



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

TDK dolgozat

A Brown-relaxáció jelenlétének hatása ferrofolyadékok mágneses tulajdonságaira

Vajtai Lili

Témavezető:

Nemes M. Norbert

Profesor

Departamento de Física de Materiales

Facultad de Ciencias Físicas

Universidad Complutense de Madrid

Konzulens:

Simon Ferenc

egyetemi tanár

BME TTK Fizikai Intézet

Fizika Tanszék

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Fizika Tanszék

2022.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Nemes M. Norbertnek az odaadó munkáját, azt, hogy mindig fordulhattam hozzá a kérdéseimmel, hogy rengeteget tanulhattam tőle és azt, hogy lehetővé tette a kutatómunkámat és ennek a dolgozatnak a létrejöttét.

Hálával tartozom a konzulensemnek, Simon Ferencnek is, aki szintén mindig aktívan segítette a munkámat, és aki nélkül ez a kutatómunka szintén nem valósulhatott volna meg.

Köszönettel tartozom Maria del Puerto Moralesnek is, aki a munkám során vizsgált anyagokat bocsátotta a rendelkezésemre, és akitől szintén elképesztően sokat tanulhattam.

Köszönettel tartozom Jose Luis Martineznek, aki nélkül szintén nem valósulhatott volna meg a labormunkám.

Szeretnék emellett köszönetet mondani Eva Cespedesnek, aki felbecsülhetetlen segítséget nyújtott a munkám során, a felmerülő szakmai és technikai jellegű problémáimmal kapcsolatban egyaránt.

A dolgozat elkészítését a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) támogatta a K137852 pályázatok révén, illetve az Innovációs és Technológiai Minisztérium a „Kvantuminformatikai Nemzeti Laboratórium” program révén.

Kivonat

A nanomágneses ferritek szuszpenziójaként kialakított ferrofolyadékok a mágneses anyagok egy új családját képviselik. Ezen anyagok nemcsak a potenciális alkalmazásaik (pl. rákellenes lázterápiában vagy, mint mágnesesen rögzített kenőanyagok) miatt, hanem alapvető viselkedésük kapcsán is érdeklődésre tartanak számot. Jelenleg ezen anyagok alapvető mágneses viselkedése sem ismert változó mágneses térben. Bár az alapvető relaxációs mechanizmusok ismertek, az optimális mérési technikák területén számos nyitott kérdés akad.

A mágneses folyadékok Debye-modelljében a változó külső mágneses tér által kiváltott viselkedést két relaxációs folyamat határozza meg, az ún. Brown- és a Néel-relaxáció. A két folyamat közül a Brown-relaxáció jelenti a mágneses szemcsék tényleges mechanikai mozgását, így a rá jellemző időállandó a folyadék mechanikai tulajdonságaitól (pl. viszkozitás) függ. Emiatt bizonyos körülmények között, például fagyás után, ez a folyamat nem játszik szerepet az anyag makroszkopikusan megfigyelhető tulajdonságaiban, vagyis a két halmazállapotban lényegesen eltérő megfigyeléseket tehetünk. A méréseim során ezeket a különbségeket vizsgáltam magnetometriai módszerekkel, többek között egy ún. SQUID magnetométer segítségével, az Universidad Complutense de Madrid intézményében. A legfontosabb eredményem, hogy sikerült egyértelműen azonosítani a ferrofolyadék megfagyásakor bekövetkező változásokat a makroszkopikus mágneses jellemzőkben.

Abstract

Ferrofluids realized as nanomagnetic ferrite suspensions form a newly studied group of magnetic materials. Besides their promising possible applications (e.g. usage in nanomagnetic thermotherapy or as magnetically immobilized lubricants), their basic properties have also awoken scientific interest. At the current stage of research, the fundamental magnetic behaviour of such materials in alternating magnetic field is unknown. Although their basic relaxation mechanisms are well-described, we still have a long way to go regarding optimal measurement techniques in connection with them.

According to the Debye model of magnetic fluids, the response of such materials triggered by alternating outer magnetic field is determined by two independent relaxation processes, namely the so-called Brown and Néel relaxations. Out of the two, the mechanical motion of the magnetic grains corresponds to the Brown relaxation process, therefore its characteristic time is determined by the mechanical properties of the fluid (e.g. viscosity). In conclusion, under certain circumstances, e.g. in the frozen state of the sample, this relaxation process loses impact on the macroscopically observable properties of the material. This leads to radically different experimental results when investigating liquid and solid states. During my experiments, I examined these differences using the measuring methods of magnetometry, among others a so-called SQUID magnetometer in the institute of Universidad Complutense de Madrid. Most importantly, I succeeded in observing the changes in the macroscopic properties of the investigated ferrofluid caused by the phase transition of the sample.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és motiváció	5
2. A mérések elméleti háttere	7
2.1. Anyagok válasza mágneses térben	7
2.2. Ferromágnesség és ferrimágnesség, szuperparamágnesség	8
2.3. Lineárisválasz-elmélet, relaxációs mechanizmusok	12
2.4. Tér nélkül hűtött (ZFC) és térrel hűtött (FC) mérések	17
3. Méréstechnikai háttér	20
3.1. Quantum Design MPMS3 berendezés működése <i>DC Scan</i> üzemmódban	20
3.2. Quantum Design MPMS3 berendezés kalibrálása	22
3.3. A mérések során vizsgált minták	24
4. Mérési eredmények és értelmezésük	25
4.1. Mágneses hiszterézisgörbék hőmérsékletfüggése	25
4.2. A mágnesezettség telítődésének vizsgálata	26
4.3. FC 100 Oe hűtési és melegítési görbék összevetése	29
4.4. ZFC és FC mérések összevetése	31
4.5. A halmazállapotváltozási hiszterézis vizsgálata	34
5. Összegzés	36
Ábrák jegyzéke	38

1. Bevezetés és motiváció

A magnetit nanoszemcsék és folyadékkal alkotott elegyeik (ferrofolyadékaik) az elmúlt évtizedekben élénk tudományos érdeklődésre tettek szert, hiszen számos területen kiválóan alkalmazhatóak, többek között az orvostudományban (kiemelkedő biokompatibilisságuk miatt), ahol például MRI kontrasztanyagként is használatosak a képalkotás területén, de gyógyszerek célba juttatására is gyakran használják, valamint nanomágneses hipertermiában (magyar az ún. lázterápia) hőközvetítőként. A gyógyászaton kívül is számos alkalmazási lehetőségük ismert, például mágnesesen rögzített kenőanyagként vagy különböző elektronikus eszközökben [1][2].

Ezeknek az anyagoknak előnyös tulajdonsága, hogy szemcsék kémiai összetételét, méretét és alakját kontrollálva hatékonyan hangolhatóak (ferrofolyadékok esetén az oldószer jellemzőivel is) az anyag különböző tulajdonságai. A ferrofolyadékok emellett azért is egy különleges anyagtípust alkotnak, mert ötvözik a folyadékok és a mágneses anyagok tulajdonságait [3][4][5].

A ferrofolyadékok és mágneses nanoszemcsék modellezését többek között az nehezíti meg, hogy a szemcsék önállóan rendelkeznek mágnesezettséggel és ezek összessége adja a makroszkopikusan megfigyelhető tulajdonságokat. Ennek meghatározásához viszont adott esetben figyelembe kell venni a szemcsék közötti kölcsönhatást is, amit jelentősen befolyásolhat a valós mintákban minden esetben jelen lévő, folytonos szemcseméret-eloszlás, emellett természetesen a szemcsék térbeli eloszlása, valamint térbeli orientációja is (amit a mágneses anizotrópia tulajdonságok határoznak meg). A vizsgált rendszerek tipikus méretei mellett ezek a paraméterek nehezen kezelhetőek [6].

A mágneses nanoszemcsék és ferrofolyadékok jelenségeinek fizikai leírására számos elmélet született, például fenomenologikus, a kontinuum mechanikára épülő leírás, a ferrohidrodinamika [4], vagy a szemcsék közötti kölcsönhatás alapján modellező gyenge (például a legegyszerűbb esetben tekinthető szuperparamágnesség modell vagy az ezt mágneses anizotrópia jellemzőkkel kiegészítő változata [6]) és erős (mint például a fagyott ferrofolyadékokban egyes esetekben alkalmazható szuperspin-üveg modell) interakciós határeset [7], de érdemes

megemlíteni a dinamikus jellemzőket leíró, szintén fenomenologikus Landau–Lifshitz–Gilbert-egyenletet is [8]. További nehézséget jelent, hogy egyes esetekben a szemcsék felületi jelenségei is jelentősen módosíthatják a makroszkopikus mágneses jelleget [6].

Ezek a modellek általánosságban jól leírják a különböző jellemzőkkel bíró nanoszemcse-rendszerek mágneses tulajdonságait, azonban bizonyos részletek és jelenségek még mindig magyarázatra várnak, illetve az újonnan szintetizált mágneses szemcsék és ferrofolyadékaik karakterizálása is érdekes feladatot jelent. A ferrofolyadékok általános modellezésére pedig, amik a nanoszemcse-rendszerek egy különleges osztályát alkotják, ötvözve a folyadékok és a mágneses anyagok tulajdonságait, az eddigieken kisebb érdeklődés irányult.

A dolgozatban közölt mérések során két, magnetitet tartalmazó ferrofolyadékon végeztem alapvető, a mágneses karakterizálás részét képező, a mágneses tér és a hőmérséklet változtatásával végzett méréseket, különös figyelmet fordítva a minták és az anyagcsalád kevésbé jól dokumentált jellemzőire és a minták között megfigyelhető különbségekre, valamint azok lehetséges okaira. A mérések során a minták fagyása közben megfigyelhető változásokat is megfigyeltem, ebből következtetve a Brown-relaxáció szerepére a mágneses válaszban.

A dolgozat témájában a BSc szakdolgozatomhoz kötődik, melyben a ferrofolyadékok dinamikus mágneses válaszát és a dinamikus mágneses szuszceptibilitásának rádiófrekvenciás technológiával történő mérésének lehetőségeit vizsgáltam (hasonló jellegű munka már korábban is folyt a kutatócsoportban [9][10][11][12][13]). Az ebben a dolgozatban közölt eredmények teljes egészében a BSc szakdolgozatom védését követő nyári gyakorlat során születtek meg, és a ferrofolyadékok egyensúlyi tulajdonságaira és azok magyarázatára vonatkoznak. A két munka eredményei (valamint jelen dolgozat és a kutatócsoport további munkája) között így nincsen semmilyen átfedés. Egyben a TDK dolgozat bevezetője sem tartalmaz a BSc szakdolgozathoz szó szerint egyező átvételeket.

2. A mérések elméleti háttere

2.1. Anyagok válasza mágneses térben

Ismert, hogy mágneses tér hatására az anyagokban (általában gyenge) mágneses válasz figyelhető meg, így anyag jelenlétében a mágneses indukció ($\mathbf{B}$), a mágneses térerősség ($\mathbf{H}$, a továbbiakban mágneses tér) és az anyagra jellemző mágnesezettség ($\mathbf{M}$) között a következő összefüggés áll fenn:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{M} + \mathbf{H})$$

A kifejezésben μ_0 a vákuum mágneses permeabilitása. Ez azt jelenti, hogy a mágneses energiában a mágneses tér járuléka mellett egy anyagi járuléka is megjelenik. A mágneses válasz az anyag atomi szerkezete mellett többek között a hőmérséklettől is függ.

A mágnesezettség egy sűrűség jellegű mennyiség, az adott anyag egységnyi térfogatára jellemző, így a mágneses testek egészének jellemzésére egy másik, mágneses momentumnak nevezett mennyiséget használunk. A mágneses momentum és a mágnesezettség közötti arányossági tényező így a test térfogata: $\mathbf{m} = \mathbf{M} \cdot V$.

A tapasztalatok szerint egy anyag mágnesezettsége nem nőhet minden határon túl, nagy mágneses terek hatására a szaturációs mágnesezettség értékéhez tart ($\mathbf{M}_s$).

A mágnesezettség és a mágneses tér kapcsolatát lineáris, izotróp anyagokban az anyag mágneses szuszceptibilitása (χ , ebben az egyszerű esetben egy skalár konstans) adja a következő összefüggéssel: $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$. Bizonyos anyagok esetén a mágnesezettség-mágneses tér görbén hiszteretikus viselkedést figyelhetünk meg, ami az anyag válaszának az előlélettől való függését, bizonyos értelemben az anyag memóriáját jelenti. Ilyen esetekben a mágnesezettség-mágneses tér görbén zárt hurkok, úgynevezett hiszterézishurkok jelennek meg. Belátható, hogy a hiszterézishurkok területe arányos a hurok bejárása során a rendszerben disszipált energiával [9][14][3].

