

Přírodovědecká fakulta UP v Olomouci



**Střídavá susceptibilita a vysokoteplotní
magnetická měření a jejich využití
v chemii a fyzice**

Učební text pro magisterské studijní programy N1407 - Chemie, studijní obor: Anorganická chemie a N1701-Fyzika, studijní obor Aplikovaná fyzika a Nanotechnologie

Radovan Herchel, Jiří Tuček a Zdeněk Trávníček

Úlohy vznikly v rámci projektu FRVŠ 1623/2009 „Dobudování výukové magnetochemické a organické laboratoře pro bakalářský a magisterský stupeň“.

Předmluva

Předkládaný text slouží k praktické výuce magnetometrických měření využívajících střídavou susceptibilitu a vysokoteplotní měření magnetizace a susceptibility v předmětech *Metody studia anorganických látek*, *Cvičení z metod materiálového výzkumu*, *Praktikum z nanotechnologií*, *Fyzikální základy nanotechnologií 2* a *Aplikované nanotechnologie 2* v rámci chemických a fyzikálních studijních programů Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci. Pojednává o teorii střídavé susceptibility a jejím měření pomocí magnetometru typu MPMS XL-7 od firmy Quantum Design, U.S.A. Součástí textu je soubor praktických úloh z oblasti experimentálního studia supravodičů, molekulárních magnetů, paramagnetů, feromagnetů, antiferomagnetů a magnetických nanočásticových systémů, které demonstrují význam střídavé susceptibility při pochopení různých magnetických jevů, se kterými byli studenti seznámeni v rámci teoretických přednášek.

Autoři

Obsah

Úvod o střídavé susceptibilitě.....	4
Základní magnetické veličiny.....	4
Střídavá susceptibilita.....	5
Využití AC susceptibility	7
Popis MPMS XL-7 SQUID magnetometru od firmy Quantum Design	8
Téma 1: Využití měření střídavé susceptibility pro charakterizaci supravodivých materiálů	10
Úloha 1.1. Stanovení kritické teploty a kritického pole pro supravodiče I. typu	14
Úloha 1.2. Stanovení kritické teploty, kritického proudu a horního kritického pole pro supravodiče II. typu	15
Úloha 1.3. Stanovení kritické teploty pro keramické supravodiče.....	16
Téma 2: Molekulové magnety	17
Úloha 2.1. Stanovení kritické teploty, charakteristiky fázového přechodu a jeho dynamiky pro molekulové magnety	19
Téma 3: Paramagnetika, feromagnetika, antiferomagnetika	20
Úloha 3.1. Stanovení experimentálních podmínek zabezpečujících chování pro lineární magnetikum pro jednoduché sloučeniny s nízkou a vysokou magnetickou anizotropií – porovnání střídavé (diferenciální) a statické susceptibility	20
Úloha 3.2. Stanovení kritické teploty přechodu typu paramagnet-antiferomagnet.....	22
Úloha 3.3. Stanovení výměnné interakce ve dvoujaderných systémech pomocí měření teplotní závislosti magnetické susceptibility	24
Téma 4: Magnetické nanočásticové systémy	26
Nanotechnologie, magnetické nanosystémy a jejich základní magnetické projevy	26
Experimentální stanovení blokovací teploty a posouzení míry magnetických mezičásticových interakcí	34
Pokles Curieovy teploty magnetitu (Fe_3O_4) v závislosti na velikosti nanočástic a jeho měření	37
Úloha 4.1. Studium magnetického chování systému silně interagujících nanočástic a potvrzení vlastností blízkých spinovým sklům	40
Úloha 4.2. Stanovení blokovací teploty a průměrné velikosti superparamagnetických neinteragujících nanočástic a potvrzení absence mezičásticových interakcí	41
Úloha 4.3. Ověření poklesu hodnoty Curieovy teploty magnetitu (Fe_3O_4) s klesající velikostí nanočástic v porovnání s hodnotou pro objemový magnetit.....	42
Použitá a doporučená literatura	43

Úvod o střídavé susceptibilitě

Základní magnetické veličiny

Energetické hladiny magneto-aktivní částice (např. komplexu) závisí na magnetickém poli, tj. $\varepsilon_i = f(B)$, a určují termodynamickou partiční funkci Z , tj.

$$Z = \sum_{i=1}^N \exp[-\varepsilon_i(B)/kT]. \quad (1)$$

Z partiční funkce vyplývají termodynamické veličiny, tedy i *magnetizace*

$$M_{\text{mol}} = N_A kT \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad (2)$$

a *susceptibilita*

$$\chi_{\text{mol}} = \mu_0 \left(\frac{\partial M_{\text{mol}}}{\partial B} \right) = \mu_0 N_A kT \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B^2}. \quad (3)$$

Pro Curieho paramagnety se dá odvodit vztah pro molární susceptibilitu χ_{mol} ve tvaru

$$\chi_{\text{mol}} = \mu_0 \frac{M_{\text{mol}}}{B} = \frac{N_A \mu_0 \mu_B^2}{k} \frac{S(S+1)}{3} \frac{g^2}{T} = C_0 \frac{S(S+1)}{3} \frac{g^2}{T}, \quad (4)$$

kde B je indukce magnetického pole, T je teplota, S je spin, g je g -faktor, N_A je Avogadrova konstanta, k je Boltzmannova konstanta, μ_0 je permeabilita vakua, μ_B je Bohrov magneton a C_0 je redukovaná Curieho konstanta. Hodnoty použitých konstant jsou pak uvedené v tabulce 1. Pro efektivní magnetický moment μ_{eff} v jednotkách Bohrových magnetonů potom platí

$$\mu_{\text{eff}} / \mu_B = \sqrt{\frac{3k}{N_A \mu_0 \mu_B^2} \chi_{\text{mol}} T} = 798 \sqrt{\chi_{\text{mol}} T}, \quad (5)$$

přičemž molární susceptibilita je v SI jednotkách.

Převodní vztahy mezi jednotkami magnetických veličin v cgs a SI soustavě jsou přehledně uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 1. Základní fyzikální konstanty.

Konstanta	Symbol	Hodnota v SI jednotkách
Avogadrova	N_A	$6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmannova	k_B, k	$1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Permeabilita vakua	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J A}^{-2} \text{ m}^{-1}$
Bohrův magneton	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9,274078 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Elektronový g -faktor	g	2,00231929
Redukovaná Curieho konstanta	$C_0 = N_A \mu_0 \mu_B^2 / k$	$4,7141997 \cdot 10^{-6} \text{ K m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Tabulka 2. Základní jednotky magnetických veličin v cgs a SI soustavě.

Veličina	Symbol	cgs & emu	Konverze na SI	SI jednotky
Magnetický tok	Φ	Mx (maxwell), $G\text{ cm}^2$	10^{-8}	Wb (weber), V s
Magnetická indukce	$\vec{B}$	G (gauss)	10^{-4}	T (tesla), Wb m^{-2}
Intenzita magnetického pole	$\vec{H}$	Oe (oersted), $G\text{b cm}^{-1}$	$10^3/4\pi$	A m^{-1}
Objemová magnetizace	$\vec{M}$	emu cm^{-3}	10^3	A m^{-1}
Hmotnostní magnetizace	$\vec{\sigma}, \vec{M}_\rho$	emu g^{-1}	1	$\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$
Molární magnetizace	$\vec{M}_{\text{mol}}$	emu mol^{-1}	10^{-3}	$\text{A m}^2 \text{mol}^{-1}$
Magnetický moment	m, μ	$\text{emu}, \text{erg G}^{-1}$	10^{-3}	$\text{A m}^2, \text{J T}^{-1}$
Objemová susceptibilita	χ, κ	bezrozměrná emu cm^{-3}	4π	bezrozměrná
Hmotnostní susceptibilita	χ_ρ, κ_ρ	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1},$ emu g^{-1}	$4\pi \cdot 10^{-3}$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
Molární susceptibilita	$\chi_{\text{mol}}, \kappa_{\text{mol}}$	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1},$ emu mol^{-1}	$4\pi \cdot 10^{-6}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Permeabilita	μ	bezrozměrná	$4\pi \cdot 10^{-7}$	$\text{H m}^{-1},$ $\text{Wb A}^{-1} \text{m}^{-1}$
Permeabilita vakua	μ_0	1	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H m^{-1}
Relativní permeabilita	μ_r	nedefinovaná	-	bezrozměrná

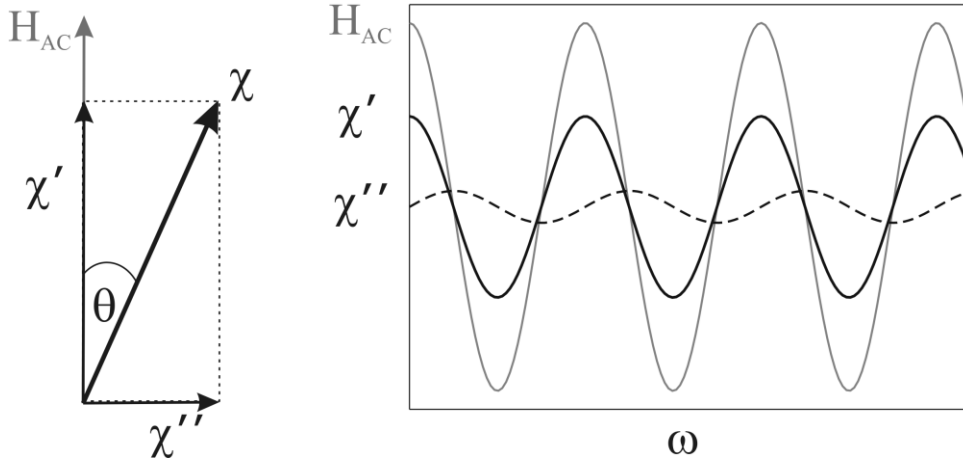
Pozn.: $1\text{ T} = \text{J A}^{-1} \text{m}^{-2}$.

Střídavá susceptibilita

Při měření *střídavé (AC) susceptibility* (v angl. jazyce: „alternating current“ (AC) susceptibility) se generuje střídavé magnetické pole malé intenzity s měnitelnou amplitudou H_{AC} a frekvencí f , které je superponováno na stejnosměrné magnetické pole H_{DC} , což způsobí indukci časově závislého magnetického momentu vzorku – viz Obrázek 1. Pro intenzitu střídavého pole platí

$$H_{\text{AC}} = H_0 \cos(\omega t), \quad (6)$$

přičemž $\omega = 2\pi f$.



Obrázek 1. Znázornění průběhu složek střídavé susceptibility v oscilujícím magnetickém poli.

S měnícím se magnetickým polem se mění i odezva vzorku a může dojít k určitému zpoždění za magnetickým polem o fázový úhel θ , tj.

$$M_{AC} = M_0 \cos(\omega t - \theta), \quad (7)$$

což se dá rozepsat za použití vzorce $\cos(\alpha - \beta) = \cos(\alpha)\cos(\beta) + \sin(\alpha)\sin(\beta)$ jako

$$M_{AC} = M_0 \cos \omega t \cos \theta + M_0 \sin \omega t \sin \theta. \quad (8)$$

Potom platí

$$M_{AC} = H_0 \left(\frac{M_0}{H_0} \cos \theta \right) \cos(\omega t) + H_0 \left(\frac{M_0}{H_0} \sin \theta \right) \sin(\omega t), \quad (9)$$

a pro celkovou střídavou susceptibilitu můžeme psát

$$\chi_{AC} = \chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t). \quad (10)$$

Dále platí

$$\chi' = \chi \cos \theta, \quad (11)$$

$$\chi'' = \chi \sin \theta, \quad (12)$$

$$\chi = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2}, \quad (13)$$

$$\theta = \arctan(\chi'' / \chi'). \quad (14)$$

Výsledkem měření jsou dvě složky střídavé susceptibility, tj. *fázová (reálná) χ'* a *mimofázová (imaginární) χ''* složka, přičemž mimofázová část odráží dynamické jevy. Reálná složka χ' odpovídá disipaci magnetické energie a imaginární složka χ'' odpovídá absorpci magnetické energie. Pro paramagnetické látky je χ'' nulová. χ'' nabývá nenulové hodnoty v případě *změny magnetické fáze*.

Složky AC susceptibility závisí na *frekvenci a velikosti magnetického pole*. Při nízkých frekvencích může magnetizace rychle reagovat na měnící se pole, takže nízkofrekvenční limita odpovídá *izotermální susceptibilitě χ_T* , tj.

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi = \left(\frac{\partial M_{AC}}{\partial H} \right)_T = \chi_T \quad (15)$$

a blíží se statické susceptibilitě. Při vysokých frekvencích získáváme *adiabatickou limitu* χ_S , pro kterou platí

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \chi = \left(\frac{\partial M_{AC}}{\partial H} \right)_S = \chi_S. \quad (16)$$

Pak

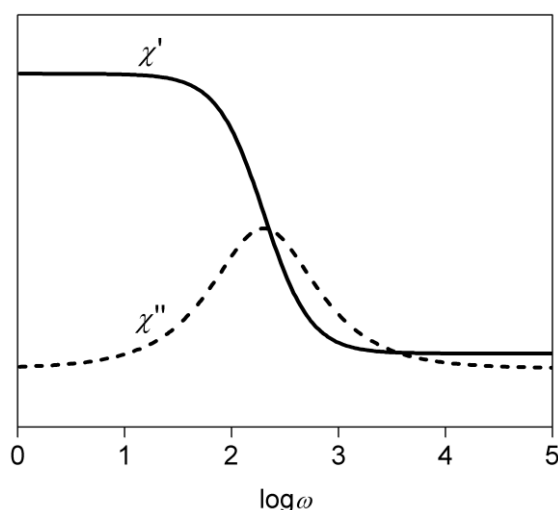
$$\chi_{AC} = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} + \chi_S, \quad (17)$$

kde τ je *relaxační čas* a i je komplexní jednotka (tj. $i = (-1)^{1/2}$). Pro jednotlivé složky střídavé susceptibility pak platí

$$\chi'(\omega) = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2} + \chi_S, \quad (18)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega\tau(\chi_T - \chi_S)}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (19)$$

Obrázek 2 schematicky ukazuje závislost složek střídavé susceptibility na použité frekvenci.



Obrázek 2. Frekvenční závislost složek střídavé susceptibility na frekvenci $\omega = 2\pi f$.

Pro frekvenci rovnající se převrácené hodnotě relaxačního času, tj. $\omega = \tau^{-1}$, je imaginární složka střídavé susceptibility maximální a platí $\chi'' = (\chi_T - \chi_S)/2$.

Využití AC susceptibility

- identifikace přechodu z paramagnetického stavu do magneticky uspořádaného stavu (např. feromagnetického);
- na měření diferenciální susceptibility;
- ve feromagnetech indikuje ireverzibilní pohyb doménových stěn;
- ve spinových sklech indikuje teplotu zamrznutí magnetických momentů;
- ve výzkumu molekulových magnetů a jednomolekulových magnetů.

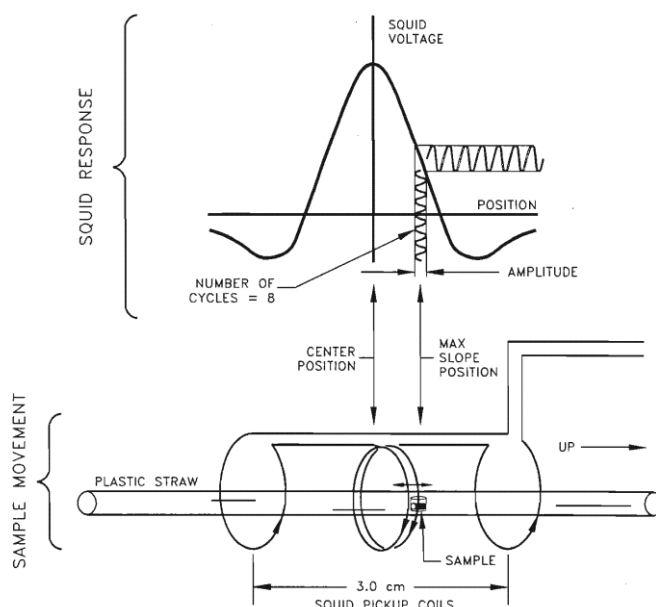
Popis MPMS XL-7 SQUID magnetometru od firmy Quantum Design

Přístroj pracuje v automatickém režimu řízeném pomocí PC a programu MultiVu v rozsahu teplot od 1,9 až 400 K (s použitím pícky pak až do 800 K). Magnetické pole je možné nastavovat v rozsahu od -7 až $+7$ T. Střídavá susceptibilita se dá měřit v rozsahu frekvencí od 0,1 Hz do 1 000 Hz. Zařízení obsahuje více supravodivých komponentů:

- *supravodivý magnet;*
- *supravodivá měřicí cívka;*
- *SQUID – supravodivé kvantově interferenční zařízení;*
- *supravodivý magnetický plášť.*

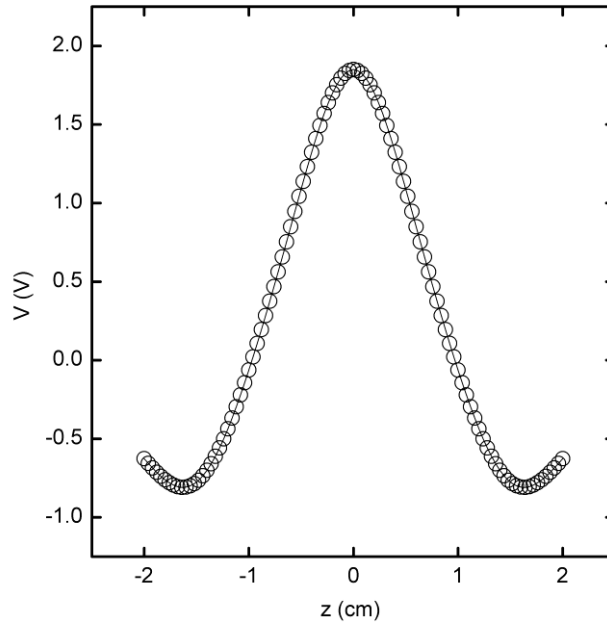


SQUID (z angl. „Superconducting Quantum Interference Device“) je supravodivé kvantově interferenční zařízení, které využívá dva kvantové jevy, tj. *Josephsonův jev* a *kvantování magnetického toku v supravodivé smyčce*. Výsledkem je, že SQUID pracuje jako velmi citlivé zařízení na měření indukovaného napětí – viz Obrázek 3.



