

اولین کارگاه نانومغناطیس

نانومغناطیس: مبانی و روشهای مشخصه یابی

علی رستم نژادی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی

پژوهشکده الکتروسرام

دانشگاه صنعتی اصفهان

اردیبهشت ماه ۱۳۹۲

۱- مقدمه

نانومغناطیس به شاخه ای از علم فیزیک گفته می شود که در آن خواص مغناطیسی سیستم هایی بررسی می شود که حداقل یکی از ابعاد آنها در محدوده نانومتر، یعنی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، قرار بگیرد [۱]. این محدوده ابعادی قابل مقایسه با بسیاری از طولهای مشخصه مانند طول تبدیلی^۱ و یا اندازه بحرانی تک حوزه ای^۲ در نانو ساختارهای مغناطیسی است [۲]. نانومغناطیس شامل مطالعه پایه ای و کاربردی نانوذرات، نانو سیمها، لایه های نازک، چند لایه ایها، نقاط کوانتومی و همچنین نمونه های ماکروسکوپی است که در آنها نواحی به اندازه نانومتر وجود دارد. موادی که در آنها از نانو ذرات، لایه های نازک و یا دیگر ساختارهای مغناطیسی استفاده می شود، به نانو ساختارهای مغناطیسی مشهور هستند [۱، ۲]. بروز پدیده های جدید در نانو ساختارهای مغناطیسی از اینجا ناشی می شود که خواص مغناطیسی نانو ساختارها اغلب متفاوت از خواص نمونه های ماکروسکوپی است. این تفاوت در رفتار را می توان از این دانست که برخی از طولهای مشخصه در نانو ساختارهای این مواد با ابعاد سیستم قابل مقایسه هستند و دیگر اینکه تقارن انتقالی در آنها شکسته می شود. در نتیجه شکست تقارن، تعداد همسایه ها کاهش یافته، پیوندهای تبدیلی شکسته شده و ناکامی^۳ ایجاد می شود. همچنین با کاهش ابعاد یک نانو ساختار، نسبت سطح به حجم آن افزایش یافته و سطوح مشترک نیز بیشتر می شود. آثار سطحی و شکل نانو ساختارهای مغناطیسی از عوامل اصلی در تغییر رفتار فیزیکی آنها هستند. علاوه بر این، برهمکنش بین مجموعه ای از نانو ساختارها، مانند نانوذرات، اثرات مهمی بر خواص آنها دارد. هنگامی که یک سیستم مغناطیسی با ابعاد کوچکتر ساخته می شود، بروز ناکاملی ها، نقصهای بلوری و ناهمگنیهای شیمیایی افزایش می یابند. تعداد ابعاد کوچک در یک نانو ساختار مغناطیسی ممکن است یک، دو و یا سه باشد. در شکل ۱ تعدادی از نانو ساختارهای مغناطیسی نشان داده شده اند [۲]. لایه های نازک از دسته نانو ساختارهایی با یک بعد کوچک هستند که در قلب دستگاههای مغناطیسی پیشرفته قرار دارند. لایه های نازک مغناطیسی و غیر مغناطیسی را می توان روی هم چید تا ساختارهای چند لایه ای، مانند دریچه های اسپینی^۴ و اتصالات تونلی^۵ را به وجود آورد. نانو سیمها، سیستمهای با دو بعد کوچک هستند. آنها می توانند بطور مجزا به صورت اجسام سوزنی شکل وجود داشته باشند و یا در زمینه یک کامپوزیت قرار داده شوند. نانوذرات، نانو ساختارهای با سه بعد کوچک هستند. آنها نیز می توانند به طور مستقل و یا بصورت پخش شده در یک محیط برای تشکیل نانو کامپوزیتها وجود داشته باشند. سیستمهای متشکل از نانوذرات می توانند به صورت خطی و یا صفحه ای ساخته شوند. به عنوان

¹ Exchange length

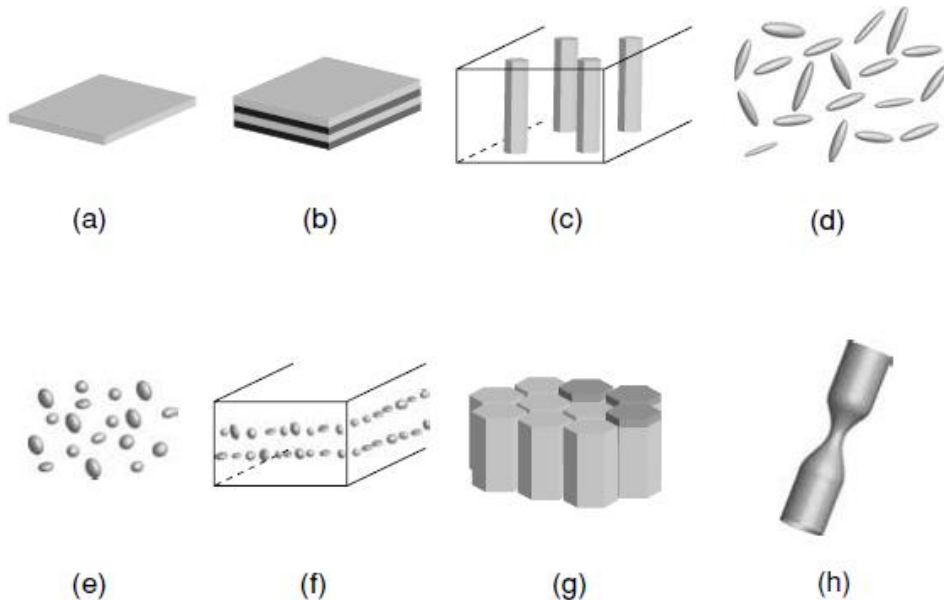
² Critical single domain size

³ Frustration

⁴ Spin valve

⁵ Tunnel junctions

مثال برای مورد صفحه ای می توان به لایه های نازک و یا چند لایه ایهای شکل داده شده و یا محیطهای دانه ای ضبط مغناطیسی اشاره کرد. مشخصه عمومی نانوساختارها سهم بزرگ در اتمهای سطحی و یا در بین فصل مشترک است. نسبت اتمهای سطحی در لایه نازک با ضخامت t و فاصله بین اتمی a ، $2a/t$ و برای یک نانوسیم با شعاع r ، $2a/r$ و برای یک نانوذره با شعاع R ، $3a/R$ است [۲].



شکل ۱ تعدادی از نانوساختارهای مغناطیسی (a) لایه نازک (b) چند لایه ای (c) آرایه ای از نانوسیمها (d) نانوذرات غیر کروی (e) نانو ذرات (f) نانو کامپوزیت ها (g) محیط ضبط لایه نازکی و (h) نانوساختار تنگ کشیده^۱ [۲].

۲ ناهمسانگردی مغناطیسی

در توصیف خواص نانوساختارهای مغناطیسی از مفهوم انرژی ناهمسانگردی استفاده می شود. در این قسمت به بررسی انواع انرژی ناهمسانگردی در مواد مغناطیسی می پردازیم. ناهمسانگردی به مفهوم وابسته بودن خواص فیزیکی به راستای اندازه گیری است. در مواد ناهمسانگرد مغناطیسی، بدون صرف انرژی نمی توان مغناطش را در هر راستایی قرار داد. راستای آسان (سخت) راستایی است که هنگامی که مغناطش سیستم در آن راستا قرار می گیرد، سیستم دارای کمترین (بیشترین) انرژی ناهمسانگردی است. ناهمسانگردی مغناطیسی دارای انواع مختلفی است که در ادامه به طور اجمالی به بیان آنها می پردازیم.