A mágnesezettség-mágneses tér görbe sok esetben értékes információkkal szolgálhat a vizs-

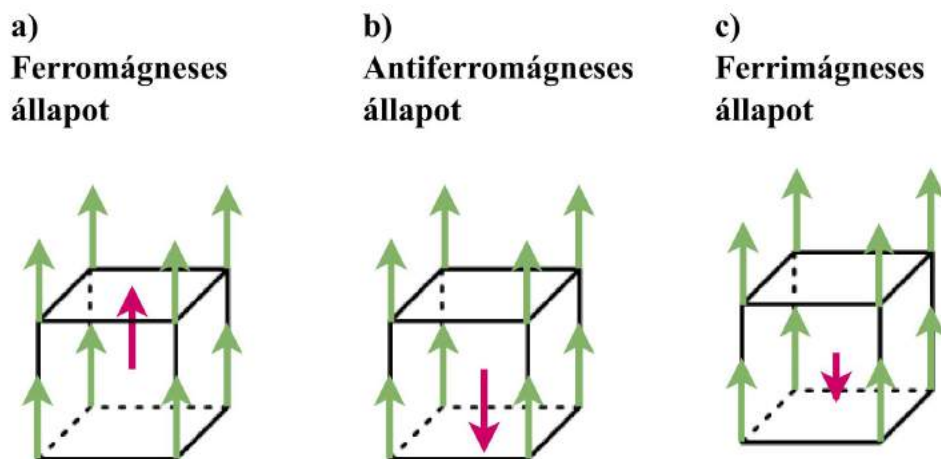
gált anyag tulajdonságairól, így a dolgozat elkészítése során ilyen görbéket is felvettem.

2.2. Ferromágnesség és ferrimágnesség, szuperparamágnesség

A tapasztalat szerint bizonyos anyagokban a mágnesezettség mágneses tér jelenléte nélkül is nemzérus értéket vesz fel. Az ilyen anyagok legegyszerűbb fajtáiban mikroszkopikusan a kristályrács két alrácsra osztható, az alrácsokban a mágnesezettségek azonosak, de a két rács egymáshoz képest többféleképpen is rendeződhet, még ha meg is szorítjuk a jelenséget a legegyszerűbb esetre, amikor a mágnesezettségek egy egyenes mentén orientálódnak.

Ferromágnesesnek hívjuk azokat az anyagokat, amikben a két alrács mágnesezettsége azonos irányba mutat (1.(a) ábra). A ferrimágneses anyagokban ettől eltérően, ellentétes irányba mutatnak az alrácsok mágnesezettségei, de nem egyenlítik ki egymást (1.(b) ábra). Csupán makroszkopikus tulajdonságok alapján, a mikroszkopikus szerkezet ismerete nélkül nem különböztethető meg a két anyagtípus.

A ferrimágneses állapot speciális eseteként tekinthető az antiferromágneses állapot, amiben a két alrács ellentétes irányban álló mágnesezettségei kiegyenlítik egymást (1.(c) ábra). Ebben az esetben az anyag makroszkopikusan nem tűnik mágnesesnek.



1. ábra. a) ferromágneses állapot, b) antiferromágneses állapot, c) ferrimágneses állapot szemléltetése tércentrált köbös rácson [9]

Ez a szigorú rendezettség azonban bizonyos hőmérséklet felett megszűnik, ezt a hőmérsékletet nevezzük ferromágneses és ferrimágneses esetén Curie-hőmérsékletnek, antiferromágneses esetén Néel-hőmérsékletnek. Ezen hőmérsékletek felett a mágneses rendezettség hiányában az anyagoknak nem lesz eredő mágnesezettsége mágneses tér jelenléte nélkül, vagyis paramágnessé válnak [9][14].

A méréseim során vizsgált ferrofolyadékok magnetit nanoszemcséket tartalmaznak, ez az anyag ferrimágneses.

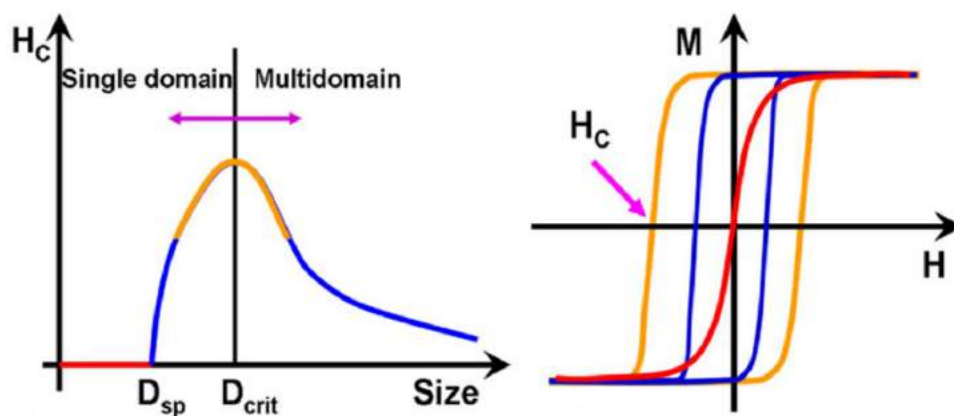
A ferri- és ferromágneses anyagokban egyaránt megfigyelhető, hogy az atomi mágneses momentumok szigorú rendezettsége egy bizonyos méret felett nem bizonyul energetikailag kedvezőnek, így makroszkopikusan domének alakulnak ki bennük, amik mágnesesen rendezett tartományok, egymáshoz képest azonban mágneses tér jelenléte nélkül rendezetlenek. Ennek következményeképpen makroszkopikusan mágneses tér nélkül ebben az esetben sem mutatnak mágneses tulajdonságokat az ilyen tulajdonságú testek. A mágneses választ ebben az esetben számos, a doménekre jellemző tényező befolyásolja, mint a domének közötti kölcsönhatás vagy a mágneses anizotrópia jelenségek.

Növekvő mágneses tér hatására az addig rendezetlen doméneknek egyre nagyobb része áll a térrel megegyező irányba, így egy rendezettebb szerkezet jön létre makroszkopikus skálán. A mágneses teret egy ilyen állapot létrehozása után kikapcsolva viszont nem szűnik meg teljes mértékben ez a rendezettség, az anyagban valamilyen remanens mágnesezettség figyelhető meg ($\mathbf{M}_r$). Ez az állapot a mágneses tér ellenkező irányba történő növelésével szüntethető meg, a zérus mágnesezettséghez tartozó mágneses teret koercitív térnek nevezik ($\mathbf{H}_c$). Ezt a jelenséget, hogy az anyag mágneses állapota az előélettől függ, nevezzük mágneses hiszterézisnek (kvázisztatikus mágneses terekkel megfigyelt jelenség esetén statikus mágneses hiszterézisnek), amit már korábban említettem, a 2.1. szakaszban. A 2. ábra jobb oldalán láthatóak különböző koercitív tér értékek mellett jellemző mágnesezettség-mágneses tér görbék, a mágnesezettség telítődésének folyamata, bizonyos esetekben pedig a zárt, nemzérus felületű hiszterézisgörbék is [9][14].

Tapasztalatok szerint, ha a ferro- vagy ferrimágneses anyagok szemcséinek méretét csökkentjük, egy bizonyos kritikus méret alatt megszűnik az összetett doménszerkezet (a 2. ábrán D_{crit}), a különböző anizotrópia jelenségeknek megfelelően a szemcsében lévő mágneses momentumok azonos irányban állnak, a szemcse mágnesezettsége megegyezik a telítési mágnesezettséggel (ez a rend csak a Curie-hőmérséklet alatt marad meg).

Mivel ezeknek a szemcséknek a teljes mágneses momentumának irányát nagyobb energiával lehet csak megváltoztatni, mint az összetett doménszerkezetű esetben a doménfalakat átrendezni, az egydoménes szemcsékre nagyobb koercitív tér jellemző, mint az összetettekre.

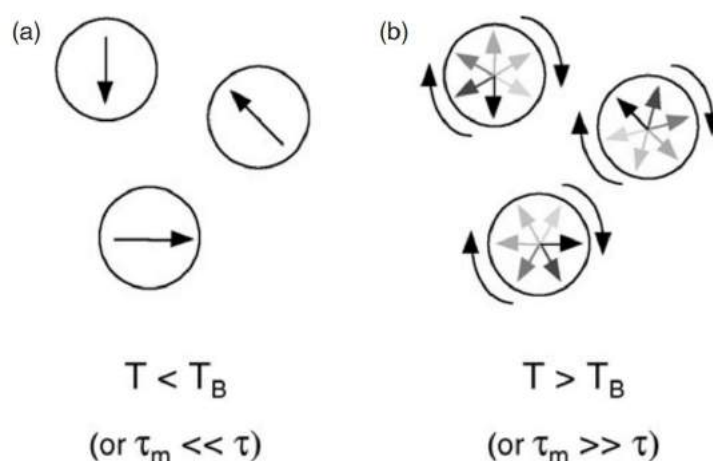
A szemcsék méretét tovább csökkentve egy újabb kritikus méret alatt a koercitív tér azonosan zérussá válik (a 2. ábrán D_{sp}), ezt nevezzük szuperparamágneses állapotnak. Ebben a tartományban a szemcsék között viszonylag kicsi a kölcsönhatás, így ebben az esetben sem alakul ki spontán rendezett szerkezet. A szemcséken belül ebben az esetben is azonos irányban rendeződnek a mágneses momentumok, a szemcsék így egy-egy, a telítési mágnesezettséggel rendelkező „makrospinnek” tekinthetők. A megfigyelhető mágnesezettség-mágneses tér görbék alakja függ a szemcsemérettől, nagyobb szemcseméretre már kisebb térben is mágneses telítődés figyelhető meg [9][14].



2. ábra. Bal oldal: koercitív tér a szemcseméret függvényében, jobb oldal: az egyes tartományokra jellemző makroszkopikus mágnesezettség-mágneses tér görbék [3]

Érdemes megjegyezni, hogy a szuperparamágneses jelleg nem csak a szemcseméret, hanem

a hőmérséklet és a mérési idő függvénye is. A mágneses tér változását követően a mágnesezettség változását relaxációs mechanizmusokkal modellezhetjük (ez részletesebben a 2.3. szakaszban kerül kifejtésre), a mágneses viselkedés pedig annak függvényében másnak tűnik, hogy a mérési idő (τ_m) a relaxációs időhöz képest (τ) mekkora.



3. ábra. A nanomágneses szemcsék blokkolt és paramágneses viselkedése közötti különbség szemléltetése különböző hőmérsékletek, illetve mérési idők esetén [14]

$\tau \ll \tau_m$ esetben a szemcséknek van idejük elfordulni, ebben az esetben paramágneses viselkedést látunk (3.(b) ábra). $\tau_m \gg \tau$ esetben viszont a szemcsék a mérési idő alatt nem tudnak megfelelően elfordulni, a rendszer látszólag rögzített, állapotban van (3.(a) ábra). A két eset közötti átmenetet a hőmérsékletet változtatva a $\tau = \tau_m$ kifejezés által meghatározott blokkolási hőmérséklet (T_B , *blocking temperature*) adja. Ez a hőmérséklet természetesen a szemcseméret, a szemcseméret-eloszlás és a mérési idő által meghatározott [3][14][9]. Erről a 2.4. szakaszban lesz még szó.

A szuperparamágneses ferrofolyadékok mágnesezettség-mágneses tér görbáját bizonyos esetekben (jól meghatározott szemcseméret, sok spint tartalmazó szemcsék, elhanyagolható kölcsönhatás a szemcsék között) jól közelíti a következő kifejezés (a mágnesezettség és a mágneses tér vektor jellegét nem jelölöm, párhuzamosságot feltételezve közöttük) [15][16]:

$$M(H) = M_s \cdot L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (1)$$

Itt $L(x) = \text{cth}(x) - 1/x$ a Langevin-függvény, $\text{cth}(x)$ a hiperbolikus kotangens függvény, M_s a folyadék szaturációs mágneszettsége, k_B a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet, μ pedig a mágneses szemcsék mágneses momentuma. A pontosabb leíráshoz a ferrofolyadékokban lévő mágneses szemcsék szemcseméret-eloszlását is figyelembe kell venni (ez jellemzően egy log-normális eloszlást jelent), valamint a szemcsék kölcsönhatásait.

A megfigyelések szerint a telítési mágneszettség a hőmérséklet növekedésével csökken, ezt a jelenséget következő összefüggéssel lehet közelíteni (Bloch-törvény) [15][16]:

$$M_s(T) = M_s(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^\alpha\right) \quad (2)$$

Ebben az összefüggésben $M_s(0)$ a szaturációs mágneszettség $T = 0$ K-en, T_0 az a hőmérséklet, amin a szaturációs mágneszettség zérussá válik. α egy exponens, ami függ a mágneses szemcsék tulajdonságaitól és adott esetben különböző lehet bizonyos hőmérséklettartományokban is [15][16].

A dolgozat elkészítése közben végzett mérések során vizsgált minták a fennálló mérési körülmények között várhatóan ebbe a szuperparamágneses tartományba esik a viselkedésük.

2.3. Lineárisválasz-elmélet, relaxációs mechanizmusok

A szuperparamágneses szemcséket tartalmazó folyadékokat a legegyszerűbben a lineárisválasz-elmélet keretein belül lehet leírni, ez a modell elhanyagolja a szemcsék közötti kölcsönhatásokat, csupán a szemcsék gerjesztéssel szemben mutatott (energetikai jellegű anizotrópiából vagy a hordozó közegben fellépő súrlódásból származó) tehetetlenségéből indul ki.

