



# **Relaxációs jelenségek vizsgálata mágneses rendszerekben**

## **Study of relaxation phenomena in magnetic systems**

Doktori (PhD) Értekezés Tézisei

Kerekes László

Debreceni Egyetem  
Természettudományi Kar  
Debrecen, 2006

**Témavezető:**

Dr. Vad Kálmán

## 1. Bevezetés

Minden fizikai rendszer rendelkezik egy, a külső feltételek által meghatározott energia-minimummal és arra törekszik, hogy elérje ezt a minimumot. Makroszkopikus fizikai rendszereknél termodinamikai egyensúlyi állapotról beszélünk, melyet az adott külső feltételeknek megfelelő termodinamikai potenciál minimuma jellemez. Ha valami miatt megváltoznak a rendszer állapotát meghatározó paraméterek értékei, akkor a rendszer igyekszik átmenni az új paraméterek által meghatározott egyensúlyi állapotba. Ez a folyamat általában nem pillanatszerűen játszódik le, idő szükséges az új egyensúlyi állapot eléréséhez. A rendszernek ezen új állapotba való átmenetét jellemzi a relaxáció. A relaxáció meglétének egyik oka lehet az, hogy a rendszer olyan belső időállandókkal rendelkezik, melyek nem teszik lehetővé a külső paraméter változások azonnali követését.

A relaxációs folyamatok tanulmányozása összetett rendszerekben elősegíti a rendszerek belső tulajdonságainak a feltárását. Nagyon fontos megérteni a relaxáció folyamatát üvegszerű tulajdonságokat mutató rendszerekben, amilyenek például a viszkózus folyadékok, polimerek és egyéb kémiai anyagok. Egymásba épített és egymással kölcsönható rendszerek tanulmányozása a belső relaxációs folyamatokon keresztül információt szolgáltat az összetett rendszer belső törvényszerűségeire is. Valós fizikai és kémiai rendszerek relaxációs folyamatainak a tanulmányozásával megállapítható, hogy kölcsönhatás-mentes összetett rendszerekben (pl. oldatban lévő elszigetelt atomok, molekulák) a relaxáció rendszerint exponenciális jellegű. Ezek az Arrhenius-típusú relaxációs folyamatok. Ebben az esetben a potenciál gát nagysága, melyek a rendszert alkotó elemek mozgását, vagy állapotváltozását korlátozzák, időben nem változik. De ha a rendszerek elég sűrűn vannak egymásba ágyazva, továbbá a rendszereken belül és egymás között is van kölcsönhatás, a relaxációs folyamat már nem ilyen egyszerű. Bizonyos esetekben a relaxáció az idő logaritmusával fog változni és számos új jelenség is fellép. Ilyenkor a rendszerek közötti csatolási modellek segítségével lehet megérteni a relaxációs folyamatokat.

## 2. Célkitűzés

A relaxációs jelenségekkel foglalkozó irodalmi közlemények száma nagyon sok. Ennek oka az, hogy a relaxáció mérése egy egyszerű és mégis hatékony módszer az anyag belső potenciálgát rendszerének tanulmányozására. Tudományos kutatómunkámban három egymástól független, de a relaxációs folyamatok szempontjából hasonló fizikai rendszert tanulmányoztam. Célul tűztem ki, hogy a relaxációs mérések segítségével olyan kísérleti eredményeket kapjak, melyek elősegítik a folyamatokat meghatározó belső szerkezet megismerést. Vizsgáltam a relaxációs jelenségeket nanokristallitos ferromágneses anyagokban, továbbá perovszkit szerkezetű mágneses és szupravezető anyagokban.

### 3. Eredmények

#### **Gyorsrelaxációs jelenségek mérésére alkalmas mágnes rendszer kifejlesztése.**

A mérések során elsődleges fontosságú volt az, hogy az általunk alkalmazott külső mágneses tér értékét a lehető leggyorsabban tudjuk megváltoztatni. Erre a célra a többi méréshez használt szupravezető mágnes nem felelt meg, hiszen szupravezető mágnesről lévén szó, igen nagy induktivitással rendelkezik. A nagy induktivitás miatt a mágneses tér nagyságát viszonylag lassan lehet megváltoztatni. Ezért merült fel az igény egy új mágnes elkészítésére. A mágnes tervezését adott geometriai feltételeknek és a mágneses térrel szemben állított követelményeknek megfelelően kellett végrehajtanom. Az elkészített mágnes Helmholtz-konfigurációjú, geometriai középpontjában létrehozott mágneses tér nagysága  $6.3 \text{ mT/A}$ , a mágneses tér változtatási sebessége nagyobb, mint  $1 \text{ T/s}$ . A tekercsrendszer által létrehozott mágneses tér a geometriai középpont körül lévő  $5 \text{ mm}$  sugarú és  $6 \text{ mm}$  magas hengeres térrészben  $0,01\%$ -nál jobb homogenitással rendelkezik.