Obrázek 3. Schéma průběhu indukovaného napětí při pohybu vzorku skrz měřicí supravodivé cívky, vinuté jako gradiometr druhého řádu.

Při pohybu vzorku skrz měřicí supravodivé cívky dochází ke vzniku indukovaného proudu, který se zaznamenává jako napětí – viz Obrázek 4.



Obrázek 4. Ideální signál magnetického dipólu při měření na SQUID magnetometru.

Pro *magnetický dipól* lze teoreticky odvodit výraz popisující závislost indukovaného napětí na poloze vzorku z vůči pozici měřicích cívek, přičemž R je poloměr cívek a Λ je vzdálenost mezi cívkami, tj.

$$V(z) = x_1 + x_2 z + x_3 \left[\frac{2}{\sqrt{(z^2 + R^2)^3}} - \frac{1}{\sqrt{((\Lambda + z)^2 + R^2)^3}} - \frac{1}{\sqrt{((- \Lambda + z)^2 + R^2)^3}} \right]. \quad (20)$$

Naměřené experimentální body se proloží funkcí v rovnici (20) a získají se tři parametry, tj. x_1 , x_2 a x_3 . Parametry x_1 a x_2 slouží k odečítání pozadí a parametr x_3 vypovídá o velikosti magnetického momentu μ a je vlastně výsledkem měření. Experimentálním výstupem z přístroje je soubor dat, obsahující teplotu, magnetické pole a magnetický moment vzorku μ v jednotkách emu. Pro vyhodnocení naměřených dat je potřebné naměřený magnetický moment μ v jednotkách emu přepočítat na molární magnetizaci M_{mol} v jednotkách SI, což lze provést podle vztahu

$$M_{\text{mol}} = \frac{\mu}{1000} \frac{M_r}{m}, \quad (21)$$

přičemž hmotnost vzorku m je v gramech a molární hmotnost je v $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

V případě měření AC susceptibility jsou výsledkem měření magnetické momenty μ' , μ'' , fázový úhel θ a celková velikost magnetického momentu μ pro danou teplotu, statické magnetické pole (H_{DC}) a frekvenci f . Jednotlivé složky střídavé susceptibility v SI jednotkách vypočítáme podle relací

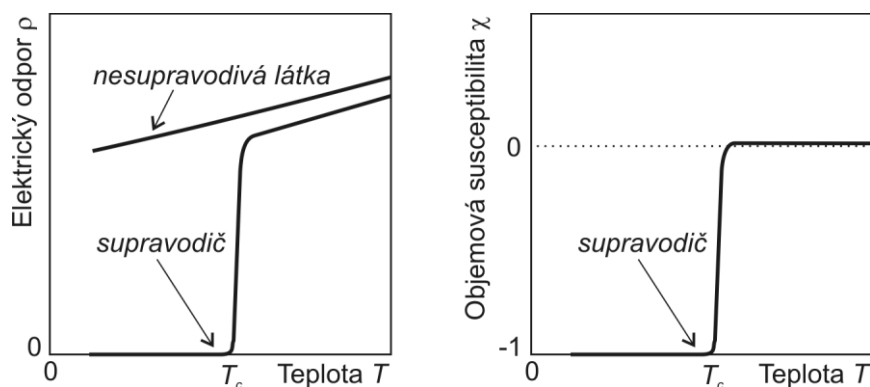
$$\chi'_{\text{mol}} = \frac{\mu'}{H_{\text{AC}}} \frac{M_r}{m} 4\pi \cdot 10^{-6}, \quad (22)$$

$$\chi''_{\text{mol}} = \frac{\mu''}{H_{\text{AC}}} \frac{M_r}{m} 4\pi \cdot 10^{-6}, \quad (23)$$

kde m je hmotnost vzorku v gramech, molární hmotnost M_r je v $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a amplituda střídavého pole H_{AC} je v Oe.

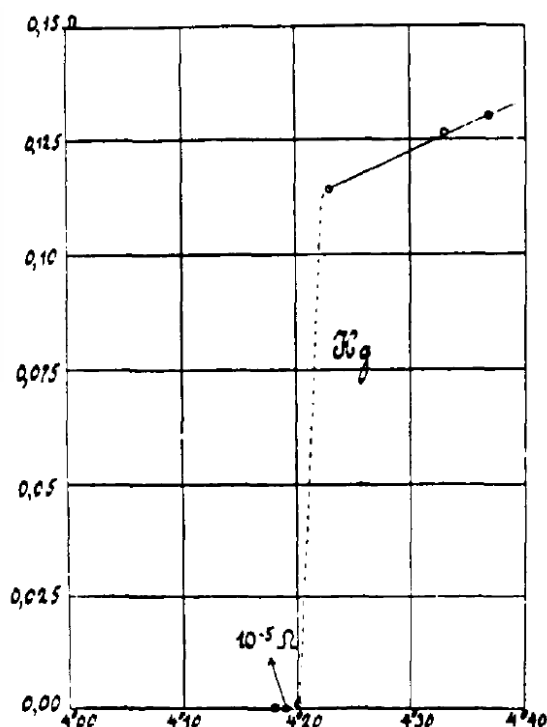
Téma 1: Využití měření střídavé susceptibility pro charakterizaci supravodivých materiálů

Supravodiče jsou látky, které vedou elektrický proud bez odporu pod určitou teplotou (viz Obrázek 5) a v supravodivém stavu vypuzují magnetické pole ze svého objemu.



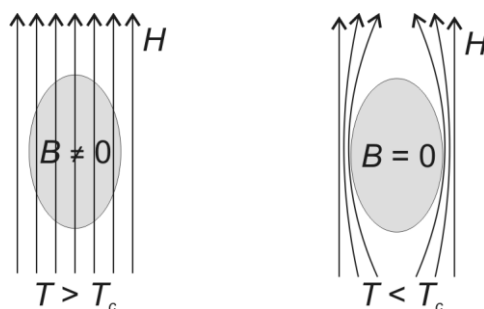
Obrázek 5. Vlevo: Obecná závislost elektrického odporu na teplotě pro nesupravodivé a supravodivé látky. Vpravo: Obecná závislost objemové susceptibility na teplotě pro přechod z nesupravodivého do supravodivého stavu při snižování teploty.

Supravodivost byla objevena roku 1911 holandským fyzikem *Heikem Kamerlinghem Onnesem* u rtuti – viz Obrázek 6, přičemž kritická teplota, pod kterou byl elektrický odpor rtuti prakticky nulový, je $T_c = 4,2$ K.



Obrázek 6. Závislost elektrického odporu na teplotě pro rtuť (podle H. Kamerlingh Onnes, Leiden Commun. 120b, 122b, 124c (1911)).

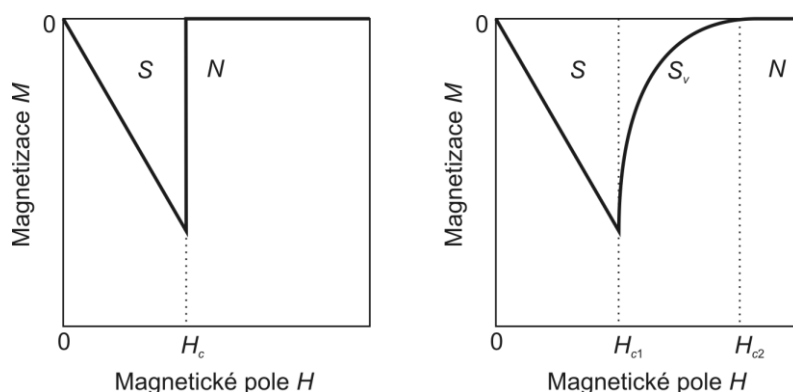
O 22 let později byl učiněn další důležitý objev vědci Meissnerem a Ochsenfeldem. Objevíli, že v supravodivém stavu je látka *dokonalým diamagnetikem* a pro objemovou susceptibilitu platí $\chi = -1$ (viz Obrázek 7).



Obrázek 7. Meissnerův jev pro supravodiče – supravodivé materiály vykazují ideální diamagnetické vlastnosti – magnetické pole neproniká do objemu vzorku, magnetická indukce je nulová, $B = 0$.

Supravodiče dělíme do dvou základních skupin, na *supravodiče I. typu* a *II. typu*. Základní rozdíl v chování těchto látek ukazuje Obrázek 8.

- *Supravodiče I. typu*: aplikováním kritického magnetického pole H_c dochází k náhle změně ze supravodivého stavu do normálního stavu, ve kterém magnetické pole plně proniká látkou. Do této skupiny patří kovy a polokovy, např. Hg, Sn, Al. Supravodiče I. typu se někdy nazývají „měkké supravodiče“.
- *Supravodiče II. typu*: aplikováním kritického magnetického pole H_{c1} dochází ke změně ze supravodivého stavu do *přechodového* (tzv. *vortexového*) stavu, ve kterém dochází k částečné penetraci vnějšího magnetického pole, a až při kritickém magnetickém poli H_{c2} dochází k přechodu do normálního stavu. V přechodovém stavu magnetický tok ve skutečnosti neprochází přímo podpovrchovou vrstvou supravodivého materiálu, ale mikroskopickými kanály, které zůstávají v nesupravodivém stavu. Tyto kanály se nazývají *supravodivé víry* neboli *vortexy*. Po jejich obvodu tečou *stínící proudy*, které supravodivý materiál stíní od magnetického toku v jádru vortexu. Do této skupiny patří některé kovy, intermetalické sloučeniny, slitiny, ale i keramika na bázi perovskitů.



Obrázek 8. Závislost magnetizace na velikosti magnetického pole pro supravodiče I. a II. typu. Vlevo: pro kritické pole H_c dochází náhle ke změně stavu supravodiče I. typu ze supravodivého (S) do normálního (N) stavu. Vpravo: pro kritické pole H_{c1} dochází k změně stavu supravodiče II. typu ze supravodivého (S) do přechodového (vortexového) (S_v) stavu a až pro kritické pole H_{c2} dochází k změně stavu supravodiče II. typu z přechodového do normálního (N) stavu.

Tabulka 3. Přehled kritických teplot pro vybrané supravodiče.

Supravodiče I. typu	T_c/K	Supravodiče II. typu	T_c/K
Olovo	7,20	Nb	9,25
Tantal	4,47	Nb ₃ Sn	18,05
Rtuť	4,15	NbN	16,1
Cín	3,72	V ₃ Ga	14,5
Hliník	1,175	Nb ₃ Ge	23,2
Zinek	0,85	Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₅	93
Platina	0,0019	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110
		Hg _{0,8} Tl _{0,2} Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8,33}	138

Stručný přehled supravodičů I. a II. typu včetně jejich charakteristických teplot přechodu do supravodivého stavu je uveden v Tabulka 3.

Průlomem v oblasti výzkumu supravodičů byl objev supravodivosti u Ba_xLa_{5-x}Cu₅O_{5(3-y)} v roce 1986, který byl supravodivý pod teplotou 30 K. Mohutný výzkum v této oblasti keramických supravodičů vedl k připravení prvního supravodiče s kritickou teplotou nad teplotou varu kapalného dusíku - Y₂Ba₄Cu₇O₁₅ s $T_c = 93$ K. V současnosti drží rekord sloučenina Tl₅Ba₄Ca₂Cu₁₀O_x s $T_c = 233$ K.

Vlastnosti supravodičů jsou charakterizovány několika veličinami: *kritickou teplotou*, *kritickým polem*, *penetrační hloubkou* a *kritickým proudem*.

Pro teplotní závislost *kritického pole* H_c na teplotě platí empirický vzorec ve tvaru

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad (24)$$

kde $H_c(0)$ je kritické pole pro $T \rightarrow 0$ a průběh ukazuje Obrázek 9.

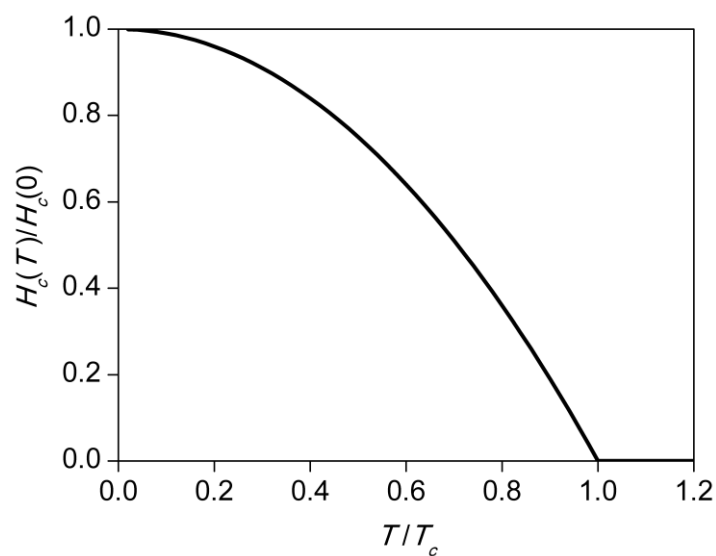
Pro teplotní závislost *penetrační hloubky* λ_L na teplotě byl zjištěn vztah tvaru

$$\lambda_L(T) = \frac{\lambda_L(0)}{\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4}}, \quad (25)$$

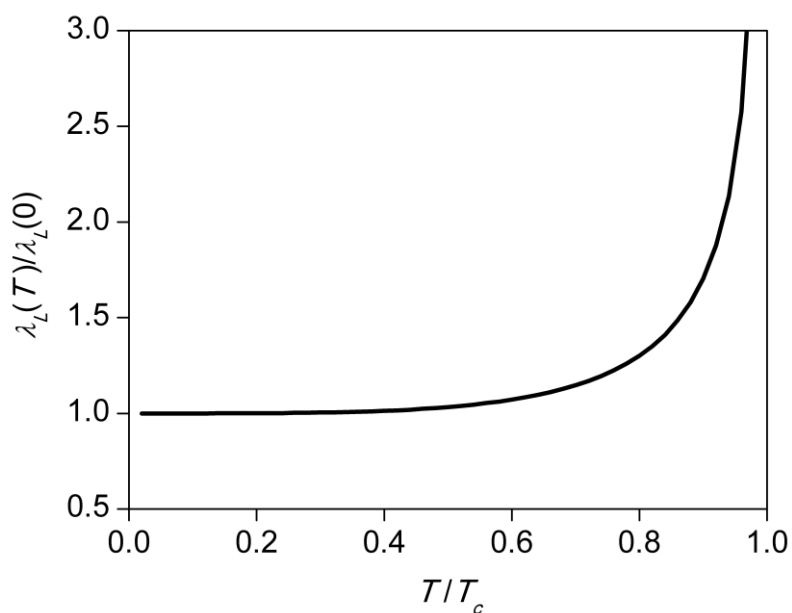
kde $\lambda_L(0)$ je penetrační hloubka pro $T \rightarrow 0$ a průběh ukazuje Obrázek 10. V Tabulka 4 je pak uveden přehled penetračních hloubek pro některé supravodiče.

Tabulka 4. Přehled penetračních hloubek pro vybrané supravodiče.

Supravodič	Al	Cd	Hg	In	Nb	Pb	Sn	YBa₂Cu₃O₇
$\lambda_L(0)/10^{-10}$ m	500	1300	380-450	640	470	390	510	1700



Obrázek 9. Závislost kritického pole na teplotě.



Obrázek 10. Závislost penetrační hloubky na teplotě.

Z existence kritického magnetického pole vyplývá existence maximálního elektrického proudu v supravodivém drátu o poloměru r . Pro *kritický proud* I_c pak vyplývá z Ampérova zákona vztah ve tvaru

$$I_c = \frac{2\pi r B_c}{\mu_0}. \quad (26)$$

kde B_c je kritická hodnota indukce magnetického pole a μ_0 je permeabilita vakua.

Úloha 1.1. Stanovení kritické teploty a kritického pole pro supravodiče I. typu

Úloha je zaměřena na měření střídavé susceptibility pro olovo a cín v teplotní oblasti od 1,9 K do 15 K a stanovení kritických parametrů.

