

MÁGNESES JELENSÉGEK NEMEGYENSÚLYI FÉMES RENDSZEREKBEN

MTA doktori értekezés

Kiss László Ferenc



**MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont
Szilárdterfizikai és Optikai Intézet
Kísérleti Szilárdtestfizika Osztály
Nemegyensúlyi Anyagok Kutatócsoport**

**Budapest
2023**

kiss.laszlo.5_63_23

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Célkitűzések és vizsgálati módszerek.....	5
3. Fe-ETM-B alapú fémüvegek magnetokalorikus tulajdonságai.....	8
3.1 A magnetokalorikus effektus.....	8
3.2 Korai átmenetifém-ötvözők hatása vasdús Fe-B fémüvegek mágneses és magnetokalorikus tulajdonságaira.....	10
3.3 Anomális magnetokalorikus viselkedés Fe-Zr,Cr,Mo-B(-Cu) fémüvegekben.....	16
4. Vasban dús Fe-Zr fémüvegek alacsony-hőmérsékleti mágneses tulajdonságai.....	25
4.1 Az irodalom kritikai áttekintése.....	25
4.2 A kicserélődési anizotrópia hiánya.....	30
4.3 Átmágnesezési mechanizmus.....	32
4.4. Az anomális viselkedés átfogó magyarázata.....	38
4.4.1 <i>A mágnesezettség hőmérséklet- és térfüggése</i>	38
4.4.1.1 Nem kölcsönható klasztermomentumok.....	40
4.4.1.2 A klasztermomentumok közötti kölcsönhatás.....	43
4.4.2 <i>A mágnesezettség nyomásfüggése</i>	46
4.4.2.1 Nem kölcsönható klaszter-FM-mátrix.....	52
4.4.2.2 Klaszter-FM-mátrix kölcsönhatása.....	54
4.4.2.3 Az eredmények diszkussziója.....	54
5. Fe-Cr alapú Finemet- és Nanoperm-típusú amorf-nanokristályos kompozitok mágneses tulajdonságai.....	60
5.1 Finemet-típusú kompozitok.....	60
5.1.1 <i>Hiszterézishurkok kristályostérfogat-hányad- és hőmérsékletfüggése (kísérleti eredmények)</i>	65
5.1.2 <i>Hiszterézishurkok modellezése</i>	66
5.1.2.1 Szobahőmérsékleti hiszterézishurok.....	67
5.1.2.2 A mágneses paraméterek hőmérsékletfüggése.....	69
5.1.2.3 A kölcsönhatási paraméterek közötti kapcsolat.....	72
5.2 Nanoperm-típusú kompozitok.....	75
5.2.1 <i>Hiszterézishurkok hőmérsékletfüggése (kísérleti eredmények)</i>	76
5.2.2 <i>Hiszterézishurkok modellezése</i>	77
5.2.2.1 Egyetlen mágneses momentum használata.....	78

1. Bevezetés

A mágnesség jelensége évezredek óta foglalkoztatja az emberek fantáziáját, de intenzív kutatása csak a XIX. század második felében indult el. Első elvekből következő leírását, különösen fémek esetén, csak a kvantummechanika törvényszerűségeinek megismerése tette lehetővé. A gyakorlatban azonban már a kezdetektől használtak mágneses anyagokat és ma is a minket körülvevő elektromos és elektronikus eszközök szinte mindegyike tartalmaz ilyeneket. Attól függően, hogy mely tulajdonságaikat optimalizálják, két csoportjukat különböztethetjük meg: lágymágneses anyagok (nagy telítési mágnesezettség és permeabilitás) és keménymágneses anyagok (nagy koercitív tér). Az optimalizáláshoz minél több mágneses anyag kísérleti adatainak ismeretére van szükség. Sokszor azonban az optimális tulajdonságokat adó összetétellel bíró ötvözetek nem léteznek egyensúlyi állapotban. Az elmúlt évtizedekben számos eljárás vált ismertté, mellyel nemegyensúlyi fázisokat lehet előállítani. Ilyenek a fémolvadékból történő gyorsítás (ennek egyik fajtája az ún. „melt-spinning”, amelynél egy gyorsan forgó fémhenger palástján történik a hűtés), a gyorsítással előállított amorf ötvözetek teljes vagy részleges átkristályosítása, az atomonkénti rétegleválasztás hordozóra (párologtatással, porlasztással, kémiai redukcióval vagy elektrolízissel), a mechanikai őrlés és ötvözés.

Kutatási előzmények

A doktori értekezésben azt vizsgálom, hogyan befolyásolja a fémek anyagok nemegyensúlyi állapota mágneses tulajdonságaikat. Közöttük vannak gyorsítással előállított amorf ötvözetek (fémüvegek), melyek egyensúlyi rendszerekre is jellemző ferromágneses (FM)-paramágneses (PM) fázisátmenetet mutatnak. Ennek természete régóta kutatás tárgya, de az átmenet hőmérsékletén, a Curie-hőmérsékleten (T_C) létrejövő mágneses entrópiaváltozás jelentősége napjainkban felértékelődött. Ez az alapja ugyanis az ún. magnetokalorikus effektusnak, mely az anyag hőmérsékletének hirtelen (adiabatikus) mágnesestér-ugrás hatására bekövetkező változását jelenti. Ez az effektus a FM-PM átalakulás hőmérsékletén a legnagyobb és lehetővé teszi mágneses elven működő hűtőberendezés megvalósítását, mely felválthatja a hagyományos, üvegházhatást fokozó anyagokat tartalmazó, gáz-folyadék átalakuláson alapuló hűtőrendszereket. A gyakorlati hasznosíthatáshoz olyan anyagokra van szükség, melyek egyrészt nagy entrópiaváltozást

mutatnak, másrészt a FM-PM fázisátmenet hőmérséklete szobahőmérséklet közelébe esik. Itt jut nagy szerep a nemegyensúlyi anyagoknak, melyek tulajdonságai (pl. T_C) folyamatosan változtathatók az összetétel függvényében. A disszertációban elsősorban amorf ötvözetek összetételének és entrópiaváltozásának kapcsolatát és az e mögött rejlő fizikai összefüggéseket vizsgálom.

A nemegyensúlyi rendszerekben a fenti szokványos mágneses viselkedés mellett anomális mágneses jelenségekkel is találkozunk. A doktori értekezésben három nemegyensúlyi anyagcsalád anomális mágneses tulajdonságaival foglalkozom. Az kapcsolja őket össze, hogy mindegyikben mágneses inhomogenitások jelennek meg, melyek hasonló mágneses viselkedést eredményeznek. Az egyes rendszerek az inhomogenitás térbeli kiterjedésében (skálájában) különböznek egymástól.

A hosszútávú kristálytani rend nélküli, ún. amorf ötvözetek (más néven fémüvegek vagy üvegfémek) anyagcsaládján belül a vas-korai átmenetifém (pl. Fe-Zr, Fe-Y) rendszerek mágneses inhomogenitásának méretskálája atomi szintű. Az utóbbi csoportba tartozó Fe-Zr összetételű fémüvegek hiperfinomtér-eloszlásának összetétel- és hőmérsékletfüggéséből az a következtetés vonható le, hogy a vasatomok dominánsan kétféle környezetben fordulnak elő. Vannak kis atomi térfogatú, kis mágneses momentumú, csak Fe-szomszédú vasatomok $1-1,5 \mu_B$ körüli atomi mágneses momentummal és nagyobb atomi térfogatú, Zr-szomszédú vasatomok, melyek momentuma tipikusan $2 \mu_B$. Felmerül a kérdés, hogy a két különböző környezettel rendelkező vasatom jelenléte kapcsolatban lehet-e a vasban dús Fe-Zr fémüvegekben szobahőmérséklet alatt megfigyelhető anomális mágneses viselkedéssel. Az anomália egyrészt szuperparamágneses- (SPM) jellegű viselkedésben mutatkozik meg a T_g spinüveg-átalakulási hőmérséklet, ill. a T_C Curie-hőmérséklet fölött, másrészt a dc-szuszeptibilitás erőteljes csökkenésében T_g , ill. T_f , az ún. reentráns spinüveg-átalakulási (spinbefagyási) hőmérséklet alatt. További anomália, hogy a koercitív tér meredeken nő T_g , ill. T_f alatt és ebben a hőmérséklet-tartományban mágneses relaxáció (a minta adott hőmérsékleten és mágneses térben mért mágnesszettségének időfüggése) figyelhető meg. A mágneses relaxáció függ a minta mágneses előéletétől. A mágneses anomáliákat az irodalom eleinte antiferromágneses kölcsönhatások jelenlétével magyarázta, de erre a mi vizsgálataink nem utaltak. Ehelyett a kétféle vasmomentum által indukált mágneses inhomogenitásokkal magyaráztam a jelenséget.

A részleges kristályosítás révén előállított ún. nanokristályos ötvözetekben atominál nagyobb méretű mágneses inhomogenitások jelennek meg. Ezek is nemegyensúlyi anyagok, akárcsak az amorf ötvözetek, de itt az atomi szerkezet szempontjából két jól elkülöníthető

fázisról van szó. A dolgozat egyrészt ún. Finemet-típusú ötvözetekkel foglalkozik, melyek domináns komponense (több mint 60 at.% vas) mellett kis mennyiségű átmenetifém adalék (esetünkben Mo, Cr) van és ezen kívül a további összetevői: Si, B, Nb és Cu. Másrészt ún. Nanoperm-típusú ötvözeteket is vizsgáltunk, melyek nem tartalmaznak Si-ot. A két jól elkülöníthető fázis egyike a kezdeti amorf ötvözet részleges kristályosodásának első lépcsőjében kiváló, 10 nm nagyságrendű Fe-Si összetételű (Finemet) ill. csaknem tiszta vasból álló (Nanoperm) szemcsékből áll, melyek a másik fázist képező, visszamaradó amorf mátrixba vannak beágyazva. Mindkét ötvözetcsalád az amorf mátrix Curie-hőmérséklete alatt nagy permeabilitású, kis koercitív terű anyagként viselkednek, aminek oka a ferromágneses amorf mátrix által a mágneses szemcsék között létrehozott csatolásban keresendő. Az amorf mátrix Curie-pontja felett azonban a szemcsék szétcsatolódnak és szuperparamágneses rendszerként kezdenek viselkedni.

A néhány nanométeres vastagságú rétegeket tartalmazó, nagyvákuumban történő párologtatással előállított (pl. Fe-Ag) multirétegekben is létrejöhet atomnál nagyobb skálájú mágneses inhomogenitás. Mivel a vas és az ezüst egyensúlyi állapotban nem keverednek, érdekes kérdés volt, hogy a nemegyensúlyi fázisok előállítására alkalmas párologtatással milyen szerkezetek jönnek létre. Hamar kiderült, hogy kis nominális vasréteg-vastagságnál (tipikusan ~ 10 Å alatt) a Fe-rétegek nem folytonosak az Ag-rétegek között, hanem mágneses vasklaszterek jönnek létre, melyeket ezüstmátrix vesz körbe. Ismét szuperparamágneses viselkedést mutató fémes rendszer állt elő, melynek a mágneses tulajdonságai alapvetően a három fő előállítási paramétertől (nominális vas-, ill. ezüstréteg-vastagság és a rétegpárok száma) függenek. A továbbiakban az egyszerűség kedvéért a multirétegekkel kapcsolatban vastagság (pl. vasvastagság, Fe-vastagság, stb.) alatt minden esetben rétegvastagság értendő.

A fenti anyagcsaládokban közös, hogy mindenütt megjelennek nanométeres vagy néhányszor 10 nanométeres mágneses inhomogenitások (klaszterek), melyek a kis részecskékre jellemző szuperparamágneses-jellegű viselkedést mutatnak. Néel 1949-ben megjelent úttörő munkái óta a kis részecskék mágneses tulajdonságait egyre növekvő érdeklődés övezi mind tudományos, mind technológiai szempontból (pl. mágneses elven működő információtárolás). Ebben az esetben a mágneses klaszter ún. egydomén-állapotban van, melyhez az atomi mágneses momentumoknál nagyságrendekkel nagyobb ($\sim 1000 \mu_B$) momentum (szuperspin) rendelhető. Mivel a ferromágneses nanorészecske mindig rendelkezik valamilyen mágneses anizotrópiával (pl. kristály- vagy alakizotrópia), amit az egyszerűség kedvéért egytengelyűnek tekintünk, ezért elegendően alacsony hőmérsékleten, azaz amikor a termikus gerjesztések energiája elegendően kicsi, a részecske mágnesezettsége

a könnyű irányú tengely két irányának valamelyikébe mutat. Egy ilyen ferromágneses nanorészecske akkor viselkedik szuperparamágnesesen, ha a mérés hőmérsékletének megfelelő termikus energia ($k_B T$, ahol k_B a Boltzmann-állandó és T a hőmérséklet) összemérhető vagy nagyobb, mint a mágneszettség megfordításához szükséges energiagát (E_B). Ilyenkor a szuperspin iránya egy karakterisztikus relaxációs idővel fluktuál (τ), melyet a Néel–Brown-kifejezés ad meg: $\tau = \tau_0 \exp(E_B/kT)$, ahol $\tau_0 = 10^{-9}$ - 10^{-10} s az ún. próbálkozási frekvencia inverze. Amennyiben egy részecske momentuma ún. koherens rotációval fordul meg (azaz az atomi spinek fordulás közben egymással párhuzamosan maradnak), az energiagátat a részecske mágneses anizotrópiája hozza létre ($E_a = KV$, ahol K az anizotrópia-állandó és V a részecske térfogata). Más átmágnesezési mechanizmus esetén az energiagátat más fizikai folyamat határozza meg (pl. az ún. curling-típusú átmágnesezési módnál az anizotrópia a kieserélődési kölcsönhatásból származik). 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 $T_B \approx E_a/[k_B \ln(\tau_m/\tau_0)]$.

Az előbb vázolt szuperparamágneses viselkedés a nem kölcsönható mágneses részecskék tulajdonsága, ami azt jelenti, hogy az egyes részecskék momentumainak irányai között nincs semmilyen korreláció, azaz egy adott részecske momentumának a fluktuációját kizárólag a saját energiagátja határozza meg. A részecskék közötti kölcsönhatás (pl. a leggyakoribb dipólus-dipólus kölcsönhatás) módosítja az egyes részecskék energiagátjait, így azok már nem lesznek többé függetlenek egymástól. Ha a kölcsönhatás nem túl nagy a termikus energiához viszonyítva (azaz egy adott részecske relaxációját alapvetően a saját energiagátja szabja meg, melyet csak kissé módosít a kölcsönhatás), a rendszer továbbra is leírható módosított energiagátú, kölcsönhatás nélküli szuperparamágneses (SPM) klaszterek együtteseként (átlagtérelmélet). A kölcsönhatás növekedésével azonban a véletlen irányítottágú szuperspinekből egy spinüvegszerű állapot, az ún. szuperspinüveg-állapot (superspin-glass state) alakul ki. A kollektív állapot kialakulását egyértelműen jelzi az ún. mágneses memóriaeffektus megjelenése.

2. Célkitűzés és vizsgálati módszerek

Célkitűzések

A magnetokalorikus effektus gyakorlati hűtésre való felhasználásához olyan anyagra van szükség, melynek Curie-hőmérséklete szobahőmérséklet környékére esik és nagy a telítési mágnesezettsége (azaz a fázisátmenet nagy mágnesezettség-változással jár). Ezért természetesnek tűnt, hogy alkalmas anyagot keresvén a csoportunkban korábban vizsgált vasdús (12-20 at.% B-tartalmú) Fe-B fémüvegekből induljunk ki. Ezen anyagokban a vas atomi mágneses momentuma monoton csökken a B-tartalom növekedésével, míg a szobahőmérséklet feletti tartományba eső Curie-pont ezzel ellentétesen viselkedik, azaz növekszik a B növekvő koncentrációjával. A vas megfelelő lecserélése kis d-elektronszámú, ún. korai átmenetifémekkel (ETM = pl. Zr, Mn, Mo) viszont szobahőmérséklet közelébe viheti le a Curie-hőmérsékletet, a nemegyensúlyi amorf szerkezet pedig lehetővé teszi T_C finomhangolását az összetétel változtatásával. Ezért célunk a Fe-ETM-B összetételű fémüvegek mágneses entrópiaváltozásának tanulmányozása volt az ETM- és a B-tartalom függvényében. Az eredményeket a disszertáció 3. fejezetében tárgyalom.

A vasdús amorf Fe-Zr ötvözetek vizsgálata során az volt a fő kérdés, hogyan egyeztethető össze a kétfajta vaskörnyezethez kapcsolható nagy, ill. kis vasmomentum, valamint az antiferromágneses kölcsönhatás hiánya a szobahőmérséklet alatt kísérletileg megfigyelhető anomális mágneses tulajdonságokkal. Ezen jelenségek megmagyarázásához nem csak a tömbi mágnesezettséget mértem a hőmérséklet és a mágneses tér függvényében, hanem célul tűztem ki a mágneses relaxáció tanulmányozását is a mágneses viszkozitás mérésével, valamint az alacsony-hőmérsékleti anomáliák nyomásfüggésének vizsgálatát. Utóbbi annak felismerése motiválta, hogy a szakirodalom alapján Fe esetén a mágneses viselkedés egyik legfontosabb paramétere az atomi térfogat, melynek befolyásolására a (hidrosztatikus) nyomás változtatása ad lehetőséget. A mágneses méréseken túl nemzetközi együttműködés révén szinkrotron-röntgendiffrakció alkalmazásával széles nyomástartományban vált elérhetővé az atomi térfogat ellenőrzése. Ezáltal mód nyílt a mágneses tulajdonságok és az atomtér fogat összekapcsolására. Az eredményeket a disszertáció 4. fejezetében és az I. Függelékben ismertetem.

A Fe-Cr alapú Finemet-típusú nanokristályos ötvözetek esetében a cél a ~10 nm méretű, szuperparamágneses (Fe,Si) részecskék hiszterézisgörbéinek leírása volt az amorf

mátrix Curie-hőmérséklete felett, amikor a mágneses klaszterek közötti kicserélődési kölcsönhatás megszűnik ugyan, de a dipólus-dipólus kölcsönhatás továbbra is megmarad közöttük. Egy adott összetételű kiindulási amorf ötvözetben különböző hőmérsékleteken végzett részleges kristályosítással változtattuk a kivált részecskék méretét, a hőmérséklet változtatásával pedig módosítottuk a termikus energia és a dipólus-dipólus kölcsönhatási energia viszonyát. Az összetétel megfelelő változtatásával növelni tudtuk azt a hőmérséklet-tartományt, ahol a mágneses részecskék szuperparamágneses viselkedését tanulmányozni lehetett. Mindez azt a célt szolgálta, hogy a hiszterézisgörbék leírására használt modellt széles részecskeméret- és hőmérséklet-tartományban tesztelni lehessen. Az eredményeket a disszertáció 5. fejezetében taglalom.

A különböző vas- (t_{Fe}), ill. ezüstvastagsággal (t_{Ag}) és rétegpárszámmal (n) előállított Fe-Ag multirétegek változatos mágneses tulajdonságokat mutatnak: megfigyelhetünk szuperparamágneses (SPM), SPM + ferromágneses (FM) és FM-viselkedést is. Szisztematikusan változtatva a fenti három paramétert, törvényszerűségeket figyelhettünk meg a kialakult mágneses tulajdonságokban. Kezdetben sem az irodalom, sem mi nem tulajdonítottunk jelentőséget a rétegpárszámtól való függésnek. Azt gondoltuk, hogy n növelése csak a mágneses jelet sokszorozza meg, de a minta kvalitatív viselkedését nem változtatja meg. Amikor felismertük, hogy ez nem feltétlenül van így, szisztematikus multiréteg-sorozatokat készítettünk, hogy tisztázzuk ezt a kérdést. Felmerült az a kérdés is, hogyan lehetne közvetlen kísérleti módszerrel kimutatni a mágneses vasklaszterek közötti kölcsönhatást. Erre alkalmas az ún. mágneses memóriaeffektus. Az eredményeket a disszertáció 6. fejezetében és a II. Függelékben részletezem.

Vizsgálati módszerek

A tömbi mágneses mérések egy részét egy 10^{-4} emu érzékenységű, Foner-típusú rezgőmintás magnetométerrel végeztem, melyhez a mágneses teret egy 18 kOe maximális terű elektromágnes szolgáltatja. A minta hőmérsékletét 15-300 K között tudtam változtatni. Később beszereztünk egy Quantum Design-gyártmányú, 10^{-8} - 10^{-7} emu érzékenységű SQUID-magnetométert (Superconducting Quantum Interference Device), melynek szupravezető mágneses 50 kOe maximális mágneses teret képes létrehozni. Alapkiépítésben 1,8-400 K között lehet változtatni a hőmérsékletet, de egy magas-hőmérsékleti kályhabetéttel 300-800 K között is dolgozhatunk. Továbbá ac-szuszeptibilitást is lehet mérni 0,01-1000 Hz frekvencia-

tartományban. A SQUID-magnetométerbe behelyezhető egy Cu-Be ötvözetből készült nyomáscella, mellyel kb. 1 GPa (10 kbar) értékig tudunk hidrosztatikai nyomás alá helyezni szilárd halmazállapotú mintákat olaj közvetítő közeg segítségével. A SQUID-magnetométerrel sokkal pontosabban tudunk mágnesezettséget mérni tömbi mintákon, a nagyon kicsi mágneses momentumú multiréteg-minták mágneses vizsgálatát pedig csak ez a berendezés tette lehetővé. A nanokristályos anyagok méréseinek egy részét a sevillai egyetemmel folytatott együttműködés keretében spanyol kollégák végezték egy Lake Shore-gyártmányú rezgőmintás magnetométerrel.

Az amorf és multiréteg-mintákat munkatársaim állították elő a saját csoportunkon belül. Az amorf minták fémolvadékból forgó rézhengerre történő gyorsűtéssel ($\sim 10^6$ K/s) vákuumban, míg a multiréteg-minták nagyvákuumban végzett párologtatással készültek. A (részben) nanokristályos minták kiinduló amorf ötvözeteit Sevillában spanyol kollégák állították elő és a hőkezelések is ott történtek halogén-lámpás kályhával, ill. differenciális pásztázó kaloriméterrel (DSC).

Nemzetközi együttműködéssel a DESY-ben (Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg) szinkrotron-röntgendiffrakciós méréseket végeztem 35 GPa maximális nyomásig vasdús Fe-Zr fémüvegek atomtérfogatai nyomásfüggésének meghatározása céljából.

3. Fe-ETM-B(-Cu) fémüvegek magnetokalorikus tulajdonságai

3.1 A magnetokalorikus effektus

A vasdús Fe-B alapú fémüvegek legtöbbje mágneses viselkedést mutat. Legnagyobb részük ferromágneses (FM) egy bizonyos hőmérséklet alatt (ezt hívjuk T_C Curie-hőmérsékletnek vagy Curie-pontnak), fölötté paramágneses (PM) és a FM-PM mágneses fázisátalakulás másodrendű. Utóbbi azt jelenti, hogy a mágneses rend megszűnése nem jár hőfelszabadulással. A fázisátmenet természete régóta kutatás tárgya, de a Curie-hőmérsékleten létrejövő mágneses entrópiaváltozás jelentősége napjainkban felértékelődött. Ez az alapja ugyanis az ún. magnetokalorikus effektusnak (MCE), mely a FM-PM átalakulás hőmérsékletén a legnagyobb és lehetővé teszi mágneses elven működő hűtőberendezés megvalósítását. Ennek előnye a hagyományos gáz-folyadék átalakuláson alapuló hűtőrendszerekhez képest, többek között, az energetikai hatékonyság javulásában és az ózongyilkos, valamint az üvegházhatást fokozó anyagokat tartalmazó gázok használatának elkerülhetőségében mutatkozik meg [1].

Az MCE azt a jelenséget takarja, melynek során adiabatikus feltételek mellett külső mágneses tér megváltozásának (ΔH) hatására a ferromágneses anyag hőmérséklete reverzibilisen megváltozik (ΔT_{ad}). Állandó nyomáson (p), ami a szilárd állapotú mágneses anyagokat alkalmazó, hagyományos mágneses hűtési eszközökben szokásos, a $(\partial T/\partial H)_{S,p}$ termodinamikai együttható szabja meg a hőmérséklet (T) változását a külső tér megváltozásának hatására, ahol S a mágneses szilárd anyag teljes entrópiája. S definíció szerint a mágneses entrópia (S_M), a rácsentrópia (S_L) és az elektronok entrópiájának (S_E) az összege [2]. Tekintettel arra, hogy S állandó marad zárt rendszerekben egy adiabatikus folyamat során, ekkor amennyiben a mágneses szabadsági fokokkal kapcsolatos entrópia csökken (növekszik), a nem mágnesesekhez tartozó entrópiájárulék növekszik (csökken). Más szóval, a mágneses anyag a fent említett adiabatikus hőmérséklet-változással (ΔT_{ad}) válaszol a mágneses tér megváltozására (ΔH) azért, hogy a teljes entrópia (S) konstans maradjon. Mivel az entrópia állapotfüggvény, valamint S_L és S_E nem függ a mágneses tértől [2], az anyag mágneses entrópiájának a magnetokalorikus effektus miatt bekövetkező megváltozása (ΔS_M) egy izoterm (állandó hőmérsékleten végbemenő) folyamat során így írható:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left[\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right]_H dH \quad ,$$

ahol $\Delta H = H_f - H_i$ a kísérletben megvalósított térváltozás, H_i és H_f a kezdeti és végső mágneses tér és $M(T,H)$ a mágneses anyag mágnesezettsége. Az MCE-t jellemezhetjük ΔT_{ad} közvetlen [3] mérésével vagy közvetve [4] a fenti egyenlet numerikus közelítésével, megmérve a mágnesezettség hőmérséklet- és térfüggését. A doktori értekezésben csak az utóbbi módszert használjuk ΔS_M számolására.

Az MCE nagyságát ΔT_{ad} helyett az alkalmazott termodinamikai körfolyamatban a meleg (T_{meleg} hőmérsékletű) és a hideg (T_{hideg} hőmérsékletű) hőtartály között átvitt hővel is jellemezhetjük, mivel ez az MCE intrinszik (belső) tulajdonsága. Ezt a mennyiséget hűtőkapacitásnak nevezzük (RC, az „refrigerant capacity” angol kifejezés nyomán) és ΔS_M -ből a következőképpen számolhatjuk ki:

$$RC(\Delta H) = \int_{T_{hideg}}^{T_{meleg}} \Delta S_M(T, \Delta H) dT \quad .$$

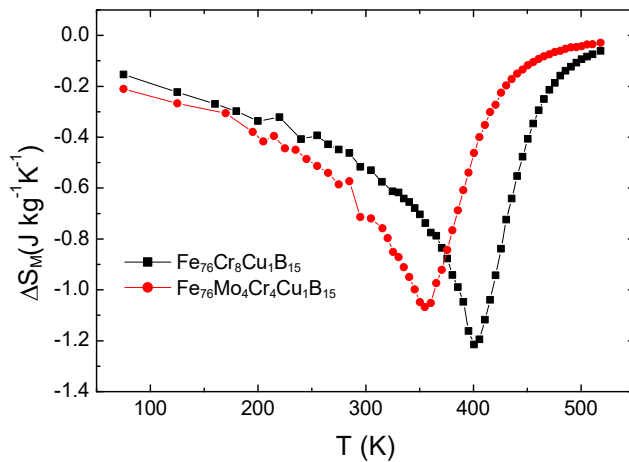
Ebből a kifejezésből elvileg a hiszterézis-veszteséget le kell vonni [5]. Az általunk vizsgált fémüvegekben ez a veszteség elhanyagolható. A gyakorlatban RC fenti kifejezését többféleképpen szokták közelíteni. Mint később látni fogjuk, ΔS_M a FM-PM fázisátalakulás hőmérsékletéhez közel (T^{pk}) csúcsot mutat (ΔS_M^{pk}), ezért RC gyakori közelítése ΔS_M^{pk} és a csúcs félértékén vett hőmérsékletkülönbség (félértékszélesség, ΔT_{FWHM}) szorzata: $RC_{FWHM} = \Delta S_M^{pk} \times \Delta T_{FWHM}$. A másik, talán leggyakrabban alkalmazott közelítés Wood és Potter definíciója [6], amelynél ΔS_M^{pk} helyett a körfolyamat meleg- és hidegpontjának hőmérsékletén mért mágneses entrópiaváltozást (ΔS_M^T) használjuk: $RC_{WP} = \Delta S_M^T \times (T_{meleg} - T_{hideg})$. Végül a $\Delta S_M - T$ görbe alatti területtel is közelíthetjük a hűtőkapacitást (RC_{AREA}) a csúcs félértékszélessége által kijelölt hőmérsékleteket véve integrációs határoknak. Később mindhárom a definíciót alkalmazni fogjuk.

Tehát két paraméter mérésével jellemezhetjük, hogy mennyire jól használhatók a mágneses anyagok mágneses hűtésre: a mágneses entrópiaváltozás csúcserőve (ΔS_M^{pk}) és a hűtőkapacitás (RC). A kettő közötti kompromisszum dönti el mennyire alkalmas egy fémüveg mágneses hűtőanyagként. A fémüvegekben ΔS_M^{pk} általában kisebb, mint a kristályos, Gd-alapú magnetokalorikus anyagokban, RC ennek ellenére összemérhető lehet a két anyagcsaládban, mivel az előbbi esetben szélesebb hőmérséklet-tartományban zajlik le a fázisátalakulás. A fémüvegeknek egyéb előnyei is vannak: kis mágneses és termikus hiszterézis (utóbbi arra vonatkozik, hogy mennyire más a fázisátalakulás hőmérséklete a melegítésben vagy

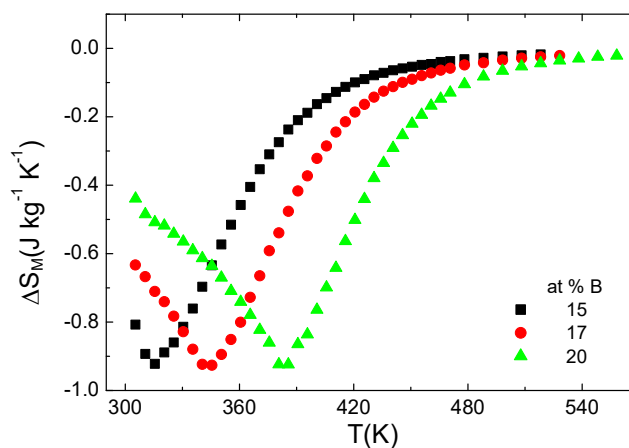
hűtésben), nagy elektromos ellenállás, jó mechanikai tulajdonságok és korrózióval szembeni ellenállóképesség [7].

3.2 Korai átmenetifém-ötvözők hatása vasdús Fe-B ötvözetek mágneses és magnetokalorikus tulajdonságaira

Két korai átmenetifém (Cr, Mo), ill. ezek kombinációja beötvözésének hatását vizsgáltuk Fe-B alapú fémüvegek mágneses és magnetokalorikus tulajdonságaira. Kb. 5 mm széles, 20-30 μm vastag amorf szalagot állítottunk elő olvadékból való gyorsűtés segítségével a következő összetétellel: $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ és $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$. Ugyancsak megvizsgáltuk a B-tartalom változásának hatását az utóbbi fémüveg összetételének módosításával: $\text{Fe}_{91-x}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_x$ ($x = 15, 17, 20$). Az 1. ábrán a $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ és $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ összetételű minták mágneses entrópiaváltozásának hőmérsékletfüggése látható $\Delta H = 15$ kOe maximális térváltozásra. A $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ minta ugyanezen görbéjét a 2. ábra mutatja.

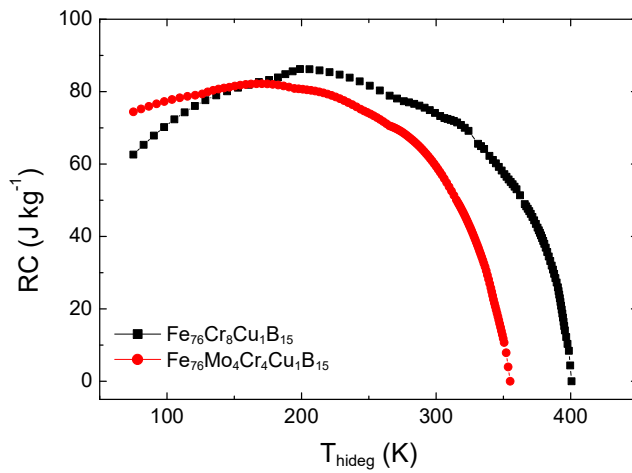


1. ábra. A vizsgált ötvözetek mágneses entrópiaváltozásának hőmérsékletfüggése $\Delta H = 15$ kOe maximális térváltozásra



2. ábra. A mágneses entrópiaváltozás hőmérsékletfüggése $\Delta H = 15$ kOe maximális térváltozásra a $\text{Fe}_{91-x}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_x$ ($x = 15, 17, 20$) fémüvegekben.

Mindhárom görbe hasonlóan viselkedik: a Curie-hőmérséklet körül maximumot ad, fölötté a paramágneses, ill. alatta a ferromágneses tartományban nullához tart, ami megfelel annak, hogy a mágneses entrópiaváltozás a FM-PM átmenet során a legnagyobb. A görbék két fő jellemzőjének szisztematikus változását figyelhetjük meg. A króm helyettesítése molibdénnel szobahőmérséklet felé tolja (csökkenti) a mágneses entrópiaváltozás csúcshőmérsékletét a Curie-pont csökkenésének köszönhetően [8]. Ezzel egyidejűleg $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ szintén csökken. $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ mért értékei 15 kOe-es maximális térváltozásra rendre 0,922, 1,07, ill. 1,21 $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a Mo-, a MoCr-tartalmú, ill. a Mo-mentes ötvözetre.

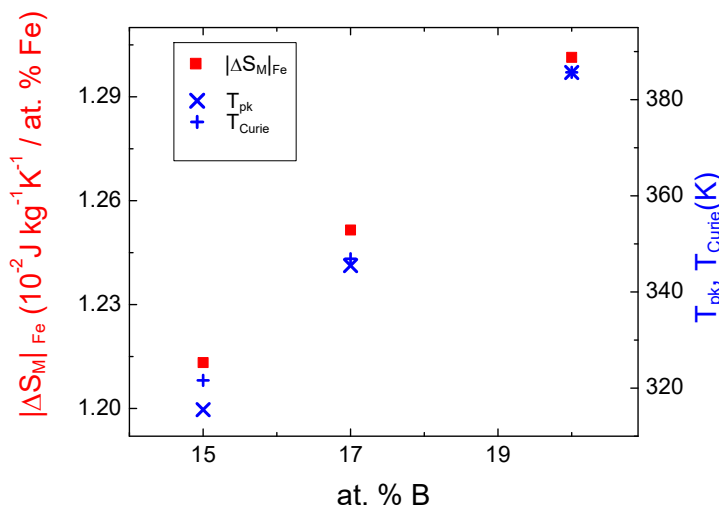


3. ábra. A hűtőkapacitás függése a körfolyamat hideg hőtartályának hőmérsékletétől a vizsgált ötvözetekben $\Delta H = 15$ kOe maximális térváltozásra.

A 3. ábra az utóbbi két ötvözet hűtőkapacitását mutatja a körfolyamat hideg hőtartálya hőmérsékletének (T_{hideg}) függvényében. Itt a hőkapacitásra Wood és Potter definícióját használjuk (RC_{WP}), amelyben $T_{\text{meleg}} = T^{\text{pk}} \approx T_C$ és a hideg hőtartály ehhez tartozó hőmérsékletét (T_{meleg}) úgy választjuk meg, hogy $\Delta S_M(T_{\text{meleg}}) = \Delta S_M(T_{\text{hideg}})$ legyen. (A hőkapacitás fenti definíciója szerint $\text{RC} = 0$, ha a hideg hőtartály hőmérséklete $T_{\text{hideg}} = T^{\text{pk}}$.) Ahogy T_{hideg} távolodik T^{pk} -től, az anyag hűtőkapacitása növekszik, maximumot ad, majd csökken. Így mindkét anyagra kapunk egy optimális hűtőkörfolyamatot, melyet RC maximuma jelez. $\Delta H = 15$ kOe maximális térváltozásra a hűtőkapacitás rendre 82, ill. 86 J kg^{-1} a MoCr-tartalmú, ill. a Mo-mentes ötvözetre. RC térfüggését lineárisnak véve, extrapolációval rendre $\text{RC} = 273$, ill. 287 J kg^{-1} értékeket kapunk $\Delta H = 50$ kOe maximális térváltozásra, melyek összemérhetőek a $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.9}\text{Si}_2\text{Fe}_{0.1}$ kristályos anyagra az irodalomban közölt értékkel ($\text{RC} = 240$ J kg^{-1} $\Delta H = 50$ kOe maximális térváltozásra) [9]. A hőtartályok közötti hőmérsékletkülönbség $\Delta T = T_{\text{meleg}} - T_{\text{hideg}} \approx 250$ K sokkal nagyobb a két amorf ötvözetre, mint a $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.9}\text{Si}_2\text{Fe}_{0.1}$ esetében ($\Delta T = 90$ K). Azonban ha csak 90 K-re korlátozzuk a hőmérsékletkülönbséget, a Mo-tartalmú ötvözetre $\text{RC} = 187$ J kg^{-1} értéket mérünk 50 kOe-es térváltozásra, ami még mindig összemérhető a Gd-alapú anyagéval. Figyelembe véve, hogy a

lágymágneses amorf ötvözet 15-ször olcsóbb a ritkaföldfém-tartalmú kristályos anyagnál, ígéretes jelölt lehet magnetokalorikus anyagként.

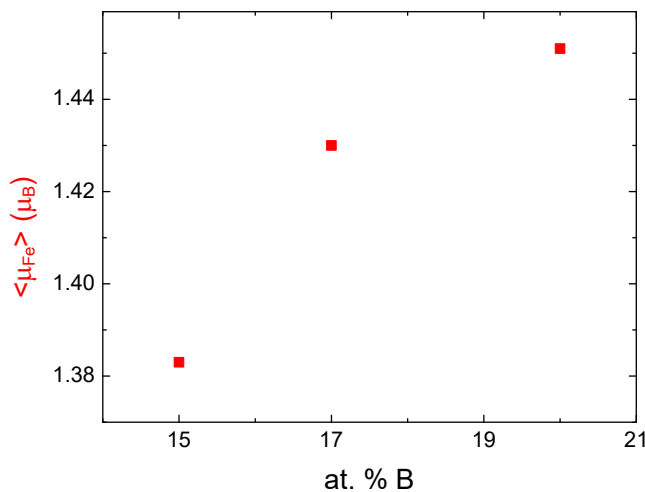
A 2. ábra a B-tartalom változásának hatását mutatja a $\text{Fe}_{91-x}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_x$ ($x = 15, 17, 20$) összetételű fémüvegsorozat mágneses entrópiaváltozásának hőmérsékletfüggésére. A B-tartalmat növelve az entrópiaváltozás csúcshőmérséklete (T^{pk}) magasabb hőmérsékletek felé tolódik. Ez a változás az ötvözetek Curie-hőmérsékletének növekedését tükrözi növekvő B-tartalommal. (A Curie-hőmérséklet legegyszerűbben a kis mágneses térben mért mágnesezettség hőmérsékletfüggéséből állapítható meg. A T_C körül hirtelen nullára eső mágnesezettség inflexiójához tartozó hőmérsékletet szokták Curie-pontnak tekinteni, de vannak más definíciók is, pl. olyan, amely a fázisátalakulás kritikus viselkedéséből illesztéssel származtatja le a Curie-pontot az $M \sim (1 - T/T_C)^\beta$ kifejezés szerint, ahol T_C és β szabad paraméterek.) A leginkább feltűnő jelenség az ábrán, hogy $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ nem változik a B-tartalom függvényében T^{pk} eltolódása ellenére sem. Pedig, ahogy az 1. ábrán is láttuk, T_C -csökkenést okozó összetétel-változások egy adott összetétel-sorozatban rendszerint $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ csökkenésével járnak [10]. $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ konstans értéke azzal magyarázható, hogy a Fe-atomok átlagos járuléka $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ -hez (melyet a 4. ábrán $|\Delta S_M^{\text{pk}}|_{\text{Fe}}$ -vel jelölünk) növekszik növekvő B-tartalommal és ezt a növekedést a Fe-tartalom csökkenése az ötvözetek a B-tartalmának növekedésével kiegyensúlyozza. A 4. ábrán T_C és T^{pk} összetétel-függése is látható: mindkettő növekszik a B növekvő koncentrációjával. A Curie-hőmérséklet növekedése növekvő B-tartalommal a Fe-B alapú fémüvegek szokásos tulajdonsága, amelyről a következő fejezetben részletesebben szó lesz [11].



4. ábra. A Fe-atomok $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ -hez való átlagos járulékanak, a mágneses entrópiaváltozás csúcshőmérsékletének és az ötvözetek Curie-hőmérsékletének összetétel-függése.

$|\Delta S_M^{\text{pk}}|_{\text{Fe}}$ növekedését a B-koncentráció növekedésével annak tulajdonítjuk, hogy az egy Fe-atomra jutó átlagos mágneses momentum ($\langle \mu_{\text{Fe}} \rangle$) ugyanilyen függést mutat, amit

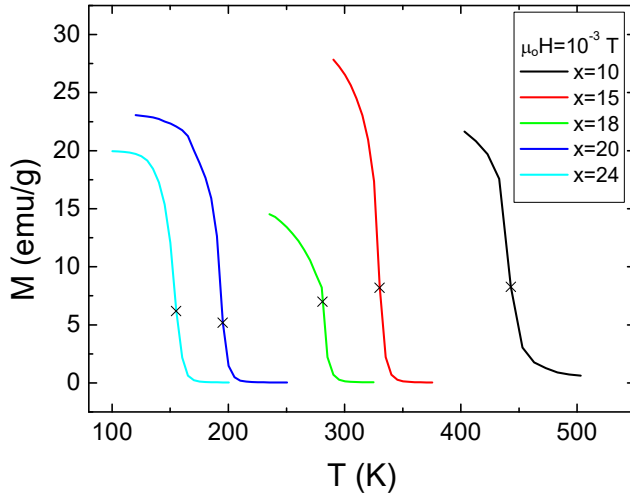
kísérletileg is igazoltunk (5. ábra). $\langle \mu_{\text{Fe}} \rangle$ értékét nulla térre való lineáris extrapolációval határoztuk meg az $T = 5$ K-en felvett mágnesezési görbéből. Az egy Fe-atomra jutó átlagos mágneses momentum növekedése növekvő B-tartalommal anomális jelenség és általános jellemzője a Fe-ETM-B (ETM = Zr, Mo, stb.) amorf ötvözeteknek ~ 15 at.% B-tartalom felett [12]. Ennek magyarázatával részletesen a következő fejezetben foglalkozunk. A hűtőkapacitás a hideg hőtartály hőmérsékletének függvényében ebben a három mintában is maximumot mutat, de a maximumhoz tartozó hőmérséklet csak a legnagyobb B-tartalmú mintánál esik a gyakorlati felhasználás szempontjából hasznos hőmérséklet-tartományba (az ötvözet magas Curie-hőmérséklete miatt). Ebben az esetben $\Delta H = 15$ kOe maximális térváltozásra $RC = 54$ Jkg⁻¹. Bár ez az érték kicsit kisebb, mint egy Mo-tartalmú Finemet-típusú fémüvegre [13], a most tárgyalt legnagyobb B-tartalmú minta Curie-pontja ~ 85 K-nel közelebb van a szobahőmérséklethez, ami előnyösebb a felhasználás szempontjából. RC lineáris térfüggését felhasználva extrapolációval $RC = 180$ Jkg⁻¹ értéket kapunk 50 kOe-es maximális térváltozásra, ami ugyanaz a nagyságrend, mint a már idézett Gd₅Ge_{1.9}Si₂Fe_{0.1} kristályos anyagra ($RC = 240$ Jkg⁻¹ $\Delta H = 50$ kOe-re) [9].



5. ábra. A Fe alacsony-hőmérsékleti átlagos mágneses momentumának összetételfüggése.

A korai átmenetifém hatását a Fe-B alapú fémüvegek mágneses és magnetokalorikus tulajdonságaira szisztematikusan a $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x = 10, 15, 18, 20$ és 24) amorf ötvözetrendszerben vizsgáltuk, melyet olvadékból való gyorsítással állítottunk elő (1 mm széles és ~ 12 μm vastag szalagok). A kis mágneses térben ($H = 10$ Oe) mért DC-mágnesezettség hőmérsékletfüggése a 6. ábrán látható az ötvözetsorozatra. Mindegyik vizsgált fémüveg ferromágneses: T_C monoton csökken a Mn-koncentráció növelésével. A Curie-hőmérsékleteket a mért mágnesezési görbék inflexiós pontjához tartozó értékkel definiáltuk, ezeket a pontokat az ábrán keresztekkel jelöltük. Három minta esetében ($x = 18, 20$ és 24) AC-szuszeptibilitás mérésével is meghatároztuk a Curie-pontot, jó egyezést kapva

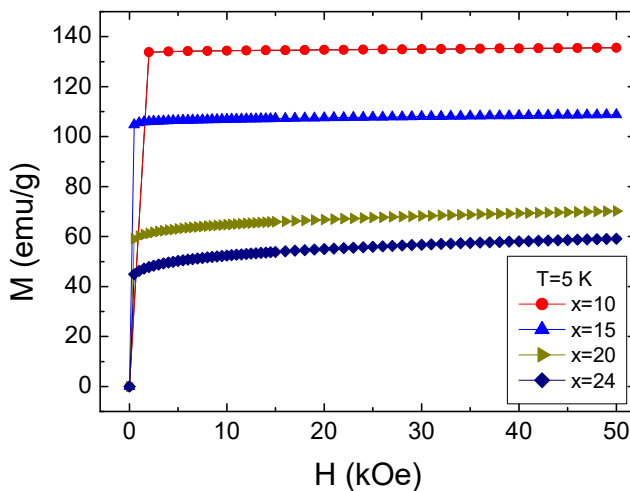
az előbbi eredményekkel. T_C csökkenése növekvő Mn-tartalommal a Fe-Mn és a Mn-Mn atompárok közötti antiferromágneses kölcsönhatás feltételezésével kvantitatívan is



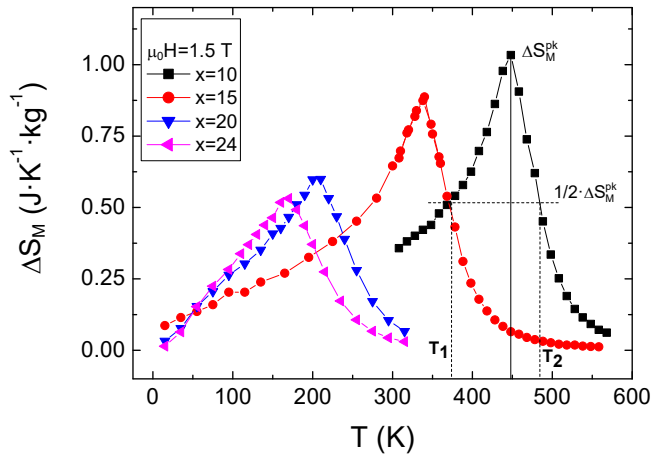
6. ábra. A vizsgált $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x = 10, 15, 18, 20$ és 24) amorf ötvözetsorozat mágnesezettségének hőmérsékletfüggése $H = 10$ Oe mágneses térben. Keresztek jelzik a minták Curie-hőmérsékleteit.

értelmezhető [T4] koherenspotenciál-közelítésben (CPA) [14], de ez nem tárgya e disszertációnak. Jó egyezést a kísérleti T_C -értékekkel akkor kapunk, ha a Fe-Fe atompárra normált ($j_{\text{Fe-Fe}} = 1$) kicserélődési integrálok értékeire a Mn-Mn, ill. Fe-Mn atompárok esetében $j_{\text{Mn-Mn}} = -0.25$, ill. $j_{\text{Fe-Mn}} = -0.1$ -et veszünk.

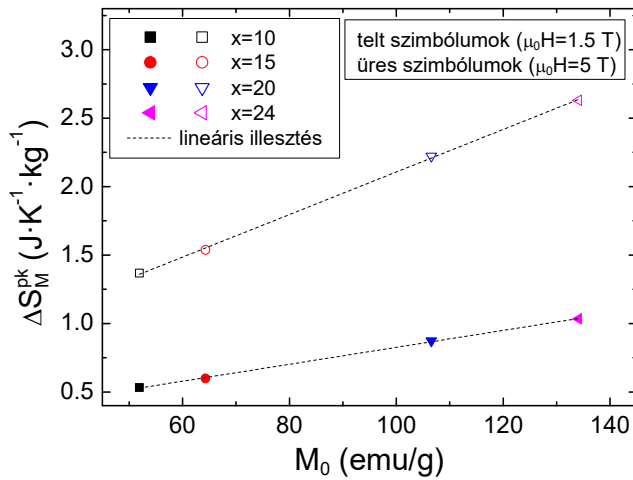
A mágnesezettség 5 K-en mért térfüggését a 7. ábra mutatja a vizsgált ötvözetsorozatra (kivéve $x = 18$ -ra). A Mn-tartalom növekedésével egyre nagyobb tereknél telítődik a mágnesezettség, ami bizonyára összefüggésben van az antiferromágneses kölcsönhatás növekvő jelenlétével. A $T = 5$ K-en mért mágnesezési görbe $H = 0$ térre történő extrapolálásával kapott telítési mágnesezettség csaknem lineárisan csökken növekvő Mn-tartalommal. Az $x = 0$ -ra ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$) extrapolált telítési mágnesezettség egyezik az irodalmi értékkel [15].



7. ábra. A $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x = 10, 15, 20$ és 24) amorf ötvözetsorozat mágnesezettségének térfüggése $T = 5$ K-en.

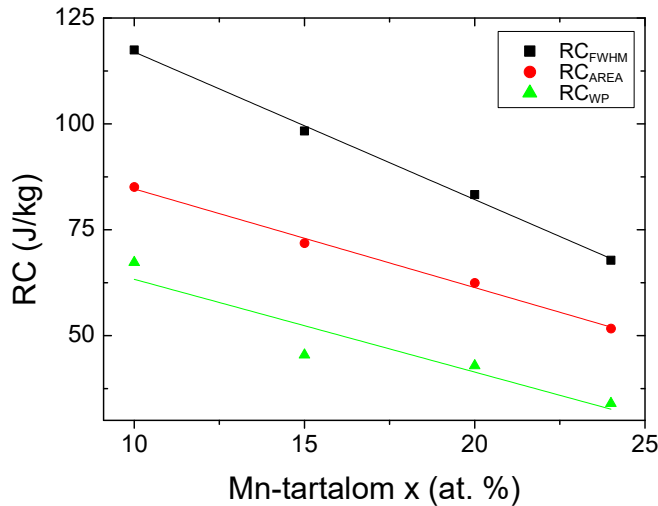


8. ábra. A $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x = 10, 15, 20$ és 24) amorf ötvözetsorozat mágneses entrópiaváltozásának hőmérsékletfüggése az alkalmazott tér $\Delta H = 15$ kOe maximális változására. A mágneses entrópiaváltozás maximumát és a csúcs félérték-szélességénél meghatározott hőmérsékletek értékeit az $x = 10$ összetételre mutatjuk.



9. ábra. ΔS_M^{pk} függése a $H = 0$ térre való extrapolálással kapott telítési mágneszettségtől $T = 5$ K-en a $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ ($x = 10, 15, 20$ és 24) amorf ötvözetsorozatra.

ΔS_M hőmérsékletfüggését a külső mágneses tér $H = 0$ -ról 15 kOe-re történő megváltozása esetén a 8. ábrán láthatjuk a Fe-Mn-B fémüvegsorozatra ($x = 10, 15, 20$ és 24). A mágneses entrópia változásának maximum értéke növekszik csökkenő Mn-koncentrációval, növekvő Curie-ponttal (6. ábra) és növekvő telítési mágneszettséggel (7. ábra). ΔS_M^{pk} és a telítési mágneszettség lineáris kapcsolatát közvetlenül mutatja a 9. ábra $\Delta H = 15$ és 50 kOe maximális térváltozásra egyaránt. Ahogy a $\text{Fe}_{91-x}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_x$ ($x = 15, 17, 20$) amorf ötvözetsorozat esetében korábban láttuk, a mágneses entrópia változása itt is az egy átmenetifém-atomra jutó átlagos mágneses momentummal arányos. A hűtőkapacitást, amelyet a 3.1 fejezetben megadott mindhárom definíció alapján kiszámoltunk (RC_{FWHM} , RC_{WP} , RC_{AREA}), a 10. ábrán ábrázoltuk $\Delta H = 15$ kOe maximális térváltozásra a Mn-tartalom függvényében. RC is lineárisan csökken a Mn-koncentrációt növelve. A fenti eredmények szerint a $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{B}_{20}$ fémüvegrendszerben a Curie-hőmérséklet (T_C), a mágneses entrópiaváltozás csúcserőteke (ΔS_M^{pk}) és a hűtőkapacitás (RC_{FWHM}) csaknem lineárisan függ a Mn-tartalomtól rendre -20 K/at.% Mn, $-0,04$ $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}/\text{at.}\%$ Mn és $-3,5$ $\text{Jkg}^{-1}/\text{at.}\%$ Mn meredekséggel.

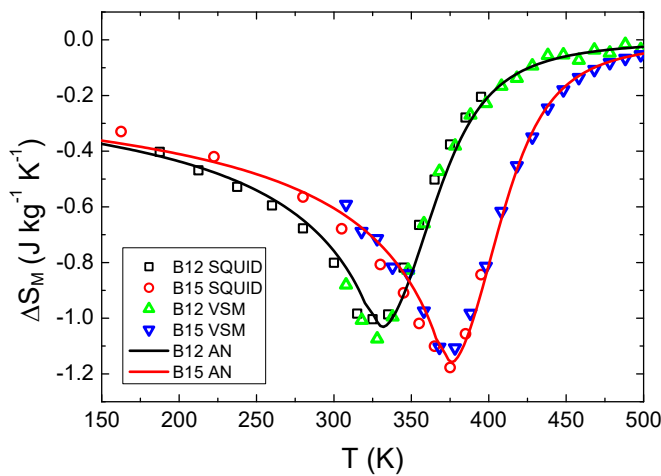


10. ábra. A hűtőkapacitás RC_{FWHM} , RC_{WP} és RC_{AREA} Mn-tartalomtól való függése az alkalmazott tér $\Delta H = 15$ kOe maximális változására a $Fe_{80-x}Mn_xB_{20}$ ($x = 10, 15, 20$ és 24) amorf ötvözetsorozatban.

3.3 Anomális magnetokalorikus viselkedés Fe- Zr,Cr,Mo-B(-Cu) fémüvegekben 12-15 at.% B-tartalom felett

Az előző fejezetben láttuk (5. ábra), hogy a $Fe_{91-x}Mo_8Cu_1B_x$ ($x = 15, 17, 20$) ötvözetsorozatban a Fe-atomok átlagos járuléka a mágneses entrópiaváltozás csúcsértékéhez ($|\Delta S_M^{pk}|_{Fe}$) növekszik a B-tartalommal növekvő egy Fe-atomra jutó átlagos mágneses momentummal, de a formulaegységre vonatkozó mágneses entrópiaváltozás ($|\Delta S_M^{pk}|$) nem változik a B-tartalom függvényében. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a Fe-atomok $|\Delta S_M^{pk}|$ -hez való átlagos járulékának növekedését kompenzálja a Fe-tartalom csökkenése az ötvözetek a B-tartalmának növekedésével. A kompenzáció mértéke azonban függ az összetételtől, amit a $Fe_{92-x}Cr_8B_x$ ($x = 12, 15$) amorf ötvözetsorozat példája bizonyít. Olvadékból történő gyorsítással készültek az ~ 1 mm széles és $10-20 \mu m$ vastag amorf szalagok. A 11. ábra mutatja a két fémüveg mágneses entrópiaváltozásának hőmérsékletfüggését 15 kOe-es maximális térváltozásra. Látható az ábrán, hogy ΔS_M^{pk} növekszik növekvő B-koncentrációval: $|\Delta S_M^{pk}| = 1,07$ ($x = 12$), ill. $1,11 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($x = 15$), és ugyanígy viselkedik az egy Fe-atomra jutó átlagos mágneses momentum is: $\langle \mu_{Fe} \rangle = 1,41$ ($x = 12$), ill. $1,64 \mu_B$ ($x = 15$). A Mo-tartalmú ötvözetsorozat esetében (5. ábra) $\langle \mu_{Fe} \rangle = 1,43$ ($Fe_{74}Mo_8Cu_1B_{17}$), ill. $1,45 \mu_B$ ($Fe_{71}Mo_8Cu_1B_{20}$) átlagos momentumhoz rendre $|\Delta S_M^{pk}| = 0,93$, ill. $0,92 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ entrópiaváltozás (2. ábra) tartozik ($\Delta H = 15$ kOe). Bár a Cr-tartalmú ötvözetekben $|\Delta S_M^{pk}|$ növekszik $\langle \mu_{Fe} \rangle$ -gal, utóbbi nem lehet az egyetlen releváns paraméter, mely $|\Delta S_M^{pk}|$ -t meghatározza. Ha ugyanis így lenne, $|\Delta S_M^{pk}|$ értéke az $x = 12$ mintára kisebb lenne, mint a

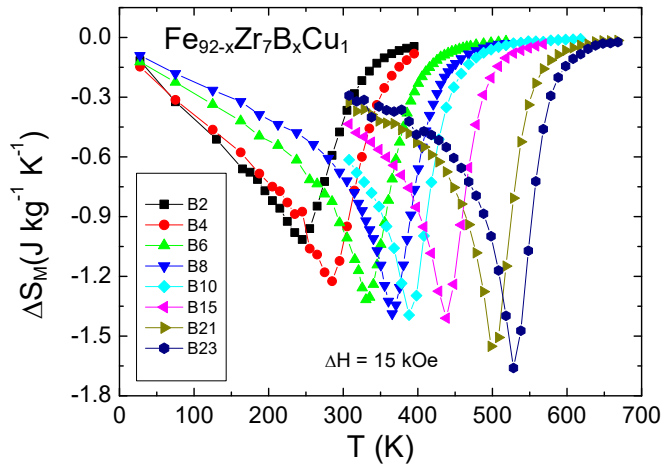
Mo-tartalmú két mintáé, de nem ez a helyzet. Azok a paraméterek, amelyek $\langle\mu_{\text{Fe}}\rangle$ mellett befolyásolhatják $|\Delta S_{\text{M}}^{\text{pk}}|$ értékét, a mágnesezettségnek a fázisátalakulás átmeneti hőmérséklete közelében való menetével függenek össze, ami összetételfüggő lehet. Ez a viselkedés a ferromágneses anyag ún. Arrott-Noakes-féle fenomenologikus állapotegyenletével [16] írható le, amely a kritikus exponenseken kívül két anyagi paramétert tartalmaz. Kimutattuk, hogy a Cr-tartalmú két mintában ($x = 12, 15$) ezek az anyagi paraméterek tényleg különböznek [T3] és ez magyarázza a két eltérő összetételű ötvözetsorozat mért $\langle\mu_{\text{Fe}}\rangle$ és $|\Delta S_{\text{M}}^{\text{pk}}|$ értékei közötti ellentmondást. Az FM-PM átmenet leírása az Arrott-Noakes-féle állapotegyenlettel nem tárgya jelen disszertációnak.



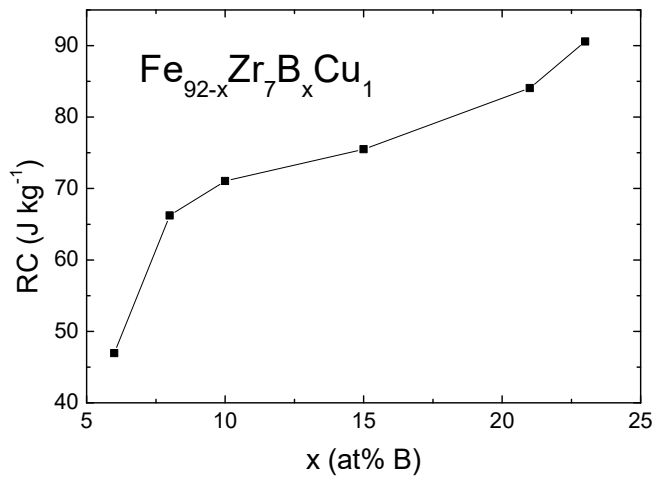
11. ábra. Szimbólumok: VSM-, ill. SQUID-magnetométerben mért mágnesezettség-adatokból ($\Delta H = 15$ kOe) számolt mágnese entrópiaváltozás kísérleti értékei a hőmérséklet függvényében a $\text{Fe}_{92-x}\text{Cr}_8\text{B}_x$ ($x = 12, 15$) amorf ötvözetsorozatra. Folytonos vonalak: az Arrott-Noakes (AN) állapotegyenlethez illesztett mágnesezettség-görbékből számolással megjósolt mágnese entrópiaváltozás görbéi.

Az előbbieken láttuk, hogy a $\text{Fe}_{91-x}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_x$ és $\text{Fe}_{92-x}\text{Cr}_8\text{B}_x$ amorf ötvözetsorozatokban nagyobb B-tartalmaknál ($x > 12-15$) az egy Fe-atomra jutó átlagos mágnese momentum és a mágnese entrópiaváltozás csúcsértéke arányos a B-koncentrációval. Ezt az anomálisnak tekinthető viselkedést részletesen a $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_1$ amorf ötvözetsorozatban vizsgáltuk meg a B-tartalom széles tartományában ($x = 0-23$). Az irodalomban korábban a $\text{Fe}_{90-x}\text{Zr}_{10}\text{B}_x$ ($x = 5-20$) és $\text{Fe}_{93-x}\text{Zr}_7\text{B}_x$ ($x = 0-13$) amorf ötvözetek mágnese és magnetokalorikus tulajdonságairól jelentek meg közlemények [17], [18], [19]. A mágnese entrópiaváltozás mindkét ötvözetsorozatra növekszik növekvő B-tartalommal és maximumát rendre $x = 5-10$, ill. 9 B-tartalomnál éri el a 10, ill. 7 at.% Zr-tartalmú ötvözetek esetében. Ugyanilyen függést mutatott az egy Fe-atomra jutó átlagos momentum is. Az általunk tanulmányozott ötvözetsorozat nagyon hasonló összetételű, mint a fenti 7 at.% Zr-ot tartalmazó mintacsalád, de a vizsgálatokat nagyobb B-koncentrációkra terjesztettük ki. Kiderült, hogy a B-koncentráció függvényében ΔS_{M} egy kezdeti maximum után (mely megegyezik az irodalomban leírt, fent említett maximummal) tovább növekszik 15 at.% B-tartalom felett. Az egy Fe-atomra jutó átlagos telítési mágnese momentum is ugyanezt a

függést mutatja. A ΔS_M és $\langle \mu_{Fe} \rangle$ mennyiségek 15 at.% B-tartalom felett megfigyelt viselkedése tekinthető anomálisnak és ennek magyarázatát kerestük.



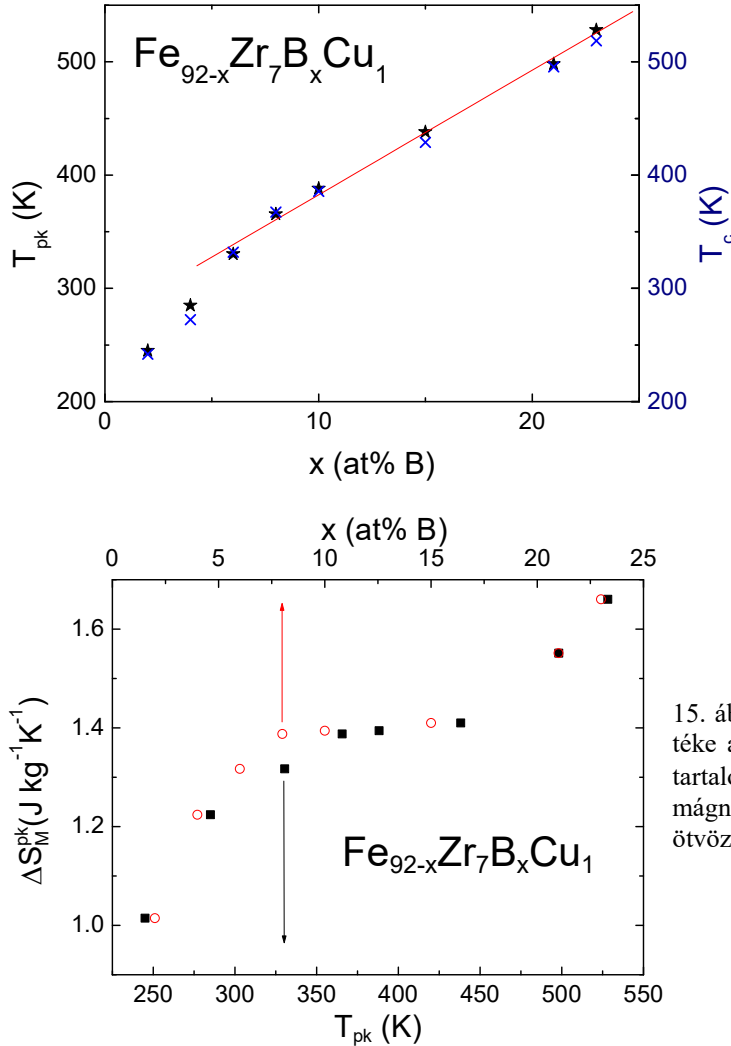
12. ábra. Mágneses entrópiaváltozás a hőmérséklet függvényében $\Delta H = 15$ kOe mágnesestér-változásra a $Fe_{92-x}Zr_7B_xCu_1$ amorf ötvözetekben. A B-tartalmat feliratok mutatják. A vonalak a szem vezetését szolgálják.