Az elmélet általános esetben egy rendszer lineárisnak feltételezett válaszát írja le egy tetszőleges (általános esetben időfüggő) gerjesztésre. Ferrofolyadékok esetén ez a mágneszettség (M , a rendszer válasza) és a mágneses tér (H , gerjesztés) közötti kapcsolatot adja meg az idő

függvényében, a következő alakban (a mennyiségek vektor jellegét elhagyva, párhuzamosságot feltételezve) [17]:

$$M(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t-t')H(t') dt'$$

A kifejezésben megjelenik az anyag mágneses szuszceptibilitása (χ , a 2.1. szakaszban már volt róla szó), mint a rendszer Green-függvénye. Az összefüggést Fourier-transzformálva előállítható a két mennyiség kapcsolata a körfrekvencia függvényében is [17]:

$$M(\omega) = \tilde{\chi}(\omega)H(\omega)$$

Ebben az esetben a mágneses szuszceptibilitás már egy komplex mennyiség ($\tilde{\chi}(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$, i a képzetes egység), aminek valós része ($\chi'(\omega)$) az anyagnak a gerjesztéssel azonos fázisban adott válaszát jelzi, a képzetes rész ($\chi''(\omega)$) pedig a $\frac{\pi}{2}$ fázisban eltolts választ. A képzetes rész jelenléte a rendszer egyfajta tehetetlenségét jelzi, a mágneses válasz a gerjesztéshez képest valamilyen fáziskéséssel jelenik meg. Általánosan elmondható, hogy a Green-függvény képzetes része arányos a rendszerben elnyelt teljesítménnyel, belátható, hogy ez ebben az esetben így van [9].

A szuszceptibilitás pontosabb, közelítő formájához a relaxációsidő-közelítés segítségével juthatunk el. Ebben a közelítésben feltételezzük, hogy a mágneses válasz egy eredő relaxációs idővel írható le, vagyis a mágneses szuszceptibilitás (az anyag válasza egy pillanatszerű gerjesztésre) az idő függvényében egy exponenciális lecsengést mutat (a közelítésben elhanyagoljuk a folytonos szemcseméret-eloszlást is): $\chi(t) \propto e^{-t/\tau}$, ahol τ a jellemző relaxációs idő, amit a 2.2. szakaszban már említettem. Így a mágneses szuszceptibilitás körfrekvenciától való függése a következő formába írható (χ_0 a DC mágneses szuszceptibilitás) [17][9][8]:

$$\chi'(\omega) = \chi_0 \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

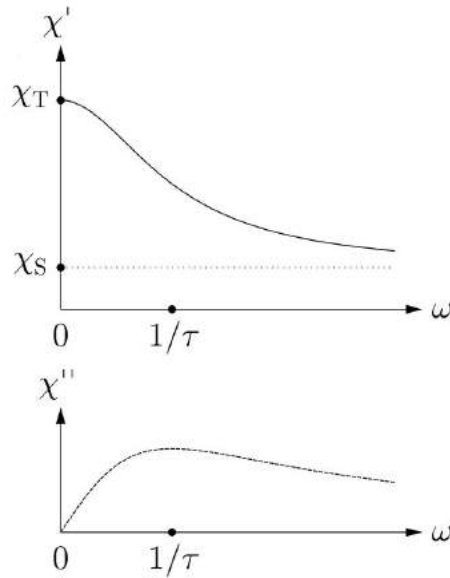
$$\chi''(\omega) = \chi_0 \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

A mágneses szuszceptibilitás valós és képzetes részét a körfrekvencia függvényében a 4. ábra szemlélteti. A lineárisválasz-elmélet szerint a válaszfüggvény valós és képzetes részét a Kramers–Kronig-transzformáció köti össze, belátható, hogy ez a relaxációsidő-közelítésben is teljesül. A Kramers–Kronig-transzformáció szerint [17][9]:

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathbb{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathbb{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Az összefüggésekben $\mathbb{P}$ a főértékintegrál.

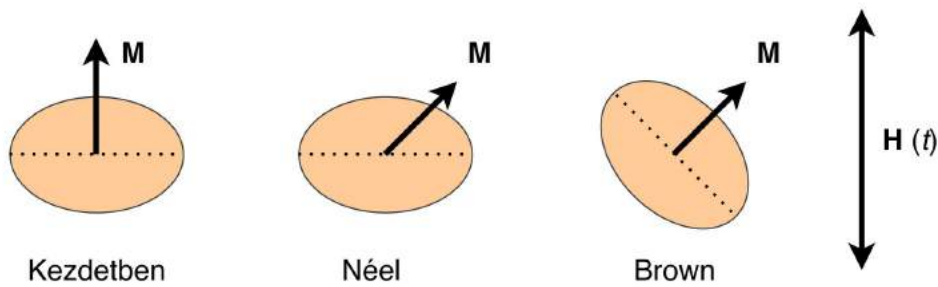


4. ábra. A mágneses szuszceptibilitás valós és képzetes része a körfrekvencia függvényében [17]

A ferrofolyadékokban a mágneses tulajdonságot a ferro- vagy ferrimágneses szemcsék adják, amik valamilyen folyékony hordozó közegben vannak elosztatva. A folyadék mágneses

válaszának leírásához így ezeknek a mágneses szemcséknek a viselkedését kell megadnunk. Ezekben az anyagokban a relaxációsidő-közelítés során két, egymástól függetlenül zajló relaxációs folyamat eredőjeként közelítjük a mágneses választ. Ezek a folyamatok a Néel- és a Brown-relaxáció, amelyek karakterisztikus idői (sorrendben τ_N és τ_B) segítségével az eredő relaxációs idő a következő alakban fejezhető ki [9][3][8]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}$$



5. ábra. A Néel- (középen) és a Brown-relaxáció (jobbra) mechanizmus szemléltetése [9]

A Néel-relaxáció során a mágneses szemcse térbeli iránya nem változik, csak a mágnessétség fordul el a szemcséhez képest (5. ábra, középső rész). A jellemző relaxációs idő kis mágneses térben (6. ábra) [9][3][8][2]:

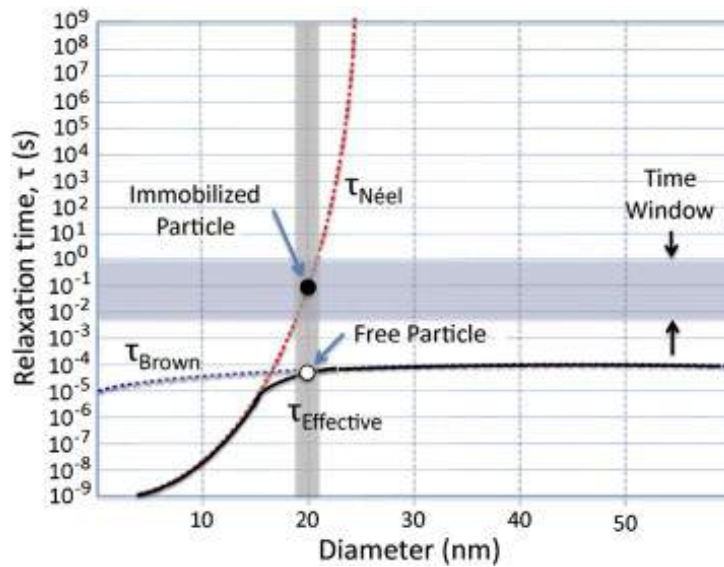
$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (3)$$

Itt τ_0 tekinthető konstansnak (értéke 10^{-9} s nagyságrendű), K a szemcsékre jellemző mágneses anizotrópia konstans, V a szemcse térfogata, k_B a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet. KV a szemcsék elfordulását gátló mágneses energiáját közelítő magassága kis mágneses tér esetén. Így a Néel-relaxáció abban az esetben mehet végbe, amikor a termikus energia összemérhető, vagy nagyobb, mint az energiagát. Érdeemes megjegyezni, hogy a Néel-relaxációs idő meghatározására nagy mágneses tér és a mágneses tér általános iránya esetén nincs általánosan ismert, analitikus kifejezés [18].

A Brown-relaxáció folyamata során a szemcse egésze elfordul a térben, a mágnesezettség pedig a szemcséhez képest rögzített (5. ábra, jobb oldal). A mechanizmusra jellemző relaxációs idő (6. ábra) [9][3][8][2]:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (4)$$

Ebben az összefüggésben V_H a szemcse hidrodinamikai térfogata (ami a szemcse valós térfogata mellett a szemcse forgásakor vele mozgó folyadéktérfogatot is tartalmazza), η pedig a hordozó folyadék dinamikai viszkozitása. A Brown-relaxáció így akkor mehet végbe, ha a szemcsék szabadon elfordulhatnak a közegben.



6. ábra. A Néel- és a Brown-relaxáció relaxációs idői a szemcseméret függvényében ((3) és (4) kifejezések) egy adott minta esetén, az eredő relaxációs idő, valamint a fagyáskor bekövetkező változás szemléltetése [19]

Látható, hogy mindkét relaxációs idő függ a szemcsemérettől, de a Brown-relaxációs idő csak hatványfüggvény szerint, a Néel-relaxációs idő pedig exponenciálisan. Így megállapítható, hogy kis szemcsék esetén a Néel-relaxáció, nagy szemcsék esetén pedig a Brown-relaxáció határozza meg a mágneses választ. Csak egy keskeny tartományban esnek hasonló nagyságrendbe a relaxációs idők, és adnak hasonló mértékű járulékokat [2][19].

A közelítés hátránya (amit a mágneses folyadékok Debye-modelljének is neveznek), hogy csak kis mágneses térben, a szemcsék közötti kölcsönhatás hiányában pontos. Emellett a relaxációs idők szemcsemérettől való függése miatt a folytonos szemcseméret-eloszlás is rontja a modell alkalmazhatóságát. Híg mintákban (elhanyagolható szemcsék közötti kölcsönhatás esetén) és keskeny szemcseméret-eloszlás esetén viszont pontos közelítésnek számít a modell [9][8][3].

Érdekes a mérések során a ferrofolyadékok fagyását megfigyelni, hiszen szilárd halmazállapotban a Brown-relaxáció megszűnik (6. ábra), ez pedig bizonyos esetekben a relaxációs idő ugrásszerű megváltozását eredményezi, így a mágneses jellemzők is nagymértékben változnak. A Brown-relaxáció hiányában pedig a Néel-relaxáció határozza meg a mágneses választ ((3) kifejezés), amelynek jellemző relaxációs ideje az exponensben tartalmazza a hőmérsékletet, így a hőmérséklet változtatásával nagy változások idézhetők elő a relaxációs időben és a mágneses tulajdonságokban is [3].

2.4. Tér nélkül hűtött (ZFC) és térrel hűtött (FC) mérések

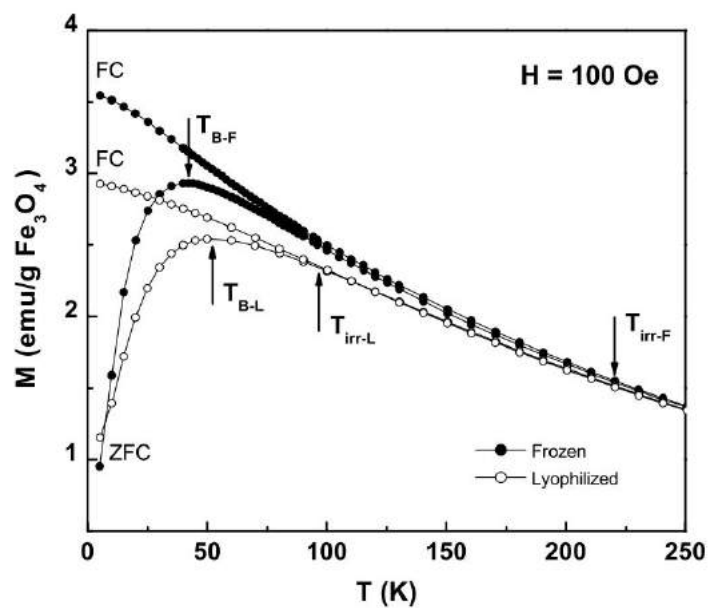
Az anyagok mágneses tulajdonságainak tanulmányozásához gyakran vizsgálják a mágnesezettség alakulását a hőmérséklet függvényében. Az ilyen mérések során az anyag memóriaeffektusai is vizsgálhatóak, ha különböző mágneses terekben hasonlítjuk össze a mérési eredményeket.