#### **Gyorsrelaxációs jelenségek mérésére alkalmas nagyfrekvenciás szuszceptométer kifejlesztése.**

A váltakozóáramú szuszceptibilitás mérésének szokásos módszerei a rádiófrekvenciás tartományban nehézkesen alkalmazhatók a kábeleken fellépő jelentős fázistolások miatt. A minta és a jelfeldolgozó elektronika távolsága szükségképpen legalább néhány deciméter, mivel a mintát alacsony hőmérsékletre kell hűteni. AC szuszceptibilitás mérésére alkalmas mérőfej megtervezésekor azt a megoldást választottam, hogy a mintát egy párhuzamos rezgőkör tekercsének belsejében helyeztem el. A tekercsben folyó áram gerjeszti a vizsgálatához szükséges rádiófrekvenciás mágneses teret, a minta mágneses momentumának hatását pedig a rezgőkör paramétereinek változása révén detektáljuk. A mérőfej megtervezése mellett a mért feszültségértékek fizikai paraméterekké történő konvertálását is megoldottam.

#### **Megmutattam, hogy a nanokristályos Fe esetében a bifurkációs hőmérséklet az irodalomban közöltekkel ellentétben jóval szobahőmérséklet felett található.**

Golyósmalomban örölt nanokristályos szerkezetű vason ZFC és FC mágneszettségek hőmérsékletfüggését vizsgáltam. ZFC görbék esetében a minták hűtése a legalacsonyabb hőmérsékletig nulla mágneses térben történt, majd ezután a mágneszettségek mérése  $5$ ,  $10$  és  $20 \text{ mT}$  mágneses térben, miközben a hőmérséklet folyamatosan emelkedett. Elérve a maximális hőmérsékletet, a tér változatlan értéke mellett ismételt hűtésekor rögzítettük a FC mágneszettség értékeit. Az FC és ZFC görbék szétválása a spin-üveg állapot kialakulását jellemző bifurkációs pontban következik be, ami jóval  $300 \text{ K}$  felett van.

### **Bebizonyítottam, hogy a nanokristályos vasban a relaxációs folyamatokat a nanoszemcsék határán lévő oxigén koncentrációja alapvetően befolyásolja.**

Méréseimet tiszta nanokristályos Fe anyagon hajtottam végre. Két mintát készítettünk. Az egyiket vákuumban öröltük, a másikat tiszta hélium gázban. Méréseimmel megállapítottam, hogy a gondos preparálási munka ellenére is nagy mennyiségű (4÷12 súlyszázalék mennyiségű) oxigén került az anyagba. Abban a mintában, melyet vákuumban állítottunk elő, nagyobb volt az FC és a ZFC állapotok közötti különbség, mint amelyiket tiszta hélium gázban öröltünk. Vagyis ez a jelenség a nanoszerkezet kialakulásával és az oxigén jelenlétével magyarázható. Az őrlés folyamán a szemcsék közötti határreteg oxigénben dús lesz, mely szuperparamágneses kölcsönhatást közvetít a nanoszerkezet szemcséi között egy bizonyos blokkolási hőmérséklet felett. A relaxáció logaritmikus függvény szerint írható le, ami azt jelenti, hogy a mágneses részecskék között kollektív kölcsönhatás dominál.

### **Különböző frekvenciákon történt váltakozó áramú szuszeptibilitás méréssel a $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-8}$ összetételű anyag dinamikai viselkedését tanulmányoztam.**

E mérések alapján megmutattam, hogy az erősen kölcsönható elemekből álló, a ferromágneses *spinklaszter üveg* – *spinüveg* fázisátmenet határán lévő rendszer a doppelás hatására a spinüveg fázis irányába csúszik. Meghatároztam a folyamatra jellemző aktivációs energiát is.