13. ábra. Hűtőkapacitás a B-tartalom függvényében $\Delta H = 15$ kOe mágnesestér-változásra a $Fe_{92-x}Zr_7B_xCu_1$ amorf ötvözetekben. A B-tartalmat feliratok mutatják. A vonalak a szem vezetését szolgálják.

Az 12. ábrán a teljes $Fe_{92-x}Zr_7B_xCu_1$ amorf ötvözetsorozat ($x = 2, 4, 6, 8, 10, 15, 21$ és 23) mágneses entrópiaváltozásának hőmérsékletfüggése látható 0-15 kOe közötti térváltozásra. Hasonló görbéket közöltek az irodalomban [17],[18],[19] a fent említett, a miénkkel nagyon hasonló összetételű két ötvözetsorozat esetében a 0-20 at.% B-koncentráció tartományában. Itt kezdeti növekedés után ΔS_M^{pk} telítődik vagy sekély maximumot mutat a B-koncentráció növekedésével. A saját és az irodalmi eredmények közti csekély eltérést az ötvözetek összetételének kis különbségei okozhatják. Azonban ha tovább növeljük a B-tartalmat, a mágneses entrópiaváltozás maximuma ismét növekedni kezd $x = 23$ B-koncentrációig. A hűtőkapacitás (RC_{FWHM}) B-tartalomtól való függését a 13. ábra mutatja. RC_{FWHM} növekedése nyilvánvaló 15 at.% B-koncentráció fölött. A $Fe_{92-x}Zr_7B_xCu_1$ amorf ötvözetsorozat Curie-hőmérséklete $x = 6$ fölött lineárisan növekszik a B-tartalommal és jó korrelációt mutat a mágneses entrópiaváltozás csúcshőmérsékletével, ahogy az a 14. ábrán látható. A két görbe csaknem egybeesik, tükrözve a T_C és T^{pk} közötti lineáris összefüggést. A

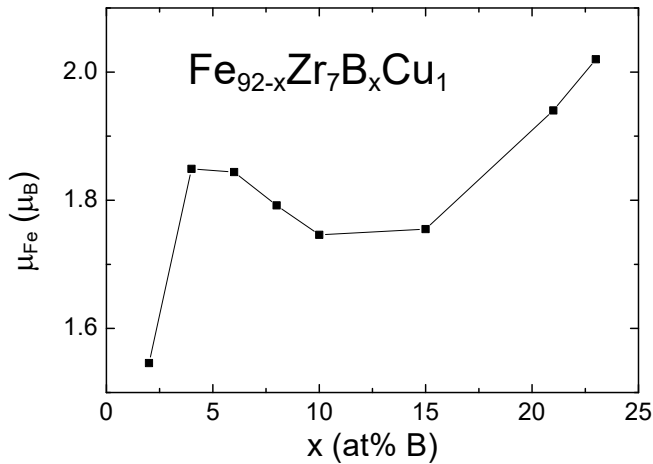
15. ábrán ΔS_M^{pk} -t rajzoltuk fel T^{pk} és a B-koncentráció (x) függvényében. Az ábrán egyértelműen látszik a mágneses entrópiaváltozás váratlan megnövekedése 15 at.% B-tartalom felett.



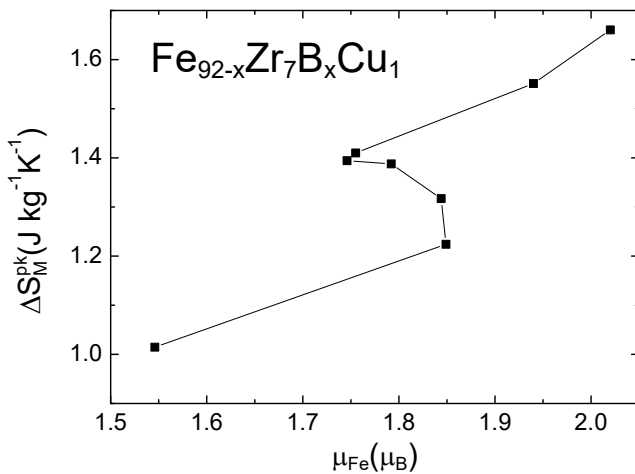
14. ábra. *Bal tengely:* A mágneses entrópiaváltozás csúcshőmérséklete a B-koncentráció függvényében $\Delta H = 15$ kOe mágnesestér-változásra a $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_1$ amorf ötvözetekben (csillagok). A vonal lineáris illesztés a 8 at.% B-nál nagyobb összetételekre. *Jobb tengely:* az ötvözetek Arrott-ábrázolásokból meghatározott Curie-hőmérsékletei (x-jelek).

15. ábra. A mágneses entrópiaváltozás csúcser-téke a csúcshőmérséklet (telt négyzet) és a B-tartalom (üres kör) függvényében $\Delta H = 15$ kOe mágnesestér-változásra a $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_1$ amorf ötvözetekben.

Ahhoz, hogy megmagyarázzuk az MCE megnövekedését a $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_1$ amorf ötvözetsorozat B-ban dús oldalán, meghatároztuk az egy Fe-atomra jutó telítési mágneses momentum (μ_{Fe}) B-koncentrációtól való függését (16. ábra). Hasonló görbék az irodalomban is fellelhetők $x = 20$ alatt [17],[18],[19]. $\text{Fe}_x\text{Zr}_7\text{B}_{93-x}$ és $\text{Fe}_x\text{Zr}_7\text{B}_{91-x}$ amorf ötvözetekre ($79 \leq x \leq 89$) léteznek adatok a telítési mágnesezettség szobahőmérsékleten mért értékeire, melyek ugyanezt a trendet mutatják [20]. A saját és az irodalmi eredmények közti kis különbségek itt is részben a vizsgált ötvözetek kissé különböző összetételeire vezethetők vissza. Másrészt az is oka lehet a különbségeknek, hogy mi a telítési mágneses momentumot 5 K-en határoztuk meg, míg a többi idézett munkában az adatok 200-300 K-en végzett mérésekből származnak.



16. ábra. Egy Fe-atomra jutó telítési mágneses momentum $T = 5$ K-en a B-tartalom függvényében a $Fe_{92-x}Zr_7B_xCu_1$ amorf ötvözetekre. A vonal a szem vezetésére szolgál.

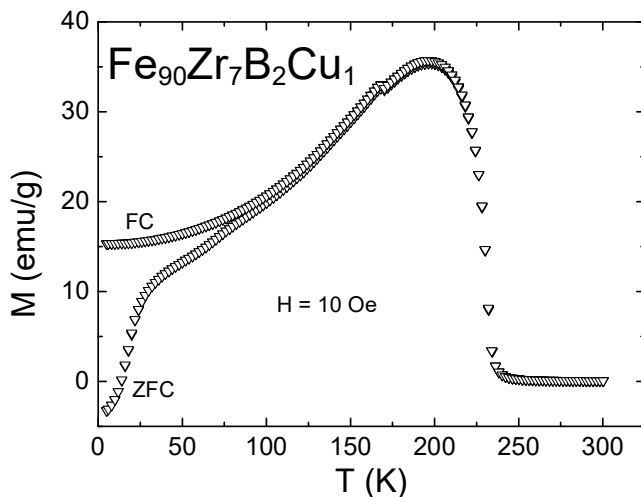


17. ábra. A mágneses entrópiaváltozás csúcsértéke az egy Fe-atomra jutó telítési mágneses momentum függvényében a $Fe_{92-x}Zr_7B_xCu_1$ amorf ötvözetekre. A vonal a szem vezetésére szolgál.

A 16. ábra szerint az egy Fe-atomra eső mágneses momentum kezdetben gyorsan nő $x = 4-6$ B-koncentrációig, amelynél maximumot mutat, majd csökkenni kezd $x = 15$ B-tartalomig. Tovább növelve a borkoncentrációt, a Fe mágneses momentuma ismét növekedésnek indul. Mivel a mágneses entrópia változása arányos a mágneses momentummal, ahogy azt az előző fejezetben láttuk, megállapíthatjuk, hogy ΔS_M megnövekedése a B-ban dús oldalon a Fe mágneses momentuma növekedésének tulajdonítható. A 17. ábrán jól látszik az a két összetétel-tartomány, ahol ΔS_M^{pk} és μ_{Fe} között közelítő arányosság áll fenn.

Amikor a vas kis részét helyettesítjük bórral, a Fe mágneses momentumának kezdeti növekedését az okozza, hogy az ötvözetsorozat spinüveg-jellegű viselkedése fokozatosan megszűnik. Az ötvözetsorozat hipotetikus összetétele $x = 0$ esetén, $Fe_{92}Zr_7Cu_1$, közel van $Fe_{93}Zr_7$ -hez, ami egyértelmű spin-üveg átmenetet mutat [T5]. Tipikus reentráns spinüveg-viselkedés figyelhető meg a 2 at.% B-t tartalmazó ötvözetben, ahogy az a 18. ábrán látható: a kis térben mért ($H = 10$ Oe) mágneszettség hőmérsékletfüggése jellegzetesen szétválik attól függően, hogy tér nélkül (ZFC) vagy a mérőtérben (FC) hűtöttük-e le a mintát a mérés előtt. A kis B-tartalmú Fe-B alapú amorf ötvözetek spinüveg-szerű természetéhez kapcsolódó

másik jellegzetesség a jelentős nagyterű szuszceptibilitás. Ugyanakkor a 8 at.%-nál nagyobb B-tartalmú ötvözetek ($x > 8$) lágy ferromágnesként viselkednek, melyek nagyterű szuszceptibilitása kicsi. A kis B-koncentráció esetén mért, egy Fe-atomra jutó kisebb mágneses momentum (16. ábra) annak a következménye, hogy ezeket az ötvözeteket az általunk elérhető legnagyobb, 50 kOe-es mágneses térben sem lehet telíteni. A jelenség mögött az áll, hogy a bór hozzáadásával egyrészt csökkentjük azon kis momentumú Fe-atomok számát, melyeknek csak Fe legközelebbi szomszédjuk van (kis egy Fe-atomra eső atomi térfogatú, összenyomott tartományok), másrészt a bór adagolása a Fe-atomok közötti távolságok növekedéséhez vezet. Mindkét jelenség a Fe mágneses momentumának növekedését eredményezi. A Fe-Zr fémüvegekben atomi szinten megjelenő mágneses inhomogenitásról részletesen a 4. fejezetben lesz szó.

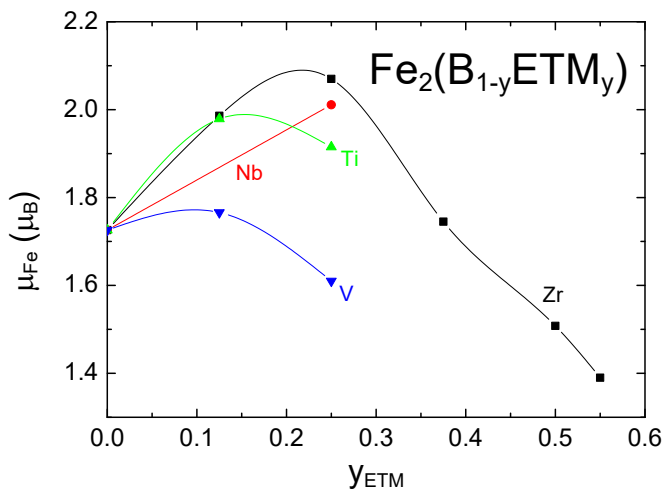


18. ábra. Mágneszettség a hőmérséklet függvényében $H = 10$ Oe-ben mérve nulla térben (ZFC) és térben ($H = 10$ Oe) való (FC) hűtés után a $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_2\text{Cu}_1$ amorf ötvözetre.

Az egy Fe-atomra jutó telítési mágneses momentum csökken 6 és 13 at.% B-tartalom között (16. ábra). Ez a függés tekinthető normálisnak a vasdús Fe-B amorf ötvözetekben, pl. ez figyelhető meg a biner Fe-B fémüvegekben a 13-25 at.% B-koncentráció tartományában [21], [22]. Korábban növekvő B-tartalommal növekvő Fe-atom mágneses momentumot is publikáltak az utóbbi ötvözetekre [23], azonban kiderült, hogy ezt a nem teljes mágneses telítődés okozta [24]. Az egy Fe-atomra jutó momentummal szemben a Curie-hőmérséklet B-tartalomtól való függése anomális mind a $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_1$ (13. ábra), mind a biner Fe-B amorf ötvözetekben: T_C növekszik a B-koncentráció ugyanezen tartományában. Ezekben az itineráns ferromágnesekben a Curie-pontot az elektronszerkezet részletei szabják meg és T_C növekedése a B-tartalommal az atomi térfogat és mágneses momentum hatásának kényes egyensúlyát tükrözi.

A továbbiakban a Fe-ra eső mágneses momentum 15 at.% B-tartalom feletti anomális növekedésére összpontosítunk (16. ábra). E nem várt viselkedés megértéséhez készítettünk

néhány $\text{Fe}_2(\text{B}_{1-y}\text{ETM}_y)$ összetételű amorf ötvözetsorozat, amelyben a Fe-tartalom nem változik, a bór viszont korai átmenetifémekkel (ETM = Zr, Nb, Ti és V) helyettesítjük. A 19. ábra az egy Fe-atomra jutó telítési mágneses momentumot mutatja az ETM-tartalom függvényében ezekre az ötvözetsorozatokra. A B helyettesítése ETM-mel nyilvánvalóan a Fe-ra eső mágneses momentum növekedését okozza az ETM-tartalom 0,1-0,25 atomi arányáig az ETM-atom típusától függően. A 19. ábrán az ETM = Zr-ra vonatkozó adatokat egy korábbi cikkünkől [25] vettük, amelyben megmutattuk a Fe-ra eső mágneses momentum és a Fe átlagos hiperfinom terének arányosságát. A rendelkezésre álló irodalmi adatok fényében ez a kezdeti növekedés egészen szokatlan. A szobahőmérsékleti telítési mágnesszettség monoton csökkenést mutat növekvő Zr-tartalommal $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_x\text{B}_{20-x}$ és $\text{Fe}_{75}\text{Zr}_x\text{B}_{25-x}$ amorf ötvözetekre [26], [27] és hasonló trendet figyeltek meg $\text{Fe}_{80}\text{ETM}_x\text{B}_{20-x}$ (ETM = Cr, V, Nb, Mo, Ta, W) fémüvegekre [28] is. Az alacsony hőmérsékleti telítési momentum szisztematikus összetétel-függése konstans vastartalmú FeZrB(Cu) ötvözetekre nem áll rendelkezésünkre. Egy másik munka [29] az ötvözetek alacsony hőmérsékleti telítési momentumának közelítőleg 10-20%-os csökkenését mutatja az ETM egy nagyon keskeny (4-6 at.%) koncentráció-tartományában, ami ellentétben van a mi eredményeinkkel.



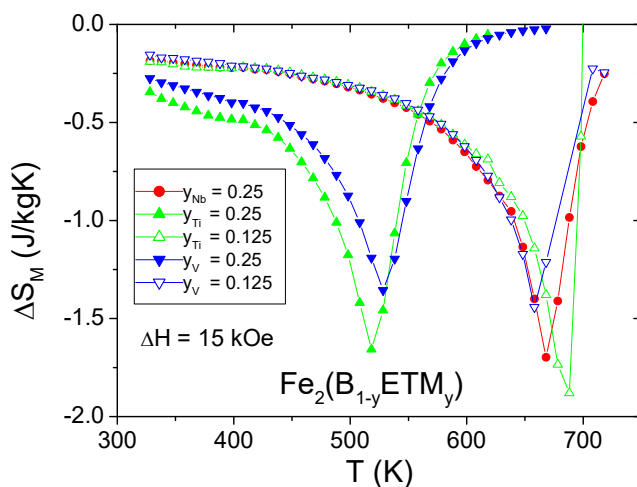
19. ábra. Egy Fe-atomra jutó telítési mágneses momentum a $\text{Fe}_2(\text{B}_{1-y}\text{ETM}_y)$ amorf ötvözetek korai átmenetifém-tartalmának (ETM) függvényében. A Zr-ra vonatkozó adatok Ref. [25]-ből, a többiek Ref. [15]-ből valók. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

Ezek után megállapíthatjuk, hogy az egy Fe-atomra eső telítési mágneses momentum szokatlan megnövekedése a bór ETM-re történő lecserélésével kétség kívül megfigyelhető mind a nagy B-tartalmú $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_1$, mind a $\text{Fe}_2(\text{B}_{1-y}\text{ETM}_y)$ amorf ötvözetsorozatban az ETM-adalékok széles körére. Ezt a jelenséget a B-ETM párok nagyon negatív kötési energiájának tulajdonítjuk. Ez az erős kölcsönhatás várhatóan megrövidíti a B-ETM távolságot, ezáltal megnövelve a Fe atomi térfogatát és ezzel mágneses momentumát is. Fontos megjegyezni, hogy ez a mechanizmus csak akkor hatásos, ha a B-tartalom elég nagy ahhoz, hogy kellően nagy hányadban keletkezzenek B-ETM párok. Ezért ugyanezzel a

mechanizmussal magyarázzuk a nagy B-tartalmú $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_1$ amorf ötvözetek egy Fe-atomra jutó mágneses momentumának növekedését 15 at.% B-koncentráció felett ($x > 15$).

A nagy B-tartalom domináns szerepét az üvegeképződésben és az ehhez kapcsolódó szerkezeti és mágneses tulajdonságokban megerősíti a szorosan ide tartozó Fe-B-Y amorf ötvözetrendszer *ab initio* molekuladinamikai (AIMD) szimulációja [30]. Azt találták, hogy a $\text{Fe}_{72.5}\text{Y}_{3.5}\text{B}_{24}$ ötvözetnek nagyobb a Y-B és B-Y párokra vonatkozó kémiai rövidtávú rendje (CRSO), mint a $\text{Fe}_{72}\text{Y}_6\text{B}_{22}$ ötvözetnek. Éppen ez az a szerkezeti módosulás, ami esetünkben a Fe-ra eső mágneses momentum növekedését eredményezi. Az AIMD-vizsgálat vitathatatlan eredménye a B- és Y-atomok közötti erős affinitás kimutatása, ami az általunk detektált változás valódi hajtóereje. Bár kvantitatív értékeket nem idéznek a közleményben, a publikált számok a Fe atomi térfogatának növekedésére, a teljes koordinációs szám csökkenésére és gyakorlatilag konstans Fe-Fe koordinációra utalnak növekvő B-tartalommal ebben a nagy B-koncentrációjú tartományban. Mindezek a jellegzetességek ismert módon növelik a Fe atomi mágneses momentumát. Nagyon ésszerű tehát feltételezni, hogy ez az effektus releváns minden Fe-ETM-B amorf ötvözetre. A kis B-tartalmú ötvözetben a Fe-momentumot a korai átmenetifémek által okozott d-d hibridizáció csökkenti. Ha a B-tartalom növekszik, az erős B-ETM vonzás növeli a B-ETM párok hányadát és csökkenti hatásukat a Fe mágneses momentumára, amely ennek megfelelően növekszik.

Végezetül a 20. ábrán megmutatjuk a mágneses entrópiaváltozás hőmérsékletfüggését a $\text{Fe}_2(\text{B}_{1-y}\text{ETM}_y)$ amorf ötvözetsorozatokra (ETM = Nb, Ti és V) 0-15 kO-es térváltozás esetén. ΔS_M változása Ti és V esetén ugyanazt a csökkenő trendet követi növekvő ETM-tartalomra, mint a telítési mágneses momentum (19. ábra).



20. ábra. A $\text{Fe}_2(\text{B}_{1-y}\text{ETM}_y)$ amorf ötvözetek (ETM = Nb, Ti és V) mágneses entrópiaváltozása a hőmérséklet függvényében $\Delta H = 15$ kOe mágnesestér-változásra. Az ETM-tartalmat feliratok mutatják. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

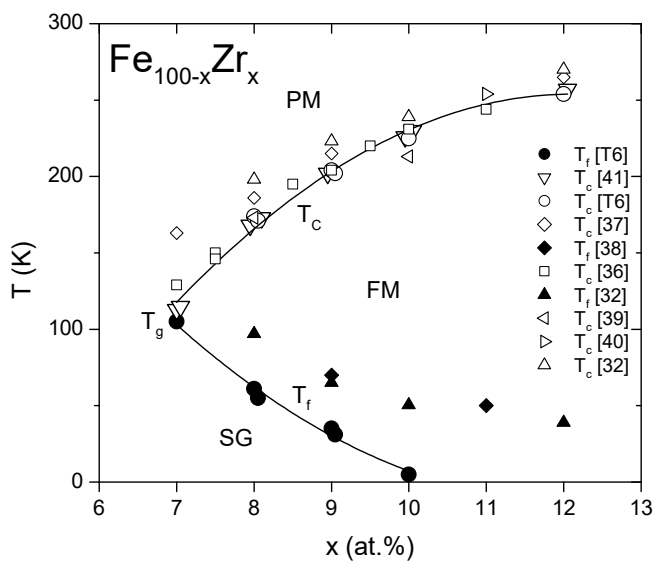
Ebben a fejezetben komplex összefüggéseket tártunk fel átmenetifémekkel adalékolt Fe-B alapú fémüvegek mágnessége és elektronszerkezete között. Ugyanakkor az eredmények

gyakorlati szempontból is hasznosak a magnetokalorikus effektuson alapuló hűtőrendszerek tervezéséhez. Itt közvetlenül összekapcsolódik az alapkutatás-jellegű tevékenység a gyakorlati alkalmazással.

4. Vasban dús Fe-Zr fémüvegek alacsony-hőmérsékleti mágneses tulajdonságai

4.1 Az irodalom kritikai áttekintése

A vasban dús Fe-átmenetifém (TM) összetételű fémüvegek (TM = Zr, Ti, Hf, Nd, Sc, La, Ce) alacsony-hőmérsékleti különleges mágneses tulajdonságainak eredete évtizedek óta izgalmas kérdés [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41]. Ezek közül talán a legtöbbet tanulmányozott rendszer az amorf Fe-Zr ötvözetcsalád, mivel egy nagyon keskeny összetétel-tartományban ($\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$, ahol $7 \leq x \leq 12$) három különböző típusú mágneses viselkedés figyelhető meg. (1) $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$ PM-FM átalakulást mutat a Curie-hőmérsékleten és egészen 4,2 K-ig FM-állapotban marad. (2) A mágneses viselkedés ún. reentráns spinüveg-típusúvá (RSG) változik $x = 8$ és 11 között: Csökkenő hőmérséklettel a PM-FM átalakulást egy FM-spinüveg (SG) átalakulás követi az ún. spinbefagyási hőmérsékleten (T_f). (3) $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ hűtéskor PM-ből közvetlenül SG-állapotba megy át az ún. spinüveg-átalakulási hőmérsékleten (T_g). További mágneses anomália ezekben a rendszerekben a mágneses keménység nagyon gyors növekedése hűtés, ill. csökkenő Zr- tartalom hatására [35], amelyet a koercitív erő mérése mutat. Ezen kívül irreverzibilis mágnesezettség-változások is megfigyelhetők T_f és T_g alatt. A vasdús amorf Fe-Zr ötvözetrendszer mágneses fázisdiagramja a 21. ábrán látható. T_f esetében az egymástól jelentősen eltérő irodalmi értékek az eltérő definícióból származnak.



21. ábra Az amorf $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ ötvözetrendszer mágneses fázisdiagramja. PM: paramágnes, FM: ferromágnes, SG: spinüveg, T_c : Curie-hőmérséklet, T_g : spinüveg-átalakulási hőmérséklet, T_f : spinbefagyási hőmérséklet. Az adatok forráshe-lyeit felirat jelöli. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

Bár számos magyarázat napvilágot látott ennek a komplex mágneses viselkedésnek a magyarázatára, konszenzus nem alakult ki. A modellek egy csoportja ferromágneses és

antiferromágneses (AFM) kicserélődési kölcsönhatások egyidejű jelenlétét tételezi fel a vasdús amorf Fe-Zr ötvözetekben, mely kicserélődési frusztrációt okoz [42]. Ennek a feltevésnek az az alapja, hogy ismert módon a Fe-Fe távolság ezekben a rendszerekben fluktuál egy kritikus Fe-Fe távolsághoz közeli érték körül ($d_{\text{Fe}} = 2,55 \text{ \AA}$), melynél a Fe-atomok közötti közvetlen kicserélődési integrál előjelet vált és erősen csökken a Fe-távolság csökkenésével [43], [44], [45], [46]. Ebben az ún. vándortengelyű ferromágnes nevezetű (wandering-axis ferromagnet) modellben megkérdőjelezzük az FM-mátrix kollineáris voltát [37], [47] és azt feltételezzük, hogy a spinszerkezet csak lokálisan FM a szomszédos spinirányok kis változását megengedve, azonban a lokális FM-tengely 25 \AA körüli távolságonként irányt vált. A spinbefagyási hőmérsékleten bekövetkező átmenetet (ők T_f -et T_{xy} -nak nevezik) egy ún. aszperomágneses állapotba történő homogén fázisátalakulásnak képzelik el, melynek során hűtés hatására a fluktuáló (a lokális FM-tengelyekre merőlegesen álló) transzverzális spinkomponensek T_{xy} -on befagynak (transzverzális spinbefagyás), hasonlóan a Gabay és Toulouse elméleti modelljében megjósolt viselkedéshez [48].

A modellek másik csoportjában atomi szinten inhomogén mágneses szerkezetet tételeznek fel. Ez esetben FM-mátrixba ágyazott AFM- [33], [49], [50], [51], nemmágneses [52] vagy FM-klaszterek [53] felelősek a mágneses anomáliákért. E gondolatmenetet követve talán két alcsoport körvonalazódik az irodalmi modellekben. Az egyikben antiferromágneses kicserélődési kölcsönhatásokat ugyanúgy feltételeznek, mint a fent említett homogén modellekben. Itt azonban az AFM-kölcsönhatásoknak az a szerepe, hogy a klasztereket elkülönítse az FM-mátrixtól. Saito és mtsai a modelljükben [49] azt feltételezik, hogy az SG-állapot T_f alatt FM-mátrixba beágyazott, antiferromágneses Fe-spinekből álló, frusztrált spinklaszterek befagyásának köszönhető. Kaul és mtsai abból indulnak ki, hogy az amorf $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 8-10$) ötvözetek egy FM-mátrixból (végtelen klaszter) és véges FM-klaszterekből állnak, melyeket frusztrációs zónák választanak el és egyben mágnesesen el is szigetelnek egymástól [53], [54], [55], [56]. Ezt a képet tömbi mágneses [53] és ferromágneses-rezonancia- (FMR) mérési adatok [54] is alátámasztják és tovább erősíti az elképzelést az izoterm hőkezelés amorf Fe-Zr ötvözetek mágneses viselkedésére gyakorolt hatásának FMR-technikával történő mérése [55], [56].

Az inhomogén modellek másik alcsoportjában a vasdús amorf Fe-Zr ötvözetek anomális alacsonyhőmérsékleti mágneses tulajdonságainak nincs köze a spinbefagyáshoz. Ryan és mtsai, ill. Moyo modelljében [35], [50], [51], [52] azon van a fő hangsúly, hogy kvantitatívan megmagyarázzák a mágneses keménység éles hőmérséklet- és összetétel-függését. A modell korai változatában [35], [50], [51] FM-mátrixban szétosztott

AFM-klaszterek jelenlétét tételezték fel, és a mágneses keménységet a doménfalak ezen, a Néel-hőmérsékletük alatt nemmágneses zárványoknak tekinthető klasztereken történő megtapadásának (pinning) tulajdonították. Így a koercitív erő arányos az AFM-klaszterek térfogati hányadával. Ebben a modellben a T_f -en megfigyelhető átmenetet egyszerűen az okozza, hogy az ún. letöréspont-összefüggés (kink-point relation) ($\chi_{\text{int}} = M/H_{\text{int}} \gg 1/N$, ahol N a minta lemágnesezési tényezője és H_{int} a belső mágneses tér) nem teljesül χ_{int} csökkenő hőmérséklettel való gyors csökkenése miatt, ami a növekvő mágneses keménység következménye. Ebben a képből T_f N -tól (azaz a minta geometriájától) függ, és ezért nem tükröz valódi fizikai fázisátmenetet.

E modell módosított verziójában [52] azt feltételezik, hogy azok a tartományok, amelyek egy kritikus értéknél nagyobb vassűrűségűek (Fe-ban dús klaszterek) $0,5 \mu_B$ körüli momentumú, azaz kis spinű állapotban (LS) lévő Fe-atomokat tartalmaznak. A kisebb vassűrűségű, maradék FM-mátrixról azt feltételezik, hogy az $2,8 \mu_B$ körüli momentumú, azaz nagy spinű állapotban (HS) lévő Fe-atomokból áll. Ezek után az az elképzelésük, hogy a doménfal-megtapadás a nagysűrűségű Fe-ban dús klasztereken történik, amelyek kis momentumuk miatt nemmágneses zárványoknak tekinthetők. Ahhoz, hogy az új verzióban a koercitív erő hőmérsékletfüggését értelmezzék, új koncepciót kellett bevezetniük: a hőtágulás miatt a rácsparaméter növekszik növekvő hőmérséklettel, csökkentve a Fe-ban dús klaszterek méretét. A Fe-ban dús amorf Fe-Zr ötvözetek hidrogénnel történő adalékolása nagyon gyorsan csökkenti a koercitív erőt, amit hasonlóan az így bevitt rácstorzulással magyaráznak [57]. A modell mindkét változata a koercitív erő exponenciális növekedését adja csökkenő hőmérséklettel, amit a Fe-távolságokra feltételezett Gauss-eloszlás felső vége határoz meg [35].

Bár számos elméleti munka [58], [59], [60] feltételezi versengő FM- és AFM-kölcsönhatások jelenlétét amorf Fe-Zr rendszerekben, néhány kísérleti eredmény komoly kétségeket ébreszt antiferromágneses kicserélődési kölcsönhatás vasdús amorf Fe-Zr ötvözetekben létezését illetően [61], [62]. Erős kísérleti bizonyíték az AFM-rendeződés ellen a kicserélődési anizotrópia ezen ötvözetekben megfigyelhető hiánya [T7, T9]. Az erre vonatkozó kísérleti eredményeket a 4.2 fejezetben mutatom be. Van azonban egy közös pontja csaknem az összes, fent említett modellnek: mind abból indulnak ki, hogy a szomszédos Fe-atomok közötti távolságok egy kritikus érték körül fluktuálnak. Két Fe-atom távolságának kritikus érték alá csökkenése drasztikusan csökkenti a Fe atomi mágneses momentumát. A kritikus Fe-Fe távolsághoz az a kritikus térfogat, $V_{\text{fcc}} \approx 11,7 \text{ \AA}^3$, rendelhető,

mely a lapcentrált köbös (fcc) vas ún. kis spinű (LS) és nagy spinű (HS) állapotait választja el, és ehhez az értékhez meglehetősen közel van a vasban dús Fe-Zr fémüvegek egy Fe-atomra eső átlagos atomi térfogata [63]. Utóbbi konklúzió a Fe-ban dús Fe-TM fémüvegek sűrűségméréseinek alapos analizésén alapul [64]. A vasdús Fe-Zr fémüvegek hiperfinom paraméterei összetételfüggésének gondos tanulmányozása alapján [65] két különböző lokális vaskörnyezet létezését lehetett bizonyítani. Az egyik a kizárólag Fe-koordinált, összenyomott Fe-atomokkal, a másik a részben Zr-koordinált, átlagos térfogatú Fe-atomokkal azonosítható. E kísérleti eredmények felhasználásával ún. klaszterüveg-modellt (cluster-glass model) alkottam [T6] az amorf $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ rendszerre ($7 \leq x \leq 12$), amelyben abból a feltételezésből indultam ki, hogy a $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ mágneses klaszterek együtteséből áll, melyek blokkolási hőmérsékletei (T_B) eloszlást mutatnak. A mágneses klaszterek között és a nagyobb Zr-tartalmú ötvözetekben a klaszterek és egy végtelen klaszter (az FM-mátrix) között gyenge csatolást feltételeztem. Ezt a modellt részletesen a 4.4 fejezet elején tárgyalom. E modell felhasználásával a mágneses viszkozitás szisztematikus mérése alapján arra következtettem [T8], hogy a klaszterek átmágneseződési mechanizmusa curling-típusú, mellyel megmagyarázható a koercitív erő hőmérséklet- és összetételfüggése. A mágneses inhomogenitások HS-állapotú Fe-atomokat tartalmazó tartományokkal azonosíthatók, melyeket LS-állapotú Fe-atomokból álló tartományok vesznek körül. A mágneses viszkozitás méréseiből levonható következtetéseket a 4.3 fejezetben tárgyalom. Polarizált-neutron-szórásos mérések [66], [67], [68] azt mutatták, hogy $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ és $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ fémüvegekben a mágneses momentumok túlnyomó része a nemkollineáris rend valamilyen állapotában található, és a nemkollineáris mágneses szerkezet olyan tartományokból áll, melyek térben korrelálnak további véletlenszerűen korrelált nemkollineáris momentumokkal. Ez a kép kompatibilis a klaszter-típusú modellel és a vándortengelyű FM-modell bizonyos változataival. Mivel a nemkollineáris momentumok szobahőmérséklet alatt az egész hőmérséklet-tartományban térben korreláltak anélkül, hogy drasztikus változás történne a véletlenszerűen korrelált nemkollineáris momentumokkal T_{xy} alatt és fölött, a transzverzális spinbefagyás T_{xy} -on nem tükröződik a polarizált-neutron-szórásos kísérletekben.

A vasdús Fe-Zr fémüvegek mágneses tulajdonságainak hidrosztatikus nyomás függvényében történő vizsgálata [T9] lehetővé tette a korábbi klaszterüveg-modell nyitott kérdéseinek tisztázását. Az egyik az volt, hogy mi határozza meg a blokkolási hőmérsékletet (T_B) a curling-típusú átmágnesezési mechanizmussal operáló modellben, amelyben T_B a kísérletekben megfigyelt T_g , ill. T_f hőmérsékleteknek felel meg. A másik cél modellünk (és gyakorlatilag az összes fent említett modell) egyik legfőbb előfeltevésének közvetlen

mege erősítése volt, mely szerint létezik egy kritikus atomi vastérfogat, amely elválasztja egymástól a kis spinű LS-állapotot (a kritikusknál kisebb térfogatok esetén) a nagy spinű HS-állapottól (a kritikusknál nagyobb térfogatok esetén). A nyomás függvényében végzett mágneses mérések eredményei alapján kibővített modellt a 4.4. fejezet második felében tárgyalom, amelyben az amorf vasdús Fe-Zr ötvözetek anomális alacsonyhőmérsékleti mágneses tulajdonságainak átfogó magyarázatát adom.

A Curie-pont nyomásfüggését az amorf $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 7, 10, 12, 15, 20, 25$ és 40) ötvözetrendszerben már viszonylag korán megvizsgálták [69], [70], T_C csökkenését figyelve meg növekvő nyomással. Ez a munka csak az FM-mátrix mágneses tulajdonságainak tárgyalására összpontosított és arra következtetésre jutott, hogy ez az ötvözetrendszer mágnesesen inhomogén. Ezeket az adatokat is felhasználták egy amorf Fe-alapú ötvözetek nagy nyomás alatti mágneses viselkedéséről szóló még átfogóbb tanulmányban [71]. Bár Shirakawa és mtsai [69] vizsgálták a kritikus összetételű ötvözetet ($\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$), annak kisterű mágnesezettségét a hőmérséklet függvényében tévesen úgy értelmezték, mintha az Curie-pontot mutatna (azaz mintha az ötvözet ferromágneses lenne). Ugyanezen adatokat használva magyarázza meg Moyo a Fe-ban dús Fe-Zr fémüvegek koercitív erejének nyomásfüggését modelljének módosított változatában [52], amelyben a vasdús klaszterek térfogata növekszik nyomás hatására.

A hidrosztatikus nyomás alkalmazása mellett a Fe-ban dús Fe-Zr amorf ötvözetek harmadik elemmel való adalékolása a másik módszer annak megmutatására, hogy a mágneses tulajdonságok (pl. T_C) változásai dominánsan térfogati hatásra vezethetők vissza. Zamani és mtsai [72], [73], valamint Moubah és mtsai [74], [75] könnyű ionok (H, He, B, C és N) implantációjának hatását tanulmányozták amorf $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ film Curie-hőmérsékletére, kiegészítve ezt kiterjesztett röntgenabszorpciós finomszerkezeti (EXAFS) vizsgálatokkal. Azt figyelték meg, hogy T_C növekedése arányos az átlagos Fe-Fe távolság növekedésével, ami arra engedett következtetni, hogy az amorf $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ Curie-pontjának adalékolás hatására bekövetkező növekedését dominánsan térfogati hatás okozza. Hasonló effektusokat találtak gyorsítottal készült amorf $\text{Fe}_{89-x}\text{B}_x\text{Zr}_{11}$ ($x = 0-10$) ötvözetekben, amelyekben a Curie-hőmérséklet és a szobahőmérsékleten mért telítési mágnesezettség csaknem lineárisan nő a B hozzáadásával [76]. Szintén az FM-jelleg erősödését figyelték meg Fe-ban dús amorf Fe-Zr szalagokban hidrogén-abszorpció hatására [77], [78].

Hasonló anomális mágneses viselkedést figyeltek meg alacsony hőmérsékleten nyomás hatására amorf Fe-TM ötvözetekben, ahol TM = Ti [79], Hf [80], Nd [81], Sc [82], La [83] és Ce [84].

4.2 A kicserélődési anizotrópia hiánya

A kicserélődési (vagy egyirányú) anizotrópia kis részecskék rendszerében megfigyelt effektus, melyet 1956-ban fedeztek fel [85, Meiklejohn és Bean, Phys. Rev. **105** (1957) 904]. Egy doménból álló Co-részecskék részleges oxidációjával olyan kompakt részecskerendszert hoztak létre, melyben minden ferromágneses Co-részecskét antiferromágneses CoO-réteg vesz körül. (A CoO Néel-pontja $T_N = 20$ °C.) Ha ezt a rendszert nagy pozitív mágneses térben ($H = +10$ kOe) T_N alá hűtjük ($T = 77$ K), ezen a hőmérsékleten mérve negatív irányban eltolódott hiszterézisgörbét kapunk. Nulla térben hűtve a hiszterézis $H = 0$ -ra szimmetrikus lesz. A jelenség az FM-AFM határfelületen lévő spinek közötti kicserélődési kölcsönhatás következménye [86]. Létrejöttének három feltétele van: (1) térben való hűtés T_N alá, (2) atomi kontaktus az FM- és AFM-tartományok között úgy, hogy kicserélődési kölcsönhatás jöhessen létre a határfelületen és (3) erős anizotrópia az AFM-tartományokban. Később kiderült, hogy a kicserélődési anizotrópia kialakulásához nincs szükség kétfázisú rendszerre (pl. Co-CoO), hanem olyan egyfázisú szilárd oldatokban is létrejöhet (pl. rendezetlen Ni-Mn ötvözetekben a Ni_3Mn összetétel körül), melyek valamiféle inhomogenitással jellemezhetők [87].

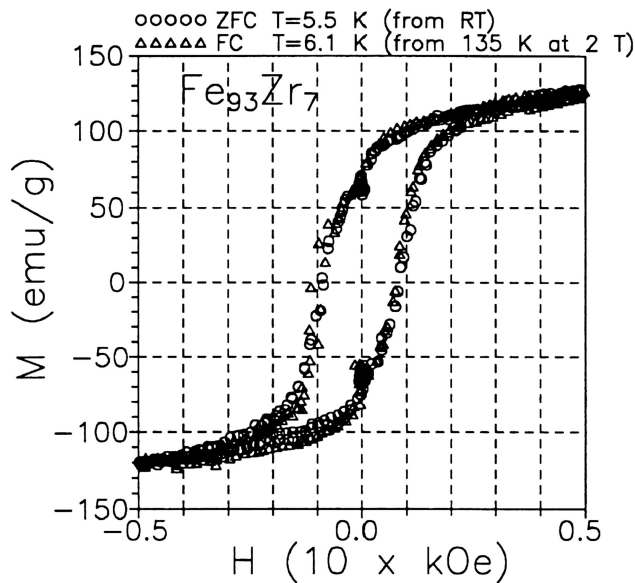
Ilyen rendszereknek tekinthetők az ún. kanonikus (kristályos) spinüvegek, pl. **CuMn**, **AgMn**, **CoMn**, stb., melyek anomális alacsonyhőmérsékletű mágneses tulajdonságait szintén vegyes (FM- és AFM-) kölcsönhatások egyidejű jelenlétével magyarázzák. Ismert továbbá, hogy a klasszikus spinüvegek egy részében ferromágneses klaszterek is találhatóak, pl. **CuMn**, **AgMn**, **AuFe**, stb. A mágneses szerkezet mindkét összetevője jelen van a legtipikusabb spinüvegben, a **CuMn**-ban: (1) erős FM-spin-korrelációt mutató mágneses klaszterek, melyek nagyon nagy momentumot hoznak létre, és (2) antiferromágneses, rövidtávú (esetenként akár hosszútávú) spinrendezettségű mátrix [88]. Az elképzelés szerint ezek alakítják ki a spinüvegekre tipikus tulajdonságok teljes skáláját: a hiszterézishurok eltolódását és az egyirányú remanenciát (kicserélődési anizotrópiát) $T_g/30$ nagyságrendjébe eső hőmérsékletekig, mágneses térben történő hűtés hatására (T_g a spinüveg-átalakulási hőmérséklet); a mágneses előélettől függő termomágneses effektusokat és az időfüggő jelenségeket $T_g/3$ körül és a többé-kevésbé éles kisterű AC-szuszeptibilitást T_g -nél.

Az egyik szélsőséges esetet a **CuMn** ötvözet alkotja, melyről kimutatták, hogy nagyfokú antiferromágneses rövidtávú rend jellemzi, de csak nagyon kicsi és kevés mágneses (FM-) klasztert tartalmaz [89]. Ezekben az ötvözetekben a mágneses előélettől függő termomágneses effektus és a szuszeptibilitás-maximum kezd eltűnni, miközben a

hiszterézisgörbe eltolódása térben való hűtés hatására nagyon nagy lehet. A másik szélsőséget az **AuFe** ötvözetek alkotják, melyekben az atomi momentumok nagy hányada mágneses klaszterekben van elosztva és nagyon kevés az AFM-mátrix (ha van egyáltalán) [89], [90]. Itt a szuszceptibilitás-maximum valóban nagy és az előléttől függő termomágneses effektusok is szembeötlőek, de hiszteréziseltolódás és egyirányú remanencia gyakorlatilag nincs vagy csak extrém alacsony hőmérsékleten jelentkezik.

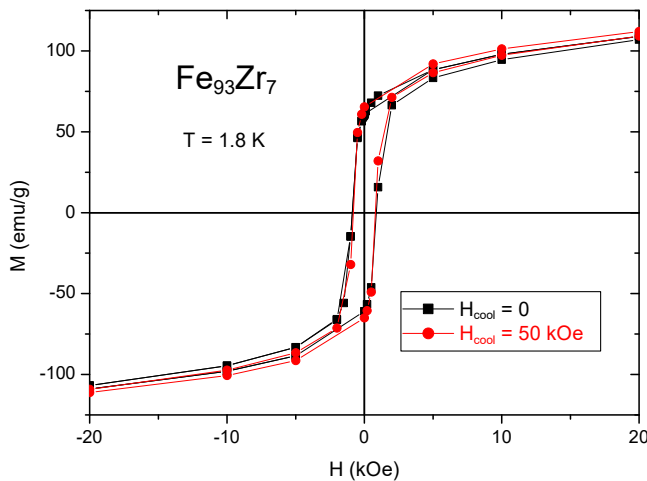
Ahogy azt az előző fejezetben említettük, erős kísérleti érvek vannak az ellen, hogy AFM-jellegű kicserélődési kölcsönhatások léteznek amorf Fe-Zr ötvözetekben [61], [62]. A fenti, kanonikus spinüvegekre vonatkozó megfontolások egyszerű módszert kínálnak annak megerősítésére vagy elvetésére, hogy vannak-e AFM-jellegű kicserélődési kölcsönhatások a Fe-Zr fémüvegekben. Ha lennének ilyenek ezekben az ötvözetekben, meg kellene figyelni a hiszterézishurok eltolódását $T_g/30$ nagyságrendjébe eső, térben végzett hűtés hatására. Néhány ilyen mérést publikáltak az irodalomban $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ [31] és $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ [91] fémüvegekre. Mindkét munka megfigyeli a hiszterézishurok eltolódását 4,2 K-re történő térhűtés hatására, az előbbi a koercitív erőhöz viszonyítva 28%-kal. Mivel $T_g = 60$ K ($\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$), ill. 15 K ($\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$), az szerzők által használt mérési hőmérséklet (4,2 K) sokkal nagyobb, mint $T_g/30$. (Korábban ezen összetételek esetén T_g helyett a T_f jelölést használtuk a spinbefagyási hőmérsékletre.) Térben való hűtéssel létrehozott mágneses anizotrópia kialakulását $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ -ban más publikációkban is dokumentálták [92], [93]. Ezek után sokkal erősebb térhűtési hatás várható amorf $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re (melynek spinüveg-átalakulási hőmérséklete, $T_g = 105$ K) $T_g/30$ -hoz közeli mérési hőmérsékleteken. A hipotézis ellenőrzésére megmértük az amorf $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ ötvözet hiszterézisgörbét, miután a mintát nulla térben, valamint $H = 20$ kOe-ben $T \sim 6$ K-re hűtöttük le [T7].

A 22. ábra a $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüveg két hiszterézisgörbét mutatja. Az egyiket (körök) úgy kaptuk, hogy a mintát nulla térben szobahőmérsékletéről 5,5 K-re hűtöttük le. A másik görbét (háromszögek) akkor mértük, amikor a mintát 20 kOe-es mágneses térben hűtöttük le 135 K-ről (tehát T_g fölötti hőmérsékletéről) 6,1 K-ig. A mágnesszettség nulla térnél megfigyelhető kis leesését a mágnesszettségnek a szupravezető mágnes polaritásváltásához szükséges idő alatti változása okozza. Nem látható jelentős eltolódás a tértengely mentén, igazolva, hogy kicserélődési anizotrópiának tulajdonítható egyirányú anizotrópia nem alakul ki térhűtés hatására az ötvözetben. Ez azt valószínűsíti, hogy az amorf $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ ötvözet nagyon kis része képez AFM-mátrix-ot, ha van ilyen egyáltalán. Mivel szuszceptibilitás-maximuma nagy [T6] és termomágneses effektusok is ismertek az amorf Fe-Zr ötvözetekben [31], úgy tűnik, hogy e rendszernek hasonló mágneses szerkezete van, mint a kristályos **AuFe** ötvözeteknek.



22. ábra. $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegen mért hiszterézis-hurkok nulla térben (ZFC) 5,5 K-ig történő (körök), ill. 20 kOe-es térben (FC) 6,1 K-ig történő (háromszögek) hűtés után.

Az előző méréseket egy házi készítésű mérési összeállítással kaptuk, mellyel nem volt módunk alacsonyabb hőmérsékleteket elérni. Később megismételtük a méréseket [T9] SQUID-magnetométerrel, amellyel a hiszterézisgörbéket az előbbinél jóval alacsonyabb hőmérsékleten (1,8 K) tudtuk felvenni. A 23. ábrán a $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüveg két hiszterézisgörbéje látható $T = 1,8$ K hőmérsékleten, az egyik nulla térben, a másik $H = 50$ kOe-ben való hűtés után. Itt sem figyelhető meg a hiszterézisgörbe jelentős eltolódása térhűtés hatására, ami nem támogatja antiferromágnesesen rendezett momentumok létezését $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -ben.



23. ábra. $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegen ± 50 kOe között mért hiszterézis-hurkok nulla térben (ZFC) történő (fekete négyzetek), ill. 50 kOe-es térben (FC) történő (piros körök) hűtés után.

4.3 Átmágnesezési mechanizmus

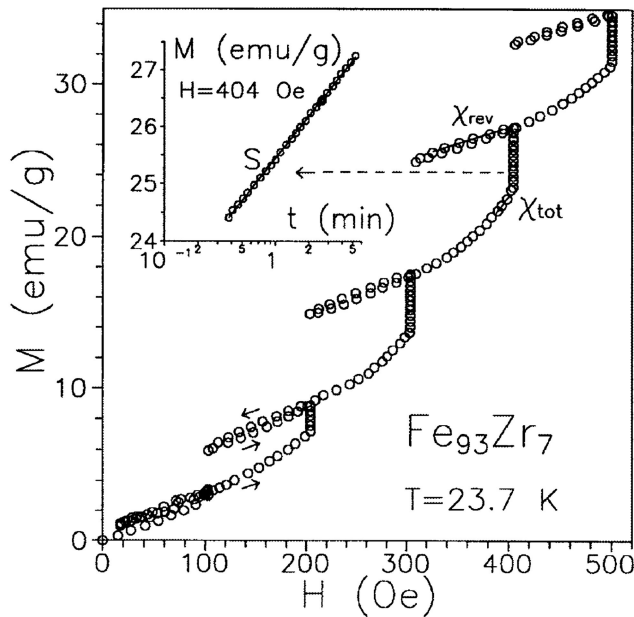
Read és mtsai [35], [50], [51], valamint Moyo [52] modelljében (ahogy ezt már a 4.1 fejezetben tárgyaltuk) a vasdús Fe-Zr fémüvegek koercitív ereje (H_c) exponenciálisan növekszik csökkenő hőmérséklettel: $H_c \sim \exp(-\beta T)$, ahol β szabad, összetételtől függő

paraméter. Az exponensben lévő hőmérsékleti együttható, β , mikroszkopikus eredete azonban nem világos. Másrészt, legalábbis a modell első változata FM-mátrixba ágyazott AFM-klaszterek jelenlétét tételezi fel. Láttuk az előbb, hogy ezekben az ötvözetekben súlyos kételyek merültek fel AFM-jellegű kicserélődési kölcsönhatások létezésével kapcsolatban. Mivel a koercitív erőt a klaszterek átmágnesezési mechanizmusa nagymértékben befolyásolja, az utóbbit kísérletileg meghatározva összefüggést kaphatunk H_c hőmérséklet- és összetételfüggésére AFM-kölcsönhatások feltételezése nélkül is. Ezeket függéseket pedig összevethetjük a kísérleti eredményekkel. Az átmágnesezési mechanizmus kísérleti meghatározására szolgál a mágneses viszkozitás mérése [T8].

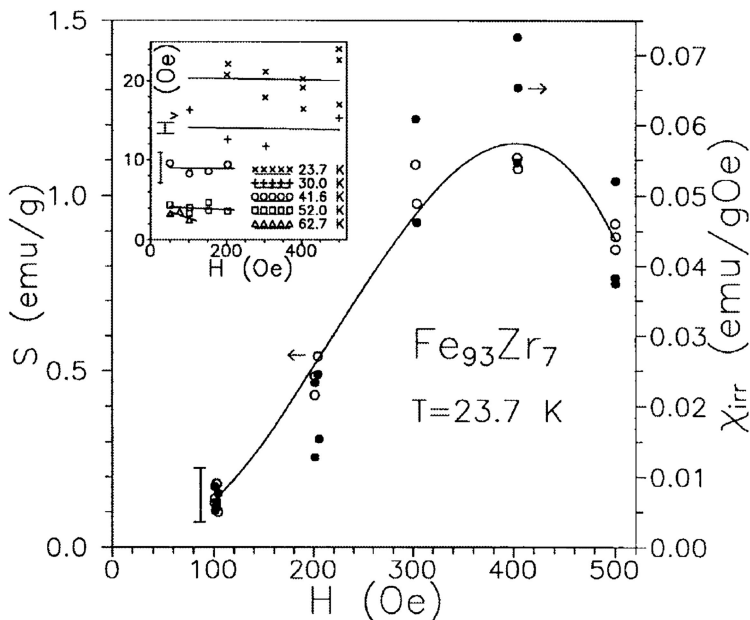
A mágneses viszkozitás a mágnesezettség időfüggését jelenti állandó vagy nulla alkalmazott mágneses térben, ami tipikus jellemvonása pl. a spinüvegeknek. A vizsgált $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($7 \leq x \leq 12$) amorf ötvözeteket olvadákból való gyors hűtéssel szalag formájában ($1 \text{ mm} \times 12 \text{ }\mu\text{m}$) állítottuk elő Ar-atmoszférában. A mágneses viszkozitást az $x = 7-9$ összetételű ötvözetekben mértük a hiszterézishurok szűzgörbe oldalán, miután a mintát nulla térben a kívánt hőmérsékletre hűtöttük T_g vagy T_f fölötti hőmérsékletekről. A 24. ábra a mágnesezettséget mutatja az alkalmazott tér függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re $T = 23,7 \text{ K}$ -en, melyet kvázisztatikusan vettünk fel 100 Oe/min állandó sebességgel, öt térértéknél megállva kb. 5 min időtartamra. Minden térértéknél a mágnesezettség $M(t) = M_0 + S \ln t$ szerint változik elég hosszú időkre, ahol S a viszkozitás-állandó és M_0 időtől független mágnesezettség, ahogy a 24. ábra betétábrája $H = 404 \text{ Oe}$ -re mutatja. Fontos megjegyezni, hogy a mágnesezettség relatív változása akár a 10%-ot is meghaladhatja egy öt perces időtartam alatt. Ha a teret csökkentjük, majd ismét növeljük, a mágnesezettség majdnem reverzibilis módon változik. A mágnesezési görbék a tér csökkenő és növekvő ágában nem pontosan fedik egymást, ami azt mutatja, hogy kis irreverzibilis relaxáció a mérőtérnél kisebb terekben is végbemegy. Azonban ez a relaxáció elhanyagolható a mérőtérben megfigyelthez képest. Így a 24. ábrán látható módon az $M-H$ görbe megfelelő meredekségeiből meghatároztuk a teljes (χ_{tot}) és a reverzibilis (χ_{rev}) szuszceptibilitásokat. Hasonló méréseket végeztünk a teljes amorf Fe-Zr ötvözetsorozatra számos hőmérsékleten T_g vagy T_f alatt, melyek a mágnesezettség hasonló időben logaritmikus változását eredményezték minden összetételre, hőmérsékletre és térre.

Azt találtuk, hogy a viszkozitás-állandó, S , arányos az irreverzibilis szuszceptibilitással (χ_{irr}), amelyet a $\chi_{\text{irr}} = \chi_{\text{tot}} - \chi_{\text{rev}}$ összefüggésből számolunk, minden összetételre a mérésekkel lefedett teljes hőmérséklet- és tértartományban. Ezt az arányosságot illusztráljuk a 25. ábrán $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re $23,7 \text{ K}$ -en a mágneses tér függvényében. Így S az $S = H_v \chi_{\text{irr}}$ jól ismert

[94] alakban fejezhető ki, ahol H_v a hőmérséklettől és az összetételtől függő viszkozitástér. Méréseink szerint H_v független a mágneses tértől, amit a 25. ábra betétábrája mutat $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re a teljes vizsgált hőmérséklet-tartományban. A mérések korlátozott pontossága miatt a zaj és a pontok szórása komoly probléma. Azért, hogy egy határozott trendet megállapíthassunk, a méréseket többször megismételtük bizonyos összetételekre bizonyos hőmérsékleteken. Ez az oka annak, hogy egy hőmérsékletre és egy alkalmazott térhez több pont tartozik a 25. ábrán.



24. ábra. Mágneszettség a külső mágneses tér függvényében, melyet a szűzgörbén állandó sebességgel (100 Oe/min) vettünk fel öt térérték-nél kb. 5 min időtartamra megállva $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegen $T = 23,7$ K-en. Betétábra: Mágneszettség az idő függvényében $H = 404$ Oe-ben. S , χ_{rev} és χ_{tot} a megfelelő görbék meredekségeként van definiálva (részletek a szövegben).

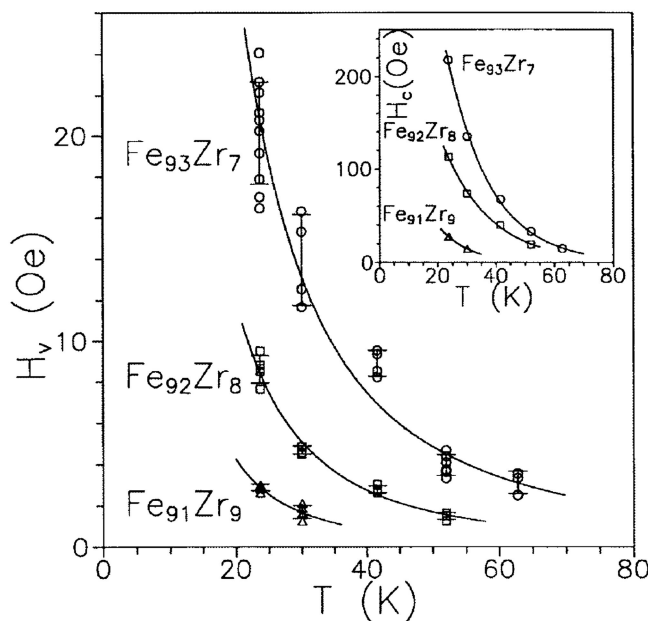


25. ábra. Viszkozitás-állandó (üres körök) és irreverzibilis szuszceptibilitás (telt körök) a külső mágneses tér függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegen $T = 23,7$ K-en. Betétábra: Viszkozitástér a mágneses tér függvényében néhány jelzett hőmérsékleten. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

A mágneszettség egy adott térben, H_0 , létrejövő, időbeli irreverzibilis változása során, ami egy mágnesesviszkozitás-mérésben történik, a mágneszettségre egy körülhatárolt térfogatban ható termikus energia olyan $H_{\text{eff}} = H_0 + \Delta H$ alakú effektív térrel fejezhető ki, melynek ugyanolyan hatása lenne a mágneszettségre [95]. Itt ΔH a H_0 körüli térfluktuációk-

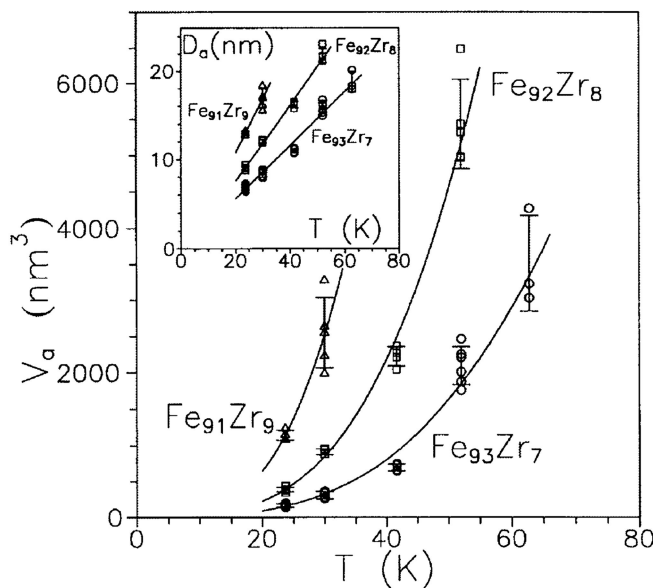
kal hozható összefüggésbe és a korábban bevezetett viszkozitástérhez (H_v) rendelhető a $\Delta H = H_v \ln(1+t/\tau_0)$ összefüggés szerint, ahol τ_0 a 10^{-11} s nagyságrendű termikus fluktuációk időskálája. Hosszú időkre ($t \gg \tau_0$) $\Delta H = H_v \ln t$ függést kapunk. A V_a aktivációs térfogatnak nevezett körülhatárolt térfogat annak a tartománynak felel meg, amelyben a termikus fluktuációk elindítják a mágnesezettség változását. Ennek megfelelően V_a 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. Ha mágnesezettség változását nukleáció indítja el, akkor V_a megegyezik a mag (nukleusz) térfogatával és független a külső mágneses tértől. Ebben az esetben H_v is független a mágneses előéletétől és a külső tértől. Másrészt, ha a mágneses keménységet a doménfalak megtapadása okozza (pinning), V_a -nak és H_v -nak nem szabadna függetlennek lennie a mágneses tértől [96].

Az a tény, hogy a Fe-ban dús amorf Fe-Zr ötvözetekben H_v hőmérsékletfüggő anyagi paraméternek bizonyult, amely független az alkalmazott mágneses tértől (25. ábra), arra enged következtetni, hogy az izoterm hőkezelés során létrejövő mágnesezettség-változás T_g vagy T_f alatt nukleációval és nem doménfal-megtapadással valósul meg. A 26. ábra H_v hőmérsékletfüggését mutatja. A mérések alapján a viszkozitástér igen jó közelítéssel mindhárom vizsgált ötvözetre $(1/T)^{2,0 \pm 0,3}$ szerint változik. A H_c koercitív tér hőmérsékletfüggése, mely a 26. ábra betétábráján látható a három ötvözetre, hasonló a viszkozitástéréhez. 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.

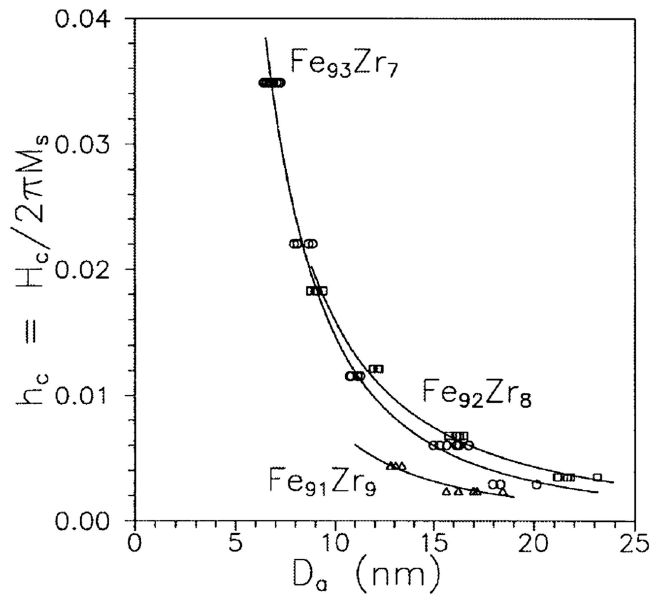


26. ábra. Viskozitástér a hőmérséklet függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$, $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ és $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fémüvegekre. A folytonos vonalak $H_v \sim (1/T)^n$ alakra illesztett görbék, ahol rendre $n = 1,96$, $2,14$ és $2,29$. *Betétábra:* Koercitív erő a hőmérséklet függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$, $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ és $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fémüvegekre. A folytonos vonalak a Ref. [35]-ben használt exponenciális illesztési görbék.

Mivel a H_v viszkozitástér fordítottan arányos a V_a aktivációs térfogattal a vasdús Fe-Zr amorf ötvözetek koercitív ereje összefüggésben van az aktivációs térfogattal, azaz a mágnesezettségét megfordító mag méretével. Ahhoz, hogy ezt az összefüggést kvantitatíven megkapjuk, a H_v -ből számolt V_a hőmérsékletfüggését kell meghatároznunk. V_a számolásához figyelembe vesszük M_s csekély hőmérsékletfüggését az ötvözetek telítési momentummal közelítőleg arányos hiperfinom terének hőmérsékletfüggése alapján [97]. Ahogy a 27. ábra mutatja, azt kaptuk, hogy V_a jó közelítéssel minden ötvözetre $T^{3,0\pm 0,3}$ szerint nő növekvő hőmérséklettel. A karakterisztikus magméretet jól jellemezhetjük az átmérőjével, D_a . Azt találtuk, hogy D_a igen jó közelítéssel mindhárom ötvözetre lineárisan ($T^{1,0\pm 0,1}$ szerint) nő növekvő hőmérséklettel, ahogy az a 27. ábra betétábráján látható. D_a egy adott, T_g vagy T_f alatti hőmérsékleten növekszik a Zr-koncentrációval: ez az összetétel-függés ugyanazt a trendet követi, mint azoknak a mágneses klasztereknek a mérete, amelyeket a mágnesezettség térfüggésének T_C felett mért szuperparamágneses jellegű viselkedése leírására vezettünk be ugyanezen ötvözetekre vonatkozóan [T6]. Ez utóbbiról részletesebben a 4.4 fejezet első részében lesz szó. Ezek alapján azt állítjuk, hogy a mágneses klaszterek játsszák az aktivációs térfogat szerepét, azaz ezek azok a magok, amelyekben a mágnesezettség megfordulása (az átmágnesezés) megtörténik a vasdús Fe-Zr amorf ötvözetekben. Tehát mind a mágnesezettség [T6], mind a mágneses viszkozitás mérése, egymástól függetlenül és igen különböző hőmérséklet- és mágneseztér-tartományokban, azt jelzi, hogy ezen ötvözetek mágneses szerkezete inhomogén.



27. ábra. Aktivációs térfogat a hőmérséklet függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$, $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ és $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fém-üvegekre. A folytonos vonalak $V_a \sim T^n$ alakra illesztett görbék, ahol rendre $n = 3,15$, $3,28$ és $3,35$. Betétábra: Az aktivációs térfogat átmérője (magméret) a hőmérséklet függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$, $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ és $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fém-üvegekre. A folytonos vonalak $D_a \sim T^n$ alakra illesztett görbék, ahol rendre $n = 1,05$, $1,09$ és $1,12$.



