

Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy s mimořádnými magnetickými vlastnostmi



Jiří Tuček

Katedra experimentální fyziky PŘF UP Olomouc
Centrum výzkumu nanomateriálů PŘF UP Olomouc

I. Letní škola
„Nanosystémy BIO-EKO-TECH“
akce realizovaná v rámci projektu
„Pokročilé vzdělávání ve výzkumu a aplikacích nanomateriálů“
17.09. – 19.09.2009, Hotel Slovan, Masarykovo náměstí 23, Jeseník

Tato prezentace je spolufinancována Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



0. Osnova přednášky



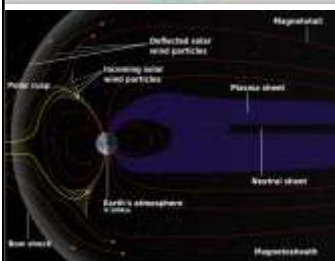
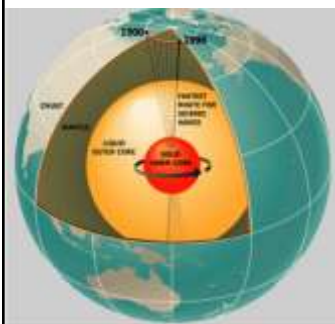
1. Magnetické pole planet – Proč Mars nemá magnetické pole?
2. Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy – Proč jsou tak významné?
3. Naše studium hemato-ilmenitového nanolamelárního systému – hledání „viníka“ jevu výměnné anizotropie.
4. Shrnutí a závěr – Kam jsme se zatím dostali a co dál?

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



1. Úvod

Magnetické pole Země



$T \gg T_{C,Fe} = 1043 \text{ K}!!!$

- Přibližně **dipólového charakteru** (jako u tyčového magnetu) s jižním magnetickým polem v blízkosti severního geografického pólu Země a severním magnetickým polem v blízkosti jižního geografického pólu, $B_{Země} \approx (30 - 60) \mu\text{T}$.

- **Magnetické pole Země** → zdroj magnetosféry (nejsvrchnější vrstva zemské atmosféry) → chrání Zemi před dopadem nabitých částic ze solárního větru, který ovlivňuje její tvar!

- **Existence zemského magnetického pole** – „teorie dynama“.

- Teorie dynama popisuje proces, pomocí něhož rotující, proudící a elektricky vodivá tekutina udržuje magnetické pole. Je užívána k vysvětlení přítomnosti trvalých magnetických polí u astronomických objektů. V případě Země je **vodivou tekutinou proudící žhavé železo v kapalném stavu ve vnějším jádře**, které se stává rotující díky vlastní rotaci Země (tzv. Coriolisův efekt). Základem jsou **magnetohydrodynamické rovnice**, které popisují, jak tekutina může stále regenerovat magnetické pole.

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \eta \nabla^2 \vec{B} + \vec{\nabla} \times \vec{u} \times \vec{B}$$

u ...rychlost, B ...indukce magnetického pole, $\eta = 1/(\sigma\mu)$...magnetická difuzivita (rozptylnost), σ ...elektrická vodivost, μ ...permeabilita.

1. Úvod

Magnetické pole Země

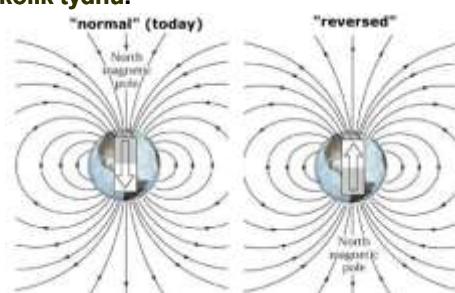
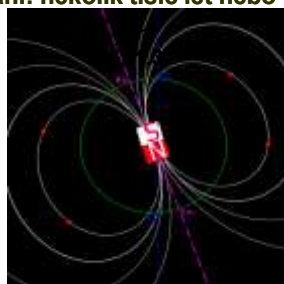
- Podíl druhého členu na pravé straně předchozí rovnice k prvnímu členu dává **magnetické Reynoldsovo číslo** – **bezrozměrné číslo udávající poměr mezi advekcí magnetického pole a jeho difúzí**.

- Řešením získáme kritickou hodnotu magnetického Reynoldsova čísla, nad kterou je síla toku dostatečná k zesílení magnetického pole a pod kterou dochází k útlumu magnetického pole.

- **Studie lávových proudů čediče** → **přetáčení magnetických pólů Země po jistém časovém intervalu, poslední přepólování Země proběhlo asi před 780 000 lety**.

- **Dvě vysvětlení: 1). Chaos ve vířivých shlucích žhavého tekutého železa**, což dovoluje migraci magnetických pólů Země; **2). Srážka s cizím vesmírným tělesem**.

- Přepólování: několik tisíc let nebo několik týdnů.



1. Úvod

Magnetické pole Země

Variance zemského magnetického pole

- 1838, C. F. Gauss prokázal, že **95% zemského magnetického pole má vnitřní původ a 5% má vnější původ.**

- Magnetické pole Země má 3 příspěvky:

- 1). Vnitřní magnetické pole:**
 - vytvářené elektrickými proudy žhavého teklutého železa ve vnějším jádře;
 - stabilní po dobu dní, ale proměnlivé v řádu let;
 - přibližně 50 μT ;
 - zodpovídá za velké lokální změny v intenzitě a směru.
- 2). Externí magnetické pole:**
 - vytvářené elektrickými proudy v ionosféře sestávající se z částic ionizovaných solární radiací (11-cti letý solární cyklus);
 - obvykle proměnlivé v řádu hodin v intervalu desetin nT;
 - příležitostně proměnné v řádu minut v intervalu stovek nT (magnetická bouřka).
- 3). Anomální indukované magnetické pole:**
 - magnetizace indukovaná v zemské kůře vnitřním polem (a externím polem) nebo remanentní magnetizace („trvale indukovaná“);
 - limitovaná na vnější zemskou kůru (tj. fero(feri)-magnetické minerály).

