

Beke Dezső kérdései

Megköszönöm Beke Dezsőnek, az MTA doktorának disszertációm gondos elolvasását és lényeges pontokra rámutató kérdéseit. Megválaszolásuk alkalmat adott nekem egyes területek részletesebb kifejtésére. Az alábbiakban először a rövid megjegyzéseire, majd a kérdéseire válaszolok.

Megjegyzések

— a mágneses entrópia változás előjelét (ami negatív) nem konzekvensen kezeli sem az előforduló ábrákon sem a hőkapacitás definíciójában (ami pozitív) (pl. az 1 ábráról, ahol negatív értékek szerepelnek, azt írja a 10. oldal első sorában " ... a Curie hőmérséklet körül maximumot ad.. .")

Válasz:

A dolgozatban valóban nem következetes a mágneses entrópiaváltozás és a hűtőkapacitás előjelének a kezelése. Nem mentség, de az irodalom is pongyolán bánik ezzel. Az 11. oldalon a „(Mindhárom görbe)...a Curie-hőmérséklet körül minimumot ad...” megfogalmazás lett volna a helyes.

— nem teljesen világos, hogy a 10. oldal első bekezdésében mikor van szó az 1. illetve 2. ábráról.

Válasz:

A félreértést az okozhatta, hogy az 1. ábrán látható két görbe a 15 at.% B-t tartalmazó mintasorozatra vonatkozik, e sorozat harmadik, szintén 15 at.% B-t tartalmazó eleme viszont a 2. ábrán található. Erre utalok a „A $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ minta ugyanezen görbáját a 2. ábra mutatja.” mondattal. Az 1. és a 2. ábra ugyanis két különböző cikkben jelent meg, s mivel csak olyan ábrákat akartam szerepeltetni a dolgozatban, amelyek eredeti idejükben publikálva lettek, nem rajzoltam össze egy, publikációban nem megjelent új ábrán a 15 at.% B-t tartalmazó mintasorozat három görbáját.

— a 10 oldalon a 3. ábra alatti bekezdés 4. sorában (T_{meleg}) helyett (T_{hideg}) lenne indokolt.

Válasz:

Igen, egyetértek. Elírás történt, T_{meleg} helyett T_{hideg} -et kellett volna írnom.

1. kérdés

Ugyanebben a bekezdésben azt írja „..RC térfüggését lineárisnak véve extrapolációval....”. *Honnan vette ennek az egyenesnek a meredekségét? Hogyan kapta meg a 4. ábrán is mutatott $|\Delta_M^{pk}|_{Fe}$ (vas atomoknak mágneses entrópia változáshoz tartozó járuléka) mennyiségeket?*

1. válasz

RC a dolgozat 9. oldalán megadott definíciójából következően arányos a ΔS_M mágneses entrópiaváltozással. ΔS_M viszont nem csak a mérőhőmérséklettől függ, hanem a $\Delta H = H_{\text{max}} - H_{\text{min}}$ maximális alkalmazott térváltozás értékétől is. Rendszerint $H_{\text{min}} = 0$, és a $\Delta H = H_{\text{max}} \equiv H$ jelölést használva a ΔS_M térfüggés a $\Delta S_M \propto H^n$ alakban fejezhető ki. Ez az összefüggés nem képezte a disszertáció tárgyát, mert nem az én eredményem, ezért nem lett megemlítve a dolgozatban. Szerepel viszont a T1 téziscikkben. A fenti térfüggés abból következik, hogy a magnetokalorikus jelenség mögött mindig valamilyen fázisátalakulás áll, amely során megváltozik a rendszer szabadsági foka. Tehát nem meglepő, hogy az n kitevő a kritikus

exponensekkel függ össze. A mi anyagainknál másodrendű fázisátalakulás történik és megmutatható, Franco, Blázquez, Conde, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 222512, hogy ebben az esetben n három karakterisztikus értéket vesz föl: $n \approx 1$ jóval az ötvözet Curie-hőmérséklete alatt, $n = 2$ az ötvözet Curie-hőmérséklet felett, amikor a Curie–Weiss-törvény alkalmazható, és $n = 1 + (1/\delta) [1 - (1/\beta)]$ a Curie-hőmérsékleten, ahol β és δ kritikus exponensek.

A mágneses entrópiaváltozás csúcsértékének vasatomokra jutó $|\Delta_M^{\text{pk}}|_{\text{Fe}}$ járulékát egyszerűen az összetételből számoljuk. Pl. a 4. ábrán a $\text{Fe}_{91-x}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_x$ ($x = 15, 17, 20$) fémüvegsorozat $|\Delta_M^{\text{pk}}|_{\text{Fe}}$ értékei láthatók. Ebben az esetben $|\Delta_M^{\text{pk}}|_{\text{Fe}} = |\Delta_S^{\text{pk}}| 100/(91 - x)$.

