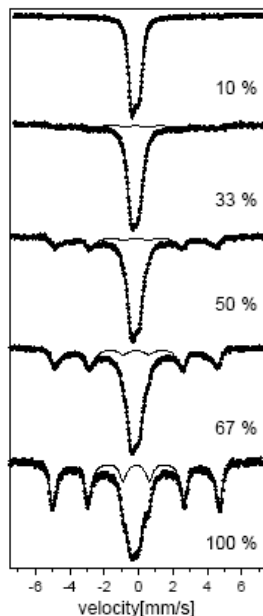


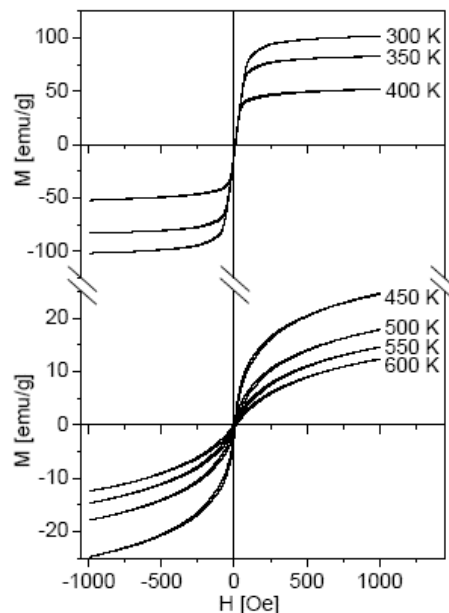
Zárójelentés a T-038383 OTKA pályázat keretében végzett munkáról (2002-2005)

A kitűzött feladat szuperparamágneses klaszterek közötti kölcsönhatások vizsgálata volt. Ehhez két különböző típusú modellrendszert választottunk: nanokristályos ötvözetek és heterogén (granuláris) multirétegek. Az előbbi esetben gyorsítással amorfnak állítottunk elő 15 μm vastag szalag formájában. A szalagokat részlegesen kristályosítva hoztuk létre a nanokristályos ötvözeteket. A granuláris multirétegeket vákuumban végzett párologtatással állítottuk elő. A kapott minták tömbi mágneses tulajdonságait SQUID-magnetométerrel (Quantum Design MPMS 5S), lokális mágneses jellemzőit Mössbauer-spektroszkópiával mértük széles tér- (0 - 7 T) és hőmérséklettartományban (4.2 – 800 K). Egyéb kiegészítő méréseket is végeztünk széles nemzetközi és hazai kooperációban (röntgendiffrakció, transzmissziós elektronmikroszkópia, Rutherford-visszaszórás, stb.). A minták legnagyobb részét Differenciális Páztázó Kaloriméterben (DSC) hőkezeltük.

A nanokristályos ötvözeteket az összetételtől függően több típusba sorolhatjuk. A legkorábban előállított, ún. Finemet típusú ötvözetek FeSiBNbCu alapúak. Nagyon jó lágymágneses tulajdonságaik miatt (kis koercitív erő, nagy telítési mágneszettség) az alkalmazások szempontjából ezek a legígéretesebb anyagok. Mágneses finomszerkezetük Mössbauer spektroszkópiával való vizsgálatát azonban megnehezíti, hogy a Si erősen elnyeli a γ -fotonokat. Ezért a nanokristályos ötvözetek mágneses szerkezetét egy kevésbé jó lágymágneses, de hasonló szerkezetű, más összetételű ötvözetcsaládon tanulmányoztuk, az ún. Nanoperm anyagokon (FeZrBCu). Ezeknek annyiból is egyszerűbb a szerkezetük, hogy az amorfnak mátrix által körülvett, kb. 10-15 nm átmérőjű kristályos szemcsék csaknem tiszta bcc-Fe-ből állnak, míg a Finemet-ötvözetek nanokristályai rendezett Fe₃Si sztöchiometriájúak. Az amorfnak mátrix szobahőmérsékleten ferromágneses, a ferromágneses-paramágneses fázisátalakulást jellemző Curie hőmérséklete (T_C) 300-500 K közé esik. Szobahőmérsékleten a Mössbauer spektrum a bcc-Fe hatos vonalaiból és az amorfnak, ferromágneses mátrix széles