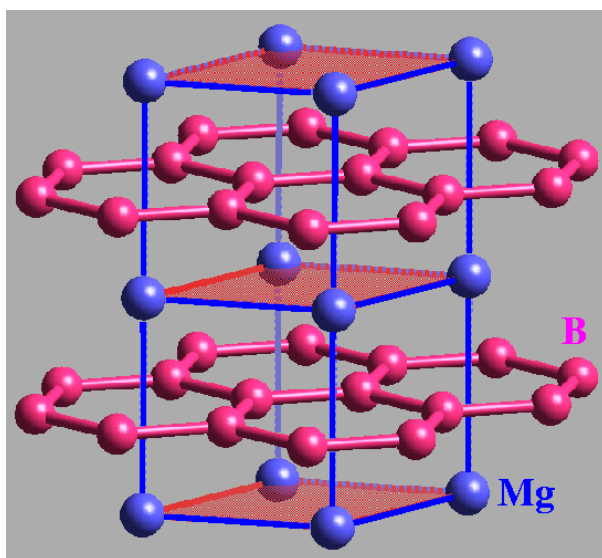
Měření a vyhodnocení:

- Připravte vzorek *olova* s hmotností 100 až 300 mg.
- Vzorek nacentrujte v MPMS magnetometru při teplotě 110 K a magnetickém poli 100 Oe (0,01 T).
- Naprogramujte sekvenci pro měření teplotní závislosti AC susceptibility s těmito parametry: rozsah teplot $T = 1,9$ až 15 K s krokem 0,3 K v režimu „settle“, frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{AC} = 3$ Oe, statické pole $H_{DC} = 0$ Oe. Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. teplota a určete kritickou teplotu přechodu T_c z maxima závislosti χ'' vs. teplota.
- Měření zopakujte pro nenulová statická pole, a to pro $H_{DC} = 100, 300, 500$ a 700 Oe. Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. teplota pro každé statické pole a určete kritické teploty přechodu z maxima závislosti χ'' vs. teplota pro každé statické pole H_{DC} . Dále vyneste do grafu závislost kritického pole B_c na teplotě a extrapolací pomocí rovnice (24) odhadněte hodnotu kritického pole pro $T \rightarrow 0$ (tj. $B_c(0)$).
- Pomocí rovnic (24) a (26) vypočítejte kritický proud pro supravodivý olověný drát s poloměrem 1 mm při teplotě 2 K.
- Pro teplotu $T = 2$ K ($T < T_c$) naprogramujte sekvenci pro měření závislosti AC susceptibility a magnetizace na intenzitě magnetického pole s těmito parametry: rozsah magnetického pole od 0 do 1 200 Oe s krokem 50 Oe, od 1 200 do – 1 200 Oe s krokem 50 Oe a od – 1 200 do 1 200 Oe s krokem 50 Oe. Pro každou hodnotu magnetického pole změřte AC susceptibilitu (s parametry: frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{AC} = 3$ Oe) a magnetizaci v RSO režimu (s parametry měření: délka skenu 4 cm, počet cyklů 8). Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. magnetické pole a $M_{mol}/N_A\mu_B$ vs. magnetické pole a určete kritické pole B_c přechodu ze supravodivého stavu do normálního stavu z maxima závislosti χ'' na magnetickém poli i z maxima/minima závislosti magnetizace na magnetickém poli.
- Připravte vzorek *cínu* s hmotností 100 až 300 mg.
- Vzorek nacentrujte v MPMS magnetometru při teplotě 110 K a magnetickém poli 100 Oe (0,01 T).
- Naprogramujte sekvenci pro měření teplotní závislosti AC susceptibility s těmito parametry: rozsah teplot $T = 1,9$ až 15 K s krokem 0,3 K v režimu „settle“, frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{AC} = 3$ Oe, statické pole $H_{DC} = 0$ Oe. Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. teplota a určete kritickou teplotu přechodu T_c z maxima závislosti χ'' vs. teplota.

- Měření zopakujte pro nenulová statická pole, a to pro $H_{DC} = 50, 100, 150$ a 200 Oe. Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. teplota pro každé statické pole a určete kritické teploty přechodu z maxima závislosti χ'' vs. teplota pro každé statické pole H_{DC} . Dále vyneste do grafu závislost kritického pole B_c na teplotě a extrapolací pomocí rovnice (24) odhadněte hodnotu kritického pole pro $T \rightarrow 0$, (tj. $B_c(0)$).
- Pomocí rovnic (24) a (26) vypočítejte kritický proud pro supravodivý cínový drát s poloměrem 2 mm při teplotě 2 K.
- Pro teplotu $T = 2$ K ($T < T_c$) naprogramujte sekvenci pro měření závislosti AC susceptibility a magnetizace na intenzitě magnetického pole s těmito parametry: rozsah magnetického pole od 0 do 600 Oe s krokem 25 Oe, od 600 do -600 Oe s krokem 25 Oe a od -600 do 600 Oe s krokem 25 Oe. Pro každou hodnotu magnetického pole změřte AC susceptibilitu (s parametry: frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{AC} = 3$ Oe) a magnetizaci v RSO režimu (s parametry měření: délka skenu 4 cm, počet cyklů 8). Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. magnetické pole a $M_{mol}/N_A\mu_B$ vs. magnetické pole a určete kritické pole B_c přechodu ze supravodivého stavu do normálního stavu z maxima závislosti χ'' na magnetickém poli i z maxima/minima závislosti magnetizace na magnetickém poli.

Úloha 1.2. Stanovení kritické teploty, kritického proudu a horního kritického pole pro supravodiče II. typu

Úloha je zaměřena na měření střídavé susceptibility pro borid hořečnatý (struktura viz Obrázek 11) v oblasti teplot od 20 K do 60 K a stanovení jeho kritických parametrů.



Obrázek 11. Část krystalové struktury MgB_2 .

Měření a vyhodnocení:

- Připravte vzorek boridu hořečnatého s hmotností 10 až 50 mg.
- Vzorek nacentrujte v MPMS magnetometru při teplotě 110 K a magnetickém poli 100 Oe (0,01 T).
- Naprogramujte sekvenci pro měření teplotní závislosti AC susceptibility s těmito parametry: rozsah teplot $T = 10$ až 60 K s krokem 0,6 K v režimu „settle“, frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{AC} = 3$ Oe, statické pole $H_{DC} = 0$ Oe. Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. teplota a určete kritickou teplotu přechodu T_c z maxima závislosti χ'' vs. teplota.
- Měření zopakujte pro nenulová statická pole, a to pro $H_{DC} = 35\,000$ a $70\,000$ Oe. Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. teplota pro každé statické pole a určete kritické teploty přechodu z maxima závislosti χ'' vs. teplota pro každé statické pole H_{DC} .
- pro teplotu $T = 25$ K ($T < T_c$) naprogramujte sekvenci pro měření závislosti AC susceptibility a magnetizace na magnetickém poli s těmito parametry: rozsah magnetické pole od 0 do 3 000 Oe s krokem 125 Oe, od 70 000 do $-70\,000$ Oe s krokem 2 000 Oe a od $-70\,000$ do 70 000 Oe s krokem 2 000 Oe. Pro každou hodnotu magnetického pole změřte AC susceptibilitu (s parametry: frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{AC} = 3$ Oe) a magnetizaci v RSO režimu (s parametry měření: délka skenu 4 cm, počet cyklů 8). Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. magnetické pole a $M_{mol}/N_A\mu_B$ vs. magnetické pole. Určete hodnotu kritického pole B_{c1} (přechodu ze supravodivého stavu do přechodového stavu) z minima náběhové křivky $M_{mol}/N_A\mu_B$ vs. B a hodnotu kritického pole B_{c2} (přechodu z přechodového stavu do normálního stavu) z maxima závislosti χ'' vs. magnetické pole.

Úloha 1.3. Stanovení kritické teploty pro keramické supravodiče

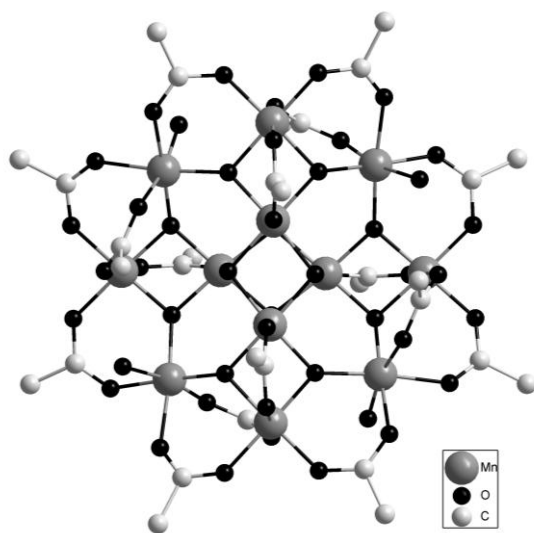
Úloha je zaměřena na měření střídavé susceptibility látek typu YBaCuO v teplotní oblasti od 1,9 K do 200 K, z jejího průběhu se stanoví kritická teplota přechodu do supravodivého stavu.

Měření a vyhodnocení:

- Připravte vzorek YBaCuO s hmotností 10 až 50 mg.
- Vzorek nacentrujte v MPMS magnetometru při teplotě 110 K a magnetickém poli 100 Oe (0,01 T).
- Naprogramujte sekvenci pro měření teplotní závislosti magnetizace a AC susceptibility s těmito parametry: rozsah teplot od $T = 1,9$ až 10 K s krokem 0,7 K v režimu „settle“ a od 10 do 200 K s krokem 1 K v režimu „settle“. Měření AC susceptibility: frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{AC} = 3$ Oe, statické pole $H_{DC} = 0$ Oe. Měření magnetizace v RSO režimu s parametry: délka skenu 4 cm, počet cyklů 8.
- Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. teplota a určete kritickou teplotu přechodu T_c z maxima závislosti χ'' vs. teplota.

Téma 2: Molekulové magnety

Molekulové magnety jsou magnetické materiály mající vlastnosti podobné klasickým magnetům, ale jejich stavebními prvky jsou molekuly/molekulové ionty. Zdrojem magnetických dipólů (momentů) jsou nepárové elektrony v p , d nebo f orbitalech. Speciální třídu molekulových magnetů tvoří tzv. *jednomolekulové magnety* (z angl. „single-molecule magnets“, SMM), které mají velmi specifické vlastnosti: SMM jsou většinou vícejaderné komplexní sloučeniny zejména d a f prvků, ve kterých dochází k magnetické výměně mezi paramagnetickými centry spojenými většinou jednoduchými můstkovými ligandy. Tyto látky vykazují *po-malou relaxaci magnetizace* čistě jenom molekulového původu, tzn., že samotná molekula se chová jako magnet a tudíž není potřeba žádných interakcí mezi molekulami. To činí SMM zásadně jinými v porovnání s klasickými objemovými magnety („bulk magnets“). Prvním SMM byl komplex manganu $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Mn12ac (viz Obrázek 12), který byl sice připraven v roce 1980, ale jeho jedinečné magnetické vlastnosti při velmi nízké teplotě byly objeveny až v roce 1993, čímž se otevřela nová kapitola vědy.



Obrázek 12. Struktura Mn12ac komplexu. Vodíkové atomy nejsou zobrazeny.

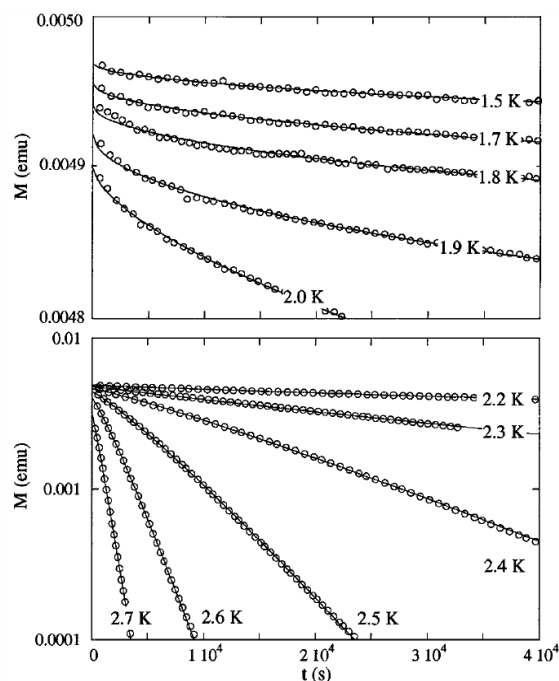
Vysvětlení fungování SMM jako magnetu spočívá v existenci energetické bariéry U , jejíž velikost se dá odhadnout jako $U = |D|S_z^2$, kde D je parametr magnetické anizotropie základního spinového stavu molekuly S a S_z je jeho projekce. Potom pro relaxační čas platí Arrheniův vztah

$$\tau = \tau_0 \exp(-U / kT), \quad (27)$$

kde τ je relaxační čas pro danou teplotu T . Pro remanentní magnetizaci v čase pak platí

$$M(t) = M(0) \exp(-t / \tau) \quad (28)$$

a příklad experimentálních dat je ukázán na Obrázek 13. Jejich vyhodnocením potom získáme pro každou teplotu relaxační čas τ a následně z Arrheniova vztahu obdržíme informace o faktoru τ_0 a energetické bariéře U .



Obrázek 13. Pomalá relaxace magnetizace pro Mn12ac při různých teplotách.

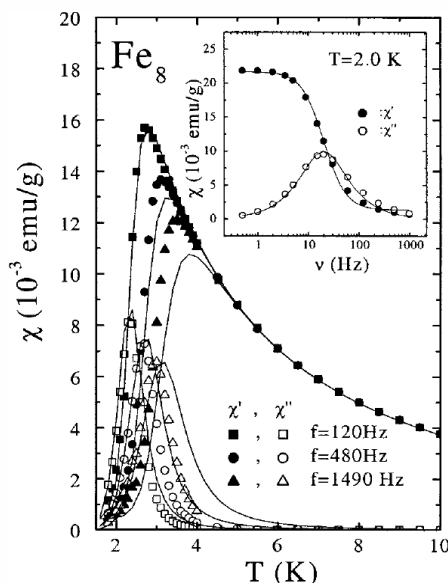
Měření AC susceptibility umožňuje také stanovit informace o energetické bariéře, a kromě zvýšené citlivosti tohoto měření je také výhodné, že samotné měření nezávisí na historii vzorku. Dále se využívá skutečnosti, že pozorujeme posun maxima na křivce χ'' vs. T a že pro toto maximum platí

$$\omega\tau = 2\pi f\tau = 1. \quad (29)$$

Potom je možné pro každou frekvenci f a teplotu maxima $T(\chi''_{\max})$ získat údaj o relaxačním čase τ , což je znázorněno na příkladu osmjaderného komplexu Fe(III) – viz Obrázek 14. Následně se využije upraveného Arrheniova vztahu ve tvaru

$$\ln \tau = \ln \tau_0 - \frac{U}{kT} \quad (30)$$

a lineární interpolací se zjistí relaxační konstanty daného SMM, tj. faktor τ_0 a velikost energetické bariéry U .



Obrázek 14. Příklad teplotní závislosti AC susceptibility pro různé frekvence oscilujícího magnetického pole osmjaderného Fe(III) SMM, $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$, kde tacn = 1,4,7-triacacynonan.

Úloha 2.1. Stanovení kritické teploty, charakteristiky fázového přechodu a jeho dynamiky pro molekulové magnety

Úloha je zaměřena na měření střídavé susceptibility pro jednomolekulový magnet (dvanáctijaderný komplex manganu) $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ v teplotní oblasti od 1,9 K do 25 K při různých frekvencích hnacího pole. Ze závislosti se určí kritická teplota přechodu a parametry relaxace magnetizace pod kritickou teplotou (faktor τ_0 a velikost energetické bariéry U).

Měření a vyhodnocení:

- Připravte vzorek Mn12ac s hmotností 10 až 50 mg.
- Vzorek nacentrujte v MPMS magnetometru při teplotě 110 K a magnetickém poli 100 Oe (0,01 T).
- Naprogramujte sekvenci pro měření teplotní závislosti AC susceptibility s těmito parametry: v rozsahu teplot od 1,9 do 10 K s krokem 0,4 K a od 11 do 25 K s krokem 1 K v režimu „settle“. Parametry AC měření: hnací pole 3 Oe, statické pole 0 Oe a různé hodnoty frekvence $f = 10, 60, 120, 240, 480, 720$ a 960 Hz.
- Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. teplota, pro každou frekvenci f odečtěte teplotu maxima χ'' a vypočtěte relaxační čas τ . Údaje zapište do přehledné tabulky.
- V programu Origin (nebo podobném) vyneste do grafu závislost $\ln \tau$ na $1/T$ a skrz experimentální body proložte přímkou $y = a + bx$. Ze získaných parametrů vypočítejte hodnotu faktoru τ_0 a velikost energetické bariéry U . Údaje porovnejte s literárními zdroji.

Téma 3: Paramagnetika, feromagnetika, antiferomagnetika

Úloha 3.1. Stanovení experimentálních podmínek zabezpečujících chování pro lineární magnetikum pro jednoduché sloučeniny s nízkou a vysokou magnetickou anizotropií – porovnání střídavé (diferenciální) a statické susceptibility

Úloha je zaměřena na pochopení rozdílu mezi statickou a střídavou susceptibilitou paramagnetických látek pomocí měření jejich teplotních závislostí v rozsahu teplot od 1,9 do 300 K při různých hodnotách vnějšího magnetického pole.