2. kérdés

...a 17. oldalon beszél az Arrott-Noakes féle fenomenologikus állapotegyenlet két anyagi paraméteréről, erre hivatkozva magyarázza az egy vas atomra jutó mágnes momentum és a mágnes entrópia változás csúcs értékei közötti ellentmondást. Ugyan megjegyzi, hogy az állapotegyenlet nem tárgya a jelen disszertációnak, a fenti paraméterek fizika jelentését mégis célszerű lett volna megadni.

2. válasz

Az Arrott–Noakes-féle fenomenologikus állapotegyenlet egy ferromágnes mágnesezettségnek (M) az átalakulási hőmérséklet (Curie-pont) körüli viselkedését írja le:

$$H^{1/\gamma} = a(T - T_C)M^{1/\gamma} + bM^{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\gamma}},$$

ahol T_C a Curie-hőmérséklet, β és γ kritikus exponensek, H a mágneses tér, T a hőmérséklet, a és b anyagi paraméterek. Belátható, hogy a fenti Arrott–Noakes-egyenlet eleget tesz a skálázási állapotegyenletnek, amely mágneses rendszerekben általánosan így írható:

$$\frac{H}{M^\delta} = h\left(\frac{t}{M^{1/\beta}}\right),$$

ahol $t = (T - T_C)/T_C$ a redukált hőmérséklet, $h(x)$ a skálázási függvény, $\delta = (\beta + \gamma)/\beta$ kritikus exponens. Az Arrott–Noakes-egyenletet adó skálázási függvény $h(x) = c(1 + x)^\gamma$ alakú, ahol c tetszőleges állandó. Ezzel azt kapjuk:

$$\frac{H}{M^\delta} = c\left(1 + \frac{t}{M^{1/\beta}}\right)^\gamma.$$

Algebrai átalakítások után felhasználva a kritikus exponensek közötti összefüggést a következő egyenlethez jutunk:

$$H^{1/\gamma} = c^{1/\gamma} t M^{1/\gamma} + c^{1/\gamma} M^{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\gamma}}.$$

Ebből kapjuk:

$$H^{1/\gamma} = c^{1/\gamma} \frac{T - T_C}{T_C} M^{1/\gamma} + c^{1/\gamma} M^{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\gamma}}.$$

Az Arrott–Noakes-egyenletben korábban bevezetett a és b paraméter ezek szerint $a \equiv c^{1/\gamma}/T_C$ és $b \equiv c^{1/\gamma}$. Látható tehát, hogy a b paraméter az adott anyag mágnesezettségét határozza meg, míg az a paraméter a Curie-pontot állítja be, de értékébe a mágnesezettség is belejátszik.

3. kérdés

Ebben a fejezetben az első tételben is szereplő azon állítást, amely a 4. ábrán szereplő függést a vas atomok átlagos térfogatának az összetétel függvényében történő, a B- és Zr-atomok közötti erős kölcsönhatás miatt fellépő, változásával értelmezi, nem kellően indokolja. Az ötvöző atomok közötti erős kölcsönhatásra vonatkozóan nem látok meggyőző bizonyítékokat a dolgozatban, bár ez lehet egy hipotézis az értelmezésre.

3. válasz

Közvetlen bizonyítékot a B- és Zr-atomok közötti erős kölcsönhatásra nem tudunk adni. Az egyik közvetett kísérleti bizonyíték, hogy készítettünk egy $\text{Fe}_2(\text{B}_{1-y}\text{ETM}_y)$ modell amorf ötvözetsorozatot (ETM = Zr, Nb, Ti és V), amelyben a bór valamennyi korai átmenetifémekkel való helyettesítése az egy Fe-atomra jutó momentum növekedését eredményezi. A másik közvetett irodalmi bizonyíték a Fe-B-Y amorf ötvözetrendszer *ab initio* molekuladinamikai szimulációja [30]. Ebből a nagy B-koncentrációjú tartományban a Fe atomi térfogatának növekedésére lehet következtetni növekvő B-tartalommal. Tehát véleményünk szerint a jelenség általunk adott magyarázata több mint pusztán hipotézis.

