

Nagy Dénes Lajos kérdései

Megköszönöm Nagy Dénes Lajosnak, az MTA doktorának disszertációm gondos elolvasását és értékes, a konkrét tematikán is túlmutató megjegyzéseit. Az alábbiakban a kérdéseire válaszolok.

1. kérdés

A 4. oldalon olvasható, hogy „A kis részecskék mágneses viselkedését az ún. blokkolási hőmérséklet jellemzi (T_B), amely alatt a részecskemomentum mozdulatlanak tűnik (szaknyelven blokkolva van) a mérés időskáláján (τ_m). Ekkor $\tau_m \approx \tau$, így $T_B \approx E_a/[k_B \ln(\tau_m / \tau_0)]$ ”. A blokkolási hőmérséklet egy fenomenologikus, módszerfüggő paraméter. A különböző módszerek időskálája viszont egymástól akár tíz nagyságrenddel is különbözhet: hagyományos (pl. vibrációs) magnetometria esetén perces nagyságrendű, míg ^{57}Fe -Mössbauer-spektroszkópiát alkalmazva a spontán mágnesezettségű rendszerekben jellemzően megfigyelhető hiperfinom Larmor-precesszió idejének nagyságrendjébe, a 10–100 ns időtartományba esik. Kérem a jelöltet, fejtse ki, mennyiben lehet ezek után blokkolási hőmérsékletről, mint egy szuperparamágneses rendszerre jellemző fizikai mennyiségről beszélni, illetve kezelhetők-e, és ha igen, hogyan kezelhetők azok az esetek, amikor a spinátfordulás ideje éppen egy adott módszer jellemző időskálájával esik egybe. Ugyanez a kérdésem a doktori mű 6. fejezetére is vonatkozik.

1. válasz

Egy részecskerendszer mágnesezettségének relaxációját leíró legegyszerűbb modell a kétszintű rendszert feltételező, Néel által kidolgozott elmélet, mely szerint

$$\tau_N = \tau_{0N} \exp(\sigma), \quad (1)$$

ahol $\sigma = KV/k_B T$, K az egytengelyű mágneses anizotrópia anizotrópia-állandója, V a részecske térfogata, T a hőmérséklet, k_B a Boltzmann-állandó, $\tau_{0N} \sim 10^{-9} - 10^{-10}$ s a Larmor-precesszió állandónak feltételezett periódusideje, τ_N a relaxáció periódusideje. Mivel a V részecsketérfogat és a T hőmérséklet az exponenciális függvény kitevőjében van, τ_N értéke erősen függ ezektől a mennyiségektől. Ezért τ_N kis változásai nem eredményeznek nagy változást V megfelelő értékében. Így oly módon definiálhatunk egy V_p felső határt a részecsketérfogatra, amelynél nagyobb térfogatú részecske szuperparamágneses viselkedést mutat, hogy némileg önkényesen $\tau_N \sim 100$ s időt hagyunk a stabil egyensúly beállítására. Ez kb. az az idő, ameddig egy mágnesezettség-mérés tart. Ha történetesen $\tau_N \sim 1000$ s időt várnánk, az ennek megfelelő V_p érték csak egy kicsit lenne nagyobb. Ebből következik, hogy $\tau_N \sim 100$ s esetén (tehát ún. kvázisztatikus mérés során, amilyen pl. a rezgőmérés, ill. SQUID-magnetométeres mérés is) $\sigma \sim 25$, tehát $V_p = 25 k_B T/K$. Ugyanígy egy állandó méretű részecskére $\tau_N \sim 100$ s esetén definiálható egy $T_B = KV/25k_B$, ún. blokkolási hőmérséklet, amely alatt a mágnesezettség stabil lesz, fölötté pedig a részecske szuperparamágnesesen viselkedik.