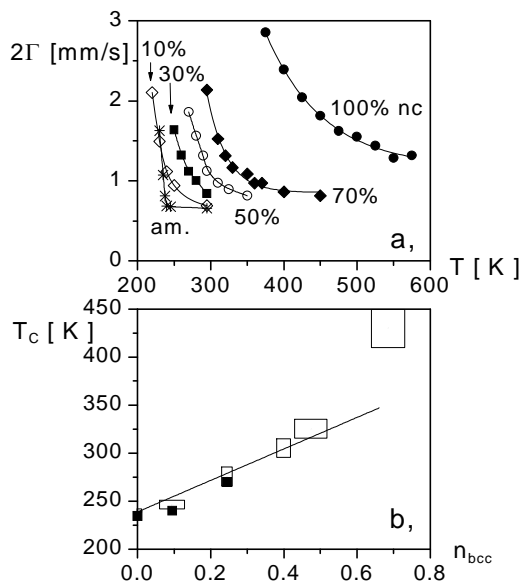
1. ábra. Különböző nanokristályos hányadokat tartalmazó Fe₈₀B₁₂Zr₇Cu₁ minták Mössbauer spektruma $T = 500$ K-en. A folytonos vonal az illesztett görbe, a szaggatott a bcc-Fe komponens.



2. ábra. A 10% nanokristályos hányadot tartalmazó minta a ferromágneses (felső panel) és a szuperparamágneses (alsó panel) viselkedést mutató hőmérséklet-tartományokban.

vonalaiból áll. T_C fölött a nanokristályok a paramágneses mátrixban szuperparamágneses relaxációt mutatnak kicsiny méretük miatt. Példaként az 1. ábrán a $\text{Fe}_{80}\text{B}_{12}\text{Zr}_7\text{Cu}_1$ összetételű ötvözet Mössbauer spektruma látható $T = 500$ K-en különböző nanokristályos hányadokra [4]. (A hivatkozások az OTKA adatbázisban szereplő, megjelent publikációkra utalnak.) Az ábrán szaggatott vonal mutatja a nem relaxáló nanokristályok járulékát. A maradék spektrum kis részecskék szuperparamágneses relaxációjára jellemző. Ezt a viselkedést a tömbi mágneses mérések is alátámasztják (2. ábra).

A hasonlóságok ellenére alapvető különbséget találtunk a mágneses és a Mössbauer mérések eredményei között. Az 1. ábrán jól látszik, hogy minden vizsgált minta Mössbauer spektruma megnövekedett bcc-vonalszélességet mutat, amely a szuperparamágneses viselkedés világos bizonyítéka. Másrészt, a 2. ábra szerint a 10% nanokristályos hányadot tartalmazó minta dominánsan ferromágneses $T = 400$ K-ig. Ez a ferromágneses jellegű viselkedés még magasabb hőmérsékletekig fennmarad nagyobb nanokristályos hányadoknál, noha a nulla térben mért Mössbauer bcc-vonalak jelentős kiszélesedése ugyanezen a hőmérsékleteken szuperparamágneses relaxációt jelez. Mindez arra utal, hogy kis mágneses tér is elegendő a bcc-szemcsék szuperparamágneses precessziójának lelassítására.