۱- ناهمسانگردی بلوری

۲- ناهمسانگردی شکل

۳- ناهمسانگردی تنشی

¹ Nanoconstriction

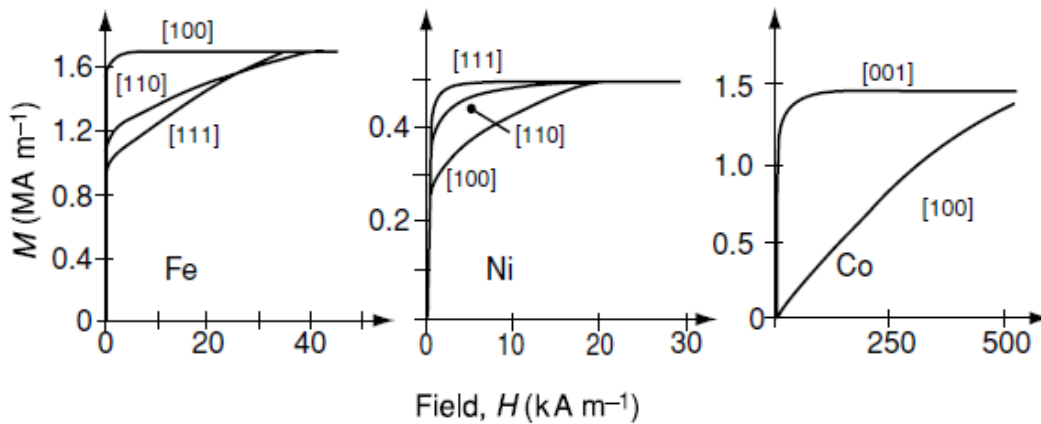
۴- ناهمسانگردی القایی

۵- ناهمسانگردی تبادلی

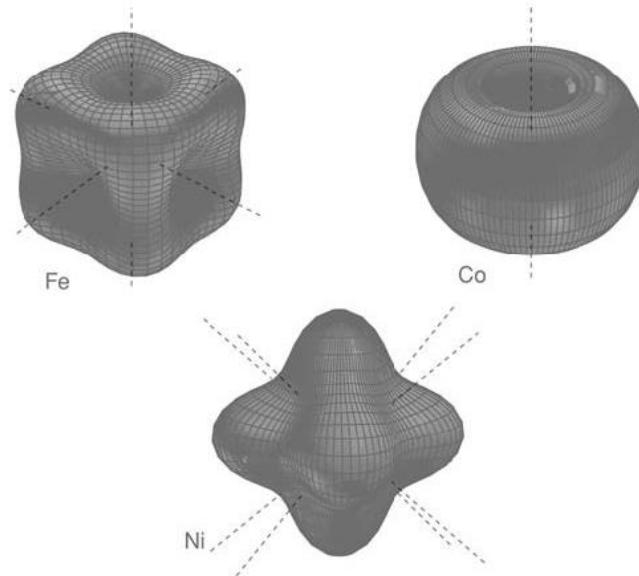
در بین ناهمسانگردیهای مغناطیسی فقط ناهمسانگردی بلوری ناشی از خواص ذاتی ماده است و مابقی آنها توسط عوامل خارجی ایجاد می شوند. در عمل همه ناهمسانگردیها می توانند مهم باشند [۲, ۳].

۱-۲ ناهمسانگردی بلوری

به خاطر وجود این ناهمسانگردی، مغناطش در راستاهای بلوری خاصی می تواند قرار گیرد. این ناهمسانگردی مهم ترین نوع ناهمسانگردی است که به علت برهمکنش اسپین-مدار الکترونها ایجاد می شود [۲, ۴]. بنابراین راستاهایی در فضا وجود خواهند داشت که یک ماده مغناطیسی راحت تر در آن راستا مغناطیده می شود. به عبارت دیگر در میدانهای مغناطیسی کوچکتری در آن راستا به اشباع مغناطیسی می رسد. در شکل ۲ مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی اعمالی برای تک بلور آهن، نیکل و کبالت در چند راستای بلوری نشان داده شده است [۲]. از شکل ۲ می توان دید که راستاهای $\langle 100 \rangle$ راستای آسان و $\langle 111 \rangle$ راستاهای سخت مغناطیسی هستند. در آهن سه راستای آسان، در نیکل چهار راستا، $\langle 111 \rangle$ ، و در کبالت یک راستای آسان، $[001]$ ، مغناطیسی وجود دارد. در شکل ۳، سطوح انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی تک بلور آهن، نیکل و کبالت نشان داده شده است.



شکل ۲ مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی اعمالی برای تک بلور آهن، کبالت و نیکل در چند راستای بلوری [۲].



شکل ۳ سطوح انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری در تک بلور آهن، نیکل و کبالت [۲].

برهمکنش اسپین-مدار را می توان طبق اصول پایه بررسی و محاسبه کرد. اما روش ساده تر این است که از عبارتهای پدیده شناسی برای تحلیل نتایج استفاده شود. اگرچه انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی غالباً از انرژی تبدلی کوچکتر است، اما جهت مغناطش فقط توسط ناهمسانگردی تعیین می شود. زیرا برهمکنش تبدلی فقط می تواند جهت نسبی اسپین اتمها را تعیین کند نه جهت مغناطش را. جهت بردار مغناطش را می توان بر حسب کسینوسهای جهتی تعیین کرد [۵].

$$\alpha_1 = \sin(\theta) \cos(\varphi) \quad (1)$$

$$\alpha_2 = \sin(\theta) \sin(\varphi) \quad (2)$$

$$\alpha_3 = \cos(\theta) \quad (3)$$

رابطه زیر بین کسینوسهای جهتی وجود دارد.

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1 \quad (4)$$

انرژی ناهمسانگردی بلوری در واحد حجم را میتوان بر حسب کسینوسهای جهتی بسط داد. ضرایب بسط به مؤلفه های مغناطش مربوط می شوند.

$$E_{cr} = E_0 + \sum_i b_i \alpha_i + \sum_{i,j} b_{i,j} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i,j,k} b_{i,j,k} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \dots \quad (5)$$

در این بسط می توان از جملات مرتبه بالاتر، به شرط کوچک بودن، صرف نظر کرد. با استفاده از تقارن وارونی، یعنی اگر مغناطش در جهت وارون قرار بگیرد انرژی ناهمسانگردی تغییر نکند، داریم:

$$E_{cr}(\vec{M}) = E_{cr}(-\vec{M}) \quad (6)$$

و یا هم ارز آن

$$E_{cr}(\alpha_i) = E_{cr}(-\alpha_i) \quad (۷)$$

بنابراین جملات با توان فرد در بسط انرژی وجود ندارند و می توان رابطه آن را به صورت زیر نوشت.

$$E_{cr} = E_0 + \sum_{i,j} b_{i,j} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i,j,k,l} b_{i,j,k,l} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l + \dots \quad (۸)$$

در ادامه انرژی ناهمسانگردی بلوری برای چند سیستم بلوری آورده می شود. در سیستم مکعبی انرژی ناهمسانگردی به صورت رابطه (۹) نوشته می شود.

$$E_{cr}^c = k_0 + k_1(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) + k_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + k_3(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2)^2 \quad (۹)$$

در سیستم چهارگوشی^۱ انرژی ناهمسانگردی به این صورت نوشته می شود.

$$E_{cr}^{tet} = k_0 + k_1 \alpha_3^2 + k_2 \alpha_3^4 + k_3(\alpha_1^4 + \alpha_2^4) + \dots \quad (۱۰-الف)$$

$$E_{cr}^{tet} = k_0 + k_1 \sin^2(\theta) + k_2 \sin^4(\theta) + k_3 \sin^4(\theta) \cos(4\varphi) + \dots \quad (۱۰-ب)$$

در سیستم شش گوشه^۲ انرژی ناهمسانگردی با رابطه زیر بیان می شود.

$$E_{cr}^{Hex} = k_0 + k_1 \sin^2(\theta) + k_2 \sin^4(\theta) + k_3 \sin^6(\theta) + k_4 \sin^6(\theta) \cos(\varphi) + \dots \quad (۱۱)$$

در روابط بالا، ثابتهای ناهمسانگردی به خصوصیات ذاتی مواد و دما بستگی دارند. در بیشتر موارد برای مقایسه با نتایج تجربی، استفاده از مقادیر k_1 و k_2 کافی است. علامت و نسبت ثابتهای ناهمسانگردی، جهت مغناطش در بلور را تعیین می کنند.