A két legalapvetőbb mérés, amivel ezek a memóriaeffektusok vizsgálhatóak, a ZFC és az FC mérések. A ZFC mérések (*zero-field cooled*, tér nélkül hűtött) során a mágneses anyagot mágneses tér nélkül hűtjük le, így kialakul egy rendezetlen állapot kis hőmérsékleten (a szemcsék térbeli orientációja és a mágnesezettségük iránya egyaránt véletlenszerű) majd a melegítést valamilyen mágneses tér mellett végezzük el, ennek során pedig mérjük a mágnesezettség alakulását. Ezekben a mérési eredményekben általában megfigyelhető egy maximális mágnesezettség érték, a 2.2. szakaszban említett blokkolási hőmérséklet, T_B [3]. Ez az a hőmérséklet, amin a termikus energia összemérhetővé válik a Néel-relaxációs idő képletében ((3) kifejezés)

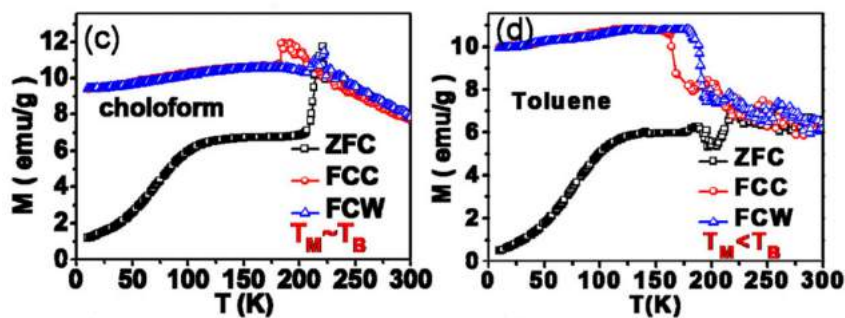
szereplő energiagáttal, így megvalósulhat a mágneses tér által kiváltott rendezettség. Magasabb hőmérsékleteken viszont a termikus energiából származó mozgások fokozatosan szétzilálják ezt a rendezettséget. A blokkolási hőmérséklet értéke és a körülötte megfigyelhető mágnesezettségi csúcs alakja erősen függ többek között a minta szemcseméret-eloszlásától. Érdekes megemlíteni, hogy a blokkolási hőmérséklet és a ZFC mérési eredmények között a valódi minták szemcseméret-eloszlása miatt nem egyértelmű a kapcsolat, a szakaszban bemutatott definíció csak egy lehetséges javaslat erre [20].

A másik alapvető mérési eljárást az FC mérések (*field cooled*, térrel hűtött) alkotják. Ennek során a minta hűrését mágneses térben végzik el (így egy rendezett állapot alakul ki kis hőmérsékleten), majd a melegítést is, és eközben veszik fel a mágnesezettség adatokat a hőmérséklet függvényében. Az ilyen méréseket általában ZFC mérésekkel párban, azonos mágneses teret alkalmazva végzik el, így meghatározható az a hőmérséklet, amin eltűnik a két mérés közötti különbség, vagyis ahol teljesen függetlenné válik az előléttől a mérési eredmény. Ezt a hőmérsékletet nevezzük irreverzibilitási hőmérsékletnek (T_{irr} , *irreversibility temperature*) [21][22]. A 7. ábrán látható két-két, tipikus alakot mutató FC és ZFC görbe különböző mintákon mérve, jelölve rajta a blokkolási és az irreverzibilitási hőmérsékletet.

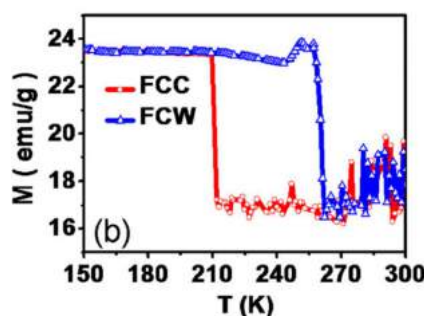
A ferrofolyadékokon mért FC és ZFC eredményekben más érdekes jelenségeket is megfigyelhetünk, például a hordozó folyadék megfagyásának hatását, ami a mágnesezettség görbék szakadásában vagy törésében jelenik meg (8. ábra). Emellett bizonyos esetekben látható egy átmeneti, úgynevezett „előolvadási fázis” is a folyadék olvadása közben, melynek során a mágneses szemcsék elfordulhatnak a tengelyük körül a folyadék szemcsék körüli lokális olvadása következtében, de továbbra sem végezhetnek haladó mozgást a közegben (9. ábra). Érdekes jelenség még a folyadék és szilárd halmazállapotok közötti hiszterézis (elképzeltetők olyan hőmérséklet értékek, amelyek mellett a minta folyékony és szilárd halmazállapotú is lehet, 9. ábra), ami a minta melegítése és hűtése közben felvett adatokban megfigyelhető különbségek alapján azonosítható [3][23][2].



7. ábra. Két ZFC-FC mágneszettség-hőmérséklet karakterisztika pár, jelölve rajtuk a blokkolási (T_B) és az irreverzibilitási hőmérsékleteket (T_{irr}) [22]



8. ábra. Különböző oldószerekben mért térben hűtés (FCC) és térben fűtés (FCW), valamint tér nélkül hűtés (ZFC) görbék, egyik esetben (d) a mágneszettség ugrása, a másikban (c) csak a törése látszik a térben hűtés során [3]



9. ábra. Térben hűtés (FCC) és térben melegítés (FCW) görbék, amiken jól látszódik a két halmazállapot hiszterézise és az „előolvadás” jelensége (az FCW görbe kis csúcsa a nagyobb, olvadást jelző ugrás előtt) [3]

3. Méréstechnikai háttér

3.1. Quantum Design MPMS3 berendezés működése *DC Scan* üzemmódban

A dolgozat elkészítése közben végzett méréseim során egy Quantum Design MPMS3 (*Magnetic Property Measurement System*) berendezést használtam, *DC Scan* üzemmódban. Ezzel a beállítással különböző, ideális esetben minél inkább pontszerű minták mágneses momentuma mérhető.

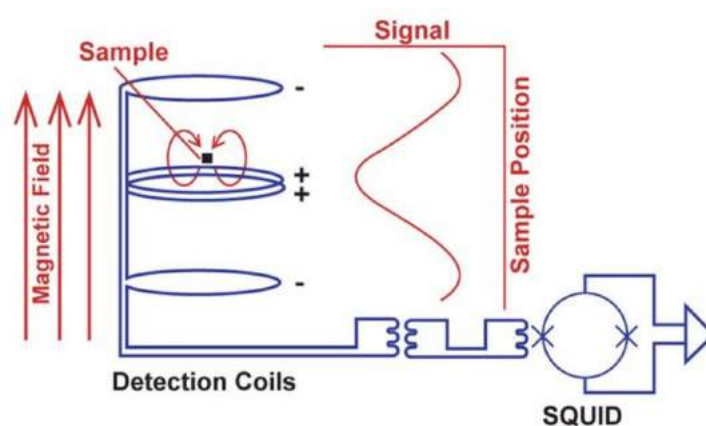
A minta a mérések során egy szupravezető detektáló hurokban helyezkedik el, minél jobban középre igazítva. A hurokhoz egy DC SQUID (*Direct Current Superconducting Quantum Interference Device*) egy transzformátoron keresztül, induktívan csatolódik. Ez a SQUID a külső, zavaró mágneses terek hatásának kiküszöbölése érdekében le van árnyékolva.

A detektáló rendszerben a mágneses tér változása során mágneses fluxus ragadhat, ami a mérések hibájához vezethet. Ennek kiküszöbölése érdekében egy fűtő berendezés van a rendszerhez csatlakoztatva, aminek segítségével a csatoló transzformátor 10ms nagyságrendű időtartam alatt lekvenselhető, majd visszaállítható szupravezető állapotba [24].

A vizsgált minta környezetében mágneses tér idézhető elő egy szupravezető mágnes segítségével, aminek az árama és így a mágneses tere is változtatható. Az előidézett mágneses tér

értékét torzítja a mágnesben ragadt fluxus. Ennek nagysága a mágnesre jellemző érték, amit 3.2. szakaszban leírt módon lehet meghatározni (a mágneses tér növelése és csökkentése során más torzulás jellemző), így a későbbiekben a mérés során beállított mágneses tér értékek ennek megfelelően korrigálhatóak.

Elegendően kis kiterjedésű vizsgálandó minta esetén a helyzetét változtatva változik a detektáló hurok felületére eső fluxus, így a hurokban keltett áram is. Az áram-pozíció függvény tipikus alakja a mérési berendezés vázlatával együtt a 10. ábrán látható. A mért függvény pontos alakját a minta alakja és mérete határozza meg [24].



10. ábra. Az MPMS3 *DC Scan* mérési módjának vázlata, valamint egy tipikus áram-pozíció függvény [24]

A 10. ábrán látható, hogy detektáló hurokból igazából négy található a berendezésben, amik úgy vannak elrendezve, hogy a külső mágneses térnek és gradiensének a hatását kiküszöböljék, így csak a minta által keltett tér kelt áramot a rendszerben.

A berendezésben a detektáló hurkok induktív csatolásban vannak a DC SQUID-del, ami ebben a mérési berendezésben nem közvetlenül fluxus feszültséggé alakítását végzi, hanem azt a szerepet tölti be, hogy nagy érzékenységgel áramot alakít feszültséggé. A SQUID feszültségét ezután erősítik és digitalizálják. A SQUID feszültség visszacsatolható a detektáló hurkokra olyan módon, hogy a hurkokban folyó áram kinullázódjon, így elkerülhető, hogy ténylegesen áram folyjon bennük. Ebben az elrendezésben a visszacsatolási áramból származik a SQUID

feszültsége [24].

A *DC Scan* mérési mód során az eszköz a mintát kétszer, ellenkező irányban mozgatja el a detektáló hurkok előtt, így kétszer veszi fel a SQUID válaszát a minta pozíciójának függvényében. Szinuszos mozgatás esetén a sebesség a mérőhurkok közepe táján a legnagyobb, pedig abból a tartományból érdemes felvenni a legtöbb adatot, ezért ez a hullámforma nem ideális a mozgatás megvalósításához. Ezért a mozgatást a berendezés egy háromszögjel szerint végzi, ami lehetővé teszi az egyenletes eloszlással történő adatfelvételt a hurkok közepén. A háromszögjel hátránya, hogy a szélső helyzetekben nagyon nagy a minta gyorsulása, így a mozgatás nem tökéletesen ilyen függvény szerint történik, hanem egy olyan háromszögjel szerint, aminek csúcsai körül négyzetes gyorsulás valósul meg (ebből a gyorsuló tartományból általában nem is történik adatfelvétel).

A mérést vezérlő szoftver felveszi az idő függvényében a minta pozícióját és a SQUID által adott feszültséget, majd a feszültség-pozíció függvényre függvényt illeszt pontszerű, a mérés során állandó dipóltérrel rendelkező mintát feltételezve. A mérési eredmények feldolgozásához minden esetben két illesztést végez a szoftver, egyet rögzített, a mérés előtt meghatározott középpozícióval, egyet pedig úgy, hogy a középpozíciót szabad paraméterként kezeli. A minta mágneses momentuma is egy-egy paraméterként jelenik meg a két illesztésben [24].

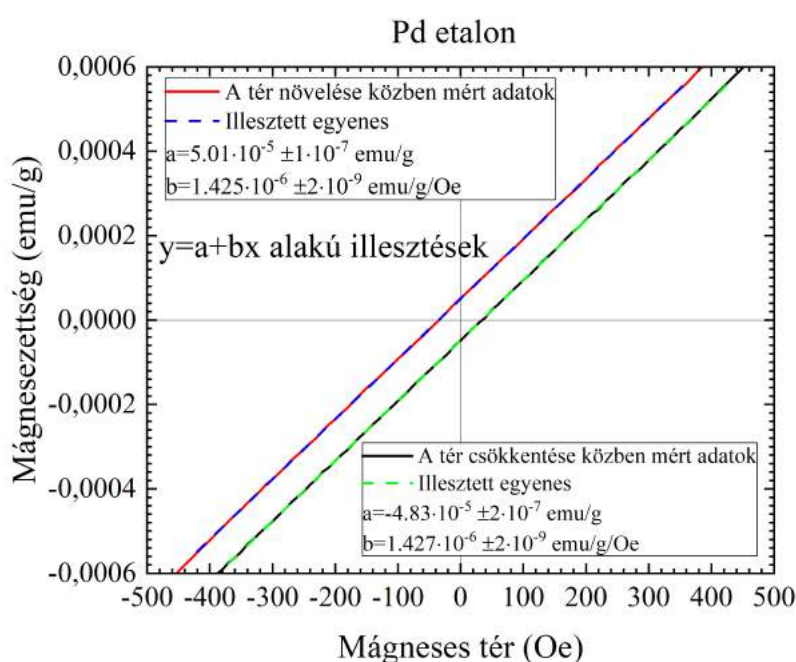
3.2. Quantum Design MPMS3 berendezés kalibrálása

Mint minden szupravezető eszköznek, a méréseim során használt magnetométerben lévő szupravezető mágnesnek is van valamekkora remanens mágneses tere (a benne ragadt fluxus miatt), ami számottevően befolyásolhatja a mérési eredményeket, különösen a kis mágneses térben mérteket.

A mérőeszköz kalibrálását emiatt egy gyári palládium etalonnal végeztem. A palládium tökéletes paramágnesnek tekinthető, ezért szokásos ilyen etalonokkal hitelesíteni a mért mágnesezettséget [25][24].