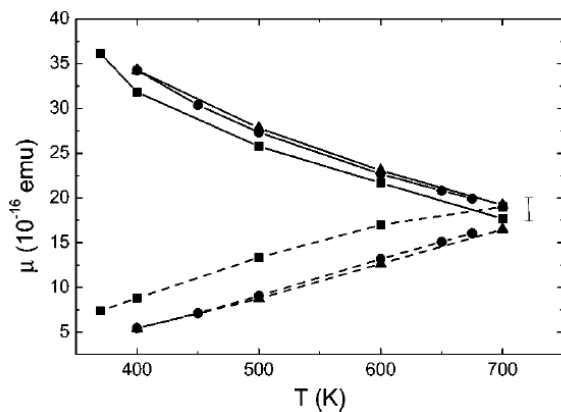
3. ábra. Az amorf mátrix félérték-szélességének hőmérsékletfüggése (a) különböző nanokristályos hányadot tartalmazó $\text{Fe}_{90}\text{B}_2\text{Zr}_7\text{Cu}_1$ ötvözetekre. A Curie hőmérséklet a bcc-fázisban lévő relatív vasmennyiség függvényében (b) Mössbauer (üres szimbólum) és tömbi mágneses (telt szimbólum) mérésekből meghatározva.

mutatnak jó lágymágneses jellemzőket. A pályázat keretében a $(\text{FeMn})\text{CoNbB}(\text{Cu})$ nanokristályos ötvözetcsalád permeabilitásának hőmérsékletfüggését vizsgáltuk [7]. Gyakorlati szempontból is fontos eredmény, hogy optimális hőkezelés esetén a permeabilitás csaknem független a hőmérséklettől a teljes $T = 300$ - 950 K-os tartományban.

A szuperparamágneses klaszterek közötti kölcsönhatás akkor tanulmányozható kísérletileg kényelmesen, ha minél alacsonyabb az amorf mátrix T_C -je. Erre a célra egy Cr-mal dópolt

Egy másik ötvözetben ($\text{Fe}_{90}\text{B}_2\text{Zr}_7\text{Cu}_1$) az amorf mátrix Curie hőmérsékletének nanokristályos hányadtól való függését vizsgáltuk [6]. A 3.a ábrán az amorf mátrix Mössbauer-spektrum-vonalának félérték-szélességét (2Γ) rajzoltuk fel a hőmérséklet függvényében különböző nanokristályos hányadokra. 2Γ erőteljes megnövekedése csökkenő hőmérséklettel az amorf mátrix paramágneses-ferromágneses átalakulását tükrözi, ami lehetővé teszi T_C meghatározását abban az esetben is, amikor a nagy nanokristályos hányad miatt mágneses mérésekkel az amorf mátrix Curie pontja nem detektálható (ld. 3b. ábra). A eredmények azt mutatták, hogy az amorf mátrix T_C -je csaknem lineárisan növekszik a bcc-fázis mennyiségével (kivéve a legnagyobb vizsgált hányadot).

Az amorf mátrix ferromágneses-paramágneses átmenetét egy harmadik típusú nanokristályos ötvözetcsaládban is tanulmányoztuk. Ezek az ún. Hitperm-típusú ötvözetek, amelyekben a Fe egy része Co-tal van helyettesítve. Alkalmazási szempontból az teszi érdekessé ezeket az anyagokat, hogy a Co megnöveli az amorf mátrix T_C -jét, ezáltal magasabb hőmérsékletekig



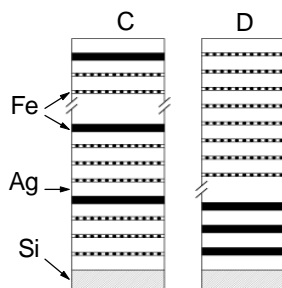
4. ábra. A superparamágneses klaszterek közvetlenül illesztett (kölsönhatás által torzított, szaggatott vonal) és a modellből lezármaztatott kölsönhatás nélküli (folytonos vonal) mágneses momentumának hőmérsékletfüggése a 7 (négyzet), 16 (kör) és 20% (háromszög) nanokristályos hányadot tartalmazó $\text{Fe}_{63.5}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$ ötvözetre.