۲-۲ ناهمسانگردی شکل

در نمونه های بس بلوری^۳ که دانه های آنها جهت گیری خاصی نداشته باشند، ناهمسانگردی بلوری وجود نخواهد داشت. در اجسام مغناطیسی با ابعاد محدود، شکل آنها تأثیر زیادی بر خواص مغناطیسی خواهد داشت. در این اجسام قطبهای مغناطیسی خنثی نشده در مرزهای آنها باعث ایجاد میدان مغناطیسی در داخل و خارج آنها می شود. به این میدان در داخل اجسام مغناطیسی میدان وامغناطش^۴ و در خارج از آنها میدان سرگردان^۵ گفته می شود [۲]. این میدان، که باعث کاهش میدان داخلی کل می شود، تابع شکل اجسام مغناطیسی است. در اجسام کروی شکل، ناهمسانگردی

¹ Tetragonal

² Hexagonal

³ Polycrystalline

⁴ Demagnetization field

⁵ Stray field

شکل وجود ندارد. بنابراین به خاطر شکل آن مغناطش جهت خاصی را نمی تواند برگزیند. اما در اجسامی که شکل کروی نداشته باشند، ناهمسانگردی شکل وجود دارد و مغناطش در جهتی قرار می گیرد که کمینه انرژی را داشته باشیم. انرژی مگنتواستاتیک، انرژی مغناطیسی است که به واسطه قرار گرفتن یک جسم در میدان وامغناطش خودش H_d ، ایجاد می شود. طبق قانون ماکسول داریم:

$$\nabla \cdot \vec{B} = \nabla \cdot \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = 0; \quad \nabla \cdot \vec{H}_d = -\nabla \cdot \vec{M} \neq 0 \quad (12)$$

انرژی مگنتواستاتیک را می توان به صورت زیر بر حسب مغناطش حساب کرد. در این رابطه انتگرال گیری روی حجم نمونه است.

$$E_{ms} = -\frac{1}{2} \mu_0 \int \vec{H}_d \cdot \vec{M} dV \quad (13)$$

انرژی مگنتواستاتیک را می توان از انتگرال گیری روی حجم کل فضا نیز محاسبه کرد.

$$E_{ms} = \frac{1}{2} \mu_0 \int H_d^2 dV \quad (14)$$

محاسبه انرژی مگنتواستاتیک برای اجسام ساده ای که در آنها مغناطش مشخص است، ساده است. میدان وامغناطش از طریق رابطه زیر به مغناطش مربوط می شود.

$$\vec{H}_d = -N\vec{M} \neq 0 \quad (15)$$

که N تانسور وامغناطش^۱ است و به شکل و ابعاد جسم بستگی دارد. برای یک بیضیگون E_{ms} بر حسب مؤلفه های فاکتور وامغناطش و مغناطش در سه راستای اصلی جسم، به این صورت محاسبه می شود.

$$E_{ms} = \frac{1}{2} \mu_0 V (N_a M_a^2 + N_b M_b^2 + N_c M_c^2) \quad (16)$$

این عبارت را می توان با استفاده از تقارن دورانی در بیضیگون و استفاده از این نتیجه که حاصل مجموع فاکتورهای وامغناطش یک است، به صورت ساده تری نیز بازنویسی کرد. اگر M_s مغناطش نمونه در حالت اشباع باشد، داریم:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 (N_{\perp} \sin^2(\theta) + N_{\parallel} \cos^2(\theta)) \quad (17)$$

که θ زاویه بین مغناطش و محور تقارن دورانی بیضیگون است. N_{\perp} و N_{\parallel} نیز به ترتیب فاکتورهای وامغناطش در راستاهای موازی و عمود بر محور تقارن هستند. با استفاده از شرط $2N_{\parallel} + N_{\perp} = 1$ رابطه فوق را به این صورت می نویسیم.

$$E_{ms} = \frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 + \frac{1}{4} \mu_0 V M_s^2 (1 - 3N_{\parallel}) \sin^2(\theta) \quad (18)$$

از تفاوت انرژی مگنتواستاتیک در دو حالت که مغناطش در راستای محور تقارن باشد و یا با آن زاویه θ بسازد، انرژی ناهمسانگردی شکل در هر زاویه حساب می شود.

¹ Demagnetization factor

$$E_{sh} = E_{ms}(\theta) - E_{ms}(0) = \frac{1}{4} \mu_0 V M_S^2 (1 - 3N_{\parallel}) \sin^2(\theta) \quad (19)$$

در اجسام کروی شکل، $N_{\parallel} = N_{\perp} = \frac{1}{3}$ و همانگونه که انتظار می‌رفت ناهمسانگردی شکل نداریم. برای یک صفحه تخت (لایه نازک)، $N_{\parallel} = 1$ و $N_{\perp} = 0$ و انرژی ناهمسانگردی شکل به این صورت است [۲].

$$E_{sh} = \frac{1}{4} \mu_0 V M_S^2 \sin^2(\theta) = k_{sh} \sin^2(\theta) \quad (20-)$$

در لایه های نازک، در زاویه $\theta = 90^\circ$ ، E_{sh} دارای بیشترین مقدار است. این بدین مفهوم است که انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی شکل، شرایطی را فراهم می‌آورد که مغناطش موازی سطح لایه نازک باشد. غالباً k_{sh} از k_1 بلوری بزرگتر است. بنابراین ناهمسانگردی مغناطیسی شکل در لایه های نازک غالباً از ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری است و باعث می‌شود مغناطش در درون صفحه باشد. ناهمسانگردی مغناطیسی شکل در اجسامی که ابعاد آنها آنچنان کوچک باشد که بتوانند تک حوزه مغناطیسی محسوب شوند، مهم است [۲]. انرژی مغناطیسی برای یک ماده فرومغناطیس که قطبش مغناطیسی آن $\mu_0 M_S = 1 T$ حدود 200 kJ/m^3 است [۲].

۳-۲ ناهمسانگردی تنشی

هنگامی که یک جسم مغناطیسی در معرض میدان مغناطیسی قرار می‌گیرد، ابعاد آن تغییر می‌کنند که به آن اثر مگنتوتنگش^۱ گفته می‌شود [۳]. تغییر نسبی در طول اجسام به واسطه اعمال تنش^۲ را کرنش^۳ می‌گویند که برای مواد مغناطیسی با λ نشان داده می‌شود.

