

Bíráói vélemény

Kiss László Ferenc

Mágneses jelenségek nemegyensúlyi fémek rendszereiben c.

MTA doktori értekezéséről

Az amorf és nanokristályos szerkezetű mágneses ötvözetek a technológiai alkalmazások szempontjából fontos mágneses anyagok nagy családját alkotják. Ezen anyagok vizsgálatának jelentős hagyománya van a HUN-REN Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optika Intézetében (korábban MTA KFKI Szilárdtestfizikai Kutatóintézet). Kiss László Ferenc, a kutatási irányvonal elismert képviselője, *Mágneses jelenségek nemegyensúlyi fémek rendszereiben* címmel nyújtott be értekezést az MTA doktora cím elnyerésére. A 7 fejezetből álló, 118 oldalas doktori művet 2 függelék egészíti ki. Egy rövid bevezető után ismerteti a célkitűzéseket és az alkalmazott mérési módszereket, majd négy fejezetben következik a jelölt tudományos munkáinak részletezése. A fejezetek mindegyike irodalmi áttekintéssel kezdődik, melyet a saját eredmények bemutatása és diszkussziója követ.

A 3. fejezetben a Fe-ETM-B(-Cu) (ETM = Cr, Mn, Mo) fémüvegek magnetokalorikus tulajdonságait vizsgálva rámutat arra, hogy a Curie-hőmérséklet közelében mért mágneses entrópiaváltozás arányos a telítési mágneszettséggel és hasonló nagyságrendű, mint a kristályos Gd-alapú magnetokalorikus ötvözetekben. A B-dús ötvözetek mágneses entrópiaváltozásában a vasatomok járulékának anomális növekedését figyelte meg. Ezt a jelenséget a $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_1$ ötvözetben részletesen tanulmányozta és a vasatomok mágneses momentumának növekedésével hozta összefüggésbe, amit a B-Zr atomok közötti kölcsönhatások következtében a vasatomok térfogatának növekedésével magyaráz.

A 4. fejezetben a Fe-Zr fémüvegek alacsony-hőmérsékleti mágneses viselkedése kerül tárgyalásra. A mágneses viszkozitás és szuszceptibilitás mérésével vizsgálta az átmágnesezési mechanizmust és arra következtetett, hogy az nukleációval valósul meg. Elméleti modelljében a részecskékre háromszög alakú eloszlást tételezett fel a blokkolási hőmérséklet függvényében és a köztük lévő mágneses kölcsönhatást átlagtér közelítésben vette figyelembe. A redukált mágneszettség görbék univerzális jellege megnyugtatóan igazolja az elméleti leírást. Nyomásfüggő vizsgálatokkal megmutatta, hogy a különböző mágneses átmeneti hőmérsékletek (T_g és T_f) eltérően reagálnak a nyomásra. Az elméletet kiterjesztette a klaszter-FM mátrix kölcsönhatás figyelembevételével és a koercitív erő méretfüggését egy olyan klaszteranizotrópia-modell segítségével értelmezte, amely a klaszterek curling-típusú átmágnesezési mechanizmusán alapul.

Az 5. fejezetben Fe-Cr alapú Finemet és Nanoperm típusú nanokristályos kompozitok hiszterézisét tanulmányozza. A hiszterézishurkok részecskeméret- és hőmérsékletfüggését az amorf mátrixba ágyazott nanoméretű (Fe,Si) részecskék közötti dipoláris kölcsönhatást átlagtér közelítésben, hőmérsékletfüggő effektív paraméterekkel vette figyelembe. A Mo tartalmú Nanoperm ötvözetek hiszterézisgörbéjének modellezésére két, különböző átlagos méretű részecskekomponenst vezetett be.

Az 6. fejezet a Fe-Ag granuláris multirétegek mágneses tulajdonságainak részletes analízisét közli. A szuperparamágneses (SPM), a ferromágneses (FM) és az 'átmeneti' (SPM+FM) fázisok határait a Fe-Ag multirétegek három előállítási paraméterének (t_{Fe} , t_{Ag} , n) függvényében ábrázolta. Ez lehetőséget teremt az alacsony-hőmérsékleti mágneses tulajdonságok tervezésére. Új eredménynek tekinthető, hogy a rétegszám növelésével is elérhető az alapállapotú fázis változása, illetve hogy az SPM fázisban a blokkolási hőmérséklet nő. Ez utóbbi jelenség magyarázata, hogy a klaszterméret növekszik a multiréteg növekedésének irányában. Rámutatott arra, hogy a felületi jellemzők jelentősen befolyásolhatják a szemcsenövekedési folyamatot.