A palládium paramágnessége miatt a felvett mágnesezettség-mágneses tér görbe egy, az

origón átmenő egyenest kellene, hogy adjon. Ez azonban nem így történik, az eszköz remanens tere miatt a tér növelése és csökkentése közben felvett adatok szétválni látszanak, és mindkét egyenes elcsúszik az origóhoz képest. Ezért a két esetben az origó körüli szakaszra egyeneseket illesztettem, ezzel felmérve, hogy a tér csökkentése és növelése közben hogyan torzulnak az eredmények. A karakterisztikát -10kOe és 10kOe között vettem fel, de a torzulást az origó körül szerettem volna vizsgálni, így csak -100Oe és 100Oe között ábrázoltam az eredményeket és a rájuk ezen a szakaszon illesztett egyeneseket (11. ábra).



11. ábra. A palládium etalonnal felvett mágneses tér karakterisztika az origóhoz közel, valamint a tér növelése és csökkentése közben felvett adatokra külön-külön illesztett egyenesek és azok illesztési paraméterei

Az illesztési paraméterek alapján megállapítható a mágneses tér értékek szükséges korrekciója a tér csökkentése és növelése közben. A korrekció értéke az x tengellyel vett metszésponttal egyezik meg, így a mágneses tér növelése közben felvett mágneses tér értékeket a továbbiakban -35Oe -del, a mágneses tér csökkentése közben felvett mágneses tér értékeket pedig 34Oe -del korrigálva közlöm (a metszéspontok helyét egészre kerekítettem).

3.3. A mérések során vizsgált minták

A méréseket két különböző, magnetit (Fe_3O_4) szemcsék vizes elegyeként előállított ferro-folyadék mintán végeztem el. A magnetit az emberiség által egyik legrégebben megismert, mágneses tulajdonságokkal rendelkező anyag, aminek a természetben és a technológiai alkalmazásokban is fontos szerepe van. Ma főleg nanotechnológiai alkalmazásait fejlesztik, többek között elektronikai eszközökben és gyógyászatban használják [26].

A magnetit a Curie-hőmérséklete ($T_C = 850\text{ K}$) alatt ferrimágneses tulajdonságú (erről bővebben a 2.2. szakaszban volt szó), és egyszerre tartalmaz Fe^{2+} és Fe^{3+} ionokat. Ez utóbbi tulajdonsága miatt számos érdekes jelenség figyelhető meg rajta, amiket a mai napig is aktívan kutatnak. Az egyik legérdekesebb ilyen jelenség az alacsony hőmérsékleten ($T_V \approx 120\text{ K}$ körül) megfigyelhető Verwey-átmenet, ami alatt a magnetit elektromos ellenállása drasztikusan megnő (vezető–szigetelő fázisátalakulás). Az átmenet pontos mechanizmusa a mai napig nem tisztázott egyértelműen [26][27][9].

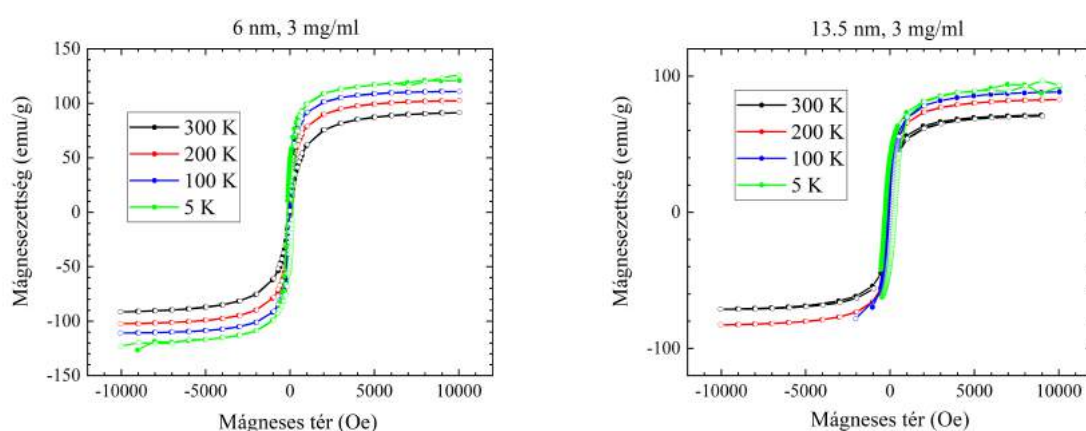
A dolgozat elkészítése közben végzett mérések során használt minták azonosan $3 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ koncentrációban tartalmaztak vasat (mivel a mágneses választ a vasatomok adják, ez a mennyiség releváns a karakterizáció szempontjából). A két minta közötti különbséget az adta, hogy az egyikben a magnetit szemcsék 6 nm-esek, a másikon pedig 13.5 nm-esek voltak (keskeny szemcseméret-eloszlással). Így a mérések során a mágneses tulajdonságoknak az eltérő szemcseméretekből fakadó változásait is tanulmányozhattam. A minták szemcséinek többdoménos jellegét szinte biztosan kizárhatjuk, mert hasonló szerkezetű szemcsék esetén a többdoménos szerkezet kialakulásához szükséges szemcseméret alsó határa több tíz nanométer [28], jelentősen nagyobb a vizsgálnál.

A mérések során használt MPMS berendezés *DC Scan* mérési módja a vizsgált minták mágneses momentumát méri különböző körülmények között, a dolgozatban az eredményeket minden esetben egy egyszerű normálás után, a minta által tartalmazott vas atomok grammjára normálva közlöm, mágnesezettségként.

4. Mérési eredmények és értelmezésük

4.1. Mágneses hiszterézisgörbék hőmérsékletfüggése

Először a két vizsgált mintával mágnesezettség-mágneses tér görbéket vettem fel (-10 kOe és 10 kOe között), különböző hőmérsékletek mellett. A mágnesezettség-mágneses tér görbéken a csökkenő térrel felvett adatokat teli körrel, a növekvő térrel felvett adatokat pedig üres körrel jelölöm.

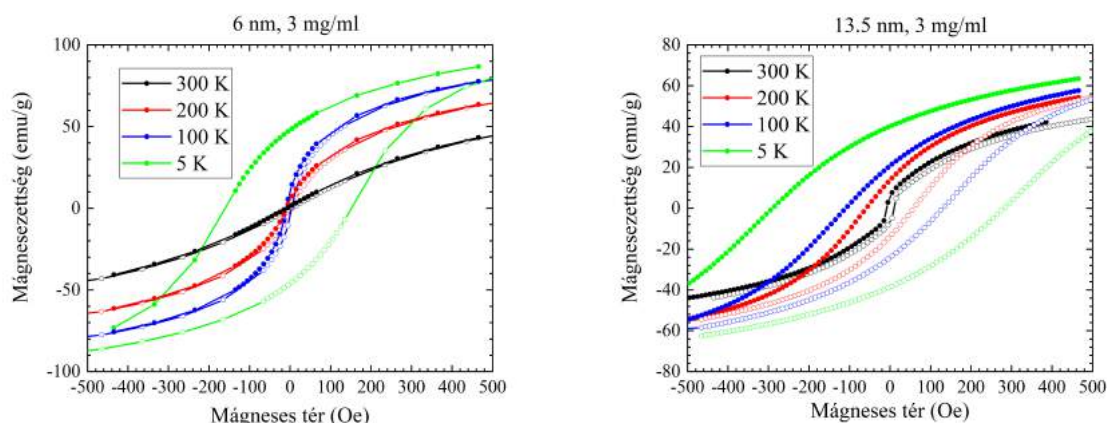


(a) A 6 nm-es szemcseméretű minta mágnesezettség-mágneses tér görbéi, különböző hőmérsékletek mellett (b) A 13.5 nm-es szemcseméretű minta mágnesezettség-mágneses tér görbéi, különböző hőmérsékletek mellett

12. ábra. Mágnesezettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékban mérve, különböző hőmérsékleteken

A mérési eredmények a 12. ábrán láthatóak, a 12a. ábrán a 6 nm-es, a 12b. ábrán pedig a 13.5 nm-es szemcseméretű mintán mérve. A két minta hasonló viselkedést mutatott, a kisebb hőmérsékletek felé haladva nő a telítettségi mágnesezettség értéke.

Hasonlóan ábrázoltam a -100 Oe és 100 Oe közötti tartományokat a 13. ábrán, hogy jobban megfigyelhető legyen a kis mágneses terű tartomány. Itt nagyobb eltérést láthatunk a minták között, a 13.5 nm-es szemcseméretű minta (13b. ábra) ugyanis már folyékony halmazállapotban (300 K -en) is nyílt hiszterézishurkot mutat, ami azt jelzi, hogy a minta nem szuperparamágne-



(a) A 6 nm-es szemcseméretű minta mágneszettség-mágneses tér görbéi, különböző hőmérsékletek mellett, felnagyítva (b) A 13.5 nm-es szemcseméretű minta mágneszettség-mágneses tér görbéi, különböző hőmérsékletek mellett, felnagyítva

13. ábra. Mágneszettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékban mérve, különböző hőmérsékleteken, felnagyítva

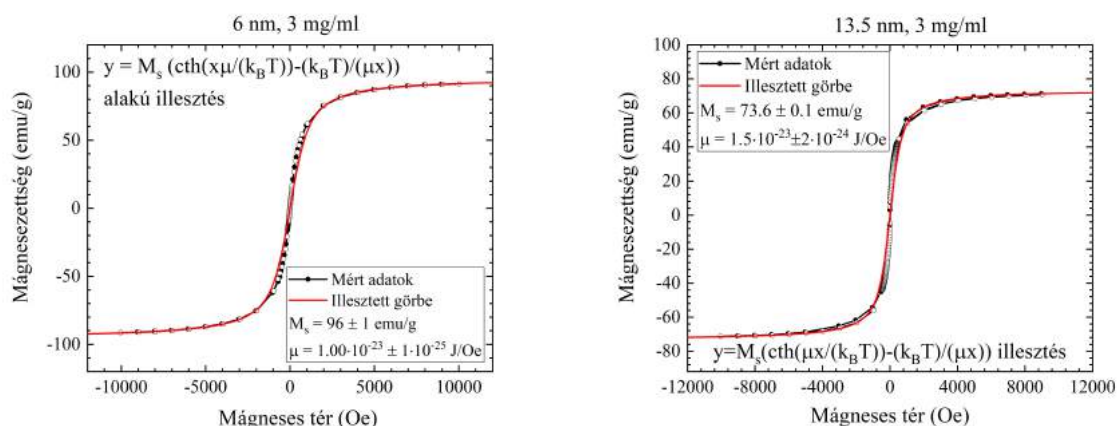
ses. Ez lehet a szemcsék közötti kölcsönhatás vagy a nem elegendően hosszú mérési idő következménye is. A 6 nm-es szemcseméretű minta (13a. ábra) viszont folyékony halmazállapotban nem mutat nemzérus felületű hiszterézishurkot, így ez a minta egyértelműen szuperparamágnesnek mondható a fennálló mérési körülmények között.

Mindkét minta esetén megfigyelhető, hogy az alacsonyabb hőmérsékletek felé haladva a hiszterézishurkok területe nő, szilárd halmazállapotban, a Brown-relaxáció hiányában ebben az esetben is kialakul ez a hiszteretikus viselkedés.

4.2. A mágneszettség telítődésének vizsgálata

Következő lépésként a két minta 300 K-en megfigyelhető mágneses telítődését vizsgáltam, a 2.2. szakaszban említett (1) kifejezést illesztve a telítődési görbákre.

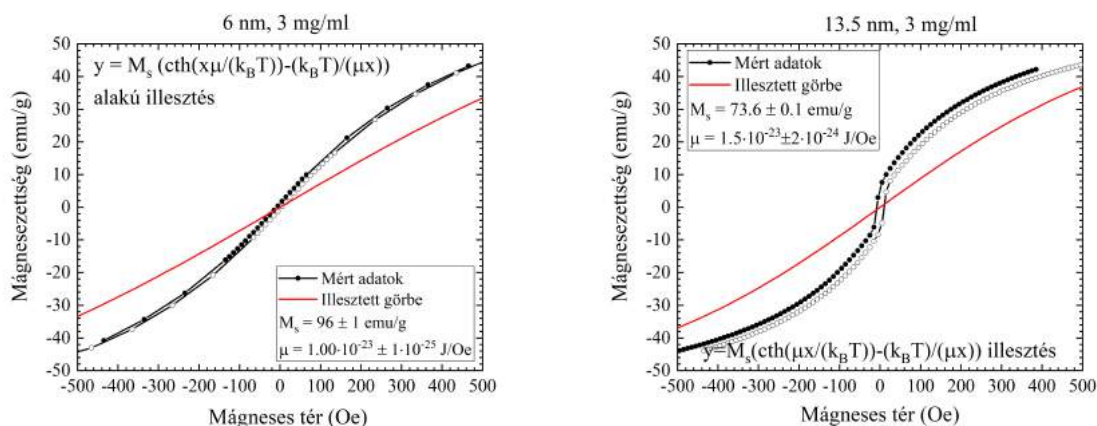
A 14. ábrán látható a két minta esetén mért telítődési görbék, valamint a rájuk illesztett függvények. Látható, hogy a 6 nm-es minta eredményeire (14a. ábra) és a 13.5 nm mintával mértre (14b. ábra) is szépen illeszkedik az elmélet alapján illesztett görbe. Az illesztési



(a) A 6 nm-es szemcseméretű minta mágneszettség-mágneses tér görbéje és az illesztett függvény
(b) A 13.5 nm-es szemcseméretű minta mágneszettség-mágneses tér görbéje és az illesztett függvény

14. ábra. Mágneszettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékon mérve, valamint az illesztett Langevin-függvények

paraméterek leolvashatóak az ábrákról, az illesztés során a $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ Boltzmann-állandót és a mérés $T = 300 \text{ K}$ -es hőmérsékletét konstansnak tekintettem.