Úvod:

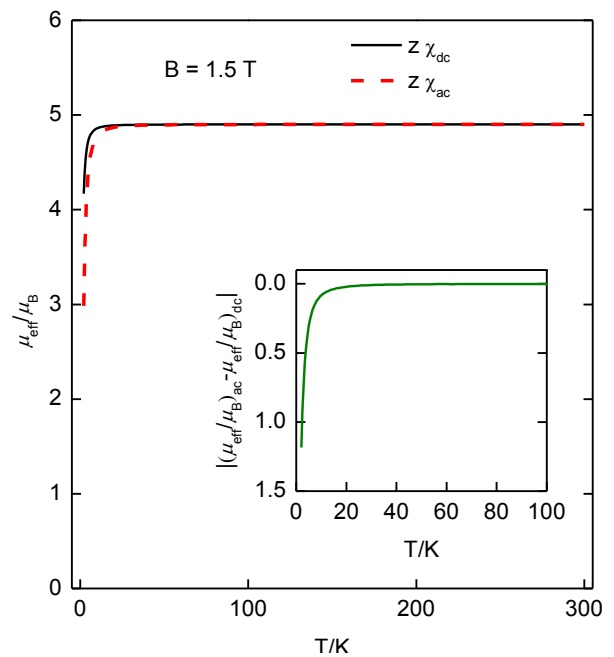
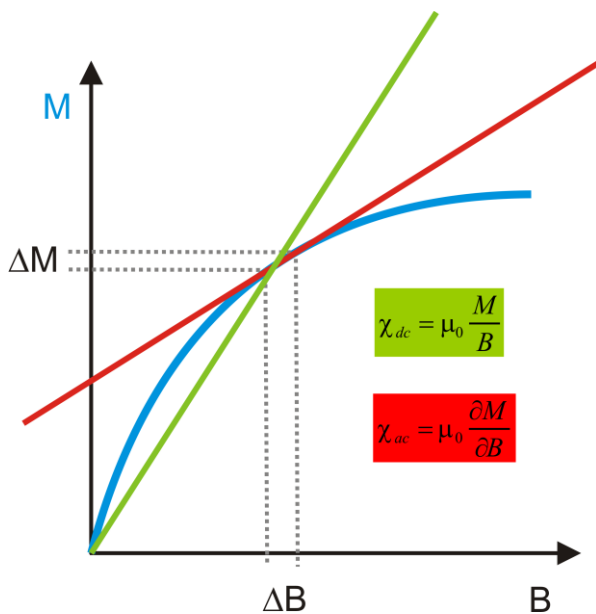
V praxi se často používá *statická (střední) magnetická susceptibilita*

$$\bar{\chi}_{\text{mol}} = \chi_{\text{DC}} = \mu_0 \frac{M_{\text{mol}}}{B}, \quad (31)$$

což však není korektně zavedená termodynamická veličina. Její ztotožnění s *diferenciální susceptibilitou*, tj.

$$\chi_{\text{mol}} = \chi_{\text{AC}} = \mu_0 \frac{\partial M_{\text{mol}}}{\partial B}, \quad (32)$$

je přípustné jenom pro *lineární magnetika*, když platí nerovnost $|\mu_B B / kT| \ll 1$. Rozdíl mezi střídavou a statickou susceptibilitou je patrný z Obrázek 15.



Obrázek 15. Vlevo: znázornění rozdílu mezi statickou a střídavou susceptibilitou. Vpravo: modelování diferenciální a statické susceptibility pro monomer s $S = 2$ a $g = 2,0$ (zobrazeno jako závislost efektivního magnetického momentu na teplotě).

Měření a vyhodnocení:

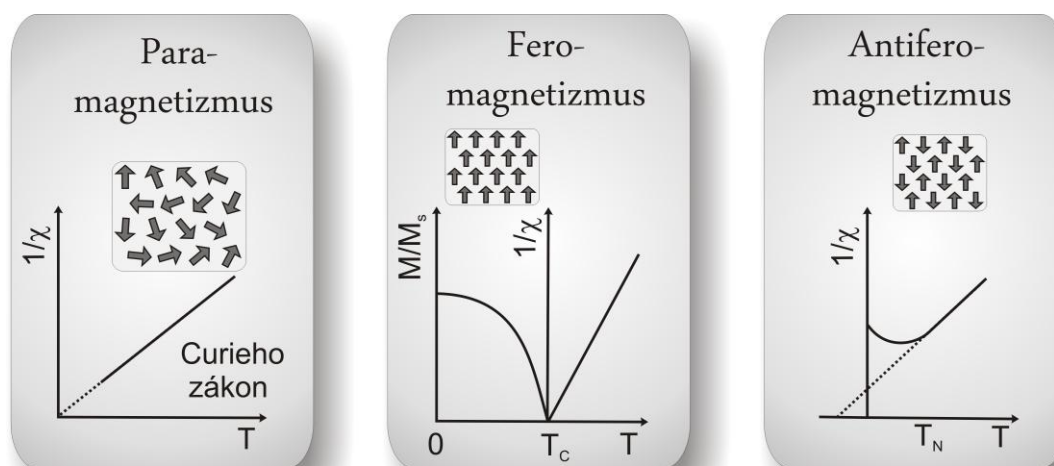
- Připravte vzorek $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s hmotností 10 až 30 mg.
 - Vzorek nacentrujte v MPMS magnetometru při teplotě 110 K a magnetickém poli 100 Oe (0,01 T).
 - Naprogramujte sekvenci pro měření teplotní závislosti AC susceptibility a magnetizace v RSO režimu s těmito parametry: rozsah teplot od 1,9 do 10 K s krokem 0,4 K, od 11 do 50 K s krokem 2 K, od 11 do 50 K s krokem 2 K a od 55 do 300 K s krokem 15 K; statické pole $H_{\text{DC}} = 1\,000$ Oe. Měření AC susceptibility: frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{\text{AC}} = 3$ Oe. Měření magnetizace v RSO režimu s parametry: délka skenu: 4 cm, počet cyklů: 8.
 - Měření zopakujte pro jiná nenulová statická pole, a to pro $H_{\text{DC}} = 10\,000$ a $70\,000$ Oe. Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti střídavé a statické susceptibility na teplotě a také ve formě závislosti efektivního magnetického momentu, odvozeného z obou typů susceptibilit, na teplotě.
 - Určete teplotu, při které se efektivní magnetické momenty liší o víc než $0,1 \mu_B$.
 - Z grafů převrácené hodnoty susceptibility určete parametry Curieho zákona, konstantu C , ale i hodnotu g -faktoru.
-
- Připravte vzorek $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ s hmotností 10 až 30 mg.
 - Vzorek nacentrujte v MPMS magnetometru při teplotě 110 K a magnetickém poli 100 Oe (0,01 T).
 - Naprogramujte sekvenci pro měření teplotní závislosti AC susceptibility a magnetizace v RSO režimu s těmito parametry: rozsah teplot od 1,9 do 10 K s krokem 0,4 K, od 11 do 50 K s krokem 2 K, od 11 do 50 K s krokem 2 K a od 55 do 300 K s krokem 15 K; statické pole $H_{\text{DC}} = 1\,000$ Oe. Měření AC susceptibility: frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{\text{AC}} = 3$ Oe. Měření magnetizace v RSO režimu s parametry: délka skenu 4 cm, počet cyklů 8.
 - Měření zopakujte pro jiná nenulová statická pole, a to pro $H_{\text{DC}} = 10\,000$ a $70\,000$ Oe. Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů závislosti střídavé a statické susceptibility na teplotě a také ve formě závislosti efektivního magnetického momentu, odvozeného z obou typů susceptibilit, na teplotě.
 - Určete teplotu, při které se efektivní magnetické momenty liší o víc než $0,1 \mu_B$.
 - Z grafů převrácené hodnoty susceptibility určete parametry Curieho zákona, konstantu C , ale i hodnotu g -faktoru.

Úloha 3.2. Stanovení kritické teploty přechodu typu paramagnet-antiferomagnet

Úloha je zaměřena na stanovení kritické teploty změny magnetické fáze z paramagnetické do antiferomagnetické oblasti pomocí měření AC susceptibility a porovnání s měřením magnetizace v režimu ZFC (z angl. „zero-field cooling“) a FC (z angl. „field cooling“) v rozsahu teplot od 1,9 do 15 K.

Úvod:

Kromě paramagnetických látek existují i látky, ve kterých dochází k uspořádání magnetických momentů.



Obrázek 16. Schéma základního magnetického chování para/fero/antiferomagnetických látek.

Rozeznáváme následující základní typy látek:

Feromagnetika

K feromagnetismu dochází tehdy, když jsou spiny v tuhé fázi spontánně uspořádané kolineárně v jednom směru na dlouhé vzdálenosti. Nad teplotou přechodu T_C (tzv. *Curieova teplota*), která je charakteristická pro každý materiál, odpovídá magnetická susceptibilita paramagnetickému chování. Pro feromagnetické látky je charakteristická hystereze vysvětlována existencí magnetických domén, ve kterých jsou spiny orientovány spontánně. V nemagnetickém stavu jsou domény navzájem orientované náhodně.

Antiferomagnetika

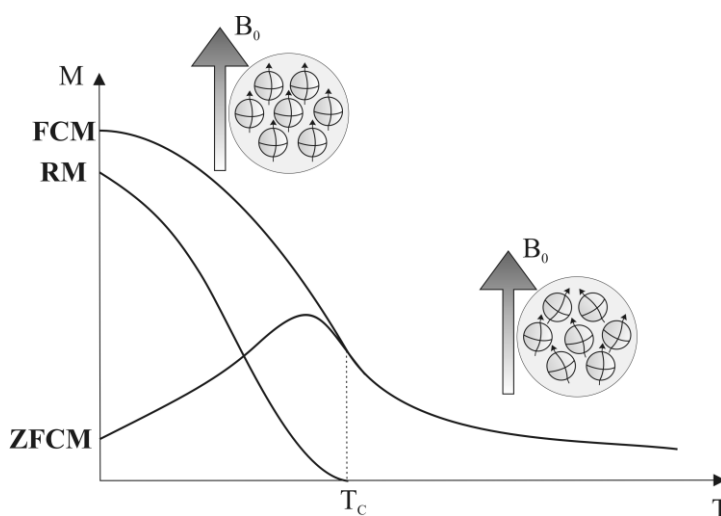
Antiferomagnetické látky mají susceptibilitu znaménkem a velikostí shodnou s paramagnetickými látkami, jeví však často závislost na síle použitého magnetického pole. Většina magnetických materiálů upřednostňuje antiparalelní uspořádání spinů. V případě, když jsou spiny navzájem úplně vykompenzované, hovoříme o antiferomagnetické fázi. Toto uspořádání se zachovává pod teplotou přechodu T_N (tzv. *Neélova teplota*). Nad touto teplotou se látka chová jako paramagnetická. Funkce $1/\chi = f(T)$ protíná teplotní osu (po extrapolaci) při teplotě $T < 0$.

Pro identifikaci teploty přechodu z paramagnetické do magneticky uspořádané fáze se používají dva typy měření, a to teplotní závislost AC susceptibility anebo měření statické magnetizace v malém poli s různou teplotní historií a historií v důsledku aplikovaného magnetického pole, což je vysvětleno na Obrázek 17.

ZFCM (*magnetizace měřena po vychlazení látky v nulovém magnetickém poli*) – Při nulovém magnetickém poli se vzorek ochladí pod kritickou teplotu – tím se zabrání uspořádání magnetických momentů ve vzorku. Potom se měří magnetizace v režimu ohřevu při malém magnetickém poli.

FCM (*magnetizace měřena při chlazení látky v nenulovém magnetickém poli*) – Následně se vzorek v tomto stejném magnetickém poli začne ochlazovat a měří se přitom jeho magnetizace, přičemž dochází k uspořádání magnetických momentů ve vzorku.

RM (*zbytková magnetizace*) – Nakonec se při nejnižší teplotě nastaví nulové magnetické pole a potom se za ohřevu měří magnetizace.



Obrázek 17. Náčrt průběhu magnetizačních křivek, ZFCM = „zero-field cooled magnetization“, FCM = „field cooled magnetization“ a RM = „remanent magnetization“.

Měření a vyhodnocení:

- Připravte vzorek $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s hmotností 10 až 30 mg.
- Vzorek nacentrujte v MPMS magnetometru při teplotě 110 K a magnetickém poli 100 Oe (0,01 T).
- Naprogramujte sekvenci pro měření teplotní závislosti AC susceptibility: rozsah teplot od 1,9 do 15 K s krokem 0,2 K v režimu „settle“; statické pole $H_{\text{DC}} = 0$ Oe. Měření AC susceptibility: frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{\text{AC}} = 3$ Oe.
- Po skončení měření AC susceptibility nastavte ochlazení vzorku na teplotu 1,9 K v nulovém statickém poli. Po stabilizaci teploty naprogramujte sekvenci pro měření magnetizace v RSO režimu s těmito parametry: rozsah teplot od 1,9 do 15 K s krokem 0,2 K; statické pole $H_{\text{DC}} = 10$ Oe. Měření magnetizace v RSO režimu s parametry: délka skenu 4 cm, počet cyklů 8. Toto měření odpovídá tzv. *ZFC magnetizaci*.

- Následně naprogramujte sekvenci pro měření magnetizace v RSO režimu s těmito parametry: rozsah teplot od 15 do 1,9 K s krokem 0,2 K; statické pole $H_{DC} = 10$ Oe. Měření magnetizace v RSO režimu s parametry: délka skenu 4 cm, počet cyklů 8. Toto měření odpovídá tzv. *FC magnetizaci*.
- Vyhodnoťte experimentální data AC susceptibility ve formě grafů závislosti χ' a χ'' vs. teplota a určete kritickou teplotu přechodu T_C z maxima závislosti χ'' vs. teplota.
- Vyhodnoťte experimentální data magnetizace ve formě grafů závislosti $M_{mol}/N_A\mu_B$ vs. teplota a určete kritickou teplotu přechodu T_C z průsečíku ZFC a FC magnetizační křivky.
- Porovnejte výsledky obou metod.

Úloha 3.3. Stanovení výměnné interakce ve dvoujaderných systémech pomocí měření teplotní závislosti magnetické susceptibility

Ve vícejaderných komplexních sloučeninách s paramagnetickými ionty dochází k vzájemné interakci mezi magnetickými momenty a tato interakce je zprostředkována buď chemickými vazbami, nebo dipól-dipólovou interakcí přes prostor. Výsledkem jsou nové spinové stavy molekuly a na analýzu magnetických dat se může použít model *Heisenbergova spinového hamiltoniánu* ve tvaru

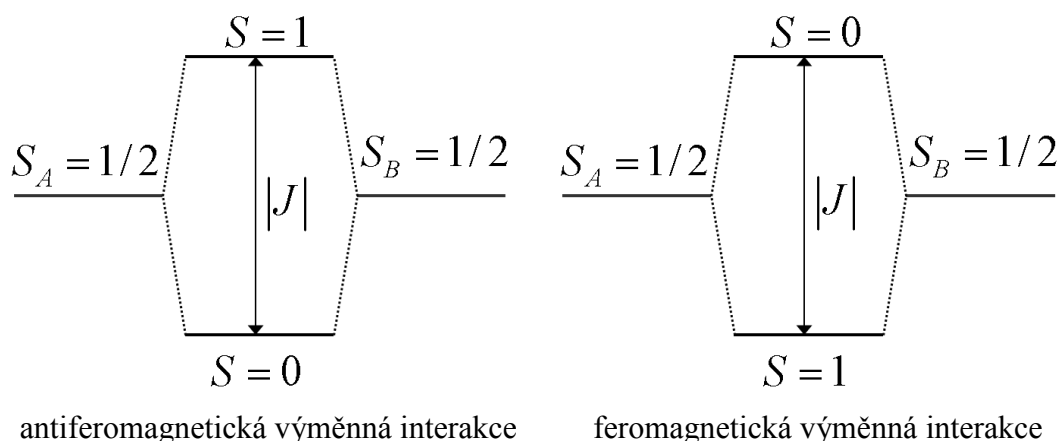
$$\hat{H} = -J(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B). \quad (33)$$

Hodnota konstanty J kvantifikuje intenzitu (silu) izotropní interakce mezi dvěma magnetickými centry, a znaménko konstanty J rozlišuje dva typy interakce:

$J < 0$ – *antiferomagnetická*,

$J > 0$ – *feromagnetická*.

Pro případ dvoujaderného Cu(II) komplexu jsou v interakci dva spiny $S_A = S_B = 1/2$, což je znázorněno na tomto schématu



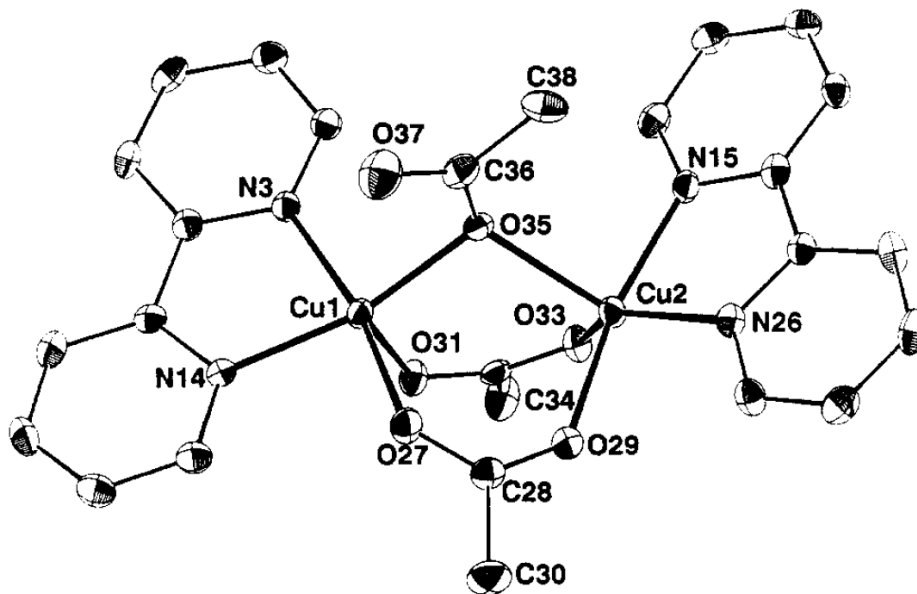
a také je znám vztah pro výpočet magnetické susceptibility pro tento typ dimeru, tzv. Bleanyho-Bowersova rovnice

$$\chi_{mol} = \frac{N_A \mu_0 \mu_B^2}{k} \frac{g^2}{T} \frac{2}{3 + \exp(-J/kT)}, \quad (34)$$

kde neznámé parametry jsou g -faktor a hodnota výměnného integrálu J . Hodnota g -faktoru v Zeemanově členu, tj.

$$\hat{H}^{\text{Zeeman}} = \mu_B g \vec{B} \cdot \vec{S}, \quad (35)$$

charakterizuje interakci spinového momentu hybnosti s magnetickým polem.