Eredményeit 6 tézispontban foglalja össze, melyek 18 impaktfaktoros publikációra támaszkodnak. A pályázó a téziscikkek közül nyolcban első, hatban pedig utolsó szerző.

A doktori disszertáció jól struktúrált, az ábrák igényesen kivitelezettek. Néhány elírást feljegyeztem:

- 11. oldalon a 3. ábra alatt:

hőkapacitás \rightarrow hűtőkapacitás (ez két helyen fordul elő)

a hideg hőtartály ehhez tartozó hőmérsékletét (T_{meleg}) \rightarrow a hideg hőtartály ehhez tartozó hőmérsékletét (T_{hideg})

- A 8. és 9. ábrák (15. oldal) függőleges tengelyén a $|\Delta S_M|$ mennyiség szerepel.

illetve két rövid kérdésem lenne:

- Az 52. oldal alján van egy megjegyzés a T_g spinűveg átalakulási hőmérséklet frekvenciafüggéséről. Milyen frekvenciáról van itt szó?
- A $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ ötvözetek χ_{hf} nagyterű szuszceptibilitása világosan leolvasható a 30. ábráról (39. oldal). Milyen tényezők hozzák létre χ_{hf} -et? (l a 40. oldal alján tett megjegyzést)

Lényegi kérdéseim, illetve kéréseim a jelölthöz:

1) Az $S - T$ diagrammon szemléltesse a magnetokalorikus hűtés körfolyamatát és mutassa meg az ábrán a 9. oldalon definiált $RC(\Delta H)$ hűtőkapacitás jelentését! Mit jelentenek pontosan a definícióban szereplő a T_{hideg} és T_{meleg} hőmérsékletek? Kérdésemet az motiválja, hogy a hűtő aktív (mágneses) része és a környezet között izomágneses folyamatokon keresztül zajlik a hőátadás, ezért az izomágneses hőleadás és hőfelvétel során más a T_{hideg} és T_{meleg} hőmérsékletek értéke, pl. a T_{hideg} hőmérsékletű mágnes az *adiabatikus mágnesezés* \rightarrow *izomágneses hűtés* \rightarrow *adiabatikus lemágnesezés* folyamatok után az eredetinel alacsonyabb hőmérsékletre kerül. További kérdésem, hogy a hűtőkapacításra alkalmazott közelítések mennyire jól közelítik a definíció alapján kiszámolható értéket.

2) A $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ amorf ötvözetek Curie-hőmérsékletének gyors csökkenését a növekvő Mn-tartalommal az antiferromágneses Fe-Mn és Mn-Mn kicserélődési kölcsönhatásokkal magyarázza. A [14] hivatkozásban koherens-potenciál közelítéssel levezetett formulát alkalmazva, $J_{\text{Fe-Mn}}/J_{\text{Fe-Fe}} = -0.1$ és $J_{\text{Fe-Mn}}/J_{\text{Fe-Fe}} = -0.25$ választással jól tudta fittelni a kísérleti $T_C(x)/T_C(0)$ görbét (l. [T4] publikáció). Eltekintve attól, hogy az elsőszomszéd közelítés érvényessége fémes rendszerekben erősen megkérdőjelezhető, nagyobb problémának látom, hogy a [14] hivatkozás levezetése $s = \frac{1}{2}$ spinekre érvényes. Van tudomása olyan munkáról, amely a [14] cikkben ismertetett elméletet kiterjeszti nagyobb spinekre, esetleg a klasszikus $s \rightarrow \infty$ határesetre? Elképzelhető, hogy kvalitatíven más eredményt kapnánk a fittelt kicserélődési kölcsönhatásokra?

3) A 4.3 fejezetben a FeZr amorf ötvözetek átmágneseződési mechanizmusát vizsgálja az S vizkozitás és a χ_{irr} irreverzibilis szuszceptibilitás mérésével. Az előbbit konstans mágneses tér esetén a mágneszettség időfüggése definiálja, $M(t) = M_0 + S \ln t$, míg az utóbbi a teljes szuszceptibilitás és a reverzibilis szuszceptibilitás különbsége, $\chi_{\text{irr}} = \chi_{\text{tot}} - \chi_{\text{rev}}$. A $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ ötvözetre a 24. ábra (34. oldal) mutatja be a mérési folyamat eredményét. A teljes szuszceptibilitást az $M(H)$ görbének a mágneses tér megállítása előtt, a reverzibilis szuszceptibilitást pedig az 5 percnyi relaxáció után mért meredekségéből kapjuk.