Finemet-típusú ötvözetet választottunk ($\text{Fe}_{63.5}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$), mivel T_C ekkor szobahőmérséklet környékére csökken. Ha a superparamágneses részecskék között nincs kölsönhatás, a mágneszettség nem mutat hiszterézist a mágneses tér függvényében. A valóságban mégis kapunk hiszterézist, ami a részecskék közötti kölsönhatásra utal. Ezért megmértük a különböző nanokristályos hányadú (különböző méretű nanokristályokat tartalmazó) minták hiszterézisgörbeinek hőmérsékletfüggését az amorf mátrix Curie pontja felett és az eredményekből következtetéseket vontunk le a kölsönhatás jellegére vonatkozóan. Az értelmezéshez felhasználtuk Allia és mtsai két modelljét (ld. publikációink hivatkozásai között), amely a koercitív erő (H_c) növekvő hőmérséklettel való csökkenését a klaszterek közötti dipoláris kölsönhatással hozza

összefüggésbe. A modellek növekvő dipól-dipól kölsönhatáshoz növekvő H_c -t társítanak, mellyel értelmezik Cu-ben precipitált Co részecskék koercitív erejét és az anhiszteretikus mágnesezési görbe hőmérsékletfüggését. Ennek megfelelően a kölsönhatás jellemzésére egymástól függetlenül két paramétert vezetnek be: az effektív kölsönhatási teret (H_0) a hiszterézis és a kölsönhatási hőmérsékletet (T^*) az anhiszteretikus mágnesezési görbe hőmérsékletfüggésének leírására. Mi ezt a két modellt kapcsoltuk össze a különböző méretű nanokristályokat tartalmazó ötvözetek hiszterézisgörbéi hőmérsékletfüggésének ($100 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$) megértése céljából. Megmutattuk, hogy a jó leíráshoz a fenti két paraméter arányosságát kell feltételeznünk, s így fizikailag jól értelmezhető értékeket kapunk a kölsönhatás nélküli mágneses momentumok hőmérsékletfüggésére (ld. 4. ábra). Az eredmények egy részét konferencián publikáltuk [2], a teljes anyagot pedig önálló cikként [3].

Míg a Cr-tartalmú Finemet-típusú ötvözetek esetében a hiszterézis-hurkokat le lehet írni egy átlagos mágneses momentum segítségével, Nanoperm-típusú ötvözetek esetében (FeMoCrCuB) a nanokristályosodás kezdeti szakaszában a részecskék méreteloszlása nem hanyagolható el. Megmutattuk, hogy az átlagos kölsönhatási tér az átlagos mágneses momentumhoz kapcsolódik, de a rendszer válasza nem helyettesíthető egy átlagos rendszer válaszával: a részecskék válasza a kölsönhatási térre függ mágneses jellemzőiktől is [12]. Ismét arányosságot állapítottunk meg a dipólkölsönhatás két fő következménye (koercitív erő megjelenése és a látszólagos mágneses momentum anomális hőmérsékletfüggése) között.

A 10% Cr-mal dópolt Finemet-típusú ötvözet ($\text{Fe}_{63.5}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1$) superparamágneses relaxációját nemcsak statikus, hanem dinamikus módszerrel is vizsgáltuk. Mivel ezek a rendszerek nem-egyensúlyi jelenségeket mutatnak egy adott hőmérséklet alatt (T_B , blokkolási v. blocking-hőmérséklet), az időskála változtatására (azaz a frekvenciaváltozásra) érzékenyen reagálnak. Ezért végeztünk váltóáramú szuszceptibilitás-méréseket a 0,1 és 1000 Hz közötti frekvenciatartományban, amelyeket az ennél nagyobb frekvenciáknak megfelelő időskálán működő müonspin-relaxációval egészítettünk ki. Mindkét mérés eredményei összhangban voltak a korábbi statikus mérésekével, mutatván, hogy a superparamágneses átmeneti hőmérsékletet a nanokristályok közötti dipoláris kölsönhatás dominálja. [8]



5. ábra. Fésűs (C) és szeparált (D) Fe/Ag rétegszerkezet sematikus rajza.