(a) A 6 nm-es szemcseméretű minta mágneszettség-mágneses tér görbéje (felnagyítva) és az illesztett függvény
(b) A 13.5 nm-es szemcseméretű minta mágneszettség-mágneses tér görbéje (felnagyítva) és az illesztett függvény

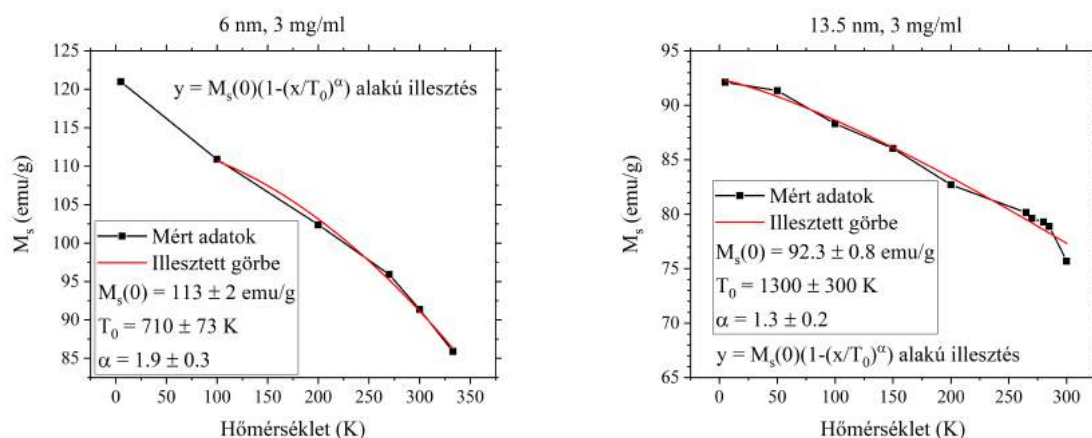
15. ábra. Mágneszettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékon mérve, felnagyítva, valamint az illesztett Langevin-függvények

A 15. ábrán a 300 K-en mért mágnesezettség-mágneses tér görbék láthatóak, valamint a rájuk illesztett Langevin-függvények, a kis mágneses terű tartományra nagyítva. Ezeken az ábrákon látszik, hogy a 6 nm-es szemcseméretű minta esetén (15a. ábra) és a 13.5 nm-es szemcseméretű minta esetén (15b. ábrán) sem illeszkedik tökéletesen a kisterű eredményekre az illesztett, Langevin-függvény szerinti telítődés, ez valószínűleg a véges szélességű szemcseméret-eloszlások következménye. A két eredmény közül a 13.5 nm-es mintával mért eredmények esetén láthatóan nagyobb az eltérés az illesztett görbétől, ez azt mutatja, hogy ennek a mintának kevésbé jól meghatározott a szemcsemérete, vagy nagyobb mértékű a szemcsék közötti kölcsönhatás [15][16].

Érdekes megfigyelni, hogy a különböző mintákkal, azonos hőmérsékleten mérve a telítési mágnesezettség értéke eltérő, ennek okával nem vagyok tisztában. Elképzelhető, hogy ez nem egy valós effektus, és csupán a tömegmérés bizonytalanságából fakadóan tökéletlen normafaktorról történő normálás okozza vagy valamilyen hasonló mérési bizonytalanság. Lehetséges azonban az is, hogy egy valódi jelenségről van szó, és valamilyen nem triviális mágneses szerkezet okozza. Ez a jelenség további vizsgálatot igényel.

Ezután (szintén a 2.2. szakasz megfontolásai alapján) vizsgáltam a telítési mágnesezettség hőmérsékletfüggését is, és ábrázoltam a 10 kOe-en mérhető mágnesezettséget a hőmérséklet függvényében (16. ábra). Ezeken az ábrákon több pont van, mint ahány hiszterézisgörbét a 4.2. szakaszban megjelenítettem, mert abban a szakaszban az átláthatóság érdekében nem ábrázoltam minden mérési eredményt. A 16. ábrán megjelenített adatpontokat a különböző hőmérsékleteken és különböző mintákkal felvett mágnesezettség-mágneses tér görbékről olvastam le.

A két mintával mért telítési mágnesezettségekre a Bloch-törvénynek megfelelő görbéket illesztettem, a (2) kifejezés alapján, az illesztési paraméterek az ábrákon láthatóak. A 6 nm-es szemcseméretű minta eredményei (16a. ábra) a nagyon kis hőmérsékleteket leszámítva jobban követik az illesztést, mint az a 13.5 nm-es szemcseméretű minta (16b. ábra) esetén látszik. Valószínűleg ennek is a szemcsék közötti erősebb kölcsönhatás az oka a 13.5 nm-es szemcseméretű minta esetén.



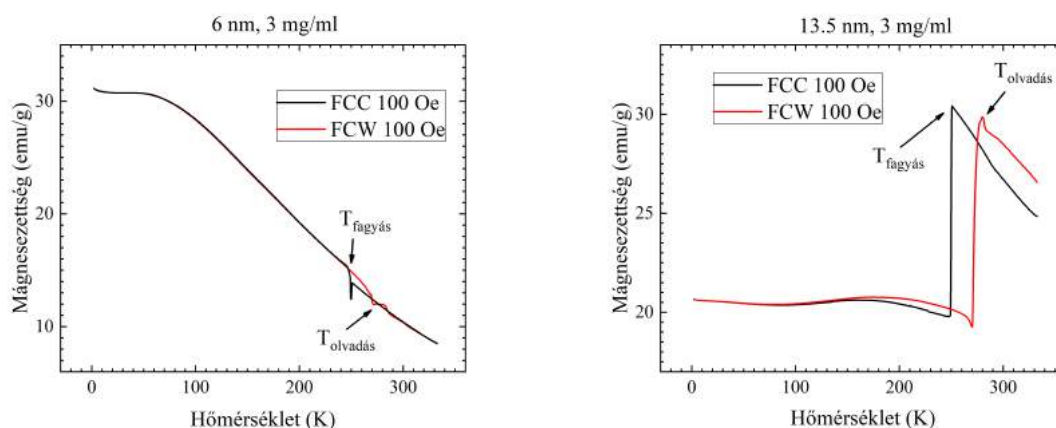
(a) A 6 nm-es szemcseméretű minta telítési mág- (b) A 13.5 nm-es szemcseméretű minta telítési nesezettségei a hőmérséklet függvényében és az il- mágnesszettségei a hőmérséklet függvényében és lesztett görbe az illesztett görbe

16. ábra. Telítési mágnesszettségek a hőmérséklet függvényében, valamint a rájuk illesztett görbe

4.3. FC 100 Oe hűtési és melegítési görbék összevetése

A méréseim során a mágnesszettség alakulását a hőmérséklet függvényében is vizsgáltam, először 100 Oe mágneses térben lehűtve a mintát (FCC görbék), majd ugyanebben a térben a melegedést is felvettem (FCW görbék). Az eredmények a 17. ábrán láthatóak.

A 6 nm-es szemcseméretű minta mágnesszettsége a hűtés és a melegítés során szépen egybeesik (17a. ábra), pont ezt a viselkedést vártam. Az olvadás és a fagyás közben látszik valamilyen kilengés a mágnesszettségben (ráadásul jól látszik, hogy a fagyás alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint az olvadás, vagyis a halmazállapotban hiszterézis figyelhető meg), de a karakterisztika összességében egységes. Jól látszik, hogy a hűléssel, ahogy a minta termikus energiája csökken, a mágnesszettség értéke nő (hiszen a termikus energiából származó fluktuációk egyre kisebb mértékben zilálják szét a mágneses tér által keltett rendezettséget), majd ez a növekedés egy bizonyos hőmérsékleten megáll. A megfigyelhető, nemzérus mágnesszettség utal arra, hogy a mágneses szemcsék a hűtés során alkalmazott mágneses tér hatására részben rendezetté válnak.



(a) A 6 nm-es szemcseméretű mintát 100 Oe-es térben lehűtve (FCC), majd visszamelegítve (FCW) es térben lehűtve (FCC), majd visszamelegítve (FCW) kapott mágnesezettség-hőmérséklet görbék

17. ábra. A mintákat 100 Oe-es térben lehűtve (FCC), majd visszamelegítve (FCW) kapott mágnesezettség-hőmérséklet görbék

A 13 nm-es mintával mért mágnesezettség (17b. ábra) viszont a szilárdulás során látványosan leesik. Ennek az okával nem vagyok pontosan tisztában, ahogy azzal sem, hogy a folyékony halmazállapotban miért nem esik egybe a hűtés és a melegedés adatsora, de valószínűnek tartom, hogy a kialakuló kristályszerkezet anizotróp jellege miatt következik be ez az ugrás, ezt a jövőben még érdemesnek tartanám alaposabban vizsgálni.

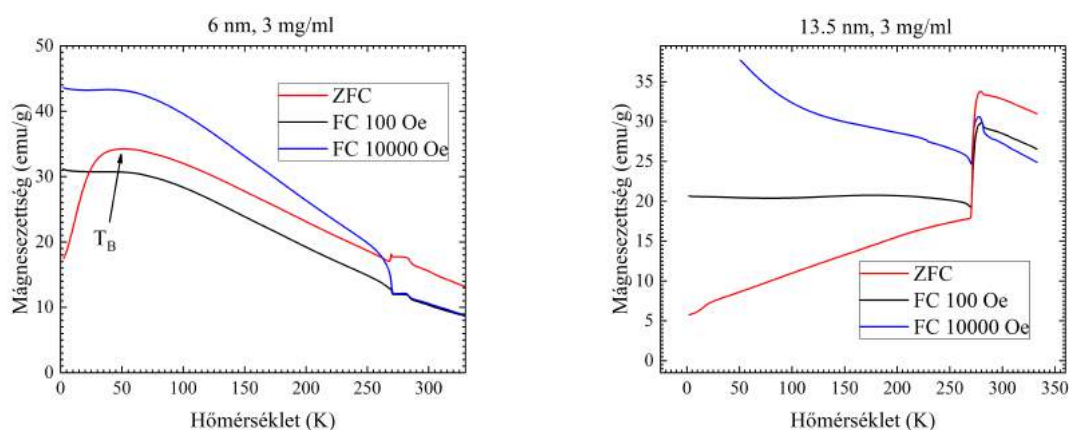
Érdekes különbség az előző mintához képest, hogy szilárd halmazállapotban a mágnesezettség lényegében állandó, csak folyékony halmazállapotban figyelhető meg az előző esethez hasonlóan a mágnesezettség növekedése a hőmérséklet csökkenésével. Ez arra utalhat, hogy szilárd halmazállapotban a nagyobb szemcséket tartalmazó mintában nincsenek jelen relaxációs mechanizmusok.

Ezek az eredmények is megfigyelhető, hogy a szilárdulás és az olvadás nem ugyanazon a hőmérsékleten következik be. Ennek oka, hogy a szemcsék relaxációját nem a folyadék hosszútávú, tömbi szerkezete, hanem a lokális környezet határozza meg. A szemcsék körül pedig a víz később fagy meg, és hamarabb olvad, mint a folyadék többi részén. Ez utóbbi jelenség-

get nevezzük *premeltingnek*, vagyis előolvadásnak. Ebben az állapotban a szemcsék közvetlen környezete folyékony, így szabadon forognak, de a közeg fagyottsága miatt a translációjuk nem valósulhat meg. Ez az állapot a mágnesezettségnek egy kis, átmeneti emelkedésében jelenik meg [3] az olvadáspontnál, jól látható mindkét minta esetén (a 13 nm-es szemcseméretű minta esetén ez a mágnesezettség hirtelen felugrásán megfigyelhető kis csúcsként jelenik meg).

4.4. ZFC és FC mérések összevetése

A méréseim során más mágneses tér értékek mellett is vizsgáltam a mágnesezettség-hőmérséklet függvényeket, összehasonlítottam egy 10000 Oe-es térben lehűtött (FC 10000 Oe görbe), egy 100 Oe-es térben (FC 100 Oe görbe) és egy tér nélkül (ZFC görbe) lehűtött esetet is, a melegítést mindegyik esetben 100 Oe-es térrel végeztem (csak eközben vettem fel adatokat, 18. ábra), így a várakozások szerint magas hőmérsékleten meg kell egyezniük az eredményeknek.