28. ábra. Redukált koercitív erő a magméret függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$, $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ és $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fémüvegekre. A folytonos vonalak $h_c \sim (1/D_a)^n$ alakra illesztett görbék, ahol rendre $n = 2,22$, $1,88$ és $2,13$.

A mágneses kis részecskék elmélete alapján az átmágnesezési mechanizmus speciális esetekben a koercitív erőnek a granuláris rendszer karakterisztikus méretétől való függéséből kikövetkeztethető. Ismert, hogy a curling olyan átmágnesezési mechanizmus, melyet a koercitív erő markáns méretfüggése jellemez, ellentétben a homogén forgással és a fanning-gel, amelyeknél a koercitív erő független a mérettől [98]. Mivel azt találtuk, hogy a vasdús Fe-Zr amorf ötvözetekben a H_c koercitív erő függ az aktivációs térfogat átmérőjétől, a koercitív erőt meghatározó mechanizmus gyaníthatóan a curling. Ezért a curling elméletében használt redukált koercitív erőt, $h_c = H_c/2\pi M_s$, a 28. ábrán fölrajzoltuk a három vizsgált ötvözetre D_a függvényében. Azt kaptuk, hogy a h_c redukált koercitív erő igen jó közelítéssel $(1/D_a)^{2,0\pm 0,2}$ szerint csökken növekvő magmérettel, ami pontosan a curlingre elméletileg várható méretfüggés. A h_c - D_a görbék $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ és $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ esetén gyakorlatilag egybeesnek, ami azt mutatja, hogy h_c -t dominánsan a magméret határozza meg (az összetételtől és a hőmérséklettől függetlenül). A $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fémüveg h_c - D_a görbéje szintén a mestergörbe (univerzális görbe) közelében található, de pontosan nem esik rá, valószínűleg azért, mert a mágneses mennyiségek szisztematikus hibái ennél az összetételnél a legnagyobbak.

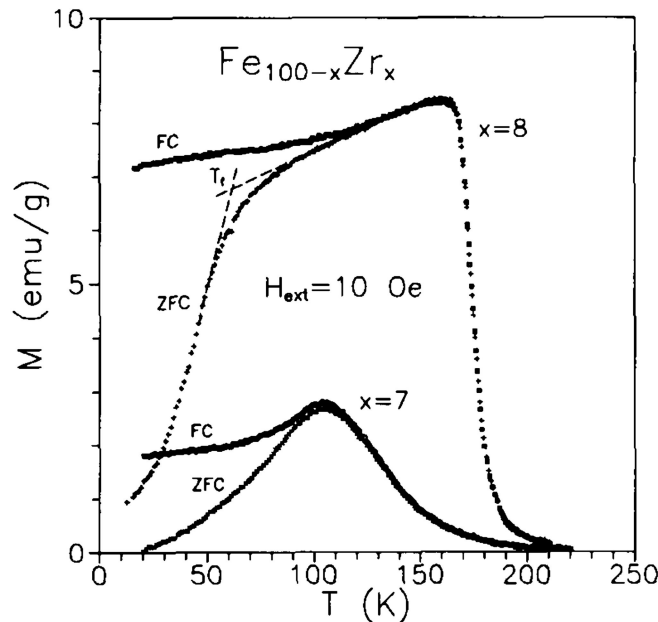
Ismert, hogy a curling-típusú átmágnesezési mechanizmus egy bizonyos, a klaszter alakjától és anizotropiájától függő értéknél nagyobb D_a -méretekre valósul meg [98]. Ezen érték alatt homogén forgás történik. D_a hőmérsékletfüggését tekintve (27. ábra betétábrája), egészen alacsony hőmérsékleteken nem lehet curling az átmágneseződés mechanizmusa. A Fe-ban dús Fe-Zr amorf ötvözetek esetében ezt a határt szemmel láthatóan nem értük el. Azonban Hiroyoshi és mtsai publikálták a koercitív erő hőmérsékletfüggését egy $\text{Fe}_{92,5}\text{Hf}_{7,5}$ amorf ötvözetre (amely a Fe-Zr amorf ötvözetekhez nagyon hasonlóan viselkedik) és ez azt mutatja, hogy a koercitív erő konstanshoz közelít $T \rightarrow 0$ esetben [99]. A koercitív erő

viselkedésének erősből gyenge függésbe történő váltása csökkenő hőmérséklettel az átmágnesezési mechanizmus előbb tárgyalt változását tükrözheti.

4.4 Az anomális viselkedés átfogó magyarázata

4.4.1 A mágnesezettség hőmérséklet- és térfüggése

A 29. ábra az $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ fémüvegrendszer kisterű mágnesezettségét mutatja $H_{\text{ext}} = 10$ Oe külső mágneses térben a hőmérséklet függvényében az $x = 7$ és 8 ötvözetekre (szobahőmérsékletéről történő) nulla térben (ZFC) és $H_{\text{ext}} = 10$ Oe térben (FC) végzett hűtés után. $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$, ill. $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ rendre tipikus spinüvegszerű (T_g -nél egy csúccsal), ill. reentráns spinüveg- (RSG) viselkedéssel (az ábrán definiált T_f átmeneti hőmérséklettel és T_C Curie-hőmérséklettel) jellemezhető, az irodalmi adatokkal összhangban [31], [35], [37], [100], [101]. Hasonló RSG-jellegű az $M-T$ görbe az $x = 9$ és 10 ötvözetekre és mindössze látszólag normális, FM-viselkedést figyelhetünk meg $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$ -re. A vizsgált amorf Fe-Zr ötvözetek T_g , T_f és T_C értékeit az 1. táblázat tartalmazza. (T_g és T_f értékei kissé függenek a külső mágneses tértől; az 1. táblázat a $H_{\text{ext}} = 10$ Oe-ben mért értékeket mutatja.)



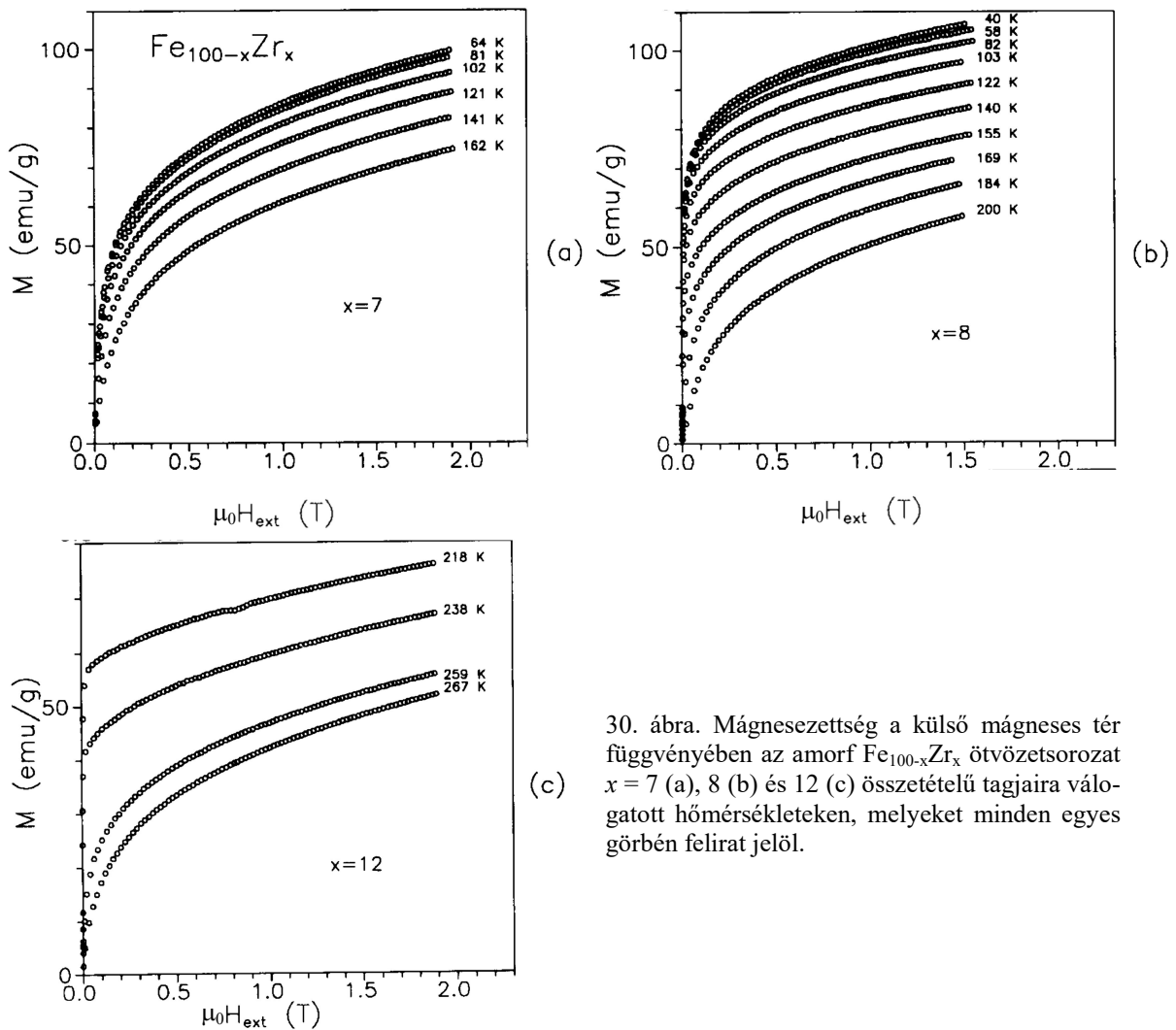
29. ábra. Mágneszettség a hőmérséklet függvényében $H_{\text{ext}} = 10$ Oe külső mágneses térben mérve az amorf $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ ötvözetsorozat $x = 7$ és 8 összetételű tagjaira. ZFC = nulla térben való hűtés; FC = térben ($H_{\text{hűtés}} = H_{\text{ext}} = 10$ Oe) való hűtés.

x (at%)	T_g (K)	T_f (K)	T_C (K)
7	105	–	–
8	–	61	174
9	–	31	205
10	–	20	225
12	–	–	261

1. táblázat. Mágneses átalakulási hőmérsékletek (T_g , spinüveg-átalakulási hőmérséklet; T_f , (reentráns) spinbefagyási hőmérséklet; T_C , Curie-hőmérséklet $H_{\text{ext}} = 10$ Oe térben mérve az amorf $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ ötvözetsorozatban).

A 29. ábra és Beck megfontolásai [102] alapján a Fe-ban dús Fe-Zr fémüvegekben a kritikus koncentráció közelében ($x = 7, 8, 9, 10$ és 12) a belső szuszceptibilitás ($\chi_{\text{int}} = M/H_{\text{int}}$) nagyságrendben megegyezik a külső szuszceptibilitással ($\chi_{\text{ext}} = M/H_{\text{ext}}$) és χ_{ext} nem lemágnesezés-kontrollált, szemben egy valódi ferromágnessel. Ez arra enged következtetni, hogy ezek az ötvözetek nem konvencionális ferromágnesek még a $T_f < T < T_C$ hőmérséklet-tartományban sem. Továbbá ebből az is következik, hogy $\chi_{\text{int}} \approx \chi_{\text{ext}}$ a külső szuszceptibilitás $\chi_{\text{ext}} = 0,4-0,5 \text{ emu g}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ -nél kisebb értékeire, azaz $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ mért $M-T$ görbéjének teljes hőmérséklet-tartományára, valamint a $T < T_f$ és $T > T_C$ hőmérsékletekre a többi összetételek esetében.

A mágnesezettség a külső tér függvényében számos, kiválasztott hőmérsékleten a 30. (a), (b) és (c) ábrán látható az $x = 7, 8$ és 12 ötvözetekre. Ezek a görbék is összhangban vannak a korábbi kísérleti eredményekkel [31], [35], [37], [100], [101].



30. ábra. Mágnesezettség a külső mágneses tér függvényében az amorf $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ ötvözetsorozat $x = 7$ (a), 8 (b) és 12 (c) összetételű tagjaira válogatott hőmérsékleteken, melyeket minden egyes görbén felirat jelöl.

4.4.1.1 Nem kölcsönható klasztermomentumok

Hűtéskor egy adott klaszter mágneses momentumát a mágneses anizotrópiája termikusan csapdába ejti egy bizonyos hőmérsékleten (ezt nevezzük T_B blokkolási hőmérsékletnek), amely fölött a klaszterek együttese szuperparamágneses viselkedést mutat [103]. A blokkolási hőmérsékletet a $T_B = KV/25k_B$ kifejezés adja meg [103], [104], ahol K és V rendre az (egyelőre egyformának feltételezett) klaszterek egytengelyű anizotrópia-állandója és térfogata, a 25-ös számtényező pedig a $\nu = 10^{-2}$ 1/s mérési frekvenciának megfelelő (kvázi)sztatikus mérések időablakából vezethető le, a próbálkozási frekvenciára (Larmor-frekvencia) a $\nu_0 = 10^9$ Hz értéket használva [105].

Ahhoz, hogy a 29. ábrán látható, kísérletileg megfigyelt szuszceptibilitás-hőmérséklet görbét értelmezni tudjuk, a klasztertérfogatra és ezzel a blokkolási hőmérsékletre, $f(T_B)$, eloszlást tételezünk fel. A szuszceptibilitás ZFC-görbéknél látható meredek növekedése növekvő hőmérséklettel T_g vagy T_f alatt úgy értelmezhető, hogy a klaszterek blokkolása fokozatosan szűnik meg az adott klaszterhez tartozó egyedi T_B -hőmérsékletnél, az eloszlásfüggvénynek, $f(T_B)$, megfelelően.

Az $M(H, T)$ mágnesezettség függése a mágneses tértől ($H_{\text{int}} \approx H_{\text{ext}} \equiv H$) és a hőmérséklettől nagy terekre ($mH \gg k_B T$, ahol m a klaszter mágneses momentuma), Ref. [102]-hoz hasonlóan, így adható meg:

$$M(H, T) = M_s \int_0^T f(T_B) L\left(\frac{m(T_B)H}{k_B T}\right) dT_B + M_s \int_T^\infty f(T_B) dT_B + \chi_{\text{hf}} H \quad , \quad (1)$$

ahol $L(a) = \coth a - 1/a$ jelöli a Langevin-függvényt, $f(T_B)$ a blokkolási hőmérséklet eloszlása, mely kielégíti a $\int_0^\infty f(T_B) dT_B = 1$ feltételt, $m(T_B) = M_s V(T_B) = 50k_B T_B / H_A$ egy $H_A = 2K/M_s$ anizotrópiaterű klaszter mágneses momentuma és M_s a telítési mágnesezettség. Az (1) egyenlet első tagja azoknak a klasztereknek a szuperparamágneses viselkedését írja le, amelyek blokkolási hőmérsékletei kisebbek, mint az aktuális hőmérséklet, T . A második tag a blokkolt (befagyott) klaszterek mágnesezettségét adja meg, melyek T_B -je nagyobb T -nél és amelyek momentumai a klaszterek anizotrópia-terét meghaladó tér irányában állnak. Az (1) egyenlet harmadik tagja veszi figyelembe az ezekben az ötvözetekben megfigyelt χ_{hf} igen nagy nagyterű szuszceptibilitást [30. (a)-(c) ábra]. A mágnesezettség 200 kOe-es térben sem telítődik [37], [106], ezért a χ_{hf} -t létrehozó tényezők nem okozhatják az amorf Fe-Zr ötvözetek alacsonyhőmérsékleti anomáliáit, melyek néhány száz Oe-es térben megszűnnek [31], [35], [37], [100], [101].

A fent leírt modell keretében a kezdő szuszceptibilitás ($H \rightarrow 0$) így fejezhető ki:

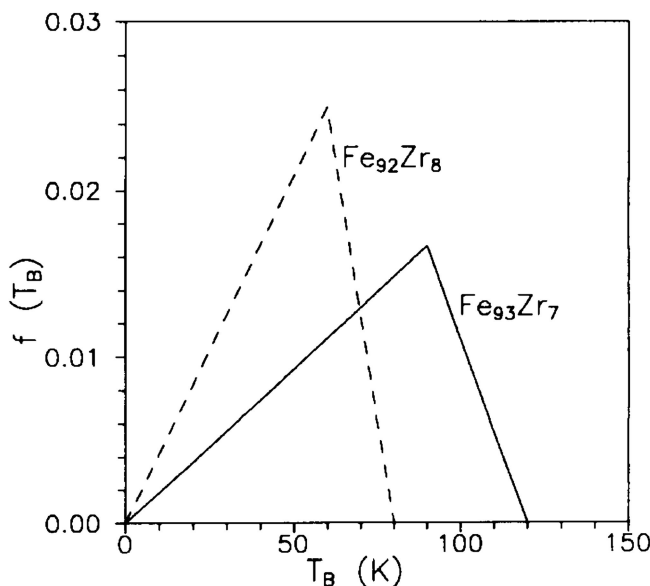
$$\chi(T) = \int_0^T f(T_B) \frac{C(T_B)}{T} dT_B + \chi_{\text{hf}} \quad (2)$$

ahol $C(T_B) = n(T_B) m^2(T_B)/3k_B = M_s m(T_B)/3k_B$ a Curie-állandó és $n(T_B)$ jelöli a klaszterek 1 tömegegységre jutó számát. A (2) egyenlet első tagja azon szabad (szuperparamágneses) klaszterek szuszceptibilitás-járulékát adja meg, melyek T_B -je a T aktuális hőmérséklet alatt van. A blokkolt klaszterek $\chi(T)$ -hez való járulékát elhanyagolhatjuk [107].

Ahhoz, hogy a paramétereket illesztéssel meghatározhassuk, $f(T_B)$ -ről feltételezésekkel kell élnünk. Elméletileg $f(T_B)$ a (2) egyenletből levezethető:

$$f(T) = \frac{d}{dT} (T\chi) / \lim_{T \rightarrow \infty} (T\chi) \quad ,$$

de a T -függő Curie-állandó és a $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüveg pontjainak nagy szórása miatt kvantitatív eredmény $f(T_B)$ -re nem kapható. További problémát okoz a $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ fémüveg $f(T_B)$ -jének kiszámolásában az, hogy ebben az ötvözetben a klaszterek mellett egyidejűleg FM-hányad is van. Ezért látva, hogy a $d/dT (T\chi)$ függvény lineárisan nő $T = 90$ K ($\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$), ill. 60 K ($\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$) alatt, a két ötvözet blokkolási hőmérsékletei eloszlásfüggvényeire, $f(T_B)$, a 31. ábrán látható függvényeket tételezzük fel. Azokat a hőmérsékleteket, amelyeknél $f(T_B)$ maximumot mutat, T_g ($\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$), ill. T_f ($\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$) közelében választottuk meg. A $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegben a maximális blokkolási hőmérsékletet, T_B^{max} , amely felett $f(T_B)$ nulla, $T_B^{\text{max}} = 120$ K-re vettük, mert az ugyanezen ötvözetben végzett Mössbauer-mérések [108] egyértelműen paramágneses viselkedést mutatnak $T = 115$ K felett. Ilyen becslés nem lehetséges $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ -ra az ötvözetben lévő FM-hányad miatt, ezért ebben az esetben a $T_B^{\text{max}} = 80$ K értéket választjuk (a $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ analógiájára). $f(T_B)$ kis változásai nem befolyásolják lényegesen az eredményt.



31. ábra. A blokkolási hőmérséklet feltételezett normált $f(T_B)$ eloszlási függvénye, $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ (folytonos vonal) és $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ (szaggatott vonal) fémüvegekre.

Az (1) és (2) kifejezések egyidejűleg illeszthetők a mért $M(H)$ és $\chi(T)$ görbékhez a 31. ábrán látható $f(T_B)$ használatával, változtatva a három illesztési paramétert: M_s , H_A és χ_{hf} . Az illesztési paraméterekből lezármasztatható mennyiségek a következők: (1) a szabad (szuperparamágneses) klaszterek átlagos mágneses momentuma, $\overline{m_s^0}$, (2) a Fe-spinek átlagos száma egy klaszterben, $\overline{N^0}$ és (3) a klaszterek átlagos száma tömegegységre vonatkoztatva, $\overline{n^0}$. Mivel $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$ nem mutat reentráns spinüveg-átalakulási hőmérsékletet, $f(T_B)$ nem posztulálható az ötvözetre. Ebben az esetben az (1) egyenlet második tagja nulla és az egyenlet első tagját az $M_s L(\overline{m_s^0} H/k_B T)$ kifejezéssel helyettesítjük anélkül, hogy a teljes hőmérséklet-tartományban $f(T_B)$ -re integrálnánk. Hasonló változtatásokat kell végrehajtani a (2) egyenletnél. Így $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$ esetében $\overline{m_s^0}$ veszi fel H_A szerepét mint az egyik illesztési paraméter. Az illesztési eljárás csak akkor ad helyes eredményt, ha $\chi_{int}(T)$ ismert, ami (amint azt korábban tárgyaltuk) $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re a teljes vizsgált hőmérséklet-tartományban és a többi amorf Fe-Zr ötvözetre a $T < T_f$ és $T > T_C$ hőmérséklet-intervallumokban teljesül.

Azt találtuk, hogy $\overline{N^0} \approx 22\,000$ $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re T_g alatt, ill. $\overline{N^0} \approx 32\,000$ $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ -ra T_f alatt és gyorsan csökken növekvő hőmérséklettel T_C felett mindhárom ötvözetre. χ_{hf} az összes illesztésnél $0,9\text{-}1,3 \times 10^{-3}$ emu $\text{g}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ közé esik, míg H_A néhány ezer Oe-es értéket vesz fel $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re és $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ -ra. Az illesztés a paraméterek közül kettőre nem érzékeny, M_s -re és χ_{hf} -re, ami azt jelenti, hogy H_A ($\overline{m_s^0}$) nagy változása kis hatással van rájuk, és hasonló értékeket kapnánk M_s -re és χ_{hf} -re, ha az $M(H)$ görbe nagyterű részére egyszerűen egyenest húznánk. Az illesztés meglehetősen rossz köztes mágneses terekre ($H = 1\text{-}15$ kOe). Később megmutatjuk, hogy az illesztés jelentősen javítható, ha figyelembe vesszük a klasztermomentumok közötti kölcsönhatást.

Kölcsönhatás nélküli szuperparamágneses részecskék rendszerére M vs. H/T univerzális függvény, mely független a hőmérséklettől és a részecskék anizotrópiájától [109]. Az M vs. H görbékot korrigálni kell M_s hőmérsékletfüggése [110] és a χ_{hf} -ből eredő mágnesezettség-járulék miatt is. A korrigált adatok ($[M(H) - \chi_{hf} H]/M_s$ vs. $M_s H/T$) minden vizsgált ötvözetre egy univerzális görbéhez közelítenek a $T > T_g$ és $T > T_C$ hőmérséklet-tartományban, ahol minden mágneses klaszter szabadon forog. Ezek a kvázi univerzális görbék lehetővé teszik az $\overline{m_s}$ és \overline{N} mennyiségeknek az előző illesztési eljárástól független meghatározását (csak a két nem érzékeny illesztési paraméter, M_s és χ_{hf} , használatával). Néel szuperparamágneses részecskékre vonatkozó modellje szerint [111] $(M - \chi_{hf} H)/M_s$ relatíve nagy terekre ($mH \gg k_B T$) így közelíthető:

$$\frac{M - \chi_{\text{hf}}H}{M_s} = 1 - \bar{n}k_B \frac{T}{M_s H} \quad . \quad (3)$$

Az $M(H)$ görbe nagyterű részéből számolt $\bar{m}_s = M_s/\bar{n}$ és \bar{N} sokkal kisebbek és sokkal enyhébb a hőmérsékletfüggésük (T_g vagy T_f fölött), mint a lényegében a szuszceptibilitáshoz való kisterű illesztésből korábban meghatározott ugyanezen mennyiségek (ezért utóbbiakat korábban 0 felső indexszel jelöltük).

4.4.1.2 A klasztermomentumok közötti kölcsönhatás

Átlagtér-közelítésben H -t a $H + \lambda M'$ kifejezéssel helyettesítjük, ahol $M'(H) = M(H) - \chi_{\text{hf}}H$ és λ a molekuláris tér állandója; ezzel az (1) egyenletből $H \rightarrow 0$ esetén (amikor $L(a) \rightarrow a/3$) azt kapjuk, hogy:

$$M(H) = M_s \left[\frac{\bar{m}_s(H + \lambda M')}{3k_B T} \right] + \chi_{\text{hf}}H \quad . \quad (4)$$

\bar{m}_s -t a mért szuszceptibilitással, $\chi = M/H$, kifejezve, a következő összefüggéshez jutunk:

$$\bar{m}_s = \frac{\bar{m}_s^0}{1 + \lambda(\chi - \chi_{\text{hf}})} \quad , \quad (5)$$

ahol $\bar{m}_s^0 = 3k_B T(\chi - \chi_{\text{hf}})/M_s$ a kölcsönhatás nélküli mágneses momentum ($\lambda = 0$). Fontos megjegyezni, hogy \bar{m}_s és λ egyértelműen nem határozható meg a mért χ -ből (azaz akkor, ha csak kisterű adatokat használunk).

Nagyobb terekre a következő két egyenletet kell megoldani:

$$\frac{M'}{M_s} = \frac{k_B}{\bar{m}_s \lambda M_s} \left(a' - \frac{\bar{m}_s H}{k_B T} \right) \quad ; \quad (6)$$

$$\frac{M'}{M_s} = L(a') \quad , \quad (7)$$

ahol $a' = \bar{m}_s(H + \lambda M')/k_B T$. A (6) egyenletet utóbbi kifejezés algebrai átalakításával kaptuk. Az $\bar{m}_s H/k_B T \equiv a$, ill. az $\bar{m}_s \lambda M_s/k_B T \equiv b$ mennyiségek rendre a mágneses tér, ill. a kölcsönhatás dimenziótlan paraméterei. A 32. (a)-(c) ábra egyebek között az elméleti M'/M_s görbéket ábrázolja az a paraméter függvényében a b paraméter számos értéke mellett, valamint mutatja a nem kölcsönható esetet jelentő Langevin-függvényt is. A kölcsönhatás bevezetése viszonylag nagy hatást gyakorol a kezdő szuszceptibilitásra, de a görbék egybevágóságára nagy térben csak kicsit van befolyással.

Feltételezve, hogy az első, kisterű illesztésből kapott, látszólag nagy átlagos mágneses momentumok (\bar{m}_s^0) az elhanyagolt kölcsönhatás következményei és a második, nagyterű

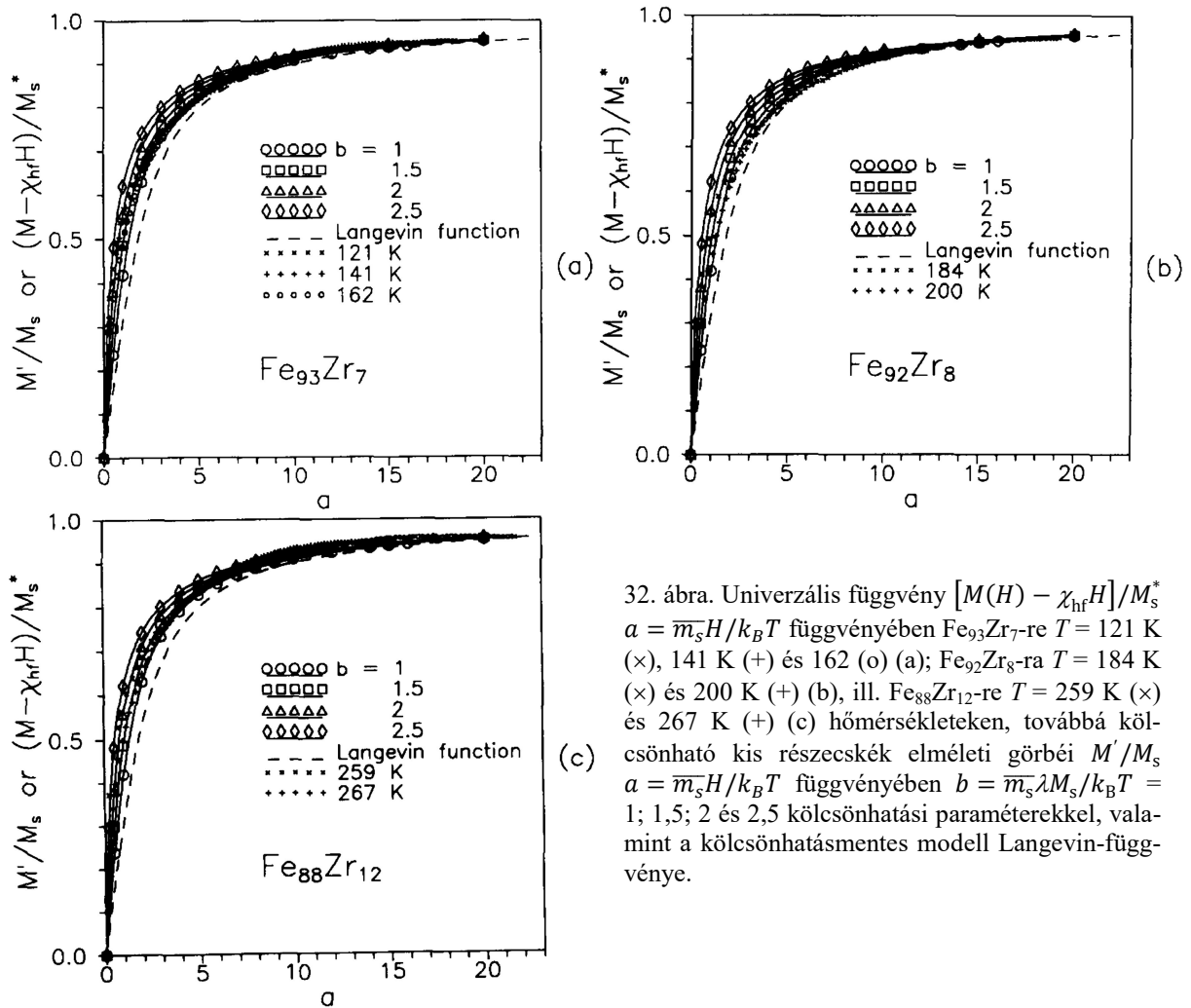
illesztésből származó realisztikusabb értékeket ($\overline{m_s}$) használva, a molekuláris tér állandója, λ , az (5) egyenletből kiszámolható. A dimenziótlan kölcsönhatási paraméter, b , definíció szerint közvetlenül λ -ból kapható meg.

Ismerve a klaszter-paramétereket T_g vagy T_C fölött, a mért $M(H)$ görbék dimenziótlan mestergörbékévé transzformálhatók: $(M - \chi_{hf})/M_s$ vs. $a = \overline{m_s}H/k_B T$. Azonban az első illesztési eljárás során meghatározott M_s -t néhány százalékkal szisztematikusan alábecsültük, mivel mesterségesen nagy momentumokat kellett használni a Langevin-függvény argumentumában a szuszceptibilitás illesztéséhez. Minél nagyobb a momentum, annál gyorsabban (azaz kisebb tereknél) telítődik a Langevin-függvény. Korrigálva M_s -t erre az effektusra (M_s^*) az $(M - \chi_{hf} H)/M_s$ kifejezésben és az a paramétert változatlanul hagyva, rendre a 32. (a)-(c) ábrán látható mestergörbét kapjuk a $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$, $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ és $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$ fémüvegekre. Összehasonlításuképpen az elméleti M' vs. a görbéket is fölrajzoltuk a b paraméter néhány értékére. Az illesztési paraméterekből leszarmaztatott mennyiségek a fenti korrekció hatására csak csekély mértékben (és szisztematikusan) változnának, ezért a diskusszióban az eredeti értékeket fogjuk használni. A mért görbék a $b = 1,7-2,7$ közötti kölcsönhatási paraméterrel számolt elméleti görbék sávjába esnek. A mért görbék egybevágósága a kölcsönható kis részecskék elméleti görbéivel szembeötlő és arra utal, hogy a Fe-ban dús $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ amorf ötvözetek szuperparamágneses viselkedést mutatnak a spinüveg-átalakulási hőmérséklet, T_g ($x = 7$) és a Curie-hőmérséklet, T_C ($x = 8-12$) alatt. Egyedül a görbék vállánál ($a \approx 2-6$ érték körül) figyelhető meg eltérés, ami annak tulajdonítható, hogy a momentumok eloszlását nem vettük figyelembe az elméleti görbék számolásánál.

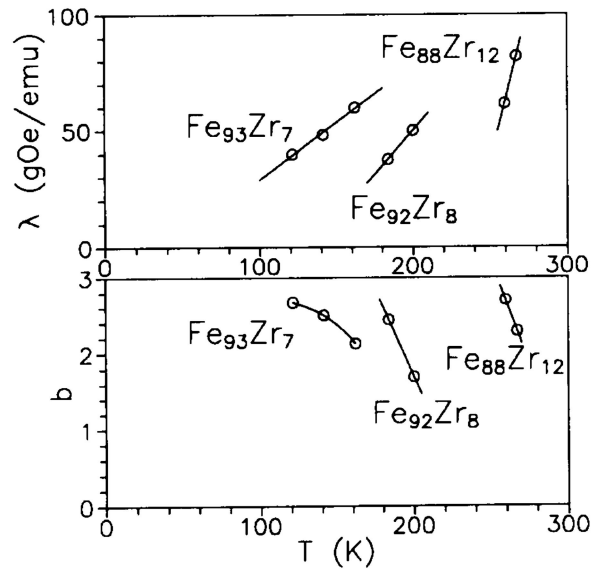
A 33. ábra a λ és b kölcsönhatási paraméter hőmérséklet- és koncentrációfüggését mutatja $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$, $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ és $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$ -re kritikus hőmérsékletük (T_g vagy T_C) felett. b , azaz a kölcsönhatási és a termikus energia aránya tekinthető a klasztermomentumok közötti kölcsönhatás valódi mértékének (szemben λ -val). b csökken a hőmérséklettel és növekszik a koncentrációval (adott hőmérsékleten). Az utóbbi egybevág a kísérleti ténnyel, hogy a vasdús $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ amorf ötvözetrendszer mágneses viselkedése a normál ferromágneséhez közeledik, amint a koncentráció $x = 7$ -től 12-ig növekszik.

A molekuláris tér állandója (λ) növekszik a hőmérséklettel mindhárom ötvözetre. λ hasonló T -függését mutatta ki Beck [102] kristályos $\text{Au}_{82}\text{Fe}_{18}$ $M(H)$ görbéinek különböző hőmérsékleteken történő illesztésével. Azok a görbék leírhatók annak feltételezésével, hogy az ötvözet véges szuperparamágneses klaszterekből áll. $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ fémüvegen végzett

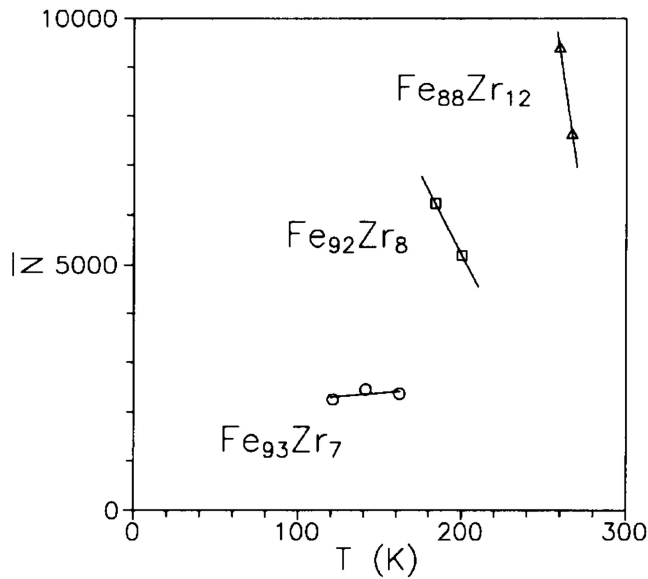
Mössbauer-vizsgálatok [112] és a CuMn rendszer ellenállás-fluktuációjának mérése [113] szintén a megfigyelt λ - T függést támogatják.



32. ábra. Univerzális függvény $[M(H) - \chi_{hf}H]/M_s^*$ $a = \bar{m}_s H/k_B T$ függvényében $Fe_{93}Zr_7$ -re $T = 121$ K (\times), 141 K ($+$) és 162 K (o) (a); $Fe_{92}Zr_8$ -ra $T = 184$ K (\times) és 200 K ($+$) (b), ill. $Fe_{88}Zr_{12}$ -re $T = 259$ K (\times) és 267 K ($+$) (c) hőmérsékleteken, továbbá kölcsönható kis részecskék elméleti görbéi M'/M_s $a = \bar{m}_s H/k_B T$ függvényében $b = \bar{m}_s \lambda M_s/k_B T = 1; 1,5; 2$ és $2,5$ kölcsönhatási paraméterekkel, valamint a kölcsönhatásmentes modell Langevin-függvénye.



33. ábra. A λ és $b = \bar{m}_s \lambda M_s/k_B T$ kölcsönhatási paraméterek hőmérséklet- és koncentrációfüggése $Fe_{93}Zr_7$, $Fe_{92}Zr_8$ és $Fe_{88}Zr_{12}$ fémüvegekre. A folytonos vonalak a szem vezetésére szolgálnak.



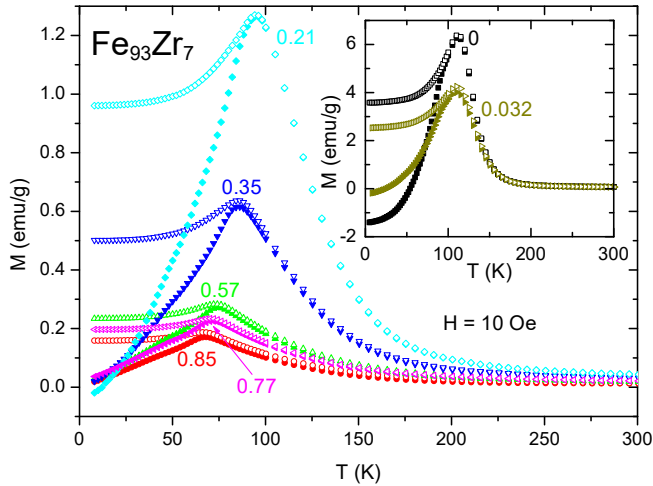
34. ábra. Az egy klaszterben lévő Fe-spinek átlagos \bar{N} számának hőmérséklet- és koncentrációfüggése Fe₉₃Zr₇, Fe₉₂Zr₈ és Fe₈₈Zr₁₂ fémüvegekre. A folytonos vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

Az egy klaszterben lévő Fe-spinek átlagos számának (\bar{N}) hőmérséklet- és koncentrációfüggése a 34. ábrán látható a három ötvözetre T_g vagy T_C fölött. \bar{N} gyakorlatilag állandó (Fe₉₃Zr₇) vagy csökken a hőmérséklettel (a másik két ötvözetre). \bar{N} növekedése csökkenő hőmérséklettel legalább két mechanizmussal hozható összefüggésbe. (1) A klaszterek polarizálják a környezetükben lévő spineket, amit M_s lassú növekedése is segít, és (2) két vagy több kis klaszter egy naggyá olvad össze. Azok a nagy sztatikus momentumok, amelyek még kb. 60 K (Fe₉₃Zr₇), 25 K (Fe₉₂Zr₈) vagy 10 K (Fe₈₈Zr₁₂) fokkal a megfelelő kritikus hőmérsékletek (T_g vagy T_C) felett is jelen vannak, anomálisnak tekinthetők a normál ferromágnesek T_C körüli mágneses viselkedéséhez viszonyítva (pl. Ni[114]). Úgy gondolják, hogy a spinek dinamikus klaszteresedése utóbbi esetben is hasonló anomáliákat okoz, de a T_C fölötti sokkal keskenyebb hőmérséklet-tartományban [$\varepsilon \equiv (T - T_C)/T_C \leq 0,04$]. \bar{N} növekedése a Zr-tartalommal a fent említett kölcsönhatás összetétel-változás okozta növekedését tükrözi. Az itt vizsgálttal azonos mintán végzett Mössbauer-mérések [108] megerősítik véges, kb. 2000 Fe-atomot tartalmazó mágneses klaszterek létezését a Fe₉₃Zr₇ fémüvegben T_g felett, mely méret hasonló ahhoz, amit itt kaptunk \bar{N} értékére.

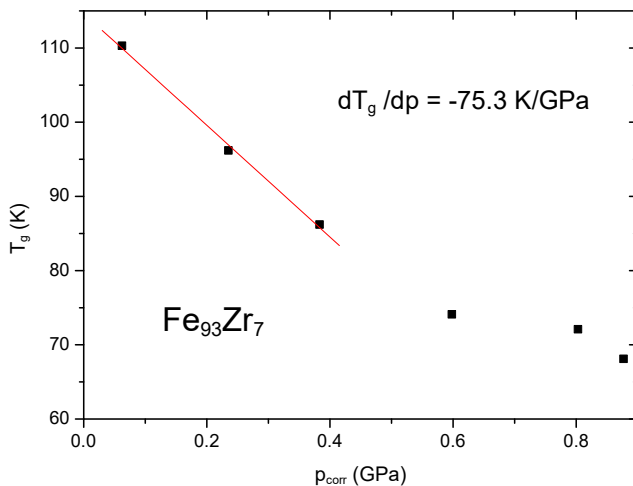
4.4.2 A mágnesezettség nyomásfüggése

A Fe₉₃Zr₇ fémüveg különböző hidrosztatikai nyomáson mért termomágneses görbéi a 35. ábrán láthatók. A ZFC- és FC-görbéket rendre tömör, ill. üres szimbólumokkal jelöljük. A betétábra a két legkisebb nyomáson kapott görbét mutatja (0 az atmoszférikus nyomást jelenti: $p_0 = 0,0001$ GPa; a többi nyomást a feliratok GPa-ban adják meg). A csúcyszerű $M-T$

görbéből következően ez az amorf ötvözet spinüvegeként viselkedik, melyet a görbe maximumának hőmérséklete, a T_g spinüveg-átalakulási hőmérséklet jellemez. T_g növekvő nyomással $-75,3$ K/GPa rátával csökken kb. 0,4 GPa-ig, e nyomáson túl a telítődés irányába mutat, ahogy ez a 36. ábrán és a 2. táblázatban is látszik. A kisterű mágnesszettség jelentősen csökken a növekvő nyomással. A kisterű mágnesszettség-hőmérséklet görbe hasonló



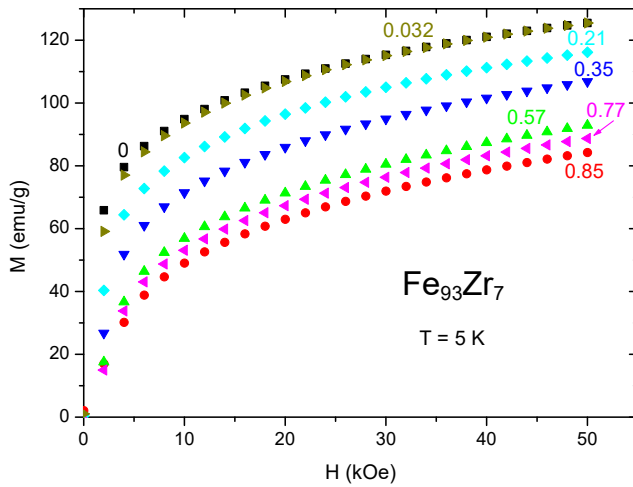
35. ábra. Mágnesszettség a hőmérséklet függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegre $H = 10$ Oe-ben mérve nulla térben való (ZFC, telt szimbólumok) és 10 Oe-es térben való (FC, üres szimbólumok) hűtés után különböző nyomásokon. A nyomásértékeket GPa-ban felirattal jelöljük (0 légköri nyomást jelent = 0,0001 GPa).



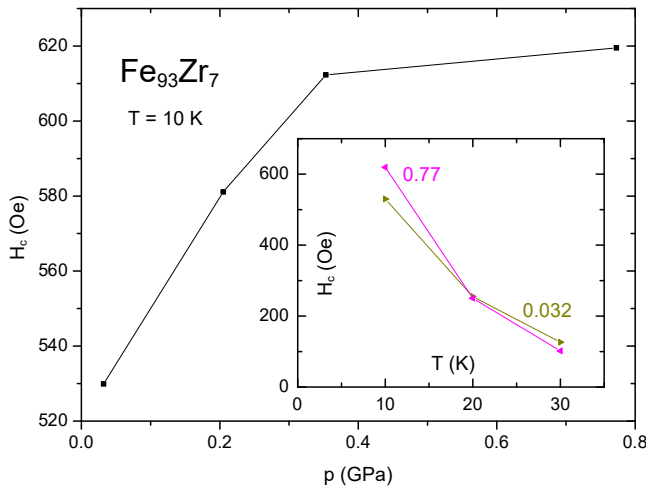
36. ábra. Spinüveg-átalakulási hőmérséklet (T_g) a nyomás függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegre. T_g kis nyomásoknál $-75,3$ K/GPa rátával csökken.

nyomásfüggését kapták Shirakawa és mtsai [69] egy nominálisan ugyanilyen összetételű amorf Fe-Zr ötvözetre. Ők azonban nem SG-hőmérsékletként (T_g) azonosítják a csúcshőmérsékletet; ehelyett a növekvő hőmérséklettel csökkenő mágnesszettséget Curie-hőmérséklettel (T_C) jellemzett FM-PM átmenetként értelmezik. T_g hasonlóan csökkenő trendjét figyelték meg növekvő nyomással amorf Fe-La [83] és Fe-Ce [84] ötvözetekre. A 37. ábra a mágnesszettség térfüggését mutatja $T = 5$ K-en felirattal jelzett különböző nyomásokon. Itt érdemes megjegyezni, hogy a mágnesszettség nagymértékben csökken növekvő nyomással bármely mágneses térnél. A jelentős nagyterű szuszceptibilitás miatt, mely az összes vasdús Fe-Zr fémüveget jellemzi, a mágnesszettség valódi telítődését nem lehet elérni. A legegyszerűbb és modellfüggetlen módszer szerint a telítési mágnesszettség

mértékeként az 50 kOe-ben (5 T) és 5 K-en vett mágnesezettség-értéket ($M_{5K,5T}$) vesszük. Mind $M_{5K,5T}$, mind $\ln M_{5K,5T}$ lineárisan csökken növekvő nyomással a 2. táblázatban felsorolt rátával.



37. ábra. Mágneszettség a mágneses tér függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegre $T = 5$ K-en mérve különböző, felirattal GPa-ban megadott nyomásokon. (0 légköri nyomást jelent = 0,0001 GPa).



38. ábra. Koercitív erő a nyomás függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegre $T = 10$ K-en mérve. *Betétábra:* Koercitív erő a hőmérséklet függvényében $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegre különböző, felirattal GPa-ban megadott nyomásokon.

A koercitív tér (H_c) nyomás- és hőmérsékletfüggését $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re 10 és 30 K között mértük meg néhány kiválasztott nyomáson, ahogy azt a 38. ábra mutatja. H_c enyhén növekszik növekvő nyomással, 10 K-en telítődő jelleggel. Azonban magasabb hőmérsékleteken a nyomásfüggés sokkal gyengébb (ld. a 38. ábra betétábráját). Mindkét nyomásra a koercitív tér gyorsan csökken a hőmérséklettel a várakozásoknak megfelelően.

A 39. ábrán a $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fémüveg különböző hidrosztatikai nyomáson, ZFC- és FC-módban mért termomágneses görbéi láthatók. Ez az ötvözet tipikus reentráns SG-ként viselkedik, melynek T_f spinbefagyási hőmérsékletét a mágnesezettség-görbe alacsonyhőmérsékleti kezdeti növekvő szakaszának inflexiós pontjaként definiáljuk, míg a T_C Curie-hőmérsékletet ugyanígy határozzuk meg a görbe gyorsan csökkenő részén. Ellentétben azzal, hogy T_g növekvő nyomással csökken $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re, T_f növekszik növekvő nyomással $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ -re, kezdetben 45,5 K/GPa rátával 0,4 GPa-ig. Még nagyobb ráta figyelhető meg ennél

nagyobb nyomásokon, ahogy azt a 40. ábra mutatja és a 2. táblázat is felsorolja. T_C növekvő nyomással lineárisan csökken -100 K/GPa rátával (2. táblázat). $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ -re $dT_C/dp = -30$ K/GPa értéket közöltek közvetett, Young-modulusz-mérésekből [115], míg $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ -re

2. táblázat. Curie-hőmérséklet (T_C), telítési mágnesszettség ($M_{5K,5T}$, M_0) és tömbi modulusz (B_0) nyomásfüggése. [Megjegyzés: T_C -t 10 Oe-ben mérjük (ld. szöveg); $M_{5K,5T}$, M_0 telítési mágnesszettség: előbbi 5 K-en és 50 kOe-ban mérjük, utóbbit nulla térre történő extrapolációval határozzuk meg (ld. szöveg); κ kompresszibilitás; B_0 tömbi modulusz nulla nyomáson; $\Gamma = d \ln M_{5K,5T} / d \ln V = -(1/\kappa) d \ln M_{5K,5T} / dp$ Grüneisen-paraméter és a_2 a Bridgman-féle állapotegyenlet négyzetes tagjának együtthatója (ld. szöveg).]

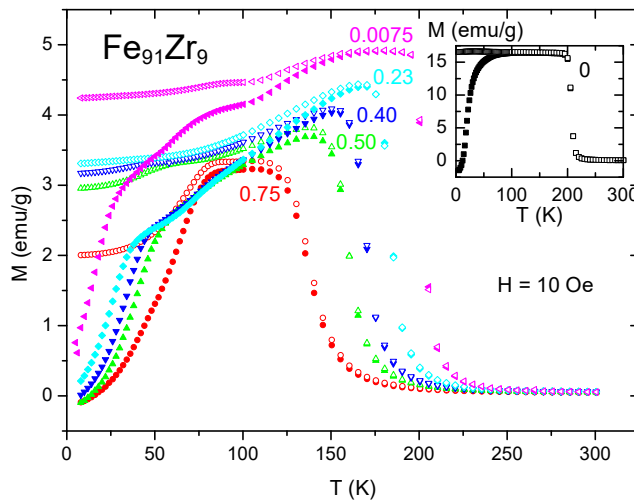
	$\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$	$\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$	$\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$	$\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$
T_C (K)	—	205 ± 3^a	261 ± 3^a	1200^b
dT_C/dp (K GPa $^{-1}$)	—	-100 ± 5	-58.7 ± 3.1	n.a. ^c
$d \ln T_C/dp$ (GPa $^{-1}$)	—	-0.60 ± 0.05	-0.26 ± 0.02	n.a. ^c
T_g, T_f (K)	110 ± 3^a	16 ± 1^a	—	—
$dT_{g,f}/dp$ (K GPa $^{-1}$)	-75.3 ± 4.0	45.5 ± 0.4	—	—
$d \ln T_{g,f}/dp$ (GPa $^{-1}$)	-0.769 ± 0.015	1.85 ± 0.06	—	—
$M_{5K,5T}$ (emu g $^{-1}$)	125.5 ± 1^a	138.3 ± 1^a	136.5 ± 1^a	125.6 ± 1^a
$M_{5K,5T}$ (μ_B/Fe)	1.41^a	1.61^a	1.67^a	1.53^a
M_0 (emu g $^{-1}$)	103.4 ± 1^a	127.9 ± 1^a	132.9 ± 1^a	125.6 ± 1^a
$d \ln M_{5T,5K}/dp$ (GPa $^{-1}$)	-0.49 ± 0.03	-0.34 ± 0.01	-0.23 ± 0.01	-0.0078 ± 0.0007
κ (10^{-3} GPa $^{-1}$)	n.a. ^c	6.64 ± 0.12	n.a. ^c	6.57 ± 0.08
B_0 (GPa)	n.a. ^c	151 ± 2.6	n.a. ^c	152 ± 2
Γ	74^d	51.1	34^d	1.18
a_2 (10^{-5} GPa $^{-2}$)	n.a. ^c	-6.26 ± 0.46	n.a. ^c	-8.72 ± 0.3

^a $p = 1$ bar

^b $M(T)$ -görbéről extrapolálva, mivel a kristályosodás kezdőhőmérséklete $T_x = 800$ K (Ref. [116]); irodalmi adat $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ -re: $T_C = 998$ K (Ref. [117]), 1615 K (Ref. [100]) és 1400 K (Ref. [120]).

^cn.a. = nincs adat

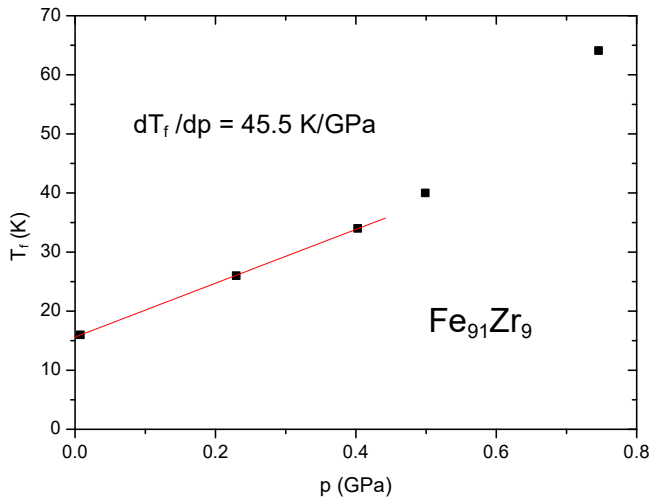
^d $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ -re mért κ -értékkel számolva (Ref. [T9]): $\kappa = 6,64 \times 10^{-3}$ GPa $^{-1}$



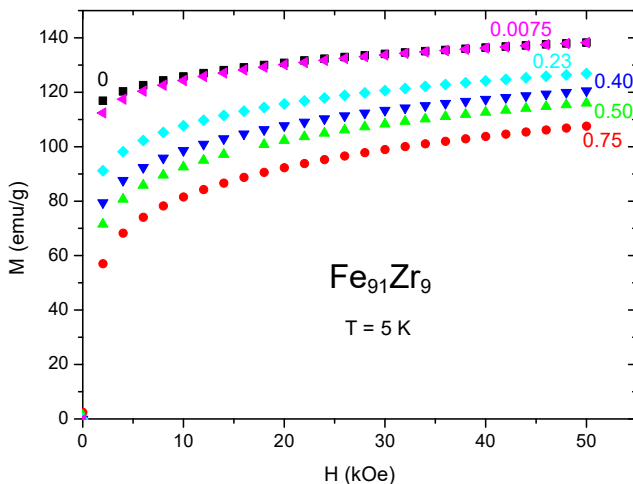
39. ábra. Mágnesszettség a hőmérséklet függvényében $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fémüvegre $H = 10$ Oe-ben mérve nulla térben való (ZFC, telt szimbólumok) és 10 Oe-es térben való (FC, üres szimbólumok) hűtés után különböző nyomásokon. A nyomásértékeket GPa-ban felirattal jelöljük (0 légköri nyomást jelent = 0,0001 GPa).

$dT_C/dp = -38$ [118], [119], [120], -60 [69] és -64 [121] K/GPa értékeket származtattak le T_C megfigyelt nyomásfüggéséből. $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ -re $d \ln T_C/dp = -0,15$ GPa $^{-1}$ értéket határoztak meg közvetett úton kényszerített térfogati (forced-volume) magnetostrikiós mérésekből [122]. T_f növekedése és T_C csökkenése növekvő nyomással a $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fémüveg termomágneses görbéjének alakját a $\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8$ összetétel irányába tolja el, azaz mintha a Zr-tartalom csökkenne. A kisterű mágnesszettség csökken növekvő nyomással. T_f növekedésének és T_C

csökkenésének hasonló trendje figyelhető meg növekvő nyomással amorf Fe-La [83] és Fe-Ce [84] ötvözetekre. A mágnesezettség 5 K-en mért térfüggése a 41. ábrán látható különböző nyomásokon. A mágnesezettség növekvő nyomással jelentős mértékben (bár a $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegénél kisebb rátával) csökken bármely mágneses térnél. Mind $M_{5\text{K},5\text{T}}$, mind $\ln M_{5\text{K},5\text{T}}$ lineárisan csökken növekvő nyomással, utóbbi rátáját a 2. táblázat tartalmazza.



40. ábra. Spinbefagyási hőmérséklet (T_f) a nyomás függvényében $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fémüvegre. T_f kis nyomásoknál 45,5 K/GPa rátával növekszik a nyomás növekedésével.

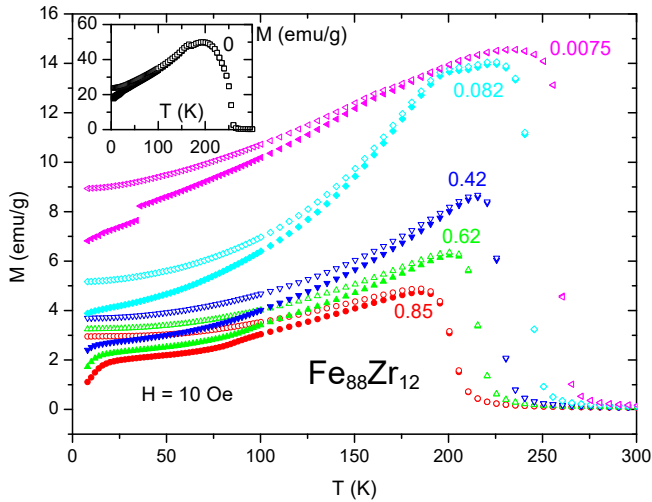


41. ábra. Mágnesezettség a mágneses tér függvényében $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fémüvegre $T = 5$ K-en mérve különböző, felirattal GPa-ban megadott nyomásokon. (0 légtörési nyomást jelent = 0,0001 GPa).

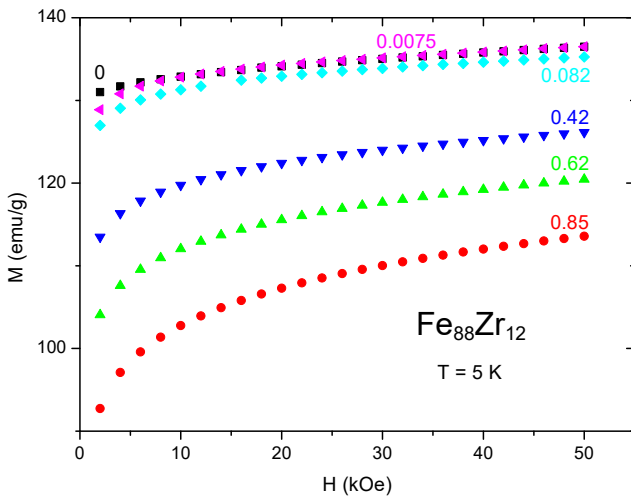
A mágneses tulajdonságoknak az atomi vastávolságok változásának hatására bekövetkező megváltozását hidrogén-adagolással már korábban tanulmányoztuk ugyanezen a $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ amorf szalagon [78]. Azt találtuk, hogy a hidrogénezés mind T_C -t, mind T_f -et olyan irányban változtatta meg, mint a Zr-koncentráció növekedése, azaz T_C növekszik, míg T_f csökken növekvő hidrogéntartalommal. Ez ugyanaz az effektus, melyet a hidrosztatikai nyomás alkalmazásakor megfigyeltünk (39. ábra). A hidrogénatomok megnövelik a Fe atomi térfogatát, azaz negatív nyomásként hatnak.

A $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$ fémüveg ferromágnesként viselkedik, melynek csak egy mágneses átalakulási hőmérséklete van, a T_C Curie-hőmérséklet, ahogy azt a 42. ábrán látható, nyomásfüggő, ZFC- és FC-módban mért termomágneses görbék mutatják. Növekvő nyomással nagyon

gyenge spinbefagyás nyomai jelennek meg alacsony hőmérsékleteken, de ennek kvantitatív kiértékelése nem lehetséges. T_C lineárisan csökken növekvő nyomással $-58,7$ K/GPa rátával



42. ábra. Mágneszettség a hőmérséklet függvényében $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$ fémüvegre $H = 10$ Oe-ben mérve nulla térben való (ZFC, telt szimbólumok) és 10 Oe-es térben való (FC, üres szimbólumok) hűtés után különböző nyomásokon. A nyomásértékeket GPa-ban felirattal jelöljük (0 légköri nyomást jelent = 0,0001 GPa).



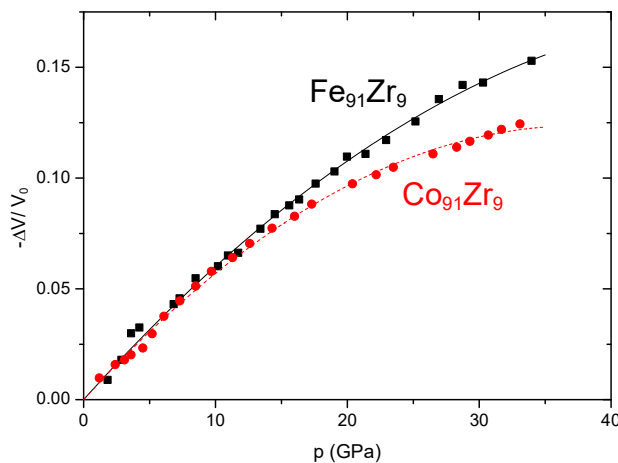
43. ábra. Mágneszettség a mágneses tér függvényében $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$ fémüvegre $T = 5$ K-en mérve különböző, felirattal megadott nyomásokon. (0 légköri nyomást jelent = 0,0001 GPa).

(2. táblázat). A kisterű mágneszettség csökken növekvő nyomással. A 43. ábra a mágneszettség 5 K-en mért térfüggését mutatja különböző, felirattal megjelölt nyomásokon. A mágneszettség növekvő nyomással csökken (de a $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ fémüvegénél még kisebb rátával) bármely mágneses térnél. Mind $M_{5K,5T}$, mind $\ln M_{5K,5T}$ lineárisan csökken növekvő nyomással, utóbbi rátáját a 2. táblázat tartalmazza.

Végül megmértük a $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ fémüveg telítési mágneszettségének nyomásfüggését (ábrát nem mutatunk). Ennek az ötvözetnek nagyon magas a Curie-hőmérséklete, messze szobahőmérséklet fölött (ld. a 2. táblázatot); ami alatt nem mutat mágneses átmenetet. Ideális ferromágnesként viselkedik, melynél a mágneszettség viszonylag kis terekben (kb. 2 kOe-ben) telítődik. Bár $M_{5K,5T}$ és $\ln M_{5K,5T}$ lineárisan csökken növekvő nyomással, a ráták csaknem két nagyságrenddel kisebbek, mint $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re ($\ln M_{5K,5T}$ rátáját $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ -re a 2. táblázat tartalmazza). Bár T_C változását nyomás hatására közvetlenül nem lehet megmérni (a kristályosodás kezdő hőmérséklete alacsonyabb, mint T_C ; ld. a 2. táblázatot), egy közvetett

mérés azt mutatta, hogy $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ amorf ötvözetekben a nyomás hatása T_C -re csaknem a nullához közelít [123].

A relatív térfogatváltozás, dV/V_0 , nyomásfüggését a Bridgman-féle állapotegyenlethez illesztettük. Bridgman [124] az összenyomott szilárdtestek állapotegyenletét a következőképpen adta meg: $-\Delta V/V_0 = a_1 p + a_2 p^2 + \dots$, ahol $a_1 (> 0)$ and $a_2 (< 0)$ állandók. A tömbi modulusz nulla nyomáson a $B_0 = -V_0(dp/dV)_{p=0}$ kifejezésből számolhatóan $B_0 = 1/a_1$, ahol $a_1 = \kappa$ a kompresszibilitás. $-\Delta V/V_0$ a nyomás függvényében a 44. ábrán látható $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ -re, ill. $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ -re, melyek tömbi moduluszaira az illesztésből rendre $B_0 = 151$, ill. 152 GPa adódik (ld. 2. táblázatot). Az illesztésből származó κ és a_2 értékeit is feltüntettük a 2. táblázatban. B_0 , κ és a_2 értékei nagyon közel vannak azokhoz, amelyeket a Fe-Mn-B fémüvegekben találtunk [125].



44. ábra. A relatív térfogatváltozás, $\Delta V/V_0$, nyomásfüggése $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ és $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ fémüvegekre szobahőmérsékleten. A vonalak a Bridgman-egyenlethez való illesztések (ld. szöveg).