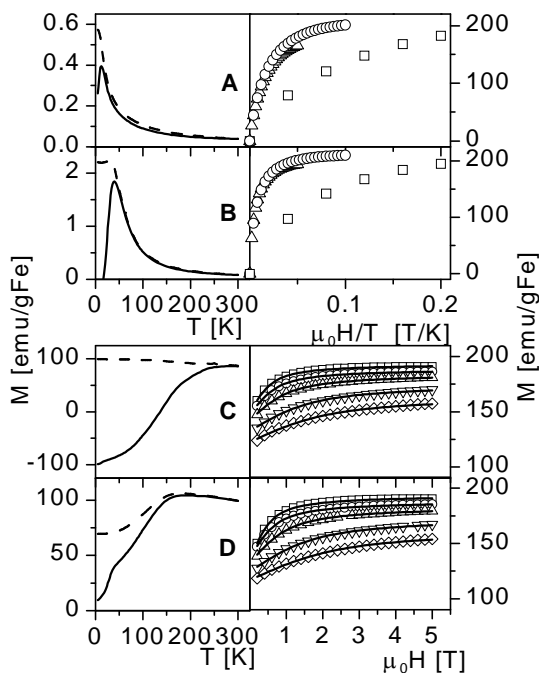
A superparamágneses szemcsék kölcsönhatását az előbbiektől egészen eltérő rendszerekben is tanulmányoztuk. Ez ugyanis módot adott a kölcsönhatást meghatározó paraméterek olyan változtatására, amely az amorf szalagból kristályosított nanokristályos ötvözeteknél nem volt lehetséges. Fe/Ag multirétegeket vizsgáltunk mágneszettség- és Mössbauer spektroszkópiai mérésekkel:

(A) $[0,2 \text{ nm Fe} / 5,4 \text{ nm Ag}]_{75}$,

(B) $[0,2 \text{ nm Fe} / 2,6 \text{ nm Ag}]_{75}$.

(Sematikus szerkezetük olyan mint az 5. ábra D paneljének felső része.) A nagyon vékony (0,2 nm) nem-folytonos Fe rétegek superparamágneses viselkedést mutatnak, mely finoman hangolható a mágneses és az azokat elválasztó (nem-

mágneses) rétegek vastagságnak változtatásával. A mért átlagos blokkolási hőmérséklet, ahol a termikus energia közel azonosá válik a superparamágneses részecskék anizotrópia-energiájával, csökken az Ag-réteg vastagságának növelésével. Ez jól látható a 6. ábrán (A és B), melynek baloldali panelje a $H = 1 \text{ mT}$ -ban mért mágneszettség hőmérsékletfüggését mutatja nulla térben (folytonos vonal) és $H = 1 \text{ mT}$ -ban (szaggatott vonal) hűtve. A jobboldali panel a mágneszettséget ábrázolja $\mu_0 H/T$ függvényében különböző hőmérsékleteken. A



6. ábra. A baloldali panel mutatja a granuláris multirétegek (A és B), valamint a fésűs (C) és szeparált (D) heteroszerkezetek $H = 1 \text{ mT}$ -ban mért mágneszettségét a hőmérséklet függvényében nulla (folytonos vonal) és $H = 1 \text{ mT}$ térben (szaggatott vonal) hűtve. A jobboldali panelen a mágneszettség térfüggése látható $T = 5, 50, 100, 200$ és 300 K -en (fentről lefelé). A és B esetén a mágneszettséget $\mu_0 H/T$ függvényében ábráztuk. C és D esetén a görbék egy konstans és egy Langevin függvény összegével illesztettük (vonal).

