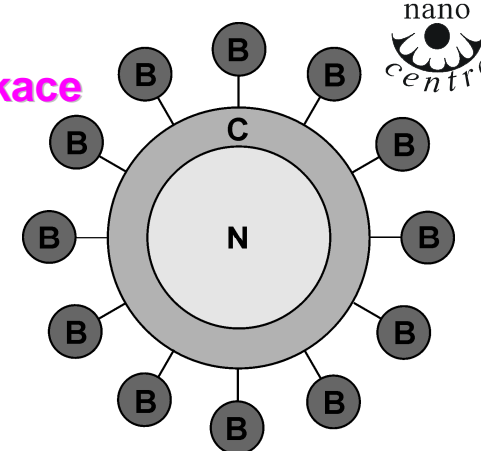
Harddisk



5. Odvětví nanotechnologií

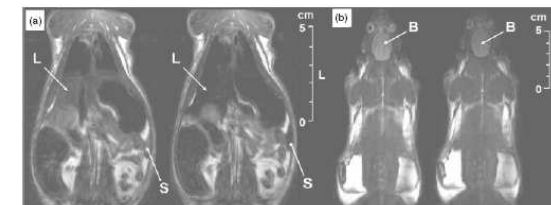


Bioaplikace



Funkcionalizace magnetických nanočástic:
 N – magnetický nosič
 C – ochranná a navazovací substance
 B – bioaktivní substance

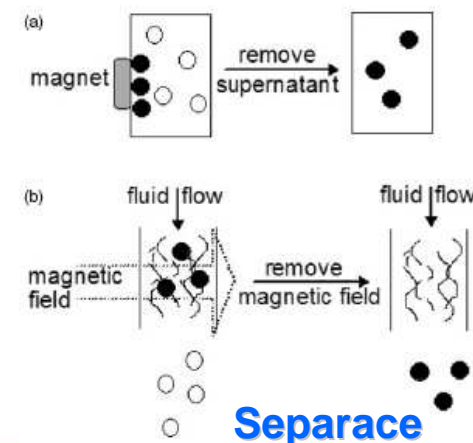
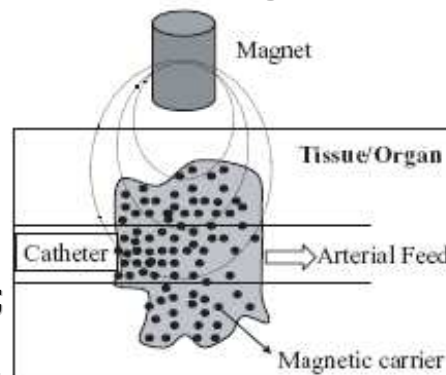
MRI



Mezi další významné aplikace magnetických nanomateriálů řadíme následující disciplíny:

- 1). **Katalýza;**
- 2). **Ferofluidy (tekutiny obsahující magnetické nanočástice);**
- 3). **Antikorozní ochranné barvy;**
- 4). **Plynové senzory;**
- 5). **Magnetokalorické chlazení;**
- 6). **Teoretické studie kvantového tunelové jevu magnetizace;**
- 7). **Mikro- a nano-elektronika (spintronika).**

Transport léčiv



Separace



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.