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

1. Úvod

Magnetické pole Země

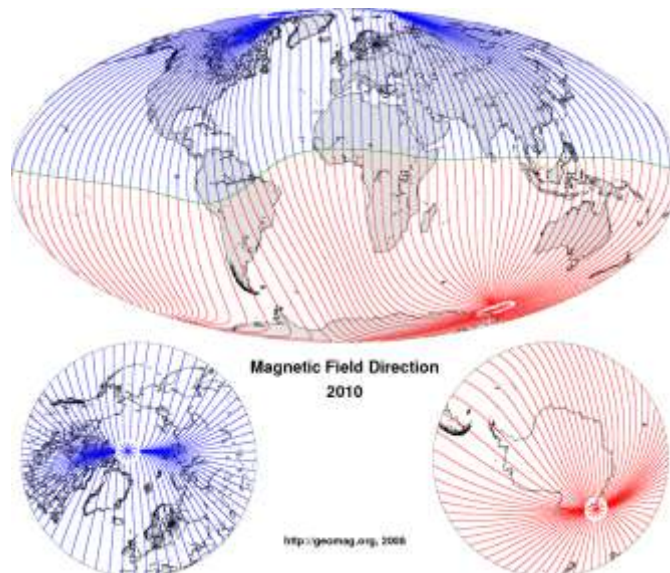
Generace magnetického pole Země

Přepólování magnetického pole Země a jeho detekce

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

1. Úvod

Magnetické pole Země



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

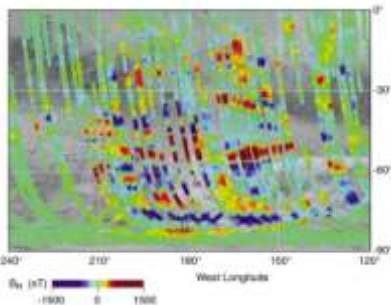


1. Úvod

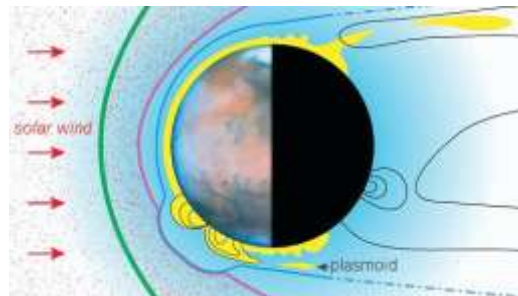
Magnetické pole Marsu



- Magnetické pole mají **Merkur** (≈ 300 nT) a **Země**, prakticky zanedbatelné magnetického pole vykazují **Venuše** a **Mars**.
- Magnetické dynamo Marsu pracovalo několik miliónů let po vzniku planety, **selhalo před asi 4 miliardami let** (chladnutí jádra), což vedlo ke kolapsu magnetosféry a nakonec i vlastní husté atmosféry (vypaření atmosféry). **Nyní je magnetické pole planety generováno pouze vnějšími zdroji** (interakce se solárním větrem) a **horninami na povrchu Marsu**. Vnitřní magnetické pole nyní není větší než $1,5 \times 10^{12}$ T/m³, což je 10 000 krát méně než u Země.
- Pozorovatelná pásová magnetická struktura na povrchu Marsu – **pozůstatky deskové tektoniky na Marsu** (desková tektonika již dávno není na Marsu aktivní).



Pásová magnetická struktura na povrchu Marsu



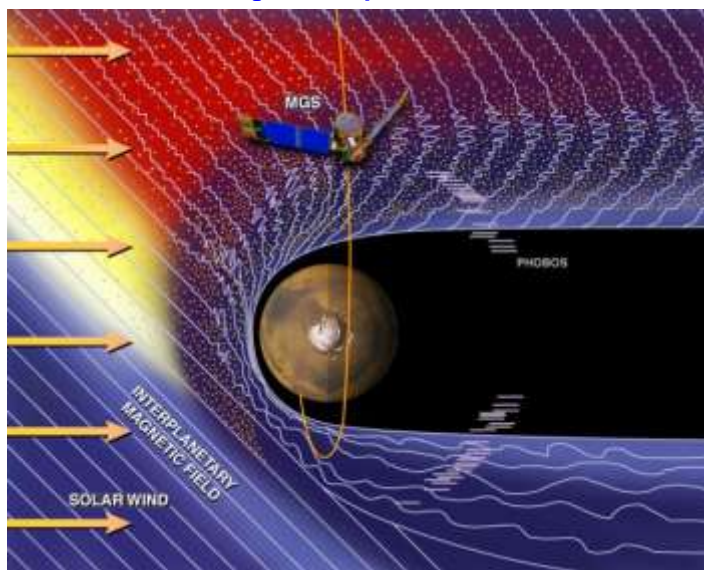
Solární vítr interagující s planetou Mars