pontok T_B fölött a klasszikus superparamágnesre jellemző univerzális görbére esnek. A továbbiakban új heterogén szerkezeteket készítettünk, amelyekben a superparamágneses (0,2 nm) és a vastagabb (1,5 nm), ferromágneses rétegeket különböző sorrendben párologtattuk egymásra és azonosítottuk az egyes rétegek speciális járulékait. Az átlagos blokkolási hőmérséklet nem változik attól, hogy a vastagabb, ferromágneses rétegeket egyenletesen szétosztjuk a superparamágneses rétegek között (5. ábra C) avagy a két típusú rétegszerkezetet elkülönítve (5. ábra D) párologtatjuk egymásra. Ezt mutatja a 6. ábra baloldali C és D paneljén egyaránt $T = 40 \text{ K}$ -nél látható váll, amely a granuláris rétegek blokkolási hőmérsékletét jelzi. Mindez azt jelenti, hogy a blokkolási hőmérséklet befolyásoló kölcsönhatás tartománya kisebb, mint a nem-mágneses elválasztó-réteg vastagsága és ezért a blokkolási hőmérséklet csökkenése növekvő Ag-rétegvastagsággal a mágneses szemcseméret csökkenésének a következménye. A 6. ábra jobboldali C és D paneljén a két heteroszerkezet mágneszettsége látható a mágneses tér függvényében. A görbék jól leírhatók egy konstans és egy Langevin függvény segítségével. Az előbbi a vastagabb, ferromágneses rétegek járuléka, míg az

utóbbiból számolt klaszterméret mindkét esetben csaknem megegyezik a csak granuláris Fe-réteget tartalmazó (B) multirétegével. A Mössbauer mérések azt mutatták, hogy a heterogén szerkezetek esetén a mágnesezettség alacsony térben mért hőmérsékletfüggésében megfigyelt nagyfokú irreverzibilitás (6. ábra C és D) nem a granuláris (szuperparamágneses) rétegeknek tulajdonítható. Ez a viselkedés nagyban különbözik a kétféle szekvenciájú heterogén rétegre, ami a doménfalak felületi megtapadásával (pinning) magyarázható. Részeredményeket konferenciákon publikáltunk [5,9], a mágnesezen heterogén szerkezetre vonatkozó következtetéseket önálló cikként jelentettük meg [11]. A részeredmények tartalmaztak mágneses-ellenállás-méréseket is, ezek mágneses és Mössbauer mérésekkel való együttes értelmezését egy nemrég a Phys. Rev. B című folyóirathoz beküldött cikkünkben taglaljuk [13]. Egyéb mágnesezen inhomogén rendszerekre vonatkozó eredményeinket két további közleményben mutattuk be [1,10].

Publikációs lista

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] J. Balogh, D. Kaptás, L.F. Kiss, T. Kemény, K. Temst, C. van Haesendonck and I. Vincze:
Mössbauer study of Fe grains in nanocomposites
NATO ARW Series (Kluwer Academic Publ.) Vol. 184 (2005) 385-394.
- [6] 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) 1410-1412.
- [7] C.F. Conde, V. Franco, A. Conde and L.F. Kiss:
Microstructure and magnetic permeability of Hitperm ($FeMn$)CoNbB(Cu) alloys
J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 1430-1432.
- [8] 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.

[9] 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.

[10] I. Bakonyi, L.F. Kiss, E. Varga and L.K. Varga:
Magnetic properties of metastable Zr-Ni and Hf-Ni alloys around the paramagnetic-ferromagnetic transition
Phys. Rev. B **71** (2005) 014402-1-8.

[11] 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.

[12] 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.

[13] M. Csontos, J. Balogh, D. Kaptás, L.F. Kiss, A. Kovács and G. Mihály:
Magnetic and transport properties of Fe-Ag granular multilayers
cond-mat/0506072, Phys. Rev. B-hez beküldve.