4.4.2.1 Nem kölcsönható klaszter-FM-mátrix

A Fe-ban dús amorf Fe-Zr ötvözetek klaszterüveg-modelljében [T6], [T8] a mágneses klaszterek egy végtelen FM-mátrixba vannak beágyazva, és a klaszterek gyengén csatolódnak a mátrixhoz. A 4.4.1 fejezetben ezt a modellt ismertettük, de ott a klaszter-FM-mátrix csatolást elhanyagolva a klaszterek közötti kölcsönhatást tárgyaltuk (ennek leírására vezettük be a molekuláris tér állandóját, λ -t). A kritikus Zr-koncentrációnál ($\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$) a csatolás amúgy is megszűnik a végtelen FM-mátrix hiányában. A $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüveg e modelljében a T_g SG-hőmérsékletet teljes egészében a klaszterek T_B blokkolási hőmérséklete határozza meg (T_B -nek valójában eloszlása van, de az egyszerűség kedvéért most egyetlen klasztert vagy egy monodiszperz rendszert vizsgálunk). A klaszterek közötti kölcsönhatást valójában nem lehet elhanyagolni $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -ben sem, ahogyan azt T_g frekvenciafüggése mutatja, melyet jól le lehet írni egy $T_0 = 100$ K kölcsönhatási paraméterű, fenomenologikus-jellegű Vogel-Fulcher-féle

összefüggéssel [126]. Az egyszerűség kedvéért mégis elhanyagoljuk ezt, mert most az FM-mátrixnak a spinbefagyási tulajdonságokra gyakorolt hatását akarjuk modellezni. Ezt a hatást átlagtér-elmélettel vesszük figyelembe és részletesen a 4.4.2.2 fejezetben tárgyaljuk. Bár egy ilyen modell nem alkalmas a klaszterek közötti kölcsönhatások leírására, azt feltételezzük, hogy a kétfajta kölcsönhatás külön kezelendő és kezelhető. A tankönyvekben megtalálható szokásos tárgyalás szerint [127], T_B az a hőmérséklet, amelynél a termikus energia ($k_B T_B$) meghaladja a klaszter anizotrópiája által meghatározott energiagátat (KV). Az anizotrópia eredete kristály-, alak- vagy feszültséganizotrópia lehet. Azonban esetünkben nehéz értelmezni az anizotrópia mibenlétét. Érdemes megemlíteni, hogy az előbb körvonalazott blokkolás szokásos értelmezése homogén forgást tételez fel a mágneses klaszterek mágnesezettségének átmágnesezési módjára. A vasdús Fe-Zr fémüvegeken végzett mágnesesviszkózitás-mérések [T8] azonban a mágnesezettség curling-típusú átmágnesezési módjára utaltak, mellyel meg lehetett magyarázni a koercitív erő hőmérséklet- és összetétel-függését (részletesen ld. a 4.3 fejezetben). Az a feladat tehát, hogy kifejezést találjunk a curling-mód energiagátjára, mely a homogén forgásra érvényes KV formulát helyettesítheti.

Curling-módban a spinek a kicserélődési energia kárára fordulnak meg és nem az anizotrópia-energia ellenében, azaz a szomszédos spinek egymással szöget fognak bezárni az átfordulás során [128]. Az ideális eset egy henger (az orsószferooid speciális esete), amelyben az átfordulás során minden spin érintőlegesen a henger oldalfelületére, lenullázva ezáltal a szórt tér energiáját. Ebben az esetben az átfordulás folyamatát a kicserélődési energia és a külső térrel való kölcsönhatási energia (térenergia) egyensúlya szabja meg. Ezen egyensúly alapján a curling-módot jellemző koercitív erőt már régebben kiszámolták [129], [130] orsószferoidra és azt kapták, hogy az fordítva arányos a mérete négyzetével (a méretet a forgástengelyre merőleges sugárral vagy átmérővel meghatározva). A koercitív erő markáns méretfüggése curling-mód esetében teljes egészében eltér a homogén forgásra jellemző függéstől, utóbbinál a koercitív erő méretfüggetlen.

A curling energiagátjának részletes számolása a Függelék I-ben található. Először megkaptuk a koercitív erő méretfüggését:

$$H_c = \frac{2A}{R^2 M_s} = \frac{2M_s}{(R/R_0)^2} \quad , \quad (8)$$

ahol A a kicserélődési állandó, R a részecske (henger vagy gömb) sugara és a második kifejezésben bevezettük az $R_0 = A^{1/2}/M_s$ jelölést. Ez ugyanaz a formula a koercitív erő curling-módbeli méretfüggésére, mint amelyet korábban orsószferoidra számoltak [129], [130].

Másodszor, meghatároztuk egy R sugarú részecske energiagátját (ΔE) curling-módban és azt találtuk, hogy az arányos az $\Delta E \propto AR$ mennyiséggel, mely összefüggés a homogén forgásra érvényes $\Delta E = KV$ kifejezés helyére lép.

4.4.2.2. Klaszter–FM-mátrix kölcsönhatása

A klaszterek és a végtelen (FM-)mátrix csatolását átlagtér-modell keretében tárgyaljuk. E modell mögött az a fizikai kép van, hogy az FM-mátrix átlagtere (mely annak szórt terét képviseli) segít a termikus energiának ($k_B T$) a klaszterek mágnesezettségének megfordításában. A számolások részleteit a Függelék I-ben mutatjuk be. Curling-módban egy R sugarú részecske energiagátjára tér nélkül az alábbi kifejezést kapjuk:

$$\Delta E = AR \left(1 - \frac{R^2 \lambda' M_s^2}{2A} \right)^2, \quad (9)$$

ahol λ' a csatolási állandó. λ' a klaszterek és az FM-mátrix kölcsönhatását veszi figyelembe; azért jelöljük vesszővel, hogy megkülönböztessük a 4.4.1.2 fejezetben bevezetett λ molekuláristér-állandótól, mely a klaszterek közötti kölcsönhatást írja le. A T_B blokkolási hőmérsékletet a $\Delta E = 25k_B T$ feltétel határozza meg:

$$T_B = \frac{AR}{25k_B} \left(1 - \frac{R^2 \lambda' M_s^2}{2A} \right)^2 = \frac{AR}{25k_B} \left(1 - \frac{m_s \lambda' M_s}{2AR} \right)^2 = \frac{\Delta E^0}{25k_B} \left(1 - \frac{E_c}{2\Delta E^0} \right)^2, \quad (10)$$

ahol a második kifejezésben bevezettük a klasztermomentumot, $m_s = R^3 M_s$, és a harmadik kifejezésben a $\Delta E^0 = AR$ és $E_c = m_s \lambda' M_s$ jelöléseket alkalmaztuk. Itt ΔE^0 a csatolás nélküli curling-mód energiagátja, és E_c a csatolási energia.

4.4.2.3 Az eredmények diszkussziója

A fent körvonalazott egyszerű modell azonnal megmagyarázza a T_g SG-hőmérséklet csökkenő trendjét növekvő nyomással $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re (35. és 36. ábra). A nyomáscellában alkalmazott hidrosztatikai nyomás lerövidíti a Fe-atomok közötti távolságot, ezáltal növelve a kis momentumot hordozó Fe-atomok számát. Ez egyrészt a klaszterméret, R , csökkenéséhez vezet (mivel még több klaszter különül el az alacsony momentumú Fe-atomok által újonnan kialakított határfelületek mentén), másrészt A is kisebb lesz (mivel J csökken a Bethe-Slater görbén). Feltételezésünk szerint a $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüveg csak klaszterekből áll FM-mátrix nélkül (a klaszterek közötti kölcsönhatást is elhanyagolva); ezért a 4.4.2.1 fejezetben tárgyalt

csatolásmentes modell vonatkozik rá. Így az energiagát (és ezáltal T_B), mely AR -rel arányos, csökkenni fog növekvő nyomással, csökkentve T_g -t.

$Fe_{91}Zr_9$ -re a T_f spinbefagyási hőmérséklet az ellenkező irányban változik a nyomással, mint $Fe_{93}Zr_7$ -ben, azaz T_f növekszik növekvő nyomással. Modellünk szerint a kritikus Zr-koncentráció ($x_c = 7$) felett a klaszterek egyre inkább hozzacsatolódnak az FM-mátrixhoz; ezért a $Fe_{91}Zr_9$ fémüvegre a 4.4.2.2. fejezetben tárgyalt csatolásos modell vonatkozik. Természetesen a nyomás hatása ugyanaz $Fe_{91}Zr_9$ -re, mint $Fe_{93}Zr_7$ -re: R és A csökken növekvő nyomással. Ez csökkenti T_f -et, ha nem volna kölcsönhatás a klaszterek és a mátrix között. Azonban a λ' -vel jellemzett csatolás szintén csökken növekvő nyomással, amely a (10)-es egyenlet szerint T_f növekedéséhez vezet. E két ellentétes hatás egyenlege a spinbefagyási hőmérséklet eredő növekedése.

A klaszterek és a mátrix közötti csatolás hiánya a $Fe_{93}Zr_7$ fémüvegben lehetővé teszi az A kicserélődési állandó durva megbecslését. A mágneses viszkozitás mérésekor [T8] a mágnesezettség változását az idő függvényében vettük fel egy adott hőmérsékleten. Ebben az esetben csak a mérési hőmérséklettel megegyező T_B -jű klaszterek járulnak hozzá a mágnesezettség megváltozásához, mivel a kisebb klaszterek momentumai még a mérés megkezdése előtt átfordulnak, a nagyobb klaszterekéi pedig blokkolva maradnak a mérés időskáláján belül. Ezért ezekből a mérésekből meg lehet kapni a blokkolási hőmérséklet méretfüggését. Az eredmény az volt (ld. a 27. ábra betétábráját), hogy a klaszterméret lineárisan változik T_B -vel az amorf $Fe_{100-x}Zr_x$ ($7 \leq x \leq 9$) rendszerben [T8]. Mostani modellünk éppen ugyanezt a függést jósolja, tehát a mágnesesviszkozitás-mérések kísérletileg támogatják a modell érvényességét. E mérések szerint $Fe_{93}Zr_7$ -re egy $R = 3,5$ nm sugarú klaszter blokkolási hőmérséklete $T_B = 24$ K. A $Fe_{93}Zr_7$ fémüvegre becsülhető kicserélődési állandó $A = 25k_B T_B / R = 2,3 \times 10^{-7}$ erg/cm. Ez a módszer nem alkalmazható A megbecslésére $Fe_{92}Zr_8$, $Fe_{91}Zr_9$ és $Fe_{88}Zr_{12}$ esetében, mivel a csatolási állandó, λ' , nem ismert. Azonban azt tudjuk, hogy A arányos a kicserélődési integrállal, J , és ezáltal a Curie-hőmérséklettel, T_C [131], ami skálázással lehetővé teszi A megbecslését a $Fe_{92}Zr_8$, $Fe_{91}Zr_9$ és $Fe_{88}Zr_{12}$ fémüvegekre (ld. 3. táblázat). Amennyiben A ismert, az energiagát $\Delta E^0 = AR$ kiszámolható, az E_c csatolási energia pedig a következő kifejezéssel becsülhető meg az amorf $Fe_{92}Zr_8$, $Fe_{91}Zr_9$ és $Fe_{88}Zr_{12}$ ötvözetekre:

$$E_c = 2\Delta E^0 \left(1 - \sqrt{\frac{25k_B T_B}{\Delta E^0}} \right),$$

melyet a (10)-es egyenlet átrendezésével kaptunk. Az ötvözetekre vonatkozó adatokat (R , T_B) a viszkozitás-mérésekből vesszük [27. ábra, T8], és E_c értékei a 3. táblázatban találhatóak. A csatolási energia, E_c , a következőképpen is felírható: $E_c = m_s \lambda' M_s = m_s H_m$, ahol $H_m = \lambda' M_s$ az effektív csatolási tér. A klasztermomentumot és a telítési mágnesezettséget a mágnesezettség-mérésekből [T6, 4.4.1 fejezet] megbecsülve, az effektív csatolási térre néhány száz Oe nagyságrendű érték számolható (ld. 3. táblázat).

	Fe ₉₃ Zr ₇	Fe ₉₂ Zr ₈	Fe ₉₂ Zr ₉
T_g, T_C (K)	110	174 [T6]	205
$A(10^{-7} \text{ erg cm}^{-1})$	2.3	3.6	4.3
$\Delta E^0(10^{-13} \text{ erg})$	0.81	1.62	4.3
$E_c(10^{-13} \text{ erg})$	0	0.94	2.57
N_{cl} [T6]	20000	30000	70000
$\mu(\mu_B/\text{Fe})$	1.4	1.5	1.6
$H_m(\text{Oe})$	0	225	247

3. táblázat. A klaszterüveg-modell paraméterei a Fe_{100-x}Zr_x ($x = 7, 8, 9$) fémüvegekre. T_g a spin-üveg-átalakulási hőmérséklet, T_C a Curie-hőmérséklet, A a kicserélődési állandó, ΔE^0 a termikus blokkolás energiagátja, E_c a klaszterek és az FM-mátrix közötti csatolási energia, N_{cl} az egy klaszterben levő atomok száma, μ az egy Fe-atomra jutó mágneses momentum és H_m az effektív csatolási tér (magyarázattért ld. szöveg).

Az általunk tanulmányozott ötvözetek kicserélődési állandójára valószínű értékeket kaptunk: $A \approx 2-4 \times 10^{-7}$ erg/cm. Kristályos α -Fe-ra A értéke 10^{-6} erg/cm nagyságrendűnek becsülhető [132]; ezért a mi ötvözeinknek, melyek Curie-pontjai az α -Fe-énak kb. a tizedét teszik ki, várhatóan egy nagyságrenddel kisebb A értékei lesznek. Csak kevés adat van az irodalomban a Fe-Zr fémüvegek spinhullám-feszességi (spin-wave stiffness) állandójára, D_{sc} (A -t rendszerint D_{sc} -ből számolják). Fe₉₁Zr₉ [133], ill. Fe₉₀Zr₁₀-re [133], [134] a spinhullám-feszességi állandó rendre a $D_{sc} = 29$, ill. $31 \text{ meV}\text{\AA}^2$ értékeket veszi fel. Máshol $D_{sc} = 37 \text{ meV}\text{\AA}^2$ értéket adnak meg Fe₉₀Zr₁₀-re [135]. Az α -Fe D_{sc} -értékei 280 és 311 $\text{meV}\text{\AA}^2$ körül szórnak [136], tükrözve a Curie-pontokban megfigyelhető tízszeres különbséget.

Ahhoz, hogy a vasban dús amorf Fe-Zr ötvözetekben alacsony hőmérsékleten megfigyelt, komplex mágneses viselkedését megértsük, ugyanazon modell keretében kell megmagyaráznunk a szuszceptibilitás (állandó térben mért mágnesezettség) és a koercitív erő hőmérséklet- és koncentrációfüggését. A ZFC- és FC-mágnesezettség spinbefagyásnak tulajdonítható szétválása (bifurkáció) csökkenő hőmérséklettel (ld. 35., 39. és 42. ábrák) könnyen értelmezhető pusztán a blokkolási hőmérséklet eloszlásának, $f(T_B)$, feltételezésével [T6]. Az átmágnesezés típusa ebben az esetben közömbös: a klaszterek térfogateloszlására tett valószínű feltevés megfelel $f(T_B)$ jelenlétének. Az egyetlen különbség az, hogy curling-módban T_B a klaszterek sugarával (átmérőjével) arányos, $T_B \propto AR$ (ahogy azt a 4.4.2.1 és 4.4.2.2 fejezetekben megmutattuk), míg homogén forgás esetén a blokkolási hőmérséklet a klasztertérfogattal arányos, $T_B \propto KV$.

A második megmagyarázandó pont a T_f spinbefagyási hőmérséklet összetétel-függése, azaz miért csökken T_f növekvő Zr-tartalommal (x). Itt a meghatározó tényező a klaszterek és

az FM-mátrix közötti csatolás: az FM-viselkedés irányába haladva λ' növekszik x -szel, és a (10)-es egyenlet szerint ez T_B csökkenéséhez vezet. Curling-módban e csökkenésnek kompenzálnia kell T_B -nek az R klaszterméret x -szel való növekedéséből származó növekedését; utóbbit a mágnesesviszkozitás-mérésekből vezettük le [T8]. Ugyanezen magyarázat igaz a homogén forgásra azzal a kivétellel, hogy itt T_B a V klasztertérfigattal növekszik növekvő x -szel. Következésképpen az átmágnesezés típusát nem lehet eldönteni T_f összetétel-függéséből.

A harmadik értelmezendő pont a koercitív erő összetétel-függése, azaz a növekvő mágneses keménység csökkenő Zr-tartalommal. Modellünk egyszerű magyarázatot kínál erre a függésre: ahogy a mágnesesviszkozitás-mérésekből levezettük [T8], a klaszterméret, R , csökken csökkenő x -szel, ami a (8)-as egyenlet szerint H_c növekedéséhez vezet. Mivel a (8)-as egyenletben mind A , mind M_s csökken csökkenő x -szel, arányuk összetétel-függetlennek tekinthető. Ezzel szemben homogén forgás esetén H_c független a klasztermérettől és csak azok anizotrópia-állandójától (K) és telítési mágnesezettségétől (M_s) függ ($H_c = 2K/M_s$). Ezt az átmágnesezési módot feltételezve, a csökkenő x -szel növekvő mágneses keménység K csökkenő x -szel való növekedésével és/vagy M_s csökkenő x hatására bekövetkező csökkenésével magyarázható. Az utóbbi kísérleti tény; ez a függés azonban nem olyan erős, hogy H_c csökkenő x -re megfigyelt csaknem exponenciális növekedéséről számot adjon. A K mennyiség x -től való függése nem ismert; amorf rendszerekben még egy klaszter anizotrópiájának az eredete is megkérdőjelezhető (legfeljebb alakanizotrópia képzelhető el, de ebben az esetben nehéz értelmezni az összetétel-függését). Ez az érv inkább a curling-módot támogatja, de nem döntő.

A negyedik pont a koercitív erő hőmérsékletfüggésének a magyarázata. Kiindulópontként vizsgáljuk először a monodiszperz modellrendszert, amelyben csak egy blokkolási hőmérséklet van. H_c hőmérsékletfüggését a curling-módra vonatkozó, térfüggő energiagát [levezetését ld. Függelék I, (F3)-as egyenlet] és a termikus energia egyensúlya határozza meg:

$$AR \left(1 - \frac{R^2 H_c M_s}{2A} \right)^2 = 25k_B T \quad .$$

Ebből H_c -t kifejezve, a következő összefüggéshez jutunk curling-mód esetén:

$$H_c = \frac{2A}{R^2 M_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{AR} \right)^{1/2} \right] \quad , \quad (11)$$

ahol a $H_c^0 = 2A/(R^2M_s)$ előfaktor a koercitív erőt adja meg $T \ll T_B$ hőmérsékleteken, melyet a (8)-as egyenletben már megkaptunk. A homogén forgásra vonatkozó analóg kifejezés [137]:

$$H_c = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{KV} \right)^{1/2} \right] . \quad (12)$$

Bár H_c fenti hőmérsékletfüggése látszólag hasonló a kísérletileg megfigyelthez, ennek valóság tartalma megkérdőjelezhető, mivel a rendszer nem monodiszperz, azaz T_B -nek eloszlása van, és ez jelentősen módosítja a függést. Egy adott T hőmérsékleten csak a $T_B > T$ feltételt teljesítő klaszterek járulnak hozzá a koercitív erőhöz, mivel ezek vannak blokkolva (befagyva). Ezek a klaszterek nagyon durván egy átlagos blokkolási hőmérséklettel jellemezhetők, $\overline{T_B} = A\overline{R}$ ($> T$) curling-módra vagy $\overline{T_B} = K\overline{V}$ homogén forgásra, ily módon meghatározva H_c -t. Csökkenő hőmérséklettel egyre kisebb klaszterek egyre kisebb T_B -vel járulnak hozzá H_c -hez, ami azt eredményezi, hogy $T \propto \overline{T_B}$. Ezért H_c explicit hőmérsékletfüggése, melyet a (11)-es és a (12)-es egyenlet (szögletes) zárójelen belüli része mutat, csaknem kiküszöbölődik, és H_c -t dominánsan az előfaktorok fogják meghatározni. A csökkenő hőmérséklettel csökkenő \overline{R} a koercitív erő meredek emelkedését okozza, mivel curling-módban H_c fordított négyzetes arányban függ R -től [ld. H_c^0 a (11)-es egyenletben]. M_s kicsit növekszik csökkenő hőmérséklettel a szóban forgó keskeny hőmérséklet-tartományban (5-60 K), valószínűleg A -val együtt, ezáltal arányuk hőmérséklet-függetlennek tekinthető. Homogén forgás esetén az egyetlen magyarázat H_c csökkenő hőmérséklettel való meredek emelkedésére az a feltételezés lenne, hogy a klaszteranizotropia, K , hirtelen növekedni kezd csökkenő hőmérséklettel [ld. (12)-es egyenlet]; azonban egy ilyen feltételezést nehéz megindokolni. Ezért H_c függése T -től döntően a curling-féle átmágnesezési módot támogatja.

Figyelemre méltó, hogy a $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ fémüvegben a koercitív erő csak gyengén függ az alkalmazott nyomástól, bár H_c ugyanolyan hirtelen növekedést mutat csökkenő hőmérséklettel különböző állandó nyomásokon, mint ahogyan légköri nyomás (1 bar) mellett viselkedik (38. ábra). 0-1 GPa tartományban nyomást alkalmazva, a klaszterméretnek, R , csökkennie kell, de ennek a hatásnak sokkal kisebbnek kell lennie, mint az az effektus, amit a Zr-tartalom csökkenése okoz. A (8)-as egyenlet szerint H_c -nek mérsékelten növekednie kellene a nyomással, ahogyan ez meg is figyelhető $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$ -re $T = 10$ K-en (38. ábra főábrája). Mivel várhatóan a (8)-as egyenletben mind A , mind M_s csökken a nyomással, arányuk csak gyengén marad hőmérsékletfüggő, ami megjósolhatatlanná teszi H_c pontos nyomásfüggését. Valóban, ahogy a 38. ábra betétábráján látható, H_c csökkenhet is a nyomással magasabb hőmérsékleteken, de nyomásfüggése minden esetben gyenge marad.

Végül azt tárgyaljuk, hogy a Fe-ban dús Fe-TM fémüvegeken, légköri nyomáson végzett sűrűségmérések alapján posztulált [63], [64] kritikus atomi vastérfogat hogyan tükröződik az amorf $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 7, 9, 12$) ötvözeteken végzett nyomásfüggő mágneses méréseinkben. Összehasonlításként a telítési mágnesezettség nyomásfüggését a $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ fémüvegben is megmértük, mivel ebben az esetben nem várható drasztikus változás a kicserélődési integrálban, J , ha az atomok közötti távolságot nyomás alkalmazásával csökkentjük. Valóban, M_s logaritmikus csökkenése a nyomással kb. 50-szer kisebb $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ -re, mint a Fe-Zr fémüvegekre (2. táblázat). M_s nyomástényezője a Fe-Zr fémüvegekre néhány-szor nagyobb még a $\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{20}\text{B}_{20}$ és $\text{Fe}_{56}\text{Mn}_{24}\text{B}_{20}$ fémüvegekénél is ($\text{dln } M_{5K, 5T}/dp = -0,15$, ill. $-0,13 \text{ GPa}^{-1}$) [125]. Ugyanez igaz (2. táblázat) a T_C Curie-hőmérséklet nyomástényezőjére is, amely $dT_C/dp = -31$, ill. -32 K/GPa rendre a $\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{20}\text{B}_{20}$, ill. $\text{Fe}_{56}\text{Mn}_{24}\text{B}_{20}$ amorf ötvözetekre. A mágnesezettség (mágneses momentum) térfogatváltozásra való érzékenységének legjobb mértéke a Grüneisen-paraméter ($\Gamma = \text{dln } M_s/\text{dln } V$). Γ a Fe-ban dús amorf Fe-Zr ötvözetekre nagyságrendekkel nagyobb, mint $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ -re ($\Gamma = 74, 51$ és 34 rendre $\text{Fe}_{93}\text{Zr}_7$, $\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$ és $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_{12}$ -re, míg $\text{Co}_{91}\text{Zr}_9$ -re $\Gamma = 1,18$; ld. 2. táblázat). Ezek a Fe-Zr fémüvegekre kapott Γ -értékek még a Fe-Mn-B fémüvegekben találtaknál is sokkal nagyobbak ($\Gamma \approx 20$). A vasdús Fe-Zr fémüvegek mágneses tulajdonságainak extrém nyomásérzékenysége kísérletileg támasztja alá azt a széles körben elfogadott elképzelést (ld. 4.1 fejezet hivatkozásai), mely szerint ezekben az amorf ötvözetekben az átlagos atomi vastérfogat meglehetősen közel van a kritikus térfogathoz, $V_{\text{fcc}^*} \approx 11,7 \text{ \AA}^3$, ami az fcc-Fe ún. LS- és HS-állapotát választja el egymástól [44], [63].

5. Fe-Cr alapú Finemet-típusú amorfnanokristályos kompozitok mágneses tulajdonságai

5.1 Finemet-típusú kompozitok

Mikroszerkezetüket tekintve ezek az anyagok a nanométer tartományába eső ferromágneses kristályos részecskékből állnak, melyek ferromágneses amorfn mátrixba vannak beágyazva. Olvadékból történő gyors hűtéssel készített amorfn előötvözet részleges kristályosításával keletkeznek. Összetételük szerint három csoportba sorolhatók: (1) Finemet-típusú (FeSiBNbCu) [138], (2) Nanoperm-típusú (FeMB és FeMBCu, ahol M = Nb, Zr, Hf, stb.) [139], [140] és Hitperm-típusú (FeCoMBCu) [141] kompozitok. Ez a csoportosítás elsősorban gyakorlati, alkalmazási szempontokat tükröz, de egyben mikroszerkezeti különbségeket is jelez, melyek különböző mágneses tulajdonságokban nyilvánulnak meg. A Finemet-típusú ötvözeteket nagy permeabilitást, a Nanoperm-típusúakat nagy telítési mágnesezettséget igénylő alkalmazásokra fejlesztették ki, míg a Hitperm-típusúak magas hőmérsékleteken is számottevő permeabilitásuk miatt lehetnek érdekesek a felhasználók számára. A Finemet-típusú ötvözetek Si-ot tartalmaznak, ami részleges kristályosítással (Fe,Si) nanokristályok megjelenéséhez vezet, míg a Nanoperm-típusú kompozitokban nincs Fe-ban oldódó elem, így csaknem tiszta bcc-Fe-ből álló nanokristályok keletkeznek. Ez megnöveli a Nanoperm-kompozitok telítési mágnesezettségét a Finemet-ekéhez képest. A Hitperm-típusú ötvözetekben a Fe egy részét Co helyettesíti, ami megemeli a kristályosodás után maradó amorfn mátrix Curie-hőmérsékletét és ezáltal magasabb hőmérsékleteken is jó lágymágneses tulajdonságok érhetők el.

Először részletesen a Finemet-típusú kompozitok mágneses tulajdonságait vizsgálták. (A kompozit szó helyett az irodalomban túlnyomórészt a nanokristályos ötvözet elnevezést használják. Az utóbbi kifejezés nem pontos, mert nanoméretű szemcsékből álló egyfázisú, sőt akár egykomponensű anyagot is jelenthet. Fontos megjegyezni, hogy a mi esetünkben két egymástól térben és összetételben elkülönülő fázisról van szó). A Finemet-típusú kompozitok extrém lágymágneses jellege többfázisú szerkezetükön alapszik, amelyben 10 nm nagyságrendbe eső átlagos szemcseméretű (Fe,Si) nanokristályok vannak beágyazódva a nanokristályosítás után visszamaradó amorfn mátrixba. Optimális kristályostérfogat-hányad esetén a részecskék közötti, a mátrix által közvetített kölcsönhatás megakadályozza, hogy minden egyes egydomén-részecske mágnesezettsége a lokális anizotrópiatengely irányában álljon. Így a magnetokristályos anizotrópia közel nullára átlagolódik ki, ahogy azt a véletlen-

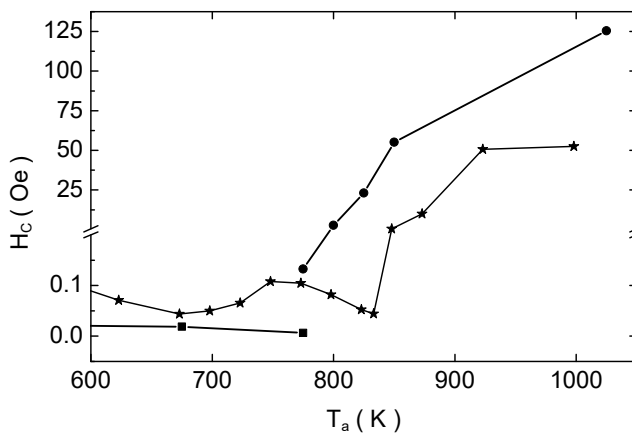
anizotrópia-modell [142] kétfázisú rendszerre kiterjesztett változata [143], [144] jósolja. Ez a mechanizmus minden nanokristályos ötvözet esetén működik, azonban a Finemet-típusúaknál a magnetoelasztikus anizotrópia is kicsi lesz, mivel a két különböző fázis (visszamaradó amorf mátrix és nanokristályok) magnetostrikiós állandója ellenkező előjelű [145]. A magnetokristályos és magnetoelasztikus anizotrópia együttes kiátlagolódása okozza a Finemet-típusú nanokristályos anyagok extrém mágneses lágyságát.

Az a tény, hogy ezek az ötvözetek ferromágneses vagy paramágneses mátrixba ágyazott ferromágneses nanokristályokból állnak, lehetővé teszi a nanorészecskék mátrix által közvetített csatolásának tanulmányozását. Ez a csatolás, mely az anyag mágneses lágyságért felel, különböző módokon szabályozható: egyrészt a nanoszemcsék közötti átlagos távolság megfelelő hőkezelésekkel való változtatásával, másrészt a mátrix Curie-hőmérsékletének azáltal történő módosításával, hogy az előötvözetbe más elemeket (pl. Cr vagy Mo) ötvözzünk [146], [147], [148], [149], [150], [151]. Elég magas hőmérsékleteken – a visszamaradó mátrix FM-PM átmenetéhez közelítve – a koercitív erő növekedni kezd, jelezvén, hogy a mátrix nem képes a részecskék közötti kölcsönhatást közvetíteni [152]. Magasabb hőmérsékleteken a részecskék (mágnesesen) teljesen elszigeteltek és kis méretük miatt szuperparamágneses viselkedést mutatnak [153]. Ennek első kísérleti bizonyítékát egy 8 at.% Cr-tartalmú Finemet-típusú ötvözetben figyelték meg [146]; később más ugyanilyen típusú Cr- és Mo-tartalmú ötvözetekben is hasonló viselkedést tapasztaltak [154].

$\text{Fe}_{63,5}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1$ összetételű Finemet-típusú nanokristályos ötvözetben vizsgáltuk, hogy milyen szerepet játszik a nanokristályos részecskék közötti kölcsönhatás a koercitív erő nanokristályos hányadtól és hőmérséklettől való függésében [T11], [T12], [T13]. Az eredményeket összevetettük egy Cr-ot nem tartalmazó, a szokásos Finemet-összetételhez közeli nanokristályos ötvözet ($\text{Fe}_{76}\text{Nb}_3\text{Si}_{10,5}\text{B}_{9,5}\text{Cu}_1$) viselkedésével [T10]. Az amorf előötvözetek olvadékból való gyorshűtéssel készültek ~10 mm széles és 25 μm vastag szalag formájában. A mintákat halogénlámpás kályhában különböző hőmérsékleteken izokron (1 h) hőkezeléseknek vetettük alá Ar-atmoszférában.

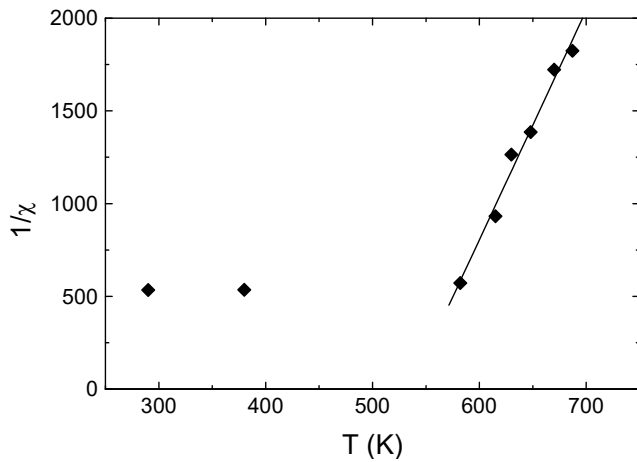
A 45. ábra a két ötvözet koercitív erejének (H_c) hőkezelési hőmérséklettől (T_a) való függését mutatja. T_a természetesen arányos a kristályos térfogat hányadával. A nanokristályosodás kezdetekor a Cr-mentes minta koercitív ereje növekszik a relaxált ($T_a \approx 675$ K) amorf ötvözetnek megfelelő értékhez képest. A koercitív erőnek az anizotrópia kiátlagolódásával kapcsolatos csökkenését csak a kristályosodás nagyobb fokánál ($T_a \approx 825$ K) észleljük. Még magasabb hőkezelési hőmérsékleteknél az amorf mátrix kikristályosodása során keletkező

borid-típusú fázisok hirtelen mágneses keményedést okoznak. A Cr-tartalmú mintánál H_c viselkedése T_a függvényében jelentősen módosul. Megfigyelhető, hogy a szerkezeti relaxáció itt is a koercitív erő csökkenését eredményezi, ahogyan a szokásos Finemet-típusú ötvözetben láttuk. A nanokristályosodás folyamatának legelején a szemcsék közötti tökéletlen csatolásnak köszönhetően a koercitív erő növekszik, de ellentétben a szokásos viselkedéssel, H_c nem csökken a kristályostérfogat-hányad növekedésével. A koercitív erőnek a nanokristályosodás során megfigyelt folyamatos növekedése a Cr-ban feldúsult amorf mátrix Curie-hőmérsékletének lecsökkent értékével magyarázható, mely szobahőmérséklet alatti értékeket is felvehet [148]. Ezért az a tény, hogy a Cr-tartalmú mintában a mátrix (alkalmas kristályostérfogat-hányad esetén) szobahőmérsékleten paramágneses lehet, továbbá a nanokristályosodás kezdeti hőmérséklete is megnövekszik, ideálissá teszi ezt a rendszert a nanokristályok szétcsatolódásának, azaz FM-ből SPM-tartományba való átmenetének vizsgálatára. Ily módon az a hőmérséklet-tartomány, melyben szuperparamágnesség figyelhető meg, Cr hozzáadására szélesedik, lévén az alsó határhőmérséklet a mátrix Curie-hőmérséklete, míg a felső határt az a hőmérséklet szabja meg, amelynél (mikro)szerkezeti átalakulás történik.

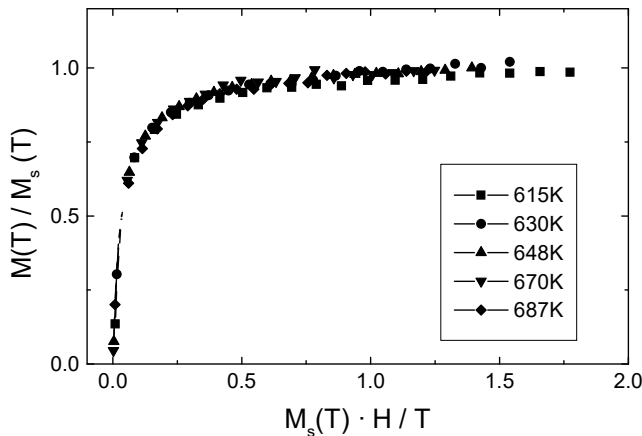


45. ábra. A koercitív erő függése a hőkezelési hőmérséklettől Cr-mentes 1h-ig T_a -n hőkezelt Finemet-típusú ($\text{Fe}_{76}\text{Nb}_3\text{Si}_{10.5}\text{B}_{9.5}\text{Cu}_1$) ötvözetre (csillagok, Ref. [T10]); 20 K/min sebességgel T_a -ig hevített (négyzetek) és 1h-ig T_a -n hőkezelt (körök) $\text{Fe}_{63.5}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$ ötvözetre (Ref. [T11]).

Kölcsönhatás nélküli szuperparamágneses viselkedést csak a Cr-ot nem tartalmazó nanokristályos Finemet-ötvözetben és csak viszonylag magas hőmérsékleteken tudtunk kimutatni [T10]. E viselkedés igazolásához a mágnesezési görbéknek két feltételt kell teljesíteniük: (1) mágneses hiszterézis hiánya és (2) különböző hőmérsékleteken felvett, H/T függvényében ábrázolt mágnesezettség-görbék egy univerzális görbére esése [153]. Ahhoz, hogy a nanokristályok közötti, amorf mátrix által közvetített kölcsönhatás minél kisebb legyen, a közel optimális hőkezelés az első (nano)kristályosodási lépcső elején lenne, mely a szobahőmérsékleti koercitív erőt csak kissé növeli. Ez ugyanis a nanokristályok közötti gyengébb kölcsönhatásra utal. Az itt vizsgált ötvözetre az optimális hőkezelés 725 K/1 h (45. ábra).



46. ábra. A mágnesszettség-görbékéből számolt inverz kezdősuszeptibilitás hőmérsékletfüggése a Cr-mentes, optimálisan hőkezelt (725K/1h), Finemet-típusú ötvözetre ($\text{Fe}_{76}\text{Nb}_3\text{Si}_{10,5}\text{B}_{9,5}\text{Cu}_1$).



47. ábra. Az $M_s H/T$ függvényében ábrázolt redukált mágnesszettség-görbék egybeesése (univerzális görbe) a Cr-mentes, optimálisan hőkezelt (725K/1h), Finemet-típusú ötvözetre ($\text{Fe}_{76}\text{Nb}_3\text{Si}_{10,5}\text{B}_{9,5}\text{Cu}_1$), ami tipikus szuperparamágneses viselkedést mutat.

A 46. ábra a mágnesszeti görbékéből számolt inverz kezdősuszeptibilitás hőmérsékletfüggését mutatja az optimálisan hőkezelt mintára. A minta lemágnessző tere által meghatározott állandó értékből lineáris függésbe történő átmenet világosan jelzi, hogy elértük a (tisztán) szuperparamágneses viselkedés tartományát.

Ahhoz, hogy a mágneses tér függvényében, különböző hőmérsékleteken felvett mágnesszettség-görbék egy univerzális görbére essenek, a nanokristályok mágneses momentumainak hőmérsékletfüggését is figyelembe kell venni. Ezért a 47. ábrán a telítési mágnesszettséggel (M_s) normált relatív mágnesszettséget, M/M_s , ábrázoltuk $M_s H/T$ függvényében. Az univerzális görbére eső pontok tipikus szuperparamágneses viselkedésről tanúskodnak a $T = 615\text{-}687$ K hőmérséklet-tartományban. Míg korábban Finemet-típusú nanokristályos ötvözetekben csak magas átmenetifém-tartalmú összetételeknél, mint pl. Cr [146] vagy Cr/Mo [154], igazolták a szuperparamágneses relaxációt, megmutattuk, hogy a szuperparamágneses viselkedés a Finemet-típusú (akár átmenetifém-adalék nélküli) mágneses nanokompozit anyagok általános tulajdonsága, feltéve, ha optimális kristályostérfogathányadot és mérési hőmérsékleteket választunk. A görbék Langevin-függvényhez való illesztéséből megkaphatjuk a nanorészecskék átlagos mágneses momentumát, amelyből megbecsülhetjük átlagos méretüket. A számolásból ~ 10 nm adódik a nanorészecskék átlagos

méretére, mely jó egyezésben van a nagyon közeli összetételű ötvözeteken, transzmissziós elektronmikroszkóppal megfigyelt értékekkel [147].

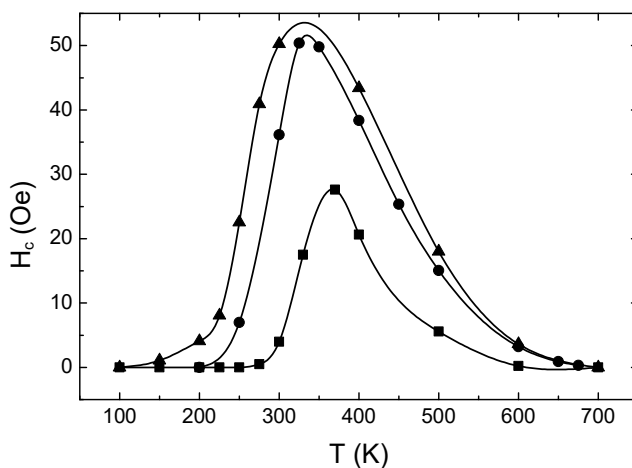
Bár az illesztési paraméterek mutatnak némi hőmérsékletfüggést, pl. a részecskék átlagos mágneses momentuma kicsit csökken növekvő hőmérséklettel, ennek befolyása a becsült szemcseméretre elhanyagolható. Ugyanakkor a mágneses részecskék száma a mintában a széles hibahatáron belül állandó marad.

A kristályostérfogat-hányad magasabb hőmérsékleteken végzett hőkezelésekkel történő növelésének kettős hatása van: nem csak a szemcsék közötti átlagos távolság csökken, ami a nanokristályok közötti kölcsönhatást erősíti, hanem a visszamaradó amorf fázis Curie-hőmérséklete is folyamatosan nő (ellentétben az adalékolt Finemet-típusú nanokristályos ötvözeteknél tapasztaltakkal). A két hatás kombinációja nem teszi lehetővé a szuperparamágneses relaxáció megbízható tanulmányozását, mivel ehhez olyan hőmérsékleteket kellene elérni, melyeken szerkezeti változások történének (szemcsenövekedés vagy a kristályostérfogat-hányad növekedése útján).

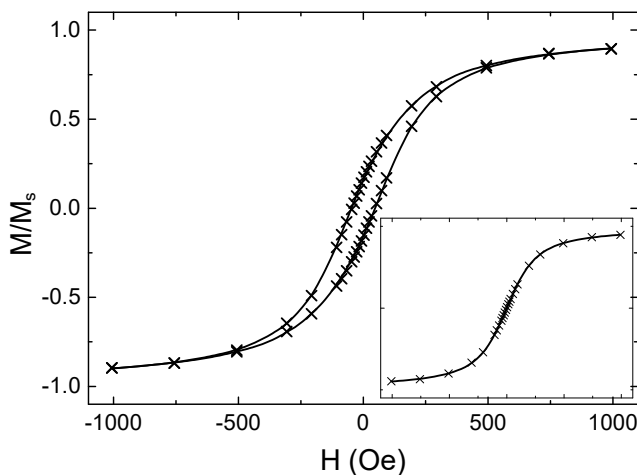
Az FM-SPM átmenet koercitív erőre gyakorolt hatását a Cr-tartalmú nanokristályos Finemet-ötvözetben ($\text{Fe}_{63,5}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1$) vizsgáltuk. A vas krómmal való részleges helyettesítése módosítja az amorf előötvözet kristályosodási folyamatát [147]. A kristályosodás két lépcsőben megy végbe. Az első a (Fe,Si) nanokristályok megjelenésének felel meg, melyek beágyazódnak a visszamaradó amorf mátrixba, míg a második lépcsőben borid-típusú fázisok keletkeznek és rekrisztallizáció is történik. A Cr hozzáadása növeli az amorf előötvözet (kezdő) kristályosodási hőmérsékletét. Az első kristályosodási exoterm lépcső csúcshőmérséklete ~ 5 K/at%. Cr rátával növekszik. A második kristályosodási folyamatban azonban semmilyen szabályosságot nem találtunk. Röntgendiffrakciós és Mössbauer-spektroszkópiai mérések [T11] kimutatták, hogy a nanokristályokban nincs észlelhető mennyiségű Cr, ezért a Cr az amorf mátrixban marad az első kristályosodási lépcső során. A végső kristályosodási folyamatban a Cr beépül a borid-típusú fázisokba. Korábbi transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok azt jelezték, hogy a (Fe,Si) kristályok mérete kissé csökken, amint az előötvözet Cr-tartalma megnövekszik [155]. A 10 at% Cr-tartalmú Finemet-ötvözetben ($\text{Fe}_{63,5}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1$) három részlegesen kristályosított mintát vizsgáltunk, melyeket 800, 820 és 825 K hőmérsékleteken 1 h hosszan hőkezeltünk. Az ezeknek megfelelő nanokristályos térfogat hányada rendre 7, 16 és 20% volt a mintákban, melyek 9, 11 és 12 nm részecskeméretnek feleltek meg a röntgendiffrakciós és TEM-vizsgálatok szerint [T11], [155].

5.1.1 Hiszterézishurkok kristályostérfogat-hányad- és hőmérsékletfüggése (kísérleti eredmények)

A Cr-tartalmú Finemet-ötvözet szobahőmérsékleten mért koercitív ereje a 45. ábrán látható a hőkezelési hőmérséklet függvényében. Ezt a viselkedést már korábban elemeztük, itt csak annyit emelünk ki, hogy a Cr-tartalmú mintában a nanokristályosodás megindulásával megemelkedő H_c a Cr-mentes mintától eltérően nem csökken le újra a kristályostérfogat-hányad további növelésével. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a szemcsék közötti csatolás lecsökkent a mátrix szobahőmérsékleten paramágneses jellege miatt.



48. ábra. A koercitív erő hőmérsékletfüggése a 7% (négyzetek), 16% (körök) és 20% (háromszögek) kristályostérfogat-hányadú mintákra. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.



49. ábra. Kísérleti (keresztek) és modellezett (vonal) hiszterézishurkok a 400 K-en mért 20% kristályostérfogat-hányadú mintára. *Betétábra:* A hiszterézismentes görbe Langevin-illesztése.

A 48. ábra a koercitív erő hőmérsékletfüggését mutatja a különböző kristályostérfogat-hányadú három mintára (7, 16 és 20%). H_c értékeit a mért hőmérsékletfüggő hiszterézishurkokból határoztuk meg, melyekből egy példát a 49. ábrán láthatunk. Mindegyikre (48. ábra) három különböző hőmérsékleti viselkedést figyelhetünk meg. Alacsony hőmérsékleteken a koercitív erő lecsökkent értékei a kétfázisú rendszerekre kiterjesztett véletlenanizotrópia-modell segítségével magyarázhatók [144]: a nanokristályok

mágneses momentumai – melyek egymással a ferromágneses amorf mátrixon keresztül csatolódnak – nem tudják követni a lokális (mágnesesen) könnyű tengelyeket és a magnetokristályos anizotrópia kiátlagolódik. Amint magasabb hőmérsékleteken a mátrix paramágnesessé válik, többé már nem tudja ezt a hatást kifejteni és így a koercitív erő folyamatosan növekszik [156]. A még magasabb hőmérsékletek tartományában a koercitív erő lecsökken, ami az enyhén csatolt részecskéknek a (kölsönhatás nélküli) szuperparamágneses tartományba való átmenetének tulajdonítható.

A 48. ábra arra utal, hogy a koercitív erő maximumának hőmérséklete folyamatosan csökken növekvő kristályostérfogat-hányaddal. Ez látszólag ellentmondásban van a Cr-ot nem tartalmazó Finemet-típusú ötvözetben megfigyelt viselkedéssel [156], amelynél ellenkező trend látható. Az utóbbi esetben azonban a visszamaradó amorf fázis Curie-hőmérséklete növekszik a kristályostérfogat-hányaddal, míg a Cr-mal adalékolt Finemet-típusú ötvözetben a visszamaradó amorf fázis T_c -je csökken (amit nyilvánvalóvá tesz annak a hőmérsékletnek a kristályostérfogat-hányadtól való csökkenése, amelynél a koercitív erő növekedni kezd, valamint ez a függés korábbi eredményekből is látszik [T1]). Ezért a H_c csúcshőmérséklete és a visszamaradó amorf fázis Curie-hőmérséklete közötti különbség növekszik a kristályostérfogat-hányaddal, egyezésben a Cr-mentes Finemet-típusú ötvözetnél talált viselkedéssel.

5.1.2 Hiszterézishurkok modellezése

A hiszterézishurkok kristályostérfogat-hányadtól és hőmérséklettől való függését egy irodalmi modell továbbfejlesztésével értelmeztük. Az irodalmi modell egy átlagtérmodell, mely dipólus-dipólus kölcsönhatással kölcsönható szuperparamágneses részecskék hiszterézisgörbét írja le és eredetileg Cu-Co granuláris mágneses rendszerekre alkalmazták [157], [158]. Ennek a modellnek értelmezni kellene bármilyen dipólus-dipólus kölcsönhatással kölcsönható, nemmágneses mátrixba beágyazott szuperparamágneses részecskék mágneses hiszterézisét. Ezért ezt a modellt alkalmaztuk a nanokristályos Cr-tartalmú Finemet-típusú ötvözetre ($\text{Fe}_{63,5}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1$) és H_c maximumának hőmérséklete fölött a hiszterézisgörbék hőmérsékletfüggését elemeztük különböző kristályostérfogat-hányadok esetén.

Allia és mtsai először fenomenologikus átlagtérmodellt alkottak a granuláris Cu-Co ötvözetekben lévő Co-részecskék jóval szuperparamágneses blokkolási hőmérsékletük felett

mért mágneses hiszterézisének magyarázatára [157]. Az ötvözetek hiszterézisgörbéit úgy tudták kielégítően értelmezni, hogy a nem kölcsönható részecskerendszer mágnesezettségének leírásához használt Langevin-függvény argumentumához hozzáadtak egy memóriatagot. A megfigyelt hiszterézisért felelős memóriatagot a nanoméretű részecskék közötti dipólus-dipólus kölcsönhatással hozták kapcsolatba és egyetlen, effektív kölcsönhatási térnek (H_0) nevezett, illeszthető paraméterrel jellemezték.

Később a hiszterézismentes (anhysteretic) mágnesezési görbék hőmérsékletfüggését ugyanezen ötvözetekben kvantitatívan hasonló átlagtér-közelítéssel írták le [158]. (A hiszterézismentes mágnesezési görbét a hiszterézishurok két ágának félösszegeként kapjuk meg.) Ebben az esetben a Langevin-függvény argumentumában lévő hőmérsékletet (T) módosították egy többlet hőmérséklettaggal (T^*), amely közvetlenül kapcsolódik a részecskék közötti dipólenergiához. A dipóltér rendetlenítő, véletlenszerű forgatónyomatékokat gyakorol a mágneses momentumokra, ami ellene hat a külső mágneses tér rendező hatásának. Ezért a dipóltér szerepe hasonló a hőmérsékletéhez, ami igazolja a többlet hőmérséklettag használatát a leírásban. A dipólus-dipólus kölcsönhatás következményeként kisebb látszólagos mágneses momentumot kapunk eredményül a kölcsönhatásmentes esethez képest [159]. A modellből közel állandó (hőmérséklet-független) T^* kölcsönhatási hőmérséklet adódik (melyet csak a telítési mágnesezettség hőmérsékletfüggése befolyásol), jelezve, hogy a dipólus-dipólus kölcsönhatás csaknem változatlan marad a vizsgált hőmérséklet-tartományban. Ez nem meglepő, hiszen a Cu-Co ötvözetek Curie-hőmérsékletei sokkal magasabbak, mint az alkalmazott mérési hőmérsékletek (5-700 K).

5.1.2.1 Szobahőmérsékleti hiszterézishurok

Az átlagtérmodell a részecskék közötti dipólus-dipólus kölcsönhatást memóriafüggvénnyel veszi figyelembe. Tekintettel arra, hogy a nem kölcsönható részecskéknek szuperparamágnesként kell viselkedniük, logikus az a feltevés, hogy a hiszterézishurok vázát, azaz a hiszterézismentes mágnesezési görbét Langevin-függvénnyel kell leírni. (Mint ahogy a részecskeméret eloszlására való kiterjesztés nyilvánvaló és az itt tárgyalt esetre szükségtelen, ezért ezzel ebben a fejezetben nem foglalkozunk.) A memóriafüggvényt, $\delta(m, m_v)$, mely a minta m redukált (telítésre normált) mágnesezettségétől és az m_v hurokban elért maximum-mágnesezettségtől (vertex magnetization) függ, úgy definiáljuk, hogy a hurok két ágát a következőképpen írjuk fel:

$$m_{\pm} \approx L \left(\frac{\mu H}{k_B T} \pm \delta(m, m_v) \right) , \quad (13)$$

ahol μ a részecske mágneses momentuma (melyre később mint látszólagos mágneses momentum fogunk hivatkozni), H az alkalmazott mágneses tér, T a mérési hőmérséklet és k_B a Boltzmann-állandó.

A dipólus-dipólus kölcsönhatás átlagtér, H_{mean} , alakjában is kifejezhető:

$$m_{\pm} = L \left(\frac{\mu}{k_B T} (H + H_{\text{mean}}) \right) , \quad (14)$$

ahol $\delta(m, m_v) = (\mu / k_B T) H_{\text{mean}}$. Az átlagtér, H_{mean} , kifejezhető egy effektív kölcsönhatási tér, H_0 (mely a dipóltér négyzetes közepével van kapcsolatban) és egy „levágási” (cutoff) függvény, $F(m)$, függvényeként:

$$H_{\text{mean}} = H_0 [F(m) - F(m_v)] . \quad (15)$$

Ahhoz, hogy a dipolárisan kölcsönható részecskék hiszterézisgörbéit megkaphassuk, a memóriafüggvénynek zárt hiszterézishurkot kell létrehoznia. Továbbá, mivel a kölcsönhatások lényegtelenek mágneses telítés esetén, a memóriafüggvény hatásának nagyobbak kell lennie akkor, amikor a mágnesezettség-változás nagyobb, és magának a függvénynek a redukált mágnesezettség páros függvényének kell lennie. Belátható, hogy egy olyan kifejezés, mint a (15)-ös egyenlet, azzal az előírással, hogy $F(m)$ értéke 1 legyen a mágnesezettség nulla értékére és 0 legyen telítésben, teljesíti az összes megkövetelt feltételt [157].

Szintén ismert [157], hogy a hiszterézismentes mágnesezési görbe Langevin-függvénybe megy át, ha a részecskék dipóltéren keresztül hatnak kölcsön egymással. Ezért a részecskék mágneses momentumát a hiszterézismentes görbe egyszerű Langevin-illesztéséből számolhatjuk ki. Másrészt, a két ág redukált félkülönbsége $[\Delta(m)]$ annak a mértéke, hogy hogyan tér el a hiszterézishurok a szuperparamágneses vázától. Ezért ennek a levágási függvénnyel kell összefüggésben lennie. m_R -et a főhurok (mindkét térirányban telítésbe vitt anyagon mért hiszterézishurok, major loop) redukált remanenciájaként definiálva (mi csak főhurkokat mértünk), a levágási függvény a következőképpen kapható meg:

$$F(m) = \frac{\Delta(m)}{3m_R L'(m)} , \quad (16)$$

ahol $L'(m)$ a Langevin-függvény első deriváltja az argumentuma szerint. A főhurok ágainak visszaadásához szükséges különböző paramétereket az alábbiak szerint számolhatjuk ki. A mágneses momentumot a hiszterézismentes görbe Langevin-illesztéséből határozzuk meg. A

levágási függvényt az ágak redukált félkülönbségéből kapjuk a (16)-os egyenlet szerint és végül a kölcsönhatási teret a

$$m_R = \frac{1}{3} \frac{\mu H_0}{k_B T} \quad (17)$$

kifejezésből számoljuk ki.

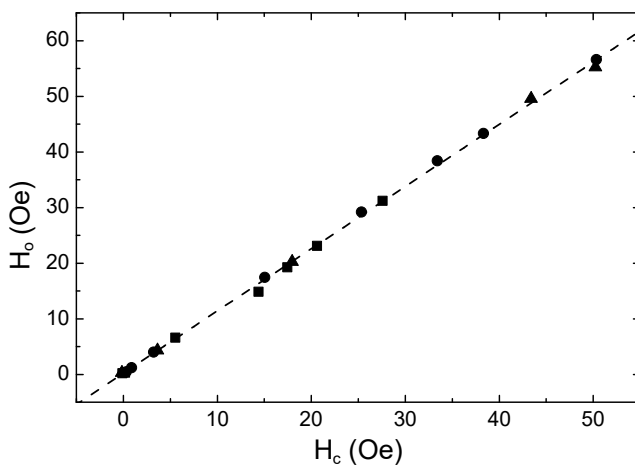
A főhurok a következő egyenletből adódik:

$$m_{\pm} = L \left(\frac{\mu H}{k_B T} \pm \frac{\mu H_0}{k_B T} F(m) \right) \quad (18)$$

A különböző nanokristályos minták mért hiszterézishurkai kitűnő egyezést mutatnak a fenti eljárással modellezett görbékkel a koercitív erő maximumánál nagyobb hőmérséklet-tartományban. Példaként a 49. ábrán a 20% kristályostérfogat-arányú, 400 K-en mért minta kísérleti (keresztek) és számolt hiszterézishurka látható. A betétábra a hiszterézismentes görbe Langevin-illesztését illusztrálja.

5.1.2.2 A mágneses paraméterek hőmérsékletfüggése

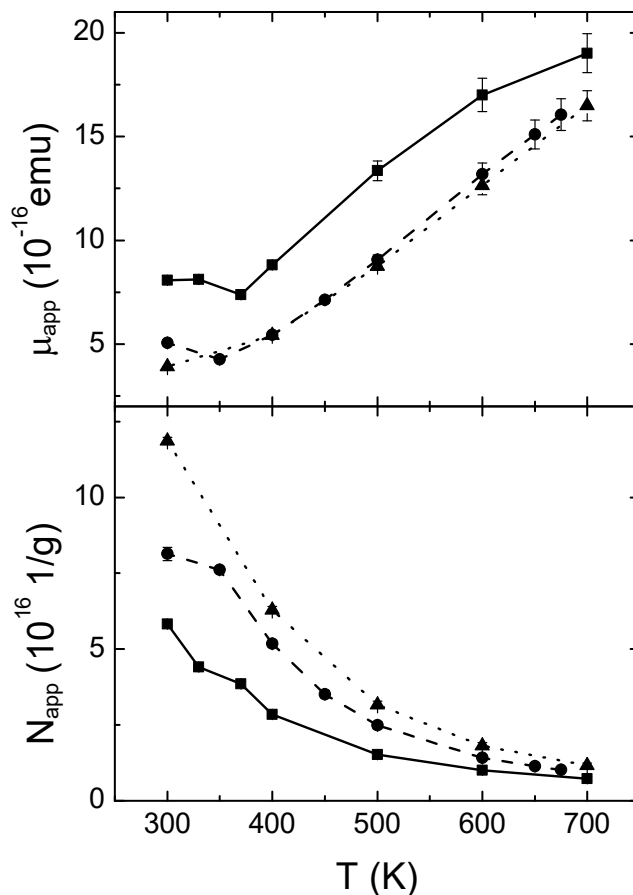
Ha a korábbiakban leírt eljárást különböző hőmérsékleteken mért mintákra alkalmazzuk, tanulmányozhatjuk a jellegzetes paraméterek hőmérsékletfüggését eltérő kristályostérfogat-hányadok esetén. Az effektív kölcsönhatási térnek a mért koercitív térhez hasonló a hőmérsékletfüggése. Az 50. ábra e két mennyiség lineáris kapcsolatát mutatja, ahol az összes minta adatait felrajzoltuk; itt a hőmérséklet rejtett paraméter. Ez a viselkedés konzisztens azzal a feltevéssel, hogy a részecskék közötti legfontosabb kölcsönhatás dipoláris eredetű.



50. ábra. A kölcsönhatási tér és a koercitív erő kapcsolata mindhárom vizsgált mintára (négyzetek: 7%; körök: 16% és háromszögek: 20% kristályostérfogat-hányad esetén) a koercitív erő maximumához tartozó hőmérséklet felett különböző hőmérsékleteken mérve.

Ha a mágneses momentum hőmérsékletfüggését tekintjük (51. ábra), minden esetben a paraméter egyértelmű növekedése figyelhető meg növekvő hőmérséklettel. Bár ez az effektus

a mintáknak a mérési folyamat során bekövetkező szerkezeti átalakulását is jelezheti (ami növekvő kristályméretet okozna), ezt kizártuk e termikus függés reverzibilitásának megmutatásával. A számított mágneses momentum effektív momentum és a továbbiakban a részecskék mágneses momentumát és számát „látszólagos” (apparent) paraméterekként fogjuk jelölni annak a ténynek köszönhetően, hogy hőmérsékletfüggésük nincs összefüggésben a nanokristályok valódi tulajdonságaival. Elvben a növekvő hőmérséklettel növekvő látszólagos mágneses momentum értékére a minta lemágnesezési tényezője is hatással lehet. Meg lehet mutatni (ld. [T13] függeléke), hogy ez a hatás nem adhat domináns járulékot a momentum hőmérsékletfüggéséhez.



51. ábra. A látszólagos mágneses momentum és a tömegegységre eső látszólagos részecskeszám hőmérsékletfüggése, melyet a hiszterézismentes mágnesezettség-görbék Langevin-illesztéséből kapunk (szimbólumok a 48. ábrának megfelelően).

Allia és mtsainak korábbi modelljük [157] kiterjesztésével sikerült leírniuk a Cu-Co nanokristályos ötvözetek hiszterézismentes mágnesezési görbéjének hőmérsékletfüggését [158]. Ennek a modellnek le kell tudnia írni a Cr-tartalmú Finemet-típusú ötvözetekben lévő, dipolárisan kölcsönható superparamágneses (Fe,Si) részecskék látszólagos mágneses momentumának hőmérsékleti fejlődését is.

Ebben a modellben [158] a klasszikus Langevin-leírást egy effektív kölcsönhatási hőmérsékletnek nevezett (T^*) taggal egészítjük ki, melyet a mérési hőmérséklethez adunk hozzá. Várhatóan ez az új tag veszi figyelembe a részecskék közötti dipólus-dipólus

kölcsönhatás rendetlenítő hatását. Bár T^* a mágnesezettség függvényalakját a Curie–Weiss-megközelítéshez teszi hasonlóná, meg kell jegyezni, hogy T^* hőmérsékletfüggő paraméter, ahogy azt a későbbiekben látni fogjuk.

A hiszterézismentes görbét egyrészt a látszólagos paraméterekkel

$$M = N_{\text{app}} \mu_{\text{app}} L \left(\frac{\mu_{\text{app}}}{k_B T} \right) , \quad (19)$$

másrészt a kölcsönhatási hőmérséklettel kiegészített „aktuális” paraméterekkel (melyek a nanorészecskék valódi tulajdonságaiból származnak) írhatjuk le

$$M = N \mu L \left(\frac{\mu H}{k_B (T + T^*)} \right) , \quad (20)$$

ahol μ_{app} , ill. μ , valamint N_{app} , ill. N rendre a nanokristályok látszólagos, ill. aktuális mágneses momentuma, valamint tömegegységre eső száma.

Mivel mindkettő ugyanazon kísérleti adatok leírását adja, mindkettőből ugyanazon értékeket kell kapnunk a telítési mágnesezettségre és a kezdőszuszeptibilitásra. Ez a követelmény meghatározza a látszólagos és az aktuális paraméterek kapcsolatát:

$$\mu_{\text{app}} = \frac{1}{1 + T^*/T} \mu ; \quad (21)$$

$$N_{\text{app}} = (1 + T^*/T) N . \quad (22)$$

Allia és mtsai szerint [158] a T^* kölcsönhatási hőmérsékletet a $k_B T^* = \alpha \mu^2 / d^3$ összefüggés kapcsolja a dipólenergiához, ahol d a részecskék közötti távolság és α hőmérsékletfüggetlen arányossági tényező, amelyet első elvekből nem lehet megkapni, mivel α a részecskék geometriai eloszlásától, a szomszédos momentumok közötti korrelációktól, stb. függ. Kis terekre tekintve a (20)-as egyenletet, könnyen megmutatható, hogy a modell alkalmazhatóságát úgy lehet ellenőrizni, hogy lineáris összefüggést keresünk a hiszterézismentes görbe kezdőszuszeptibilitásának reciproka és T/M_s^2 között. Azonban esetünkben, a Cr-tartalmú Finemet-típusú ötvözetre ilyen linearitást nem találunk. Ez annak tudható be, hogy α mégis függ a hőmérséklettől, de ez a függés nem a mikroszerkezet változásainak köszönhető, hanem a nanorészecskék nullára csökkenő kölcsönhatási térben történő mágneses relaxációja hatásának. Ez a hőmérsékletfüggés az eredeti modellben [158] nincs figyelembe véve, ami magyarázhatja azt, hogy a modell akkor nem működik, ha azt a tiszta superparamágneses rendszer felé közelítő viselkedést mutató hőmérséklet-tartományban alkalmazzuk (amikor elhanyagolhatóak a részecskék közötti kölcsönhatások).

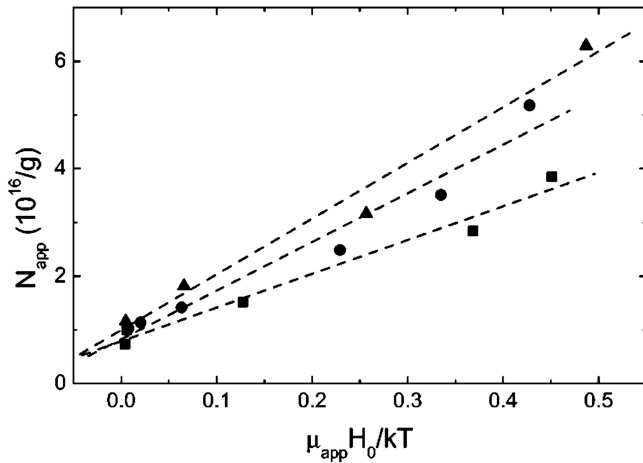
5.1.2.3 A kölcsönhatási paraméterek közötti kapcsolat

Allia és mtsai két modellje [157], [158] független egymástól, de ugyanazt a fizikai rendszert, azaz dipolárisan kölcsönható szuperparamágneses részecskék együttesét írja le. Az első modell [157] alapfeltevése, hogy a kísérletileg megfigyelt hiszterézishurkokat a kölcsönhatások hozzák létre, melyek egy, a dipóltér négyzetes középértékével (rms = root mean square) kapcsolatos kölcsönhatási tér bevezetésével adhatók vissza. A második modell [158] a részecskék látszólagos mágneses momentumának lecsökkenését (a valódi momentuméhoz képest) egy effektív kölcsönhatási hőmérsékleten keresztül értelmezi, mely az rms dipóleneigiával van összefüggésben. Amikor T^* hőmérsékletfüggését a fent alapul tekintett $T^* \approx \mu^2$ kapcsolaton keresztül μ hőmérsékletfüggése határozza meg, mindkét modell vissza képes adni a Cu-Co granuláris mágneses rendszer teljes viselkedését. A Cr-tartalmú Finemet-típusú ötvözetekre azonban T^* e sajátos hőmérsékletfüggése láthatólag nem érvényes. A fő különbség a két rendszer között a nanokristályok Curie-hőmérsékletében keresendő. Míg a Cu-Co ötvözetekben a részecskék Co-nanokristályok, melyek T_C -je sokkal magasabb, mint az a hőmérséklet-tartomány, ahol a hiszterézishurkokat mérjük (e tartomány megnövelése a minták mérés közbeni szerkezeti átalakulásának nemkívánatos hatását eredményezheti), a Cr-ot tartalmazó Finemet-ötvözetek esetében a (Fe,Si) nanokristályoknak sokkal kisebb a T_C -je. A Cu-Co ötvözetekben szimpla szuperparamágneses viselkedést nem is találunk a vizsgált hőmérséklet-tartományban [158], a Cr-Finemet ötvözetekben viszont el tudjuk érni a nulla koercitív erejű állapotot (48. ábra). Mivel a részecskék közötti kölcsönhatások a telítési mágnesezettségüktől (valamint geometriai tényezőktől) függenek, a Cr-Finemet ötvözetekben a dipólus-dipólus kölcsönhatás erőssége szélesebb tartományt fed le.