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



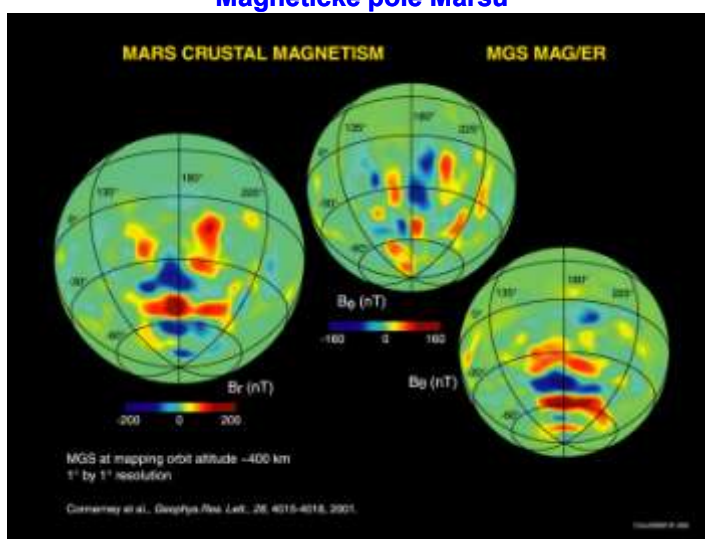
1. Úvod

Magnetické pole Marsu



1. Úvod

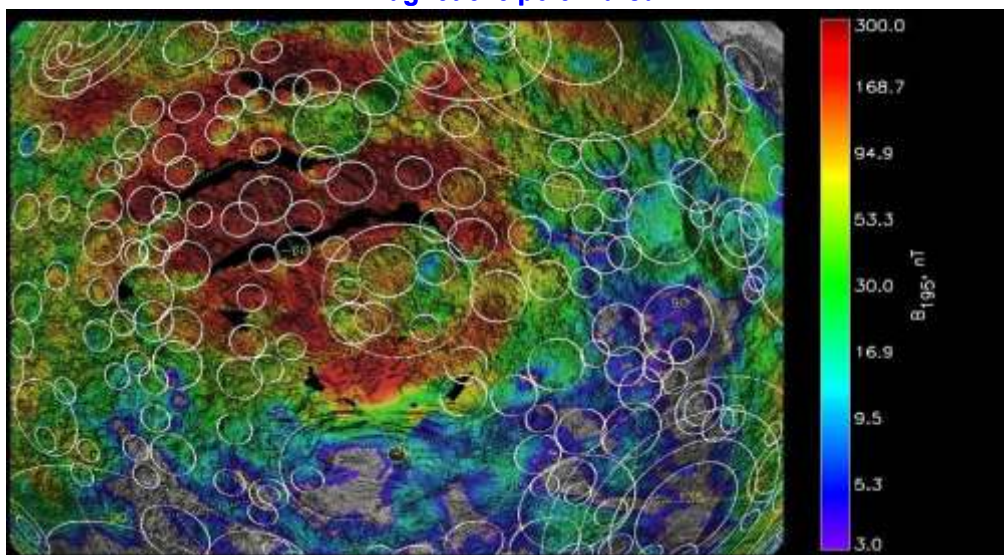
Magnetické pole Marsu



Sken povrchu Marsu družicí MGS (Mars Global Surveyor)
červené a modré oblasti → významné magnetické pole!!!

1. Úvod

Magnetické pole Marsu



Mars = „magnetická“ červená planeta

2. Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy

Vysvětlení dvou důležitých pojmů: **indukovaný magnetismus** a **remanentní magnetické pole** (z pohledu paleomagnetismu)

Indukovaný magnetismus: horniny ztotožní své magnetické pole s magnetickým polem planety, horniny doslova „zapomněly“, při jakém magnetickém poli se formovaly.

Remanentní magnetické pole: některé horniny se „brání“ přijetí současného magnetického pole planety a místo toho si zachovávají magnetické pole, při kterém vznikly → horniny odrážejí magnetickou historii planety.



Absence globálního magnetického pole na Marsu tudíž evokuje přítomnost hornin a skal se silným remanentním magnetickým polem, které se v nich uchovalo po několik miliard let, tj. z doby, kdy se tyto horniny formovaly v přítomnosti vnitřního magnetického pole planety.



Existují podobné horniny i na Zemi? → **Ano** → například **hemato-ilmenitové systémy staré přes 1 miliardu let**, které mají vlastní magnetické pole asi 30 krát silnější než podle předpokladů magnetického chování hematitu a ilmenitu v jejich směsi. Mezi významné lokality výskytu tuhých roztoků těchto dvou minerálů patří **Peculiar Knob Formation** (jižní Austrálie), **Rogaland** (Norsko), **Allard Lake** a **Wilson Lake** (Kanada).

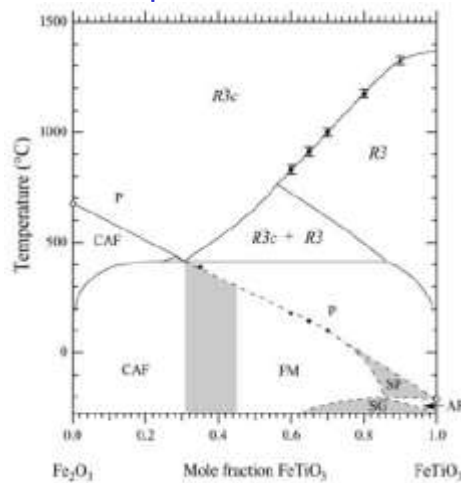
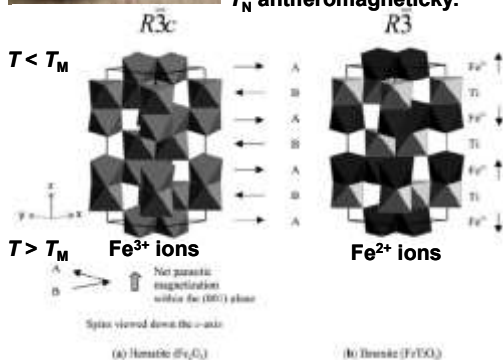
2. Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy

13



Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): $T_N \approx 950$ K, slabě feromagnetický nad T_M (≈ 265 K), antiferomagnetický pod T_M . T_M závisí na velikosti částic, poruchách mřížky, substituci, odklonu od stechiometrie, povrchových jevech a morfologii.
Ilmenit (FeTiO_3): $T_N \approx 55$ K, pod T_N antiferomagnetický.