### **$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ szupravezető egykristályban nagyfrekvenciás szuszeptibilitás méréssel sikerült kimutatnom a mágneses örvényszálak késleltetett mozgását.**

A nagyfrekvenciás szuszeptibilitás méréseivel a célom az örvénymozgás dinamikájában meglévő relaxáció tanulmányozása volt. Ugyanazon a mintán elvégzett audiofrekvenciás és nagyfrekvenciás szuszeptibilitás értékek között jelentős különbség tapasztalható. Az örvényrendszer dinamikai viselkedésének tanulmányozására dolgoztam ki a gyors lemágnesezéses technikát. AC szuszeptibilitást mértem a hőmérséklet, a gerjesztő váltakozó áramú tér és a mágneses tér függvényében. Ábrázoltam a veszteségi csúcshoz tartozó hőmérsékleteket a gerjesztő tér függvényében. A fluxus mozgást jellemző két típusú mechanizmus jól elkülönül egymástól. Mindkét tartományban a veszteségi csúcshoz tartozó hőmérséklet az amplitúdótól hatványfüggvény szerint függ. A frekvenciafüggésből meghatároztam a termikus aktivációhoz tartozó aktivációs potenciált is, melyre nulla külső mágneses tér esetén 0,75 eV értéket kaptam.

## **4. Introduction**

Every physical system has an energy minimum defined by the external conditions and tries to reach it. In case of macroscopic physical systems this thermodynamic equilibrium is characterized by the minimum of the thermodynamical potential defined by the given external conditions. When the values of the parameters characterizing the state of the system change, the system tries to reach the new equilibrium state defined by the new values of the parameters. This process usually does not take place in a moment, a certain amount of time is needed to reach the new equilibrium state. This transition of the system is characterized by the relaxation. The reason of the existence of relaxation could be that the system has such inner time constant which does not allow the system to follow the change of the external parameters immediately.

The study of relaxation phenomena in complex systems help us to study the inner properties of the system. It is very important to understand the relaxation process in systems with glassy properties, like in viscous fluids, polymers and other chemical materials. Study of interacting systems by the inner relaxation phenomena gives information about the inner laws of the complex system. According to the study of relaxation phenomena of real physical and chemical systems it can be stated that the relaxation is frequently exponential (e.g. isolated atoms and molecules in solution). These are the Arrhenius type relaxation phenomena. In this case the energy barrier which confines the dynamics or the phase transitions of the elements of the system is constant in time. But when the systems are embedded in each other very densely and in addition there is an interaction between them and inside the system, the relaxation phenomenon is not so simple. In certain cases the relaxation depends on the logarithm of time and several new phenomena appear. Here the relaxation phenomena can be understood on the basis of coupled models.

## **5. Aims**

We can find numerous publications about relaxation phenomena. The reason of this is that the measurement of relaxation is a simple but very effective method to study the inner potential barrier system of the material. In my thesis I have studied three independent physical systems which are very similar from the view of relaxation. My aim was to get such experimental results which are able to help to get the knowledge of the inner nature of the material. I have studied the relaxation phenomena in nanostructured ferromagnetic materials, in perovskite structured magnetic materials and in superconductors.

## **6. Results**

### **Development of a magnetic system to measure fast magnetic relaxation phenomena.**

During the measurements it was very important to change the external applied magnetic field as quickly as possible. For this purpose the magnetic system used for the other measurements is not appropriate because it has got high inductivity as it is a superconducting magnet. Because of the high inductivity, the magnetic field can be changed very slowly. That is why a new magnet had to be built. During the planning of the magnet the given geometrical and electrical demands had to be taken into account. The magnet has got Helmholtz configuration. In its geometrical center the value of the induced magnetic field is 6.3 mT/A. The rate of the change of the magnetic field is higher than 1 T/s. The magnetic field produced by the magnet has got better than 0.01 % homogeneity around the geometrical center of the magnet in a cylinder of 5 mm radius and 6 mm height.

### **Development of a high frequency susceptometer to measure fast relaxation phenomena.**

The usual way of AC susceptibility can not be used in the radio frequency range because of the phase shifts on the cables. The distance of the sample and the electrical devices is at least a few decimeters because the sample must be cooled down to low temperature. During the planning of the device to measure the AC susceptibility I had put the sample into a coil of a parallel circuit. The current flowing in the coil generates the radiofrequency magnetic field needed for the measurements. The change of the magnetic moment of the sample is detected by the measurement of the parameters of the electrical circuit. I had developed a method to convert the measured electrical parameters to physical parameters.

### **I have proved that the bifurcation temperature in case of nanostructured Fe is high above room temperature.**

I have studied the temperature dependencies of the FC and ZFC magnetizations of nanostructured Fe produced by means of ball milling. In the case of the ZFC measurements the cooling down of the samples performed in zero magnetic field until the lowest studied temperature than the temperature gradually increased while the measurement of the magnetization took place in 5, 10 and 20 mT magnetic field. At the highest temperature at the same magnetic field the FC measurement was carried out while cooling down the sample. The FC and ZFC curves split in the bifurcation point which characterizes the appearance of the spin-glass phase and is high above 300 K.