4. kérdés

A 35. oldalon szerepel: "Az elérhető szűk hőmérséklet-tartomány nem teszi lehetővé, hogy egyértelműen döntsünk H_c korábban megfigyelt [35] hőmérséklettel való exponenciális csökkenése vagy inverz hatványfüggvény szerinti viselkedése között, de úgy tűnik, hogy a korábbi leírás ad jobb eredményt." Mi bizonyítja ezt? Ezen az oldalon fentebb azt írja " ...a viszkozitás tér mindhárom ötvözetre jó közelítésre $(1/T)^{2.0 \pm 0.3}$ szerint változik. A 26. betétabrájáról pedig megjegyzi: " ...a H_c hőmérsékletfüggése hasonló a viszkozitáshoz ".

4. válasz

Kísérleti tény, hogy a vasdús Fe-Zr fémüvegek H_c koercitív erejének hőmérsékletfüggése jól leírható exponenciális függvénnyel: $H_c \sim \exp(-\beta T)$, ahol β szabad, összetételtől függő paraméter. Ezt a függést Read és mtsai [35], [50], [51], valamint Moyo [52] olyan elmélettel támasztották alá, amelyben az exponensben lévő β hőmérsékleti együttható mikroszkopikus eredete nem világos. Másrészt, legalábbis a modell első változata ferromágneses (FM-) mátrixba ágyazott antiferromágneses (AFM-) klaszterek jelenlétét tételezi fel. Utóbbit viszont mágneses és Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálataink kizárták. Ezért más magyarázatot próbáltunk keresni és a mágneses viszkozitás mérése adott ötletet erre. A H_v viszkozitástér és a H_c koercitív erő hőmérsékletfüggésének hasonlósága nem véletlen. H_v -ból kiszámolható a V_a aktivációs térfogat. Utóbbi annak a tartománynak a térfogata, amelyben a termikus fluktuációk elindítják a mágnesezettség változását. Ennek megfelelően az aktivációs térfogat a $V_a = k_B T / M_s H_v$ összefüggés alapján számolható, ahol k_B a Boltzmann-állandó és M_s a telítési mágnesezettség. H_v tehát afféle „mezoszkopikus” koercitív erőnek tekinthető, ami kiváltja az aktivációs térfogatban lévő anyag momentumának átfordulását. Ezért egyáltalán nem meglepő, hogy H_v és a „makroszkopikus” H_c hasonló hőmérsékletfüggést mutat. A kísérletileg meghatározott H_v -ból a V_a aktivációs térfogaton keresztül megkapható a D_a klaszterátmérő (aktivációs átmérő), amely lineárisan változik a hőmérséklettel (26. ábra). H_v hőmérsékletfüggése mögött tehát valójában annak D_a -tól való függése rejlik, ami curling-típusú átmágneseződési mechanizmusra utal (homogén rotáció esetén a H_v nem függ V_a -tól).

Ez a mechanizmus a koercitív erőre $(1/D_a)^2$ -es függést jósol, ezért H_v és így H_c hőmérsékletfüggésére is $(1/T)^2$ -es függést várunk. A mért H_c hőmérsékletfüggése $(1/T)^2$ -tel is leírható, ha nem is annyira jó az illesztés, mint exponenciális függvényvel. Ennek sok oka lehet, hiszen a curling-elmélet ideális, kölcsönhatásmentes klaszterekre vonatkozik. Viszont hiába jobb az exponenciális illesztés, ha a mögötte lévő modellben önkényes paraméterek vannak, illetve a modell feltevései a kísérleti tapasztalatoknak ellentmondanak.

5. kérdés

Az 5. fejezet Finemet- és Nanoperm-típusú amorf-nanokristályos kompozitok mágneses tulajdonságaival foglalkozik. Ezekben az anyagokban ferromágneses nanokristályos részecskék vannak amorf mátrixba beágyazva és a mátrix Curie-hőmérsékletétől, valamint a nanorészecskék méretétől és eloszlásától függő mágneses hiszterézis illetve szuperparamágneses viselkedés figyelhető meg. A nanokristályos részecskék közötti dipol-dipol kölcsönhatást egy effektív térrel és kölcsönhatási hőmérséklettel lehet figyelembe venni a paramágneses viselkedést leíró Langevin függvényben. Az irodalmi modellt kibővítve és a kísérleti eredményeit felhasználva megmutatta, hogy ezek között összefüggést kell feltételezni és a részecske eloszlást is figyelembe kell venni a pontosabb leíráshoz. A 4. tézis újdonságtartalmát elfogadom. Kérdés: *Honnan származik az illesztésekhez használt (24) képlet?*