AF...antiferomagnet, CAF...vychýlený antiferomagnet, FM...ferimagnet, SG...spinové sklo, SP...superparamagnet, P...paramagnet, R3c...neuspořádaná struktura kationtů, R3...úspořádaná struktura kationtů.



Krystalová struktura a uspořádání magnetických momentů

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



2. Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy

14

- Hemato-ilmenitové tuhé roztoky $((\text{FeTiO}_3)_x(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x})$, $0 < x < 1$ se těší velkému zájmu vědecké komunity z důvodů **základního i technologického výzkumu** (první zmínka o hemato-ilmenitových systémech – Y. Ishikawa a S. Akimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 12, 1957, 1083-1095).

- Ukazuje se, že tyto tuhé roztoky jsou významné nejen v **petrologických a paleomagnetických studiích** (S. A. McEnroe, P. Robinson a P. T. Panish, Am. Mineral. 86, 2001, 1447–1468) ale rovněž se díky svým zajímavým magnetickým vlastnostem jeví velmi **perspektivní jako elektronické popřípadě spintronické materiály** (T. Fujii, M. Kayano, M. Nakanishi a J. Takada, IEEE Trans. Magn. 41, 2005, 2775–2777).

- Lze je běžně nalézt ve **vyvěřelých a metamorfních pozemských horninách a půdách**, přičemž jejich celkové **magnetické chování je významně ovlivněno vzájemným strukturálním uspořádáním a relativním obsahem hematitu a ilmenitu v jejich tuhé směsi** (například R. J. Harrison, U. Becker a S. A. T. Redfern, Am. Mineral. 85, 2000, 1694–1705 a R. J. Harrison a S. A. T. Redfern, Phys. Chem. Minerals 28, 2001, 399–412).

- Bylo experimentálně prokázáno, že **v závislosti na koncentraci jednotlivých fází v tuhém roztoku nabývá hemato-ilmenitový systém různých magnetických režimů** (vychýlený antiferomagnet, ferimagnet, spinové sklo, superparamagnet a čistý antiferomagnet).

- **Nejzajímavější magnetické vlastnosti vykazují tuhé roztoky hematitu a ilmenitu pro $0.50 < x < 0.75$** → **vysoká hodnota saturační magnetizace a silné a stabilní remanentní magnetické pole** (G. L. Nord Jr. a C. A. Lawson, Am. Mineral. 74, 1989, 160–176).

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



2. Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy



- Navíc hemato-ilmenitové systémy s tímto zastoupením hematitu a ilmenitu vykazují **nedávno objevenou velmi významnou výměnnou anizotropii projevující se výměnným polem s hodnotou okolo 1 T** (S. A. McEnroe, B. Carter-Stiglitz, R. J. Harrison, P. Robinson, K. Fabian, a C. McCammon, Nature Nanotechnol. 2, 2007, 631–634).

- Existují dvě možné varianty, jak vysvětlit tyto neobvyklé a unikátní magnetické vlastnosti (tj. vysoká hodnota saturační magnetizace, silná a stabilní remanentní magnetizace, přítomnost výměnného pole) **těchto tuhých roztoků.**



Lamelární magnetismus

P. Robinson, R. J. Harrison, S. A. McEnroe a R. B. Hargraves, Nature 418, 2002, 517–520.

- Zjistili, že **horniny obsahující nanometrové srostlice ilmenitu a hematitu** jsou lépe schopny držet pevně svoji původní magnetizaci než horniny bez těchto nanometrových srostlic.

- Vložení **nanočástice hematitu do hostu hematitu** se vytváří silný a stabilní magnetický signál, který odolává velkým změnám v teplotě a magnetickém poli až v řádu miliard let.