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l}; \quad \Delta l = l - l_0 \quad (21)$$

به مقدار λ در میدان اشباع کننده مغناطش، مگنتوتنگش اشباع، λ_s ، گفته می‌شود. مگنتوتنگش در تمام اجسام خالص رخ می‌دهد، هرچند مقدار آن حتی در مواد مغناطیسی قوی نیز کوچک است. مقدار λ_s از مرتبه 10^{-5} است. مگنتوتنگش در جامدات مغناطیسی قابل مقایسه با انبساط گرمایی می‌باشد. فرایندهای تأثیر گذار بر مغناطش مربوط به حرکت دیواره ها و چرخش حوزه های مغناطیسی است. چرخش حوزه های مغناطیسی بیشترین سهم در اثر مگنتوتنگش را دارد [۳]. مگنتوتنگش غالباً ناشی از برهم کنش اثر اسپین-مدار است. این برهم کنش مسؤل ناهمسانگردی بلوری مغناطیسی نیز می‌باشد. اگرچه کرنش مگنتوتنگشی در مواد مغناطیسی کوچک است، اما وجود آن به این معنی است که اعمال تنش مکانیکی می‌تواند ساختار حوزه های مغناطیسی را تغییر دهد و نوع دیگری از ناهمسانگردی مغناطیسی را ایجاد کند. این اثر می‌تواند روی خواص مغناطیسی حتی در میدانهای کوچک تأثیر بگذارد. انرژی ناهمسانگردی مگنتوالاستیک در واحد حجم به صورت زیر داده می‌شود [۳].

¹ Magnetostriction

² Stress

³ Strain

$$\frac{E_{me}}{V} = \frac{3}{2} \lambda_{Si} \sigma \sin^2(\theta) \quad (22)$$

که در آن λ_{Si} کرنش همسانگرد، σ تنش و θ زاویه بین مغناطش و جهت تنش است.

۲-۴ ناهمسانگردی بایاس تبادلی^۱

این نوع ناهمسانگردی در نانوساختارهای مغناطیسی دیده می شود که دو فاز مغناطیسی مانند فرومغناطیس و پادفرومغناطیس در تماس با همدیگر باشند. هنگامی که چنین سیستم مغناطیسی مرکبی، از دمای بالاتر از دمای نیل فاز پادفرومغناطیسی در حضور میدان مغناطیسی استاتیک سرد شود، یک نوع ناهمسانگردی تک جهتی در راستای میدان اعمالی در آن ایجاد می شود. این اثر به طور مفصل در بخش ۱۱ بررسی شده است.

۳ نظریه میکرومغناطیس^۲

در بررسی میکروسکوپی مواد مغناطیسی از اسپینهای اتمی برای توصیف آنها استفاده می شود. رهیافت دیگری نیز وجود دارد که در آن علاوه بر اینکه اسپینهای اتمی نقش اصلی را بر عهده دارند، محیط مغناطیسی به صورت پیوسته در فضا در نظر گرفته می شود. از این رهیافت به طور گسترده ای برای توصیف خواص مغناطیسی، به خصوص سیستمهای نانوساختار، استفاده می شود [۲، ۶-۸]. در این رهیافت، مغناطش تابع پیوسته ای از فضا فرض می شود. مغناطش موضعی در هر نقطه از فضا، از کمینه کردن انرژی مغناطیسی کل به دست می آید. انرژی مغناطیسی کل، که باید کمینه شود، شامل انرژی تبادلی، انرژی زیمان، انرژیهای ناهمسانگردی و ... می باشد.

$$E_{tot} = E_{ex} + E_{an} + E_{ms} + E_z \quad (23)$$

انرژی زیمان ناشی از قرار گرفتن مغناطش در میدان خارجی است.

$$E_z = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} \quad (24)$$

انرژی تبادلی در رهیافت میکرومغناطیس به صورت زیر بیان می شود [۶ و ۵ و ۲].

$$E_{ex} = \int A(\nabla m)^2 dV \quad (25)$$

که در آن $\vec{m} = \vec{M}/M_S$ بردار یکه ای است که جهت بردار مغناطش (θ, φ) را نسبت به محور Z نشان می دهد و A سختی تبادلی^۳ است. محور Z نیز محور ناهمسانگردی در نظر گرفته می شود. $(\nabla m)^2$ به مفهوم جمع مربع

¹ Exchange bias

² Micromagnetism

³ Exchange stiffness

گرایان روی مؤلفه ها می باشد. اگر بردار \vec{m} در مختصات دکارتی نوشته شود، انرژی تبدالی به صورت زیر نوشته می شود.

$$E_{ex} = \int A[(\nabla\theta)^2 + \sin^2(\theta) (\nabla\varphi)^2]dV \quad (26)$$

سختی تبدالی به دمای کوری، ثابت تبدالی و فواصل اتمی وابسته است و به طور تقریبی با رابطه زیر داده می شود.

$$A \approx \frac{JS^2Z_C}{a} \quad (27)$$

که Z_C تعداد اتمها در یاخته بسیط (برای شبکه مکعبی ساده یک، برای شبکه bcc دو و ...) است. برای شبکه hcp $A \approx 2\sqrt{2} \frac{JS^2Z_C}{a}$ بهترین روش برای به دست آوردن پارامتر A استفاده از سختی موج اسپینی است. مقدار نوعی A در یک فرومغناطیس با دمای کوری بالاتر از دمای اتاق، حدود 10 pJ/m است [۲].

انرژی ناهمسانگردی و مگنتواستاتیک نیز در بخش قبلی تعریف شده اند. اکنون انرژی کل را می توان به صورت زیر نوشت.

$$E_{tot} = \int \{A(\nabla m)^2 + k_1 e_{an}(\theta) - \frac{\mu_0}{2} \vec{M} \cdot \vec{H}_d - \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} + \dots\} dV \quad (28)$$

از کمینه کردن این عبارت، معادله حالت سیستم به دست می آید. مغناطش $\vec{M}(r)$ در هر نقطه را می توان موازی با یک میدان مؤثر دانست که برهم کنش آن با $\vec{M}(r)$ ، معادل با مجموع برهم کنشهای تبدالی، زیمان، مگنتواستاتیک و ناهمسانگردی باشد.

$$\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_{eff} = 0 \quad (29)$$

میدان مؤثر وارد بر مغناطش را می توان از مشتق انرژی در هر نقطه نسبت به بردار جهتی مغناطش به دست آورد.

$$\vec{H}_{eff} = \frac{2}{\mu_0 M_S} \nabla \cdot (A \nabla m) - \frac{1}{\mu_0 M_S} \frac{\partial E_{an}}{\partial m} + H_{ms} + H_{ext} \quad (30)$$

کمینه کردن انرژی مستلزم شرط مرزی زیر است.

$$\vec{m} \times \frac{\partial m}{\partial n} = 0 \quad (31)$$

که $\frac{\partial m}{\partial n}$ مشتق جهتی در راستای عمود بر سطح نمونه است. در صورت نداشتن ناهمسانگردی چون مقدار \vec{m} ثابت است، رابطه (۳۱) معادل $\frac{\partial m}{\partial n} = 0$ است. شرط تعادل از ورودش انرژی به دست می آید. مغناطش در صورتی که میدان مؤثر به مقدار زیر برسد، صفر می شود.

$$H_{eff} = H_c = \frac{2k_1}{\mu_0 M_S} - N_{eff} M_S \quad (32)$$

که در آن N_{eff} فاکتور و امغناطش مؤثر و جمله اول نیز میدان ناهمسانگردی است.