(a) A 6 nm-es szemcseméretű mintát 10000 Oe-es (FC 10000 Oe) és 100 Oe-es (FC 100 Oe) térben és tér nélkül (ZFC) lehűtve, majd 100 Oe-es térben visszamelegítve kapott mágnesezettség-hőmérséklet görbék
(b) A 13.5 nm-es szemcseméretű mintát 10000 Oe-es (FC 10000 Oe) és 100 Oe-es (FC 100 Oe) térben és tér nélkül (ZFC) lehűtve, majd 100 Oe-es térben visszamelegítve kapott mágnesezettség-hőmérséklet görbék

18. ábra. A mintákat 10000 Oe-es (FC 10000 Oe) és 100 Oe-es (FC 100 Oe) térben és tér nélkül (ZFC) lehűtve, majd 100 Oe-es térben visszamelegítve kapott mágnesezettség-hőmérséklet görbék

Mindkét minta esetén elmondható, hogy kis hőmérsékleteken a ZFC mágnesezettség értéke a legkisebb és az FC 10000 Oe mágnesezettség a legnagyobb (ez a fagyáskor fennálló rendezettség mértékének következménye), valamint azt, hogy az FC 100 Oe és FC 10000 Oe mágnesezettség görbék folyékony halmazállapotban nagyjából megegyeznek. Ebben a mérésben is azt láthatjuk, hogy a 6 nm-es szemcseméretű minta válasza (18a. ábra) kisebb változáson megy keresztül fagyáskor, mint a 13 nm-es szemcseméretű (18b. ábra). Ennek oka valószínűleg az lehet, hogy a nagyobb szemcse válaszában nagyobb járuléka van a Brown-relaxációnak (6. ábra), így annak korlátozódásával a fagyás után jelentősen megváltozik az anyag mágneses válasza és annak időskálája.

Érdemes megállapítani, hogy a 6 nm-es szemcseméretű minta blokkolási hőmérséklete nagyjából 50 K-en megfigyelhető. Ez az a hőmérséklet, ami alatt a minta termikus energiája alacsonyabb a Néel-relaxációban szereplő, mágneses anizotrópiából származó energiagát magasságánál, így ebben az esetben a Néel-relaxáció sem figyelhető meg a mintában. Látható, hogy a blokkolási hőmérséklet alatt figyelhető meg a 17a. ábrával kapcsolatban is említett jelenség, hogy az FC mérések során a mágnesezettség egy adott hőmérséklet alatt nem nő tovább. Ez a jelenség magyarázható azzal, hogy a Néel-relaxáció kifagyásával a mérés időskáláján megszűnik a relaxáció, a minta mágnesezettségét semmilyen mechanizmus nem változtathatja tovább (a Brown-relaxáció már a minta fagyásakor megszűnt).

A 13 nm-es szemcseméretű minta blokkolási hőmérséklete valahol szobahőmérsékleten lehet. Ennek megfelel a 17b. ábrával kapcsolatban tett megfigyelés, hogy fagyott állapotban nem változik a mágnesezettség, hiszen a Néel-relaxáció már szobahőmérsékleten megszűnik, a minta megfagyásával pedig a Brown-relaxáció sem mehet végbe.

Az FC 10000 Oe mérés során a szilárd halmazállapotban megfigyelhető karakterisztika annak tudható be, hogy a Néel-relaxáció kifejezése ((3) egyenlet) csak egy közelítő összefüggés kis mágneses terek esetére, ami ebben az esetben már nem érvényes (hiszen a mágneses tér ebben az esetben a telítési mágnesezettség sokszorososa). Nagy mágneses tér alkalmazásával sejthető, hogy alacsonyabb hőmérsékleten is végbemehet a relaxáció, így a közelítés alapján

várnál nagyobb mágnesezettség is kialakulhat, de általános, nagy mágneses térben érvényes, analitikus kifejezést a Néel-relaxációs időre nem ismerek. A nagy térben történő hűtés utáni melegítés során pedig a termikus energiából származó mozgás okozza a csökkenést, még ha tényleges relaxáció nem is történik ebben a tartományban, csak az energetikailag kedvező helyzet körül figyelhetőek meg kilengések. Ez a jelenség a kisebb szemcseméretű minta blokkolt állapotán is látható, de a relaxáció által okozott változáshoz képest sokkal kisebb mértékű. Így levonható a következtetés, hogy a két minta esetén ugyanúgy bekövetkezik a Néel- és a Brown-relaxációs folyamatok kifagyása, és mindkét esetben láthatóak az ennek megfelelő karakterisztikák. A két minta viselkedése közötti különbség csak abból származik, hogy ezek a folyamatok eltérő hőmérsékleteken játszódnak le.

Mindkét minta esetén határozottan látszik az előolvadási folyamat, az olvadáshoz társítható ugrás utáni kisebb csúcs a mágnesezettségben, ami megtöri a görbe későbbi, folyékony halmazállapotban jellemző karakterisztikáját [3].

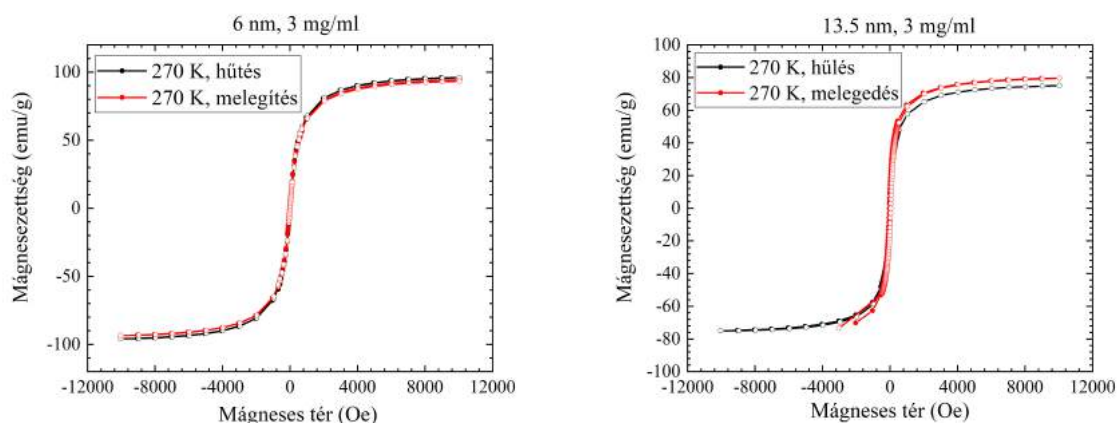
Az a tapasztalat, hogy a ZFC mágnesezettség folyékony halmazállapotban magasabb, mint a másik két FC esetben megfigyelhető, egy elvi hibának tudható be a mérésben. A mérés programozása során ugyanis a mágneses tér kijelzett értékét adtuk meg, azonban, mint azt a 3.2. szakaszban is láthattuk, a mágneses tér kijelzett értéke a valós értéktől egy konstans értékkel eltér, aminek a nagysága függ attól, hogy a mágneses teret éppen csökkentjük vagy növeljük. Az FC 10000 Oe mérések közben a hűtés után a melegítéshez lecsökkentettem a teret, majd ezután végeztem el az FC 100 Oe méréseket, amik során így szintén a tér csökkentése közben érvényes módon kell kalibrálni. Ennek a két mérésnek az esetében ezért megegyezik a mágneses tér értéke a melegítés közben, így a kapott eredmények konzisztensek, még ha nem is 100 Oe mellett vettem fel őket, hanem nagyjából 65 Oe-en. A ZFC mérés során sem egyezik a kijelzett mágneses tér érték a valódival, de mivel a tér nélkül végzett hűtés után megemeltem a mágneses tér értékét a melegítéshez, ebben az esetben más lesz a valódi mágneses tértől mért eltérés, a mérést ebben az esetben nagyjából 135 Oe mellett végeztem. 135 Oe és 65 Oe között pedig mindkét minta mágnesezettsége számottevően változik, így a ZFC eredmények nem

tekinthetőek konzisztensnek a többi eredménnyel, bár önmagukban a ZFC görbékre jellemző, könnyen értelmezhető karakterisztikát mutatják. Ez a jelenség magyarázza azt is, hogy a ZFC görbék 0 K-en, közvetlenül a rendezetlen fagyasztás után miért nem zérus mágnesezettségről indul (ugyanis nem tökéletesen tér nélkül hűtöttünk a detektált és a valós mágneses tér közötti különbséget figyelmen kívül hagyva).

A jövőben érdekes lenne ennek a hibának az ismeretében újra elvégezni a mérést, a jelenséget korrigálva a mérés programozása közben.

4.5. A halmazállapotváltozási hiszterézis vizsgálata

A mérések során arra az érdekes jelenségre lettem figyelmes, hogy a ferrofolyadékok bizonyos hőmérsékleteken folyékony és szilárd halmazállapotban is stabilak lehetnek (ez gyors mérések során természetesen a hőmérő véges hőkapacitása miatt is tűnhetne így, azonban egy teljes mágnesezettség-mágneses tér görbe felvétele alatt nem valószínű, hogy ne történt volna meg a termalizáció). Hasonló jelenséget rögzítettek a [3] cikkben is.



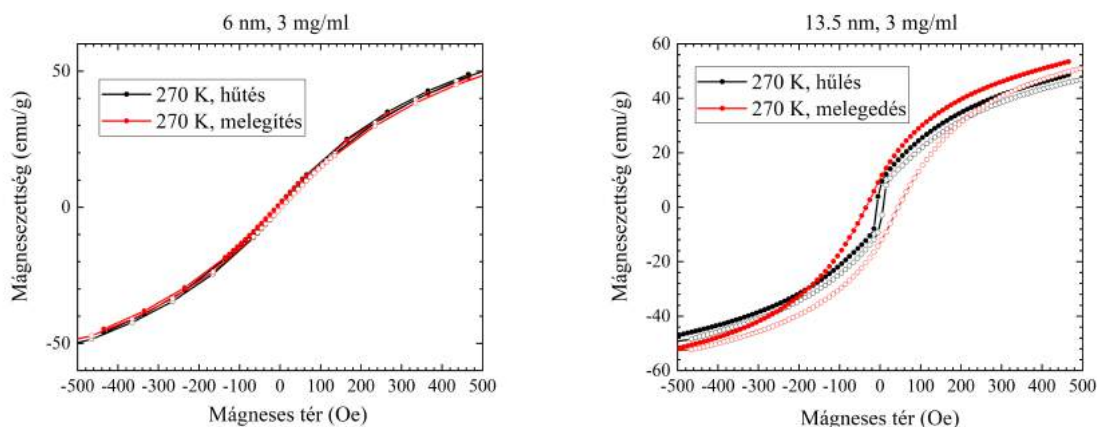
(a) A 6 nm-es szemcseméretű minta mágnesezettség-mágneses tér görbéje 270 K-en, hűtés és melegítés közben felvéve
(b) A 13.5 nm-es szemcseméretű minta mágnesezettség-mágneses tér görbéje 270 K-en, hűtés és melegítés közben felvéve

19. ábra. Mágneszettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékon, 270 K-en, hűtés (folyékony halmazállapotban) és melegítés közben (szilárd halmazállapotban) felvéve

Így megjelenítettem a 270 K-es hőmérsékleten felvett mágneszettség-mágneses tér görbéket, a hőmérsékletet először a minta hűtése, majd melegítése közben elérve. Mivel azonos hőmérsékleten mértem őket, ezért nincs különbség a termikus energiákban, az eltéréseket a görbék között csak a szerkezeti változások okozhatják, és ezek hatása a relaxációs időkre.

A mérési eredmények a 19. ábrán szerepelnek, a 6 nm-es szemcseméretű mintával felvett görbék (19a. ábra) és a 13 nm-es minta esetén felvett görbék (19b. ábra) nem sokban különböznek.

Érdekes ennek a két görbének a kis mágneses térben mért szakaszát is megfigyelni (20. ábra). A 6 nm-es szemcseméretű minta esetén (13a. ábra) itt sem látható drasztikus változás a különböző halmazállapotokban. A 13 nm-es szemcseméretű minta esetében (13b. ábra) viszont szilárd halmazállapotban sokkal lassabb ütemű a mágneses telítődés és drasztikusan nő a hiszterézishurok területe a folyékony állapotban mérthez képest. Ennek oka az lehet, hogy a nagyobb szemcseméreteknél a Brown-relaxáció a domináns relaxációs folyamat (6. ábra), így a fagyás során bekövetkező korlátozása ennek a relaxációnak drasztikusabb változást okoz az eredő relaxációs idő értékében és így a mágneses válaszban (és annak időskálájában) is.