### **I have proved that the relaxation phenomena in nanostructured iron is highly modified by the concentration of oxygen on the barrier of the nanocrystalline grains.**

I have carried out the measurements on pure nanostructured iron. Two samples had been made. The first one was milled in vacuum the other in pure helium gas. It was found that 4-12 weight percent oxygen is in the samples. The difference between the FC and ZFC magnetic states is higher in the sample produced in vacuum. We attributed this difference in

magnetic behaviour to the disturbing effect of oxygen and the underlying nanostructure as well. From this fact we can say that this phenomena is because of the existence of oxygen and the nanostructure. During the milling procedure the barriers have become rich in oxygen which trasmits superparamagnetic interaction between the grains above a certain blocking temperature. The relaxation can be described by logaritmic function which means that collective interaction is dominant between the grains.

**The dynamical behaviour of the  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  material has been studied by the measurement of AC susceptibility at different frequencies.**

According to these measurements I have proved that a system on the boundary of the ferromagnetic spincluster glass – spinglass phases tend towards the spinglass phase as an effect of the dopping. The activation energy of this process has been calculated as well.

**The delayed motion of the vortices in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  material has been found by the maeasurement of the high frequency AC susceptibility.**

The measurement of the high frequency susceptibility was carried out to study the relaxation in the dynamics of the vortex system. The low and high frequency susceptibilty measurements have given different results on the same sample. The technique of fast change of the magnetic field has been worked out to the study the dynamical behaviour of the vortex system. I have measured the AC susceptibilty as the function of the temperature, the external electrical field and the external magnetic field. I have made graphs about the temperature of the loss peaks as a function of the applied field. The two types of mechanics characterizing the motion of the magnetic flux stand apart. In both ranges the temperature charaterizing the loss peak depends on the amplitude as a power function. I have calculated the activation potential for the thermal activation which is 0,75 eV in case of zero external magnetic field.

## A tézisek alapjául szolgáló közlemények

### List of publications

- [1] S. Mészáros, K. Vad, J. Hakl, **L. Kerekes**, P. Gurin, M. Kis-Varga, S. Szabó, D. Beke and P.F. De Chatel "Identification of a disordered magnetic phase in pure nanocrystalline iron" *Philosophical Magazine B* **81** (2001) 1597.
- [2] J. Hakl, **L. Kerekes**, S. Mészáros, K. Vad, P. Gurin, M. Kis-Varga, I. Uzonyi, S. Szabó and D. Beke "Disordered magnetic phase in partially oxidized bulk nanocrystalline iron" *Czechoslovak Journal of Physics* **52** (2002) 5124.
- [3] **L. Kerekes**, J. Hakl, S. Mészáros, K. Vad, P. Gurin, M. Kis-Varga, I. Uzonyi, S. Szabó and D. Beke "Study of magnetic relaxation in partially oxidized nanocrystalline iron" *Czechoslovak Journal of Physics, Supplement A* **52** (2002) 89.
- [4] J. Hakl, S. Mészáros, K. Vad, **L. Kerekes**, P.F. De Chatel, Z. Németh, Z. Homonnay, A. Vértes, Z. Klencsár, E. Kuzmann, K. Kellner, G. Gritzner "Magnetic and electronic properties of  $\text{Eu}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ " *Czechoslovak Journal of Physics, Supplement D* **54** (2004) 307.
- [5] Z. Németh, Z. Klencsár, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vértes, J. Grenéche, B. Lackner, K. Kellner, G. Gritzner, J. Hakl, K. Vad, S. Mészáros and **L. Kerekes** "The effect of iron doping in  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite" *European Physical Journal B* **43** (2005) 297.
- [6] **L. Kerekes** "Experimental study of fast magnetic relaxation of vortex structures in HTSC crystals" 3rd School on Superconducting Materials and Applications. Anavyssos, Greece, Sept. 22 - Oct. 4, 2001.
- [7] S. Mészáros, K. Vad and **L. Kerekes** "High frequency AC susceptibility technique and physical information Workshop on Vortex Dynamics and dissipation in High-Tc Superconductors" Budapest, Hungary, 26-29 April, 2001.
- [8] **L. Kerekes** "Experimental study of fast magnetic relaxation of vortex structure in HTSC films and single crystals" PhD Workshop on Solid State Physics and Material Science. Kossuth University, Debrecen, Hungary, Nov. 14-15, 1997.
- [9] **L. Kerekes**, L. Hakl, S. Mészáros, K. Vad, P. Gurin, M. Kis-Varga, I. Uzonyi, S. Szabó and D.L. Beke "Magnetic relaxation and disordered magnetic phase in partially oxidized bulk nanocrystalline iron" *Atomki Annual Report* (2002) 43.