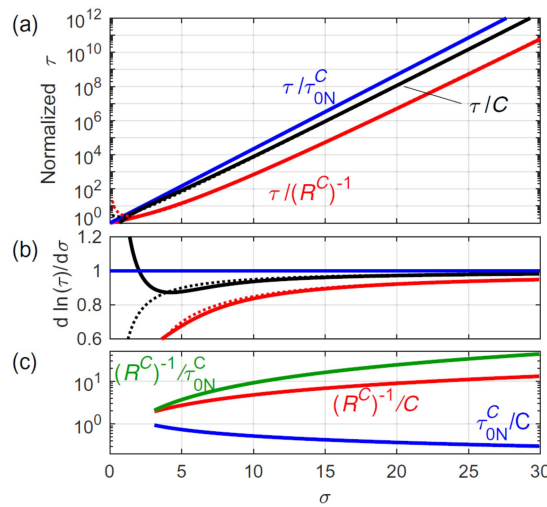
Ha a mérési módszer időablaka közeledik a Larmor-precesszió periódusidejéhez, a fenti elmélet egyre kevésbé lesz alkalmazható. Nagyon jó összefoglalóját adja az elmélet időbeli fejlődésének egy 2018-ban megjelent cikk a Mössbauer-spektroszkópia egyik meghatározó egyénisége, Mørup csoportjától: J. Magn. Magn. Mater. **445** (2018) 11. Már Néel és később az elméletet (a többszintű rendszer irányába) továbbfejlesztő Brown modelljéből is nyilvánvaló volt, hogy a fenti egyenlet csak egy közelítés. Sokkal jobb közelítést ad a Néel- és Brown-modellt együttesen tartalmazó következő kifejezés:

$$\tau = C\sigma^{-1/2}\exp(\sigma), \quad (2)$$

amely $\sigma \geq 2$ esetén érvényes és ahol C különbözik a két modellben, de mindkét esetben csak olyan mennyiségektől (telítési mágnesezettség, anizotrópia-állandó) függ, melyek jóval a Curie-hőmérséklet alatt gyengén függenek a hőmérséklettől. Tehát C jó közelítéssel tényleg állandónak tekinthető, míg a hőmérséklet- és térfogatfüggő σ mennyiség az exponenciálisan kívül is megjelenik.

Viszonylag nemrég, az ezredforduló környékén Cofee és mtsai megadták Brown differenciálegyenletének egzakt (nem analitikus) és egy közelítő analitikus megoldását, mely minden σ -ra érvényes: J. Magn. Magn. Mater. **127** (1993) L254, Phys. Rev. E **49** (1994) 1869, J. Mol. Liq. **114** (2004) 97, J. Magn. Magn. Mater. **131** (1994) L301.

A különböző modellek eredményeit az alábbi ábrán hasonlíthatjuk össze:



Itt τ_{0N}^C azt a legegyszerűbb esetet jelenti, amikor az (1) egyenletben τ_{0N} -et konstansnak vesszük, amely kvázisztatikus közelítésben igazolható (folytonos kék görbe). $(R)^{-1}$ a Brown-modellben (kétszintű rendszer esetén) a Néel-modell τ_{0N} mennyiségének felel meg, $(R^C)^{-1}$ pedig azt az esetet jelenti, amikor $(R)^{-1}$ értéket konstansnak tekintjük (pontosított piros görbe). A pontosított fekete görbe a (2) egyenletet mutatja, amikor C állandó. A folytonos fekete görbe az egzakt analitikus összefüggést ábrázolja, ha C állandó, míg a folytonos piros görbét akkor kapjuk, ha az egzakt összefüggésben $(R)^{-1} = (R^C)^{-1}$ értékét vesszük állandónak. A folytonos és pontosított fekete görbék összehasonlításából jól látszik, hogy a (2) egyenlet valóban jó közelítés $\sigma \geq 2$ -re.

Ahogy az ábrából látszik, konstans τ_{0N}^C , (folytonos kék görbe) ill. $(R^C)^{-1}$ (pontosított piros görbe) feltételezésével olyan értékeket kapunk ezekre a paraméterekre, amelyek σ értéktől függenek és eltérnek a korrekt C értékétől (fekete görbe). Könnyen levezethető a különböző közelítésekkel kapott paraméterek (τ_N , τ_B , τ , K_N , K_B , K) közötti összefüggés $\sigma \geq 5$ -re:

$$\frac{d \ln \tau_N}{d \frac{1}{T}} = \frac{K_N V}{k_B}, \text{ ha } \tau_{0N} = \tau_{0N}^C \text{ (Néel-modell)}, \quad (3)$$

$$\frac{d \ln \tau_B}{d \frac{1}{T}} = \frac{K_B V}{k_B} - \frac{3T}{2}, \text{ ha } (R)^{-1} = (R^C)^{-1} \text{ (Brown-modell)}, \quad (4)$$

$$\frac{d \ln \tau}{d \frac{1}{T}} = \frac{KV}{k_B} - \frac{T}{2}, \text{ ha } C = \text{konstans}; \quad (5)$$

ill.