Obrázek 18. Molekulová struktura $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)$, kde bpy je 2,2'-bipyridin.

Měření a vyhodnocení:

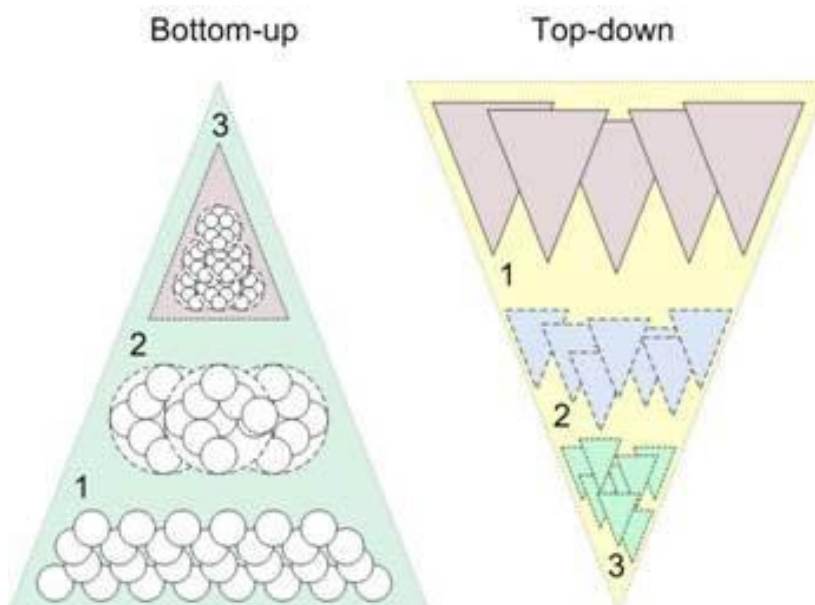
- Připravte vzorek $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(2,2'\text{-bpy})_2](\text{ClO}_4)$ s hmotností 20 až 50 mg.
- Vzorek nacentrujte v MPMS magnetometru při teplotě 110 K a magnetickém poli 1000 Oe (0,1 T).
- Naprogramujte sekvenci pro měření teplotní závislosti AC susceptibility a magnetizace v RSO režimu s těmito parametry: rozsah teplot od 1,9 do 10 K s krokem 0,4 K, od 11 do 50 K s krokem 2 K, od 11 do 50 K s krokem 2 K a od 55 do 300 K s krokem 15 K; statické pole $H_{\text{DC}} = 10\,000$ Oe. Měření AC susceptibility: frekvence $f = 10$ Hz, hnací pole $H_{\text{AC}} = 3$ Oe. Měření magnetizace v RSO režimu s parametry: délka skenu 4 cm, počet cyklů 8.
- Vyhodnoťte experimentální data ve formě grafů susceptibility vs. teplota a také ve formě závislosti efektivního magnetického momentu na teplotě.
- Pomocí softwaru (např. Origin) proložte experimentálními daty obou měření Bleanyho-Bowersovu rovnici (34) a porovnejte výsledné parametry.

Téma 4: Magnetické nanočásticové systémy

Nanotechnologie, magnetické nanosystémy a jejich základní magnetické projevy

Nanotechnologie je vědní obor představující soubor postupů vedoucích k vytvoření užitečných funkčních materiálů, zařízení a systémů nanometrových rozměrů, respektive materiálů, zařízení a systémů, které mají nové fyzikální, chemické a biologické vlastnosti. Podnět k rozvoji nanotechnologických úvah a jejich následných realizací bývá často spojován s revoluční myšlenkovou přednáškou Richarda Feynmana s názvem „*There Is A Plenty Room at the Bottom*“, která byla přednesena 29.12.1959 v rámci každoročního setkání organizovaného Americkou fyzikální společností (American Institute of Physics) a Kalifornského technologického institutu (CalTech). Od té doby se nanotechnologie rozvinula v plnohodnotný vědní obor, který je vysoce interdisciplinární, neboť kombinuje znalosti a poznatky z různých odvětví fyziky, chemie, matematiky a počítačových věd (aplikovaná fyzika, přístrojová fyzika, kvantová mechanika, materiálová věda, supramolekulární chemie, mechanické a inženýrské strojírenství apod.).

Často tedy bývá obor nanotechnologie vnímán jako rozšíření současných věd do nanometrových rozměrů nebo jako přeformulování již existujících věd pomocí novějších a modernějších termínů s ohledem na nanometrovou podstatu funkčních předmětů a zařízení. Nanotechnologie se tudíž zabývá nejmenšími možnými zařízeními, která se z hlediska fyziky řídí zákony nanometrové fyziky (tzv. „*nanofyziky*“), které jsou platné pro přesný popis chování látky na atomární úrovni. Fyzikální chování v nanometrovém měřítku je přesně předpovězeno kvantovou mechanikou, reprezentovanou Schrödingerovou rovnicí¹.



Obrázek 19. Schematické znázornění „bottom-up“ a „top-down“ přístupu pro tvorbu nanomateriálů.

¹ Časově závislá Schrödingerova rovnice je tvaru

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t},$$

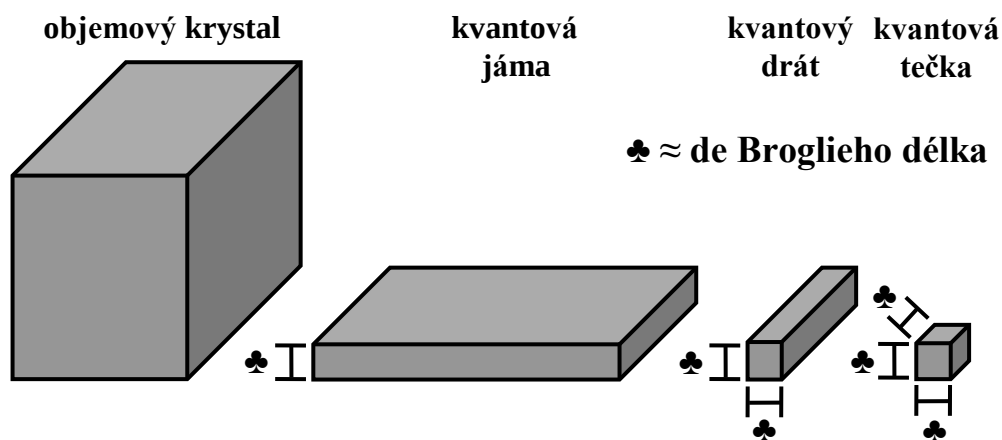
kde $\hbar$ je Diracova konstanta ($\hbar = h/(2\pi)$, kde h je Planckova konstanta), m je hmotnost částice, ∇^2 je Laplaceův operátor, $U(\vec{r}, t)$ je potenciál a $\psi(\vec{r}, t)$ je vlnová funkce.

Co se týče přípravy nanomateriálů a nanometrových zařízení, obecně rozlišujeme dva přístupy: „*top-down*“ a „*bottom-up*“, které představují soubor příhodných chemických a fyzikálních procedur vedoucích k tvorbě nanometrových systémů (viz Obrázek 19). Přístup „*top-down*“ se používá pro výrobu mikrometrových a nanometrových částí integrovaných elektronických obvodů. Tvorba nanometrových struktur začíná na úrovni milimetrových předmětů, kdy se používá soubor sofistikovaných litografických a leptacích technik za účelem rozdělení předmětu na menší a menší části. Na druhou stranu přístup „*bottom-up*“ je tzv. výstavbový přístup, kdy „*skládáme*“ jednotlivé atomy a molekuly do požadovaných struktur. Většinou se provádí chemickými reakcemi, které jsou kontrolovány různými katalyzátory. Například v biologii enzymy katalyzují proces „*skládání*“ aminokyselin a je vytvářena živá tkáň (tzv. „*self-assembly*“ proces). Při tvorbě nanomateriálů pomocí „*bottom-up*“ procedury se tudíž využívají samoregulující procesy, jako například samoshromažďování a samoorganizace atomů a molekul spolu s atomovým inženýrstvím.

Nanometrové materiály, připravené souborem chemických a fyzikálních procedur, vykazují zcela odlišné fyzikálně-chemické vlastnosti než jejich objemoví (makroskopičtí) protějškové. Důvodem je *zvýšená relativní plocha povrchu* a *kvantové jevy*, které pod určitým rozměrem nanoobjektu začnou řídit jeho fyzikálně-chemické chování. Z fyzikálního hlediska tudíž dostáváme nanomateriály, tj. nanostrukturní materiály, které mají unikátní mechanické, optické, elektrické, transportní a magnetické vlastnosti. Přívlastkem „nanostrukturní“ obvykle označujeme materiál, jehož některý z rozměrů se nachází v intervalu 1 až 100 nm. Na základě počtu omezených rozměrů (tj. dimenzionalitě objektu) pak dělíme nanostrukturní materiály na *kvantové jámy* (tj. dvojdimenzionální struktury, kde pouze jeden jejich rozměr je v intervalu 1–100 nm, kdežto zbylé dva rozměry nejsou prostorově omezeny na nanometrovou úroveň), *kvantové dráty* (tj. jedno-dimenzionální struktury, u nichž dva rozměry jsou v řádu jednotek, desítek, či stovek nanometrů, kdežto zbylý rozměr není prostorově omezen na nanometrovou úroveň) a *kvantové tečky* (tj. nula-dimenzionální struktury, pro které všechny tři rozměry jsou prostorově omezeny na nanometrovou úroveň). Typickým zástupcem kvantových jam jsou *kvantové filmy*, mezi kvantové dráty řadíme tzv. *nanodráty* a kvantovou tečku reprezentují *nanočástice* (viz Obrázek 20).

Každá z výše uvedených nanostruktur již našla bohaté praktické uplatnění, avšak v současnosti je největší pozornost vědecké nanotechnologické komunity věnována právě nanočásticím s významnými magnetickými vlastnostmi. Tyto vlastnosti jsou důsledkem *jevů spojených s konečným rozměrem materiálu* a *povrchových jevů*. Jevy spojené s konečným rozměrem materiálu jsou následkem *kvantového omezení pohybu elektronů podél omezeného směru*, kdežto *povrchové jevy jsou připisovány zvýšenému počtu povrchových atomů a porušení symetrie krystalové mřížky na hranici nanostruktury*, vedoucí ke zvýšení povrchové anizotropie, neuspořádanosti povrchových magnetických momentů, spinové frustraci a zeslabení výměnných magnetických interakcí mezi atomovými magnetickými momenty na povrchu a v objemu nanostruktury. Spolu s těmito jevy je navíc výsledný magnetický stav nanostrukturních látek významným způsobem řízen *silou mezičásticových interakcí, porozitou a přítomnými defekty a vakancemi*. Právě existence magnetických mezičásticových interakcí většinou degraduje pro praxi slibné magnetické vlastnosti souboru nanočástic, neboť jsou zodpovědné za jejich aglomeraci a podstatně horší odezvu na vnější magnetické pole, což zabraňuje

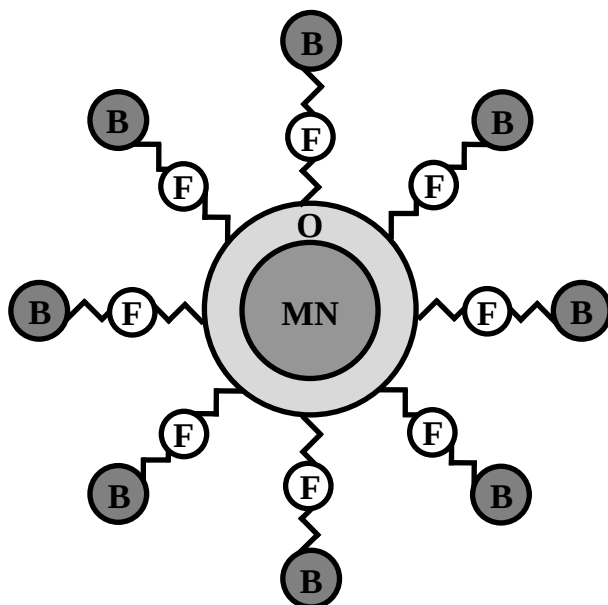
jejich použití v příhodných medicínských aplikacích jako kontrastní činidla pro nukleární magnetickou resonanci, v oblasti magnetické separace buněk, cíleného transportu léčiv či hypertermie. Proto se v současné době úsilí v oblasti magnetických nanočástic soustředí na způsoby, jak efektivně potlačit tyto nežádoucí mezičásticové magnetické interakce.



Obrázek 20. Typy kvantových nanostruktur, kde de Broglieho délka představuje přidruženou vlnu elektronu, tj. $\lambda_{\text{Broglie}} = h/(m^*v)$, kde h je Planckova konstanta, m^* je efektivní hmotnost elektronu a v je rychlost elektronu.

Aplikace magnetických nanočástic je v současnosti velmi široká a jejich pole působnosti bylo v nedávné době rozšířeno vstupem do různých odvětví *medicíny*. Ukazuje se totiž, že v důsledku svých unikátních fyzikálně-chemických vlastností výrazně přispívají ke vzniku či rozvoji nových diagnostických či terapeutických postupů a tak zvyšují úspěšnost následných medicínských zásahů při léčbě konkrétních zdravotních problémů či chorob. Typické uspořádání komplexu, který je používán v drtivé většině medicínských aplikací založených na magnetických nanočásticích, je schematicky ukázáno na Obrázek 21. *Jádrem komplexu* je právě magnetická nanočástice, která musí mít řadu žádoucích fyzikálních a chemických vlastností. Mezi nejčastější nároky, kladené na magnetické nanočástice z pohledu bioaplikací, řadíme chemickou stabilitu, netoxicitu, biokompatibilitu, možnost přirozeného odbourání v živém organismu, dostatečnou plochu povrchu, superparamagnetické chování při pokojové teplotě, velkou hodnotu saturační magnetizace dosažitelnou při malých magnetických polích (do ≈ 1 T), vhodnou velikost a morfologii a úzkou velikostní distribuci. Ukazuje se, že tyto předpoklady dokonale splňují nanočásticové systémy maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nebo magnetitu (Fe_3O_4), jejichž fyzikální charakteristiky lze často snadno kontrolovat volbou podmínek syntézy. Tato kýžená magnetická jádra jsou dále *povrchově modifikována vhodnou biokompatibilní a biodegradabilní organickou sloučeninou* (nejčastěji dextran, polyethylenglykol (PEG) atd.), čímž se vytvoří na jejich povrchu tzv. *ochranná slupka*. Její funkce obecně spočívá v ochraně magnetického jádra před chemickou degradací v nepřívětivém prostředí (krev), zamezení aglomerace magnetických nanočástic (v důsledku jejich vysoké povrchové energie a přítomnosti mezičásticových magnetických interakcí) a vytvoření sítě funkčních skupin (například -OH skupiny) pro sekundární navázání samotných bioaktivních molekul (tj. léčiva, DNA apod.). Komplexy s bioaktivní látkou tudíž představují plně *funkcionalizovanou nanostrukturu*, která je aktivní v dané bioaplikaci, přičemž magnetická nanočástice zde plní funkci nosiče. Chceme-li tudíž takový na-

nostrukturní komplex aplikovat v jakékoliv medicínské aplikaci, musíme, mimo jiné, zaručit, že nanočástice vpravené do krevního řečiště nebudou v žádném případě aglomerovat.



Obrázek 21. Schematické znázornění komplexu využívaného v medicínských aplikacích, kde MN představuje magnetickou nanočástici, F je funkční skupina, která je součástí obalové organické substance O, a B představuje bioaktivní látku.

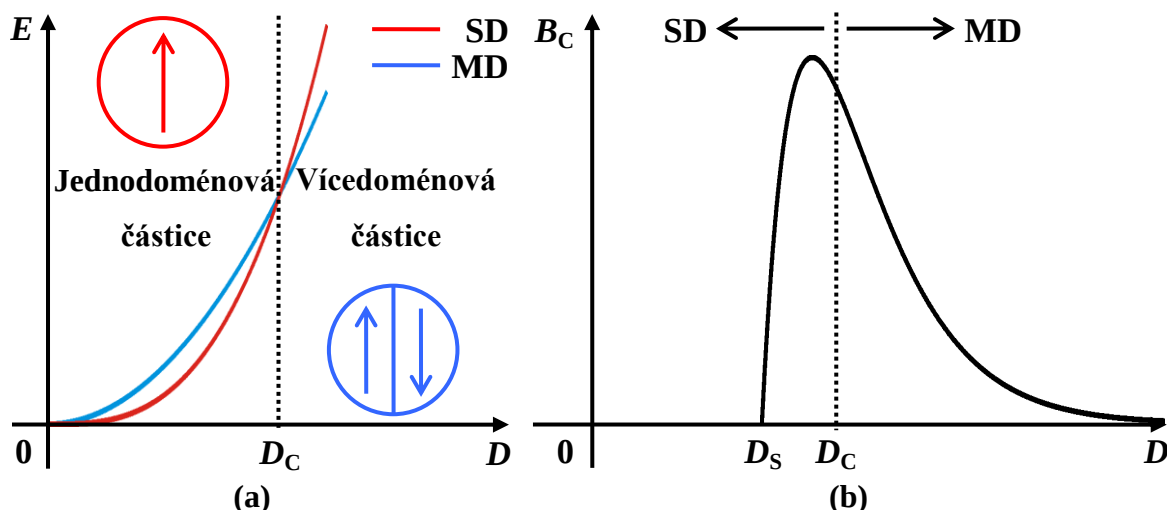
Jak již bylo řečeno, základní motivací pro tvorbu a studium nanometrových magnetických materiálů je rapidní změna v jejich magnetických vlastnostech, která nastane, jestliže se velikost nanostruktury stane v nějakém rozměru srovnatelná s kritickou délkou, charakterizující některý fyzikální jev (magnetický, strukturní, atd.), řídící chování objemového materiálu. Jelikož s klesajícím rozměrem nanostruktury roste počet atomů ležících na povrchu a v jeho blízkosti, je ve většině případů nemožné odlišit příspěvky od jevů spojených s konečným rozměrem materiálů a povrchových jevů k jejímu celkovému magnetickému chování. Jejich vzájemné rozlišení lze provést pouze za určitých okolností, známe-li mimo magnetické projevy studované nanostruktury i její strukturní, velikostní a morfologické charakteristiky.