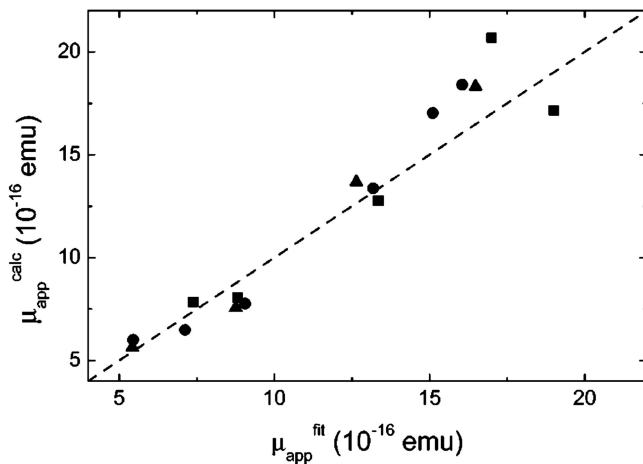
Ezért logikus az a feltevés, hogy a korábbi modellek [157], [158] paraméterei (rendre a kölcsönhatási tér, H_0 , és a T^* effektív kölcsönhatási hőmérséklet) egymással kölcsönösen összefüggnek. A paraméterek közötti legegyszerűbb összefüggésnek az tekinthető, hogy a kölcsönhatások termikus energiája ($k_B T^*$) arányos a hiszterézishurkok koercitív erejét okozó energiával ($\mu_{\text{app}} H_0$):

$$k_B T^* = \xi \mu_{\text{app}} H_0 \quad . \quad (23)$$

Fontos megjegyezni, hogy a (18)-as egyenletben lévő momentum közvetlenül a hiszterézismentes görbék Langevin-illesztéséből kapott momentumnak felel meg, melyet később *látszólagosként* jelöltünk meg.



52. ábra. A tömegegységre eső látszólagos részecskeszám lineáris függése a mágneses kölcsönhatási energiának a termikus energiához viszonyított arányához. A lineáris viselkedés igazolja a megfigyelt koercitív erőt okozó effektív energia ($\mu_{\text{app}} H_0$) és az effektív kölcsönhatási termikus energia ($k_B T^*$) közötti arányosságot. A mutatott pontokat a koercitív erő maximumának hőmérséklete feletti hőmérsékleteken mértük (szimbólumok a 48. ábrának megfelelően). A szaggatott vonalak az adatpontokra húzott lineáris illesztések.

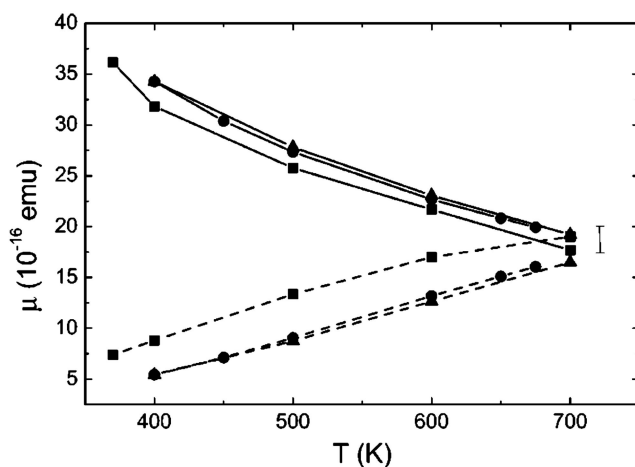


53. ábra. A hiszterézismentes görbék Langevin-illesztéséből számolt, valamint a modelltől a (21)-es és a (23)-as egyenletekből megjósolt látszólagos mágneses momentum közötti összefüggés. A vonal 1 meredekségű egyenesnek felel meg.

Ezt az arányossági feltevést a (22)-es egyenletben alkalmazva és figyelembe véve azt, hogy nincs szerkezeti átalakulás a mintákban a különféle mérési hőmérsékleteken (N -nek hőmérséklet-függetlennek és az adott mintára jellemzőnek kell maradnia), N_{app} -nak lineárisan kell függenie a $(\mu_{\text{app}} H_0)/(k_B T)$ mennyiségtől. Az 52. ábra ezt a lineáris függést mutatja, melyben a paramétereket olyan hőmérséklet-tartományban felvett kísérleti hiszterézisgörbékből kaptuk, amelyben túlnyomórészt a dipólus-dipólus kölcsönhatások dominálnak (a koercitív erő maximuma fölötti hőmérsékletek). A részecskék egységnyi tömegegre eső aktuális (valódi) száma az egyenes tengelymetszetéből határozható meg és ez megegyezik N_{app} magas hőmérsékleti határértékével (kölcsönhatásmentes tartomány). Meg kell említeni, hogy a nagy N_{app} -hoz tartozó pontok esetében a lineáris viselkedéstől eltérő tendencia figyelhető meg. Az is látszik, hogy ez az elgörbülés jelentősebb nagyobb kristályostérfogat-hányadra. Ez azzal lehet kapcsolatban, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken a kölcsönhatások esetleg nem tisztán dipolárisak.

A fenti módosított modell belső ellenőrzéseként az 53. ábrán a kísérleti adatokból közvetlenül számolt látszólagos, valamint a (21)-es egyenletből a T^* effektív hőmérséklet használatával kapott mágneses momentum értékeit ábrázoltuk. A két mennyiség közötti, 1-

hez közeli meredekségű és nulla körüli tengelymetszetű egyenessel jellemezhető kapcsolat a modell helyállóságát mutatja.



54. ábra. A látszólagos (szaggatott vonal) és az aktuális (folytonos vonal) mágneses momentum hőmérsékletfüggése a három vizsgált 7% (négyzetek), 16% (körök) és 20% (háromszögek) kristálytérfogathányadú mintákra. Megadjuk az aktuális momentum becsült hibakorlátját, amely a legkisebb kristályostérfogathányadú minta két görbéje kereszteződésének méretével egyezik meg.

Az 54. ábrán a részecskék feltételezésünk alapján leszarmaztatott mágneses momentumának, μ , hőmérsékletfüggése látható. Amint korábban említettük, a látszólagos paramétereket eredményező egyszerű Langevin-illesztés [(19)-es egyenlet] azt adja, hogy a részecskeméret csökken növekvő hőkezelési hőmérséklettel (51 ábra). Ez ellentmondásban lenne a TEM-megfigyelésekkel [155]. Az itt bemutatott analízis [Allia és mtsai két modelljének kombinációja a (23)-as egyenlettel leírt arányossági törvény alkalmazásával] megfordítja ezt a tendenciát, nagyobb (valódi) mágneses momentumot adva a magasabb hőmérsékleteken hőkezelt mintákra. A 16 és 20%-os kristályostérfogathányadú minták mágnesesmomentum-értékeinek hasonlósága egyezésben van a röntgendiffrakcióból kapott kristálméretekkkel, ami azt tükrözi, hogy a szemcseméret 12 nm-hez közeli értéknél telítődik. Az 54. ábrán feltüntettük a számított aktuális momentumok becsült hibáját, amely összemérhető a legkisebb kristályostérfogathányadú minta két görbéjének a legmagasabb hőmérsékleten mutatott értékei különbségével. Azaz a legmagasabb hőmérsékleten a látszólagos és a valódi momentum hibán belül megegyezik. Az ábra azt is mutatja, hogy a részecskék aktuális mágneses momentuma növekvő hőmérséklettel csökken, ahogy az várható, ha szerkezeti átalakulás nem megy végbe a mérési hőmérséklet tartományában. Meg kell említeni azonban, hogy a részecskék momentumát a koercitív erő maximumához közeli hőmérsékleteken túlbecsülhetjük, mivel ebben a tartományban más típusú kölcsönhatásokból származó járulékok is befolyásolhatják az eredményeket. Az aktuális momentumok hőmérsékletfüggésének konkáv alakja a Cu-Co ötvözeteknél is megfigyelhető [158] jellegzetesség, amely azzal függhet össze, hogy a hőmérséklet növekedésével egyes részecskék fokozatosan kisebb méretűekre esnek szét és így hamarabb eléri a szuperparamágneses viselkedés tartományát.

$k_B T^*$ és $\mu_{\text{app}} H_0$ arányosságának lehetséges fizikai oka a következő: az Allia és mtsai által javasolt megközelítés α hőmérséklet-függetlenségén alapszik, ami bizonyosan igaz alacsony hőmérsékleteken, azaz jóval a nanorészecskék Curie-hőmérséklete alatt, mivel azok geometriai eloszlása és a szomszédos részecskék közötti korrelációk állandóak maradnak. Azonban a hőmérséklet növekedésével a részecskék változó mágneses momentuma várhatóan megváltoztatja a szomszédos részecskék közötti korrelációkat. Ez α hőmérsékletfüggéséhez vezethet, amely Allia és mtsai megközelítésében [158] nem vehető tekintetbe, viszont be van építve az illesztésekből kapható átlagtér-energia, $\mu_{\text{app}} H_0$, hőmérsékletfüggésébe. Továbbá a hőmérséklet növekedésével a termikus energia dominánssá válik a kölcsönhatási energiával szemben. Ezért a két megközelítés között az a lényegi különbség, hogy a korábbiiban a termikus függés eleve be van téve a kifejezésekbe, míg a jelenlegi megközelítésben a kölcsönhatások termikus függését a kísérleti hiszterézisgörbékéből kapjuk a $\mu_{\text{app}} H_0$ energiategyenlettel keresztül.

5.2 Nanoperm-típusú kompozitok

$\text{Fe}_{76}\text{Cr}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ és $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ nominális összetételű amorf szalagokat állítottunk elő olvadákból való gyorshűtéssel. A kívánt nanokristályos mikroszerkezet létrehozásához a mintákat pásztázó differenciális kaloriméterben (DSC) 10 K/min sebességgel a célhőmérsékletre (T_a) melegítettük, amit gyors lehűtés követett. A minták kristályosodási folyamata hasonló a Nanoperm-típusú nanokristályos lágymágneses anyagokban megfigyelt szekvenciához [160], [161], [162], [163]. A kristályosodás két fő lépcsőben történik [T14]. Az elsőben bcc-Fe-ből álló nanoméretű fázis képződik, mely a visszamaradó amorf fázisba van beágyazva, míg a második lépcsőben, mely után a minta teljesen kristályos lesz, borid-típusú fázisok keletkeznek és egyes, már létező bcc-Fe-kristályok újrakristályosodnak [164], [165]. A Mo jelenléte az ötvözetben stabilizálja az amorf fázist, amit a nanokristályosodás kezdőhőmérsékletének magasabb hőmérsékletre való tolódása, valamint a második kristályosodási lépcső kezdőhőmérsékletének a növekedése, azaz a nanofázis stabilizálódása jelez. Az utóbbi effektus meggátolja a Mo-tartalmú ötvözetben a két kristályosodási lépcső átlapolódását.

A nanokristályosodás kezdőhőmérséklete alatt hőkezelve a két ötvözetet az amorf fázis Curie-hőmérsékletének kis csökkenését látjuk, amit szerkezeti relaxáció okoz [T14]. Amint megkezdődik a nanokristályosodás, T_C folyamatosan növekszik. Az a fő különbség a

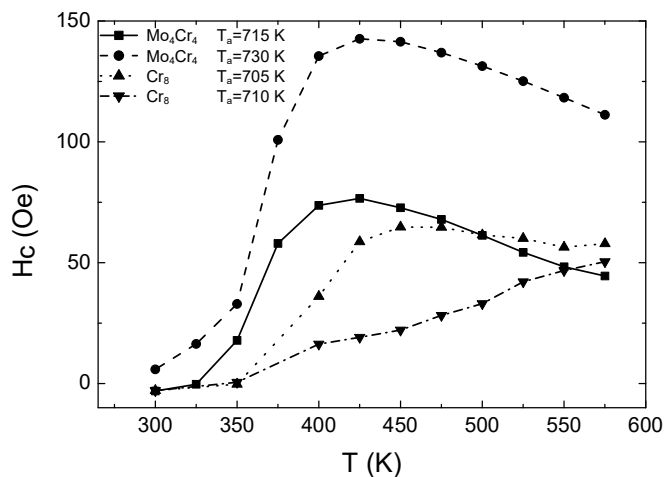
két ötvözet között, hogy a Mo-t nem tartalmazó minta amorf fázisának nagyobb a T_C -je. A 4. táblázatban feltüntettük a DSC-görbe exoterm maximumainak csúcshőmérsékleteit, valamint a visszamaradó amorf mátrix Curie-hőmérsékleteinek alakulását az előhőkezelés függvényében.

	Fe ₇₆ Cr ₈ Cu ₁ B ₁₅	Fe ₇₆ Cr ₄ Mo ₄ Cu ₁ B ₁₅
T_{p1} (K)	715	727
T_{p2} (K)	771	832
T_c (am.) (K) [As cast]	392	346
T_c (am.) (K) [703 K]	382	
T_c (am.) (K) [705 K]	383	
T_c (am.) (K) [708 K]	385	
T_c (am.) (K) [715 K]		335
T_c (am.) (K) [720 K]		341
T_c (am.) (K) [730 K]		358

4. táblázat. A vizsgált minták DSC-görbéinek csúcshőmérsékletei (T_{p1} , T_{p2}) és a mágnesezettség-görbékéből lezármatatott, a zárójelben jelzett hőmérsékletig előhőkezelt minták (visszamaradó) amorf mátrixának Curie-hőmérsékletei [T_C (am.); as cast = hőkezeletlen].

5.2.1 Hisztézishurkok hőmérsékletfüggése (kísérleti eredmények)

Az 55. ábra a vizsgált nanokristályos minták koercitív erejének hőmérsékletfüggését mutatja. A hőmérséklet-tartományt úgy választottuk meg, hogy a mérések során ne változzon meg a minták mikroszerkezete. Három tartományt különböztethetünk meg a görbéken. Alacsony hőmérsékleteken a koercitív erő kicsi a nanokristályok között a ferromágneses amorf mátrixon keresztül létrejövő csatolásnak köszönhetően, mely a magnetokristályos anizotropia kiátlagolódását okozza [144]. Ahogy megközelítjük a mátrix Curie-hőmérsékletét, a koercitív erő növekszik, mivel a mátrix már nem tudja hatékonyan közvetíteni a kölcsönhatást [156]. Magasabb hőmérsékleteken egy maximum után a koercitív erő tendenciaszerűen csökkenni kezd. A lágymágneses nanokristályos ötvözetekben megfigyelhető utóbbi tartomány a szuperparamágnesség irányába történő, a nanokristályok



55. ábra. A vizsgált előhőkezelt (T_a) minták koercitív erejének hőmérsékletfüggése.

közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás által vezérelt átmenettel magyarázható [T11], ami a koercitív erő folyamatos csökkenését okozza. Láttuk, hogy a Cr-ot [T11], [T13], [146], valamint Cr-Mo-t [154] tartalmazó Finemet-típusú ötvözetek tisztán szuperparamágneses viselkedést mutatnak a visszamaradó amorf mátrix Curie hőmérséklete fölött. A tipikus (FeNbSiBCu) Finemet-ötvözetek esetén is szuperparamágnesség figyelhető meg a nanokristályosodás korai szakaszában [T10], melyet annak bizonyítékeként tekintettünk (ld. 4.1 fejezet), hogy a szuperparamágnesség a lágymágneses nanokristályos ötvözetek általános tulajdonsága, amennyiben a kristályosodási hányad elég kicsi. A Nanoperm-ötvözetekben, melyeknek a Finemet-típusúakéhoz hasonló a mikroszerkezetük (abban az értelemben, hogy Fe-nanokristályok – a Finemet esetében Fe-Si szemcsék – vannak beágyazódva a visszamaradó amorf mátrixba) szintén találtak szuperparamágneses viselkedést [166]. Ezért, bár az itt vizsgált minták esetében a kísérleti adatok szerint a tökéletes szuperparamágneses tartományt nem érjük el (a koercitív erő nem esik le nullára), ésszerű azt gondolni, hogy H_c maximum utáni csökkenése (55. ábra) a szuperparamágnesség felé való átmenet bizonyítéka. Mivel a nanokristályos anyagok nemegyenúlyi rendszerek, nem lehet a mérési hőmérsékletet tovább emelni anélkül, hogy ne változzék meg a minta mikroszerkezete, ami kizárja a nulla koercitív erejű tartomány észlelését.

A kristályos hányad növelésével a koercitív erő maximumértéke növekszik (55. ábra) a részecskék közötti erősebb kölcsönhatásnak köszönhetően [T14]. Továbbá az a hőmérséklet, amelynél a maximumot kapjuk, magasabb értékek felé tolódik, a visszamaradó amorf mátrix Curie-hőmérsékletének előbb említett növekedésének megfelelően.

A lényegi különbség a két ötvözet viselkedése között az, hogy míg a Mo-tartalmú ötvözet esetében a koercitív erő hőmérsékletfüggésénél maximumot figyelhetünk meg, a Mo-mentes ötvözet H_c -je folyamatosan növekszik vagy platót mutat (55. ábra). Az utóbbi esetben ez szintén az amorf mátrix nagyobb Curie-hőmérsékletével hozható összefüggésbe. Ezért a Mo-mentes minták nem alkalmasak a nanorészecskék közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás tanulmányozására. A továbbiakban csak a Mo-tartalmú mintákkal foglalkozunk.

5.2.2 Hiszterézishurkok modellezése

A Mo-tartalmú nanokristályos minták hiszterézisgörbéit a koercitív erő maximuma fölötti hőmérséklet-tartományban az 5.1.2.1 fejezetben már ismertetett átlagtér-modell

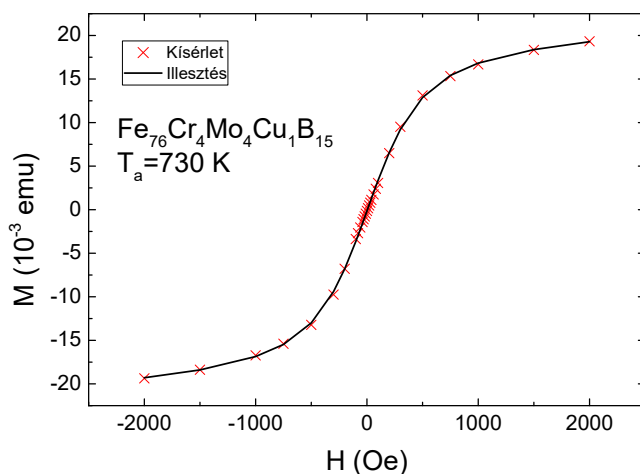
segítségével analizáljuk [157]. Ehhez a levágási függvényt (16)-os egyenlettel leírt kifejezése mellett egy másik alternatív alakot is használni fogunk:

$$F(m) = 3\sqrt{3}L'(m) \left(1 - \frac{2mk_B T}{\mu H} - m^2\right)^{1/2}. \quad (24)$$

A (16)-os egyenletből meghatározott levágási függvényt kísérleti F -nek nevezzük, mert közvetlen kísérleti adatokból adódik. A most bevezetett (24)-es egyenlet alapján az $F(m)$ függvényt előre „megjósolhatjuk”, amennyiben a részecskék mágneses momentumát ismerjük (jósolt F).

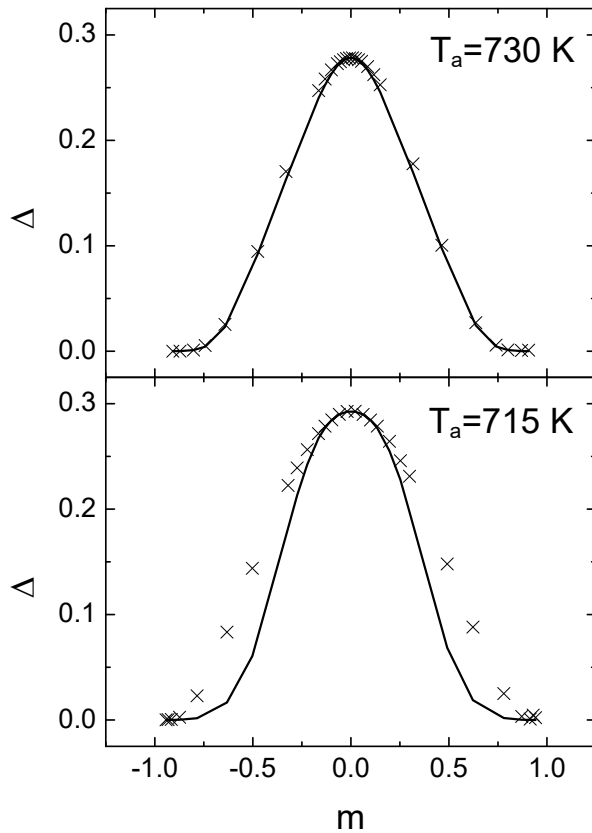
5.2.2.1 Egyetlen mágneses momentum használata

Láttuk, hogy a szuperparamágnesség a fenti típusú lágymágneses nanokristályos ötvözetek általános tulajdonsága a koercitív erő maximuma fölötti hőmérsékleteken. A nanorészecskék közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás miatt azonban megjelenik a hiszterézis és a hőmérséklet növekedésével fokozatosan megyünk át a szuperparamágneses viselkedés tartományába. Az illesztési folyamat eredményeként a $T_a = 730$ K-ig előhőkezelt, Mo-tartalmú minta hiszterézisgörbéi nagyon jó egyezéssel modellezhetők a koercitív erő maximuma fölötti hőmérséklet-tartományban. Erre mutat példát az 56. ábra, amelyen a 730 K-ig előhőkezelt, Mo-t tartalmazó minta $T = 475$ K-en mért hiszterézismentes mágnesezési görbéjének illesztése látható. Ebben az esetben egy Langevin-függvényt plusz egy lineáris járulékot illesztettünk a görbére. A lineáris tag, mely χH járulékot ad a minta mágneses momentumához (ahol χ a 10^{-7} emu/Oe nagyságrendjébe esik) van hivatva figyelembe venni a nem a nanorészecskéktől, hanem a paramágneses mátrixból és a mintatartóból jövő mágneses

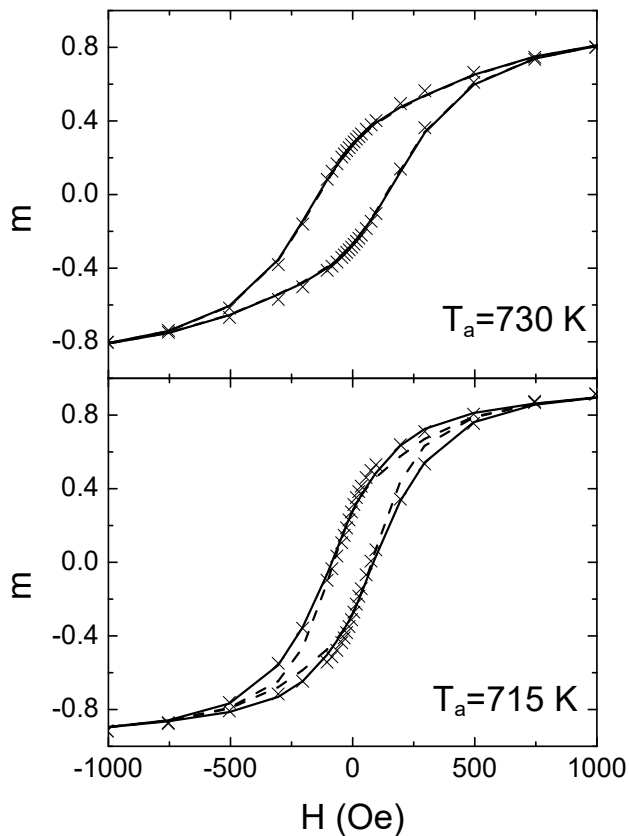


56. ábra. A hiszterézisgörbe ágainak félösszegéből kapott hiszterézismentes mágnesezési görbe 475 K-en mért, 730 K-ig előhőkezelt Fe₇₆Cr₄Mo₄Cu₁B₁₅ ötvözetre. A vonal Langevin-illesztésnek felel meg.

jelet. Az 57. ábra együtt mutatja a kísérleti $\Delta(m)$ értékeit a jósolt F -ből számoltakkal a 715 és 730 K-ig előhőkezelt mintákra. Az 58. ábrán ugyanezen minták kísérleti (keresztek) és számított (folytonos vonal) hiszterézisgörbéi láthatók.



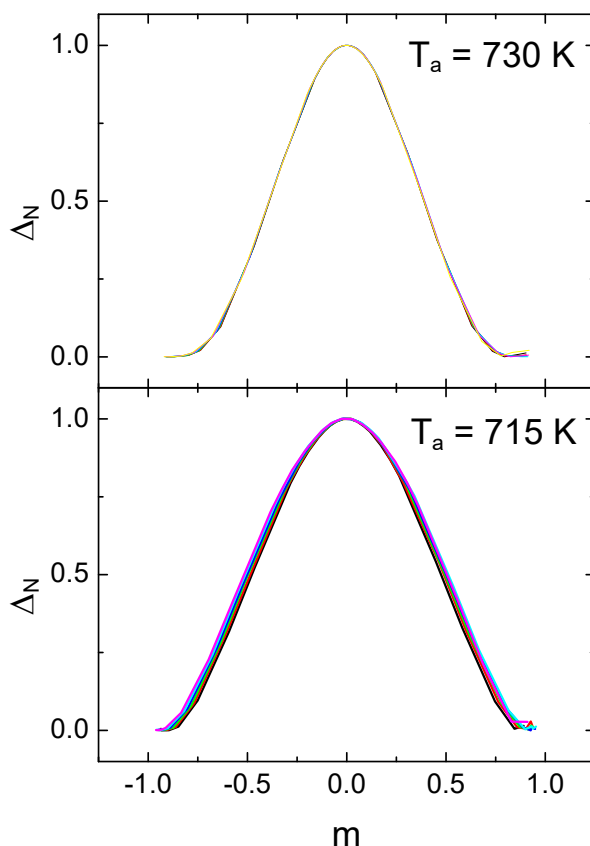
57. ábra. A 475 K-en mért, 715, ill. 730 K-ig előhőkezelt $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ minták $\Delta(m)$ függvénye: kísérleti adatok (keresztek); a jósolt F -ből [(24)-es egyenlet] számolt függvény (vonalak).



58. ábra. A 475 K-en mért, 715, ill. 730 K-ig előhőkezelt $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ minták redukált hiszterézisgörbéi: kísérleti adatok (keresztek); a kísérleti F használatával kapott (folytonos vonalak) és a jósolt F segítségével számolt illesztés. A görbéket 2 kOe-ig mértük. 730 K-re a két illesztés egybeesik.

Gondosan kell eljárni a (16)-os egyenletnek a levágási függvény (kísérleti F) meghatározását célzó használatánál. Míg a magasabb hőkezelési hőmérséklet esetén nincs különbség a kísérleti F felhasználásával és a (24)-es egyenlet (jósolt F) által kapott illesztett hurkok között, az alacsonyabb hőmérsékleten hőkezelt mintánál a jósolt F használatával a kísérleti és a jósolt hurok eltér egymástól. Az, hogy a jósolt F nem képes visszaadni a kísérleti hurkot, annak a jele lehet, hogy vagy erre az esetre a modell nem pontos, vagy, ahogy meg fogjuk mutatni a vizsgált mintákra, módosítani kell rajta, hogy pontosabban reprodukálja a mért hiszterézishurkot.

Számos oka lehet annak, hogy a dipolárisan kölcsönható szuperparamágneses részecskék modellje egy bizonyos mintára nem működik, pl. a kölcsönhatások erősebb volta, ami a modellben használt Taylor-sorfejtés magasabb rendű tagjainak alkalmazását teheti szükségessé, vagy nem dipoláris eredetű kölcsönhatások jelenléte, ami a Mo-mentes minta esetében valószínű, hiszen itt a koercitív erő maximumát a minta szerkezeti átalakulásának veszélye miatt nem lehetett elérni. Ezek az okok azonban nem lehetnek felelősek a 715 K-ig előhőkezelt, Mo-tartalmú minta viselkedéséért, mivel ebben az esetben mind a visszamaradó amorf mátrix Curie-hőmérséklete, mind a kristályos hányad kisebb, mint a 730 K-ig előhőkezelt mintánál, és ez ellenkező viselkedést indokolna (azaz a modelltől való erősebb eltérést a 730 K-ig előhőkezelt mintánál, de nem ezt tapasztaljuk).



59. ábra. Különböző hőmérsékleteken mért, 715, ill. 730 K-ig előhőkezelt $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ minták kísérleti $\Delta_N(m)$ függvénye.

Egy másik, szintén kizárható hatás, hogy blokkolt részecskék vannak a vizsgált mintákban. Megmutatták, hogy blokkolt és kölcsönható szuperparamágneses részecskék együttes jelenléte esetén, a normált $\Delta(m)$ görbéknek $[\Delta_N(m)]$ nem szabad egybeesniük különböző hőmérsékletekre, és a blokkolt részecskék az okai a mestergörbe-viselkedéstől való jelentős eltérésnek [167]. Ez biztosan nincs így, amit az 59. ábra szemléltet. A görbék a 730 K-ig előhőkezelt mintánál nagyon jól egybeesnek, és a 715 K-ig előhőkezelt minta görbéi is csak kis eltérést mutatnak a mestergörbétől.

Ezért megvizsgáljuk annak a lehetőségét, hogy a 715 K-ig előhőkezelt minta viselkedése a minta mágneses momentumai eloszlásának köszönhető-e, amely szélesebb, mint a 730 K-ig előhőkezelt minta esetében (utóbbinál egyetlen mágneses momentummal lehetett illeszteni).

5.2.2.2 Részecskeeloszlás használata

Az eredeti modell szerint [157] a mágneses momentumok eloszlására való kiterjesztést úgy kell elvégezni, hogy a memóriafüggvényben az átlagos redukált mágnesezettséget használjuk. Ezért a hiszterézisgörbe ágait a következőképpen kapjuk meg:

$$M_{\pm} = \sum_i N_i \mu_i m_{\pm,i} \quad , \quad (25)$$

ahol N_i az egyes momentumjárulékok részecskéinek sűrűsége, μ_i ezek mágneses momentuma és

$$m_{\pm,i} = L \left(\frac{\mu_i H}{k_B T} \pm \frac{\mu_i H_0}{k_B T} F(m_0) \right) \quad , \quad (26)$$

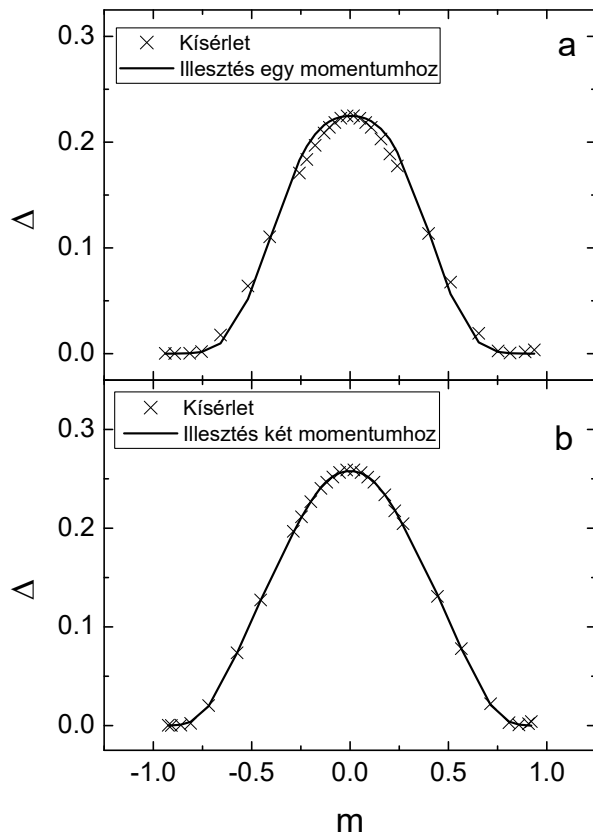
ahol m_0 alsó indexe azt jelzi, hogy F kifejezésében az átlagos redukált mágnesezettséget használjuk. A kölcsönhatási teret erre a részecskerendszerre így definiáljuk:

$$H_0 = \frac{3k_B T m_r}{\langle \mu_a \rangle} \quad , \quad (27)$$

ahol $\langle \mu_a \rangle = \sum p_i \mu_i$ a részecskék átlagos mágneses momentuma és p_i az egyes járulékok hányada.

Ezen érvelés szerint a redukált mágnesezési görbe félkülönbsége a következőképpen adódik:

$$\Delta = \frac{\langle \mu_a \rangle H_0}{k_B T} F(m_0) L'(m_0) \quad . \quad (28)$$



60. ábra. A 475 K-en mért, 715 K-ig előhőkezelt $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ minta $\Delta(m)$ függvényéhez való illesztés egy (a) és két (b) mágneses momentum használatával.

Ezért a modell szerint a $\Delta(m)$ görbe egyetlen mágneses momentumhoz, mégpedig az eloszlás átlagához rendelhető hozzá. Az 60. (a) ábra a 715 K-ig előhőkezelt minta kísérleti $\Delta(m)$ görbéjének illesztését mutatja a (28)-as egyenlethez, nyilvánvalóvá téve, hogy bár az illesztés minősége valamit javult az 57. ábrához képest, még mindig lényeges eltérés van a kísérleti és a megjósolt viselkedés között nagy és kis terekre. Az 57. ábrához viszonyított jobb illesztésnek az az oka, hogy a mostani esetben a legkisebb négyzetes illesztést közvetlenül a Δ görbére alkalmazzuk és ezért az illesztett görbe a kísérleti adatok fölött és alatt megy a görbe különböző részein; az 57. ábra esetén azonban az illesztés a mágnesezési görbére történik, ami az illesztett $\Delta(m)$ görbét mindig a megfelelő kísérleti $\Delta(m)$ görbe alá kényszeríti.

A $\Delta(m)$ függvény illesztésekor tapasztalt eltérés csökkentése érdekében azt kell figyelembe vennünk, hogy ebben az átlagtér-modellben a hiszterézis a kölcsönhatási térből, H_0 , ered, amelynek a (27)-es egyenleten keresztül a részecskék átlagos mágneses momentumától kell függnie, ugyanis egy adott momentum helyén H_0 a rendszer maradék része által keltett dipoláris tér erősségének mértéke. (H_0 fizikai jelentése tehát nem változik az egyetlen mágneses momentumot tartalmazó modellhez képest.) Az egyes momentumkomponenseknek a redukált mágnesezettséghez való járulékát a (18)-as egyenlet sorfejtésével kapjuk, melynek első deriváltat tartalmazó tagja definíció szerint a hiszterézishurok ágai közötti félkülönbség, Δ :

$$m_{\pm,i} = L\left(\frac{\mu_i H}{k_B T}\right) \pm \Delta_i \quad , \quad (29)$$

ahol

$$\Delta_i = \frac{\mu_i H_0}{k_B T} F(m_i) L'(m_i) \quad . \quad (30)$$

A teljes részecskerendszer hiszterézisgörbéjét a következőképpen fejezhetjük ki:

$$m_{\pm} = \sum_i p_i L\left(\frac{\mu_i H}{k_B T}\right) \pm p_i \Delta_i \equiv m \pm \Delta \quad , \quad (31)$$

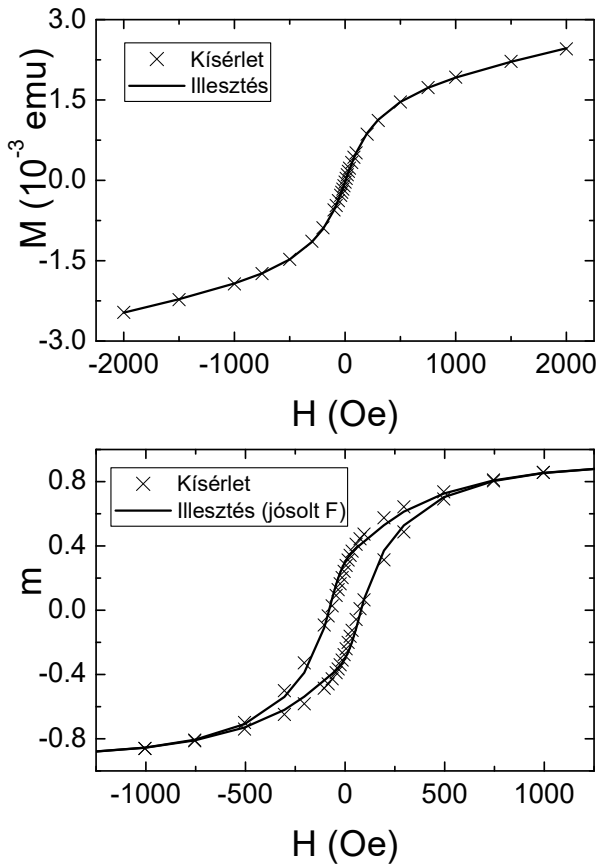
ahol

$$\Delta = \sum_i p_i \Delta_i \quad . \quad (32)$$

Amennyiben a (30)-es egyenletben μ_i és m_i helyére átlagokat írunk (rendre $\langle \mu_a \rangle$ és m_0), azaz egy részecskének az átlagos kölcsönhatási térre, H_0 , adott válasza, Δ , csak a rendszerre jellemző H_0 -tól, a részecskék átlagos mágneses momentumától és a levágási függvényen keresztül az átlagos mágnesezettségtől függ, visszakapjuk a (28)-as egyenletet. Erről korábban megmutattuk, hogy nem képes pontosan visszaadni a kísérleti adatokat. Logikus feltenni, hogy a részecske válasza nem μ és m átlagértékétől függ, hanem figyelembe kell venni, hogy ezek értékei különböző részecskékre különbözőek. A fenti érvelésből természetes módon következik, hogy a $\Delta(m)$ görbét a részecskeméret-eloszlással (p_i) súlyozott, különböző részecskemomentumokhoz tartozó járulékok (Δ_i) összegével kell illeszteni a (32)-es egyenlet szerint, amelyben az egyes járulékokat a (30)-as egyenlet adja meg. Megjegyezendő, hogy az egyes járulékokban minden egyes részecske a saját, mérettől függő mágneses momentumával szerepel, szemben az eredeti modellel, amelyben az átlagos mágneses momentumot használjuk.

Azt, hogy a fenti feltételezések mennyire igazolhatók a kísérleti adatok fényében, egy mindössze kétkomponensű szemcseméret-eloszlással fogjuk ellenőrizni azért, hogy az illesztési paraméterek számát minimalizáljuk és ennek ellenére az eredményekre ésszerű fizikai magyarázatot adhassunk. Az 60. (b) ábrán látható a kísérleti $\Delta(m)$ görbe illesztése a (32)-es egyenlethez két járulék feltételezésével. Az illesztés jósága jelentősen javult az 60. (a) ábrán mutatott, egyjárulékos esethez képest. Az illesztésből kinyertük mindkét komponens mágneses momentumát és az eljárás következetességét úgy ellenőriztük, hogy ezeket az értékeket felhasználva illesztettük a hiszterézismentes mágnesezési görbét (61. ábra). Meg kell jegyezni, hogy a lineáris járulék, melyet az illesztésekben azért használtunk, hogy

figyelembe vegyük a nem a nanokristályokból származó jelet, nem befolyásolja a $\Delta(m)$ görbe alakját. Ezért utóbbi illesztésekor eggyel kevesebb szabad paraméterünk van, mint a hiszterézismentes görbe Langevin-illesztésénél.



61. ábra. *Felső ábra:* a 475 K-en mért, 715 K-ig előhőkezelt $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ minta hiszterézismentes mágnesezési görbéjéhez való Langevin-illesztés ugyanannak a két mágneses momentumnak a használatával, amelyet az 60. (b) ábrán mutatott illesztésből kaptunk. *Alsó ábra:* a megfelelő redukált hiszterézishurok. Kísérleti adatok (keresztek) és illesztések (folytonos vonalak).

A hiszterézisgörbe ágait a következőképpen számoljuk:

$$M_{\pm} = N_1 \mu_1 m_{\pm,1} + N_2 \mu_2 m_{\pm,2} \quad , \quad (33)$$

ahol

$$m_{\pm,i} = L \left(\frac{\mu_i H}{k_B T} \pm \frac{\mu_i H_0}{k_B T} F(m_i) \right) \quad . \quad (34)$$

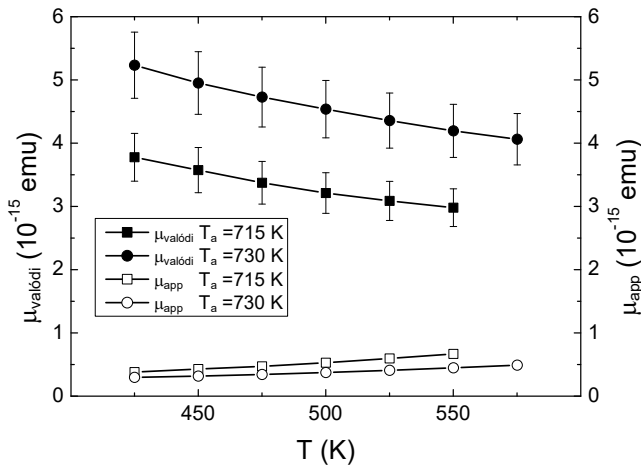
Itt N_i a részecskék sűrűsége és μ_i azok mágneses momentuma az i -edik komponensre ($i = 1,2$).

A 61. ábra együtt mutatja a kísérleti pontokat a hiszterézishurok illesztett görbéjével, igazolva, hogy a szemcseméret-eloszlást használó módosított modell sokkal jobb illesztést ad a hiszterézisgörbére (összehasonlítva az 58. ábra megfelelő szaggatott görbéjével, mivel azt az egyetlen átlagos mágneses momentummal számolt, ún. jósolt F levágási függvényből kaptuk). Az illesztett és kísérleti görbék között megmaradó különbségek a mindössze két komponens tartalmazó szemcseméret-eloszlás leegyszerűsített voltából származhatnak. Azonban a mágneses relaxációnak is lehet hatása ezekre a különbségekre [168], [169], bár a hiszterézisgörbéket csökkentett sebességgel mértük (kb. 150 min volt egy hiszterézishurok

mérési ideje) és a térvökmény mérési pontról mérési pontra viszonylag kicsi volt azért, hogy minimalizáljuk ezt a hatást.

5.2.3 A mágneses momentumok hőmérsékletfüggése

Az illesztésből kapott mágneses momentumok értelmezéséhez tekintetbe kell vennünk, hogy a dipól-dipól kölcsönhatás nem csak hiszterézist okoz, hanem torzítja is a részecskék mágneses momentumának hőmérsékletfüggését. Mivel a minták mikroszerkezete nem változik a vizsgált hőmérséklet-tartományban, a mágneses momentumnak a mérési hőmérséklet emelkedésével megfigyelt növekedése nem magyarázható szemcsenövekedéssel (62. ábra). Ezért arra a következtetésre kell jutnunk, hogy a Langevin-illesztésből kapott momentumok nem aktuális (valódi) momentumok, hanem csak látszólagosak.



62. ábra. A 715, ill. 730 K-ig előhőkezelt $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ minták látszólagos (üres szimbólumok, jobb tengely) és valódi (telt szimbólumok, bal tengely) mágneses momentumainak hőmérsékletfüggése. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak. A látszólagos mágneses momentumok hibahatárai összemérhetők a szimbólumok méretével.

Meg lehet mutatni, hogy ez a hatás egy ún. T^* effektív hőmérséklettel jellemezhető, amelynek összefüggésben kell lennie a részecskék közötti dipól-dipól kölcsönhatással [158]. Ezt a modellt, amely eredetileg a nanorészecskék hiszterézises viselkedését leíró másik modelltől [157] függetlenül értelmezte a hiszterézismentes mágnesezési görbe hőmérsékletfüggését, részletesen ismertettük az 5.1.2.2 fejezetben. Ebben elsőként kísérletet tettünk a két fizikailag független viselkedés összekapcsolására, mely valószerű eredményekhez vezetett [T12], [T13]. A következőkben bemutatjuk ezen egyesített modell újabb módosítását, amely megoldja a korábbi változat néhány problémáját.

Az 5.1.2.2 fejezetben megállapítottuk a látszólagos (μ_{app}) és aktuális (μ) mágneses momentum, valamint a látszólagos (N_{app}) és aktuális (N) részecskesűrűség közötti összefüggést, melyet rendre a (21)-es és (22)-es egyenlet ír le. A két, különböző kölcsönhatási paramétert (H_0 , T^*) tartalmazó modell összekapcsolása azon alapszik, hogy korreláció van a kölcsönhatási hőmérséklettel (T^*) jellemzett termikus energia és a kölcsönhatási térrel (H_0)

figyelembe vett mágneses energia között. Ezt megfontolva úgy gondoljuk, hogy utóbbi energiát a részecskéknek a kölcsönhatási tér hatását érző aktuális (valódi) mágneses momentumával kell összekapcsolni:

$$\xi\mu H_0 = k_B T^* \quad . \quad (35)$$

Meg kell jegyezni, hogy a két modellt korábban (5.1.2.2 fejezet) úgy hoztuk egymással összefüggésbe, hogy a látszólagos momentumot használtuk [(23-as egyenlet)]. Bár ez a különbség kicsi a tiszta szuperparamágneses rendszerhez közeli hőmérséklet-tartományban, ami volt az eset a Cr-tartalmú Finemet-ötvözeteknél [T12],[T13], az eltérések nagyobbak lesznek szélesebb hőmérséklet-tartományban, ami viszont most az eset. Az 52. ábrán a koercitív erő maximumához közeli hőmérséklet-tartományban megfigyelt, a várt lineáris viselkedéstől való elhajlásra már az 5.1.2.2 fejezetben felhívtuk a figyelmet; elképzelhető, hogy ez is részben a látszólagos mágneses momentum akkori használatából adódott.

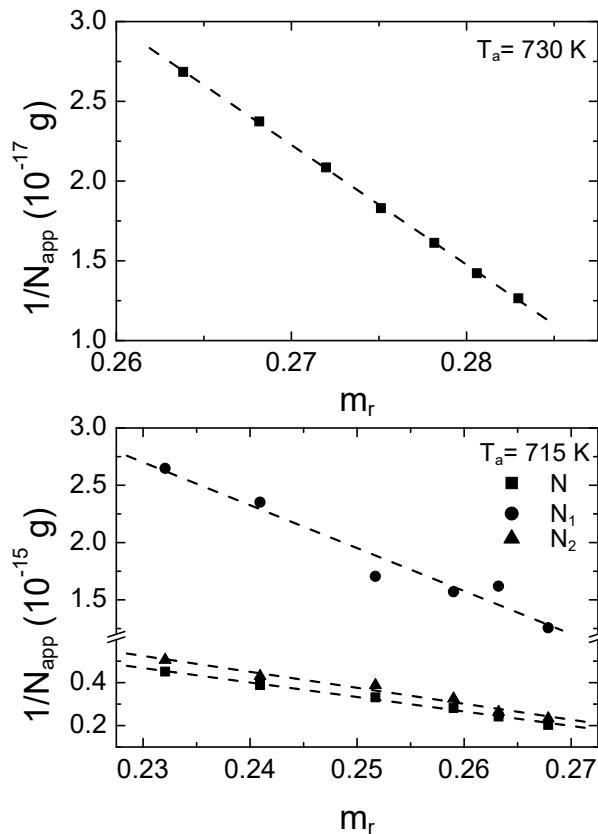
Tekintetbe véve a (17)-es egyenletben szereplő momentum látszólagos voltát (mivel Langevin-illesztésből kaptuk), valamint felhasználva a (21)-es egyenletet, a kölcsönhatási teret kifejezhetjük a kölcsönhatási hőmérséklet és a valódi mágneses momentum segítségével:

$$H_0 = \frac{3k_B(T + T^*)m_r}{\mu} \quad . \quad (36)$$

A (22), (35) és (36)-os egyenleteket kombinálva, megkapjuk a részecskék látszólagos és valódi sűrűsége közötti kapcsolatot:

$$\frac{1}{N_{\text{app}}} = \frac{1}{N} (1 - 3\xi m_r) \quad . \quad (37)$$

Ezért a részecskék reciproklátszólagos sűrűségének egyenest kell adnia a hiszterézishurkok redukált remanenciája függvényében, amiből ki lehet nyerni a részecskék aktuális sűrűségét és a ξ arányossági tényezőt (63. ábra). A 715 K-ig előhőkezelt minta esetében mindkét mágneses járulékos paramétereit (N_1 , N_2) felrajzoltuk a sűrűség átlagos értékével (N) együtt. A lineáris illesztésből lezármatott paramétereket az 5. táblázat mutatja. Megemlítsérem, hogy az összes lineáris illesztés ugyanazt az 1 körüli értéket szolgáltatotta a ξ arányossági tényezőre. Ez megközelítésünk pontosságáról tanúskodik, mivel a (35)-ös egyenlet éppen azt jelenti, hogy mindkét effektus (hiszterézis és a hiszterézismentes görbe hajlása) a dipólus-dipólus kölcsönhatási energia megnyilvánulása. Mivel azonban a mágneses energia a részecskék aktuális eloszlásának átlagát foglalja magában, elfogadható, hogy ξ kissé eltér 1-től.



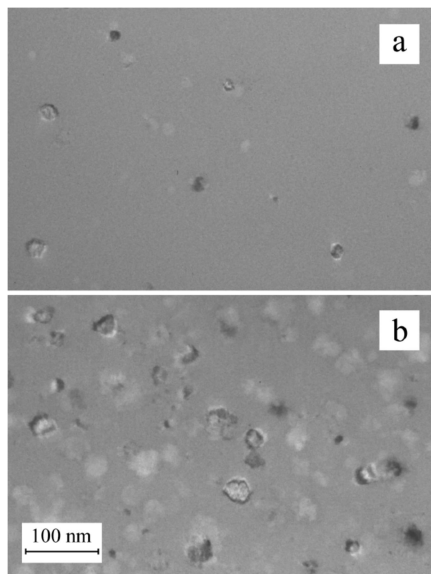
63. ábra. A 715, ill. 730 K-ig előhőkezelt $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ minták látszólagos részecskesűrűségének reciproka a hiszterézis-hurkok redukált remanenciájának függvényében. A vonalak az adatokhoz való lineáris illesztések. A 715 K-en előhőkezelt minta esetén az átlagos részecskesűrűséggel együtt a mágneses momentum mindkét járulékhöz tartozó részecskesűrűséget is felrajzoltuk.

	$T_a=715\text{ K}$	$T_a=730\text{ K}$
$N(1/g)$	$(5.0 \pm 0.2) \times 10^{14}$	$(4.45 \pm 0.03) \times 10^{15}$
$N_1(1/g)$	$(8.8 \pm 0.8) \times 10^{13}$	
$N_2(1/g)$	$(4.5 \pm 0.3) \times 10^{14}$	
ξ	1.11 ± 0.09	1.11 ± 0.02
ξ_1	1.1 ± 0.2	
ξ_2	1.1 ± 0.2	

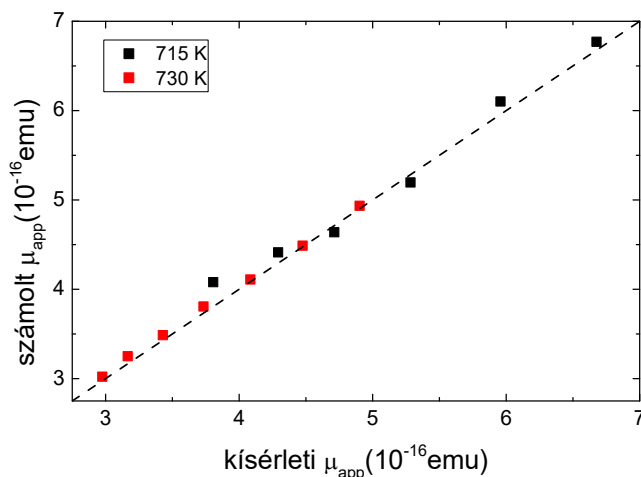
5. táblázat. Valódi részecskesűrűség és a (37)-es egyenletben szereplő arányossági tényező a 715, ill. 730 K-ig előhőkezelt $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ mintákra. Az előbbi esetben az átlagos mágneses momentumnak és az egyes járulékoknak megfelelő értékeket is feltüntettük.

A mágneses momentumok valódi értékeit (a 715 K-ig előhőkezelt minta esetében az átlagértéket) a 62. ábrán rajzoltuk fel. Ahogy várható, a mágneses momentum (szemcseméret) növekszik a hőkezelési hőmérséklettel, csökken viszont a mérési hőmérséklet növekedésével. Feltételezve, hogy a nanokristályok tiszta Fe-ből állnak, az átlagos mágneses momentumok 14, ill. 16 nm átlagos szemcseméretnek felelnének meg rendre a 715, ill. 730 K-ig előhőkezelt mintákban. Az előbbi esetben az illesztésből kapott két momentumjárulék 13, ill. 17 nm átlagos szemcseméretnek feleltethető meg. Ezek az eredmények összhangban vannak a szemcseméret telítődésével, ami magasabb hőkezelési hőmérsékleteknél a szemcseméret-eloszlás keskenyedését okozza. TEM-megfigyelések (64. ábra) azt mutatják, hogy a 715 K-ig előhőkezelt mintában jelentősen különböző méretű szemcsék vannak egyidejűleg jelen, míg a 730 K-ig előhőkezeltben a szemcsék méretben sokkal egységesebbek; kisebb méretűek nem mutathatók ki. Az utóbbi mintában talált legnagyobb szemcseméret 30 nm nagyságrendű. A TEM-ből kapott szemcseméretetek azonban nagyobbak, mint a mágnesezettség-görbék

illesztéséből számoltak, ami az ilyen típusú rendszereknél megszokott [158], [T11]. Érdeemes megemlíteni, hogy bár a 30 nm-es szemcseméret tekinthető [170] az egydoménes Fe-



64. ábra. A 715 (a), ill. 730 K-ig (b) előhőkezelt $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ minták TEM-képei.



65. ábra. A Langevin-illesztésből kapott és a modell alapján jósolt látszólagos mágneses momentum korrelációja. A vonal 1 meredekségű egyenesnek felel meg.

részecskék kritikus méretének (amelynél kisebb értékeknél energetikailag kedvezőbb, ha nem alakul ki doménfal), a tényleges érték erősen függ a geometriától [171]. Ezenfelül, ami mágneses mérések számára lényeges, az az ún. mágneses méret, amely a kritikus méret alatt van. Ha a részecskék többdoménesek volnának, a modell nem lenne alkalmazható, sőt a koercitív erőnek csökkennie kellene növekvő szemcsemérettel, ami az 55. ábrán bemutatottal ellentétes viselkedés lenne. Mindez a modell felhasználhatóságát támasztja alá.

Belső ellenőrzésként, amennyiben a kölcsönhatási paramétereket kinyerjük az illesztésekből és a valódi mágneses momentumokat kiszámoljuk, a (21)-es egyenletből meg tudjuk jósolni a vizsgált mintákhoz tartozó látszólagos mágneses momentumokat. A 65. ábra figyelemre méltó korrelációt mutat a kísérleti adatok Langevin-illesztéséből kapott és a modelltől jósolt látszólagos momentumok között.

Összegezve, a nanoszerkezetű lágymágneses anyagok nagy telítési mágnesezettséggel és rendkívül kis kezdőpermeabilitással tűnnek ki. Ígéretesen alkalmazhatók pl. mágneses szenzorként és speciális transzformátorok magjaként. Az optimális összetételek megtalálásához ismerni kell a fenti paramétereket meghatározó fizikai folyamatokat, amihez a fenti kutatás is hozzájárult.

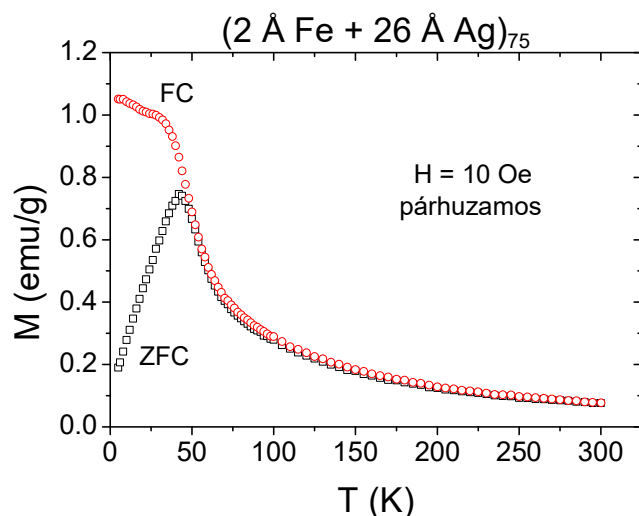
6. Fe-Ag összetételű granuláris multirétegek mágneses tulajdonságai

6.1 Mágneses relaxáció Fe-Ag granuláris multirétegekben

A néhány monoréteg tartományába eső vasréteg-vastagságú Fe-Ag multirétegek mágneses relaxációját először epitaxiálisan növesztett multirétegekben figyelték meg [172]. A relaxációt kezdetben a ferromágneses rétegek kétdimenziós természetének tulajdonították [173], de a mágneses hiperfinom tér lineáris hőmérsékletfüggése [174] a Fe szigetstruktúrára utalt. A térben (FC) és nulla térben (ZFC) hűtött minta mágnesszettségének egymástól való eltérése polikristályos multirétegekben kétségkívül Fe-szigetek kistrészcseke-viselkedését jelzi [175]. Ez a megfigyelés nem meglepő, hiszen a Fe-Ag közismerten nem keveredő rendszer, így ideális a granuláris mágneses viselkedés tanulmányozására. Az ilyen ún. nem folytonos vagy granuláris multirétegek szuperparamágneses tulajdonságai számos vizsgálat tárgyát képezték [176], [177], [178], [179], hasonlóan az együttes leválasztással készített granuláris ötvözetekéihez [180], [181]. Az SPM-tulajdonságokat alapvetően a mágneses anizotropia és a ferromágneses szemcsék méreteloszlása, valamint a részecskék közötti kicserélődési és dipólus-dipólus kölcsönhatások erőssége határozza meg egy-egy rétegen belül és a rétegek között is [182], [183]. A mágneses klaszterek koncentrációjának függvényében fázisdiagramot állítottak össze a nem folytonos multirétegekre [184], [185], [186] és a granuláris ötvözetekre [180], [181], mely az SPM, kölcsönható SPM, szuperspinüveg és szuperferromágneses állapotokat tartalmazza. Számos munka [187], [188], [189] számol be nem folytonos multirétegek mágneses tulajdonságainak módosulásáról, miközben változtatják mind a mágneses ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$), mind a nemmágneses (Al_2O_3) réteg vastagságát. A felületi nanoszerkezetek kialakulását és mágneses tulajdonságait részletesen tárgyalja egy összefoglaló cikk [190].

A továbbiakban két általunk készített Fe-Ag granuláris multirétegen mutatjuk be részletesen e nemegyensúlyi ötvözetek szuperparamágneses tulajdonságait [T15]. A Fe-Ag multirétegeket a tiszta elemek időben váltakozó elektronsugaras párologtatásával állítottuk elő 10^{-7} Pa vákuumban. A szilícium-egykristályból álló hordozót nem hűtöttük a párologtatás során. A rétegek nominális vastagságát a sugárintenzitás és a párolgási idő módosításával változtattuk és rezgő kvarcoszcillátorral kalibráltuk. Az 1000-2000 Å teljes vastagságú minták polikristályosak és oszlopos szerkezetű rétegnövekedést mutatnak. Mindkét minta legfelső rétege Ag, mely megakadályozza a Fe-rétegek oxidációját. A két minta rétegszerkezete a

következő: (1) Si(111)/55 Å Ag + (2 Å Fe + 55 Å Ag)₃₅ és (2) Si(111)/26 Å Ag + (2 Å Fe + 26 Å Ag)₇₅. (A zárójelek melletti alsó index a rétegpárok ismétlődési számát jelzi.)



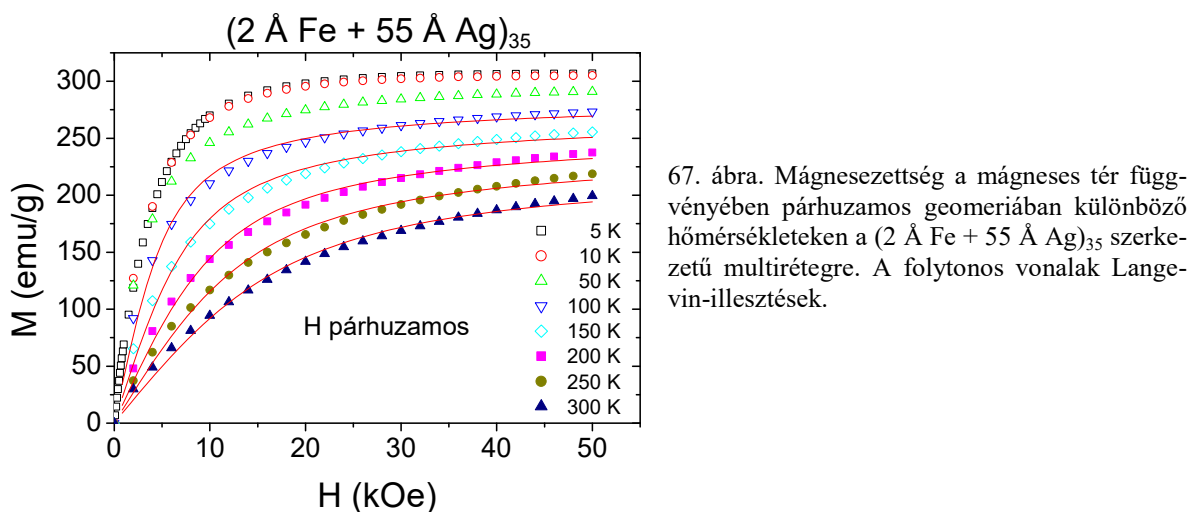
66. ábra. A mágnesezettség hőmérsékletfüggése párhuzamos geometriában $H = 10$ Oe-ben mérve a $(2 \text{ \AA Fe} + 26 \text{ \AA Ag})_{75}$ szerkezetű multirétegre. ZFC: nulla térben való hűtés; FC: 10 Oe-es térben való hűtés.

A két Fe-Ag multiréteg mágnesezettségét a hőmérséklet ($5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) és a mágneses tér ($0 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$) függvényében mértük kétféle mintaorientációval (a rétegfelülettel párhuzamos, ill. arra merőleges mágneses térben). A mágneses jelből kivontuk a $6 \times 6 \text{ mm}^2$ (párhuzamos geometria), ill. $4 \times 4 \text{ mm}^2$ (merőleges geometria) felületi méretű Si-hordozó jelét. Példaként a 66. ábra a második minta mágnesezettségének hőmérsékletfüggését mutatja, melyet $H = 10$ Oe térben mértünk párhuzamos geometriában, miután a mintát nulla térben (ZFC), ill. 10 Oe-es térben (FC) szobahőmérsékletéről lehűtöttük. Nagyon éles maximum figyelhető meg a ZFC-görbén kb. 43 K-nél, amely fölött a ZFC- és FC-görbék egybeesnek, míg e hőmérséklet alatt eltérnek egymástól. Ez egy $T_B = 43 \text{ K}$ blokkolási hőmérsékletű szuperparamágnesre jellemző tipikus viselkedés.

Egy kistrészecske-rendszer kezdősuszeptibilitását rendszerint úgy mérjük, hogy a rendszert egy, a T_B blokkolási hőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten lemágnesezzük, miáltal a részecskemomentumok véletlenszerű irányokba állnak be. Utána a rendszert tér nélkül egy T_B -nél sokkal alacsonyabb hőmérsékletre hűtjük, amelyen a rendszer (mágnesesen) fagyott állapotba kerül, és végül kis teret alkalmazva emelkedő hőmérséklet mellett mérjük a mágnesezettséget. A kezdeti növekedés a befagyott mágneses momentumok fokozatos olvadásának köszönhető, amint a termikus energia az anizotrópia-energia ellenében lehetővé teszi az egyes részecskemomentumok tér irányába történő beállítását. Amikor a termikus energia meghaladja a legnagyobb méretű részecske anizotrópia-energiáját, elérjük a szuperparamágneses állapotot, és a részecskerendszer mágnesezettsége csökkenésnek indul. A így mért görbét ZFC-mágnesezettségnek (zero-field cooled) hívjuk. Úgy is mérhetünk egy görbét, hogy ugyanezt az eljárást követjük, de a mintát kis térben hűtjük le; az így kapott

görbét FC-mágneszettségnek (field-cooled) nevezzük. Mindkét görbe értékes információt szolgáltat a részecskékről, mivel az anizotrópia-energia KV -vel arányos, ahol K az anizotrópia-állandó és V a részecsketérfohat. A ZFC-görbe maximumának hőmérsékletét általában átlagos blokkolási hőmérsékletnek hívják, bár az nem szükségképpen egyezik meg a részecskerendszer T_B -eloszlása maximumához tartozó hőmérséklettel.