Vychýlený antiferomagnetismus

G. Kletetschka, P. J. Wasilewski, P. T. Taylor, Tectonophysics 347, 2002, 167–177.

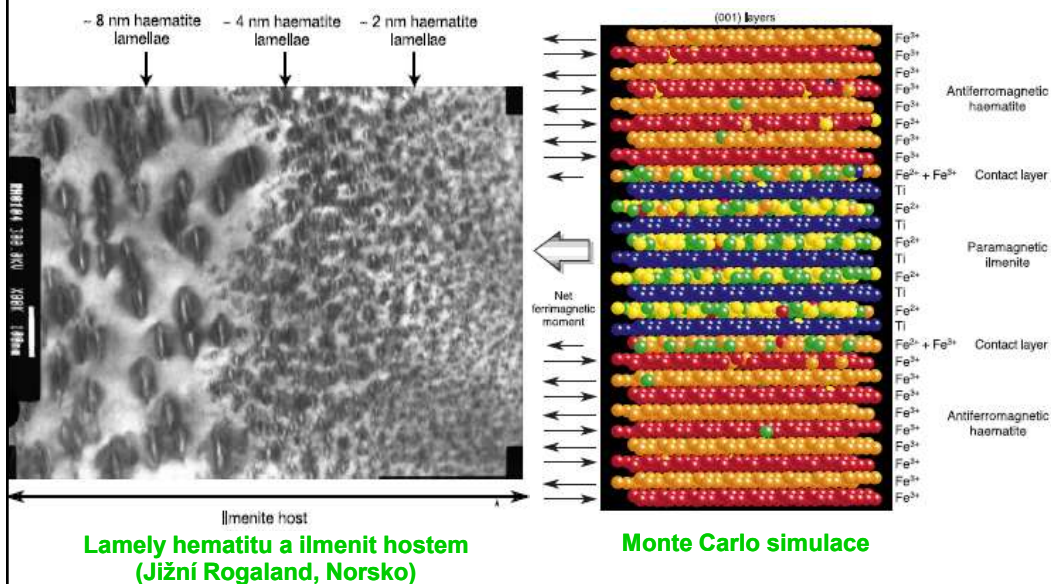
- Domnívají se, že za stabilní a silnou remanenci titano-hematitu v hemato-ilmenitovém tuhém roztoku stojí **ranné formování (během chlazení) antiferomagnetických lamel hematitu**, které jsou multidoménové a tudíž schopné získat silnou remanentní magnetizaci, které se utuží pozdější exzolucí.

- Vzniká **spinově skloněná magnetizace kolmá ke směru magnetického momentu** v teorii lamelárního magnetismu.

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



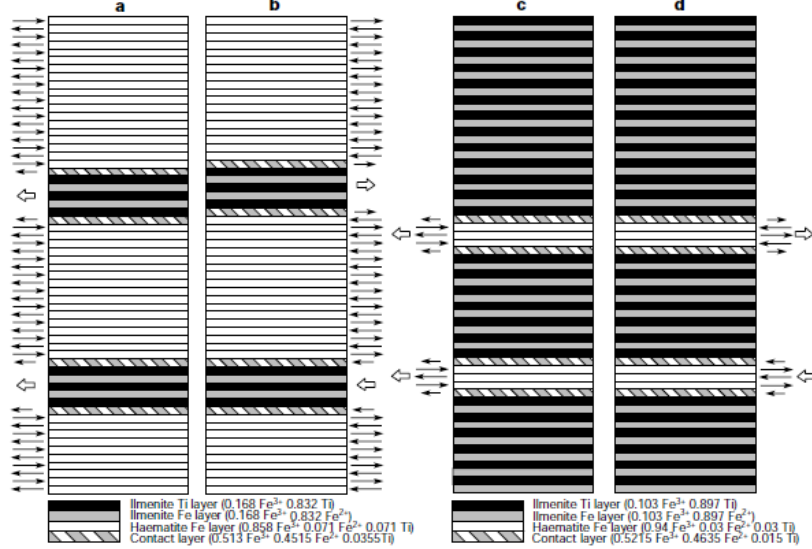
2. Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



2. Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy

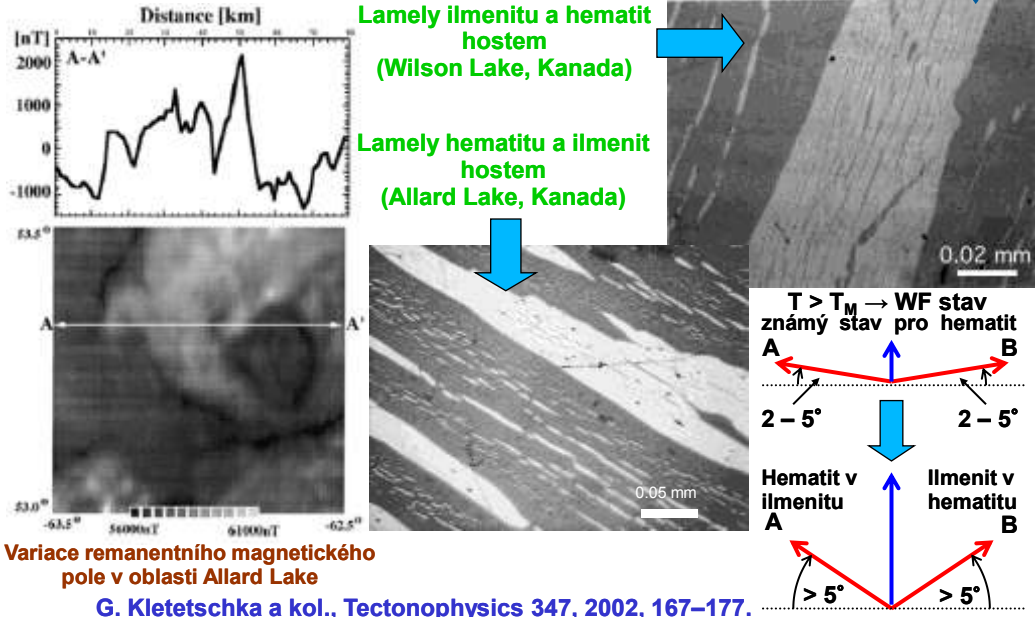


Lamely ilmenitu, hematit hostem

Lamely hematitu, ilmenit hostem

P. Robinson a kol., Nature 418, 2002, 517-520.

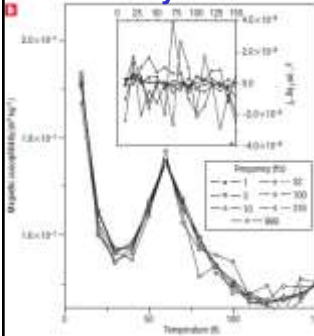
2. Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy



2. Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy

19

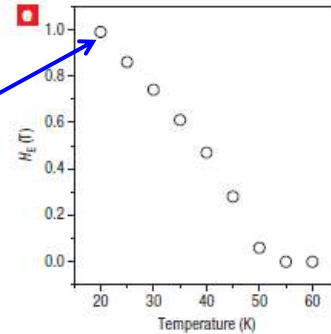
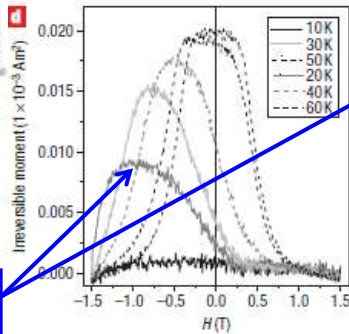
Jev výměnné anizotropie u hemato-ilmenitových nanolamelárních systémů



S. A. McEnroe a kol.
Nature Nanotechnol. 2,
2007, 631–634.

Výměnné pole okolo 1 T při 20 K!!!

Výměnná anizotropie – vzniká v důsledku **fázového rozhraní dvou magneticky odlišných fází** (tj. antiferomagnetická a feromagnetická fáze). U nanočástic je to pak povrch a jádro, povrch a slupka s organické či anorganické sloučeniny atd. **Výměnná interakce se projeví posunem hysterezní smyčky podél osy vnějšího magnetického pole v systémech s rozhraním feromagnetické a antiferomagnetické fáze. Tato výměnná vazba poskytuje další zdroj magnetické anizotropie.**



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



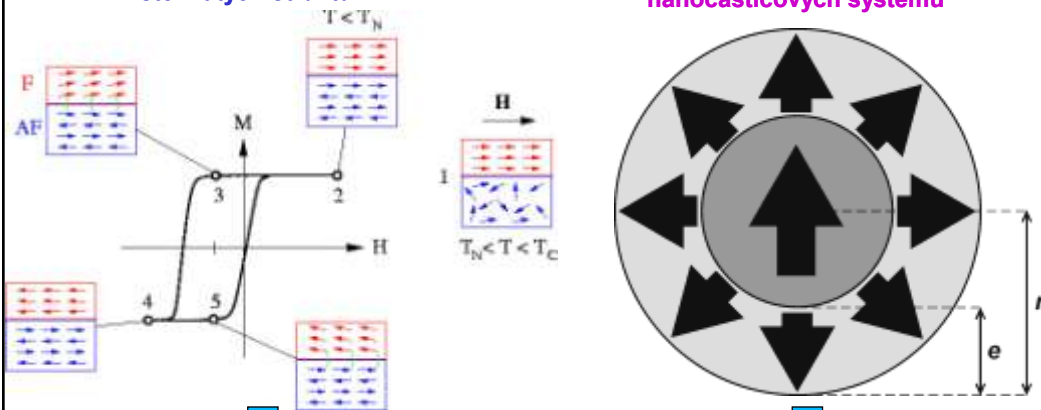
2. Hemato-ilmenitové nanolamelární systémy

20

Výskyt výměnné anizotropie u

vrstevnatých struktur

nanočásticových systémů



spintronické aplikace (spinové chlopně)

mezičásticové interakce a povrchové jevy

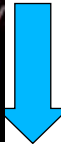
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



3. Studium hemato-ilmenitových systémů

21

Naše studie výměnné anizotropie u



Anisotropy of local magnetic hyperfine field in ilmenite – a trigger of exchange bias in ilmenite/hematite nanostructured systems

Radek Zborila*, Jiri Tucek^a, Gunther Kletetschka^{b,c,d}, Oldrich Schneeweiss^e

^a Centre for Nanomaterial Research and Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

^b Department of Physics, Catholic University of America, 200 Hannan Hall, Washington DC, USA

^c Code 691, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, 20771, USA

^d Institute of Geology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

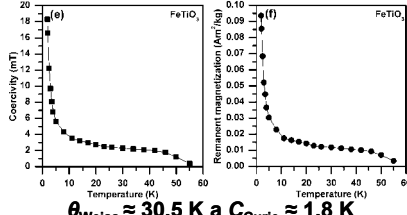
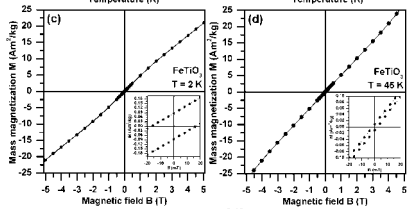
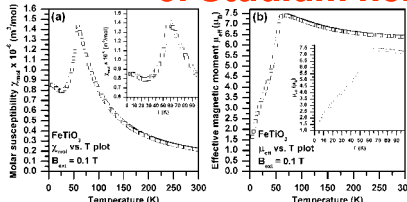
^e Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic, Žitkova 22, 616 62 Brno, Czech Republic

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



3. Studium hemato-ilmenitových systémů

22



- Experimentální výsledky, dosažené v této práci, se zaměřují na vysvětlení přítomnosti výměnné anizotropie u hemato-ilmenitových tuhých roztoků.
- Námí zkoumaný vzorek pochází z lokality Allard Lake (Quebec, Kanada) se složením $(\text{FeTiO}_3)_{0.66}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{0.34}$.
- **Klíčový závěr:** výměnná anizotropie je indukována a spuštěna změnou v magnetokrytalové anizotropii ilmenitu, který se chová jako magneticky tvrdá fáze v tomto systému.
- Závěr plyne z magnetizačních měření a Mössbauerovy spektroskopie.