V případě magnetických jevů mezi kritické délky řadíme *parametr šířky doménové stěny* ξ_0 , *výměnnou délku* l_{EX} a *parametr* l_{H} *spojený s přítomností vnějšího magnetického pole*, pro které platí

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{A}{K}}, \quad l_{\text{EX}} = \sqrt{\frac{A}{\mu_0 M_s^2}}, \quad l_{\text{H}} = \sqrt{\frac{2A}{HM_s}}, \quad (36)$$

kde K je anizotropní energetická konstanta objemového materiálu v důsledku dominantní anizotropie, A je efektivní výměnná energetická konstanta charakterizující magnetické výměnné interakce, M_s je saturační magnetizace objemového materiálu a H je intenzita vnějšího magnetického pole. Parametr ξ_0 (od 1 do 100 nm) určuje tloušťku doménové stěny a charakterizuje prostorovou odezvu magnetizace na lokální perturbace a parametr l_{EX} odráží energetické soutěžení mezi meziatomovou magnetickou výměnnou interakcí a vlastní magnetostatickou interakcí. Pro většinu běžných materiálů se hodnoty těchto délek nacházejí v intervalu od 1 do 100 nm (například pro železo při $B = 0,1$ T a $T = 300$ K je $\xi_0 \approx 15$ nm, $l_{\text{EX}} \approx 2,3$ nm a $l_{\text{H}} \approx 9$ nm). Klesne-li rozměr magnetické nanostruktury pod jistou charakteristickou kritickou délku nějakého jevu při daných vnějších podmínkách, mechanismus jevu může být pozměněn či zanikne anebo může být energeticky

ky překonán aktivačním procesem s vnější proměnnou, jehož projev dominantně ovlivní výsledné chování materiálu i navzdory přítomnosti energetické bariéry.



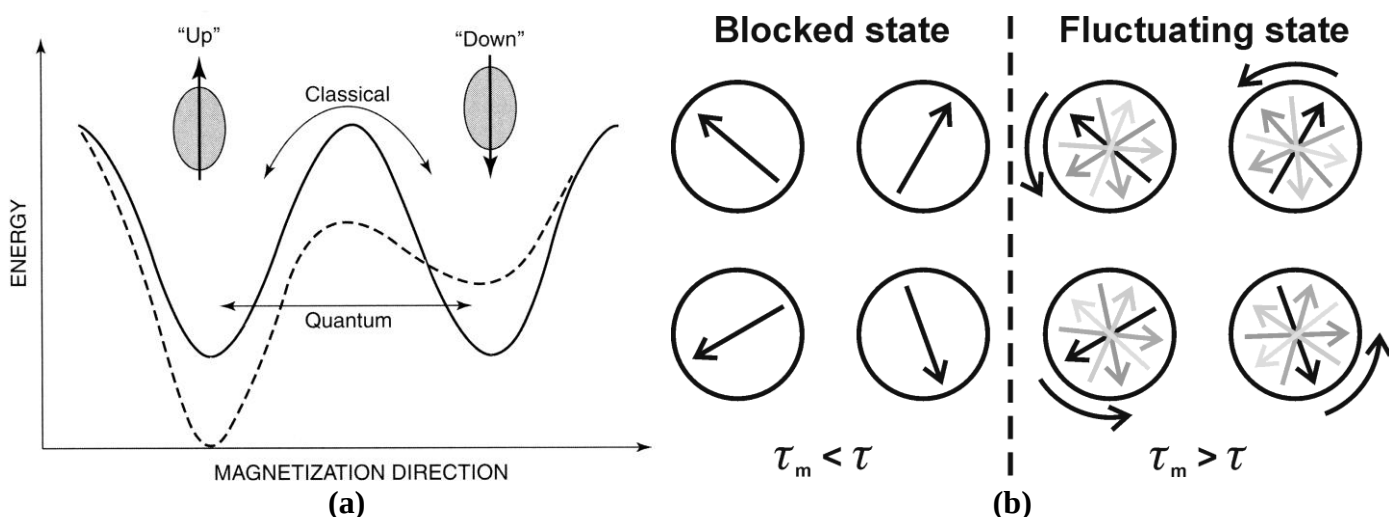
Obrázek 22. (a) Průběh celkové magnetické energie E jednodoménové a vícedoménové částice a (b) průběh chování koercitivity B_C u ultramálních magneticky měkkých nanočásticových systémů v závislosti na změnách velikosti D částic, kde D_S je superparamagnetická mez velikosti, pod níž nanočástice vykazují superparamagnetismus.

Víme, že pro dosažení minima magnetické energie je výhodnější, aby makroskopický magneticky uspořádaný materiál byl mikroskopicky rozdělen na *domény*. Domény jsou skupiny magnetických momentů, které jsou uvnitř domény orientovány ve stejném směru, určeném magnetickou anizotropií a které spolu v doméně kooperují. Domény jsou přitom odděleny doménovými stěnami, které mají určitou charakteristickou šířku a energii, jež je potřebná k jejich vytvoření a existenci. Jestliže nyní velikost magnetických částic zmenšujeme, počet domén ubývá, při kritickém rozměru již pak není utváření domén energeticky výhodné a částice počne vykazovat *jednodoménový charakter* (viz Obrázek 22a). Pokud je částice jednodoménová, magnetické momenty všech atomů míří v jednom směru (snadný směr určený magnetickou anizotropií) a kooperují spolu skrz celou částici. Taková částice pak navenek vykazuje obrovský magnetický moment, jehož velikost se pohybuje v řádu tisíců až desetitisíců Bohrových magnetonů μ_B ($\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ J/T). V jednodoménovém stavu pak změna orientace magnetického momentu částice probíhá procesem koherentní rotace atomových magnetických momentů uvnitř částice (platí pouze pro částice z magneticky měkkých materiálů, neplatí pro částice z magneticky tvrdých materiálů, u kterých se změna orientace magnetického momentu částice ve vnějším magnetickém poli se děje převážně pomocí nekoherentní rotace atomových magnetických momentů).

Zmenšujeme-li rozměr magnetického materiálu, vzrůstá hodnota jeho koercitivity až do jisté kritické velikosti, pod níž naopak začíná hodnota koercitivity klesat (viz Obrázek 22b). Jakmile koercitivita částice vymizí, říkáme, že částice se nachází v *superparamagnetickém stavu*. *Superparamagnetismus* je teplotně aktivovaný relaxační proces, kdy magnetický moment nanočástice fluktuuje mezi různými dovolenými směry magnetického momentu, přičemž v dané orientaci setrvává po jistý čas τ , nazývaný relaxační čas. Jinými slovy, relaxační čas udává časový interval mezi dvěma po sobě následujícími překlapaními magnetického momentu nanočástice. Superparamagnetismus lze vysvětlit následující úvahou. Anizotropní energie nanočástice

(AE), která definuje energetickou bariéru, jež odděluje snadné směry magnetizace, drží magnetický moment nanočástice ve stabilním stavu (viz Obrázek 23a)². Jak se velikost nanočástice zmenšuje, AE se stává srovnatelnou s energií teplotních fluktuací (TF, jejich energie je dána vztahem $E_T = k_B T$, kde k_B je Boltzmannova konstanta a T je teplota). TF tudíž překoná sílu AE a spontánně překllopí směr magnetického momentu z jednoho snadného směru do druhého i bez přítomnosti vnějšího magnetického pole. Tento jev se nazývá superparamagnetismus a je výsledkem energetického soutěžení mezi AE a TF. Díky této vlastnosti je magnetický moment v superparamagnetickém stavu velmi snadno ovlivnitelný i slabým vnějším magnetickým polem. Nad *blokovací teplotou* T_B , tj. teplotou oddělující vysokoteplotní superparamagnetický stav od nízkoteplotního zablokováného stavu magnetického momentu nanočástice, jsou TF větší než je výška AE bariéry (tj. směr magnetického momentu nanočástice fluktuuje a je v průměru za dobu pozorování roven nule). Spolu s blokovací teplotou zavádíme, jak už bylo zmíněno, *relaxační čas* τ , který udává dobu, po kterou směr magnetického momentu nanočástice setrvá v jednom snadném směru než přejde do dalšího snadného směru magnetizace. Platí pro něj vztah

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{KV}{k_B T} \right], \quad (37)$$



Obrázek 23. (a) Průběh anizotropní energie pro nanočástici vykazující jednoosou magnetickou anizotropii bez přítomnosti vnějšího magnetického pole (spojitá čára) a v přítomnosti magnetického pole (přerušovaná čára); (b) schematické znázornění chování magnetického momentu nanočástice v zablokováném a superparamagnetickém stavu.

² Celková magnetická anizotropie nanočástice se obvykle sestává z několika příspěvků: i) magnetokrystalová anizotropie; ii) tvarová anizotropie; iii) povrchová anizotropie; iv) výměnná anizotropie. Ve většině případů lze učinit zjednodušení, že celková magnetická anizotropie, s přihlédnutím k dominantním příspěvkům, je jednoosá, tj. definuje pouze jednu osu, podél níž je energeticky výhodné, aby ležela magnetizace nanočástice. Magnetická anizotropie je tudíž zdrojem magnetické anizotropní bariéry, která odděluje, v případě jednoosé anizotropie, dva význačné směry, v nichž bude pro magnetický moment energeticky výhodné, aby ležel. Přidruženou magnetickou anizotropní energii nanočástice, vykazující jednoosou anizotropii, lze vystihnout výrazem $E_{MA} = KV \sin^2(\theta)$, kde K je magnetická anizotropní energetická konstanta, V je objem nanočástice a θ je úhel mezi okamžitým směrem magnetického momentu nanočástice a snadnou osou magnetizace. Součin KV je pak většinou chápán jako výška energetické bariéry E_B . To však platí v případě, že $T = 0$ K. Jakmile teplota stoupá, magnetický moment počne vykonávat teplotně aktivované fluktuace kolem snadného směru magnetizace, přičemž úhel odklonu od snadného směru bude narůstat v závislosti na rostoucí teplotě. Tento jev se nazývá kolektivní magnetické excitace a projevuje při teplotách pod blokovací teplotou. Má za následek snižování tzv. hyperjemného magnetického pole, tj. veličiny, která popisuje lokální magnetické pole v okolí magneticky aktivních atomů, z nichž se nanočástice sestává (hyperjemné magnetické pole je měřitelné pomocí Mössbauerovy spektroskopie).

kde τ_0 je relaxační faktor, K je magnetická anizotropní energetická konstanta, V je objem nanočástice, k_B je Boltzmannova konstanta a T je teplota. T_B závisí na čase měření τ_m dané experimentální techniky (tzv. časové měřítko experimentální techniky), teplotě, velikosti částic, distribuci velikosti částic, morfologii, mezičásticových interakcích, vnějším magnetickém poli atd. Jestliže je $\tau_m \gg \tau$, superparamagnetická relaxace je velmi rychlá, neboť během času měření magnetický moment nanočástice několikrát změni svoji orientaci mezi energeticky výhodnými směry. Za této podmínky se orientace magnetického momentu jeví časově zprůměrovaná v rámci doby měření a soubor neinteragujících nanočástic se chová podobně jako systém v paramagnetickém stavu (viz Obrázek 23b). Říkáme tedy, že nanočástice se nachází v superparamagnetickém stavu. Naopak je-li $\tau_m \ll \tau$, superparamagnetická relaxace je příliš pomalá, což se projeví pozorováním kvazistatických vlastností, jaké mají magneticky uspořádané látky (tj. nenulová hodnota koercitivity, remanence a spontánní magnetizace).

V tomto případě magnetický moment nanočástice nemá dostatečný čas na překlopení do dalšího snadného směru magnetizace a v rámci doby měření se jeví zablokovaný v jisté, energeticky příhodné orientaci (tj. nerelaxuje během charakteristické doby měření použité experimentální techniky, viz Obrázek 23b). Pak říkáme, že nanočástice se nachází v blokovacím stavu. K oddělení obou magnetických režimů zavádíme již zmíněnou blokovací teplotu T_B , která je definována jako teplota, při které je $\tau = \tau_m$. Z toho tudíž plyne, že stanovená hodnota blokovací teploty nemá obecnou platnost, neboť se vždy vztahuje k určitému časovému měřítku použité experimentální techniky (například pro Mössbauerovu spektroskopii se uvádí $\tau_m \approx 10^{-8}$ s, zatímco v případě magnetizačních měření prováděných na magnetometru typu SQUID je $\tau_m \approx 10$ s).

Superparamagnetismus, který jsme zde popsali, bývá často označován jako *vlastní (vnitřní) superparamagnetismus* nebo tzv. *Néelova relaxace*, kdy rotace magnetizace probíhá koherentně v rámci nanočástice. Někdy se rovněž můžeme setkat s jiným typem relaxace, která bývá označována jako *Brownova relaxace*, kdy rotace magnetických momentů, zablokovaných ve směru snadné osy magnetizace, je způsobena fyzickou rotací samotných nanočástic. Pak hovoříme o *vnějším superparamagnetismu*, který bývá většinou pozorován u magnetických nanočástic dispergovaných ve vodě či jiné kapalině. Je zřejmé, že u suchých nanočásticových systémů k Brownově relaxaci nedochází a superparamagnetické chování je proto řízeno pouze Néelovou relaxací.

Výše uvedený popis superparamagnetismu je platný pouze pro nanočásticové systémy, kdy nanočástice mezi sebou magneticky neinteragují. Leč ve většině případů nanočástice v jejich souboru mezi sebou magneticky interagují. Magnetické interakce rozeznáváme dvojího druhu:

1. *dipól-dipólová magnetická interakce* (přímá interakce celkových magnetických momentů nanočástic mezi sebou, dominuje na větších vzdálenostech);
2. *výměnná magnetická interakce* (je dominantní, pokud jsou nanočástice velmi blízko, dochází k magnetické interakci přes povrch nanočástic, tj. atomy ležící na povrchu jedné nanočástice interagují s atomy ležícími na povrchu druhé nanočástice, tato interakce tudíž neprobíhá prostřednictvím celkových magnetických momentů, se vzdáleností velmi rychle ubývá její síla).

V závislosti na síle mezičásticových magnetických interakcí pak soubor interagujících magnetických nanočástic může vykazovat tři odlišné magnetické režimy, a to *superparamagnetický režim*, *superparamagnetický režim modifikovaný mezičásticovými interakcemi* a *kolektivní režim s vlastnostmi blízkými spinovým sklům*. Síla těchto interakcí v zásadě závisí na velikostní distribuci nanočástic v jejich souboru, jejich geometrických uspořádáních (tj. vzdálenostech mezi nanočásticemi, jejich tvarech apod.) a orientacích snadných os magnetizace jednotlivých nanočástic. Mezičásticové magnetické interakce indukují vznik několika dodatečných energetických minim, čímž způsobí různou měrou modifikaci průběhů anizotropní magnetické energie každé nanočástice. Průběh anizotropní magnetické energie každé nanočástice vykazuje konečný počet energetických bariér, přičemž každá z nich je charakterizována jinou výškou (popis interakcí je pak možný v rámci tzv. *Néel-Brownova modelu*, *DBF (Dormann-Bessais-Fiorani) modelu* nebo *Mørupova modelu*³).

Jestliže jsou ale mezičásticové magnetické interakce dostatečně silné, není již možné identifikovat magnetickou anizotropní energii jednotlivých nanočástic. V tomto případě pouze definujeme celkovou magnetickou energii souboru interagujících nanočástic, což spolu s kritickým zpomalením dynamiky superparamagnetické relaxace naznačuje přechod systému do jistého kolektivního magnetického režimu pod jistou charakteristickou teplotou. Jakékoliv modifikace výše uvedených modelů selhávají při popisu experimentálně pozorované dynamiky silně interagujících nanočástic, protože s poklesem teploty již není blokovací mechanismus jednotlivých nanočástic navzájem nezávislý. Toto chování je převážně důsledkem spinové frustrace indukované magnetickými interakcemi mezi náhodně rozmístěnými nanočásticemi v jejich souboru. Jeliž systém nanočástic se silnými mezičásticovými interakcemi vykazuje vlastnosti podobné spinovým sklům, je jejich magnetický režim pod jistou charakteristickou blokovací teplotou (= teplota zamrzání) často označován jako kolektivní stav magnetických momentů blízký spinovým sklům⁴. Přívlastek „blízký spinovým sklům“ je oprávněný, neboť pozorované vlastnosti systému silně interagujících nanočástic se v určitých rysech liší od vlastností typických pro kanonická spinová skla. Významnou charakteristikou, kterou se nízkoteplotní kolektivní stav magnetických momentů silně interagujících nanočástic odlišuje od zamrzlého stavu spinových skel, je jeho extrémní citlivost na vnější magnetické pole. Navíc se ukazuje, že přechod do kolektivního stavu u silně interagujících nanočástic není ryze termodynamický, což je rovněž v rozporu se spinovými skly, kdy přechod do stavu se zamrzlými magnetickými momenty vykazuje termodynamickou povahu, popsanou odpovídajícími kritickými exponenty a příslušnou změnou parametru uspořádání.