$$\frac{K_N}{K} = \frac{\sigma_N}{\sigma} = 1 - \frac{1}{2\sigma}, \quad (6)$$

$$\frac{K_B}{K} = \frac{\sigma_B}{\sigma} = 1 + \frac{1}{\sigma}, \quad (7)$$

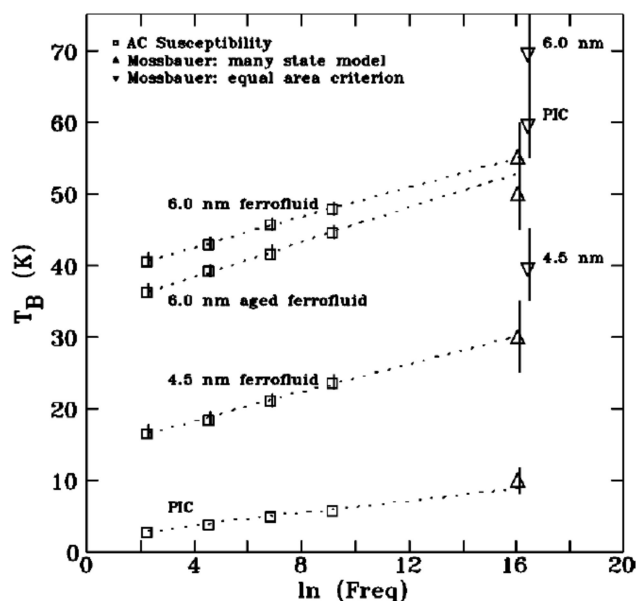
ahol $\sigma_{N/B} = K_{N/B} V / k_B T$.

Az ábra (b) része összehasonlítja az (3) (folytonos kék görbe), (4) (pontosított piros görbe) és (5) (pontosított fekete görbe) egyenletek alapján a meredekségre számolt közelítéseket az egzakt megoldásból kapottakkal (folytonos fekete és piros görbék). Azt látjuk, hogy a (4) és (5) egyenlet jól közelíti az egzakt megoldást $\sigma \geq 5$ -re. Ami az anizotrópiát illeti, K_N alul-, K_B pedig felül becsüli K értékét. Nagy σ értékekre K_N és K_B K felé konvergál.

A tipikusan rövid megfigyelési idejű (időablakú) mérésekben, mint pl. a Mössbauer-spektroszkópia, a relaxációs idő már kis $\sigma \sim 2$ értékeknél is közel kerül a megfigyelési időhöz, amely a Larmor-precesszió periódusidejének néhányszorosa. Hosszú megfigyelési idejű méréseknel, mint pl. a kvázisztatikus mágneses mérések vagy a kis frekvenciájú szuszceptibilitás-mérések, $\sigma \sim 20$ -25 az a határ, melynél kisebb értékeknél már biztosan beáll az egyensúly.

A relaxációs idő eloszlása egy részecskerendszerben (a részecsketérfogat és az anizotrópia-állandó eloszlása miatt) Mössbauer-mérések esetén oda vezet, hogy egy adott hőmérsékleten a nagyobb részecskék hányadának hosszabb lehet a relaxációs ideje, mint a Mössbauer-spektroszkópia időskálája ($\tau_M \sim$ néhány ns), ami felhasadt szextettet eredményez, míg a kisebb részecskék hányadának τ_M -nél kisebb lehet a relaxációs ideje, ami dublet- vagy szingletkomponens megjelenését vonja maga után. A relaxációs idő és a részecsketérfogat közelítőleg exponenciális hőmérsékletfüggése miatt a két komponens területaránya függni fog a hőmérséklettől. A blokkolási hőmérsékletet (T_B) empirikusan úgy szokták definiálni, mint az a hőmérséklet, amelynél a két komponens területaránya megegyezik. Vannak más definíciók is, mint pl. T_B az a hőmérséklet, amikor a momentum-átfordulás valószínűsége eltűnik. Ezt a definíciót használta J. van Lierop és D. H. Ryan Phys. Rev. B **63** (2001) 064406 cikkükben Fe_3O_4 ferrofluid-minták T_B hőmérsékletének Mössbauer-spektroszkópiával történő meghatározására, amelyet mágneses szuszceptibilitás méréssel kapott T_B -értékekkel hasonlítottak össze. Ők szemcseméret-eloszlást és többszintű momentum-átfordulást vettek figyelembe a relaxációs idő olyan közelítésével, amely $\sigma \ll 1$, azaz magas hőmérséklet vagy kis részecskeméret esetén is alkalmazható. Az eredményt az alábbi ábra mutatja. Látható, hogy a mérési frekvencia függvényében folytonos az átmenet a mágneses paraméterekben, azaz nem jelent problémát, ha a relaxációs frekvencia megegyezik a mérési frekvenciával.