۴ پارامترهای مشخصه در مواد مغناطیسی

اگر رابطه (۲۸) را در $\frac{\mu_0 M_s^2}{2}$ ضرب و تقسیم کنیم، برخی عبارتهای جالب را می توان به دست آورد.

$$E_{tot} = \frac{\mu_0 M_s^2}{2} \int \left\{ \frac{2A}{\mu_0 M_s^2} (\nabla m)^2 + \frac{2k_1}{\mu_0 M_s^2} e_{an}(\theta) - \frac{1}{M_s} \vec{m} \cdot \vec{H}_d - \frac{2}{M_s} \vec{m} \cdot \vec{H} + \dots \right\} dV \quad (۳۳)$$

ضریب جمله اول عبارت l_{ex}^2 است که برای تعریف طول تبدالی بکار برده می شود. این یک طول مشخصه در مواد مغناطیسی است و نشان دهنده معیاری است که در طول های کوچکتر از آن، انرژی تبدالی غالب تر از انرژی مگنتوستاتیک است. طول تبدالی با رابطه زیر تعریف می شود [۱، ۲، ۷].

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}} \quad (۳۴)$$

در بیشتر مواد فرومغناطیسی، طول تبدالی بین ۲ تا ۵ نانومتر است [۱، ۲].

از ضریب جمله دوم در رابطه (۳۳) پارامتر مهم دیگری تعریف می شود که به ضریب سختی و یا پارامتر کیفیت مشهور است که اهمیت نسبی اثرات ناهمسانگردی بلوری به مگنتوستاتیک را نشان می دهد. این عبارت نسبت انرژی ناهمسانگردی به انرژی مگنتوستاتیک است.

$$\kappa = \sqrt{\frac{2k_1}{\mu_0 M_s^2}} \quad (۳۵)$$

طول مشخصه تبدالی و پارامتر کیفیت از طریق پارامتر دیواره حوزه به هم مربوط می شوند. پارامتر دیواره حوزه طبق رابطه زیر تعریف می شود.

$$\Delta = \sqrt{\frac{A}{k_1}} = \frac{l_{ex}}{\kappa} \quad (۳۶)$$

پارامتر Δ به پهنای دیواره حوزه از طریق رابطه زیر به هم مربوط می شوند [۱، ۲، ۷].

$$\delta_0 = \pi \Delta = \pi \sqrt{\frac{A}{k_1}} = \pi \frac{l_{ex}}{\kappa} \quad (۳۷)$$

طول مشخصه دیگر، طول بحرانی تک حوزه ای شدن است. این طول مشخصه قطری است که در بالاتر از آن به لحاظ انرژی، یک نمونه مغناطیسی در حالت چند حوزه ای و در پائین تر از آن در حالت تک حوزه مغناطیسی قرار می گیرد [۱، ۲، ۷].

$$D_{cr} = \frac{72\sqrt{A\kappa}}{\mu_0 M_s^2} \quad (۳۸)$$

برای مواد مغناطیسی سخت و نرم، D_{cr} از ۵ تا ۱۰۰۰ نانومتر تغییر می کند [۱، ۲، ۷].

مقادیر نسبی طولهای مشخصه بستگی به ضریب سختی دارند. در مواد مغناطیسی نرم ترتیب آنها به صورت زیر است [۱].

$$D_{cr} \sim l_{ex} \ll \Delta \quad (39)$$

و برای مواد مغناطیسی سخت رابطه آنها چنین است.

$$D_{cr} \gg l_{ex} \geq \Delta \quad (40)$$

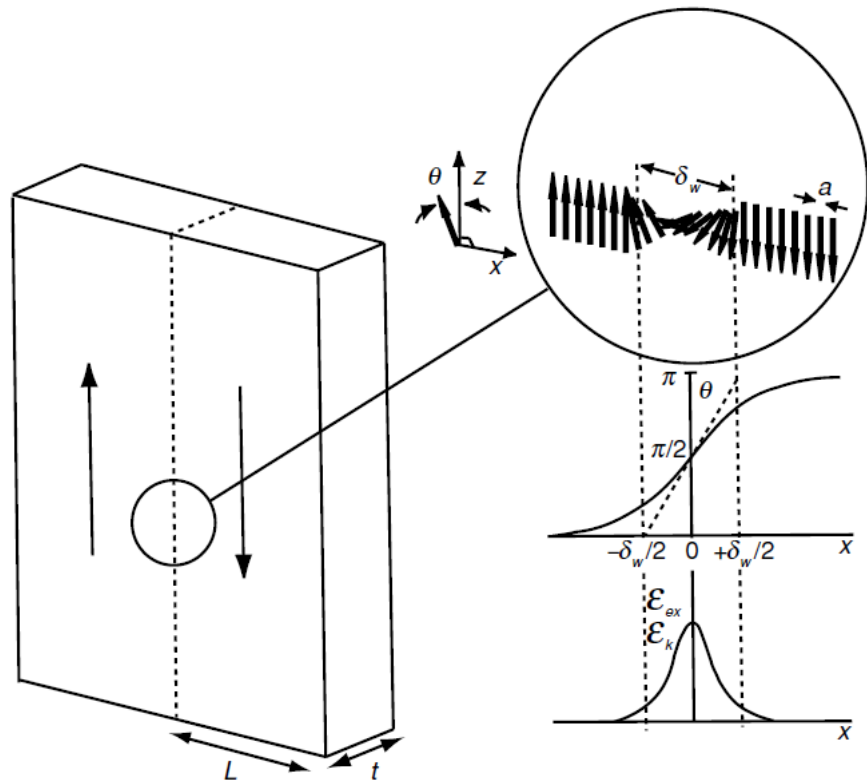
به طور تقریبی می توان انرژی و پهنای دیواره حوزه های مغناطیسی را محاسبه کرد. در این تقریب فقط انرژیهای تبدلی و ناهمسانگردی در نظر گرفته می شوند. همانند شکل ۴ دو حوزه مغناطیسی، که زاویه بین بردارهای مغناطش آنها ۱۸۰ درجه باشد، را در نظر می گیریم. ناحیه بین این دو حوزه، دیواره ۱۸۰ درجه بلاخ است. درون دیواره، اسپینهای اتمی با محور اولیه زاویه می سازند. فرض می کنیم مغناطش یکی از حوزه ها در راستای +Z و دیگری در راستای -Z باشد. درون دیواره ممانهای اتمی به نحوی می چرخند تا انرژی تبدلی زیاد نشود. به همین خاطر دیواره تمایل به پهن شدن دارد. از طرف دیگر اگر تعداد ممانهای اتمی در داخل دیواره زیاد باشند، انرژی ناهمسانگردی بیشتری ایجاد می کنند. زیرا هر ممان مغناطیسی که از محور Z دور می شود، سهمی در افزایش انرژی ناهمسانگردی ایجاد می کند. بنابراین برای کمینه شدن انرژی ناهمسانگردی بهتر است که دیواره باریکی ایجاد شود. در مجموع کمینه شدن انرژی ناهمسانگردی و تبدلی پیکربندی دیواره با کمترین انرژی را تعیین می کند. یک دیواره بلاخ ۱۸۰ درجه با تقارن مکعبی ساده در نظر می گیریم. اگر فرض کنیم N+1 اتم در داخل دیواره وجود داشته باشند، زاویه بین ممان مغناطیسی دو اتم مجاور $\theta = \frac{\pi}{N}$ خواهد شد. در این حالت، انرژی تبدلی بین هر اسپین همسایه خواهد شد:

$$E_{ex}^{pair} = -2JS_i \cdot S_j = -2JS^2 \cos(\Delta\theta) \approx JS^2 (\Delta\theta)^2 = aA \left(\frac{\pi}{N}\right)^2 \quad (41)$$

که در اینجا J انتگرال تبدلی و A ثابت سختی تبدلی و a ثابت شبکه مغناطیسی است. در اینجا همچنین از جمله ای که وابستگی زاویه ای ندارد، صرف نظر شده است. انرژی تبدلی آنها در داخل دیواره NE_{ex}^{pair} است. انرژی تبدلی بر واحد سطح دیواره را می توان به شکل زیر نوشت.

$$e_{ex} = \frac{\pi^2 aA}{N} \quad (42)$$

از این رابطه پیداست که اگر انرژی تبدلی بخواد صفر شود، تعداد اتمهای داخل دیواره باید بینهایت شود. اما در این حالت انرژی ناهمسانگردی افزایش می یابد و مانع از آن می شود که دیواره پهن شود.