³ Podstata DBF modelu je založena na statistickém výpočtu dipolární energie systému, který se skládá z nanočástic s velikostní distribucí, přičemž magnetický moment každé nanočástice je náhodně orientován v prostoru. V rámci DBF modelu se působení mezičásticových interakcí projeví nárůstem střední hodnoty relaxačního času souboru interagujících nanočástic a následným zvýšením střední blokovací teploty v porovnání s identickým systémem neinteragujících nanočástic. Naproti tomu v Mørupově modelu je střední relaxační čas stanoven jako převrácená hodnota zprůměrované pravděpodobnosti přechodu směru magnetického momentu nanočástice z jedné stabilní orientace do druhé. Zde mezičásticové interakce indukují fluktuující magnetické pole, které interaguje s magnetickým momentem nanočástice a způsobují pokles magnetické anizotropní energie bariéry. Střední relaxační čas souboru interagujících nanočástic se v důsledku fluktuujícího magnetického pole sníží, což se projeví i ve snížení odpovídající blokovací teploty.

⁴ Definice spinového skla: Spinové sklo je náhodný magnetický systém se smíšenými interakcemi, charakterizovaný náhodným, stále ale kooperativním zamrznutím spinů při dobře definované teplotě (nazývané teplota zamrzání), pod kterou nastává metastabilní zamrzlý stav systému bez obvyklého magnetického uspořádání na dlouhou vzdálenost.

Experimentální stanovení blokovací teploty a posouzení míry magnetických mezičásticových interakcí

Blokovací teplotu a míru mezičásticových interakcí souboru magnetických nanočástic lze s pomocí magnetometru experimentálně stanovit dvěma způsoby: i) *měřením tzv. ZFC/FC magnetizačních křivek*; ii) *měřením střídavé susceptibility*.

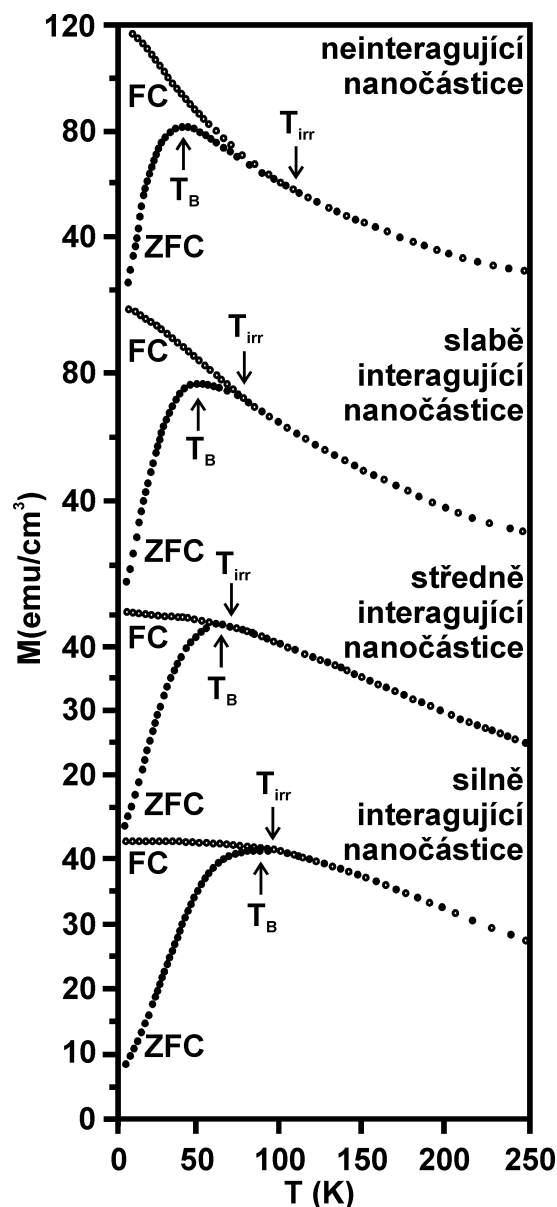
Ad i) Stanovení blokovací teploty a míry mezičásticových magnetických interakcí systému magnetických nanočástic pomocí měření ZFC/FC magnetizačních křivek

Nejprve si ozřejmíme, jak experimentálně získat ZFC/FC magnetizační křivky. Postup měření těchto magnetizačních křivek je následující. Vzorek je vložen do magnetometru za pokojové teploty, kdy po nacen-trování ve velmi malém magnetickém poli (typicky ≤ 1 Oe) je vnější magnetické pole vypnuto. Vzorek je pak v nulovém vnějším magnetickém poli vychlazen z pokojové teploty na nejnižší teplotu dosažitelnou v magnetometru (v našem případě 1,9 K). Jakmile je vzorek při této teplotě teplotně stabilizovaný, je zapnuto vnější magnetické pole dané intenzity (hodnota intenzity se odvíjí od povahy studovaného magnetického dě-je) a měříme magnetizaci při ohřevu. Tak získáme *ZFC magnetizaci* (zkratka plyne z anglického spojení „zero-field-cooled“, tj. chlazení bez vnějšího magnetického pole). Jakmile dojdeme na pokojovou teplotu, magnetické pole stejné intenzity ponecháme zapnuté a vychladíme vzorek, tentokrát v poli, až do nejnižší dosažitelné teploty. Posléze opět ohříváme vzorek a přitom měříme teplotní průběh magnetizace. Výsledkem pak obdržíme *FC magnetizaci* (zkratka plyne z anglického spojení „field-cooled“, tj. chlazení ve vnějším magnetickém poli).

Blokovací teplotě T_B pak odpovídá maximum na ZFC magnetizační křivce. Jelikož nanočásticové systémy vždy vykazují velikostní distribuci, takto stanovená blokovací teplota přísluší magnetickým nano-částicím s nejpravděpodobnější velikostí v jejich souboru. Ukazuje se, že ZFC a FC magnetizační křivky se od sebe oddělují při jisté teplotě, která se nazývá *teplotou ireverzibility* T_{irr} . Tato teplota naopak odpovídá blokovací teplotě největších nanočástic v systému a platí, že $T_{irr} \geq T_B$ (viz Obrázek 24). Rozdíl mezi T_B a T_{irr} lze pak považovat za kvantitativní míru velikostní distribuce nanočástic v jejich souboru; čím větší je rozdíl mezi T_B a T_{irr} , tím větší velikostní distribuci soubor nanočástic vykazuje.

Míru mezičásticových interakcí lze kvalitativně vydedukovat z chování FC magnetizačních křivek pod střední blokovací teplotou T_B . Pokud magnetické nanočástice v jejich souboru neinteragují, FC magne-tizační křivka narůstá pod blokovací teplotou (viz Obrázek 24) bez náznaků inflexního bodu. Jakmile ale magnetické nanočástice počnou interagovat, růst FC magnetizace již nebude tak strmý a lze pozorovat in-flexní bod na FC magnetizační křivce a profil FC magnetizační křivky se bude blížit ke konstantní přímce pod blokovací teplotou se zvětšující se mírou mezičásticových interakcí. V případě silných mezičásticových interakcí se FC magnetizační křivka chová jako konstanta pod blokovací teplotou (viz Obrázek 24), což je identické chování pozorovatelné u magnetických spinových skel. Rovněž je vidět, že se vzrůstem mezičásti-

cových interakcí se blokovácí teplota posouvá směrem k vyšším teplotám⁵, což je projevem tzv. zpomalení dynamiky superparamagnetických fluktuací v důsledku mezičásticových magnetických interakcí.



Obrázek 24. Experimentální ZFC/FC magnetizační křivky systémů nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s různou měrou mezičásticových magnetických interakcí, kde T_B je střední blokovácí teplota a T_{irr} je teplota ireverzibility.

Ad ii) Stanovení blokovácí teploty a míry mezičásticových magnetických interakcí systému magnetických nanočástic pomocí měření střídavé susceptibility

K experimentálnímu stanovení blokovácí teploty T_B se využívá reálná část střídavé susceptibility (viz Obrázek 25a). Její maximum nastává při jisté teplotě, kterou lze ztotožnit se střední blokovácí teplotou nanočásticového systému s velikostní distribucí. Je zřejmé, že pokud budeme měnit frekvenci vnějšího střídavého magnetického pole, bude se rovněž měnit hodnota střední blokovácí teploty. Roste-li frekvence vnějšího střídavého magnetického pole, roste i hodnota T_B . Změnu v T_B lze pak pro případ neinteragujících nano-

⁵ Vzrůst střední blokovácí teploty s nárůstem síly mezičásticových interakcí byl experimentálně pozorován na drtivé většině nanočásticových systémů s výjimkou nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Jsou-li mezičásticové interakce slabé, blokovácí teplota nanosystému složeného z nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je nižší v porovnání s případem neinteragujících nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. To motivovalo k formulaci Mørupova modelu, který tento pokles postihuje.

částic analyzovat v rámci klasického „*zákona relaxace magnetických momentů*“ ve tvaru $\tau = \tau_0 \exp(E_B/k_B T)$ (viz Obrázek 25b), kde τ_0 obvykle nabývá hodnot v rozmezí od 10^{-9} do 10^{-10} s. Jestliže nelze změřená data proložit touto relací, tj. τ_0 neleží v intervalu od 10^{-9} do 10^{-10} s, pak nanočástice mezi sebou interagují. Čím je větší rozdíl mezi očekávanou hodnotou τ_0 a změřenou, tím silnější mezičásticové interakce jsou. Lze tudíž říct, že v případě nanočásticových systémů vykazujících jistou míru mezičásticových interakcí již klasický „*zákon relaxace magnetických momentů*“ neplatí, jelikož relevantní aktivační energetické měřítko je u těchto systémů teplotně závislé.

Abychom experimentálně ohodnotili míru mezičásticových interakcí, je výhodné z měření reálné části střídavé susceptibility při různých frekvencích vnějšího střídavého magnetického pole stanovit experimentální parametry C_1 a C_2 . Pro parametr C_1 platí vztah

$$C_1 = \frac{\Delta T_B}{T_B \Delta \log \nu}, \quad (38)$$

kde T_B odpovídá střední blokovací teplotě v rozsahu použitých experimentálních frekvencí ν střídavého magnetického pole a ΔT_B značí rozdíl mezi minimální a maximální hodnotou T_B pozorovanou při použitých frekvencích střídavého magnetického pole. Pro systém neinteragujících nanočástic je $C_1 \approx 0,10 - 0,13$. Jsou-li přítomny mezičásticové interakce, T_B je frekvenčně závislá (viz Obrázek 25b) a platí pro ní známý *Vogel-Fulcherův zákon* ve tvaru

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_B}{k_B (T_B - T_0)} \quad (39)$$

kde $\tau = 1/\nu$ a parametr T_0 je měřítkem síly mezičásticových interakcí. Tento parametr pak slouží ke stanovení hodnoty experimentálního parametru C_2 , pro který platí vztah

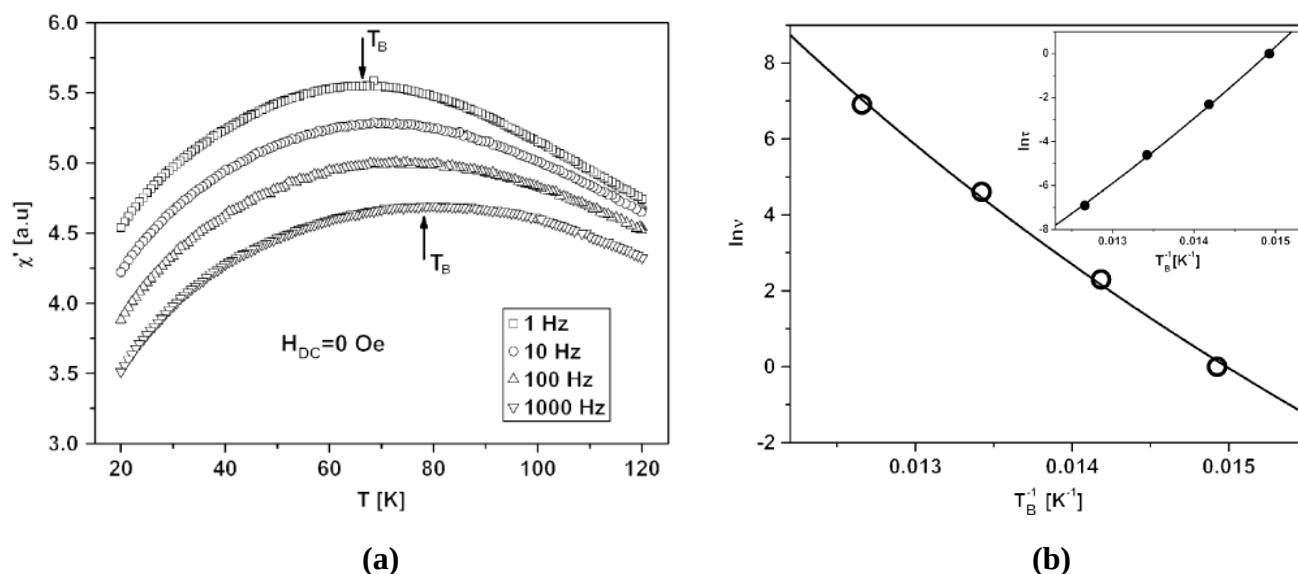
$$C_2 = \frac{T_B - T_0}{T_B}, \quad (40)$$

který je roven 1 pro systém sestávající se z magneticky neinteragujících nanočástic. Ukazuje se, že čím menších hodnot parametr C_2 nabývá, tím silnější jsou mezičásticové interakce jsou (z experimentálních měření plyne, že $C_1 = 0,08 - 0,10$ a $C_2 = 0,80 - 0,90$ odpovídá případu slabých mezičásticových interakcí, zatímco $C_1 = 0,005 - 0,050$ a $C_2 = 0,07 - 0,50$ odpovídá případu silných mezičásticových interakcí).

Přítomnost mezičásticových interakcí lze rovněž dokladovat i ze závislosti maxima imaginární části střídavé susceptibility na frekvenci střídavého magnetického pole. Se vzrůstem frekvence se maximum posouvá směrem k vyšším teplotám, přičemž tento nárůst je umocněn přítomností mezičásticových interakcí.

Abychom rozhodli, zda-li studovaný nanočásticový systém, zatížený významnými mezičásticovými interakcemi, vykazuje přechod do nízkoteplotního uspořádaného stavu magnetických momentů nanočástic (tzv. *kolektivní stav magnetických momentů nanočástic s charakteristikami blízkými spinovým sklům*, tj. „*superspin-glass transition*“), který je ryze termodynamický, je nutné získaná data reálné a imaginární části střídavé susceptibility analyzovat pomocí tzv. „*zákona kritických exponentů*“, který je tvaru

$$\nu^{-1} = \tau^* \left[\frac{T_B(\nu)}{T_B} - 1 \right]^{-z\nu} \quad (41)$$



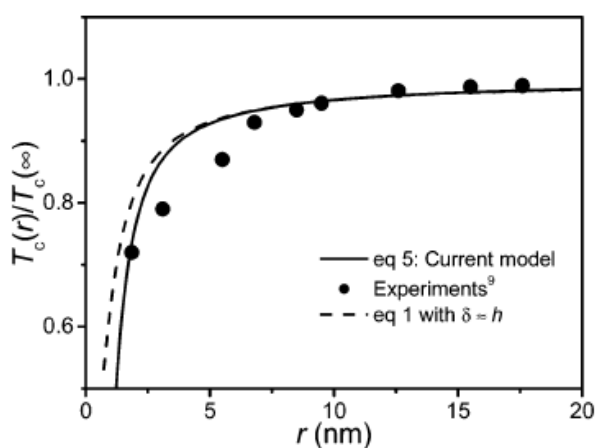
Obrázek 25. (a) Příklad reálné části střídavé susceptibility pro systém nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a (b) odvozená závislost blokovací teploty na frekvenci vnějšího střídavého magnetického pole.

kde z je dynamický kritický exponent, v je kritický exponent přidružený k tzv. „korelační délce“ a τ^* je časový faktor (odvíjející se od relaxačního času jednotlivých magnetických momentů nanočástic), který závisí na poměru $E_B/(k_B T)$, ale pro účely analýzy v úzkém teplotním intervalu lze tuto závislost zanedbat. T_B je přitom blokovácí teplota odvozená z maxima na ZFC magnetizační křivce. Nachází-li se hodnota součinu zv v intervalu od 8 do 10, lze prohlásit, že studovaný nanočásticový systém vykazuje termodynamický přechod z vysokoteplotního neuspořádaného (superparamagnetického) stavu do nízkoteplotního uspořádání s vlastnostmi blízkými spinovým sklům. Jestliže zjištěná hodnota nespadá do výše uvedeného intervalu hodnot, pak se nejedná o termodynamický přechod a tudíž magnetické momenty jednotlivých nanočástic nekooperují homogenně v rámci jejich souboru.