5. válasz

Az illesztésekhez használt (24) képlet az elméleti alapokból következik. Ennek levezetését a disszertációban mellőztem, mert nem az én eredményem. Az elmélet szerint [157] egy azonos μ mágneses momentumot hordozó részecskékből álló rendszer m redukált mágnesezettségét a momentumok közötti kölcsönhatás nélkül az

$$m = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (1)$$

függvény írja le, ahol $L(x)$ a Langevin-függvény és k_B a Boltzmann-állandó. Tételezzünk fel dipólus-dipólus kölcsönhatást bármelyik két egymástól r_{ij} távolságra lévő μ_i és μ_j momentum között. Az i -ik momentum helyén ható dipoláris eredetű kölcsönhatási tér az idő véletlen függvénye, melynek nagysága, iránya és előjele a momentumok közötti kölcsönhatás τ_2 relaxációs ideje által meghatározott karakterisztikus időskálán változik. A kölcsönhatási tér hatására precesszáló momentumok τ_2 időállandója $\tau_2 \sim (\gamma H_i)^{-1}$ nagyságrendjébe esik, ahol γ a giromágneses állandó és H_i a momentumok közötti hosszú távú dipólus-dipólus kölcsönhatásból származó tér négyzetes középértéke (rms) az i -ik helyen. H_i -ra plauzibilis értéket használva ($H_i \approx 500$ Oe) τ_2 -re $\tau_2 \approx 2 \times 10^{-10}$ s értéket kapunk. A dipoláris eredetű belső tér z komponense (z -t a külső tér iránya definiálja) az i -ik helyen:

$$H_{iz}(t) = \sum_j A_{ij} \mu_{zj}(t) = \mu \sum_j A_{ij} u_j(t), \quad (2)$$

ahol $A_{ij} = A_{ij}(\theta_{ij}, r_{ij})$ a dipólus-dipólus kölcsönhatás távolság- és szögfüggéséből adódik, θ_{ij} az i -ik és j -ik részecskét összekötő vonal és a z tengely által bezárt szög, és $u_j = \mu_{zj}/\mu$ a μ_j momentum és a z tengely iránya közötti pillanatnyi szög koszinusza. H_{iz} τ_2 -nél sokkal nagyobb időre vett átlaga nulla, és hasonlóan H_{iz} véletlen függvénynek az összes mágneses helyre adott időben vett térbeli átlaga nulla. H_{iz} eme tulajdonsága ellenére a dipólus-dipólus kölcsönhatások jelenléte jelentősen befolyásolja a rendszer egyensúlyi mágnesezettségét és utóbbi függeni fog a rendszer mágneses előéletétől. Ennek az az oka, hogy a folyamatban még egy másik relaxációs idő is szerepet játszik: ez a karakterisztikus idő a momentum-rács

kölcsönhatás τ_1 relaxációs ideje, amely a mágneses momentumok rendszerének termikus egyensúlyhoz való közeledését írja le. τ_1 értékét a szuperparamágneses részecskékre vonatkozó Néel–Brown-modell alapján becsülhetjük meg. $K \approx 1 \times 10^6$ erg/cm³ értéket véve a mágneses anizotrópia-állandóra, $V \approx 7 \times 10^{-20}$ cm³ értéket az átlagos részecsketér fogatra (ez $D \approx 5$ nm átlagos részecskeátmérőnek felel meg) és $f_0 \approx 10^{10}$ s⁻¹ értéket a Larmor-frekvenciára, a relaxációs idő $\tau_1 = f_0^{-1} \exp(KV/k_B T) \approx 5 \times 10^{-10}$ s nagyságrendjébe esik szobahőmérsékleten. Ez az érték nem sokkal nagyobb, mint τ_2 . Ebből az következik, hogy a dipoláris kölcsönhatási tér hatékonyan zavarja az i -ik mágneses momentum termikus fluktuációját, mivel nem átlagolódik ki egy tipikus fluktuációs esemény ideje alatt. Ha τ_1 sokkal nagyobb lenne τ_2 -nél, a dipólus-dipólus kölcsönhatás kiátlagolódná, mire a termikus egyensúly beállna, így a kölcsönhatásnak nem lenne hatása a mágneses momentumok egyensúlyi helyzetére. Jelen helyzetben viszont a μ vektor lokális egyensúlyi állapotát, bár azt alapvetően az abszolút hőmérséklet és a külső mágneses tér értéke határozza meg, valamilyen mértékben mégis befolyásolja dipoláris tér.