Hasonló ZFC-FC görbéket kaptunk ugyanerre az ötvözetre merőleges geometriában és a másik multirétegre is mindkét geometriában. Az utóbbi esetben a blokkolási hőmérsékletre $T_B = 38$ K értéket mértünk. Hasonló szuperparamágneses viselkedést figyeltek meg egyes gázporlasztással [191] és kis energiájú klaszterleválasztással [192] előállított Fe-Ag granuláris filmekben, amelyekben rendre 11 Å, ill. 50 Å méretű Fe-klaszterek voltak Ag-mátrixba ágyazva.

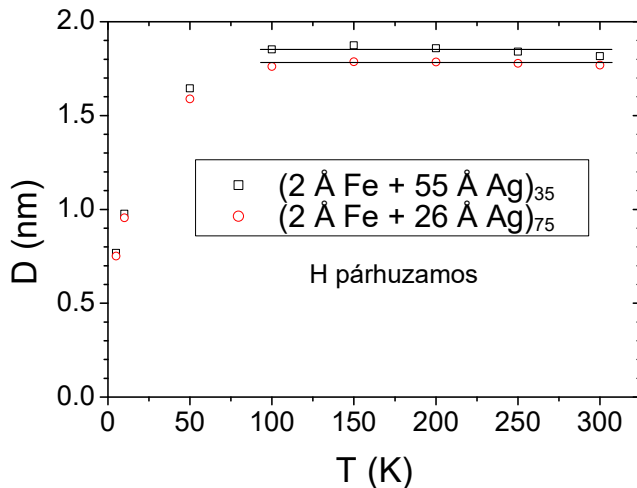


67. ábra. Mágneszettség a mágneses tér függvényében párhuzamos geometriában különböző hőmérsékleteken a $(2 \text{ \AA Fe} + 55 \text{ \AA Ag})_{35}$ szerkezetű multirétegre. A folytonos vonalak Langevin-illesztések.

Az első minta mágneszettségének térfüggését különböző hőmérsékleteken a 67. ábra mutatja párhuzamos geometriában. Miként a hőmérsékletfüggésnél, hasonló görbéket kaptunk ugyanerre az ötvözetre merőleges geometriában és az első multirétegre is mindkét geometriában. A görbéket Langevin-függvénnyel illesztettük (folytonos vonal a 67. ábrán). A 100 és 300 K közötti hőmérséklet-tartományban jó illesztéseket kaptunk; a kis eltérések a klaszterméret-eloszlásnak tulajdoníthatók, melyeket nem vettünk figyelembe az illesztéseknél. Az illesztésből nyert D klaszterméret a 68. ábrán látható mindkét ötvözetre párhuzamos geometriában. D egy gömb alakúnak feltételezett klaszter átmérője és a klaszterek illesztésből kapott átlagos mágneses momentumából úgy számoljuk ki, hogy a két Fe-atom közötti távolságot 2,5 Å-nek vesszük (ennek okát ld. később). Merőleges geometriában szobahőmérséklet környékén hasonló eredményeket kapunk mindkét ötvözetre. Bár a fenti mérések arra utalnak, hogy a klaszteranizotrópia számottevően nem különbözik a multiréteg síkjában, ill. arra merőlegesen alkalmazott mágneses térben, Mössbauer-spektroszópiával

megmutatható, hogy a $(t_{\text{Fe}} \text{ \AA} \text{ Fe} + 26 \text{ \AA} \text{ Ag})_{10}$ ($2 \text{ \AA} \leq t_{\text{Fe}} \leq 10 \text{ \AA}$) rétegsorrendű multirétegsorozatban a spontán mágnesezettség $t_{\text{Fe}} \sim 6 \text{ \AA}$ -nál kisebb vasvastagságoknál a mintasíkra merőlegesen áll, ennél nagyobb vasvastagságoknál a mintasíokban fekszik. Valószínűsíthető, hogy a merőleges anizotrópia megjelenése $t_{\text{Fe}} < 6 \text{ \AA}$ vasvastagságoknál a Fe-Ag multirétegek belső (intrinszik) tulajdonsága [221]. Co/Au [193], Fe/Au [194] és Fe/Ag [195] filmekben végzett elméleti számítások is arra az eredményre vezettek, hogy a mágneses atom rétegszámának növelésével egy kritikus értéknél ($N_{\text{crit}} \sim 3-6$) a síkra merőleges anizotrópia síkbelivé megy át. Az elméleti számítások tehát megerősítik e jelenség létezését, de a Fe-klaszterekből álló granuláris multirétegekkel való közvetlen párhuzam kétséges, mivel a számításokban a mágneses atomok összefüggő rétegeket alkotnak.

A két Fe-Ag ötvözetre a 100-300 K hőmérséklet-tartományban talált közelítőleg állandó klaszterméret, $D = 18-19 \text{ \AA}$, jelzi, hogy ezek a multirétegek jól leírhatók nemkölcönható részecskék együtteseként. Mivel ugyanazt a klaszterméretet kaptuk mindkét geometria esetén, ebből az következik, hogy a részecskék alakja nem tér el jelentősen a gömbétől. Ez a leírás nem működik alacsony hőmérsékleteken (a blokkolási hőmérséklet alatt), ahol a Langevin-illesztés nem képes leírni a mért görbét és csökkenő látszólagos klaszterméretet eredményez csökkenő hőmérséklettel (68. ábra).



68. ábra. Klaszterméret a hőmérséklet függvényében párhuzamos geometriában a $(2 \text{ \AA} \text{ Fe} + 55 \text{ \AA} \text{ Ag})_{35}$ és a $(2 \text{ \AA} \text{ Fe} + 26 \text{ \AA} \text{ Ag})_{75}$ szerkezetű multirétegre. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

A fenti mintákban található Fe- és Ag-szemcsék méretének röntgendiffrakciós módszerekkel történő meghatározását ellehetetleníti az fcc-Ag és a bcc-Fe diffrakciós vonalainak jelentős átlapolása, amit még fokoz a diffrakciós vonalak kis szemcseméret által okozott kiszélesedése. A 2 \AA nominális vasréteg-vastagságú mintákban a Fe-szemcsék kimutatása és szerkezeti meghatározása még transzmissziós elektronmikroszkópia a segítségével sem volt lehetséges [196]. A Mössbauer-spektrumban a paramágneses állapotban mérhető nagy kvadrupólfelhasadás azt jelzi, hogy a Fe-atomok többsége nem bcc-

környezetben található, de pusztán ez alapján határozott állítás a Fe-szemcsék szerkezetéről nem tehető. Feltételezhető, hogy a Fe-klaszterekben a Fe-atomok a bcc-környezetnél szorosabban illeszkednek egymáshoz, ezért egymástól való távolságukat a számításokban az fcc-Fe rácsállandójához közeli értéknek ($L_{\text{Fe-Fe}} = 2,5 \text{ \AA}$) vesszük. Mivel ezeknek a granuláris rendszereknek a szerkezete a szokásos röntgen- és elektrondiffrakciós módszerekkel nem tárható fel jól, a mágneses mérésekből levonható (esetenként indirekt) következtetések ésszerűnek tekinthető képet ad(hat)nak szerkezetükről.

A blokkolási hőmérsékletből 80 \AA körüli klaszterméret becsülhető a $KV = 25k_B T_B$ összefüggés alapján, K -ra α -Fe tömbi értékét használva ($K = 4,8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$). Hasonló értékeket közöltek a blokkolási hőmérsékletre és a klaszterméretre kis energiájú klaszterleválasztással előállított Fe-Ag granuláris filmekben, amelyekben transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) közvetlenül 50 \AA átlagos klaszterátmérőt mértek [192]. A Langevin-illesztésből (mágnesestér-függésből) és a blokkolási hőmérsékletből (hőmérsékletfüggésből) kapott jelentősen különböző klaszterméret az általunk vizsgált Fe-Ag ötvözetek esetében arra utal, hogy a klaszterek anizotrópia-állandója sokkal nagyobb a tömbi vasénál. Ezzel szemben Co-Ag multirétegekben sokkal kisebb (20%) különbséget találtak a két különböző módszerrel meghatározott klaszterméret között, a Co tömbi anizotrópia-állandóját használva [197], [198].

Az első, ill. második vizsgált multiréteg teljes (nominális) vastartalomra vetített telítési mágneszettségére rendre 306 emu/gFe ($3,06 \mu_B$), ill. 265 emu/gFe ($2,7 \mu_B$) adódik, mely sokkal nagyobb, mint a bcc-Fe tömbi értéke ($2,2 \mu_B$). Elméleti számítások [199], [200] azt mutatták, hogy Ag-felületre epitaxiálisan növesztett 1-2 atomi rétegű Fe atomjai $3 \mu_B$ értékű, nagy mágneses momentumot hordozhatnak. Ezt kísérletileg is megerősítették molekulásugaras epitaxiával (MBE) növesztett Fe(110)/Ag(111) és Fe(100)/Ag(100) multirétegeken végzett Mössbauer-vizsgálatok [172]. A megnövekedett (36 T) hiperfinom terű, pozitív izomereltolódású és jelentős kvadrupólfelhasadású járulékot a felületi Fe-atomoknak tulajdonították. Hasonló eredményeket kaptak magnetronporlasztással [201] és vákuumpárolgatással [202] előállított Fe-Ag multirétegeken. Másik módja Fe-atomok különböző Ag-környezetekben való tanulmányozásának párolgatással és gyors hűtéssel [203], valamint együttes párolgatással [204], [205] készített granuláris Fe-Ag rendszerek vizsgálata. Az utóbbi csoport a nemegyensúlyi $\text{Fe}_{100-x}\text{Ag}_x$ rendszert jellemezte széles összetétel-tartományban tömbi mágneses mérések, Mössbauer-spektroszkópia és röntgendiffrakció segítségével. A kristályszerkezetet $x = 14$ alatt, ill. $x = 60$ fölött rendre bcc-,

ill. fcc-típusúnak találták, míg közöttük a két szerkezet egyidejűleg van jelen. Az atomi Fe-momentum $2,5-2,9 \mu_B$ körüli értékkel maximumot mutatott $x = 60$ -nál, míg a Curie-hőmérséklet $T_C = 900$ K-ről ($x = 10$) nullára ($x = 95$) csökkent. Hasonló eredményeket kaptak Larica és mtsai [206] hűtött hordozóra történő párologtatással előállított Fe-Ag ötvözeteken. Az előző csoport adataitól [205] való szisztematikus eltéréseket (kisebb hiperfinom terek és Curie-hőmérsékletek) az előállítási módszer különbségeinek tulajdonították. A telítési mágnesezettségnek a két nem folytonos Fe-Ag multirétegre talált nagy értékei mind a néhány atomi réteg Fe-on végzett elméleti számításokkal [199], [200], [207], [208], mind az előbb idézett, együttes párologtatással előállított granuláris Fe-Ag rendszereken kapott kísérleti eredményekkel [204] összeegyeztethetők. A két Fe-Ag multirétegen mért nagy egy Fe-atomra eső mágneses momentum arról tanúskodik, hogy a kis szemcseméret révén a felületi Fe-atomok száma [178] és mágneses momentuma meghatározó jelentőségű az átlagos momentumra nézve. Mivel a nominális Fe-vastagságnak (2 \AA) nagy lehet a szisztematikus hibája, csak annyi állítható, hogy az egy Fe-atomra jutó momentum mindkét Fe-Ag ötvözetben határozottan nagyobb, mint a tiszta tömbi bcc-Fe atomi momentuma.

6.2 Fe-Ag multirétegek mágneses viselkedésének átfogó térképe

Célunk az volt, hogy elkészítsük a Fe-Ag multirétegek mágneses viselkedésének (elsősorban a blokkolási hőmérséklet változásának) átfogó térképét a Fe- (t_{Fe}) és az Ag- (t_{Ag}) vastagság, valamint a rétegpárok száma (n) függvényében. Ehhez a majd' két évtized alatt, a legkülönbözőbb paraméterekkel előállított multiréteg-mintáinkat használtuk, melyek egy részét különböző koncepciók alapján már korábban vizsgáltuk és az eredményeket publikáltuk [175], [178], [209], [210]. E fejezet végkövetkeztetései tehát nagyszámú minta tanulmányozásán alapszanak. A minták túlnyomó többségét a már korábban részletezett vákuumpárologtatással készítettük, de egy részüket molekulásugaras epitaxiás (MBE) berendezésben, forgó Si(111) hordozóra, 10^{-8} Pa nyomáson, szobahőmérsékleten, Knudsen-cellából történő párologtatással állítottuk elő. A különböző módon készült azonos szerkezetű minták mágneses tulajdonságai között nem volt lényeges eltérés. A minták általános szerkezete: Si/alapréteg + (t_{Fe} Fe + t_{Ag} Ag) $_n$ + fedőréteg, ahol t_{Fe} , ill. t_{Ag} rendre a Fe-, ill. az Ag-réteg vastagsága és n a Fe/Ag rétegpárok ismétlődési száma; az „alapréteg” a Si-szelet sima felületére közvetlenül párologtatott fémréteg (a legtöbb esetben ez Ag) és a „fedőréteg” a multiréteg oxidációját megakadályozó réteg. A vizsgált fenti általános szerkezetű

multiréteg-minták paramétereit a 6. táblázat tartalmazza. Mivel az összes minta Si(111) hordozón készült, a továbbiakban ezt nem jelöljük. Ahhoz, hogy a multirétegek mágneses tulajdonságainak t_{Fe} , t_{Ag} és n paramétereiktől való függésének általános trendjeit megállapíthassuk, olyan sorozatokat választunk ki a mintákból, amelyekben e paraméterek közül kettőt rögzítünk.

6.2.1 Fe-vastagságtól való függés

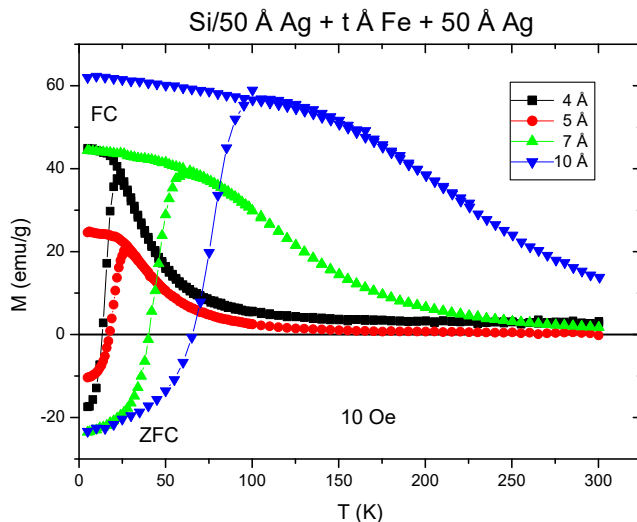
A 69. ábra a kisterű mágnesezettség hőmérsékletfüggését mutatja az 50 Å Ag + t_{Fe} Fe + 50 Å Ag multiréteg-sorozatra, mely csak egy rétegpárt ($n = 1$) tartalmaz egy Ag-alapréteg fölött. Az ábrán látható görbékre pillantva nyilvánvaló, hogy a mágnesezettség hőmérsékletfüggése egy szuperparamágneses részecske-rendszer viselkedését követi. Itt meg kell jegyezni, hogy mivel a névlegesen nulla tér valójában valamivel kisebb, mint -1 Oe az általunk használt SQUID-magnetométerben a szupravezető tekercs lemágnesezése után, a SPM-rendszer ZFC-görbéjében alacsony hőmérsékleteken gyakran „negatív” mágnesezettség jelenik meg. Ilyen effektusról az irodalom is beszámolt [189], [211].

6. táblázat. A vizsgált multirétegek áttekintése. Az egyes Fe- ill. Ag-vastagságokat (t_{Fe} ill. t_{Ag}) rendre vízszintes, ill. függőleges elrendezésben mutatjuk; a kereszteződési helyeken lévő számok a rétegpárok ismétlődési számát (n) vagy annak egy tartományát jelzik. A különféle színek (fehér, szürke és fekete) rendre az adott multiréteg mért mágneses viselkedését mutatják: SPM, SPM + FM, FM (magyarázat a szövegben). A ferdén satírozott cella mind SPM-, mind SPM + FM viselkedésű multiréteget tartalmaz. A jobb oldali utolsó oszlopban és a legalsó sorban azt jelöljük, hogy az azokban lévő mintákra vonatkozó kisterű mágnesezettség-hőmérséklet-görbét, ill. hiszterézisgörbét melyik ábrán mutatjuk.

t_{Fe} (Å)→ t_{Ag} (Å)↓	1	2	4	5	6	7	10	14	15	28	826	
0											1	
5,7		324										
8	75	75										
10						118						
13	75	75	75									
20						92		59		30		71. ábra
26		10,75,162	10	10,20	10	10						70. ábra
30						92						
40						92		59				
50			1-20	1		1,2,10	1,10					69. ábra
52-55		35,75	75									
70			2-20									
80						92						
104										32		
	72. (a) ábra	72. (b) ábra				76. ábra						

A 69. ábra azt mutatja, hogy minél nagyobb a nominális Fe-réteg-vastagság, annál nagyobb az átlagos blokkolási hőmérséklet, de T_B a teljes vizsgált Fe-vastagság-tartományban

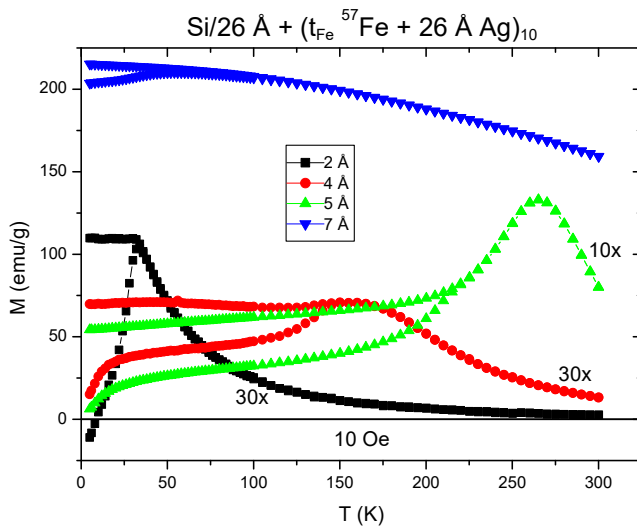
szobahőmérséklet alatt marad. *In situ* pásztázó alagútmikroszkópos mérésekkel [212] megmutatták, hogy az ezüst felületén a vas szobahőmérsékleten kis klaszterek alakjában növekszik és a klaszterméret addig nő a nominális Fe-réteg-vastagság növekedésével, amíg a klaszterek össze nem érnek és folytonos réteget nem alkotnak. Az a megfigyelésünk, hogy a nominálisan 10 Å (azaz kb. hét monoréteg) vastag Fe-réteg granuláris és a legnagyobb klaszter T_B -je is szobahőmérséklet alatt van, összhangban van az előbb említett, pásztázó alagútmikroszkóppal végzett méret-meghatározást kiegészítő Mössbauer-vizsgálatokkal is [212]. Bár a Fe-réteg a 69. ábrán mutatott multirétegek mindegyikében granuláris, a minták a kisterű mágnesezettség hőmérsékletfüggése alapján két csoportba oszthatók. $t_{Fe} = 4, 5$ és 7 Å esetén a mágnesezettség (M) szobahőmérsékleten nullához közelít, míg $t_{Fe} = 10$ Å-re M alacsony hőmérsékleteken ellaposodást mutat kiemelkedő plató nélkül és szobahőmérsékleten sem ér nulla közelébe. Binns és mtsai [181] előre elkészített, Ag-be ágyazott Fe-klaszterekből



69. ábra. Mágnesezettség a hőmérséklet függvényében 10 Oe-ben mérve az 50 Å Ag + t_{Fe} Fe + 50 Å Ag ($n = 1$) szerkezetű multirétegsorozatra. Minden egyes, különböző szimbólumokkal (színekkel) jelölt Fe-vastagság esetén a (maximumot mutató) alsó görbe jelöli a ZFC-módot, míg a felső görbe az FC-módot. A vonalak a szemvezetésére szolgálnak.

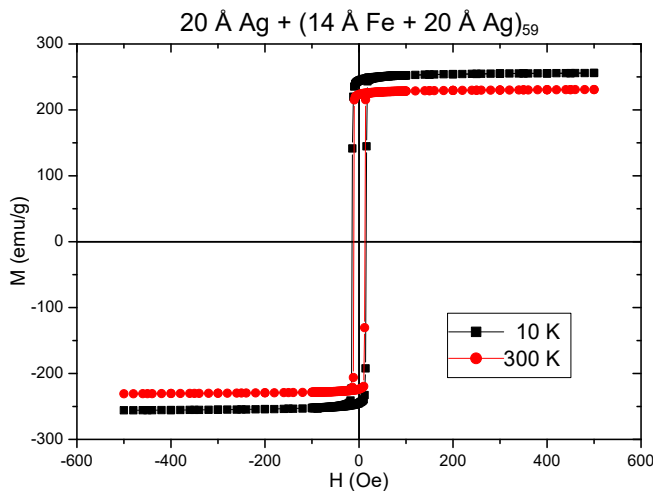
összeállított nanoszerkezetű filmek mágneses tulajdonságait vizsgálták és arra a következtetésre jutottak, hogy az előbbi viselkedés az ideális SPM-rendszerek jellegzetessége, míg az ellaposodás a klaszterek közötti kölcsönhatás létezésére utal. Az utóbbi esetben a mágnesezettség térfüggése T_B fölött formálisan leírható ugyan Langevin-függvénnyel, a szemcseméret azonban hőmérsékletfüggő lesz. Gyakorlati okokból itt azt a definíciót fogadjuk el, hogy egy multirétegre akkor hivatkozunk SPM-típusúként, ha a szobahőmérsékleten mért kisterű mágnesezettség a T_B -nél mért érték 10%-a alá csökken. Az ellaposodott kisterű $M-T$ görbét mutató multirétegekre SPM + FM típusúként utalunk. Az FM (ferromágnes/ferromagnet) kifejezés használatát az igazolja, hogy sok ilyen esetben T_B fölött a mágnesezettség térfüggése nem illeszthető kizárólag Langevin-függvénnyel, hanem csak egy állandó tag hozzáadásával.

A 70. ábrán az $n = 10$ és $t_{\text{Ag}} = 26 \text{ \AA}$ paraméterű multiréteg-minták mágneses viselkedése látható, miközben a vasvastagság $t_{\text{Fe}} = 2$ és 7 \AA között változik. A 69. és 70. ábra összehasonlításából nyilvánvaló, hogy az átlagos blokkolási hőmérséklet jelentősen megnövekszik, ha a rétegpárok száma $n = 1$ -ről 10-re nő. E növekedés lehetséges magyarázatát a 6.2.3 fejezetben tárgyaljuk. Itt azt hangsúlyozzuk, hogy a $t_{\text{Fe}} = 4, 5$ és 7 \AA paraméterű multirétegek mágnesezettsége szobahőmérsékleten nem közelít nullához, ezért ezek SPM + FM típusúak. Az is nyilvánvaló, hogy az a Fe-réteg-vastagság, amelynél az SPM-viselkedés SPM + FM típusúba megy át (ezt kritikus Fe-vastagságnak nevezzük) kisebb lesz, amikor a rétegpárszámot $n = 1$ -ről ($t_{\text{Fe}}^{\text{crit}} > 7 \text{ \AA}$) 10-re ($t_{\text{Fe}}^{\text{crit}} < 4 \text{ \AA}$) növeljük.



70. ábra. Mágnesezettség a hőmérséklet függvényében 10 Oe-ben mérve a $26 \text{ \AA} \text{ Ag} + (t_{\text{Fe}} \text{ Fe} + 26 \text{ \AA} \text{ Ag})_{10}$ szerkezetű multirétegsorozatra. Minden egyes, különböző szimbólumokkal (színekkel) jelölt Fe-vastagság esetén a (maximumot mutató) alsó görbe jelöli a ZFC-módot, míg a felső görbe az FC-módot. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

Tovább növelve a párolgatott Fe-réteg vastagságát, folytonos Fe-réteg alakul ki, mely tiszta ferromágneses viselkedésben tükröződik. Ilyenre mutat példát a 71. ábra. Az SPM- és SPM + FM típusú multirétegek $M-H$ görbéi szobahőmérsékleten még 50 kOe-es térben sem telítődnek [T15]. A fehér (SPM), szürke (SPM + FM) és fekete (FM) színek a 6. táblázatban az adott multiréteg-csoport mért mágneses viselkedését jelzik.

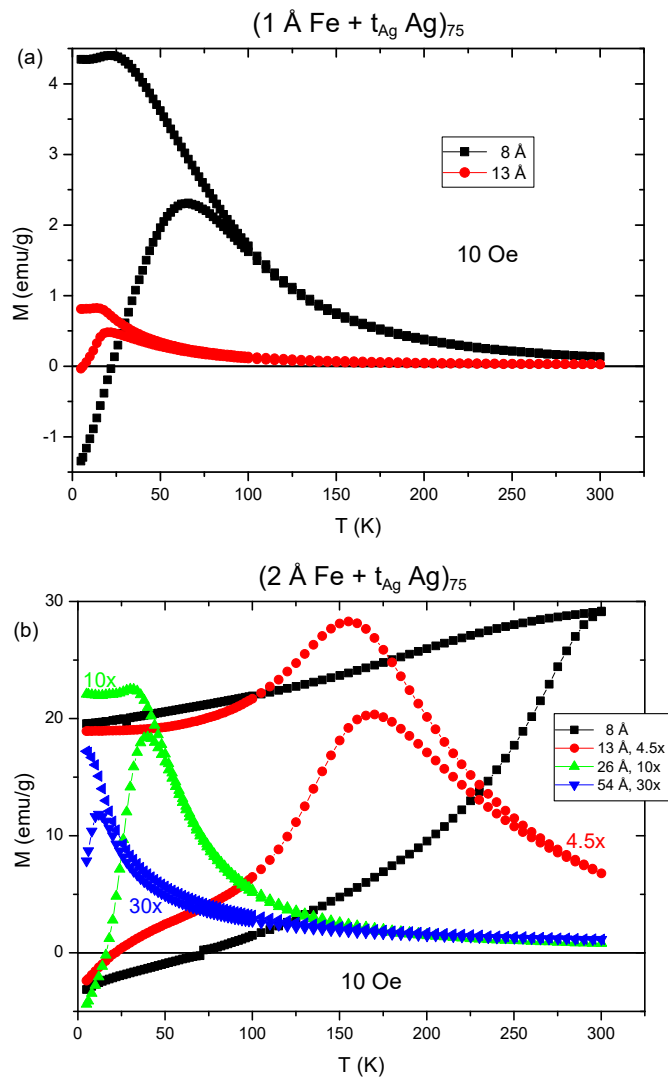


71. ábra. Hiszterézisgörbék a $20 \text{ \AA} \text{ Ag} + 14 \text{ \AA} \text{ Fe} + 20 \text{ \AA} \text{ Ag}_{59}$ szerkezetű multirétegre, melyeket különböző szimbólumokkal (színekkel) jelölt, különböző hőmérsékleteken mértünk. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

6.2.2 Ag-vastagságtól való függés

A 72. (a), ill. (b) ábra két, $n = 75$ rétegpárt tartalmazó Fe-Ag multiréteg-sorozat kisterű mágnesezettségének hőmérsékletfüggését mutatja különböző Ag-réteg-vastagságokra (t_{Ag}), miközben a Fe-réteg-vastagságot rendre állandó $t_{\text{Fe}} = 1$, ill. 2 \AA értéken tartjuk. A 72. (a) és (b) ábrán a mágneses szerkezet a legtöbb multirétegre SPM-típusú, míg a 72. (b) ábrán két multiréteg ($t_{\text{Fe}} = 2 \text{ \AA}$, $t_{\text{Ag}} = 8$ és 13 \AA , $n = 75$) SPM + FM típusú szerkezetet mutat a fentebb elfogadott definíciók szerint.

Egy általános trendet figyelhetünk meg az ábrákon: minél kisebb a Fe-réteget elválasztó távolság (azaz minél kisebb az Ag-vastagság), annál nagyobb az átlagos blokkolási hőmérséklet. Hasonló viselkedést figyeltek meg Stanciu és mtsai [189] nem folytonos $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Al}_2\text{O}_3$ multirétegekben, amelyben a nemmágneses Al_2O_3 -réteg vastagságát változtatták. Meglepő módon ellenkező trendet találtak Qiu és mtsai [174] t_{Fe} és t_{Ag} eléggé

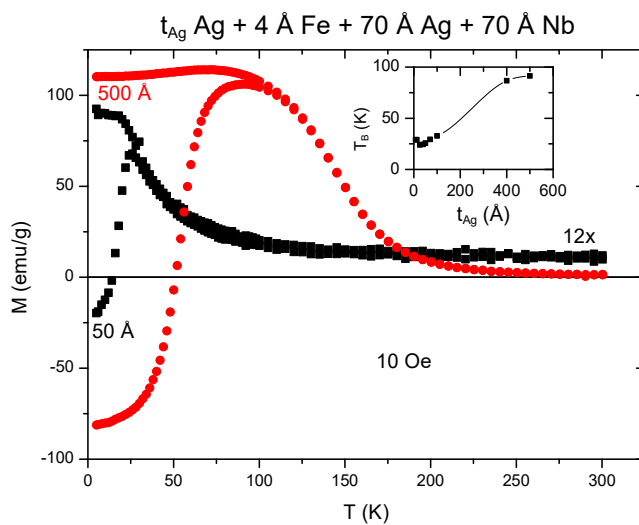


72. ábra. (a) Mágneszettség a hőmérséklet függvényében 10 Oe-ben mérve a $(1 \text{ \AA Fe} + t_{\text{Ag}} \text{ Ag})_{75}$ szerkezetű multirétegsorozatra. Minden egyes, különböző szimbólumokkal (színekkel) jelölt Ag-vastagság esetén a (maximumot mutató) alsó görbe jelöli a ZFC-módot, míg a felső görbe az FC-módot. (b) Mágneszettség a hőmérséklet függvényében 10 Oe-ben mérve a $(2 \text{ \AA Fe} + t_{\text{Ag}} \text{ Ag})_{75}$ szerkezetű multirétegsorozatra. Minden egyes, különböző szimbólumokkal (színekkel) jelölt Ag-vastagság esetén a (maximumot mutató) alsó görbe jelöli a ZFC-módot, míg a felső görbe az FC-módot. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

hasonló tartományában csillámhordozón 180 °C-on növesztett Fe(110)/Ag(111) egykristály-multirétegekben. A mi [T17] és az ő [174] mintáikon végzett Mössbauer-mérések alapján azonban az látszik, hogy a mi polikristályos mintáinknak kisebb az átlagos szemcsemérete és valószínűleg keskenyebb a szemcseméret-eloszlása az övékéénél. Az átlagos blokkolási hőmérséklet változását az Ag-vastagsággal számos tényező okozhatja: a Fe-szemcse méretének és/vagy anizotrópiájának és/vagy a Fe-rétegek közötti effektív kölcsönhatásnak az elválasztó (Ag-)réteg vastagságától való változása. Qiu és mtsai azt feltételezték [174], hogy a kisebb t_{Ag} esetében általuk tapasztalt gyorsabb relaxáció (kisebb T_B) a keskenyebb Ag-réteg nagyobb felületi durvaságának és ebből következően a nagy, folytonos Fe-tartományok kisebb számának köszönhető. Az Ag-filmek növekedési morfológiája azonban sok tényezőtől függ [213]. Esetünkben T_B 40-ről 12 K-re történő csökkenését, melyet t_{Ag} 26-ről 54 Å-ra való megduplázásával kapunk [72. (b) ábra], a Fe-szemcse-méret csökkenésének tulajdonítjuk [T16]. A rétegek közötti kicserélődési vagy dipólus-dipólus kölcsönhatások csekély szerepét a mágnesezettség-görbék H/T -vel való skálázódásával és azzal a kis hatással magyaráztuk, amelyet az eredeti multirétegbe illesztett néhány ferromágneses réteg a Mössbauer-spektrumokban okoz [T16].

Egy Ag-réteg jellemezhető a felületi durvaságával, mely fontos T_B -t befolyásoló tényező lehet. Ugyanis egy Ag-réteg felületi durvasága nyilvánvalóan változik a réteg vastagságával és ilyen módon az (éppen) következő Fe-réteg növekedési folyamata is különböző lesz. Annak érdekében, hogy közvetlenül vizsgáljuk egy Ag-réteg felületi durvaságának a hatását a multiréteg blokkolási hőmérsékletére, olyan rétegszerkezeteket készítettünk, amelyek csak egy nominálisan 4 Å vastag Fe-rétegből állnak egy változó vastagságú Ag-réteg tetején: $Si / t_{Ag} Ag + 4 \text{ \AA} Fe + 70 \text{ \AA} Ag + 70 \text{ \AA} Nb$, ahol $t_{Ag} = 8-500 \text{ \AA}$. Két jellemző minta ($t_{Ag} = 50$ és 500 \AA) ZFC-FC görbéjét mutatja a 73. ábra. Mivel a 4 Å vasat az 50 és 500 Å vastag Ag-rétegre egyidejűleg párologtattuk, a mért görbék különbsége kizárólag az alsó Ag-réteg különböző vastagságának tulajdonítható. A nominálisan 4 Å vastag egyetlen Fe-réteg blokkolási hőmérséklete $T_B = 26$ -ról 91 K-re nő, ha az alatta lévő Ag-réteg vastagsága 50-ről 500 Å-ra növekszik. Ez az effektus nyilvánvalóan a két Ag-réteg különböző felületi tulajdonságaival magyarázható. A blokkolási hőmérséklet t_{Ag} függvényében az egész sorozatra a 73. ábra betétábráján látható. Az Ag-vastagságban két tartomány figyelhető meg a betétábrán: T_B minimumot mutat a $t_{Ag} = 40-70 \text{ \AA}$ tartományban; ennél nagyobb értékeknél jelentősen növekszik növekvő Ag-vastagsággal. $t_{Ag} \approx 40-70 \text{ \AA}$ -nél kisebb értékeire T_B enyhén növekszik csökkenő Ag-vastagsággal, ami az Ag-réteg 50 Å-nél kisebb vastagságok esetén megfigyelt folytonossághiányával lehet kapcsolatban [214].

Az Ag-réteg folytonosságihiánya és ennek révén az összeérő klaszterek által nagyobb átlagos klaszterméretet eredményező túhegynyi lyukak (pinhole) kialakulásának lehetősége magyarázhatja T_B 42-ről 12 K-re való csökkenését a $t_{Fe} = 2 \text{ \AA}$, $n = 75$ paraméterű multirétegek esetében, amikor t_{Ag} 26-ről 54 \AA -ra nő [72. (b) ábra], de egy $t_{Ag} = 26 \text{ \AA}$ -nél kisebb vastagságú multirétegben a klaszterek közötti kölcsönhatás növekedése sem zárható ki. (Kvalitatíve a kölcsönhatás úgy nyilvánul meg, mintha a klasztereknek nagyobb lenne a térfogatuk.) Az Ag-vastagság csökkenésének hatására az Ag-rétegekben kialakuló folytonosságihiány és túhegynyi lyukak, valamint a mágneses rétegek között t_{Ag} csökkenésére létrejövő kölcsönhatás-növekedés T_B -re gyakorolt hatása egy adott multirétegben nem választható el egymástól, mivel mindkettő T_B növekedését okozza.

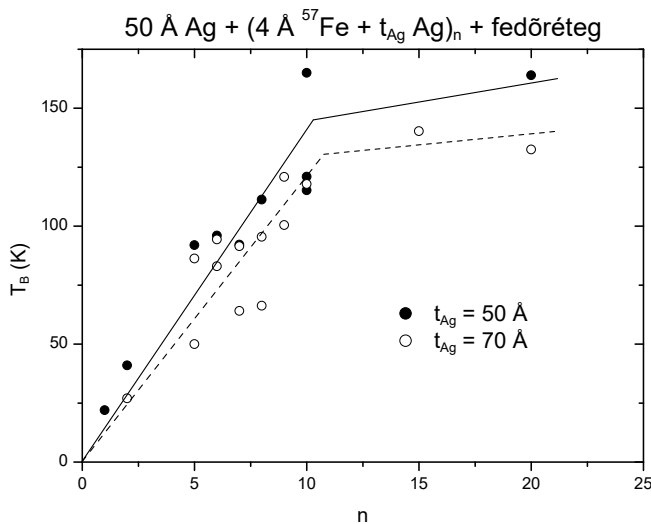


73. ábra. Mágneszettség a hőmérséklet függvényében 10 Oe-ben mérve a t_{Ag} Ag + 4 \AA Fe + 70 \AA Ag + 70 \AA Nb szerkezetű multirétegpárra, ahol $t_{Ag} = 50$ és 500 \AA . Minden egyes minta esetén a (maximumot mutató) alsó görbe jelöli a ZFC-módot, míg a felső görbe az FC-módot. *Beletábra:* Blokkolási hőmérséklet az Ag-vastagság függvényében a $t_{Ag} = 8$ -500 \AA tartományban A vonal a szem vezetésére szolgál.

6.2.3 Rétegpárok számától való függés

Már a 69. és 70. ábra összehasonlításából is világosan kitűnt, hogy az átlagos blokkolási hőmérséklet jelentősen növekszik, ha a rétegpárszám $n = 1$ -ről 10-re nő. A mágneses tulajdonságok (hiszterézishurok, koercitív erő) szisztematikus tanulmányozása a multirétegek rétegpárszáma függvényében hiányzik az irodalomban, néhány szórványos munkát kivéve [215], [216]. Mi két mintasorozatban vizsgáltuk a rétegpárszám befolyását a blokkolási hőmérsékletre: $(4 \text{ \AA} \text{ Fe} + t_{Ag} \text{ Ag})_n$, ahol $t_{Ag} = 50$ és 70 \AA és a rétegpárszám $n = 1$ és 20 között változik. E multirétegek mindegyike SPM-típusú viselkedést mutat és a mért blokkolási hőmérséklet kialakításában a mintában lévő összes Fe-klaszter részt vesz. T_B függését a rétegpárszámtól a 74. ábrán mutatjuk, amelyen rendre telt, ill. üres szimbólumok jelölik a két Ag-vastagsághoz, $t_{Ag} = 50$ és 70 \AA , tartozó sorozatot. Első pillantásra nyilvánvaló, hogy a T_B -értékek szórása jelentős, ami alapvetően a néhány angstromnyi

nominális Fe-réteg-vastagság viszonylagosan nagy hibájának tulajdonítható. A nagy kísérleti hibák ellenére két határozott megfigyelést tehetünk: (1) a blokkolási hőmérséklet monoton nő a rétegpárszámmal, telítődést mutató tendenciával, és (2) a $t_{\text{Ag}} = 70 \text{ \AA}$ vastagsághoz tartozó pontok (üres szimbólumok) szisztematikusan alatta vannak a $t_{\text{Ag}} = 50 \text{ \AA}$ vastagságnak megfelelő pontoknak (telt szimbólumok). A második megfigyelés összhangban van a 6.2.2 fejezet eredményeivel, de az első megfigyelés magyarázatot igényel. Granuláris mágneses rétegek számának növelése hatására bekövetkező T_{B} -növekedést néhány hasonló rendszerben már megfigyeltek [217], [218], [219], és a rétegek közötti dipólus-dipólus kölcsönhatások elégséges magyarázatot adtak a jelenségre, de az ott megfigyelt változások kisebbek voltak a mieinknél. Monte-Carlo-szimulációkkal meg lehetett mutatni [220], hogy a kis Fe-vastagságú Fe-Ag multirétegekre jellemző [221] síkra merőleges anizotrópia növelheti ezt a változást.

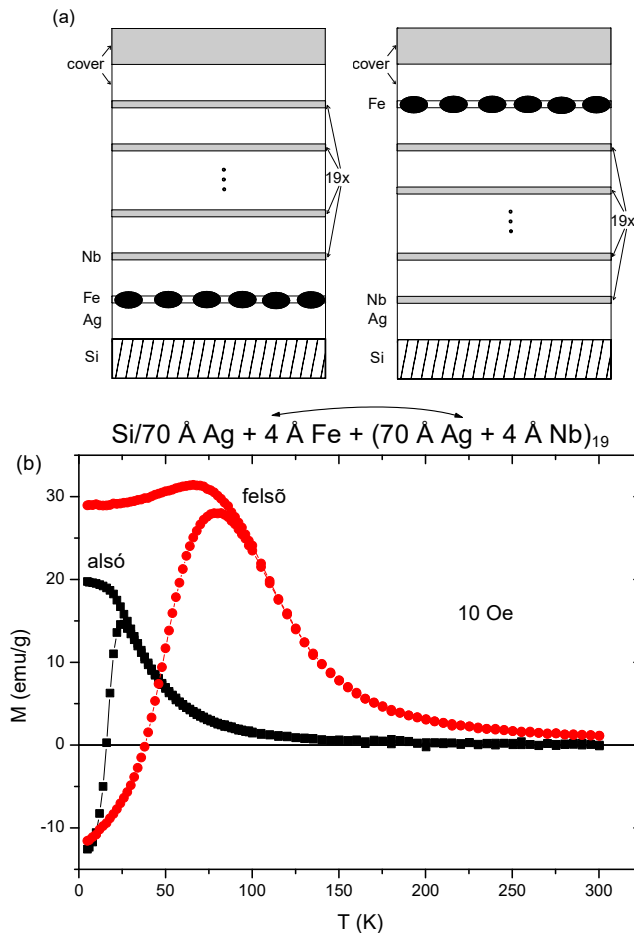


74. ábra. A $(4 \text{ \AA} \text{ Fe} + t_{\text{Ag}} \text{ Ag})_n$ szerkezetű multirétegek blokkolási hőmérséklete a rétegpárszám függvényében $t_{\text{Ag}} = 50 \text{ \AA}$ (telt szimbólumok), ill. 70 \AA (üres szimbólumok) esetén. A folytonos ill. szaggatott vonal rendre a telt, ill. üres szimbólumok által kirajzolt görbe követésére szolgál.

A továbbiakban egy másik lehetséges hatásra mutatunk rá: a szemcseméret változhat az egyes rétegekben a multiréteg-oszlopra merőleges irányban. Azért, hogy az egymást követő granuláris rétegek közötti kölcsönhatások és az egymás fölötti rétegekben feltételezett szemcseméret-változás hatását T_{B} -re egymástól elválasztva lássuk, egy kompozit multirétegpárt készítettünk $n = 20$ rétegpárszámmal, amely csak egy Fe-Ag rétegpárt tartalmazott, míg a többi Nb-Ag rétegpárból állt a 75. (a) ábrán bemutatott módon. Az egyetlen 4 \AA vastag Fe-réteget az egyik esetben a legalsó, a másik esetben a legfelső rétegpárhelyre tettük, míg a többi rétegpár ugyanolyan vastagságú nemmágneses Nb-rétegeket tartalmazott:

Si/ $70 \text{ \AA} \text{ Ag} + 4 \text{ \AA} \text{ Fe} + (70 \text{ \AA} \text{ Ag} + 4 \text{ \AA} \text{ Nb})_{19} + 70 \text{ \AA} \text{ Ag} + 70 \text{ \AA} \text{ Nb}$ [75. (a) ábra baloldala]

Si/ $(70 \text{ \AA} \text{ Ag} + 4 \text{ \AA} \text{ Nb})_{19} + 70 \text{ \AA} \text{ Ag} + 4 \text{ \AA} \text{ Fe} + 70 \text{ \AA} \text{ Ag} + 70 \text{ \AA} \text{ Nb}$ [75. (a) ábra jobboldala].



75. ábra. (a) $n = 20$ rétegpárszámú, különleges Fe-Ag/Nb-Ag kompozit multirétegpár sematikus képe, mely egy 4 Å vastag Fe-réteget tartalmaz egyrészt az alsó (bal panel), másrészt a felső rétegpárban (jobb panel). Az alsó és a felső Fe-réteg azonos vastagságát a rétegek egyidejű leválasztása biztosítja. (Jelölés: cover = fedőréteg). (b) Mágneszettség a hőmérséklet függvényében 10 Oe-ben mérve a Si/70 Å Ag + 4 Å Fe + (70 Å Ag + 4 Å Nb)₁₉ (alsó) és a Si/(70 Å Ag + 4 Å Nb)₁₉ + 70 Å Ag + 4 Å Fe (felső) multirétegre. A két minta Fe-réteget egyidejűleg párologtattuk (magyarázat a szövegben). Minden egyes minta esetén a (maximumot mutató) alsó görbe jelöli a ZFC-módot, míg a felső görbe az FC-módot. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

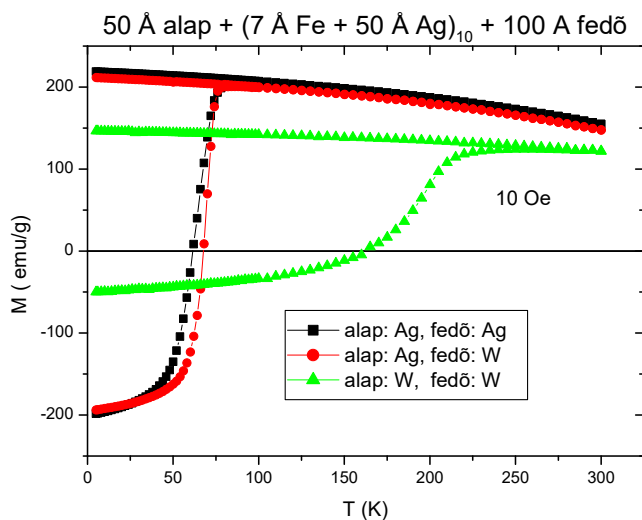
A ^{57}Fe -rétegek azonos vastagságát a mintapárban a ^{57}Fe egyidejű leválasztása biztosította egy olyan tégelyből, amely a két hordozótól egyenlő távolságra helyezkedett el. A teljes mintavastagság hasonló volt a 74. ábrán mutatott (70 Å Ag + 4 Å Fe)₂₀ mintához. Azért választottuk a Nb-ot, mert az számos tulajdonságában hasonlít a Fe-hoz. A Nb is bcc-fém, nem keveredik az Ag-tel és rétegnövekedés közbeni nedvesedési tulajdonságai is hasonlóak [222]. A 75. (b) ábra a 10 Oe-ben mért mágneszettség hőmérsékletfüggését mutatja a multirétegpárra. A Fe-réteget a tetején hordozó multirétegnek nagyobb a blokkolási hőmérséklete ($T_B = 80$ K), mint a Fe-réteget alul tartalmazó ($T_B = 25$ K), de a növekedés a 74. ábrán láthatónál kisebb. Ezek az eredmények arról tanúskodnak, hogy a mágneses rétegek közötti dipólus-dipólus kölcsönhatások és a rétegszerkezet menti szemcseméret-változások egyformán szerepet játszhatnak a T_B és a rétegpárszám közötti kapcsolatban.

6.2.4 Alap- és fedőrétegtől való függés

Jól ismert, hogy a hordozóra növesztett első réteg (alapréteg) tulajdonságai jelentős hatást gyakorolhatnak az egész multiréteg-szerkezetre. A 76. ábrán a mágneszettség

hőmérsékletfüggése látható három $(7 \text{ \AA} \text{ Fe} + 50 \text{ \AA} \text{ Ag})_{10}$ szerkezetű multirétegre, melyeket különböző alap- (Ag vagy W), ill. fedőrétegekkel (Ag vagy W) készítettünk. Itt meg kell jegyezni, hogy bár e minták mágneses viselkedését a 6. táblázatban az SPM + FM típusba soroltuk, ez különbözik a korábban tárgyalt ellaposodás-típusútól, mivel a mágnesezettség meglehetősen kis csökkenést mutat T_B fölött. Tekintetbe véve a Binns és mtsai [181] által adott osztályozást, ez a viselkedés inkább a szuperspinüvegre (SSG = super-spin glass) jellemző, amelyben a klaszterek térfogathányada közelebb van a perkolációs küszöbhez és így egyértelműen dipolárisan hatnak kölcsön (erről részletesebben lesz szó a 6.3 fejezetben).

A 76. ábra alapján nyilvánvaló, hogy a multirétegek mágneses viselkedése nagyon hasonló, ha a fedőréteget Ag-ről W-ra cseréljük és az alapréteg változatlan marad (Ag). Ezzel szemben, ha az alapréteget Ag-ről W-ra cseréljük a fedőréteget változatlanul hagyva (W), a mágneses viselkedés nagymértékben megváltozik. Ez világosan mutatja, hogy az alapréteg tulajdonságainak jelentős a hatásuk a granuláris Fe-rétegek átlagos szemcseméretére és szemcseméret-eloszlására. W-alapréteget gyakran használtak Fe-filmekkel foglalkozó tanulmányokban [223].



76. ábra. Mágnesezettség a hőmérséklet függvényében 10 Oe-ben mérve három $(7 \text{ \AA} \text{ Fe} + 50 \text{ \AA} \text{ Ag})_{10}$ szerkezetű multirétegre, melyeket felirattal jelölt, különböző alaprétegekkel (alap = Ag vagy W) és fedőrétegekkel (fedő = Ag vagy W) készítettünk. Minden egyes minta esetén a (maximumot mutató) alsó görbe jelöli a ZFC-módot, míg a felső görbe az FC-módot. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak.

6.2.5 A mágneses viselkedés paraméter-térképe

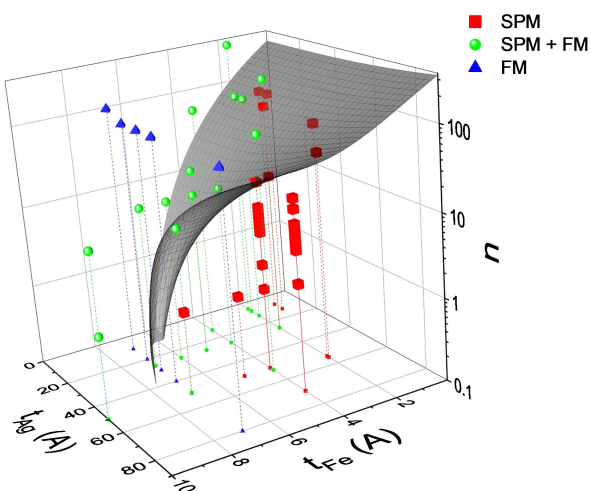
A korábbi fejezetekben három olyan rendezőelvet tártunk fel, melyek a három paraméterrel (t_{Fe} , t_{Ag} és n) jellemzett Fe-Ag multirétegek mágneses tulajdonságait meghatározzák:

(1) A Fe-réteg vastagsága (t_{Fe}) közvetlenül befolyásolja a Fe-klaszterek méretét: egy kritikus vastagságig ($t_{\text{Fe}}^{\text{crit}} \approx 2\text{-}7 \text{ \AA}$ t_{Ag} és n értékétől függően) a klaszterméret növekvő vasvastagsággal úgy növekszik, hogy a klaszterek között elhanyagolható kölcsönhatásra utaló

SPM-viselkedés figyelhető meg. Nagyobb $t_{\text{Fe}}^{\text{crit}}$ -értékeknél a klaszterek kezdenek egymással kölcsönhatni, ami SPM + FM típusú viselkedést eredményez, míg t_{Fe} további növelése FM-típusú viselkedést mutató folytonos Fe-rétegek kialakulásához vezet.

(2) Az Ag-réteg vastagságának (t_{Ag}) összetett hatása van a kisterű mágneses tulajdonságokra. $t_{\text{Ag}} \approx 40\text{-}70$ Å-nél kisebb értékeknél tűhegynyi lyukak alakulnak ki az Ag-rétegekben, melyek ezáltal egyre kevésbé lesznek összefüggők, egyre több közvetlen érintkezést lehetővé téve az egymásra következő Fe-rétegek szemcséi között és így csökkenő ezüstvastagsággal növelve a Fe-klaszterek átlagos méretét. A Fe-rétegek közötti kölcsönhatás (mely növekszik csökkenő t_{Ag} -tel) szintén ebben a tartományban jut szerephez. $t_{\text{Ag}} \approx 40\text{-}70$ Å-nél nagyobb vastagságoknál az Ag-rétegek növekvő t_{Ag} -tel növekvő felületi durvasága nagyobb Fe-klaszterek kialakulásához vezet. A Fe-rétegek közötti csatolás szerepe ebben a tartományban nem tűnik jelentősnek. Ezt a megállapítást az a megfigyelés is támogatja, hogy a ferromágneses amorf $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}/\text{Al}_{75}\text{Zr}_{25}$ multirétegben egy 40 Å vastag nemmágneses $\text{Al}_{75}\text{Zr}_{25}$ réteg már elegendően nagy ahhoz, hogy bármilyen csatolást megszüntessen [211].

(3) A harmadik rendezőelv, amely eddig kevés figyelmet kapott az irodalomban, a rétegek felületi minősége. Megmutattuk, hogy a mágneses szemcseméret növekszik, ha a Fe-réteget elég vastag Ag-rétegen növesztjük, vagy ha a Fe-réteg a multiréteg-oszlop felső részén található. A magyarázat valószínűleg az alsó réteg vagy rétegek felületi vagy határfelületi egyenetlenségében (durvaságában) rejlik, amely a Fe-szemcsék növekedésének feltételeit módosítja. Közvetett úton ez a hatás mutatkozik meg – az effektív mágneses kölcsönhatás változásával együtt – a blokkolási hőmérséklet növekvő rétegpárosszámmal (n) való növekedésében.



77. ábra. A Fe-Ag multirétegek mágneses viselkedésének térképe a Fe-vastagság (t_{Fe}), az Ag-vastagság (t_{Ag}) és a rétegpárosszám (n) logaritmusának függvényében. A nagy kockák (piros), gömbök (zöld) és gúlkák (kék) rendre a multirétegek SPM-, SPM + FM és FM-típusú viselkedését jelölik. A megfelelő kis szimbólumok a pontok x - y síkra való vetületeit mutatják. A $t_{\text{Fe}} > 10$ Å vastagságú minták t_{Ag} és n minden értékére FM-típusúak, ezért ezeket a 3D-térkép nem tartalmazza. Az ábra teljes körbeforgását mutató videó megtalálható Ref. [T17] kiegészítő anyagában.

Jól láthatóan összefoglalhatjuk a fenti eredményeket a Fe-Ag multirétegek mágneses állapotterképének felrajzolásával, amelyben a három paraméterével (t_{Fe} , t_{Ag} , n) jellemzett összes általunk előállított multiréteget egy háromdimenziós grafikonon ábrázoljuk és a pontokhoz az adott multiréteg mágneses viselkedését (SPM, SPM + FM, FM) rendeljük (77. ábra). $t_{\text{Fe}} = 10$ Å-nél nagyobb vastagságoknál a másik két paramétertől függetlenül minden minta FM-típusú, ezért ezeket a mintákat nem mutatjuk. Ahogy nyilvánvaló a 77. ábra alapján, tapasztalatilag felrajzolhatunk egy felületet („fázishatárt”), amely a multirétegekben talált SPM-típusú viselkedést a többi típusú mágneses viselkedéstől (SPM + FM, FM) elválasztja. Az összes SPM-típusú multiréteg a fázishatár alatt található, míg az SPM + FM típusúak szorosan fölötte helyezkednek el. $t_{\text{Ag}} < 50$ Å esetén a fázishatár felülete $t_{\text{Fe}} > 5-7$ Å-nél hirtelen beesik a tűhegynyi-lyuk-effektus és esetlegesen a Fe-rétegek között növekvő kölcsönhatás miatt. Ez azt jelenti, hogy ebben a tartományban SPM-típusú multiréteg csak kis rétegpárszámmal készíthető. Nagyobb Ag-réteg-vastagságoknál SPM-típusú multirétegek az n paraméter nagyobb értékeinél is előállíthatók egészen $t_{\text{Fe}} = 10$ Å-ig.

Azon kívül, hogy a Fe-Ag multirétegek mágneses viselkedésének 77. ábrán mutatott térképe rávilágít az ezen anyagok mágneses tulajdonságait meghatározó három rendezőelvre, a gyakorlatban arra is felhasználható, hogy megjósoljuk konkrét paraméterekkel (t_{Fe} , t_{Ag} és n) készített multirétegek mágneses viselkedését.

Meg kell jegyeznünk, hogy a növekedési paramétereknek, mint pl. a leválasztási hőmérséklet és sebesség, jelentős kihatásuk lehet a minták morfológiájára, és befolyásolhatják a Fe-részecskék méretét. Ebből következően, a mieinktől eltérő leválasztási paraméterek a 77. ábrán mutatotthoz képest kicsit különböző mágneses térképet adhatnak.

6.3 Mágneses memóriaeffektus Fe-Ag granuláris multirétegekben

6.3.1 Mágneses memóriaeffektus

Az előző (6.2) fejezetben közvetlenül nem a Fe-részecskék közötti kölcsönhatás tanulmányozására koncentráltunk, de már ott rámutattunk, hogy az FC-mágnesezettség t_{Fe} , t_{Ag} és n paraméterek növekedésével megjelenő egyre növekvő ellaposodása a klaszterek közötti egyre növekvő kölcsönhatásról tanúskodik. Binns és mtsai [181], valamint Gubieda és mtsai [224] a ZFC- és FC-mágnesezettséget vizsgálták nanoszerkezetű Fe-Ag granuláris filmekben és arra a következtetésre jutottak, hogy növekvő Fe-tartalommal az FC-mágnesezettség

fokozatosan ellaposodik, és az ellaposodást a klaszterek közötti kölcsönhatások növekedésének tulajdonították. Mint az alábbiakban látni fogjuk, ha a ferromágneses részecskék között számottevő kölcsönhatás van, azt kétségbevonhatatlanul a memóriaeffektus megléte jelzi. Ezért a továbbiakban a memóriaeffektus kísérleti kimutathatóságát tanulmányozzuk Fe-Ag granuláris multirétegekben. Az irodalomban nincs tudomásunk Fe-Ag granuláris rendszerekben végzett memóriaeffektus-mérésekről.

A mágneses nanorészecskék közötti kölcsönhatásokat az utóbbi két-három évtizedben behatóan vizsgálták [179], [182]. Kleemann és mtsai nem folytonos $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ multirétegeket tanulmányoztak nemmágneses és szigetelő elválasztó réteg által szétválasztott mágneses rétegek vastagságának változtatásával. Növekvő vastagsággal (szemcsemérettel) átmeneteket figyeltek meg az SPM-viselkedésből a szuperspin-üveg (SSG) és még tovább a szuperferromágneses (SFM) tartományba [184], [185], [225], [226], [227], [228], [229], [230], [231], [232], [233]. Nemegyensúlyi dinamikát láttak Nordblad és mtsai kölcsönható mágneses-nanorészecske-rendszerekben, pl. Fe-C [234] és Fe_3N [235], és hasonló jelenségeket mutató rendszerekben, amilyenek a spinüvegek, pl. $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ [236], **AgMn** [237], [238] és **CuMn** [239]. Míg ezekben az esetekben a nanorészecskék szuperspinjei közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás azonosítható az SSG-állapothoz vezető frusztráció okaként, bizonyíthatóan más eredetű is lehet ez a viselkedés. Az együttes leválasztással előállított Co-Ag granuláris filmekben megfigyelt kollektív SSG-dinamikát a nanorészecskék között ható Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida-szerű kicserélődési kölcsönhatás számlájára írták [240], [241]. Hasonló mechanizmusok működhetnek egy olvadékból történő gyorshűtéssel készített $\text{Cu}_{97.5}\text{Co}_{2.5}$ ötvözetben [242], egy mechanikai ötvözéssel előállított $\text{Fe}_{30}\text{Ag}_{40}\text{W}_{30}$ ötvözetben [243] és nagynyomású torzióval kapott, hőkezelt Cu-16Fe (at.%) szilárd oldatokban [244]. Mag-héj szerkezetű nanorészecskék külső héjának spinüvegfázis-állapota szintén hatással lehet a belőlük álló részecske-rendszer nemegyensúlyi dinamikájára [245].

Az irodalomban egyetértés van abban, hogy egy nanorészecske-rendszer (vagy kanonikus spinüveg) SSG- (vagy spinüveg-) állapota bizonyításának hiteles módszere az, ha kimutatjuk a memóriaeffektus létezését az ún. állj-meg-és-várj (stop-and-wait) eljárással. Ezen eljárás egyik változatában a mintát a blokkolási hőmérséklet, T_B (vagy spinüveg esetén a T_g spinüveg-átalakulási hőmérséklet) fölötti hőmérsékletre nulla térben egy ún. várakozási hőmérsékletre, $T_w < T_B$ (T_g), hűtjük le, amelyen egy bizonyos várakozási ideig, t_w , ott tartjuk. Ezután a mintát (változtatlanul nulla térben) tovább hűtjük a legalacsonyabb mérési hőmérsékletig és (kis AC-, ill. DC-mágneses-teret alkalmazva) melegedésben megmérjük az

AC-szuszeptibilitást [234], [236], [237], [238], [239], ill. a DC-mágneszettséget [184], [229], [230], [231], [232], [233], [238], [241], [245]. A mérési eljárást T_w -én való megállás nélkül megismételve, felveszünk egy referenciagörbét, és az utóbbit az előbbiből kivonva csak akkor kapunk egy T_w közelében minimumot mutató különbséggörbét, melyet (mágneses) memóriaeffetusnak nevezünk, ha a részecskék között SSG- (vagy spinüveg-) állapotot létrehozó kölcsönhatás van. A várakozási hőmérsékleteket, T_w , úgy választjuk meg, hogy azok a ZFC-mágneszettség-görbe inflexiós pontjának közelében, kissé alatta vagy fölötte legyenek, ahol számottevő relaxáció várható. Olyan memóriaeffektus-hőmérséklet görbéket fogunk bemutatni és értelmezni, amelyeket a kvantitatív összehasonlítás kedvéért hasonló (0,67-0,85 közötti) T_w/T_B arányt adó várakozási hőmérsékleteknél vettünk fel.

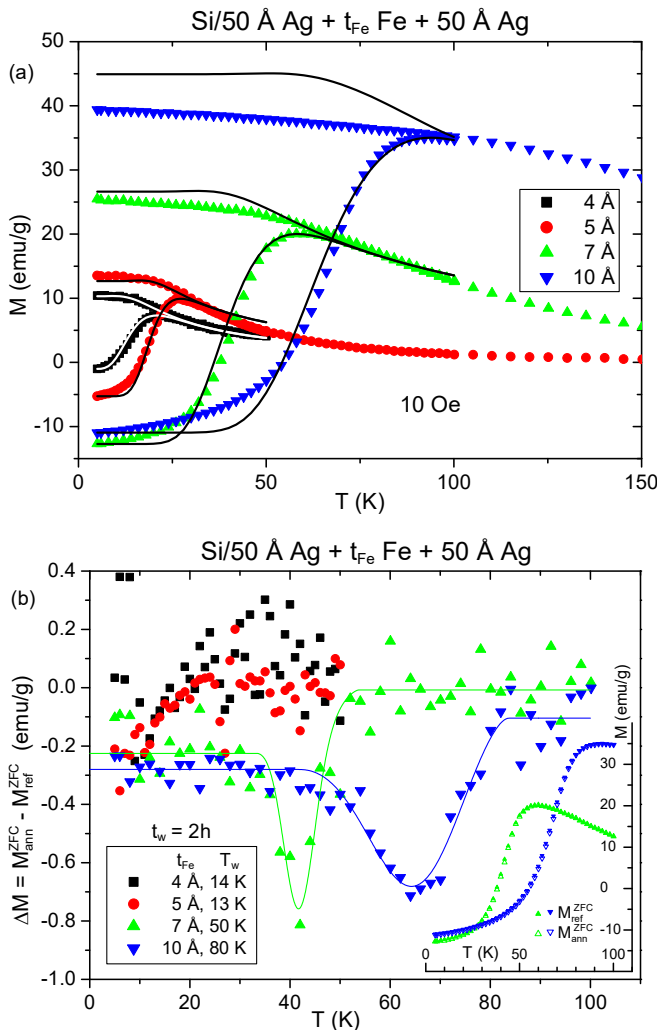
6.3.2 Nem kölcsönható SPM-részecskerendszer relaxációs modellje

Célunk annak igazolása, hogy azokban a Fe-Ag multirétegekben, melyek (ellaposodott) FC-mágneszettsége összeegyeztethetetlen a kölcsönhatásmentes SPM-rendszerre jellemző (platós) görbével, memóriaeffektus és ezáltal kölcsönhatásra utaló szuperpinüveg-tulajdonságok figyelhetők meg. Ehhez algoritmust dolgoztunk ki a nem kölcsönható SPM-részecskerendszer relaxációs modelljének tetszőleges mérési feltételek esetén való alkalmazásához. Ebből a tényleges mérési feltételeknek megfelelő ZFC- és FC-mágneszettség kiszámolható, melyet akkor mérnénk, ha nem lenne kölcsönhatás a mágneses részecskék között. Látni fogjuk, hogy az így számolt és a Fe-Ag multirétegekben mért FC-mágneszettség eltérése korrelál a mért memóriaeffektussal.