شکل ۴ سمت چپ: دیواره بلاخ ۱۸۰ درجه. سمت راست: از بالا به پائین به ترتیب دیواره حوزه، زاویه بین ممانهای مغناطیسی بر حسب فاصله از محور و انرژیهای تبدلی و ناهمسانگردی بر حسب فاصله از محل حوزه [۲].

اگر فرض شود که انرژی ناهمسانگردی در داخل دیواره به صورت تک محوری باشد، انرژی بر واحد سطح دیواره را می توان به شکل زیر محاسبه کرد.

$$e_{an} = k_1 Na \sin^2(\theta) \approx k_1 Na \quad (43)$$

انرژی کل دیواره بر واحد سطح آن، مجموع دو انرژی فوق می باشد.

$$e = e_{an} + e_{ex} = \frac{\pi^2 a A}{N} + k_1 Na \quad (44)$$

از کمینه کردن آن نسبت به N ، تعداد اتمهای دیواره، ضخامت و انرژی در واحد سطح دیواره حساب می شود.

$$N = \frac{\pi}{a} \sqrt{\frac{A}{k_1}} \quad (45)$$

ضخامت دیواره، Na است.

$$\delta = Na = \pi \sqrt{\frac{A}{k_1}} \quad (46)$$

و چگالی انرژی دیواره خواهد شد:

$$\gamma = 2\pi \sqrt{Ak_1} \quad (47)$$

با استفاده از رهیافت میکرومغناطیس می توان انرژی و پهنای دیواره حوزه های مغناطیسی را محاسبه کرد [۱, ۲, ۷]. در این رهیافت انرژی مغناطیسی کل بر حسب زاویه بین اسپینها محاسبه می شود. با ورودش انرژی در حالت تعادل، می توان پارامترهای مختلف را به دست آورد. انرژی به دست آمده برای دیواره بلاخ ۱۸۰ درجه، $\gamma = 4\sqrt{Ak_1}$ و ضخامت دیواره همان $\delta = \pi\sqrt{\frac{A}{k_1}}$ است. ضخامت و چگالی انرژی دیواره نیل ۱۸۰ درجه به انرژی مگنتواستاتیک نیز بستگی دارند. ضخامت دیواره نیل به این صورت محاسبه شده است [۱].

$$\delta^N = \pi \sqrt{\frac{A}{\frac{1}{2}\mu_0 M_S^2 + k_1}} \quad (48)$$

و چگالی انرژی دیواره نیل با رابطه زیر داده می شود.

$$\gamma^N = 4 \sqrt{A \left(\frac{1}{2}\mu_0 M_S^2 + k_1 \right)} \quad (49)$$

با استفاده از نظریه میدان میانگین مقدار گزارش شده برای ثابت سختی تبدلی در منگنایت $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ، $1.6 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ است [۹]. با استفاده از این مقدار، برای مقایسه در جدول ۱ مقادیر برخی از طولهای مشخصه، دمای کوری، چگالی انرژی و ضخامت دیواره بلاخ در منگنایت $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ و تعدادی از مواد مغناطیسی دیگر آورده شده است [۱, ۲, ۷, ۸].

جدول ۱ دمای کوری، طولهای مشخصه، انرژی و ضخامت دیواره بلاخ در برخی مواد مغناطیسی.

کمیت	$T_c(K)$	$k_1(kJm^{-3})$	κ	$l_{ex}(nm)$	$R_{coh}(nm)$	$\delta(nm)$	$\frac{D_{cr}}{2}(nm)$	$\gamma mJ/m^2$	$R_{eq}(nm)$	$R_b(nm)$
عبارت		$\frac{2k_1}{\mu_0 M_s^2}$		$\sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}}$	$\sqrt{24}l_{ex}$	$\pi \sqrt{\frac{A}{k_1}}$	$\frac{36\sqrt{Ak_1}}{\mu_0 M_s^2}$	$2\pi\sqrt{Ak_1}$	$\left(\frac{3k_B T}{4\pi BM}\right)^{\frac{1}{3}}$	$\left(\frac{6k_B T}{k_1}\right)^{\frac{1}{3}}$
Fe	۱۰۴۴	۴۸	۰/۱۲	۲/۴	۱۲	۶۴	۱۰	۴/۱	۰/۸	۸
Co	۱۳۶۰	۴۱۰	۰/۴۵	۳/۴	۱۷	۲۴	۵۶	۱۵	۰/۸	۴
Ni	۶۲۸	-۵	۰/۱۳	۵/۱	۲۵	۱۲۵	۲۴	۰/۷	۱/۲	۱۷
Ni ₈₀ Fe ₂₀	۸۴۳	-۲	۰/۰۱	۳/۴	۱۷	۸۰۰	۱/۶	۰/۵	۱	۵۵
Fe ₉₀ Ni ₁₀ B ₂₀	-	-	۰/۰۱	۲/۵	۱۲	۹۰۰	۰/۷	-	۰/۹	۶۳
CoPt	۸۴۰	۴۹۰۰	۲/۴۷	۳/۵	۱۷	۴/۵	۳۱۰	۲۸	۱	۱/۷
Nd ₂ Fe ₁₄ B	۵۸۸	۴۹۰۰	۱/۵۴	۱/۹	۹/۷	۳/۹	۱۱۰	۲۵	۰/۹	۱/۷
SmCo ₅	۱۰۲۰	۱۷۲۰۰	۴/۳۰	۳/۶	۱۸	۲/۶	۵۶۰	۵۷	۱	۱/۱
Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	۷۴۹	۸۶۰۰	۲/۱۳	۲/۵	۱۲	۳/۷	۱۹۰	۴۱	۰/۹	۱/۴
CrO ₂	۳۹۶	۲۵	۰/۳۶	۴/۴	۲۱	۴۴	۴۸	۱/۳	۱/۳	۱۱
Fe ₃ O ₄	۸۶۰	-۱۳	۰/۲۱	۴/۹	۲۴	۷۳	۳۸	۱/۲	۱/۲	۱۳
CoFe ₂ O ₄	۵۶۰	-	۰/۸۴	۵/۲	۲۶	۲۰	۱۶۰	۱/۸	۱/۲	۵
BaFe ₁₂ O ₁₉	۷۴۰	۳۳۰	۱/۳۵	۵/۸	۲۸	۱۴	۲۸۰	۵/۶	۱/۳	۴
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	۳۷۰	۱/۸	۰/۰۱	۸/۷	۴۲/۶	۲۹۶	۲۰-۴۰	۰/۱۷	۱/۲	۵/۲

۵- نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی دارای سه بعد محدود در ابعاد نانومتر هستند. سیستمهای نانوذرات مغناطیسی می توانند به صورت نانوذرات اگلومره شده، نانوذرات توزیع شده در یک زمینه غیر مغناطیسی جامد (سیستمهای دانه ای جامد) و یا سیال (فروسیال) باشند. در مورد سیستمهای دانه ای جامد، ماده زمینه می تواند بلوری، آمورف رسانا و یا عایق باشد. بنابراین خواص فیزیکی نانوذرات مغناطیسی را می توان به دلخواه بر حسب مورد علمی و یا کاربردی مورد نظر تغییر داد. نانوذرات مغناطیسی دارای کاربردهای مختلفی هستند که از جمله آنها می توان به موارد زیر اشاره کرد

۱- کاربرد در پزشکی در دارو رسانی به بافتها، افزایش کنتراست تصویر در MRI و گرما درمانی تومورهای سرطانی

۲- کاربرد در محیطهای ضبط مغناطیسی با چگالی بالا و هدهای مغناطیسی.