Összefoglalva, T_B meghatározása kétségtelenül fenomenologikus és módszerfüggő. A különböző módszerekkel mért kísérleti adatok összehasonlítása, azaz T_B frekvenciafüggése, régóta foglalkoztatja a jelenséget vizsgálókat. Általános vélekedés, hogy a szemcseméret- és anizotrópiaenergia-eloszlás, valamint a részecskék közötti kölcsönhatások figyelembevétele is szükséges T_B frekvenciafüggésének leírásához.



2. kérdés

Kérdezem a jelöltet, hogy hogyan látja a szinkrotron-röntgendiffrakció és a szinkrotronsugárzás nukleáris rezonanciaszórásán alapuló módszerek helyzetét elsősorban európai szinkrotronoknál, illetve hogy véleménye szerint hoz-e ebben a vonatkozásban lényeges változást a grenoble-i ESRF legújabb, még folyamatban lévő fejlesztése, az ESRF-EBS (Extremely Brilliant Source).

2. válasz

Szinkrotron-röntgendiffrakciót és szinkrotronsugárzás nukleáris rezonanciaszórását Európában két helyen lehet végezni: Grenoble-ban az ESRF-nél (European Synchrotron Radiation Facility) és Hamburgban a DESY-nél (Deutsches Elektronen-Synchrotron). Az utóbbiban mértem én is szinkrotron-röntgendiffrakciót Fe-Zr fémüvegeken, melynek eredményeit felhasználtam a disszertációmban. A szinkrotronforrások nagy előnye a γ -sugárzás nagy intenzitása, mely jelentősen lerövidíti a mérési időt a hagyományos módszerekkel szemben. Ebben a vonatkozásban az EBS megjelenése minőségi változást ugyan nem hoz, de a sugárintenzitás növelése tovább csökkenti a mérési időt. A mérési idő csökkenése nem csak önmagában hasznos, hanem azért is, mert lehetővé teszi rövid idő alatt lezajló folyamatok vizsgálatát. Az ilyen létesítményekhez ugyanis kiegészítő berendezések is kapcsolódnak (pl. molekulásugaras epitaxiás növesztő), amelyekkel folyamatában lehet követni a kialakuló rétegeket, akár röntgendiffrakcióval, akár nukleáris rezonanciaszórással. A sugárintenzitás növelésének azonban határt szab a vizsgált minta sugárkárosodása. Sokszor hagyományos Mössbauer-spektroszkópiával ugyanazt az eredményt költséghatékonyabban megkaphatjuk, mint nukleáris rezonanciaszórással. Utóbbi mellett lehetőség van szinkrotron-Mössbauer-forrás használatára is. A nukleáris rezonanciaszórás ugyanis 1-2 meV-ra monokromatizált szinkrotronsugár-nyalábot használ, mely a minta rezonáns atommagjait az összes energián egyszerre gerjeszti. Ha ezt a nyalábot egy újabb monokromátorral energiában tovább szűkítjük a természetes vonalszélességig, szinkrotron-Mössbauer-forráshoz jutunk. Így a monokromátor mozgatásával hagyományos Mössbauer-spektrumokat vehetünk fel, de a szokásos, radioaktív forrásokat felhasználó Mössbauer-spektroszkópiához képest sokkal nagyobb sugárintenzitással. Szinkrotron-Mössbauer-forrás mindkét európai létesítményben elérhető.

Az inelasztikus, mágneses és rezonanciaszórás témakörében ezeknél a nagylétesítményeknél manapság a leggyakoribb alkalmazási területek a rácsdinamika, a magnonok, kísérleti

stádiumban lévő akkumulátor-anyagok töltési és kisütési folyamatainak, proteinszerkezetek, stb. vizsgálata.