A mért relaxációs görbéket tehát azokkal a görbékkel hasonlítjuk össze, melyeket a kölcsönhatásmentes szuperparamágneses részecskerendszer elméleti modelljéből számolunk ki. A modellszámolás képes megadni egy tetszőleges kísérleti mérési eljárásnak kitett minta mágneszettségének változását. A modell azon alapszik, hogy egy egydoménes részecskéből álló rendszer energetikai szempontból kétszintű rendszerek (TLS) együttesével írható le [246]. A két minimum a mágneses momentumok két, stabil vagy metastabil irányának felel meg, amelyek között termikus gerjesztéssel átmenetek történhetnek. Nulla térben a két állapotnak ugyanaz az energiája és a közöttük lévő energiagát KV -vel arányos, ahol K az anizotrópia-állandó és V a részecskék térfogata. K -t állandónak feltételezzük, míg V -t lognormális eloszlással közelítjük. Kis mágneses tér (H) alkalmazása csökkenteni, ill. növelni fogja a TLS-ek megfelelő minimumait, ezáltal olyan TLS-eket hozva létre, amelyek két paraméterrel,

aktivációs energiával ($E = KV - \mu H$) és felhasadással ($\Delta = 2\mu H$) jellemezhetők. (Ezek a kifejezések akkor érvényesek, ha a részecske könnyű tengelye a tér irányában áll, máskülönben a perturbáció kisebb, és nullához tart, ha a könnyű tengely merőleges H -ra). Itt $\mu = VM_s$ egy részecske mágneses momentumát és M_s a telítési mágnesszéttségét jelöli. Δ eloszlását a mágneses momentumok irányai véletlen eloszlásának tulajdonítjuk. A modell részletes leírása a II. Függelékben található.

Ugyanezen kiinduló egyenleteket használva a kölcsönhatásmentes szuperparamágneses részecskerendszerben lezajló termikusan aktivált folyamatok leírására, hasonló modelleket tettek közzé az irodalomban Klik és mtsai [247], Sasaki és mtsai [235], [248], valamint Zheng és mtsai [249], [250]. Viddal és Roshko modellje [251], [252] is hasonló; ez Preisach-formalizmust használ. Az ő esetükben azonban a felhasadást nem csak a mágneses tér alkalmazása hozza létre, hanem egy belülről fakadó felhasadást is feltételeznek, mely valamiféle kölcsönhatással kapcsolatos. A kölcsönható mágnesesrészecske-rendszerek dinamikáját Monte-Carlo-szimulációkkal is lehet tanulmányozni [253].



78. ábra. (a) ZFC- (alsó görbék) és FC- (felső görbék) mágnesszéttség a hőmérséklet függvényében az $50 \text{ \AA} \text{ Ag} + t_{\text{Fe}} \text{ Fe} + 50 \text{ \AA} \text{ Ag}$ szerkezetű multirétegsorozatra ($t_{\text{Fe}} = 4, 5, 7$ és 10 \AA). A mérőtér $H = 10 \text{ Oe}$. A folytonos vonalak a kölcsönhatásmentes szuperparamágneses részecskerendszer elméleti modelljéhez (ld. II. Függelék) történő illesztések az anizotropia-energia ($E_a = KV$) eloszlására a 7. táblázatban megadott mediánérték- (E_m) és szélesség- (σ) paraméterekkel jellemzett lognormális eloszlást használva. A SQUID szupravezető tekercsének kis negatív remanens tere által okozott, alacsony hőmérsékleteken megfigyelhető negatív mágnesszéttséget a TLS-energiaszintek kissé aszimmetrikus kezdeti betöltöttségével vesszük figyelembe, azaz $n_0 > 0,5$ (részletesen ld. II. Függelék). (b) Az ún. állj-meg-és-várj eljárással mért memóriaeffektus a $50 \text{ \AA} \text{ Ag} + t_{\text{Fe}} \text{ Fe} + 50 \text{ \AA} \text{ Ag}$ szerkezetű multirétegsorozatra ($t_{\text{Fe}} = 4, 5, 7$ és 10 \AA), mely esetben a várakozási idő, $t_w = 2 \text{ h}$, és a várakozási hőmérsékleteket, T_w , az ábrán felirattal jeleztük. A ZFC-mágnesszéttséget a hőmérséklet függvényében mind hőkezelt, mind referencia-állapotban $H = 10 \text{ Oe}$ -ben mértük. A vonalak a szem vezetésére szolgálnak. *Betétábra*: ZFC-mágnesszéttség a hőmérséklet függvényében hőkezelt (üres szimbólumok) és a referencia- (telt szimbólumok) állapotban $t_{\text{Fe}} = 7$ és 10 \AA -re.

6.3.3 Memóriaeffektus Fe-Ag multirétegekben: kísérleti eredmények

6.3.3.1 Fe-vastagságtól való függés

A 78. (a) ábra az $50 \text{ \AA} \text{ Ag} + t_{\text{Fe}} \text{ Fe} + 50 \text{ \AA} \text{ Ag} + \text{fedőréteg}$ szerkezetű mintasorozat ZFC- és FC mágnesezettségét mutatja, ahol egyetlen, $t_{\text{Fe}} = 4, 5, 7$ és 10 \AA nominális vastagságú, párolgatott Fe-rétegből áll a mágneses összetevő. A folytonos vonalak a kölcsönhatásmentes SPM-részecskerendszer elméleti modelljéhez való illesztésből származnak, az anizotrópia-energiára ($E_a = KV$) lognormális eloszlást használva, melyet a 7. táblázatban megadott medián- (E_m) és szélesség-paraméterrel (σ) jellemzünk. A mért ZFC- és FC-görbék az SPM-viselkedés tipikus példái, melynek részletes kvalitatív leírása a 6.2.1 fejezetben található.

$t_{\text{Fe}} (\text{\AA})$	4	5	7	10
$E_m (\text{eV})$	0,032	0,045	0,095	0,158
$\sigma (\text{eV})$	0,3	0,2	0,22	0,22

7. táblázat. Az anizotrópia-energia lognormális eloszlásának mediánérték- (E_m) és szélesség- (σ) paraméterei a szuperparamágneses részecskerendszer kölcsönhatásmentes modelljében (definiciókat ld. Függelék II), melyet az $50 \text{ \AA} \text{ Ag} + t_{\text{Fe}} \text{ Fe} + 50 \text{ \AA} \text{ Ag}$ szerkezetű mintasorozat 78. (a) ábrán mutatott ZFC- és FC-mágnesezettség-hőmérséklet-görbéire illesztettünk.

A 78. (b) ábra a memóriaeffektust mutatja ugyanerre a mintasorozatra $t_w = 2\text{h}$ várakozási idővel és az ábrán jelzett T_w várakozási hőmérsékletekkel (a betétábrán a ZFC-mágnesezettség látható a hőmérséklet függvényében a referencia- és a hőkezelt állapotban a $t_{\text{Fe}} = 7$ és 10 \AA nominális vastagságú mintákra). Itt a mintát nulla térben hűtjük le a T_B blokkolási hőmérséklet fölötti hőmérsékletekről egy ún. várakozási hőmérsékletre, $T_w < T_B$, amelyen egy bizonyos várakozási ideig, t_w , ott tartjuk. Ezután a mintát változatlanul nulla térben tovább hűtjük a legalacsonyabb mérési hőmérsékletig, és kis DC-mágneses teret bekapcsolva melegedésben mérjük a DC-mágnesezettséget. Megismételve a fenti mérési eljárást anélkül, hogy T_w -n megállnánk, mérünk egy referenciagörbét, és az utóbbit kivonva az előzőből egy olyan különbséggörbét kapunk, amely nagy nominális Fe-vastagságoknál ($t_{\text{Fe}} = 7$ és 10 \AA) T_w közelében minimumot mutat. Az ilyen jellegű görbét memóriaeffektusnak nevezzük. Két jellegzetesség figyelhető meg ezeken a görbéken. (1) Memória hatás, ami azt jelenti, hogy a különbséggörbe leesést mutat T_w -n, azaz a minta emlékszik a T_w -n történt hőkezelésre, amikor újra fölmelegítik; (2) megfiatalodás (rejuvenation), ami azt jelenti, hogy a minta T_w -n végzett hőkezelését követő lehűtés után a rákövetkező fölmelegítés szakaszában az AC-szuszeptibilitás vagy a kisterű DC-mágnesezettség visszatér a referenciagörbéhez és attól csak T_w közelében tér el. Ezek a jellegzetességek elképzelhetetlenek egy kölcsönhatásmentes SPM-részecskerendszerben. Egyfajta memóriaeffektus a kölcsönhatás

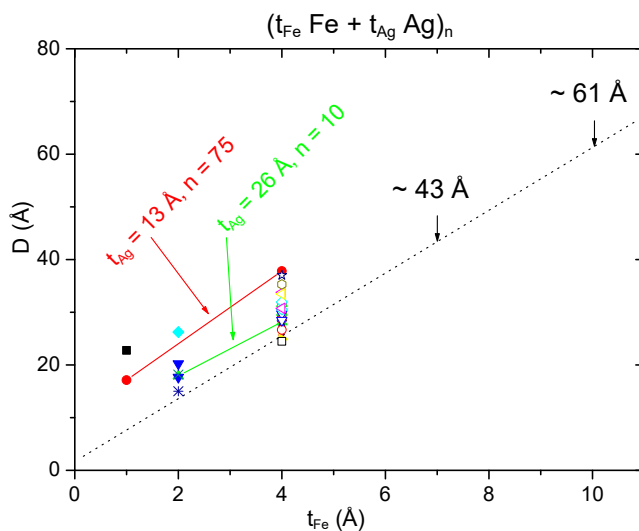
nélküli esetben is megfigyelhető, de csak akkor, ha a hőkezelést nemnulla térben végezzük T_w -n [229]. Az ilyen típusú memóriaeffektusnak az előbbitől világosan megkülönböztethető sajátossága az, hogy a rendszer újramelegítésekor T_w alatt a mágnesezettségnek mindig a referenciagörbe fölött kell mennie, mivel a T_w körüli T_B -jú részecske-alrendszer emlékszik a T_w -n, térben végzett hőkezelésre.

Ahogy a 78. (a) ábrán látható, a blokkolási hőmérséklet növekszik a nominális Fe-vastagság növekedésével, ami közvetlen összefüggésben van az átlagos részecskeméret növekedésével és valószínűleg kapcsolatban van a Fe-klaszterek közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás növekvő t_{Fe} által kiváltott növekedésével is. A 78. (b) ábrán mutatott memóriaeffektus $t_{Fe} = 4$ és 5 \AA esetén nagyon kicsi, ha egyáltalán van, míg egyértelműen létezik a $t_{Fe} = 7$ és 10 \AA nominális vastagságú mintákban. Érdekes összefüggés figyelhető meg az FC-mágnesezettség viselkedése és a memóriaeffektus nagysága között. T_B alatt az elméleti FC-görbe szisztematikusan eltér a kísérletitől $t_{Fe} = 7$ és 10 \AA esetén, miközben az elméleti ZFC-görbék viszonylag jól leírják a mért görbéket. (A számolások széles hőmérséklet-tartományban nem adnak jó leírást néhány paraméter, pl. az anizotrópia-állandó, K , és a frekvencia-tényező, ν_0 , lehetséges hőmérsékletfüggésének tulajdoníthatóan [182], ezért az elméleti görbéket nem mutatjuk rendre $T = 50$, ill. 100 K fölött $t_{Fe} = 4, 5$, ill. 7 és 10 \AA -re). A mért FC-mágnesezettség $t_{Fe} = 7$ és 10 \AA esetén a Fe-klaszter-méret növekedésével jelentősen a számolt görbe alatt marad, egyre jobban ellaposodik anélkül, hogy alacsony hőmérsékleteken platót mutatna, és egyre magasabb hőmérsékleteken éri el a nullát. A memóriaeffektus nagysága és a mért FC-mágnesezettség-görbe ellaposodása közti korreláció arról tanúskodik, hogy az ellaposodás a Fe-klaszterek közötti kölcsönhatások növekvő erősségével van kapcsolatban. Hasonló megfigyelésekről számoltak be Binns és mtsai [181] Ag-be ágyazott előformázott Fe-klaszterekből összeállított nanoszerkezetű filmek mágnese tulajdonságait tanulmányozva. Hasonló eltérések láthatók a $\text{Co}(\text{SiO}_2)$ granuláris filmekben mért FC-szuszeptibilitás és a kölcsönhatásmentes elméleti modell megfelelő görbéje között Denardin és mtsai közleményében [254]. Az ő modelljük statikus; lognormális T_B -eloszlást tételez fel és adott T -n a részecskéket két részre osztja: blokkoltakra, ha $T < T_B$, és szuperparamágnesesekre, amennyiben $T > T_B$. Az elméleti FC-görbe megemelkedése alacsony hőmérsékleteken a klaszterek nemkollektív viselkedésének a következménye: a tér iránya mentén beálló, egyes mágnese momentumok hűtés hatására történő befagyása egymástól független. Mivel a memóriaeffektus a mi mintáinkban (a zajt tekintve) kicsi, viszont az FC-mágnesezettséget könnyű mérni, az utóbbi hőmérsékletfüggése még akkor is

hasznos információkkal szolgálhat kölcsönhatások részecskerendszerbeli jelenlétéről, ha a memóriaeffektus nem volna mérhető.

6.3.3.2 A Fe-klaszterek közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás becslése

A Fe-klaszterek közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás megbecsléséhez meg kell határozni az átlagos részecskeméretet és a köztük lévő átlagos távolságot. Mivel az előbbi mennyiség közvetlen meghatározása a mi Fe-Ag mintáinkban nem lehetséges (ld. 6.1 fejezet), azt a minták $M-H$ görbéihez történő Langevin-illesztésből becsültük meg, amelyből a klaszterek átlagos mágneses momentuma leszámaztatható ([T15], ld. 6.1 fejezet) és, ha az atomi mágneses momentumok ismertek, az átlagos klasztertérfogat kiszámolható. Ez azonban csak akkor tehető meg, ha az $M-H$ görbe messze a blokkolási hőmérséklet fölött (rendszerint szobahőmérsékleten) leírható Langevin-függvénnyel. Csak azokat a mintáinkat tekintve, amelyek a fenti feltételt teljesítik [T17, ld. 6.2 fejezet], kinyertük a klaszterek átlagos mágneses momentumát (μ) és ebből kiszámoltuk az átlagos klaszterátmérőt azt feltételezve, hogy az atomi mágneses momentumok a 2,2 és 3 μ_B közötti tartományba esnek, a klaszterek gömbalakúak és a Fe-atomok közötti távolság 2,5 Å. Az így kiszámolt klaszterátmérőt (D) a nominális Fe-vastagság függvényében a 79. ábra mutatja számos Fe-Ag multirétegre, bizonyos esetekben felirattal jelezve a nominális Ag-vastagságokat és a rétegpárszámokat. A mágnesezettség külső tértől való függéséből meghatározott klaszterátmérőknek hasonlóaknak kell lenniük azokhoz az átlagos klaszterátmérőkhöz, melyeket az ZFC- és FC-mágnesezettség hőmérsékletfüggésének illesztéséhez használt anizotrópia-energia-eloszlásból kapunk. Ahogy azt a 6.3.3.3 fejezetben tárgyalni fogjuk, ez a körülmény teszi lehetővé a klaszterek átlagos anizotrópia-állandójának megbecslését.



79. ábra. A 6.2 fejezetben (Ref. [T17]) elemzett Fe-Ag multirétegek $M-H$ görbéihez Langevin-függvénnyel történő illesztésből kapott átlagos klaszterméret a nominális Fe-vastagság függvényében, néhány esetben felirattal jelezve a nominális Ag-vastagságokat és a rétegpárok számát. $t_{Fe} = 7$ és 10 \AA esetén az extrapolált klaszterméreteket, rendre $D = 43$ és 61 \AA , tüntetjük fel.

Adott nominális Fe-vastagság esetén a klaszterátmérők t_{Ag} -tól és n -tól is függenek, a 6.2 fejezetben tárgyalt blokkolási hőmérsékletekhez hasonlóan [T17]. Van két multirétegpár, mely tagjainak t_{Ag} - és n -paraméterei ugyanazok ($t_{\text{Ag}} = 13 \text{ \AA}$, $n = 75$, ill. $t_{\text{Ag}} = 26 \text{ \AA}$, $n = 10$) és a tagok csak a nominális Fe-vastagságban különböznek (az egyes tagok az ábrán rendre piros, ill. zöld folytonos vonallal vannak összekötve). E vonalak meredekségei alapján és figyelembe véve az összes többi adatpontot is, az egy Fe-réteget tartalmazó ($n = 1$) minták klaszterméreteinek t_{Fe} -függése a (fekete) pontozott vonallal közelíthető. A trendből lineáris extrapolációval megbecsülhetjük a nagyobb t_{Fe} -paraméterű minták klaszterméreteit, melyeket Langevin-görbe illesztésével nem lehet meghatározni. A nagyobb t_{Fe} -értékekre kapott klaszterátmérők nyilvánvalóan irreálisan nagyok, hiszen az ebben a fejezetben vizsgált mintasorozat Ag-rétegének nominális vastagságához ($t_{\text{Ag}} = 50 \text{ \AA}$) közel vannak vagy még annál is nagyobbak. Ismert azonban, hogy a Langevin-illesztés a klaszterméret-eloszlás felső szélére érzékeny, így legalább kettes faktorial túlbecsüli az átlagos klasztertérfigotot. Az ellentmondás másik lehetséges forrása a klaszterek gömbtől eltérő alakja, oly módon, hogy síkbeli méretük nagyobb, mint arra merőlegesen.

A Fe-klaszterek közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás megbecsléséhez ismerni kell a köztük lévő l átlagos távolságot is. Egy réteg gömb alakú klaszterei közötti távolság azzal a feltételezéssel számolható ki, hogy a D átmérőjű klaszterek csak a síkban fekszenek és egyenletesen vannak elosztva a rétegfelületen; így a teljes térfogatuknak meg kell egyeznie a t_{Fe} nominális Fe-vastagságú réteg térfogatával:

$$t_{\text{Fe}}A = N \frac{\pi}{6} D^3 \quad ,$$

ahol $A = Nl^2$ a réteg területe és N a klaszterek száma ezen a területen. A fenti kifejezéseket használva két klaszter l átlagos távolsága a 79. ábrán mutatott D klaszterméretből kiszámolható. A két klaszter közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás, E_d , l -ből és a klasztermomentumból, μ , az alábbi módon kapható meg:

$$\frac{E_d}{k_B} = \frac{1}{k_B} \frac{\mu^2}{l^3} \text{ [cgs]} \quad ; \quad \frac{E_d}{k_B} = \frac{1}{k_B} \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi l^3} \text{ [SI]} \quad ,$$

ahol k_B a Boltzmann-állandó és $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Vs/Am}$ a vákuum permeabilitása. A 8. táblázatban megadjuk az átlagos klaszterméretet (D), a két klaszter közötti átlagos távolságot (l) és dipoláris energiát (E_d) az $50 \text{ \AA} \text{ Ag} + t_{\text{Fe}} \text{ Fe} + 50 \text{ \AA} \text{ Ag} + \text{fedőréteg}$ szerkezetű mintasorozatra.

$t_{\text{Fe}} = 4$ és 5 \AA esetén l -et és E_d/k_B -t a Langevin-görbe illesztéséből közvetlenül kapott D -ből számoljuk, míg $t_{\text{Fe}} = 7$ és 10 \AA esetében ezeket az értékeket (dőlt kiemeléssel jelölve

őket a 8. táblázatban) a 79. ábrán mutatott becült D -értékekből nyerjük. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy E_d egy dipól pár energiája. Valójában ezt az értéket meg kellene szorozni a klaszterszomszédok számával. Mivel a fenti számolás csak egy durva becslés, nagyobb figyelmet tulajdonítunk a trendeknek, mintsem az abszolút értékeknek. Nyilvánvaló, hogy a dipólus-dipólus kölcsönhatás becült energiája nagymértékben növekszik a nominális Fe-vastagság növekedésével. Mivel a klaszterátmérők multirétegek esetén enyhén függenek t_{Ag} és n értékétől, ahogy azt a 79. ábra mutatja, a dipólus-dipólus kölcsönhatások energiája is enyhén függ ezektől a paramétereiktől, de alapvetően a nominális Fe-vastagság határozza meg. $t_{Fe} = 1, 2$, ill. 4 \AA esetén a dipól pár energiája rendre az $E_d/k_B \sim 0,6-1, 1,5-4$, ill. $8-14 \text{ K}$ tartományba esik a fent részletezettekhez hasonló számolások alapján. A síkban nagyobb, arra merőlegesen kisebb méretű klaszterek szferoidális alakja még nagyobb rétegen belüli dipólus-dipólus kölcsönhatásokhoz vezethet. Hihető magyarázatot adhat mérhető nagyságú memóriaeffektus $t_{Fe} = 7 \text{ \AA}$ -nél való megjelenésére az, hogy a dipólus-dipólus kölcsönhatások megnövekedése a klasztermomentumok frusztrációját okozza.

$t_{Fe} (\text{\AA})$	4	5	7	10
$D (\text{\AA})$	25,7	27,5	43	61
$l (\text{\AA})$	47,1	46,6	77,1	109
$E_d/k_B (\text{K})$	9,3	14,4	46,6	135

8. táblázat. A mért $M-H$ görbéből számolt átlagos klaszterméret (D), a két klaszter közötti átlagos számolt távolság (l) és dipoláris energia (E_d) az $50 \text{ \AA} \text{ Ag} + t_{Fe} \text{ Fe} + 50 \text{ \AA} \text{ Ag} + \text{fedőréteg}$ szerkezetű mintasorozatra. A dőlt szedéssel írt értékeket a 79. ábrán mutatott, becült D -értékekből számoltuk.

Összegezve: ahogy arról a Fe-részecskék közötti dipólus-dipólus kölcsönhatás becslése tanúskodik, a memóriaeffektus növekedése növekvő nominális Fe-vastagsággal az $50 \text{ \AA} \text{ Ag} + t_{Fe} \text{ Fe} + 50 \text{ \AA} \text{ Ag} + \text{fedőréteg}$ szerkezetű mintasorozatban ($t_{Fe} = 4, 5, 7$ és 10 \AA) [78. (b) ábra] a dipólus-dipólus kölcsönhatások növekedésével hozható kapcsolatba. A számolt dipoláris energia gyorsan nő növekvő klasztermérettel (8. táblázat); igazolva, hogy frusztrált SSG-állapot alakulhat ki t_{Fe} növekedésével.

6.3.3.3 A klaszteranizotrópia eredete

Felmerül a kérdés, vajon az átlagos klaszteranizotrópia (K) milyen értéke ad elfogadható medián-klaszterméretet (D_m). Utóbbi a következő kifejezésekből kapható meg:

$$V_m = E_m/K; \quad D_m = (V_m 6/\pi)^{1/3}; \quad \mu_m = (\pi/6)(D_m/L_{Fe-Fe})^3 \mu_{Fe} \quad ,$$

ahol V_m a medián-klasztertér fogat, E_m a ZFC-FC illesztésből levezetett medián-anizotrópia-energia (7. táblázat), μ_m a medián-klasztermomentum, $L_{Fe-Fe} = 2,5 \text{ \AA}$ a Fe-atomok közötti távolság és μ_{Fe} az egy Fe-atomra jutó mágneses momentum. A $t_{Fe} = 4 \text{ \AA}$, $t_{Ag} = 50 \text{ \AA}$ és $n = 1$

paraméterű minta esetében, melyre $E_m = 0,032$ eV (7. táblázat, F2. ábra), $K = 8 \times 10^6$ erg/cm³ nagyságú anizotrópia-állandót feltételezve $\mu_m = 902 \mu_B$ medián-klasztermomentumot kapunk (ami $D_m = 23$ Å-nek felel meg). μ_m ezen értéke összefér a mágnesezettség külsőtér-függésének Langevin-illesztéséből számolt klasztermomentummal (1248 μ_B , ami a 8. táblázatban mutatott $D = 25,7$ Å értéknek felel meg). Ez az illesztés a klasztermomentum-eloszlás felső értékéhez közeli momentumot ad. A $K = 8 \times 10^6$ erg/cm³-es klaszteranizotrópia-állandó két nagyságrenddel nagyobb energiagátat hoz létre, mint a bcc-Fe $4,8 \times 10^5$ erg/cm³-es kristályanizotrópia-állandójából származó gát, amennyiben figyelembe vesszük, hogy ebben az esetben a többtengelyű anizotrópia miatt az energiagát $E_m = KV/4$. K nagy értéke hihető, mivel az anizotrópia-állandó jelentősen nő csökkenő részecskemérettel, különösen a 20-30 Å-ös tartományban, ahogy ezt maghemit-nanorészecskékre kimutatták [255], [256]. A nagymértékű növekedés a felületi anizotrópiának tulajdonítható, melyet a nanorészecskék külső héjában lévő felületi Fe-atomok okoznak.

Az anizotrópia másik lehetséges forrása a klaszterek alakanizotrópiája, amely a K_{sh} alakanizotrópia-állandóval jellemezhető:

$$K_{sh} = \frac{1}{2} (N_a - N_c) M_s^2 \quad ,$$

ahol N_a , ill. N_c rendre a forgási orsósferoid kis- (a), ill. nagy- (c) tengelye mentén vett lemágnesezési tényező [257]. N_a és N_c megadható c/a függvényében [258]. A számolások azt mutatják, hogy a $t_{Fe} = 4$ Å, $t_{Ag} = 50$ Å és $n = 1$ paraméterű mintára fentebb lezármaztatott klaszteranizotrópiát egy $c/a \sim 6$ arányú orsósferoid alakanizotrópiájaként is megkaphatjuk. Nem valószínű azt feltételezni, hogy minden Fe-részecske ilyen c/a arányú lapultságot mutat, de a számolások szerint az alakanizotrópia nem elhanyagolható mértékben járulhat hozzá a klaszteranizotrópia megnövekedéséhez.

A klaszteranizotrópiát sok tényező befolyásolhatja [259]: a multiréteg leválasztása során fennálló növekedési feltételek, külső szerkezeti paraméterek, pl. felületi durvaság, feszültség, és belső hatások, pl. kristályorientáció. $[\text{Fe}(110)/\text{Ag}(111)]_n$ multirétegekre a fentihez hasonló anizotrópia-értékeket publikáltak [260].

7. Összefoglalás

7.1 Új tudományos eredmények

Fe-ETM-B(-Cu) fémüvegek magnetokalorikus tulajdonságai

1. Megmutattam, hogy a Fe-ETM-B(-Cu) fémüvegekben (ETM = Cr, Mn, Mo korai átmenetifémek) a T_C környezetében mért mágneses entrópiaváltozás összemérhető egyes kristályos Gd-alapú ötvözetekben mért értékekkel és az irodalomból ismert magnetokalorikus anyagokkal összehasonlítva jelentősnek tekinthető. Kimutattam, hogy a mért entrópiaváltozás arányos az ötvözet telítési mágnesszettségével (az egy átmenetifém-atomra jutó átlagos mágneses momentummal) [T1,T2,T4]. B-dús Fe-ETM-B(-Cu) fémüvegekben (ETM = Zr, Cr, Mo) a vasatomok mágneses entrópiaváltozáshoz való járulékanak anomális növekedését figyeltem meg a B-tartalom növekedésével (15 at.% felett), amely korrelál a vas átlagos atomi mágneses momentumának ugyanebben az összetétel-tartományban megfigyelt anomális növekedésével. A jelenséget részletesen a $Fe_{92-x}Zr_7B_xCu_1$ ($x > 15$ at.%) fémüvegrendszerben vizsgáltam és a vas átlagos atomi momentumának $x = 15$ at.% felett tapasztalt anomális növekedését azzal magyaráztam, hogy a B- és Zr-atomok közötti nagy vonzó kölcsönhatás megrövidíti a B-Zr távolságot, mely megnöveli a vasatomok átlagos atomi térfogatát és így az átlagos atomi momentumát is [T2,T3,T5].

Vasban dús Fe-Zr fémüvegek alacsony-hőmérsékleti mágneses tulajdonságai

2. Megmutattam, hogy a gyorsított amorf $Fe_{1-x}Zr_x$ ($x = 7, 8, 9, 10$ és 12) ötvözetek mágnesen inhomogének, azaz véges mágneses klaszterekből állnak, melyek mérete növekszik a Zr-tartalommal. Ezzel a granuláris mágneses szerkezettel értelmezhető az ötvözetek szuperparamágneses viselkedése T_g ($x = 7$), illetve T_C ($x = 8, 9, 10$ és 12) fölött és a dc-szuszeptibilitás alacsony hőmérsékleteken megfigyelhető anomáliája T_g ($x = 7$), illetve T_f ($x = 8, 9$ és 10) alatt. A magyarázat Néel kis részecskékre vonatkozó elméletén alapszik, melyben a részecskékre méreteloszlást tételezek fel és a köztük lévő mágneses kölcsönhatást átlagtérrel veszem figyelembe. Megmutattam, hogy a mért $M(H)$ -görbék (ahol M a mágnesszettség és H az alkalmazott mágneses tér) T_g ($x = 7$), illetve T_C ($x = 8$ és 12) fölött univerzális görbéké transzformálhatóak, melyek illeszkednek a modell elméleti görbéihez [T6]. Amorf $Fe_{1-x}Zr_x$ ($7 \leq x \leq 9$) ötvözetek spinüvegállapotában megmutattam, hogy a redukált koercitív tér, $h_c = H_c/2\pi M_s$ (ahol H_c a mért koercitív tér és M_s a telítési

mágnesezettség) az egyszerre forduló (nukleálódó) spinek (klaszterek) méretére jellemző karakterisztikus méret (D_a) függvényében $h_c \sim (1/D_a)^{2.0 \pm 0.2}$ szerint csökken. A koercitív tér fenti méretfüggése arra utal, hogy a vasban dús amorf Fe-Zr ötvözetek spinüvegállapotában a klaszterek curling-típusú nukleációs mechanizmussal fordulnak meg [T8].

3. Megmutattam, hogy a spinüvegszerű amorf $Fe_{93}Zr_7$ ötvözetben nincs kimutatható kicserélődési (egyirányú) anizotrópia. A térhűtési effektus hiánya arra utal, hogy az ötvözetben nincsenek jelentős antiferromágneses kölcsönhatások [T7,T9]. Megmutattam, hogy a gyorsított amorf $Fe_{1-x}Zr_x$ ($x = 7$ és 9) ötvözetekben T_g ($x = 7$) csökken, T_f ($x = 9$) nő a (hidrosztatikai) nyomás növekedésével. Az 2. tézispontban vázolt granuláris (klaszter-) modellt kiegészítettem a klaszteranizotrópia új értelmezésével, mely képes megmagyarázni nem csak T_g és T_f ellentétes nyomásfüggését, de értelmezni tudja a szuszceptibilitás és a 4. tézispontban tárgyalt koercitív tér hőmérséklet- és összetétel-függését is a spinüvegállapotban, valamint a szuperparamágneses viselkedést T_C felett. Kiszámoltam egy R sugarú, mágnesezettségét curling-típusú mechanizmussal megfordító részecske termikus blokkolásának energiagátját ($\Delta E \sim AR$, ahol A a kicserélődési állandó), mely a hagyományos klaszteranizotrópiából eredő energiagát ($\Delta E \sim KV$) analóg kifejezése. A klaszterek egymás közti és a ferromágneses (FM) mátrixszal való kölcsönhatását átlagtérrel vettem figyelembe. A fent levezetett energiagát kifejezése független a vasdús Fe-Zr fémüvegekre alkalmazott konkrét modelltől, ez általánosan érvényes a curling-típusú átmágnesezés mechanizmusára [T9].

Fe-Cr alapú Finemet-típusú amorf-nanokristályos kompozitok mágneses tulajdonságai

4. Megmutattam, hogy Fe-Cr alapú Finemet-típusú nanokristályos ötvözetekben a paramágneses (PM) amorf mátrixba ágyazott (Fe,Si) összetételű, nanoméretű részecskék hiszterézisének részecskeméret- és hőmérsékletfüggése leírható dipolárisan kölcsönható SPM-részecskerendszerként. Ennek alapja egy irodalmi modell, mely a dipólus-kölcsönhatást egy effektív térrel és hőmérséklettel veszi figyelembe (átlagtérelmélet). A modell kibővítésével megmutattam, hogy a hiszterézis hőmérsékletfüggésének leírása csak úgy lehetséges, ha az effektív tér és hőmérséklet között összefüggést engedünk meg [T11], [T12]. Konzisztens, kétlépcsős illesztési eljárást fejlesztettem ki, mely fizikailag értelmes értékeket adott a részecskék mágneses momentumának hőmérsékletfüggésére. A kibővített modellt általánosítottam arra az esetre, ha a részecskék méreteloszlást mutatnak és megmutattam, hogy két részecskeméretet feltételezve bizonyos nanokristályos ötvözetekben (összetételtől, az amorf mátrix és a kristályos részecskék Curie-hőmérséklete közötti különbségtől függően)

pontosabb leírást kapok [T13,T14]. Igazoltam, hogy a szuperparamágnesség az előbbi ötvözetekhez hasonló szerkezetű, Cr-mentes Finemet-típusú nanokristályos anyagoknak is általános tulajdonsága, de ennek kimutatása csak kis kristályostérfogat-hányadnál lehetséges [T10].

Fe-Ag összetételű granuláris multirétegek és granuláris ötvözetek mágneses tulajdonságai

5. Megmutattam, hogy a Fe-Ag multirétegeket jellemző három paraméter széleskörű változtatásával ($1 \text{ \AA} \leq t_{\text{Fe}} \leq 826 \text{ \AA}$, $0 \text{ \AA} \leq t_{\text{Ag}} \leq 104 \text{ \AA}$, $1 \leq n \leq 324$) előállított minták mágneses viselkedése jól felismerhető mintázatba rendeződik a három paraméter háromdimenziós terében. Az SPM-viselkedésű multirétegeket határozott felület választja el a tiszta FM-jellegű és a köztük lévő vegyes SPM–FM-tulajdonságú zónától. Kimutattam, hogy az SPM-viselkedésű multirétegekben a vas nem képez folytonos réteget, hanem $D \sim 18\text{-}20 \text{ \AA}$ karakterisztikus mágneses méretű részecskéket (klasztereket) alkot. Megmutattam, hogy a Fe-Ag multirétegek mágneses tulajdonságai nem csak a vas- és az ezüstréteg vastagságától, hanem a rétegpárok számától is függenek, utóbbi növelése nem csak megsokszorozza a mérendő mágneses választ, ahogy korábban az irodalomban gondolták, hanem minőségileg eltérő mágneses viselkedést eredményez. Megmutattam, hogy a klaszterméret növekszik a multiréteg növekedésének irányában és ez hozzájárul ahhoz, hogy T_B nő a rétegpárok számának növelésével. Rávilágítottam arra, hogy a hordozó és az arra rápárologtatott alap-(puffer-) réteg felületi tulajdonságai jelentős szerepet játszanak a mágneses tulajdonságok kialakításában, ami arra utal, hogy a felületi jellemzők jelentősen befolyásolhatják a szemcsenövekedési folyamatot. A három előállítási paraméter (t_{Fe} , t_{Ag} , n) terében megalkotott mágneses „fázisdiagram” lehetővé teszi, hogy előre megjósoljuk a paraméterek tetszőleges értékeivel készített multirétegek várható alacsony-hőmérsékleti mágneses tulajdonságait [T15,T16,T17].

6. Megmutattam, hogy a Fe-Ag granuláris multirétegekben létezik ún. memóriaeffektus, ami a mágneses vasklaszterek közötti dipólus-dipólus kölcsönhatásból eredeztethető. Kétszintű rendszerek relaxációján alapuló modell segítségével tetszőleges hőkezelési folyamatra kiszámoltam a kölcsönhatásmentes SPM-részecskék szuszceptibilitásának hőmérsékleti és időfejlődését [T18].

7.2 A tézisek alapjául szolgáló saját közlemények

- T1. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde and **L.F. Kiss**:
Enhanced magnetocaloric response in Cr/Mo containing Nanoperm-type amorphous alloys
 Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 052509/1-3.
 IF (impaktfaktor) = 3,596; FH (független hivatkozások száma) = 66
- T2. V. Franco, C.F. Conde, J.S. Blázquez, A. Conde, P. Švec, D. Janičkovič and **L.F. Kiss**:
A constant magnetocaloric response in FeMoCuB amorphous alloys with different Fe/B ratios
 J. Appl. Phys. **101** (2007) 093903/1-5.
 IF = 2,171; FH = 80
- T3. V. Franco, A. Conde and **L.F. Kiss**:
Magnetocaloric response of FeCrB amorphous alloys: Predicting the magnetic entropy change from the Arrott-Noakes equation of state
 J. Appl. Phys. **104** (2008) 033903/1-5.
 IF = 2,201; FH = 39
- T4. R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde and **L.F. Kiss**:
Influence of Mn on the magnetocaloric effect of nanoperm-type alloys
 J. Appl. Phys. **108** (2010) 073921/1-5.
 IF = 2,064; FH = 23
- T5. **L.F. Kiss**, T. Kemény, V. Franco and A. Conde:
Enhancement of magnetocaloric effect in B-rich FeZrBCu amorphous alloys
 J. Alloys Comp. **622** (2015) 756-760.
 IF = 3,426; FH = 18

- T6. **L.F. Kiss**, T. Kemény, I. Vincze and L. Gránásy:
Cluster spin-glass model for amorphous Fe-Zr alloys near the critical concentration: a magnetization study
J. Magn. Magn. Mater. **135** (1994) 161-170.
IF = 1,063; FH = 31
- T7. **L.F. Kiss**, D. Kaptás and N. Hegman:
Absence of field cooling effect on the hysteresis loop in amorphous Fe₉₃Zr₇
In: *Magnetic hysteresis in novel magnetic materials*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, Vol. 338, ed. G. C. Hadjipanayis (Kluwer Academic Publishers, London, 1997) pp. 755-759.
IF = -; FH = 1
- T8. **L.F. Kiss**, T. Kemény and I. Vincze:
Study of the magnetic viscosity of amorphous Fe-Zr alloys in the spin-glass state
J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 10501-10508.
IF = 1,48; FH = 4
- T9. **L.F. Kiss**, T. Kemény, J. Bednarčík, J. Gamcová and H.-P. Liermann:
Influence of the critical Fe atomic volume on the magnetism of Fe-rich metallic glasses evidenced by pressure-dependent measurements
Phys. Rev. B **93** (2016) 214424/1-14.
IF = 3,933; FH = 7
- T10. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde and **L.F. Kiss**:
Superparamagnetic behaviour in an Fe₇₆Cu₁Nb₃Si_{10,5}B_{9,5} alloy
J. Magn. Magn. Mater. **215-216** (2000) 400-403.
IF = 1; FH = 17
- T11. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, **L.F. Kiss**, D. Kaptás, T. Kemény and I. Vincze:
Dipole-dipole interaction in superparamagnetic nanocrystalline Fe_{63.5}Cr₁₀Si_{13.5}B₉Cu₁Nb₃
J. Appl. Phys. **90** (2001) 1558-1563.
IF = 2,13; FH = 14

- T12. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, **L.F. Kiss** and T. Kemény:
Transition to superparamagnetism in a Cr-containing FINEMET-type alloy
IEEE Trans. Magn. **38** (2002) 3069-3074.
IF = 1,02; FH = 7
- T13. V. Franco, **L.F. Kiss**, T. Kemény, I. Vincze, C.F. Conde and A. Conde:
High-temperature evolution of coercivity in nanocrystalline alloys
Phys. Rev. B **66** (2002) 224418/1-8.
IF = 3,33; FH = 6
- T14. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde and **L.F. Kiss**:
Relationship between coercivity and magnetic moment of superparamagnetic particles with dipolar interaction
Phys. Rev. B **72** (2005) 174424/1-10.
IF = 3,185; FH = 30
- T15. **L.F. Kiss**, J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptás, T. Kemény, T. Pusztai and I. Vincze:
Cluster size from X-ray diffraction and magnetic measurements in FeAg multilayers and FeZrCuB nanocrystals
Mater. Sci. Forum **360-362** (2001) 505-512., J. Metastable Nanocryst. Mater. **10** (2001) 505-512.
IF = 0,461; FH = 0
- T16. J. Balogh, D. Kaptás, **L.F. Kiss**, T. Pusztai, E. Szilágyi, Á. Tunyogi, J. Swerts, S. Vandezande, K. Temst and C. Van Haesendonck:
Tailoring Fe/Ag superparamagnetic composites by multilayer deposition
Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 102501/1-3.
IF = 4,127; FH = 2
- T17. **L.F. Kiss**, J. Balogh, L. Bujdosó and D. Kaptás:
Magnetic properties of Fe-Ag multilayers with varying layer thickness and bilayer number
Phys. Rev. B **98** (2018) 144423/1-10.
IF = 3,77; FH = 1

T18. **L.F. Kiss**, J. Balogh, L. Bujdosó and D. Kaptás:

Memory effect in Fe-Ag granular multilayers

Mater. Res. Express **8** (2021) 106101/1-17.

IF = 1,62 (2020); FH = 0

Az értekezés témájához kapcsolódó egyéb publikációs tevékenység

Magnetokalorikus effektus

1. L. Gránásy, A. Lovas, **L. Kiss**, T. Kemény and É. Kisdi-Koszó:
Investigation of magnetic properties and thermal stability of Fe-TM-B metallic glasses
J. Magn. Magn. Mater. **26** (1982) 109-111.
2. R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde and **L.F. Kiss**:
Influence of the demagnetizing field on the determination of the magnetocaloric effect from magnetization curve
J. Appl. Phys. **105** (2009) 07A919/1-3.
3. J.J. Ipus, J.S. Blázquez, V. Franco, A. Conde and **L.F. Kiss**:
Magnetocaloric response of Fe₇₅Nb₁₀B₁₅ powders partially amorphized by ball milling
J. Appl. Phys. **105** (2009) 123922/1-6.
4. R. Caballero-Flores, V. Franco, A. Conde, **L.F. Kiss**, L. Péter and I. Bakonyi:
Magnetic multilayers as a way to increase the magnetic field responsiveness of magnetocaloric materials
J. Nanosci. Nanotechnol. **12** (2012) 7432-7436.
5. **L.F. Kiss**, T. Kemény, J. Bednarčík, J. Kamarád, Z. Arnold, Z. Konôpková and H.-P. Liermann:
Pressure dependence of magnetic properties in Fe-Mn-B amorphous alloys: evidence for inhomogeneous ferromagnetism
J. Phys.: Condens. Matter **25** (2013) 346002/1-8.
6. J.S. Blázquez, L.M. Moreno-Ramírez, J.J. Ipus, **L.F. Kiss**, D. Kaptás, T. Kemény, V. Franco and A. Conde:
Effect of α -Fe impurities on the field dependence of magnetocaloric response in LaFe_{11.5}Si_{1.5}
J. Alloys Comp. **646** (2015) 101-105.

Fe-Zr amorf ötvözetek

7. D. Kaptás, T. Kemény, **L.F. Kiss**, J. Balogh, L. Gránásy and I. Vincze:
Magnetic cluster relaxation in amorphous Fe-Zr alloys
Phys. Rev. B **46** (1992) 6600-6602.
8. D. Kaptás, T. Kemény, **L.F. Kiss**, L. Gránásy, J. Balogh and I. Vincze:
Magnetic disorder in amorphous Fe-rich Fe-Zr alloys
J. Non.Cryst. Solids **156-158** (1993) 336-339.
9. I. Vincze, D. Kaptás, T. Kemény, **L.F. Kiss** and J. Balogh:
Field induced magnetic moments in amorphous Fe-Zr spin-glass-like alloys
Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 496-499. Errata: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1735.
10. N. Hegman, **L.F. Kiss** and T. Kemény:
Broad peak of the non-linear susceptibility at the spin-glass temperature of amorphous Fe₉₃Zr₇
J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) L427-L430.

11. D. Kaptás, T. Kemény, J. Balogh, **L.F. Kiss**, L. Gránásy and I. Vincze:
Temperature dependence of the iron hyperfine field distribution in amorphous Fe-rich Fe-Zr alloys
Hyperfine Int. **94** (1994) 1861-1865.
12. **L.F. Kiss** and N. Hegman:
Frequency dependence of ac susceptibility of amorphous Fe₉₃Zr₇ alloy
J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 293-294.
13. I. Vincze, D. Kaptás, T. Kemény, **L.F. Kiss** and J. Balogh:
Temperature and external magnetic field dependence of the spin freezing in amorphous Fe₉₃Zr₇
J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 297-298.
14. D. Kaptás, T. Kemény, **L.F. Kiss**, J. Balogh and I. Vincze:
Mesoscopic aspects of the spin glass behaviour
In: *Proc. First Polish-Korean Seminar on Structural and Physical Properties of Magnetic Materials*,
CheongJu, Korea, 1995, pp.49-62.
15. **L.F. Kiss**, G. Huhn, T. Kemény, J. Balogh and D. Kaptás:
Magnetic properties of Fe-Zr metastable phases
J. Magn. Magn. Mater. **160** (1996) 229-232.
16. I. Vincze, T. Kemény, D. Kaptás, **L.F. Kiss** and J. Balogh:
Nanostructures, disordered ferromagnetism and spin glasses
Hyperfine Int. **113** (1998) 123-134.
17. D. Kaptás, **L.F. Kiss**, J. Balogh and I. Vincze:
Comment on „Field dependence of the transverse spin freezing transition”
Phys. Rev. B **65** (2002) 176401/1-2.
18. A.R. Wildes, N. Cowlam, S. Al-Heniti, **L.F. Kiss** and T. Kemény:
A polarised neutron scattering study of two samples of Fe₉₀Zr₁₀
Physica B **276-278** (2000) 712-713.
19. A.R. Wildes, N. Cowlam, S. Al-Heniti, **L.F. Kiss** and T. Kemény:
Non-collinear ferromagnetism in Fe-Zr metallic glasses
J. Magn. Magn. Mater. **226-230** (2001) 1470-1472.
20. A.R. Wildes, J.R. Stewart, N. Cowlam, S. Al-Heniti, **L.F. Kiss** and T. Kemény:
The magnetic structures of some Fe_{100-x}Zr_x metallic glasses
J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) 675-691.

Amorf-nanokristályosított kompozitok

21. V. Franco, J.S. Blázquez, C.F. Conde, A. Conde, **L.F. Kiss**, T. Kemény and A.D. Hillier:
Frequency dependence of the superparamagnetic transition in a Finemet-type nanocrystalline alloy
Phys. Stat. Sol. (a) **201** (2004) 3314-3318.
22. **L.F. Kiss**, T. Kemény, L. Bujdosó, I. Bakonyi, S. Baskoutas, P. Pouloupoulos, V. Kapaklis and C. Politis:
Heterogeneous magnetism in Fe-doped bulk-amorphous and nanostructured Pd-based alloys
J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 015211/1-8.
23. **L.F. Kiss**, V. Franco, M. Csontos, L. Péter, C.F. Conde, A. Conde, T. Kemény, J. Tóth, L.K. Varga and I. Bakonyi:
Analysis of the magnetoresistance contributions in a nanocrystallized Cr-doped FINEMET alloy
J. Magn. Magn. Mater. **323** (2011) 699-707.
24. D. Kaptás, **L.F. Kiss**, J. Balogh, J. Gubicza, T. Kemény and I. Vincze:
Superparamagnetic relaxation in nanocrystalline Fe₈₀Zr₇B₁₂Cu₁ alloys
Hyperfine Int. **141-142** (2002) 175-179.

25. **L.F. Kiss**, T. Kemény, I. Vincze and V. Franco:
Low-temperature spin freezing in soft magnetic nanocrystalline alloys
J. Magn. Magn. Mater. **254-255** (2003) 483-485.
26. **L.F. Kiss**, D. Kaptás, J. Balogh, J. Gubicza, T. Kemény and I. Vincze:
Study of the unusual increase in the Curie temperature of the residual amorphous phase in nanocrystalline $Fe_{90}Zr_7B_2Cu_1$
J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 1410-2.
27. T. Kemény, **L.F. Kiss**, D. Kaptás, J. Balogh, L. Bujdosó, J. Gubicza and I. Vincze:
Superparamagnetic behaviour of $Fe_{80}B_{12}Zr_7Cu$ alloys with different fractions of primary nanocrystalline phase
Mater. Sci. Eng. A **375-377** (2004) 219-222.
28. J. Balogh, D. Kaptás, **L.F. Kiss**, T. Kemény, K. Temst, C. Van Haesendonck and I. Vincze:
Mössbauer effect study of Fe grains in nanocomposites
In: *Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors*, NATO Science Series II., Vol. **18**; eds.: B. Idzikowski, P. Švec and M. Miglierini (Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 2005) pp. 385-94.

Fe-Ag granuláris multirétegek és granuláris ötvözetek

29. J. Balogh, A. Gábor, D. Kaptás, **L.F. Kiss**, M. Csontos, A. Halbritter, I. Kézsmárki and G. Mihály:
Giant Magnetoresistance of a Single Interface
In: *Kondo Effect and Dephasing in Low-Dimensional Metallic Systems*; eds.: V. Chandrasekhar et al. (Conf. Proc.) (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2001) pp. 181-184.
30. J. Balogh, I. Vincze, D. Kaptás, T. Kemény, T. Pusztai, **L.F. Kiss**, E. Szilágyi, Z. Zolnai, I. Kézsmárki, A. Halbritter and G. Mihály:
Interface Magnetoresistance of Fe/Ag Multilayers
Phys. Stat. Sol. (a) **189** (2002) 621-624.
31. J. Balogh, D. Kaptás, T. Kemény, **L.F. Kiss**, T. Pusztai and I. Vincze:
Atomic and magnetic structure of the interface in multilayers
Hyperfine Int. **141-142** (2002) 13-20.
32. J. Balogh, **L.F. Kiss**, A. Halbritter, I. Kézsmárki and G. Mihály:
Magnetoresistance of Ag/Fe/Ag and Cr/Fe/Cr trilayers
Solid State Commun. **122** (2002) 59-63.
33. J. Balogh, M. Csontos, D. Kaptás, **L.F. Kiss**, T. Pusztai, J. Swerts, S. Vandezande, K. Temst, C. Van Haesendonck and G. Mihály:
Magnetic properties of superparamagnet/ferromagnet heterostructures
Phys. Stat. Sol. (c) **1** (2004) 3235-3238.
34. J. Balogh, D. Kaptás, **L.F. Kiss**, T. Kemény, I. Vincze, K. Temst and C. Van Haesendonck:
Fe-Ag granular multilayers and heterostructures studied in applied magnetic field
Hyperfine Int. **165** (2005) 49-53.
35. M. Csontos, J. Balogh, D. Kaptás, **L.F. Kiss**, A. Kovács and G. Mihály:
Magnetic and transport properties of Fe-Ag granular multilayers
Phys. Rev. B **73** (2006) 184412/1-9.
36. J. Balogh, Cs. Fetzter, D. Kaptás, **L.F. Kiss**, I.S. Szűcs, I. Dézsi and I. Vincze:
Perpendicular anisotropy in Fe/Ag multilayers
Phys. Status Solidi (a) **205** (2008) 1828-1830.
37. **L.F. Kiss**, D. Kaptás, J. Balogh, F. Tanczikó, M. Major and I. Vincze:
Magnetic properties of Fe-Ag granular alloys
J. Alloys Comp. **483** (2009) 620-622.

38. **L.F. Kiss**, J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptás, F. Tanczikó and I. Vincze:
Temperature dependence of the high-field magnetization in Fe-Ag granular alloys and discontinuous multilayers
J. Phys.: Conf. Series **200** (2010) 072050/1-4.
39. J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptás, **L.F. Kiss**, T. Kemény and I. Vincze:
Interfaces in sequence permuted multilayers
J. Phys.: Conf. Series **217** (2010) 012089/1-6.
40. **L.F. Kiss**, J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptás, T. Kemény, A. Kovács and I. Vincze:
Amorphous Fe-B alloys in B-Fe-Ag multilayers studied by magnetization and Mössbauer measurements
J. Alloys Comp. **509S** (2011) S188-S192.

Kiss László Ferenc publikációs tevékenységének szcientometriai adatai az MTMT alapján (2023. április 27-ig):

Téziscikkek összesített impaktfaktora: 40.577 (IF/folyóiratcikk: 2,39)

Téziscikkekre kapott független hivatkozások száma: 346 (FH/publikáció: 19,2)

Összes nemzetközi folyóiratcikk: 188 (összesített impaktfaktor: kb. 300)

Összes független hivatkozás száma: 1802 (FH/publikáció: 9,6)

Hirsch-index (az összes független + függő hivatkozásból számolva): 28

8. I. Függelék: A curling-féle átmágnesezési mód energiagátja

8.1 Csatolás nélkül

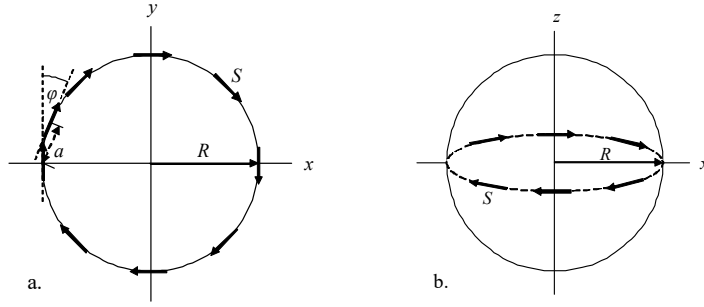
A curling-mód energiagátjának kiszámolásához tekintsük egy végtelen henger egységnyi térfogatra eső kicserélődési energiáját (r, ϕ, z) hengerkoordináta-rendszerben, ahol a mágnesezettség változása spinforgással úgy történik, hogy a külső tér (azaz a z tengely) irányában álló, eredetileg egymással párhuzamos spinek a forgás során egymással szöget bezárva a sugárra merőleges síkban a henger palástjára mindig érintőlegesen helyezkednek el [129]:

$$\varepsilon_{\text{ex}} = A[(d\omega/dr)^2 + (1/r^2)\sin^2 \omega] \quad , \quad (\text{F1})$$

ahol A a kicserélődési állandó és ω a spin iránya és a z tengely közötti szög. Vessünk egy pillantást a térfogategységre eső kicserélődési energia második tagjára, ezt ugyanis szemléletesen is le lehet vezetni, ami megvilágítja a háttérben lévő fizikai elveket. Tekintsük azt az esetet, amikor minden spin merőleges ($\omega = 90^\circ$) az R sugarú henger z tengelyére (forgástengely) és érintőleges (tangenciális) a palástjára, ahogy azt a F1. (a) ábra mutatja. Két szomszédos, egymással ϕ szöget bezáró spin kicserélődési energiája az $E_{\text{ex}} = JS^2 \phi^2$ kifejezéssel adható meg, ahol J a kicserélődési integrál és S a spinkvantumszám. ϕ úgy írható fel, mint $\phi = 2\pi/N$, mivel a spinek teljes szögváltozása körbemenve a gyűrűn 2π és az atomok száma egy ilyen gyűrűben $N = 2\pi R/a$, ahol a a legközelebbi szomszédok távolsága. Így $\phi = a/R$, amiből a szomszédos spinek kicserélődési energiájára az $E_{\text{ex}} = JS^2 a^2/R^2$ kifejezést kapjuk. Más ω -értékek esetén a spineket ösztönösen rávetítve egy z tengelyre merőleges síkra, arra az eredményre jutunk, hogy $E_{\text{ex}} = (JS^2 a^2/R^2) \sin^2 \omega$. a^3 -nel osztva az egységnyi térfogatra eső kicserélődési energia így adható meg:

$$\varepsilon_{\text{ex}} = \frac{JS^2 \sin^2 \omega}{a R^2} \propto A \frac{\sin^2 \omega}{R^2} \quad ,$$

ahol $A = nJS^2/a$ definíció szerint és n az elemi cellában lévő atomok száma [261] ($n = 2$, ill. 4 rendre bcc-, ill. fcc-kristályszerkezetre). (Az energiát következetesen E -vel, az egységnyi térfogatra eső energiát ε -nal jelöljük.) Ez a kifejezés megegyezik az (F1)-es egyenlet második tagjával.



F1. ábra. Az S spinek sematikus képe a curling-féle átmágnesezési mechanizmus során: (a) z tengelyre merőleges keresztmetszet + z irányból történő $\omega = 90^\circ$ -os forgatás után (ϕ a két szomszédos spin közötti szög és a a távolságuk); (b) mágnesezettségét curling-gel megfordító R sugarú gömb, amelynél az egyenlítői síkban a felületen lévő spineket mutatjuk.

A curling-mód energiagátjának kiszámolásához minimalizálni kell a térfogategységre eső teljes energiát (ε_{tot}), amely a kicserélődési energia (ε_{ex}) és a térenergia (ε_H) járulékából tevődik össze:

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{ex} + \varepsilon_H = A \frac{\sin^2 \omega}{R^2} + HM_s \cos \omega \quad , \quad (F2)$$

ahol H a külső tér és M_s a telítési mágnesezettség. A két minimum közötti egységnyi térfogatra eső energiakülönbség ($\Delta\varepsilon$) (azaz a térfogategységre jutó energiagát) a következőképpen adható meg:

$$\Delta\varepsilon = \frac{A}{R^2} \left(1 - \frac{R^2 HM_s}{2A}\right)^2 = \frac{A}{R^2} \left(1 - \frac{H}{\frac{2A}{R^2 M_s}}\right)^2 \quad . \quad (F3)$$

Az (F3)-as egyenletből megkapjuk a koercitív erőt:

$$H_c = \frac{2A}{R^2 M_s} = \frac{2M_s}{(R/R_0)^2} \quad , \quad (F4)$$

ahol a második kifejezésben bevezettük az $R_0 = A^{1/2}/M_s$ jelölést. Így curling-módban a koercitív erő méretfüggésére ugyanazt a formulát kaptuk, mint amit korábban orsósferoidra kiszámoltak [129], [130].

Számolásunk egy másik fontos, eddig még sehol nem publikált eredménye, hogy megadja az egységnyi térfogatra eső energiagátat curling-módban tér nélkül: $\Delta\varepsilon = A/R^2$. A bennünket érdeklő mennyiség valójában egy V térfogatú részecske energiagátja, mivel ez határozza meg a T_B blokkolási hőmérsékletet curling esetében.

Szorozva a térfogattal, mely első közelítésben R^3 -nel arányos, egy V térfogatú részecske energiagátjára curling-módban azt kapjuk, hogy $\Delta E \propto AR$. Ahhoz, hogy még pontosabb eredményt kapjunk, a térfogategységre eső kicserélődési energiát integrálni kell az orsósferoid térfogatára. Ezt a számolást az egydomén-részecske kritikus méretének meghatározására már elvégezték [262]. A mi esetünkre alkalmazva az eredményt, egy R sugarú gömb energiagátja curling-módban [F1. (b) ábra]:

$$\Delta E = \frac{8\pi JS^2}{a} R \left[\ln\left(\frac{2R}{a}\right) - 1 \right] \propto AR \left[\ln\left(\frac{2R}{a}\right) - 1 \right] .$$

A Fe-ban dús Fe-Zr fémüvegekben a mágneses viszkozitás méréséből [T8] meghatározott klaszterméreték az $R = 3-10$ nm tartományba esnek (ld. 4.3 fejezet), míg $a \approx 0,25$ nm. Következésképpen $2R/a$ értékei a 24-80 tartományban vannak, ami pozitív ΔE -t eredményez. A klaszter energiagátja csaknem lineárisan változik R -rel az érdekes R -tartományban, mivel a logaritmikus tag csak kis változást mutat ugyanabban az R -intervallumban. Összefoglalva tehát azt kaptuk, hogy egy R sugarú részecske energiagátja curling-módban arányos a $\Delta E \propto AR$ mennyiséggel, és ez helyettesíti a homogén forgásra érvényes $\Delta E = KV$ kifejezést.

8.2 Csatolással

A klaszterek és a végtelen (FM-)mátrix csatolását átlagtér-modell keretében tárgyaljuk. A H mágneses teret az (F2)-es egyenletben a $H + \lambda'M$ kifejezéssel helyettesítjük ahol λ' a csatolási állandó:

$$\varepsilon_{\text{tot}} = A \frac{\sin^2 \omega}{R^2} + (H + \lambda'M)M_s \cos \omega .$$

A mátrixot ideális ferromágnesnek tekintjük, amelyre $M = M_s$, ha $H > 0$ és $M = -M_s$, ha $H < 0$, és a klaszterek M_s telítési mágnesszettsége megegyezik az FM-mátrixéval. Az előzőhöz hasonló számolás egy R sugarú részecske energiagátjára curling-módban tér nélkül a következőt adja:

$$\Delta E = AR \left(1 - \frac{R^2 \lambda' M_s^2}{2A} \right)^2 . \quad (\text{F5})$$

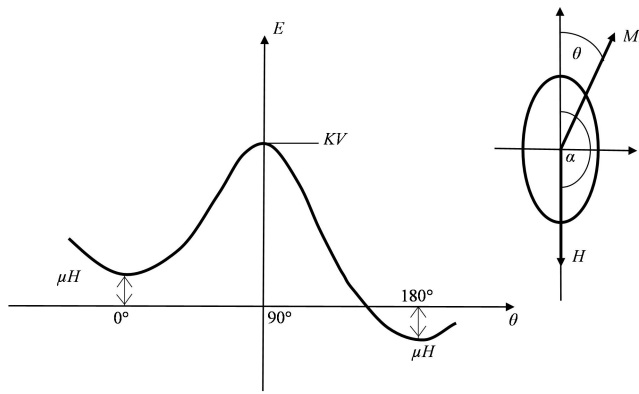
E modell mögött az a fizikai kép van, hogy az FM-mátrix átlagtere segít a termikus energiának ($k_B T$) a klaszterek mágnesszettségének megfordításában. A T_B blokkolási hőmérsékletet a $\Delta E = 25k_B T$ feltétel határozza meg:

$$T_B = \frac{AR}{25k_B} \left(1 - \frac{R^2 \lambda' M_s^2}{2A} \right)^2 = \frac{AR}{25k_B} \left(1 - \frac{m_s \lambda' M_s}{2AR} \right)^2 = \frac{\Delta E^0}{25k_B} \left(1 - \frac{E_c}{2\Delta E^0} \right)^2 , \quad (\text{F6})$$

ahol a második kifejezésben bevezettük a klasztermomentumot, $m_s = R^3 M_s$, és a harmadik kifejezésben a $\Delta E^0 = AR$ és $E_c = m_s \lambda' M_s$ jelöléseket alkalmaztuk. Itt ΔE^0 a csatolás nélküli curling-mód energiagátja, és E_c a csatolási energia. A (3)-as, ill. (F6)-os egyenletnek csak akkor van fizikai jelentése, ha $E_c / (2\Delta E^0) \leq 1$, ami teljesül (ld. 4.4.2.3 fejezet).

9. II. Függelék: Kölcsönhatásmentes superparamágneses részecskerendszer dinamikus modellje

9.1 Kétszintű rendszer mint az SPM-részecskerendszer modellje



F2. ábra. Egytengelyű anizotrópiájú egydomén-részecske (melyet a betétábrán látható orsószféroiddal jelenítünk meg, hosszabbik tengelyével mint könnyű tengellyel) energetikai viszonyainak sematikus képe, amikor azt a mágneses momentum kezdeti, mágneses tér nélkül felvett irányához ($\alpha = 0^\circ$) képest ellentétes irányú kis mágneses térbe (H) helyezük ($\alpha = 180^\circ$). K az anizotrópia-állandó, M_s a telítési mágnesezettség, V a térfogat, $\mu = VM_s$ a részecske mágneses momentuma, θ , ill. α rendre a könnyű tengely és a mágneses momentum, ill. a könnyű tengely és az alkalmazott mágneses tér közötti szög.

Az F2. ábra egy kétszintű rendszer (TLS) energetikai viszonyainak sematikus képét mutatja, amely egy egytengelyű anizotrópiájú egydomén-részecskének felel meg, amikor azt a mágneses momentum kezdeti, mágneses tér nélkül felvett irányához ($\alpha = 0^\circ$) képest ellentétes irányú kis mágneses térbe (H) helyezük ($\alpha = 180^\circ$). θ , ill. α rendre a könnyű tengely és a mágneses momentum (μ), ill. a könnyű tengely és az alkalmazott mágneses tér közötti szöget jelöli. Ebben az esetben a részecske energiája rendre megnövekszik, ill. lecsökken μH -val $\theta = 0^\circ$, ill. 180° -nál. Vizsgálatainkat azokra a TLS-ekre szűkítjük le, amelyekre a magasabb energiájú metastabil állapot mindig $\theta = 0^\circ$ -nál van. Ezért általános esetben a teret a könnyű tengelyhez viszonyítva korlátozott irányban alkalmazzuk, azaz $90^\circ < \alpha < 180^\circ$, és az energia kifejezésében a tér könnyű tengelyre vett vetülete, $H' = H|\cos\alpha|$ jelenik meg. Azért használunk abszolút értéket ebben a kifejezésben, mert az alkalmazott teret akkor tekintjük pozitívnak, amikor befolyása alatt a részecske mágnesezettsége növekszik. Így általánosságban a TLS két paraméterrel jellemezhető (cgs-rendszert használva): (1) $E = KV - |\mu H| = KV - V|\mathbf{M}_s \mathbf{H}|$ az aktivációs energia és (2) $\Delta = 2|\mu H| = 2V|\mathbf{M}_s \mathbf{H}|$ az energiaszintek felhasadása a mágneses tér hatására, ahol $|\mu H| = \mu H|\cos\alpha|$ ($90^\circ < \alpha < 180^\circ$) és V , ill. M_s rendre a részecske térfogata, ill. telítési mágnesezettségének nagysága. Nulla térben a TLS szimmetrikus a két stabil állapot ($\theta = 0^\circ$ és 90°) között KV energiagáttal. Mindkét paraméternek, az aktivációs energiának és a felhasadásnak is eloszlása van, ami TLS-ek együttesének (rendszerének) felel meg. Minthogy az alkalmazott tér kicsi, az aktivációsenergia-eloszlást alapvetően az anizotrópia-energia ($E_a = KV$) eloszlása határozza meg, amely egy (vagy több) lognormális eloszlással közelíthető. Ha az anizotrópia-állandót

(K) konstansnak feltételezzük, az aktivációsenergia-eloszlást alapvetően a részecskék térfogateloszlása szabja meg. A felhasadás-eloszlás a könnyű tengelyek (vagy a mágneses momentumok) véletlen irányú eloszlásával van összefüggésben, mivel Δ nullához tart, ha egy részecske könnyű tengelye a mágneses térre merőleges (szimmetrikus TLS). Könnyen belátható, hogy adott E -jű TLS-re állandó Δ -eloszlás tételezhető fel $\Delta = 0$ és $\Delta_{\max} = 2VM_sH$ között.