Pokles Curieovy teploty magnetitu (Fe_3O_4) v závislosti na velikosti nanočástic a jeho měření

Magnetit (Fe_3O_4) je jeden ze zástupců oxidů železa, který v důsledku svých pro praxi příznivých biochemicko-fyzikálních vlastností našel velmi široké uplatnění (technologické aplikace – magnetická záznamová media, zařízení pracující na jevu obrovské magnetorezistance a tzv. spinové chlopně; chemické aplikace – katalýza; medicínské aplikace – kontrastní činidlo v zobrazovací metodě magnetické nukleární rezonance, jako nosič léčiv nebo agent při magnetické hypertermii). Z krystalografického hlediska magnetit vykazuje plošně centrovanou kubickou strukturu (prostorová grupa $Fd3m$), tzv. spinelovou strukturu se dvěma krystalograficky neekvivalentními pozicemi (*tetraedrické a oktaedrické pozice*). V magnetitu se nacházejí jak trojmocné, tak i dvojmocné ionty atomu železa. Bývá často zapisován pomocí stechiometrické formule $\text{Y}[\text{XY}]\text{O}_4$, kde $\text{X} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{Y} = \text{Fe}^{3+}$ a závorky $[\]$ představují oktaedrické pozice. V jednotkové buňce magneti-

tu se tudíž nachází 8 tetraedrických pozic obsazených trojmocnými ionty železa, zatímco 16 oktaedrických pozic je obsazeno 8 trojmocnými ionty železa a 8 dvojmocnými ionty železa. Tetraedrické a oktaedrické pozice tvoří dvě prolínající se podmřížky, které v podstatě představují dvě magnetické podmřížky charakterizované příslušnými podmřížkovými magnetizacemi. Z magnetického hlediska je magnetit vnímán jako kolineární ferimagnetický materiál, jehož magnetický moment na jednotkovou buňku je $4\mu_B$ a je určen pouze Fe^{2+} ionty. To je dáno tím, že magnetické momenty Fe^{3+} iontů na tetraedrických a oktaedrických pozicích jsou vůči sobě antiparalelně orientovány, čímž se jejich příspěvek na celkovém magnetickém chování magnetitu vyruší. Magnetické interakce mezi magneticky aktivními atomy (ionty) železa probíhají skrz supervýměnné magnetické interakce zprostředkované kyslíkovým atomem, jenž se nachází mezi atomy železa (supervýměnná interakce je zde založena na překryvu elektronových d -orbitalů atomu železa s p -orbitály atomu kyslíku). Curieova teplota T_C magnetitu je relativně vysoká a je přibližně rovna 850 K. Nad touto teplotou se magnetit chová jako paramagnetikum, zatímco pod touto teplotou přechází do magneticky uspořádaného stavu (tj. feromagnetikum). Kromě T_C se u magnetitu vyskytuje ještě jedna důležitá teplota, tzv. Verweyova teplota T_V spojená s Verweyovým přechodem. Pro objemový magnetit je $T_V \approx 120$ K a její hodnota se snižuje s poklesem velikosti částic a mírou nestechiometrie magnetitu⁶. Tento přechod není však magnetický, ale čistě strukturní, přičemž je spojen se změnou vodivosti magnetitu. Nad T_V se magnetit chová jako vodič, zatímco pod T_V vodivost magnetitu klesá prudce k nule a magnetit se tudíž chová jako izolant. Tyto rozdílné elektrické vlastnosti magnetitu jsou způsobeny tzv. přeskokovým teplotně aktivovaným mechanismem, kdy elektrony přeskakují mezi dvěma valenčními stavy iontů železa v oktaedrických pozicích⁷. Nad T_V oktaedrické pozice vykazují tzv. efektivní valenci $\text{Fe}^{2.5+}$ a podílejí se tedy na výrazném zvýšení vodivosti materiálu nad T_V .



Obrázek 26. Pokles Curieovy teploty T_C nanočástice magnetitu v závislosti na její velikosti.

⁶ Ukazuje se, že s Verweyovým přechodem se mění znaménko magnetokrystalové anizotropní konstanty prvního řádu. Nad Verweyovou teplotou vykazuje objemový magnetit kubickou magnetokrystalovou anizotropii, kdy snadná osa magnetizace leží v krystalografickém směru [111]. Hodnota magnetokrystalové anizotropní konstanty prvního řádu je nad Verweyovou teplotou záporná. Její znaménko se náhle mění při teplotě (≈ 130 K) o několik stupňů vyšší než je Verweyova teplota přechodu. Ochlazení objemového magnetitu pod Verweyovu teplotu vede ke změně krystalové struktury (přechod z kubické do monoklinické (anebo triklinické) struktury), což je doprovázeno změnou ve směru snadné osy magnetizace, která nyní leží v krystalografickém směru [001]. Pod Verweyovou teplotu magnetokrystalová anizotropní konstanta prvního řádu nabývá kladných hodnot.

⁷ Pod T_V nemůže probíhat přeskokový mechanismus, zatímco nad T_V je teplota dostatečná na to, aby aktivovala spontánní přeskoky elektronů mezi valenčním stavem Fe^{2+} a Fe^{3+} . Relaxační čas přidružený těmto elektronovým přeskokům se pohybuje v řádu 10^{-9} s a v mössbauerovských spektrech nad T_V tudíž pozorujeme valenční stav odpovídající efektivní valenci $\text{Fe}^{2.5+}$.

Bylo experimentálně prokázáno, že T_C magnetitu se snižuje s velikostí částic. Tento pokles T_C v závislosti na velikosti částic není způsoben ničím jiným než zvětšující se tloušťkou povrchové vrstvy, jež obsahuje atomy s polovičním počtem výměnných vazeb v porovnání s atomy nacházejícími se uvnitř nanočástice. Jak rozměr nanočástice klesá, větší a větší podíl atomů pobývá v povrchové vrstvě, jejíž tloušťka se tudíž s poklesem velikosti nanočástice zvětšuje. Uvažujeme-li sférickou nanočástici magnetitu s poloměrem r , pak pro $T_C(r)$ platí

$$\frac{T_C(r)}{T_C(\infty)} = 1 - \frac{3\delta}{2r}, \text{ nebo } \frac{\Delta T_C(r)}{T_C(\infty)} = -\frac{3\delta}{2r}, \quad (42)$$

kde $T_C(\infty)$ představuje Curieovu teplotu objemového magnetitu (tj. $T_C(\infty) = 850$ K) a δ označuje tloušťku povrchové vrstvy, která je z poloviny ochuzená o výměnné vazby. Pokles Verweyovy teploty v závislosti na velikosti nanočástice je ukázán na Obrázek 26.

Úlohy k tématu experimentálního studia nanočásticových systémů

Úloha 4.1. Studium magnetického chování systému silně interagujících nanočástic a potvrzení vlastností blízkých spinovým sklům

Úloha se sestává z měření závislosti střídavé susceptibility na teplotě v intervalu od 1,9 do 300 K pro systém silně interagujících nanočástic gama-fáze oxidu železitého. Z teplotního průběhu reálné a imaginární složky střídavé susceptibility při různých frekvencích hnacího magnetického pole se určí charakteristická teplota přechodu do nízkoteplotního kolektivního stavu a ověří se charakter přechodu, zdali má termodynamickou povahu.

Měření a vyhodnocení:

- Nanočástice $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ byly připraveny teplotní dekompozicí octanu železnatého (tj. $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$) na vzduchu při teplotě 380 °C. Velikost připravených nanočástic se pohybuje v rozmezí 4–15 nm, přičemž nejpravděpodobnější velikost nanočástic je 8 nm. V důsledku přítomných silných mezičásticových magnetických interakcí výměnného původu vytvářejí nanočástice shluky.
- Naprogramujte sekvenci měření teplotní závislosti střídavé susceptibility studovaného systému silně interagujících nanočástic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ v intervalu teplot od 1,9 do 300 K s krokem 2 K v režimu „settle“. Střídavou susceptibilitu přitom budeme měřit při čtyřech různých frekvencích hnacího magnetického pole, tj. za následujících podmínek: (i) frekvence střídavého magnetického pole: 0,1 Hz, 10 Hz, 100 Hz a 1000 Hz; (ii) intenzita hnacího pole: 3 Oe; (iii) intenzita statického magnetického pole: 100 Oe. Měření přitom bude využívat variantu RSO s parametry: (i) délka skenu: 4 cm; (ii) počet cyklů: 8.
- Naprogramujte sekvenci pro měření ZFC/FC magnetizačních křivek studovaného nanočásticového systému v intervalu teplot od 1,9 do 300 K s krokem 2 K v režimu „sweep“ a ve vnějším magnetickém poli o intenzitě 100 Oe.
- Z naměřených ZFC/FC magnetizačních křivek odvoďte teplotu přechodu mezičásticového systému z vysokoteplotního magneticky neupořádaného (tj. superparamagnetického) stavu do nízkoteplotního magneticky uspořádaného stavu (tzv. kolektivního stavu magnetických momentů nanočástic).
- Z naměřených teplotních průběhů reálné a imaginární složky střídavé susceptibility při různých frekvencích hnacího magnetického pole odvoďte teploty přechodu do kolektivního magnetického stavu nanočásticového systému a studujte závislost této teploty na frekvenci hnacího magnetického pole.
- Z naměřených dat stanovte hodnoty parametrů C_1 a C_2 a na základě rovnice (41) ověřte, zda přechod z vysokoteplotního magneticky neuspořádaného stavu do nízkoteplotního magneticky uspořádaného stavu má termodynamický charakter pro studovaný nanočásticový systém (tj. vlastnost typická pro spinová skla).

Úloha 4.2. Stanovení blokovací teploty a průměrné velikosti superparamagnetických neinteragujících nanočástic a potvrzení absence mezičásticových interakcí

Úloha je zaměřena na studium superparamagnetického chování souboru nanočástic maghemitu (γ -Fe₂O₃) se stanovením distribuce velikosti částic a blokovacích teplot ze ZFC/FC magnetizačních křivek v teplotním intervalu od 1,9 do 300 K. Ze závislosti reálné a imaginární složky střídavé susceptibility na frekvenci hnacího magnetického pole se dále ověří předpoklad, že dané nanočástice v systému neinteragují.

Měření a vyhodnocení:

- Nanočástice γ -Fe₂O₃ byly připraveny teplotní dekompozicí šřavelanu železitého (tj. Fe₂(C₂O₄)₃) na vzduchu při teplotě 250 °C. Velikost připravených nanočástic maghemitu se pohybuje v rozmezí 10–20 nm, přičemž nejpravděpodobnější velikost nanočástic je 13 nm. V důsledku přítomnosti zcela nepřetransformované matrice šřavelanu železitého nanočástice γ -Fe₂O₃ spolu magneticky neinteragují, poněvadž matrice jejich vývin potlačuje.
- Naprogramujte sekvenci měření teplotní závislosti střídavé susceptibility studovaného systému neinteragujících nanočástic γ -Fe₂O₃ v intervalu teplot od 1,9 do 300 K s krokem 2 K v režimu „settle“. Střídavou susceptibilitu přitom budeme měřit při čtyřech různých frekvencích hnacího magnetického pole, tj. za následujících podmínek: (i) frekvence střídavého magnetického pole: 0,1 Hz, 10 Hz, 100 Hz a 1000 Hz; (ii) intenzita hnacího pole: 3 Oe; (iii) intenzita statického magnetického pole: 100 Oe. Měření přitom bude využívat variantu RSO s parametry: (i) délka skenu: 4 cm; (ii) počet cyklů: 8.
- Naprogramujte sekvenci pro měření ZFC/FC magnetizačních křivek studovaného nanočásticového systému v intervalu teplot od 1,9 do 300 K s krokem 2 K v režimu „sweep“ a ve vnějším magnetickém poli o intenzitě 100 Oe.
- Z naměřeným ZFC/FC magnetizačních křivek odvoďte blokovací teplotu T_B a teplotu ireverzibility T_{irr} studovaného nanočásticového systému.
- Z odvozené hodnoty blokovací teploty T_B ze ZFC magnetizační křivky odhadněte střední velikost nanočástic pomocí relace $T_B = KV_B/[k_B \ln(\tau_m/\tau_0)]$, kde v našem případě platí, že $K = 4,7 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, $\tau_m = 10 \text{ s}$ a $\tau_0 \approx 10^{-10} \text{ s}$. Přitom uvažujte, že nanočástice jsou přibližně kulové, kdy $V_B = \pi d_B^3/6$, kde d_B je průměr nanočástic s nejpravděpodobnější velikostí v systému.
- Z odvozené hodnoty teploty ireverzibility T_{irr} ze ZFC/FC magnetizačních křivek odhadněte největší velikost nanočástic v rámci studovaného systému pomocí relace $T_{irr} = KV_{irr}/[k_B \ln(\tau_m/\tau_0)]$, kde opět platí, že $K = 4,7 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, $\tau_m = 10 \text{ s}$ a $\tau_0 \approx 10^{-10} \text{ s}$. Přitom opět uvažujte, že nanočástice jsou přibližně kulové, kdy $V_{irr} = \pi d_{irr}^3/6$, kde d_{irr} je průměr největších nanočástic v systému.
- Z rozdílu velikosti odpovídající pro největší částice a pro částice s nejpravděpodobnější velikostí ve studovaném souboru stanovte příslušnou velikostní distribuci.

- Z naměřených teplotních průběhů reálné a imaginární složky střídavé susceptibility při různých frekvencích hnacího magnetického pole odvoďte teploty přechodu do blokovacího stavu nanočásticového systému a studujte závislost této teploty na frekvenci hnacího magnetického pole. Ověřte, že pro studovaný systém je $T_0 = 0$ K.
- Z naměřených dat stanovte hodnoty parametrů C_1 a C_2 a ověřte, že spadají do intervalů pozorovaných pro systém sestávající se z magneticky neinteragujících nanočástic.

Úloha 4.3. Ověření poklesu hodnoty Curieovy teploty magnetitu (Fe_3O_4) s klesající velikostí nanočástic v porovnání s hodnotou pro objemový magnetit

Úloha se sestává z měření teplotní závislosti magnetizace v intervalu od 10 do 800 K pro nanočásticové systémy magnetitu (Fe_3O_4) s různou střední velikostí nanočástic. Z průběhu závislosti magnetizace na teplotě se stanoví odpovídající Curieovy teploty a ověří se jejich pokles s klesající velikostí nanočástic.

Měření a vyhodnocení:

- Studujeme dva nanočásticové systémy skládající se z nanočástic magnetitu (Fe_3O_4) sférického tvaru o středním průměru 8 a 12 nm. Tyto nanočásticové systémy magnetitu byly připraveny cílenou oxidací nanočástic nulamocného železa na vzduchu.
- Naprogramujte sekvenci měření teplotní závislosti magnetizace 2 studovaných systémů v intervalu teplot od 10 do 400 K s krokem 2 K v režimu „sweep“ a ve vnějším magnetickém poli o intenzitě 100 Oe.
- Po instalaci pícky dovnitř vzorkového prostoru magnetometru naprogramujte sekvenci měření teplotní závislosti magnetizace 2 studovaných systémů v intervalu teplot od 400 do 800 K s krokem 2 K v režimu „sweep“ a ve vnějším magnetickém poli o intenzitě 100 Oe.
- Ze změřených teplotních závislostí magnetizace stanovte pro jednotlivý studovaný systém jeho charakteristickou Curieovu teplotu a ověřte, že pro nanočásticový soubor s menšími nanočásticemi je jeho Curieova teplota menší než v případě souboru sestávajícího se z větších nanočástic magnetitu. Ověřte rovněž pokles příslušných hodnot T_C obou studovaných nanosystémů oproti hodnotě T_C pro objemový magnetit.
- Pro oba studované nanočásticové systémy odhadněte z rovnice (42) tloušťku povrchové vrstvy nanočástice, která zodpovídá za pokles hodnoty Curieovy teploty oproti hodnotě pozorované pro objemový magnetit.

Použitá a doporučená literatura

Molekulový magnetismus

- O. Kahn, *Molecular magnetism*, Wiley-VCH, New York, 1993.
- R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- R. Boča, *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*, Elsevier, Amsterdam, 1999.
- D. Martien, *AC Magnetic Measurements*, Quantum Design, 2002.
- G. Christou, S. P. Perlepes, E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, R. J. Webb, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 29, 3657.

Supravodivost

- T. A. Vanderah, *Chemistry of Superconductor Materials - Preparation, Chemistry, Characterization and Theory*, Noyes Publications, New Jersey, 1992.
- F. J. Owens, C. P. Poole, Jr., *The New Superconductors*, in Selected topics in superconductivity, series editor: S. Wolf, New York, 1996.
- R. A. Hein, T. L. Francavilla, D. H. Liebenberg, *Magnetic susceptibility of superconductors and other spin systems*, Plenum Press, New York, 1991.
- <http://www.superconductors.org>
- <http://www.supravodice.zcu.cz>

Molekulové magnety

- T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, 1980, 36, 2042.
- R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, 1993, 365, 141.
- L. Thomas, A. Caneschi, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83, 2398.
- K. Weighardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.Int. Ed.*, 1984, 23, 77.
- R. Winpenny, *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*, in Structure and Bonding, 2006, Vol. 122.
- D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford university press, New York, 2006

Magnetické nanočásticové systémy

- C. P. Poole, F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.
- V. E. Borisenko, S. Ossicini, *What Is What in the Nanoworld, A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.

- E. L. Wolf, *Nanophysics and Nanotechnology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, 2003.
- R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- J. Tuček, *Magnetismus nanočástic oxidu železa a dvojného perovskitu typu Sr_2FeRuO_6* , Disertační práce, PřF UP Olomouc, 2008.
- J. Tucek, R. Zboril, D. Petridis, *Maghemite Nanoparticles by View of Mössbauer Spectroscopy*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6, 926 (2006).
- J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Magnetic Relaxation in Fine Particle Systems*, in *Advances in Chemical Physics* Vol. 98, edited by I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley & Sons, New York, 1997, p. 283.