Výsledky:

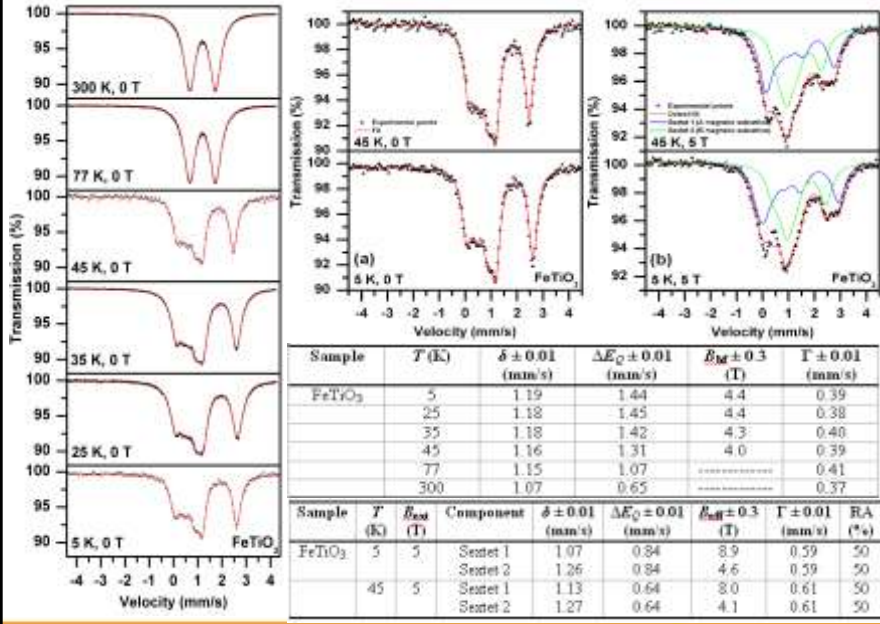
Magnetizační studie na čistém práškovém ilmenitu → anomální nárůst magnetizace pod ≈ 25 K a růst efektivního magnetického momentu s klesající teplotou → vychýlený antiferomagnet, kde feromagnetické interakce nejsou zanedbatelné → podpořeno teplotním chováním koercitivity a remanence pod 55 K (Néelova teplota ilmenitu) → 25 K = charakteristická teplota změny magnetokrytalové anizotropie, pod kterou ilmenit magneticky ztvrdne.

$\theta_{\text{Weiss}} \approx 30.5$ K a $C_{\text{Curie}} \approx 1.8$ K

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



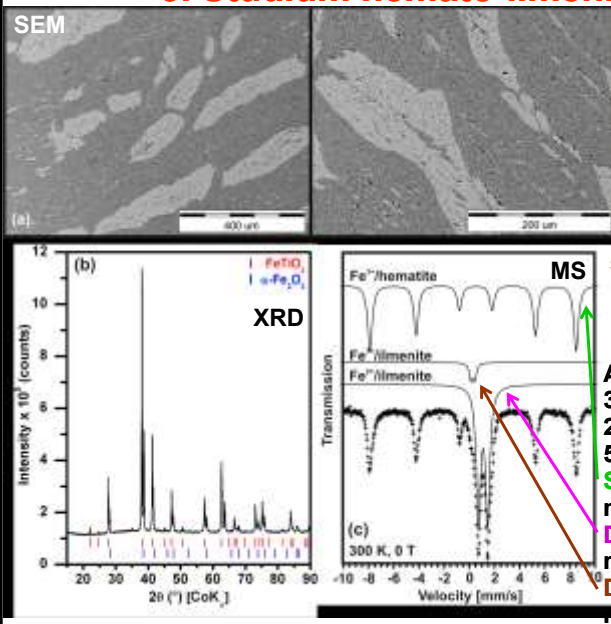
3. Studium hemato-ilmenitových systémů



vyloučení přechodu spojeného se strukturální změnou (žádný přechod podobný Morinovu přechodu u hematitu) a nedokonalé antiferomagnetické uspořádání pod Néelovou teplotou (→ vychýlený AF)



3. Studium hemato-ilmenitových systémů

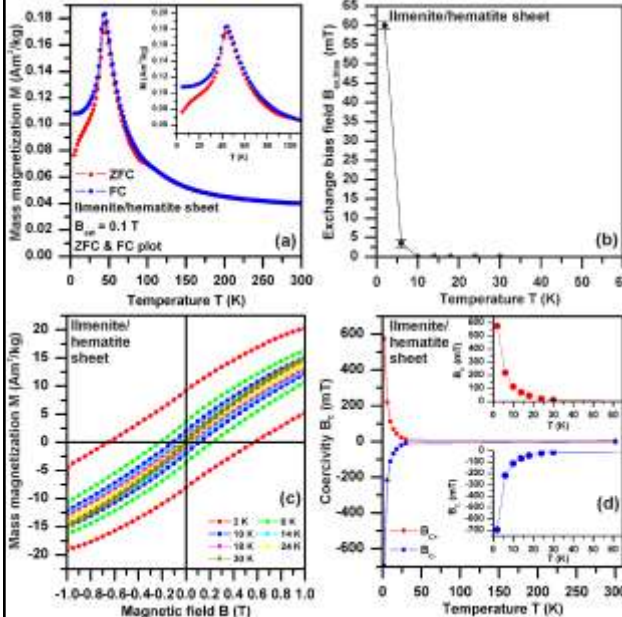


reprezentativní vzorek z Allard Lake
 ↓
 lamely hematitu v matrici ilmenitu
 ↓
 $FeTiO_3/\alpha-Fe_2O_3 = 0,67/0,33$
 ↓
 žádný spinel nedetekován ve vzorku
 ↓
 vzorek (tenká destička) patří do skupiny systémů s anomálně vysokou remanencí a saturační magnetizací + vykazující výměnnou anizotropii