(a) Mennyire függenek ezek a mennyiségek a külső mágneses tér növelésének sebességétől, illetve a növelés megállításának időtartamától?

(b) Mi az elméleti alapja az $S = H_v \chi_{\text{irr}}$ összefüggésnek, vagy ez csak egyszerűen a H_v viszkozitástér definíciója?

(c) A 26. ábra három FeZr ötvözetre mutatja a H_v viszkozitástér és a H_c koercitív erő hőmérsékletfüggését, amelyek nagyon hasonló görbék. Mi a kapcsolat a két mennyiség között?

4) A nem-kölcsönható klaszterek mágnesezettségének mágneses tér és hőmérsékletfüggését leíró (1) egyenletben (40. oldal) nem egészen értem, miért kell az első és második tagot külön felírni. Az első tagban az integrálás felső határát végtelennek választva, a (T, ∞) tartományban a Langevin-függvény közel 1 értéket vesz fel ($\frac{m(T_B)H}{k_B T} = \frac{25M_s H T_B}{K} > \frac{25M_s H}{K} \gg 1$), és így megkapjuk a második tagot. Ehhez annak kell teljesülnie, hogy az anizotrópia elhanyagolható legyen a külső tér hatásához képest, $M_s V H = m H \gg K V$. Ezt viszont már eleve feltételeztük, hiszen tetszőleges méretű (blokkolási hőmérsékletű) részecske mágnesezettségének termikus átlagára a Langevin-függvényt használtuk. Így aztán szerintem félrevezető az (1) egyenlet jobboldalának második tagját ($T < T_B$) a szuperparamágneses részecskék mágnesezettségének befagyásával interpretálni. Felmerül a kérdés, hogy a kölcsönható klaszterek alacsonyterű mágnesezettségét leíró (4) egyenletben (43. oldal) nem kellene-e expliciten figyelembe venni a klaszterek anizotrópia energiáját.

5) A 32(a), (b) és (c) ábrák (45. oldal) többek között arról tanúskodnak, hogy alkalmas b (vagy λ) kölcsönhatási paraméterekkel az átlagtér elmélet jól leírja a $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ fémüvegek redukált $M(H, T)$ görbéjét. A 33. ábra azt mutatja, hogy a fittelés hőmérséklettel lineárisan növekvő λ átlagtér paramétert implikál. A 46. oldalon található 34. ábra szerint a klaszterekben található Fe atomok \bar{N} száma $x = 8$ és 12 esetén csökken a hőmérséklettel. Hogyan magyarázható λ növekedése és \bar{N} csökkenése a hőmérséklet növekedésével? Van kapcsolat a kétféle viselkedés között?

6) A 4.4.2.1 és 4.4.2.2 fejezetekben a vasdús FeZr ötvözetekben a koercitív erő hőmérséklet- és összetétel-függését a curling-típusú mágneses átfordulással magyarázza. A homogén forgással szemben itt a szemcsén belül folytonosan változó, nem-kollineáris mágneses állapotokon keresztül történik az átfordulás, ezért az energiagát eredete alapvetően a kicserélődési energia. A 8.1 Függelékben a curling-folyamat analitikus leírását közli henger alakú szemcsére egy folytonos (mikromágneses) modell alapján. Modelljében az energiasűrűség csupán az r koordinátától függ,

$$\varepsilon(r) = A \frac{\sin^2 \omega}{r^2} + H M_s \cos \omega, \quad (1)$$

ahol A a kicserélődési állandó, ω a mágnesezettség z -tengellyel bezárt szöge, H a külső mágneses tér és M_s a telítési mágnesezettség. Elírás lehet az az állítás, hogy a térfogategységre jutó energiabarrier ezen energiasűrűség két minimuma közötti különbséggel egyezik meg, hiszen az a maximum,

$$\omega_{\text{max}} = \arccos \frac{r^2 H M_s}{2A}, \quad (2)$$

és a lokális minimum, $\omega_0 = 0$, közötti energiakülönbség, amit az (F3) egyenlet egyébként helyesen ad meg,

$$\Delta \varepsilon(r) = \frac{A}{r^2} \left(1 - \frac{r^2 H M_s}{2A} \right)^2. \quad (3)$$