۳- صنایع رنگ به عنوان رنگ دانه

نانوذرات مغناطیسی به صورت طبیعی در برخی باکتری ها، متفاز پرندگان، سنگهای معدنی و مغز انسان وجود دارند. نانوذرات مغناطیسی را می توان به طرق مختلف شیمیایی و فیزیکی مانند سل-ژل، آلیاژ سازی مکانیکی، کند و پاش فیزیکی، تبخیر حرارتی و ... تهیه کرد. رفتار فیزیکی نانوذرات مغناطیسی به شدت به اندازه آنها بستگی دارد. به عنوان مثال ذرات با ابعاد کوچکتر تمایل دارند که به صورت تک حوزه مغناطیسی باشند در حالی که نانوذرات با اندازه بزرگتر (بالاتر از یک اندازه بحرانی) می توانند در حالت گرد شاره ای و یا چند حوزه ای باشند. همچنین نانوذرات مغناطیسی دارای خواص دیگری نیز هستند که به اندازه آنها بستگی دارد مانند دمای نظم، دمای بلوکه شدن و ناهمسانگردی مغناطیسی سطحی.

در نانوذرات مغناطیسی به لحاظ انرژی بهتر آن است که در شعاع های پایین تر از یک شعاع بحرانی به صورت تک حوزه مغناطیسی قرار گیرند. در قسمتهای قبل دیدیم که در یک سیستم مغناطیسی انرژی های مختلفی وجود دارند که حالت تعادل از کمینه شدن انرژی کل به دست می آید. یک نانوذره مغناطیسی بیضیگون را در نظر می گیریم. در ساده ترین حالت، انرژی مغناطیسی کل شامل انرژیهای تبادل، ناهمسانگردی و مگنتواستاتیک است. انرژی مگنتواستاتیک می تواند به دو صورت بیان شود، یکی انتگرال گیری روی کل حجم فضا و دیگری انتگرال گیری روی حجم جسم مغناطیسی. انتگرال گیری روی کل فضا دارای سهم هایی است که در فواصل دور مانند سهم دوقطبی مغناطیسی است. در مورد یک نانوذره دو حوزه ای، این سهمها قابل صرف نظر کردن هستند. در این مورد فرض می شود که انرژی مگنتواستاتیک با ضریب $\alpha < 1$ کاهش می یابد. اگر انتگرال گیری روی حجم جسم مغناطیسی باشد، حجمی از نمونه که دیواره مغناطیسی در آن قرار دارد در انرژی مگنتواستاتیک سهمی ندارد که باید از آن کم شود. در یک ذره تک حوزه با شکل بیضیگون با محورهای تقارن a و b انرژی کل ناشی از انرژی مگنتواستاتیک است.

$$E(1) = E_{ms}(1) = -\frac{1}{2}\mu_0\vec{M}\cdot\vec{H}_d V = \frac{1}{2}\mu_0 N_{\parallel} M_S^2 \left(\frac{4}{3}\pi a^2 b\right) \quad (50)$$

اگر ذره دارای دو حوزه مغناطیسی باشد، باید انرژی دیواره مغناطیسی را به انرژی مگنتواستاتیک اضافه کرد.

$$E(2) = E_{ms}(2) + E_{dw} = \frac{1}{2} \mu_0 N_{\parallel} M_s^2 \left(\frac{4}{3} \pi a^2 b \right) + \pi a b \gamma \quad (51)$$

با مساوی قرار دادن این دو انرژی می توان قطر بحرانی تک حوزه شدن، $D_{cr} = 2a$ را برای ذرات کروی شکل به دست آورد.

$$D_{cr} = \frac{3\gamma}{(1-\alpha)\mu_0 N_{\parallel} M_s^2} \quad (52)$$

با جایگذاری از رابطه $\gamma = 4\sqrt{AK}$ برای انرژی دیواره، و با فرض $\alpha = 0.5$ برای یک کره داریم:

$$D_{cr} = \frac{72\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad (52)$$

از رابطه فوق دیده می شود که اندازه بحرانی تک حوزه ای شدن در مغناطش اشباع یکسان، با افزایش انرژی دیواره افزایش می یابد. بنابراین اگر انرژی مورد نیاز برای ایجاد دیواره افزایش یابد، پیکربندی تک حوزه ای تا اندازه های بالاتر نیز افزایش می یابد. با افزایش اندازه ذرات، آنها از حالت تک حوزه ای به حالت های دیگری مانند چرخشی و یا خمیده تغییر ساختار مغناطیسی می دهند و با افزایش بیشتر قطر به حالت چند حوزه ای گذار می کنند. به منظور نشان دادن اثر اندازه ذرات بر خواص مغناطیسی، در شکل ۵ میدان وادارندگی بر حسب اندازه ذرات رسم شده است. از این شکل دیده می شود که چهار ناحیه مجزا وجود دارد.

۱- در اندازه های خیلی کوچک، نوعاً چند نانو متر، ممانهای مغناطیسی پایدار نیستند و در اندازه های کوچک تر از حد ابرپارامغناطیسی، میدان وادارندگی صفر است.

۲- در اندازه های میانی، در مواد مغناطیسی نرم $20 < D < 100$ نانومتر، ممان مغناطیسی ذره تک حوزه پایدار است و میدان وادارندگی با افزایش اندازه ذره افزایش می یابد.

۳- بسته به مقدار سختی مغناطیسی، ممکن است ناحیه ای وجود داشته باشد که در آن به خاطر نظم گردشاره ای، میدان وادارندگی با افزایش اندازه ذره کاهش می یابد. این رفتار در مواد مغناطیسی دیده می شود.

۴- در اندازه های بزرگتر، نوعاً چند میکرومتر، حالت چند حوزه ای وجود دارد و میدان وادارندگی با افزایش اندازه ذره کاهش می یابد.