Analyza Mössbauerovského spektra při 300 K → 3 komponenty, jeden sextet a 2 dublety, plocha 1 sextet/2 dublety = 50/50.
 Sextet: $\delta \approx 0.36$ mm/s, $\Delta E_Q \approx -0.21$ mm/s, $B_{hf} = 51.5$ T → $\alpha-Fe_2O_3$ (50 %).
 Dublet 1: $\delta \approx 1.11$ mm/s, $\Delta E_Q \approx 0.73$ mm/s → Fe^{2+} v $FeTiO_3$ (45 %).
 Dublet 2: $\delta \approx 0.33$ mm/s, $\Delta E_Q \approx 0.31$ mm/s → Fe^{3+} v $FeTiO_3$ (5 %).

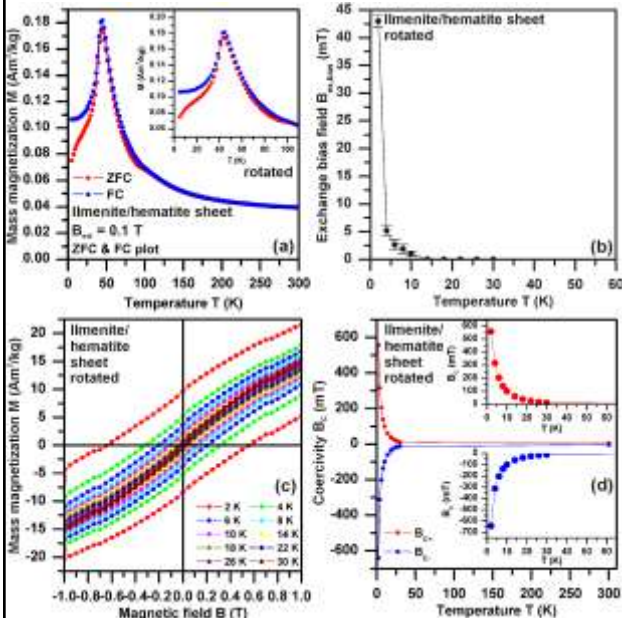


3. Studium hemato-ilmenitových systémů



- ZFC/FC křivky: $T_{irr} \approx 100$ K → přítomnost superparamagnetických částic (hematitu), podpořeno inflexí ≈ 22 K na ZFC křivce.
- 42 K → přechod ilmenitu do magneticky uspořádaného stavu, posun k nižší teplotě v důsledku nečistot.
- ≈ 15 K na FC → změna trendu signa-lizující nástup nového magnetického mechanismu, podobnost s teplotním průběhem magnetizace u čistého ilmenitu!!!
- hysterezní smyčky → jev výměnné anizotropie, pod ≈ 15 K se ilmenit stává magneticky tvrdou fází a spouští jev výměnné anizotropie!!!
- výskyt jevu výměnné anizotropie je doprovázen enormním nárůstem koercitivity systému (5 x se znásobí při chlazení z 10 K na 2 K)!!!
- stejné chování jako koercitivita vykazuje i remanence systému.

3. Studium hemato-ilmenitových systémů



- změna orientace tenké destičky vůči působícímu magnetickému poli v magnetometru ($\approx 45^\circ$).
- ZFC/FC křivky beze změny (stejné profily jako v původním experimentálním uspořádání).
- neočekávaná změna → hodnoty výměnného pole při měřených teplotách!!!
- jev výměnné anizotropie je směrově závislý → díky silné anizotropii indukované ilmenitem, který významně magneticky ztvrdne při chlazení systému.
- distribuce snadných směrů magnetizace a energetických bariér od magnetické anizotropie lamel.
- opět dochází k významnému nárůstu koercitivity a remanence při chlazení systémů!!!
- hematit určuje pouze vysokoteplotní chování systému.

4. Shrnutí a závěr



27

- Hemato-ilmenitové systémy představují analogy sloužící k vysvětlení anomálního chování hornin a půdy na Marsu, které činí jeho povrch významně magnetický.

- V rámci našeho studia jsme dospěli k několika závěrům:

- 1). Nízkoteplotní změna v magnetokrytalové anizotropii ilmenitu;
- 2). Ilmenit tudíž magneticky ztvrdne při chlazení;
- 3). Ilmenit se v hemato-ilmenitovém nanolamelárním systému chová jako magneticky tvrdá fáze a stojí za spuštěním jevu výměnné anizotropie;
- 4). Jev výměnné anizotropie je vysoce směrově závislý;
- 5). Hemato-ilmenitový nanolamelární systém významně magneticky ztvrdne při jeho chlazení.

- Pokračování: NMR studie ilmenitu a Mössbauerova spektroskopie hemato-ilmenitových nanolamelárních systémů při různých teplotách a indukcích vnějšího magnetického pole → potvrzení vychýlení magnetických momentů u hematitu.

Děkuji Vám za Vaši pozornost ☺

Thank you very much for your attention ☺

Merci beaucoup pur votre attention ☺

Tato prezentace je spolufinancována Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