3. kérdés

A doktori mű 17 oldal hosszúságú harmadik fejezete a Fe–korai átmeneti-fém–B(–Cu) fémüvegek magnetokalorikus tulajdonságaival foglalkozik, külön alfejezetekben tárgyalva a magnetokalorikus effektust, a korai átmenetifém-ötvözők hatását vasdús Fe-B ötvözetek mágneses és magnetokalorikus tulajdonságaira, valamint az anomális magnetokalorikus viselkedést Fe- Zr,Cr,Mo-B(-Cu) fémüvegekben 12–15 at. % B-tartalom felett. Ehhez a fejezethez kapcsolódnak a T1, T2, T3, T4 és T5 téziscikkek, amelyek tartalmát új tudományos eredménynek fogadom el. Közülük külön szeretném kiemelni annak felismerését, hogy a B- és Zr-atomok közötti nagy vonzó kölcsönhatás megrövidíti a B-Zr távolságot, ami megnöveli a vasatomok átlagos atomi térfogatát és így azok átlagos atomi momentumát is.

Az erre vonatkozó mérések olvadékból gyorsítással előállított 20–30 μm vastag amorf szalagokon történtek. Kérdezem, hogy várható-e ettől eltérő viselkedés ennél lényegesen vékonyabb (kb. 10 nm vastagságú) „valódi” vékonyrétegek esetén, illetve hogy elképzelhetőnek tartaná-e a jelölt ennek vizsgálatát a szinkrotronsugárzás súroló beesésű nukleáris rezonanciaszórása („szinkrotronos Mössbauer-reflektometria”) segítségével.

3. válasz

Véleményem szerint a „valódi” vékonyrétegek még „amorfabbak”, mint az olvadékból gyorsítással előállított amorf szalagok. Ezért azt várnám, hogy az anyag előállítása során a B- és Zr-atomoknak kevesebb idejük lenne a köztük lévő erős kölcsönhatás hatására közelebb kerülniük egymáshoz, mert a kinetikus gátlás következtében hamarabb befagyna a rendszer, mint az amorf szalagok esetében. Fe-Zr-B összetételű vékonyrétegekben tehát a Fe atomi momentumának kevésbé markáns növekedését várnám növekvő B-tartalommal a nagy B-koncentráció tartományában. Érdekességgént megemlítem, hogy az uppsalai B. Hjörvarsson csoportja vizsgált párologtatott Fe-Zr filmeket. Egyik munkájuk, J. Appl. Phys. **117** (2015) 143909, szorosan kapcsolódik a disszertáció 4. fejezetében tárgyalt vasban dús Fe-Zr fémüvegek témájához. Ebben a kutatásban amorf $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ összetételű filmet implantáltak könnyű elemekkel (H, He, B, C, N) és a Curie-hőmérséklet (T_C) jelentős növekedését tapasztalták az átlagos Fe-Fe távolság növekedésével.

Az eredeti 20-30 μm vastag amorf szalagok felülete nem elég sima (akár 1-2 μm -es érdesség is jellemezheti a felületet), ezért súroló beesésű nukleáris rezonanciaszórás segítségével való vizsgálatuk nem lehetséges. Ha kb. 10 nm vastag vékonyréteggént készítenénk el a Fe-Zr-B alapú fémüvegeket, nukleáris rezonanciaszórással a Mössbauer-spektrumát vehetnénk fel. Bár ezt hagyományos transzmissziós vagy konverziós elektronos Mössbauer-spektroszkópiával (CEMS) is megkaphatjuk, a szinkrotronsugárzás nagy intenzitása miatt sokkal rövidebb idő alatt jutnánk eredményhez. Ez lehetővé tenné pl. hőkezelés közben, vagy nyomás függvényében végzett méréseket is. A szinkrotron-röntgendiffrakció alkalmazása viszont az eredeti fémüvegszalag és vékonyréteg-párja esetén is lehetővé tenné a radiális eloszlásfüggvény meghatározását, amelyből kinyerhetnénk a koordinációs számokat az összetétel függvényében. Utóbbi esetleg a B-Zr atomok között feltételezett kölcsönhatásra szolgáltatathatna bizonyítékot.

A dolgozatban vizsgált anyagok közül még a Fe-Ag multirétegek azok, amelyek súroló beesésű nukleáris rezonanciaszórással tanulmányozhatók. Ez a módszer lehetőséget ad mélységprofil meghatározására. Lényegében itt is a Mössbauer-spektrumot kaphatjuk meg nagyon rövid idő alatt, szemben a sokkal hosszabb mérési időt igénylő CEMS-mérésekkel. A

spektrumokból következtetéseket lehet levonni a Fe-réteg atomi momentumainak térbeli irányultságára vonatkozóan.

Budapest, 2025. március 20.



Kiss László Ferenc