(a) A 6 nm-es szemcseméretű minta mágneszettség-mágneses tér görbéje 270 K-en, hűtés és melegítés közben felvéve, felnagyítva (b) A 13.5 nm-es szemcseméretű minta mágneszettség-mágneses tér görbéje 270 K-en, hűtés és melegítés közben felvéve, felnagyítva

20. ábra. Mágneszettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékon, 270 K-en, hűtés és melegítés közben felvéve, felnagyítva

5. Összegzés

A TDK dolgozatban ferrofolyadékok mágneses tulajdonságait vizsgáltam mágneses tér és hőmérsékletfüggő magnetometria alkalmazásával. A ferrofolyadékok sajátos mágneses tulajdonságokkal bírnak, amelyek oka a részecskék forgásából eredő extra szabadsági fok. Ebből adódóan a mágneses fázisdiagramjuk sokkal gazdagabb mint a hagyományos mágneses anyagoké, a blokkolási hőmérséklet mellett megjelenik a fagyáshoz/olvadáshoz tartozó hőmérséklet is.

A mérések során először mágnesezettség-mágneses tér görbéket vizsgáltam különböző hőmérsékletek mellett, megfigyeltem a telítési mágnesezettség hőmérsékletfüggő jellegét, majd a hőmérséklet csökkenésével kialakuló hiszterézishurkokat, és azok eltérő jellegét a két vizsgált minta esetén.

Ezután a mágnesezettség telítődésének karakterisztikáját vizsgáltam a mágneses tér függvényében, és megállapítottam, hogy a szuperparamágneses modell alapján jelzett, Langevin-függvény szerinti telítődés csak a kisebb szemcseméretű minta esetén jelentkezik. Ez is azt támasztja alá, hogy a nagyobb szemcseméretű minta nem tekinthető szuperparamágnesesnek a mérés során. A két minta különböző viselkedését megerősítette a telítési mágnesezettségek hőmérsékletfüggésének megfigyelése, amelyre a két minta esetén nagymértékben különböző karakterisztikákat kaptam.

Vizsgáltam a két minta mágnesezettség-hőmérséklet karakterisztikáját 100 Oe-es térben történő hűtés és melegítés közben, megállapítva, hogy a nagyobb szemcseméretű minta mágneszettsége éles változást mutat a fagyás során, ennek oka további vizsgálatra szorul. Emellett megfigyeltem, hogy a fagyás mindkét esetben alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint az olvadás, ennek a legvalószínűbb oka, hogy a nanoszemcsék lokális környezetének átalakulása csak a tömbi olvadást-fagyást lemaradva követi.

A mágnesezettséget a hőmérséklet függvényében több tér érték mellett történő hűtés utáni melegítés közben is felvettem (FC 10000 Oe, FC 100 Oe és ZFC görbék), ezek az eredmények

olvadáskor ismét a nagyobb szemcseméretű minta esetén mutattak nagyobb változást, ami a Brown-relaxáció által meghatározott mágneses választ jelez. Az előolvadás jelenségét is megfigyeltem a két minta esetén. A megfigyelhető karakterisztikákat egyértelműen lehet magyarázni a Néel- és Brown-relaxációs folyamatok különböző hőmérsékleteken történő kifagyásával (ezek a folyamatok a két mintában is eltérő hőmérsékleteken mennek végbe). A mágneses tér beállítása során elkövetett hiba miatt érdemes lehet a mérést megismételni.

Végül pedig vizsgáltam 270 K-en a két minta mágnesezettség-mágneses tér görbáját szilárd és folyékony halmazállapotban egyaránt, és megállapítottam, hogy a görbék a nagyobb szemcseméretű mintában nagyobb változáson mennek keresztül a halmazállapot-változás hatására.

Összességében a két minta közötti szemcseméret-különbség miatt a nagyobb szemcseméretű a mérési körülmények között nem tekinthető szuperparamágnesesnek, amit valószínűleg a szemcsék közötti kölcsönhatás okoz. Emellett ennek a mintának (aminek mágneses választát folyékony halmazállapotban a Brown-relaxáció határozza meg, ellentétben a kisebb szemcseméretűvel, amiben a Néel-relaxáció dominál) a mágneses válasza a halmazállapot-változáskor nagyobb változáson megy keresztül, mint a kisebb szemcseméretű minta válasza.

Ábrák jegyzéke

1.	a) ferromágneses állapot, b) antiferromágneses állapot, c) ferrimágneses állapot szemléltetése tércentrált köbös rácson [9]	8
2.	Bal oldal: koercitív tér a szemcseméret függvényében, jobb oldal: az egyes tartományokra jellemző makroszkopikus mágnesezettség-mágneses tér görbék [3]	10
3.	A nanomágneses szemcsék blokkolt és paramágneses viselkedése közötti különbség szemléltetése különböző hőmérsékletek, illetve mérési idők esetén [14]	11
4.	A mágneses szuszceptibilitás valós és képzetes része a körfrekvencia függvényében [17]	14
5.	A Néel- (középen) és a Brown-relaxáció (jobbra) mechanizmus szemléltetése [9]	15
6.	A Néel- és a Brown-relaxáció relaxációs idői a szemcseméret függvényében ((3) és (4) kifejezések) egy adott minta esetén, az eredő relaxációs idő, valamint a fagyáskor bekövetkező változás szemléltetése [19]	16
7.	Két ZFC-FC mágnesezettség-hőmérséklet karakterisztika pár, jelölve rajtuk a blokkolási (T_B) és az irreverzibilitási hőmérsékleteket (T_{irr}) [22]	19
8.	Különböző oldószerekben mért térben hűtés (FCC) és térben fűtés (FCW), valamint tér nélkül hűtés (ZFC) görbék, egyik esetben (d) a mágnesezettség ugrása, a másikban (c) csak a törése látszik a térben hűtés során [3]	19
9.	Térben hűtés (FCC) és térben melegítés (FCW) görbék, amiken jól látszódik a két halmazállapot hiszterézise és az „előolvadás” jelensége (az FCW görbe kis csúcsa a nagyobb, olvadást jelző ugrás előtt) [3]	20
10.	Az MPMS3 <i>DC Scan</i> mérési módjának vázlata, valamint egy tipikus árampozíció függvény [24]	21

11.	A palládium etalonnal felvett mágneses tér karakterisztika az origóhoz közel, valamint a tér növelése és csökkentése közben felvett adatokra külön-külön illesztett egyenesek és azok illesztési paraméterei	23
12.	Mágnesezettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékon mérve, különböző hőmérsékleteken	25
13.	Mágnesezettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékon mérve, különböző hőmérsékleteken, felnagyítva	26
14.	Mágnesezettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékon mérve, valamint az illesztett Langevin-függvények	27
15.	Mágnesezettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékon mérve, felnagyítva, valamint az illesztett Langevin-függvények	27
16.	Telítési mágnesezettségek a hőmérséklet függvényében, valamint a rájuk illesztett görbe	29
17.	A mintákat 100 Oe-es térben lehűtve (FCC), majd visszamelegítve (FCW) kapott mágnesezettség-hőmérséklet görbék	30
18.	A mintákat 10000 Oe-es (FC 10000 Oe) és 100 Oe-es (FC 100 Oe) térben és tér nélkül (ZFC) lehűtve, majd 100 Oe-es térben visszamelegítve kapott mágnesezettség-hőmérséklet görbék	31
19.	Mágnesezettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékon, 270 K-en, hűtés (folyékony halmazállapotban) és melegítés közben (szilárd halmazállapotban) felvéve	34
20.	Mágnesezettség-mágneses tér görbék a két ferrofolyadékon, 270 K-en, hűtés és melegítés közben felvéve, felnagyítva	35

Hivatkozások

- [1] D. Karthickraja és tsai. „Fabrication and characterization of superparamagnetic nickel ferrite ferrofluid”. *Materials Today: Proceedings* 58 (2022), 947–952. old. ISSN: 2214-7853.
- [2] J. Landers és tsai. „Simultaneous Study of Brownian and Néel Relaxation Phenomena in Ferrofluids by Mössbauer Spectroscopy”. *Nano Letters* 16.2 (2016), 1150–1155. old.
- [3] Tianlong Wen és Kannan M Krishnan. „Cobalt-based magnetic nanocomposites: fabrication, fundamentals and applications”. *Journal of Physics D: Applied Physics* 44.39 (2011), 393001. old.
- [4] V. Socoliuc és tsai. „Ferrofluids and bio-ferrofluids: looking back and stepping forward”. *Nanoscale* 14 (13 2022), 4786–4886. old.
- [5] J. Wan, G. Tang és Y. Qian. „Room temperature synthesis of single-crystal Fe₃O₄ nanoparticles with superparamagnetic property”. *Applied Physics A* 86 (2 2007), 261–264. old. ISSN: 1432-0630.
- [6] O Michele, J Hesse és H Bremers. „Magnetization measurements on frozen ferrofluids: an attempt to separate interaction and anisotropy influences”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 18.20 (2006), 4921. old.
- [7] D Fiorani és D Peddis. „Understanding dynamics of interacting magnetic nanoparticles: from the weak interaction regime to the collective superspin glass state”. *Journal of Physics: Conference Series* 521.1 (2014), 12006. old.
- [8] Mariem Harabech és tsai. „The effect of the magnetic nanoparticle’s size dependence of the relaxation time constant on the specific loss power of magnetic nanoparticle hyperthermia”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 426 (2017), 206–210. old. ISSN: 0304-8853.

-
- [9] Gresits Iván. „Doktori értekezés: Mágneses nanorészecskéken alapuló daganatterápia módszertanának vizsgálata és fejlesztése”. Dissz. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2021.
- [10] Zs Iszály és tsai. „Polarized superlocalization in magnetic nanoparticle hyperthermia”. *Journal of Physics D: Applied Physics* 55.20 (2022. febr.), 205001. old.
- [11] Iván Gresits és tsai. *A highly accurate determination of absorbed power during nano-magnetic hyperthermia*. 2019. ápr.
- [12] Iván Gresits és tsai. „Non-calorimetric determination of absorbed power during magnetic nanoparticle based hyperthermia”. *Scientific Reports* 8 (2018).
- [13] I. Gresits és tsai. „Non-exponential magnetic relaxation in magnetic nanoparticles for hyperthermia”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 526 (2021), 167682. old. ISSN: 0304-8853.
- [14] Q A Pankhurst és tsai. „Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine”. *Journal of Physics D: Applied Physics* 36.13 (2003), R167.
- [15] Ramesh V. Upadhyay és tsai. „Low-field DC-magnetization study of Ho³⁺-doped Mn–Zn ferrite ferrofluid”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 311.1 (2007). Proceedings of the Sixth International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, 106–110. old. ISSN: 0304-8853.
- [16] D.H. Manh és tsai. „Structural and magnetic study of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles and AC magnetic heating characteristics for hyperthermia applications”. *Physica B: Condensed Matter* 444 (2014), 94–102. old. ISSN: 0921-4526.
- [17] C. V. Topping és S. J. Blundell. „A.C. susceptibility as a probe of low-frequency magnetic dynamics”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 31.1 (2018), 13001. old. ISSN: 0953-8984.

-
- [18] Jan Dieckhoff és tsai. „Magnetic-field dependence of Brownian and Néel relaxation times”. *Journal of Applied Physics* 119.4 (2016), 43903. old.
- [19] H. Shokrollahi. „Structure, synthetic methods, magnetic properties and biomedical applications of ferrofluids”. *Materials Science and Engineering: C* 33.5 (2013), 2476–2487. old. ISSN: 0928-4931.
- [20] I. J. Bruvera és tsai. „Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly”. *Journal of Applied Physics* 118.18 (2015), 184304. old.
- [21] O Michele és tsai. „Magnetization experiments on frozen ferrofluids”. *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.3 (2004), 427. old.
- [22] Lionel Gamarra és tsai. „Magnetic characterization by SQUID and FMR of a biocompatible ferrofluid based on Fe_3O_4 ”. *Journal of Physics-condensed Matter* 21 (2009. márc.).
- [23] P. de la Presa és tsai. „Particle Interactions in Liquid Magnetic Colloids by Zero Field Cooled Measurements: Effects on Heating Efficiency”. *The Journal of Physical Chemistry C* 119.20 (2015), 11022–11030. old.
- [24] Quantum Design GmbH. *Magnetic Property Measurement System, MPMS 3 User's Manual*. Legutóbb megnyitva: 2021. 11. 02., 19:00. URL: https://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_docs/instruments/1500-100%5C%20Rev.%5C%20F1%5C%20MPMS%5C%203%5C%20Users%5C%20Manual.pdf.
- [25] Quantum Design GmbH. *Palladium Reference Samples*. Legutóbb megnyitva: 2021. 11. 01., 20:10. URL: <https://qdusa.com/siteDocs/appNotes/1041-001.pdf>.
- [26] D. P. Kozlenko és tsai. „Magnetic and electronic properties of magnetite across the high pressure anomaly”. *Scientific Reports* 9 (1 2019), 4464. old. ISSN: 2045-2322.

- [27] J. Dubreuil és J.S. Bobowski. „Ferromagnetic resonance in the complex permeability of an Fe₃O₄-based ferrofluid at radio and microwave frequencies”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 489 (2019), 165387. old. ISSN: 0304-8853.
- [28] Qing Li és tsai. „Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles”. *Scientific Reports* 7 (1 2017), 9894. old. ISSN: 2045-2322.