9.2 A betöltöttség-változás számolása

Egy adott fizikai mennyiség relaxációját az azt megjelenítő TLS-rendszer betöltöttség-változásával kapcsoljuk össze. Ilyen modellt, az ún. aktivációs-energia-spektrum-modellt gyakran használtak [263], [264], [265] amorf anyagokban megfigyelt különböző relaxációs jelenségek magyarázatára, ahol TLS jeleníti meg a relaxációs központot. Ez olyan atomot (vagy atomcsoportot jelent), amely két, különböző energiájú alakzatban fordulhat elő, és termikus gerjesztéssel átmenetek lehetségesek közöttük. Ezen anyagok amorf természete miatt a TLS-ek E és Δ paramétereinek csaknem folytonos spektruma várható és a két paraméter egymástól függetlenül változhat.

Egydoménes SPM-részecskék esetében E és Δ nem független egymástól, hanem mindkettő az anizotrópia-energiától, $E_a = KV$ és a H mágneses tértől függ. Az E aktivációs energia $E_a = KV$ ($\alpha = 90^\circ$) és egy minimumérték, $E_{\min} = KV - \mu H$ ($\alpha = 180^\circ$) között változik az anizotrópia-tengelyek véletlen eloszlása miatt. Általánosságban E a következőképpen írható:

$$E = KV - |\mu\mathbf{H}| = KV - V|\mathbf{M}_s\mathbf{H}| = KV - 2KV \left| \frac{\mathbf{M}_s}{2K} \mathbf{H} \right| = (1 - 2h')E_a \quad ,$$

ahol $E_a = KV$ az anizotrópia-energia, $H_K = 2K/M_s$ az anizotrópia-tér, $h \equiv H/H_K$ dimenziótlán térparaméter és $h' = h|\cos\alpha|$ ($90^\circ < \alpha < 180^\circ$). Következésképpen a minimális aktivációs energia $E_{\min} = (1 - 2h)E_a$.

Hasonlóan, a felhasadás-paraméter, Δ , rendre nulla, ill. $\Delta_{\max} = 2\mu H$ között változik $\alpha = 90^\circ$, ill. 180° -ra:

$$\Delta = 2|\mu\mathbf{H}| = 4h'E_a \quad ,$$

melyből a maximális felhasadásra $\Delta_{\max} = 4hE_a$ adódik. Mivel a Fe-Ag granuláris multirétegek koercitív ereje $T = 5$ K-en az anizotrópia-térrel hozható kapcsolatba, azaz $H_c \sim$

$H_K \sim 500$ Oe, és a ZFC- és FC-mágnesszettség mérésére alkalmazott mágneses tér nálunk $H = 10$ Oe, a modellszámolásokban a relatív térparaméterre a $h = 0,02$ értéket használjuk.

Egy kezdetben nem egyensúlyban lévő, E és Δ paraméterekkel jellemzett TLS-rendszer relaxációját elsőrendű kinetikus folyamattal írjuk le [265]:

$$\dot{n} = -\nu_E n + \nu_{E+\Delta}(1 - n) \quad ,$$

ahol n a $\theta = 0^\circ$ -os helyzetű mágneses momentumhoz tartozó magasabb energiájú állapot betöltöttsége és ν_E az E aktivációs energiájú potenciálgáton való átmenet sebessége. Mivel a relaxáció hajtóereje a termikus energia, ν_E -re Arrhenius-kifejezést használunk:

$$\nu_E = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad ,$$

ahol ν_0 a termikus gerjesztések karakterisztikus frekvenciája, melyet frekvenciatényezőnek ($\nu_0 = 10^9$ 1/s) nevezünk [109]. A Boltzmann-állandót ebben a fejezetben az áttekinthetőség kedvéért $k_B = k$ -val jelöljük. E differenciálegyenlet megoldása a következőképpen írható fel:

$$n(t) = [n_0(E, \Delta) - n_\infty(\Delta, T)] \theta_{\nu_0}(E, T, t) + n_\infty(\Delta, T) \quad , \quad (F7)$$

ahol a betöltöttség 0, ill. ∞ indexe rendre a kezdeti, ill. egyensúlyi állapotra vonatkozik, és bevezettünk egy, a hőkezelési folyamatot jellemző függvényt, melyet hőkezelési függvénynek, θ_{ν_0} , hívunk:

$$\theta_{\nu_0}(E, T, t) \equiv \exp\left\{-\nu_0 t \left[\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E + \Delta}{kT}\right) \right]\right\} \quad .$$

Az egyensúlyi betöltöttség:

$$n_\infty(\Delta, T) = 1 / \left[1 + \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right) \right] \quad .$$

Felhasználva a fenti, E_a -t E -vel és Δ -val összekötő egyenleteket, a hőkezelési függvény $E_a = KV$ és $h' = h|\cos \alpha|$ függvényeként fejezhető ki, ahol $90^\circ < \alpha < 180^\circ$:

$$\theta_{\nu_0}(E, T, t) = \exp\left[-\nu_0 t \varepsilon \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\right] \quad ,$$

ahol $\varepsilon = \exp\left(\frac{2h'E_a}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2h'E_a}{kT}\right) = 2 \cosh\left(\frac{2h'E_a}{kT}\right)$. ε a maximális értékét $\alpha = 180^\circ$ -nál veszi fel, azaz amikor egy részecske könnyű tengelye párhuzamos a mágneses térrel. Amikor a könnyű tengely merőleges a térre ($\alpha = 90^\circ$), ε minimális értéke $\varepsilon = 2$.

A hőkezelési függvény E_a függvényében nulláról indul és nagyon meredeken 1-be fordul. E hirtelen változás energiája (energiaél) a $\theta_{\nu_0} = 1/e$ feltételből becsülhető: $E_{\text{edge}} = kT \ln \nu_0 t \varepsilon$. E_{edge} felett gyakorlatilag semmilyen relaxációs folyamat nem megy végbe. θ_{ν_0} -t E_a/kT függvényében felrajzolva, $E_{\text{edge}} = 26 kT$ értéket kapunk $h' = 0$ -ra és $E_{\text{edge}} = 26,5 kT$

értéket $h' = h = 0,02$ -ra, a kísérleteinkre érvényes kvázisztatikus időablakot használva ($t \sim 100$ s). Nyilvánvaló, hogy az energiaél eltolódása nagyon kicsi a mágneses térhez képest különböző anizotropiatengely-irányú részecskékre. Ezért $E_{\text{edge}}/kT = 26,25$ átlagos érték vehető az összes részecskére. E_{edge}/kT -re ezt az átlagos értéket használva, az ε mennyiség E_a/kT -től való függéséből a megfelelő ε -értékek kiszámolhatók: $\varepsilon = 2$, ha $h' = 0$ és $\varepsilon = 3,2$, ha $h' = h = 0,02$. Durván e két ε -érték átlagát véve, a hőkezelési függvényt $\langle \varepsilon \rangle = 2,5$ értékkel számoltuk. Azáltal, hogy az $\varepsilon = \langle \varepsilon \rangle$ -ot használjuk a hőkezelési függvényben, annak h' - (vagy α -) függését kiküszöböljük, azaz $\theta_{\nu_0}(E, T, t) = \theta_{\nu_0}(E_a, T, t)$. Egy tetszőleges hőkezelési eljárást, $T(t)$, kis kinetikák sorozatával közelítünk (T_1 hőmérsékleten t_1 ideig hőkezelve + T_2 hőmérsékleten t_2 ideig hőkezelve, stb.). SQUID-méréseinkben ez nem közelítés, mivel a SQUID-magnetométer minden mérési hőmérsékleten megáll és addig vár, amíg a hőmérséklet nem stabilizálódik.

Egy E és Δ paraméterekkel jellemzett TLS betöltöttség-változása az i -ik és j -ik hőkezelési lépés között, melyet elemi betöltöttség-változásnak hívunk, a következőképpen fejezhető ki:

$$\Delta n_{\text{elemi}}^{ij} = n^{(i)} - n^{(j)} \quad ,$$

ahol $n^{(i)}$ a betöltöttség az i -ik hőkezelési lépés után. A T_1 hőmérsékleten t_1 ideig tartó első hőkezelési lépés után a betöltöttség az (F7)-es egyenlet alapján így adható meg:

$$n^{(1)} = \left(n_0^{(0)} - n_{\infty}^{(1)} \right) \theta^{(1)} + n_{\infty}^{(1)} \quad ,$$

ahol $n_0^{(0)}$ a kezdeti betöltöttség. (A hőkezelési függvény ν_0 -indexét inentől elhagyjuk). A második hőkezelési lépésben hasonló egyenlet írható fel $n_0^{(2)} = n^{(1)}$ feltétellel. A k -ik lépésben:

$$n^{(k)} = \left(n^{(k-1)} - n_{\infty}^{(k)} \right) \theta^{(k)} + n_{\infty}^{(k)} \quad .$$

Adott E (vagy E_a) esetén a véletlenszerűen álló anizotropia-tengelyek miatt Δ egyenletesen van elosztva 0 és Δ_{max} között, ezért az elemi TLS-járulékokat össze kell adni. Δ szerint integrálva megadhatjuk a TLS-ek ezen alrendszerének betöltöttségét az i -ik hőkezelési lépésben:

$$\begin{aligned} n^{(i)}(E, T_i, t_i) &= \frac{1}{\Delta_{\text{max}}} \int_0^{\Delta_{\text{max}}} n^{(i)}(E, \Delta, T_i, t_i) d\Delta \\ &= \frac{1}{\Delta_{\text{max}}} \int_0^{\Delta_{\text{max}}} \left\{ \left[n^{(i-1)}(E, \Delta, T_{i-1}, t_{i-1}) - n_{\infty}^{(i)}(\Delta, T_i) \right] \theta^{(i)}(E_a, T_i, t_i) \right. \\ &\quad \left. + n_{\infty}^{(i)}(\Delta, T_i) \right\} d\Delta \quad . \end{aligned}$$

Az egyensúlyi betöltöttséget Δ szerint integrálva megkapjuk annak hőmérsékletfüggését, $n_{\infty}^{(i)}(T_i)$, az i -ik hőkezelési lépésben adott E_a anizotrópia-energia (azaz V részecsketérfog) és h mágneses tér esetén:

$$\begin{aligned} n_{\infty}^{(i)}(E_a, T_i) &= \frac{1}{\Delta_{\max}} \int_0^{\Delta_{\max}} n_{\infty}^{(i)}(\Delta, T_i) d\Delta = \frac{1}{\Delta_{\max}} \int_0^{\Delta_{\max}} \frac{d\Delta}{1 + \exp(\Delta/kT_i)} \\ &= \frac{kT_i}{4hE_a} \ln \frac{2}{1 + \exp\left(-\frac{4hE_a}{kT_i}\right)} \end{aligned} \quad (F8)$$

Végezetül egyszerű rekurzív formulát kapunk a TLS-ek olyan alrendszerének betöltöttségére az i -ik hőkezelési lépés után, amely egy adott E_a anizotrópia-energiához tartozó összes lehetséges felhasadási energiájú, Δ , TLS-t tartalmazza:

$$\begin{aligned} n^{(i)}(E_a, T_i, t_i) &= \left\{ \dots \left\{ \left[\left(n_0^{(0)} - n_{\infty}^{(1)}(E_a, T_1) \right) \theta^{(1)}(E_a, T_1, t_1) \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + \left(n_{\infty}^{(1)}(E_a, T_1) - n_{\infty}^{(2)}(E_a, T_2) \right) \right] \theta^{(2)}(E_a, T_2, t_2) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + \left(n_{\infty}^{(2)}(E_a, T_2) - \dots \right) \right\} \dots \right\} \theta^{(i)}(E_a, T_i, t_i) + n_{\infty}^{(i)}(E_a, T_i) \end{aligned} \quad (F9)$$

ahol $\theta^{(k)} = \exp[-\nu_0 t_k \langle \varepsilon \rangle \exp(-E_a/kT_k)]$, $\langle \varepsilon \rangle = 2,5$ és $n_0^{(0)}$ a kezdeti betöltöttség. A számolások során $t_k \equiv \Delta t_k$ azt az időtartamot jelöli, melyet a minta T_k hőmérsékleten tölt.

9.3 Kapcsolat a mágnesezettség (szuszeptibilitás) és a betöltöttség között

Az egyes részecskék mágneses momentumainak vektoriális összege a teljes térfogattal osztva megadja a teljes rendszer mágnesezettség-vektorát. E mennyiség mágneses térre vett vetülete a mért mágnesezettség (M). Az E_a aktivációs energiájú TLS-alrendszer i -ik hőkezelési lépésben mért relatív mágnesezettségének, $m = M/M_s$, arányosnak kell lennie az alrendszer két energiaminimumának betöltöttség-különbségével:

$$m(E_a, T_i, t_i) = \gamma (1 - 2n^{(i)}(E_a, T_i, t_i)) \quad ,$$

ahol γ arányossági tényező. Az alrendszer szuszeptibilitása a következőképpen írható:

$$\chi(E_a, T_i, t_i) = \frac{M}{H} = \frac{M}{M_s} \frac{H_K}{H} \frac{M_s}{H_K} = \frac{m M_s^2}{h 2K} = \frac{\gamma (1 - 2n^{(i)}(E_a, T_i, t_i)) M_s^2}{h 2K} \quad .$$

Ha a részecske-alrendszer blokkolt állapotban van ($T = 0$), az $n_0^{(0)}$ kezdeti betöltöttség be van fagyasztva. Ha egy blokkolt állapotban lévő, egydoménes részecskéből álló rendszerben az anizotrópia-tengelyek véletlen eloszlást mutatnak, a Stoner–Wohlfarth-modell [266] szerint a

szuszeptibilitás $\chi_{S-W} = M_S^2/3K$. A blokkolt TLS-alrendszer szuszeptibilitásának meg kell egyeznie a Stoner–Wohlfarth-modellével, ami pl. akkor teljesül, ha $\gamma = 2/3$ és $n_0^{(0)} = (1 - h)/2$. Ebben az esetben, amennyiben az alrendszert relaxálni engedjük ($T > 0$), a szuszeptibilitás a következőképpen általánosítható:

$$\frac{\chi(E_a, T_i, t_i)}{\frac{M_S^2}{3K}} = \frac{(1 - 2n^{(i)}(E_a, T_i, t_i))}{h} .$$

Ha γ és $n_0^{(0)}$ más kombinációját használjuk annak érdekében, hogy a TLS-alrendszer szuszeptibilitását egyenlővé tegyük a Stoner–Wohlfarth-modellével, a fenti kifejezés 1-től különböző arányossági tényezővel továbbra is érvényben marad.

Egy relaxáló, véletlen anizotrópiatengely-irányú, egydoménes részecskerendszer normált szuszeptibilitását az i -ik hőkezelési lépésben úgy kapjuk meg, hogy az összes lehetséges E_a anizotrópia-energiára, azaz az összes lehetséges V részecsketérfogatra integrálunk:

$$\frac{\chi(T_i, t_i)}{\frac{M_S^2}{3K}} = \frac{1}{h} \int_0^\infty p(E_a) (1 - 2n^{(i)}(E_a, T_i, t_i)) dE_a , \quad (\text{F10})$$

ahol $p(E_a)$ az anizotrópia-energia eloszlása (spektruma), mely a részecskék térfogateloszlását fejezi ki, amennyiben az anizotrópiát (K) állandónak tételezzük fel. $p(E_a)$ -t egy (vagy több) lognormális eloszlással közelítjük a következő alakban:

$$p(E_a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma E_a}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \frac{E_a}{E_m}}{\sigma} \right)^2 \right] ,$$

ahol E_m az eloszlás mediánértéke és σ a szélessége.

9.4 A ZFC- és FC-mágneszettség számolása

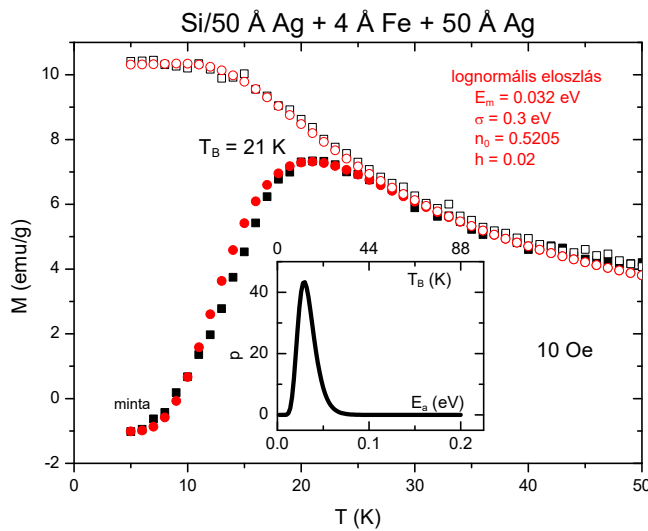
A ZFC-mágneszettséget a minta melegítése során állandó mágneses térben (itt $H = 10$ Oe) mérjük a hőmérséklet függvényében, miután nulla térben áthűtöttük a részecskerendszerre jellemző legmagasabb blokkolási hőmérsékleten, T_B^{\max} , amely fölött a minta termikus egyensúlyban, azaz rendezetlen állapotban ($M = 0$) van. Ez a rendezetlen állapot van befagyasztva a mérés kezdeti hőmérsékletén. A TLS-modellben a rendezetlen állapot azt jelenti, hogy minden TLS két állapotának betöltöttsége egyenlő, aminek az a következménye, hogy a részecskék mágneses momentumai kioltják egymást. Elméletileg ez

az állapot úgy hozható létre, hogy a TLS-ek kezdeti betöltöttségét $n_0^{(0)} = 1/2$ értékre állítjuk be. A ZFC- és FC-mágneszettség számolásához kis teret ($h = 0,02$) kapcsolunk be, ami a Stoner–Wohlfarth-szuszeptibilitásnak megfelelő kis mágneszettség megjelenéséhez vezet. Ez a szuszeptibilitás $1/2$ -nél kicsit kisebb $n_0^{(0)}$ -érték használatával állítható be. A gyakorlatban a kezdeti betöltöttséget a ZFC-mágneszettségnek a mérés kezdőhőmérsékletén mért értékéhez igazítjuk. Ez az érték a mi méréseinkben általában negatív, mivel a mintát nulla tér helyett a szupravezető mágnes kis negatív remanens terében ($H \sim -1$ Oe) hűtjük le.

A modell ZFC-mérésének első hőkezelési lépcsőjében a kezdeti betöltöttséget $n_0^{(0)}$ által az összes E_a -ra beállítjuk, ami kis nemnulla mágneszettséget eredményez, ha $n_0^{(0)} \neq 1/2$. Ezután a hőmérsékletet azonnal a kezdőhőmérsékletre változtatjuk, $T_{\text{start}} < T_B^{\text{max}}$ (rendszerint $T_{\text{start}} = 5$ K), amelyen a TLS-ek relaxációja elindul. (Itt T_B^{max} a legmagasabb blokkolási hőmérséklet, mely a legnagyobb részecsketérfogathoz tartozik.) A korábban leírtaknak megfelelően, bekapcsolva a teret és kis kinetikákon keresztül melegítve a mintát ($\Delta T = T_k - T_{k-1} = 1$ K-től 5 K-ig, $\Delta t = t_k = 120$ s-től 220 s-ig), a mágneszettséget az (F9)-es és az (F10)-es egyenletek alapján minden egyes hőmérsékleten kiszámoljuk.

Az FC-mágneszettséget szintén a minta melegítése során mérjük állandó mágneses térben (itt $H = 10$ Oe) a hőmérséklet függvényében, miután ugyanebben a térben áthűtöttük T_B^{max} -on. Az FC-mágneszettség számolása lényegében ugyanúgy történik, mint a ZFC-mágneszettség esetében azzal a kivétellel, hogy az ($n_0^{(0)}$ által meghatározott) befagyasztott rendezetlen állapotot azonnal „felmelegítjük” a kezdőhőmérsékletnek, $T_{\text{start}} > T_B^{\text{max}}$, megfelelő állapotba a hőmérséklet T_{start} -nak való beállításával. Ezen a hőmérsékleten az összes TLS egyensúlyba kerül a mérési idő tartományán belül. Kis kinetikákon keresztül hűtve a modell visszaadja a mágneszettség fokozatos befagyását. Ha elértük a legalacsonyabb hőmérsékletet és a rendszer ismételt T_B^{max} fölé melegítésével folytatjuk a modellkísérletet, modellezhetünk egy valódi FC-mérést. A modell hűtés és melegítés során számolt FC-mágneszettsége (kicsit) különböző lehet a két eljárásban használt különböző hőmérséklet-változási sebesség miatt.

9.5 A modell illesztése a mért ZFC- és FC-mágneszettség – hőmérséklet görbékhez



F3. ábra. Kölcsönhatásmentes SPM-részecskék modelljének illesztése lognormális eloszlással az 50 Å Ag + 4 Å Fe + 50 Å Ag + fedőréteg szerkezetű minta kísérleti, $H = 10$ Oe-ben mért ZFC- (fekete telt négyzetek) és FC- (fekete üres négyzetek) mágneszettség-görbéihez. Piros telt, ill. piros üres körök jelölik rendre a szimulált ZFC-, ill. FC-mágneszettség-görbét $n_0^{(0)} = 0,5205$, $E_m = 0,032$ eV és $\sigma = 0,3$ eV illesztési paraméterek használatával. *Betétábra:* Az illesztéshez használt lognormális anizotropia-energia- (alsó tengely), ill. blokkolási-hőmérséklet- (felső tengely) eloszlás ($E_m = 0,032$ eV és $\sigma = 0,3$ eV). A T_B és E_a közötti átszámítás a $T_B = E_a/(26,25k)$ kifejezéssel történt. (Részletek a szövegben).

Az F3. ábra mindössze egy, nominálisan 4 Å vastag Fe-réteget Ag-rétegek között tartalmazó Fe-Ag multiréteg ($t_{\text{Fe}} = 4$ Å, $n_{\text{bl}} = 1$) mért ZFC- és FC-mágneszettségét (rendre fekete telt és üres négyzetek) mutatja $H = 10$ Oe-ben. (Annak érdekében, hogy az n betöltöttséget ne keverjük össze a rétegpárosszámmal, utóbbit ebben a fejezetben n_{bl} -lel jelöljük.) Ezek a görbék tipikus SPM-viselkedést mutatnak $T_B = 21$ K blokkolási hőmérséklettel. Változtatva a kezdeti betöltöttséget ($n_0^{(0)}$), a lognormális eloszlás mediánértékét (E_m) és szélességét (σ), a piros telt (ZFC-görbe) és üres (FC-görbe) körökből álló görbét kapjuk a modelltől a kísérletekben megvalósított hőkezelési lépések szimulálása után (ZFC-melegítés: $T_{\text{start}} = 5$ K, $T_{\text{end}} = 50$ K, $\Delta T = 1$ K, $\Delta t = 120$ s; FC-gyorshűtés: $T_{\text{start}} = 50$ K, $T_{\text{end}} = 5$ K, $\Delta T = 1$ K, $\Delta t = 6$ s; FC-melegítés: $T_{\text{start}} = 5$ K, $T_{\text{end}} = 50$ K, $\Delta T = 1$ K, $\Delta t = 120$ s) a kezdeti betöltöttségre és a lognormális paraméterekre rendre a $n_0^{(0)} = 0,5205$, $E_m = 0,032$ eV és $\sigma = 0,3$ eV értékeket használva. Az illesztésből kapott $n_0^{(0)} > 0,5$ érték azt a tényt tükrözi, hogy a ZFC-mágneszettséget a mintának (nulla tér helyett) egy kis negatív mágneses térben való hűtése után mértük, ami negatív átlagos mágneszettséget adó aszimmetrikus spin-elrendeződéshez vezet. A két modellgörbét azonos szorzótényezőt használva igazítottuk hozzá a mért görbékhez. Az illeszkedés aránylag jó mind a ZFC-, mind az FC-mágneszettség esetében.

Az F3. ábra betétábráján felrajzoltuk az aktivációs energia és a hozzá tartozó blokkolási hőmérséklet eloszlását. Ahogy a betétábrán látható, az aktivációs energia spektruma csaknem nulla $E_a = 0,1$ eV fölött, ami igazolja, hogy a modellben csak az $E_a \leq 0,2$

eV anizotrópia-energiájú TLS-eket vettük figyelembe. Az a tapasztalatunk, hogy a modellben használt E_a -spektrum maximumának (E_a^{\max}) legalább a mediánérték (E_m) kétszeresének kell lennie a TLS-relaxáció helyes leírásához.

9.6 Időfüggő folyamatok (relaxáció) számolása

Egy kölcsönhatásmentes SPM-részecskerendszer mágnesezettségének relaxációja az idő függvényében állandó hőmérsékleten ugyanazzal a TLS-moddal számolható, amelyet fentebb a hőmérsékletfüggő jelenségek leírására használtunk. Mindössze hőkezelési lépések megfelelő sorozatát kell alkalmazni: $T =$ állandó és Δt az az idő, amely két mérési pont között eltelik. Ebben az esetben a relaxációt mind be-, mind kikapcsolt mágneses térben modellezni lehet. A tér kikapcsolását úgy szimuláljuk, hogy a h relatív teret azonnal $h_0 = 0,0001$ értékre változtatjuk, ily módon az összes TLS-t szimmetrikussá tesszük. (A h relatív tér nem tehető be nullává, mert az (F8)-as egyenletben h -val való osztás jelenik meg.) Ebben az esetben relaxációs folyamatok csak akkor mennek végbe, ha a TLS-ek kezdetben nem voltak egyensúlyban. A mi esetünkben azonban negatív h_0 -értéket kell használni, amely kísérleteinkben a tér kikapcsolásakor megmaradó kis negatív mágneses térnek felel meg. Végezetül megjegyezzük, hogy a hőmérséklet- és időfüggő folyamatok számolása a modell keretein belül kombinálható, amivel tetszőleges mérési protokoll szimulálható.

Ez a modell az irodalomban található statikus modellekkel [T17], [254], [267] ellentétben dinamikus. Az utóbbi modellek a részecskék T_B -eloszlásának *a priori* feltételezésén alapszanak, közöttük adott T hőmérsékleten mindössze két típust megkülönböztetve: $T < T_B$ esetén a részecskék blokkoltak, míg $T > T_B$ esetében szuperparamágnesesen viselkednek. Jelenlegi modellünk és a már korábban említettek [235], [247],[248], [249], [250], [251], [252] *a priori* a részecskék térfogatának vagy anizotrópia-energiájának ($E_a = KV$) eloszlását tételezik fel (amely ugyanaz, ha K -t állandónak tesszük fel). A modell alapjául szolgáló differenciálegyenletek határozzák meg, hogy adott térfogatú részecske mágneses momentuma blokkolódik vagy szabadon forog vagy egy közbenső állapotban található, a rendszer termikus előéletétől függően. A közbenső állapotban lévő, a hőkezelési függvény, θ_{v_0} , meredeken emelkedő élénél, néhányszor kT széles energiatartományban gerjesztett részecskék okozzák a megfigyelt relaxációt. A hőkezelési függvényt, az egyensúlyi betöltöttséget és a relatív egyensúlyi mágnesezettséget E_a/kT függvényében részletesen bemutatjuk a Ref. [T18] kiegészítő anyagában, a TLS-ek

betöltöttségének az F2. ábrán látható mérések során bejárt fejlődésével együtt. A fent leírt modell számítógépes programja és használati utasítása szabadon elérhető és tudományos célból bárki által használható [268].

Köszönetnyilvánítás

Elsőként Kemény Tamásnak szeretnék köszönetet mondani, aki diplomamunkám témavezetője volt és ő vezetett be a tudományos kutatás világába. Egy kis kitérő után 1990-től ismét szorosán együtt dolgoztunk és mindig számíthattam hasznos tapasztalataira és tanácsaira. A kitérő az egyetemi doktori ösztöndíjas időszakom volt Konczos Géza vezetésével, akinek szintén sokat köszönhetek. Ez alatt az idő alatt ismerkedtem meg a kísérleti mágneses kutatások elméletével és gyakorlatával, amelyet külföldi ösztöndíjas útjaimon is elmélyíthettem. Ehhez sok segítséget kaptam Kisdi-Koszó Évától is. Ugyancsak köszönettel tartozom Vincze Imrének, akinek a csoportjában dolgoztam 1990-től, és aki tapasztalataival, ötleteivel, valamint lényeglátó, kritikus gondolkodásmódjával sokat segítette munkámat. Sok segítséget kaptam Balogh Judittól, aki a Fe-Ag multirétegek témájának ötletgazdája volt, és kritikus megjegyzései nagyban hozzájárultak az eredmények helyes értelmezéséhez és azok világos megfogalmazásához. Kaptas Dénesnek szeretném megköszönni a mindennapi kísérleti munkában való segítségét és elméleti számításaim gondos ellenőrzését. Köszönet illeti a csoportunk többi volt és mai tagját, Gránásy Lászlót, Bujdosó Lászlót, ill. Pesti Györgyöt és Nagy Zsoltot, akik a tudományos minták előállítását, ill. egyes minták mérésre való előkészítését végezték. Külön szeretnék köszönetet mondani Bakonyi Imrének, aki közvetlen munkatársaimmal együtt hasznos tanácsaival és a kézirat gondos elolvasásával segítette a doktori értekezés megírását.

Társszerzőimnek, Hegman Norbertnek (ATOMKI), valamint Pusztai Tamásnak, Szilágyi Editnek és Tunyogi Árpádnak (SZFKI, RMKI) is köszönöm speciális, de fontos egyedi mérések elvégzésében és azok értelmezésében való együttműködésüket. Az ATOMKI-ban végzett mérések elvégzéséhez nagy segítséget nyújtott Mészáros Sándor és Vad Kálmán.

Sokat köszönhetek külföldi társszerzőimnek, elsősorban Victorino Francónak, aki a Sevillai Egyetem doktoranduszaként nálam tanulta a kísérleti mágnesség alapjait, és utána majd' két évtizedes gyümölcsöző kapcsolat alakult ki vele, valamint munkatársaival, Javier Blázquezszel, Clara Condéval és Alejandro Condéval. Köszönet illeti Jozef Bernárčíkot a DESY-ben végzett nyomásfüggő röntgenmérések kivitelezésében nyújtott segítségéért.

Végezetül szeretnék köszönetet mondani az SZFKI, majd később a Wigner Fizikai Kutatóintézet vezetésének, volt és jelenlegi (fő)igazgatóinak, Kroó Norbertnek, néhai Kollár Jánosnak, Buka Ágnesnek, Czitrovsky Aladárnak, Domokos Péternek és Lévai Péternek a kutatás szabadságát inspiráló légkör kialakításáért.

Irodalomjegyzék

-
- [1] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng and Z. Chen, *Int. J. Refrig.* **26** (2003) 622.
- [2] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneider, Jr., *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 4614.
- [3] A.M. Tishin, A.V. Derkach, Y.I. Spichkin, M.D. Kuz'min, A.S. Chernyshov, K.A. Gschneider and V.K. Pecharsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2800.
- [4] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneider, Jr., *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 565.
- [5] J. Du, Q. Zheng, E. Bruck, K.H.J. Buschow, W.B. Cui, W.J. Feng and Z.D. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 413.
- [6] E. Wood and W.H. Potter, *Cryogenics* **25** (1985) 667.
- [7] V. Franco, J.S. Blázquez, C.F. Conde and A. Conde, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 042505.
- [8] L. Gránásy, A. Lovas, L. Kiss, T. Kemény and É. Kisdi-Kosztó, *J. Magn. Magn. Mater.* **26** (1982) 109.
- [9] V. Provenzano, A.J. Shapiro and R.D. Shull, *Nature (London)* **429** (2004) 853.
- [10] V. Franco, J.S. Blázquez, M. Millán, J.M. Borrego, C.F. Conde and A. Conde, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 09C503.
- [11] T. Nakajima, E. Kita and H. Ino, *J. Mater. Sci.* **23** (1988) 1279.
- [12] B. Yao, Y. Zhang, L. Si, H. Tan and Y. Li, *J. Alloys Compd.* **370** (2004) 1.
- [13] V. Franco, J.S. Blázquez, C.F. Conde and A. Conde, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 042505.
- [14] E.-N. Foo and D.-H. Wu, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 98.
- [15] F.E. Luborsky, J.L. Walter, H.H. Liebermann and E.P. Wohlfarth, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** (1980) 1351.
- [16] A. Arrott and J.E. Noakes, *Phys. Rev. Lett.* **19** (1967) 786.
- [17] Y.Y. Wang and X.F. Bi, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 262501.
- [18] Y.K. Fang, C.C. Yeh, C.C. Hsieh, C.W. Chang, H.W. Chang, W.C. Chang, X.M. Li and W. Li, *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 07A910.
- [19] D. Mishra, M. Gurram, A. Reddy, A. Perumal, P. Saravanan and A. Srinivasan, *Mater. Sci. Eng. B* **175** (2010) 253.
- [20] A. Ślawska-Waniewska and R. Żuberek, *J. Magn. Magn. Mater.* **160** (1996) 253.
- [21] A.R. Ferchmin, S. Kobe and M. Sostarich, in: *Landolt-Börnstein: numerical data and functional relationships in science and technology*, New series, Eds. in chief: O. Madelung, W. Martienssen, group III: crystal and solid state physics, Vol. 19, Subvol. h: liquid-quenched alloys, H.P.J. Wijn (Ed.) (Springer-Verlag, Budapest, 1991), p. 99.
- [22] P. Hansen, in: *Handbook of magnetic materials*, vol. 6, ed. K.H.J. Buschow (Elsevier, Amsterdam, 1991), p. 289.
- [23] K. Fukamichi, M. Kikuchi, H. Hiroyoshi and T. Masumoto, in: *Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly quenched metals*, Sussex, 1978, Vol. 2, ed. B. Cantor (The Metals Society, London, 1978), p.117.
- [24] H. Hiroyoshi and K. Fukamichi, in: *Proc. Int. Symp. on High Field Magnetism* (Osaka, 1982), ed. M. Date (North-Holland, Amsterdam, 1983), p. 11.
- [25] D. Kaptás, T. Kemény, J. Balogh, L. Bujdosó, L.F. Kiss, T. Pusztai and I. Vincze, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) L65.
- [26] S. Ohnuma, M. Nosé, K. Shirakawa and T. Masumoto, *Sci. Rep. RITU A* **29** (1981) 254.
- [27] H. Kobayashi, H. Onodera and H. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Japan* **55** (1986) 331.
- [28] K. Kayashi, W. Ishikawa, M. Kayakawa, Y. Ochiai, M. Matsuda and K. Aso, *IEEE Trans. J. Magn. Japan* **1** (1985) 203.
- [29] W.S. Zhan, B.G. Shen, and J.G. Zhao, *Acta Phys. Sin.* **34** (1985) 1613.
- [30] J.J. Han, W.Y. Wang, X.J. Liu, C.P. Wang, X.D. Hui and Z.K. Liu, *Acta Mater.* **77** (2014) 96.
- [31] H. Hiroyoshi and K. Fukamichi, *Phys. Lett. A* **85** (1981) 242.
- [32] H. Hiroyoshi and K. Fukamichi, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 2226.
- [33] K. Fukamichi, in: *Amorphous Metallic Alloys*, ed. F.E. Luborsky (Butterworth, London, 1983), p. 317.
- [34] K. Fukamichi, T. Goto, H. Komatsu and H. Wakabayashi, in: *Proc. 4th Int. Conf. on Phys. Magn. Mater.*, eds. W. Gorzkowski, H.K. Lahowicz and H. Symczak (World Scientific, Singapore, 1989), p. 354.
- [35] D.A. Read, T. Moyo and G.C. Hallam, *J. Magn. Magn. Mater.* **44** (1984) 279.
- [36] D.A. Read, T. Moyo, S. Jassim, R.A. Dunlap and G.C. Hallam, *J. Magn. Magn. Mater.* **82** (1989) 87.
- [37] D.H. Ryan, J.M.D. Coey, E. Batalla, Z. Altounian and J.O. Ström-Olsen, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 8630.
- [38] D.H. Ryan, in: *Magnetic Properties of Amorphous Metals*, eds. A. Hernando, V. Madurga, M.C. Sanchez-Trujillo and M. Vazquez (Elsevier Science, B.V., Amsterdam, 1987), p. 244.
- [39] H. Yamamoto, H. Onodera, K. Hosoyama, T. Masumoto and H. Yamaguchi, *J. Mag. Magn. Mater.* **31-34** (1983) 1579.

-
- [40] S.M. Fries, H.G. Wagner, U. Gonser, L. Schlapbach and R. Montiel-Montoya, *J. Magn. Magn. Mater.* **45** (1984) 331.
- [41] D. Kaptás, T. Kemény, L.F. Kiss, J. Balogh and I. Vincze, in: *Proc. First Polish-Korean Seminar on Structural and Physical Properties of Magnetic Materials* (Cheongju, Korea, 1995), p. 49.
- [42] H. Ren and D.H. Ryan, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 15885.
- [43] W. Kümmerle and U. Gradmann, *Solid State Commun.* **24** (1977) 33.
- [44] G. Xiao and C.L. Chien, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 8763.
- [45] S. Krompiewski, U. Krauss, and U. Krey, *Physica B* **161** (1989) 219.
- [46] N.P. Kovalenko, Yu.P. Krasny and U. Krey, in: *Physics of Amorphous Metals* (Wiley-VCH, Berlin, 2001), p. 171.
- [47] D.H. Ryan, J.O. Ström-Olsen, R. Provencher and M. Townsend, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 5787.
- [48] M. Gabay and G. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 201.
- [49] N. Saito, H. Hiroyoshi, K. Fukamichi and Y. Nakagawa, *J. Phys. F: Metal Phys.* **16** (1986) 911.
- [50] D.A. Read, T. Moyo and G.C. Hallam, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 309.
- [51] D.A. Read, G.C. Hallam and M. Chirwa, *J. Magn. Magn. Mater.* **82** (1989) 83.
- [52] T. Moyo, *J. Magn. Magn. Mater.* **154** (1996) 201.
- [53] S.N. Kaul, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 4027.
- [54] S.N. Kaul and V. Siruguri, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 505.
- [55] S.N. Kaul and Ch.V. Mohan, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 6090.
- [56] S.N. Kaul and Ch.V. Mohan, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 6103.
- [57] T. Moyo, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 8915.
- [58] L. Karlsson, R.L. McGreevy and J.D. Wicks, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 9249.
- [59] R. Lorenz and J. Hafner, *J. Magn. Magn. Mater.* **139** (1995) 209.
- [60] M. Yu and Y. Kakehashi, *J. Magn. Magn. Mater.* **162** (1996) 189.
- [61] M. Ghafari, N. Chmielek, W. Keune and C.P. Foley, *Hyperfine Interact.* **54** (1990) 527.
- [62] I. Vincze, D. Kaptás, T. Kemény, L.F. Kiss and J. Balogh, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 496; **73** (1994) 1735 (erratum).
- [63] I. Bakonyi, *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 3961.
- [64] I. Bakonyi, *Acta Mater.* **53** (2005) 2509.
- [65] D. Kaptás, T. Kemény, F.F. Kiss, L. Gránásy, J. Balogh and I. Vincze, *J. Non-Cryst. Solids* **156-158** (1993) 336.
- [66] A.R. Wildes, N. Cowlam, S. Al-Heniti, L.F. Kiss and T. Kemény, *Physica B* **276-278** (2000) 712.
- [67] A.R. Wildes, N. Cowlam, S. Al-Heniti, L.F. Kiss and T. Kemény, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** (2001) 1470.
- [68] A.R. Wildes, J.R. Stewart, N. Cowlam, S. Al-Heniti, L.F. Kiss and T. Kemény, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) 675.
- [69] K. Shirakawa, K. Fukamichi, T. Kaneko and T. Masumoto, *Physics B* **119** (1983) 192.
- [70] K. Shirakawa, K. Fukamichi, T. Kaneko and T. Masumoto, *Sci. Rep. RITU A* **31** (1983) 54.
- [71] J. Kamarád and Z. Arnold, *Physica B* **139-140** (1986) 382.
- [72] A. Zamani, A. Hallén, P. Nordblad, G. Andersson, B. Hjörvarsson and P.E. Jönsson, *J. Magn. Magn. Mater.* **346** (2013) 138.
- [73] A. Zamani, R. Moubah, M. Ahlberg, H. Stopfel, U.B. Arnalds, A. Hallén, B. Hjörvarsson, G. Andersson and P.E. Jönsson, *J. Appl. Phys.* **117** (2015) 143903.
- [74] R. Moubah, A. Zamani, A. Olsson, S. Shi, A. Hallén, S. Carlson, D. Arvanitis, P. Nordblad, B. Hjörvarsson and P. Jönsson, *Appl. Phys. Express* **6** (2013) 053001.
- [75] R. Moubah, M. Ahlberg, A. Zamani, A. Olsson, S. Shi, Z. Sun, S. Carlson, A. Hallén, B. Hjörvarsson and P.E. Jönsson, *J. Appl. Phys.* **116** (2014) 053906.
- [76] D. Mishra, M. Gurram, A. Reddy, A. Perumal, P. Saravanan and A. Srinivasan, *Mater. Sci. Eng. B* **175** (2010) 253.
- [77] H. Fujimori, K. Nakanishi, K. Shirakawa, T. Masumoto, T. Kaneko and N.S. Kazama, in: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Vol II, eds. K. Suzuki and T. Masumoto (The Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), p. 1629.
- [78] I. Bakonyi, V. Skrumyev, R. Reisser, G. Hilscher, L.K. Varga, L.F. Kiss, H. Kronmüller and R. Kirchheim, *Z. Metallkd.* **88** (1997) 117.
- [79] K. Fukamichi, H. Hiroyoshi, T. Kaneko, T. Masumoto and K. Shirakawa, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 8107.
- [80] K. Fukamichi, K. Shirakawa, T. Kaneko and T. Masumoto, in: *Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, eds. S. Steeb and H. Warlimont (North-Holland, Amsterdam, 1985), p. 1165.
- [81] K. Fukamichi, K. Shirakawa, Y. Satoh, T. Masumoto and T. Kaneko, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 231.

-
- [82] K. Fukamichi, H. Hiroyoshi, K. Shirakawa, T. Masumoto and T. Kaneko, *IEEE Trans. Magn.* **22** (1986) 424.
- [83] T. Goto, C. Murayama, N. Mori, H. Wakabayashi, K. Fukamichi and H. Komatsu, *J. de Physique* **49** (1988) C8-1143.
- [84] K. Fukamichi, K. Aoki, T. Masumoto, T. Goto, C. Murayama and N. Mori, *J. Alloys Compd.* **256** (1997) 18.
- [85] W.H. Meiklejohn and C.P. Bean, *Phys. Rev.* **105** (1957) 904.
- [86] B.D. Cullity and C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials* (John Wiley and Sons, Hoboken, 2009), p. 394.
- [87] J.S. Kouvel, C.D. Graham and I.S. Jacobs, *J. Phys. Radium* **20** (1959) 198.
- [88] A.K. Mukhopadhyay, R.D. Shull and P.A. Beck, *J. Less Common Met.* **43** (1975) 69.
- [89] P.A. Beck, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 2290.
- [90] P.A. Beck, *Solid State Commun.* **34** (1980) 581.
- [91] V.A. Makarov and O.S. Kozlova, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **99** (1991) 831 (in Russian).
- [92] H. Hiroyoshi and K. Fukamichi, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34** (1983) 1493.
- [93] H. Morita, H. Hiroyoshi and K. Fukamichi, *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** (1986) 507.
- [94] E.P. Wohlfarth, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** (1984) L155.
- [95] L.J. Néel, *Phys. Rad.* **11** (1950) 49.
- [96] P. Gaunt, G. Kenning and U.S. Ram, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 2368.
- [97] D. Kaptás, T. Kemény, J. Balogh, L.F. Kiss, L. Gránásy and I. Vincze, *Hyperfine Interact.* **94** (1994) 1861.
- [98] *ibid.* as Ref. [78], pp. 370-371.
- [99] H. Hiroyoshi, K. Noguchi, K. Fukamichi and Y. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Japan* **54** (1985) 3554.
- [100] S.N. Kaul, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 6923.
- [101] W. Beck and H. Kronmüller, *Phys. Status Solidi (b)* **132** (1985) 449.
- [102] P.A. Beck, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 7255.
- [103] L. Néel, *Compt. Rend.* **228** (1949) 664.
- [104] *ibid.* as Ref. [78], p. 386.
- [105] E. Kneller, in: *Handbuch der Physik*, ed. H.P.J. Wign (Springer-Verlag, Berlin, 1966), p. 466.
- [106] H. Hiroyoshi, K. Fukamichi, A. Hoshi and Y. Nakagawa, in: *Proc. Int. Symp. on High Field Magnetism* (Osaka, 1982), ed. M. Date (North-Holland, Amsterdam, 1983), p. 113.
- [107] E.P. Wohlfarth, *Phys. Lett. A* **70** (1979) 489.
- [108] D. Kaptás, T. Kemény, L.F. Kiss, J. Balogh, L. Gránásy and I. Vincze, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6600.
- [109] *ibid.* as Ref. [86], p. 384.
- [110] *ibid.* as Ref. [105], p. 480.
- [111] *ibid.* as Ref. [105], p. 479.
- [112] S.N. Kaul, V. Siruguri and G. Chandra, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 12343.
- [113] M.B. Weissman, N.E. Israeloff and G.B. Alers, *J. Magn. Magn. Mater.* **114** (1992) 87.
- [114] J.S. Kouvel and M.E. Fisher, *Phys. Rev. A* **136** (1964) 1626.
- [115] K. Balakrishnan, P.D. Babu, V. Ganesan, R. Srinivasan and S.N. Kaul, *J. Magn. Magn. Mater.* **250** (2002) 110.
- [116] F. Sommer, T. Tarnóczy, K. Russew, Á. Cziráki, L.F. Kiss, L.K. Varga and I. Bakonyi, *Z. Metallkd.* **89** (1998) 256.
- [117] M. Jurczyk, B. Szymanski, A. Wrzeciono and A.J. Janicki, *Phys. Status Solidi (a)* **74** (1982) K69.
- [118] T. Kaneko, K. Shirakawa, S. Ohnuma, M. Nose, H. Fujimori and T. Masumoto, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 1826.
- [119] K. Shirakawa, T. Kaneko, M. Nose, S. Ohnuma, H. Fujimori and T. Masumoto, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 1829.
- [120] H. Tange, K. Inoue and K. Shirakawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 303.
- [121] J. Kamarád, J. Schneider and Z. Arnold, *Phys. Status Solidi (a)* **67** (1981) K85.
- [122] H. Tange, T. Matsuyama, A. Chikazawa, K. Konishi and T. Kamimori, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181** (1998) 125.
- [123] H. Tange, K. Inoue and K. Shirakawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **68** (1987) 102.
- [124] P.W. Bridgman, *The Physics of High Pressure* (Bells and Sons, London, 1958)
- [125] L.F. Kiss, T. Kemény, J. Bednarčík, J. Kamarád, Z. Arnold, Z. Konôpková and H.-P. Liermann, *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 346002.
- [126] L.F. Kiss and N. Hegman, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 293.
- [127] *ibid.* as Ref. [86], p. 383.
- [128] *ibid.* as Ref. [86], p. 368.
- [129] E.H. Frei, S. Shtrikman and Treves, *Phys. Rev* **106** (1957) 446.

-
- [130] A. Aharoni, J. Appl. Phys. **30** (1959) 70S.
- [131] *ibid.* as Ref. [86], p. 133.
- [132] *ibid.* as Ref. [86], p. 282.
- [133] S.N. Kaul and P.D. Babu, J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 1563.
- [134] R. Krishnan, K.V. Rao and H.H. Liebermann, J. Appl. Phys. **55** (1984) 1823.
- [135] P.L. Paulose and V. Nagarajan, Phys. Rev. B **54** (1996) 14934.
- [136] R. Pauthenet, J. Appl. Phys. **53** (1982) 2029.
- [137] *ibid.* as Ref. [86], p. 388.
- [138] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys. **64** (1988) 6044.
- [139] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM **31** (1990) 743.
- [140] K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM **32** (1991) 93.
- [141] M.A. Williard, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, D. Thoma and K. Sickafus, J. Appl. Phys. **84** (1998) 6773.
- [142] R. Alben, J.J. Becker and M.C. Chi, J. Appl. Phys. **49** (1978) 1653.
- [143] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 3327.
- [144] A. Hernando, M. Vázquez, T. Kulik and C. Prados, Phys. Rev. B **51** (1995) 3581.
- [145] G. Herzer, Phys. Scr. T**49A** (1993) 307.
- [146] A. Slawska-Waniewska, M. Gutowski, H.K. Lahowicz, T. Kulik and H. Matyja, Phys. Rev. B **46** (1992) 14594.
- [147] C.F. Conde, M. Millán and A. Conde, J. Magn. Magn. Mater. **138** (1994) 314.
- [148] V. Franco, C.F. Conde and A. Conde, J. Magn. Magn. Mater. **203** (1999) 60.
- [149] V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, B. Varga and A. Lovas, J. Magn. Magn. Mater. **215-216** (2000) 404.
- [150] C.F. Conde, V. Franco and A. Conde, Philos. Mag. B **76** (1997) 489.
- [151] C.F. Conde and A. Conde, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio **36** (1997) 189.
- [152] A. Hernando, P. Marín, M. Vázquez, J.M. Barandiarán and G. Herzer, Phys. Rev. B **58** (1998) 366.
- [153] C.B. Bean and J.D. Livingston, J. Appl. Phys. **30** (1959) 120S.
- [154] L. del Riego, M. El Ghannami, M. Domínguez, C.F. Conde and A. Conde, J. Magn. Magn. Mater. **196** (1999) 201.
- [155] M. Millán, C.F. Conde and A. Conde, J. Mater. Sci. **30** (1995) 3591.
- [156] A. Hernando, P. Marín, M. Vázquez and G. Herzer, J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998) 959.
- [157] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto and F. Vinai, Phys. Rev. B **60** (1999) 12207.
- [158] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M. Novak and W. Nunes, Phys. Rev. B **64** (2001) 144420.
- [159] D. Kechrakos and K. Trohidou, Phys. Rev. B **62** (2000) 3941.
- [160] M. Miglierini, J. Degmová, T. Kanuch and J.M. Greneche, Phys. Status Solidi A **201** (2004) 3280.
- [161] T. Kemény, D. Kaptás, L.F. Kiss, J. Balogh, I. Vincze, S. Szabó and D.L. Beke, Hyperfine Interact. **130** (2000) 181.
- [162] M.E. McHenry and D.E. Laughlin, Acta Mater. **48** (2000) 223.
- [163] M. Miglierini, M. Kopcewicz, B. Idzikowski, Z.E. Horváth, A. Grabias, I. Skorvánek, P. Duzewski and Cs.S. Daróczy, J. Appl. Phys. **85** (1999) 1014.
- [164] J.S. Blázquez, C.F. Conde and A. Conde, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2898.
- [165] J.S. Blázquez, J.M. Borrego, C.F. Conde, A. Conde and J.M. Greneche, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) 3957.
- [166] D. Kaptás, L.F. Kiss, J. Balogh, J. Gubicza, T. Kemény and I. Vincze, Hyperfine Interact. **141-142** (2002) 175.
- [167] P. Allia, M. Coisson, J. Moya, P. Tiberto and F. Vinai, J. Magn. Magn. Mater. **254-255** (2003) 143.
- [168] V. Basso, C. Beatrice, M. LoBue, P. Tiberto and G. Bertotti, Phys. Rev. B **61** (2000) 1278.
- [169] I. Skorvánek, J. Kováč and J. Kötzler, J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 1503.
- [170] A. Herpin, *Théorie du Magnétisme* (Presses Universitaires de France, Paris, 1968), p. 752.
- [171] R.C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications* (Wiley, New York, 1999), p. 305.
- [172] N.C. Koon, B.T. Jonker, F.A. Volkening, J.J. Krebs and G.A. Prinz, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2463.
- [173] F.A. Volkening, B.T. Jonker, J.J. Krebs, N.C. Koon and G.A. Prinz, J. Appl. Phys. **63** (1988) 3869.
- [174] Z.Q. Qiu, S.H. Mayer, C.J. Gutierrez, H. Tang and J.C. Walker, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1649.
- [175] J. Balogh, D. Kaptás, L.F. Kiss, T. Pusztai, E. Szilágyi, Á. Tunyogi, J. Swerts, S. Vandezande, K. Temst and C. Van Haesendonck, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 102501.
- [176] D. Babonneau, F. Petroff, J.-L. Maurice, F. Fettar, A. Vaurès and A. Naudon, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2892.
- [177] A.B. Pakhomov, B.K. Roberts and K.M. Krishnan, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 4357.
- [178] J. Balogh, D. Kaptás, I. Vincze, K. Temst and C. Van Haesendonck, Phys. Rev. B **76** (2007) 052408.

-
- [179] S. Bedanta and W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 013001.
- [180] C. Binns, K.N. Trohidou, J. Bansmann, S.H. Baker, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, D. Kechrakos, A. Kleibert, S. Louch, K.-H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez and Y. Xie, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) R357.
- [181] C. Binns, M.J. Maher, Q.A. Pankhurst, D. Kechrakos and K.N. Trohidou, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 184413.
- [182] J.L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, in: *Advances in Chemical Physics*, eds. I. Prigogine and S. Rice (Wiley, New York, 1997), Vol. 68, p. 283 and references therein.
- [183] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M. Vargas and J.C. Denardin, *J. Nanosci. Nanotechn.* **8** (2008) 2836.
- [184] O. Petravic, X. Chen, S. Bedanta, W. Kleemann, S. Sahoo, S. Cardoso and P.P. Freitas, *J. Magn. Magn. Mater.* **300** (2006) 192.
- [185] X. Chen, S. Sahoo, W. Kleemann, S. Cardoso and P.P. Freitas, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 172411.
- [186] S. Bedanta, O. Petravic, X. Chen, J. Rhensius, S. Bedanta, E. Kentzinger, U. Rücker, T. Brückel, A. Doran, A. Scholl, S. Cardoso, P.P. Freitas and W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 474002.
- [187] I.L. Soroka, V. Stanciu, J. Lu, P. Nordblad and B. Hjörvarsson, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 5027.
- [188] R. Bručas, M. Hanson, P. Apell, P. Nordblad, R. Gunnarsson and B. Hjörvarsson, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 224437.
- [189] V. Stanciu, I.L. Soroka, J. Lu, B. Hjörvarsson and P. Nordblad, *J. Magn. Magn. Mater.* **286** (2005) 446.
- [190] A. Enders, R. Skomski and J. Honolka, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** (2010) 433001.
- [191] G.-F. Hohl, T. Hihara, M. Sakurai, T.J. Konno, K. Sumiyama, F. Hensel and K. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 385.
- [192] H. Hamakake and Ishii, *IEEE Trans. Magn.* **35** (1999) 3457.
- [193] L. Udvardi, R. Király, L. Szunyogh, F. Denat, M.B. Taylor, B.L. Györffy, B. Újfalussy and C. Uiberacker, *J. Magn. Magn. Mater.* **183** (1998) 283.
- [194] B. Nagyfalusi, L. Udvardi and L. Szunyogh, *J. Phys.: Conf. Series* **903** (2017) 012016.
- [195] C. Sommers, J. Zabloudil, C. Uiberacker, P. Weinberger and L. Szunyogh, *Phys. Rev. B* **58** (1988) 5539.
- [196] M. Csontos, J. Balogh, D. Kaptás, L.F. Kiss, A. Kovács and G. Mihály, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 184412.
- [197] T. Veres, M. Cai, R.W. Cochrane and S. Roorda, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 8504.
- [198] T. Veres, M. Cai, S. Germain, M. Rouabhi, F. Schiettekatte, S. Roorda and R.W. Cochrane, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 8513.
- [199] R. Richter, J.G. Gay and J. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2704.
- [200] C.L. Fu, A.S. Freeman and T. Oguchi, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2700.
- [201] J.Q. Xiao, A. Gavrin, G. Xiao, J.R. Childress, W.A. Bryden, C.L. Chien and A.S. Edelstein, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 5388.
- [202] P. Auric, J. Korecki and H. Hurdequint, *J. Magn. Magn. Mater.* **124** (1993) 75.
- [203] C.L. Chien and K.M. Unruh, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 1214.
- [204] N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15** (1985) 1405.
- [205] N. Kataoka, K. Sumiyama and Y. Nakamura, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **26** (1985) 703.
- [206] C. Larica, E.M. Baggio-Saitovitch and S.K. Xia, *J. Magn. Magn. Mater.* **110** (1992) 106.
- [207] B. Lazarovits, L. Szunyogh and P. Weinberger, *J. Magn. Magn. Mater.* **240** (2002) 331.
- [208] B. Lazarovits, L. Szunyogh and P. Weinberger, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 104441.
- [209] J. Balogh, D. Kaptás, T. Kemény, L.F. Kiss, T. Pusztai and I. Vincze, *Hyperfine Interact.* **141-142** (2002) 13.
- [210] L.F. Kiss, D. Kaptás, J. Balogh, F. Tanczikó, M. Major and I. Vincze, *J. Alloys Compd.* **483** (2009) 620.
- [211] P.T. Korelis, P.E. Jönsson, A. Liebig, H.-E. Wannberg, P. Nordblad and B. Hjörvarsson, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 214430.
- [212] I. Dézsi, Cs. Fetzer, I. Szűcs, B. Degroote, A. Vantomme, T. Kobayashi and A. Nakanishi, *Surf. Sci.* **601** (2007) 2525.
- [213] A. Pal, J.C. Mahato, B.N. Dev and D.K. Goswami, *Appl. Mater. Interfaces* **5** (2013) 9517.
- [214] J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptás, I. Dézsi and A. Nakanishi, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 195429.
- [215] X.H. Xu, X.L. Li and H.S. Wu, *Physica B* **352** (2004) 48.
- [216] S.S. Sahu, V. Siva, P.C. Pradhan, M. Nayak, K. Senapati and P.K. Sahoo, *J. Appl. Phys.* **121** (2017) 213905.
- [217] F. Luis, F. Petroff, J.M. Torres, L.M. García, J. Bartolomé, J. Carrey and A. Vaurès, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 217205.
- [218] M. Chadha and V. Ng, *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 126001.
- [219] M. Pauly, B.P. Pichon, P. Panissod, S. Fleutot, P. Rodriguez, M. Drillon and S. Begin-Colin, *J. Mater. Chem.* (2022) 226343.

-
- [220] J. Balogh, D. Kaptás, L.F. Kiss, I. Dézsi, A. Nakanishi, E. Devlin, M. Vasilakaki, G. Margaritis and K.N. Trohidou, *J. Magn. Magn. Mater.* **401** (2016) 386.
- [221] J. Balogh, Cs. Fetzter, D. Kaptás, L.F. Kiss, I.S. Szűcs, I. Dézsi and I. Vincze, *Phys. Status Solidi (a)* **205** (2008) 1828.
- [222] M. Weinert, R.E. Watson, J.W. Davenport and G.W. Fernando, *Phys. Rev B* **39** (1989) 12585.
- [223] M. Przybylski, I. Kaufmann and U. Gradmann, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 8631.
- [224] J. Alonso, M.L. Fdez-Gubieda, J.M. Barandiarán, A. Svalov, L. Fernández Barquín, D. Alba Venero and I. Orue, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 054406.
- [225] W. Kleemann, C. Binek, O. Petravic, G.N. Kakazei, Y.G. Pogorelov, J.B. Sousa, M.M. Pereira de Azevedo, S. Cardoso and P.P. Freitas, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** (2001) 1825.
- [226] W. Kleemann, O. Petravic, C. Binek, G.N. Kakazei, Y.G. Pogorelov, J.B. Sousa, S. Cardoso and P.P. Freitas, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 134423.
- [227] S. Sahoo, O. Petravic, C. Binek, W. Kleemann, J.B. Sousa, S. Cardoso and P.P. Freitas, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 134406.
- [228] S. Sahoo, O. Petravic, C. Binek, W. Kleemann, J.B. Sousa, S. Cardoso and P.P. Freitas, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 6729.
- [229] S. Sahoo, O. Petravic, W. Kleemann, S. Stappert, G. Dumpich, P. Nordblad, S. Cardoso and P.P. Freitas, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 4116.
- [230] S. Sahoo, O. Petravic, W. Kleemann, P. Nordblad, S. Cardoso and P.P. Freitas, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 214422.
- [231] S. Bedanta, X. Chen, S. Sahoo, W. Kleemann, E. Kentzinger, P. Nordblad, S. Cardoso P.P. Freitas, *Phys. Status Solidi (c)* **1** (2004) 13288.
- [232] S. Sahoo, O. Petravic, W. Kleemann, P. Nordblad, S. Cardoso and P.P. Freitas, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) 1316.
- [233] X. Chen, S. Bedanta, O. Petravic, W. Kleemann, S. Sahoo, S. Cardoso and P.P. Freitas, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 214436.
- [234] P. Jönsson, M. Hansen and P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1261.
- [235] M. Sasaki, P.E. Jönsson, H. Takayama and H. Mamiya, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 104405.
- [236] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, J.P. Bouchaud and P. Nordblad, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3243.
- [237] T. Jonsson, K. Jonason, P. Jönsson and P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 8770.
- [238] R. Mathieu, P. Jönsson, D.N.H. Nam and P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 092401.
- [239] C. Djurberg, K. Jonason and P. Nordblad, *Eur. Phys. J B* **10** (1999) 15.
- [240] J.A. De Toro, J.P. Andrès, J.A. González, J.P. Goff, A.J. Barbero and J.M. Riveiro, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 224412.
- [241] J. Du, B. Zhang, R.K. Zheng and X.X. Zhang, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 014415.
- [242] A. López, F.J. Lázaro, M. Artigas and A. Larrea, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 174413.
- [243] J.A. De Toro, M.A. López de la Torre, J.M. Riveiro, A. Beesley, J.P. Goff and M.F. Thomas, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 224407.
- [244] M. Stückler, H. Krenn, P. Kürnsteiner, B. Gault, F. De Geuser, L. Weissitsch, S. Wurster, R. Pippan and A. Bachmaier, *Acta Mater.* **196** (2020) 210.
- [245] B. Zhang, J. Gao, B. Xu and X.X. Zhang, *Eur. Phys. Lett.* **91** (2010) 57006.
- [246] *ibid.* as Ref. [86], p. 315.
- [247] I. Klik, C-R Chang and J. Lee, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5487.
- [248] M. Sasaki, P.E. Jönsson, H. Takayama and P. Nordblad, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 139701.
- [249] R.K. Zheng, H.W. Gu and X.X. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 139702.
- [250] R.K. Zheng, H.W. Gu, B. Xu and X.X. Zhang, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 014416.
- [251] C.A. Viddal and R.M. Roshko, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 3343.
- [252] R.M. Roshko and C.A. Viddal, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 184422.
- [253] J.-O. Andersson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svendlindh and P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 13983.
- [254] J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu and X.X. Zhang, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 064422.
- [255] K.L. Pisane, S. Singh and M.S. Seehra, *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017) 222409.
- [256] S. Singh, K.L. Pisane and M.S. Seehra, 2017 IEEE 17th Int. Conf. Nanotechn. (IEEE-NANO) (Pittsburgh, PA, USA, 25-28 July 2017) (IEEE) 17392279; arXiv:1707.07241.
- [257] *ibid.* as Ref. [86], p. 236.
- [258] *ibid.* as Ref. [86], p. 54.
- [259] M.T. Johnson, P.J.H. Bloemen, F.J.A. den Broeder and J.J. de Vries, *Rep. Prog. Phys.* **59** (1996) 1409.
- [260] R. Krishnan, M. Porte and M. Tessier, *J. Magn. Magn. Mater.* **103** (1992) 47.
- [261] *ibid.* as Ref. [86], p. 369.

-
- [262] A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism* (John Wiley and Sons, London, 1965), p. 340.
- [263] M.R.J. Gibbs, J.E. Evetts and J.A. Leake, *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 278.
- [264] G. Hygate and M.R.J. Gibbs, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17** (1987) 815.
- [265] A. Böhönyey and L.F. Kiss, *J. Phys. Condens. Matter* **3** (1991) 4523.
- [266] E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **240** (1948) 599.
- [267] R.K. Zheng, H.W. Gu, B. Zhang, H. Liu, X.X. Zhang and S.P. Ringer, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) L21.
- [268] <https://www.szfki.hu/~kaptas/tls4.php>.