Ezt az energiabarrier-sűrűséget a henger palástján ($r = R$) veszi, majd beszorozza a szemcse *első közelítésben* vett R^3 térfogatával és így kapja térmentes esetre a sokszor emlegetett

$$\Delta E(H = 0) = AR \quad (4)$$

kifejezést. *Nehezen tudom értelmezni ezt az eljárást, illetve közelítést.*

Szerintem a helyes eljárás a következő lenne: az $\varepsilon(r)$ sűrűséget egy z magasságú és R sugarú hengerben kitegrálva kapjuk a henger (mágneses) energiáját,

$$\begin{aligned} E &= 2\pi z \int_{a/2}^R r dr \varepsilon(r) = 2\pi z A \sin^2 \omega \int_{a/2}^R \frac{dr}{r} - 2zR^2 \pi H M_s \cos \omega \\ &= 2\pi z A \ln \left(\frac{2R}{a} \right) \sin^2 \omega - 2\pi z R^2 H M_s \cos \omega, \end{aligned} \quad (5)$$

ahol a az elsőszomszéd atomok távolsága és a koordináta-rendszer origóját két szomszédos atom között vettük fel. Innen az energiáját magassága,

$$\Delta E(H) = 2\pi z A \ln \left(\frac{2R}{a} \right) \left(1 - \frac{R^2 H M_s}{2A \ln \left(\frac{2R}{a} \right)} \right)^2, \quad (6)$$

ami viszont még csak kvalitatíven sem igazolja a (4) képletet. A (4) eredményt a szerző az R sugarú gömbre kapott

$$\Delta E(H=0) \sim AR \left(\ln \left(\frac{2R}{a} \right) - 1 \right) \quad (7)$$

formulával hozza összefüggésbe [262], de ettől még a 8.1 Függelékben közölt levezetés nem lesz korrekt. Érdekelne a véleménye a fentiekről.

7) Mágneses szemcsékben a mágnesezettség átfordulását mikromágneses számításokkal lehet szimulálni. Vannak az irodalomban olyan munkák, melyekben a curling-típusú átfordulást szimulálták? Ha igen, mennyire igazolták ezek a szimulációk az analitikus számításokban alkalmazott feltevéseket, nevezetesen hogy a mágnesezettség iránya nem függ a radiális és a z koordinátától, valamint az energiagáttra kapott fenti (7) kifejezést?

8) A $t_{\text{Fe}} = 4 \text{ \AA}$, $t_{\text{Ag}} = 50 \text{ \AA}$ és $n = 1$ paraméterű Fe/Ag rétegben a Fe klaszterek anizotrópia állandóját $K = 8 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ -re becsüli, ami több mint tízszerese a bcc Fe anizotrópia állandójának (115. oldal). Ennek egy lehetséges eredete a klaszter felületéhez, azaz a Fe-Ag határfelülethez közeli Fe atomok lokális uniaxiális mágneses anizotrópiája, amit az ab initio számítások alátámasztanak. Gömbalakú, homogén mágnesezettségű szemcsék esetén a teljes (kiintegrált) felületi anizotrópia energia nem függ a mágnesezettség irányától, de lapos szemcsék esetén valóban jelentős járulékot adhat a szemcse uniaxiális mágneses anizotrópiájához. Ez az anizotrópia energia viszont nem a térfogattal, hanem a felülettel lesz arányos. Hogyan lehet ezt figyelembe venni az energiagát számolásánál, illetve a klaszterméret becslésénél?

Összességében megállapítható, hogy Kiss László Ferenc MTA doktora értekezése magas színvonalú kutatási tevékenység eredménye, mely az amorf és nanokristályos szerkezetű mágneses vékonyrétegek számos új tulajdonságát tárta fel. A tézispontokban összefoglalt tudományos eredmények mennyisége és minősége meghaladja az MTA doktora cím elnyeréséhez elvárt szintet. Javaslom a védés kitűzését és a lényeges kérdések kielégítő megválaszolása esetén az MTA doktora cím odaítélését!

Budapest, 2024. december 19.

.....


Szunyogh László
az MTA doktora