A dipoláris tér fent leírt hatását vesszük figyelembe a disszertáció (13) kifejezésében bevezetett $\delta(m)$ memóriafüggvénnyel. Ebből származtattuk le a (15) kifejezésben definiált H_0 effektív kölcsönhatási teret és $F(m)$ levágási függvényt. A (16) kifejezésben az $F(m)$ levágási függvényt kísérletileg mérhető mennyiségekkel hozzuk összefüggésbe. Van azonban egy másik, elméleti út is, melyet a dolgozatban nem tárgyaltam. A $\delta(m)$ memóriafüggvényt szorzatokra bonthatjuk a következőképpen:

$$\delta(m) = 3 \frac{dm}{dH} \Phi(m).$$

Itt dm/dH , azaz a redukált mágnesszettség H -szerinti első deriváltja biztosítja azt, hogy a memóriafüggvény nagyobb legyen, ha m gyorsabban változik H függvényében, $\Phi(m)$ fizikai dimenziója pedig mágneses tér, melyet a dipólus-dipólus kölcsönhatással hozunk kapcsolatba. A 3-as szorzót azért vezettük be, hogy a mostani gondolatmenettel levezetendő $F(m)$ levágási függvény összhangban legyen a dolgozatban ismertetett módon definiálttal. Az (1) egyenletből következik, hogy $3dm/dH = 3L' \mu/k_B T$, ahol L' a Langevin-függvény első deriváltja az argumentuma szerint, valamint $H = 0$ -ban $3dm/dH = 3L'(0) \mu/k_B T = \mu/k_B T$. A $\Phi(m)$ függvényt a H_{iz} véletlen dipoláris tér négyzetes középértékeként definiáljuk. A (2) egyenletből kapjuk:

$$\Phi(m) \equiv \langle H_{iz}^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \mu \left(\sum_{jk} A_{ij} A_{jk} \langle u_j u_k \rangle \right)^{1/2}.$$

Ha az összes mágneses momentum egy irányban (a tér irányában) áll ($u_j = 1$) és a térben véletlenül oszlik el, H_{iz} azonosan nulla: $\sum_i A_{ij} = 0$. Utóbbit felhasználva hosszas matematikai átalakítások után azt kapjuk (részletesen ld. [157] függelékét):

$$\Phi(m) = \sqrt{3} H_0 (\langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2)^{1/2},$$

ahol $H_0 = \mu \left(\frac{1}{3} \sum_j A_{ij}^2 \right)^{1/2}$, $\langle u \rangle^2 = m^2$ és $\langle u^2 \rangle$ u_j második momentuma, amely így írható:

$$\langle u^2 \rangle = 1 - \frac{2L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)}{\frac{\mu H}{k_B T}} = 1 - \frac{2mk_B T}{\mu H}.$$

A fenti egyenletben $\langle u^2 \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle$ analóg módon számolható, mint a paramágneses anyag relatív mágnesezettségét a mágneses tér és a hőmérséklet függvényében leíró Langevin-függvény, melynek levezetése a mágnességgel foglalkozó szülő tankönyvekben megtalálható: $m = \langle u \rangle = \langle \cos \theta \rangle = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$. A különbség csak annyi, hogy nem $\cos \theta$, hanem $\cos^2 \theta$ átlagát kell venni.

A $\Phi(m)$ függvény $m = 0$ -ban veszi fel maximális értékét (H_0) és nullára csökken, ha $m \rightarrow \pm 1$. $\Phi(m)$ csökkenésének m függvényében egyszerű fizikai jelentése van: ha minden momentum párhuzamossá válik, a dipoláris tér bármelyik helyen azonosan nulla lesz, amennyiben térben véletlenül elosztott, azonos momentumokból származik (ami a feltevésünk volt).

Az előbbieket felhasználva a memóriefüggvény így írható:

$$\delta(m) = 3\sqrt{3} \frac{\mu H_0}{k_B T} L'(\langle u^2 \rangle - m^2)^{1/2} \equiv \frac{\mu H_0}{k_B T} F(m),$$

ahol $F(m) = 3\sqrt{3} L'(\langle u^2 \rangle - m^2)^{1/2}$, amely megfelel a dolgozatban definiált $F(m)$ függvénynek. Ugyanis telítésbe vitt hiszterézishurkokat mérve a dolgozat (13) egyenletébe beírva a most kiszámolt $\delta(m)$ -et, azt kapjuk:

$$m_{\pm} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T} \pm \delta(m)\right) = L\left(\frac{\mu}{k_B T} (H + H_0 F(m))\right) \equiv L\left(\frac{\mu}{k_B T} (H + H_{\text{mean}})\right),$$

ami megegyezik a dolgozat (14) egyenletével.

Végeredményben az elméletileg kiszámolt $F(m)$ levágási függvény így adható meg:

$$F(m) = 3\sqrt{3} L'(m) \left(1 - \frac{2mk_B T}{\mu H} - m^2\right)^{1/2},$$

ami éppen a dolgozat (24) képlete.

Budapest, 2025. március 20.


Kiss László Ferenc