در نانوذرات با اندازه بزرگتر از اندازه بحرانی ابرپارامغناطیس که در حالت تک حوزه ای قرار دارند، با افزایش بیشتر اندازه، دو حالت مختلف در مواد نرم و سخت مشاهده می شود. برای مواد مغناطیسی سخت با افزایش اندازه ذرات حالت چند حوزه ای تشکیل می شود در حالی که برای مواد مغناطیسی نرم ابتدا حالت گردشاره ای و چرخشی سپس حالت چند حوزه ای تشکیل می شود. با استفاده از رهیافت میکرومغناطیس، اندازه های بحرانی در مواد مغناطیسی نرم و

سخت توسط برون^{۱۹} به دست آمده است. از این آنالیز قطر بحرانی D_0 ، که حد بالای تک حوزه ای شدن است، به صورت زیر به دست می آید [۱].

$$D_0 = 7.211 \sqrt{\frac{AK}{\mu_0 M_S^2}} = 7.211 l_{ex} \quad (53)$$

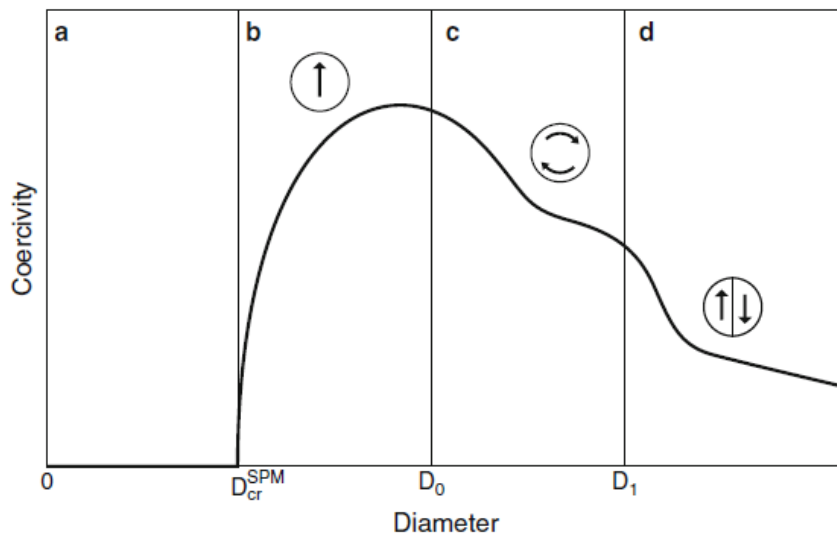
در مواد مغناطیسی نرم اندازه بحرانی برای گذار از حالت گردشاره ای به حالت چند حوزه ای توسط رابطه زیر داده می شود.

$$D_1 = \frac{9.0584 \sqrt{\frac{A}{\mu_0 M_S^2}}}{1 - 2.8075 \frac{K}{\mu_0 M_S^2}} = \frac{9.0584}{1 - 2.8075 \kappa} l_{ex} \quad (54)$$

با این حال در مواد مغناطیسی سخت، اندازه بحرانی برای گذار از حالت تک حوزه ای به حالت چند حوزه ای با رابطه زیر داده می شود.

$$D_2 = \frac{9\pi \sqrt{2A(K + 2\sigma\mu_0 M_S^2)}}{\mu_0 M_S^2 (3\sigma - 2)} = \frac{9\pi \sqrt{\kappa + 4\sigma}}{\sqrt{2}(3\sigma - 2)} l_{ex} \quad (55)$$

که در رابطه فوق $\sigma = 0.785398$.



شکل ۵ میدان وادارندگی بر حسب اندازه ذرات در نانوذرات مغناطیسی. (a) حالت ابرپارامغناطیس برای $0 < D < D_{cr}^{SPM}$ (b) فرومغناطیس تک حوزه ای برای $D_0 < D < D_1$ (c) حالت گردشاره ای برای $D_0 < D < D_1$ و (d) حالت چند حوزه ای برای $D > D_1 = D_{cr}$ [۱].

۶ - ابرپارامغناطیس^{۲۰}

هنگامی که اندازه یک ذره متشکل از اتمهای مغناطیسی به اندازه کافی کوچک شود، انرژی تشکیل دیواره مغناطیسی بین دو حوزه از انرژی مگنتواستاتیک تک حوزه ای شدن بیشتر است. نانوذرات تک حوزه مغناطیسی می توانند در

¹⁹ Brown

²⁰ Superparamagnetism

حالت ابرپارامغناطیس قرار گیرند که خواص مغناطیسی آنها توسط نظریه ابرپارامغناطیس مورد بررسی قرار می گیرد. اولین پیش فرض در نظریه ابرپارامغناطیس چرخش همدوس^{۲۱} ممان مغناطیسی اتمهای ذره مغناطیسی است. در این حالت اسپین هر ذره را مانند یک بردار کلاسیکی در نظر می گیرند که به آن ابراسپین گفته می شود^{۲۲}. ممان مغناطیسی کل ذره از مجموع ممانهای اتمی تشکیل دهنده آن حاصل می شود. اگر μ_{at} ممان مغناطیسی هر اتم و N تعداد اتمهای مغناطیسی هر ذره باشد، ممان مغناطیسی کل ذره توسط رابطه زیر نمایش داده می شود.

$$\mu_{at} = N\mu \quad (56)$$

در ساده ترین حالت فرض می شود که ناهمسانگردی تک محوری مؤثری وجود دارد که مانند یک سد پتانسیل در مقابل چرخش مغناطیس ذره عمل می کند. در یک ذره تک حوزه با ثابت ناهمسانگردی K و حجم V ، در حضور میدان مغناطیسی خارجی H ، انرژی سد پتانسیل با رابطه زیر داده می شود [۸، ۱۰].

$$E_B = KV \sin^2(\theta) - \mu B \cos(\alpha - \theta) \quad (57)$$

که $B = \mu_0 H$ و همانگونه که از شکل ۶ هم دیده می شود، در رابطه فوق θ و α به ترتیب زاویه بین بردار مغناطیس و میدان اعمالی با محور آسان ذره هستند [۸، ۱۰]. KV انرژی سد پتانسیلی است که در غیاب میدان مغناطیسی اعمالی دو حالت تعادل $\theta = 0$ و $\theta = \pi$ را از هم جدا می کند. در غیاب هر اختلال خارجی ممان مغناطیسی ذره در یکی از این دو حالت می تواند قرار گیرد. واهلش مغناطیس چنین ذراتی با قانون آرنیوس^{۲۳} داده می شود.

$$M(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (58)$$

که M_0 مغناطیس اولیه و τ زمان مشخصه واهلش ذاتی مغناطیس است. این زمان مشخصه واهلش به سد پتانسیل و انرژی گرمایی وابسته است.

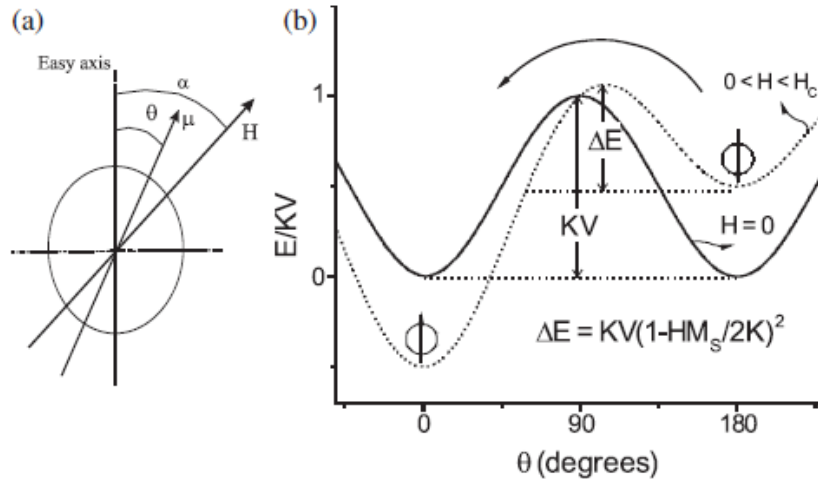
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (59)$$

در این رابطه k_B ثابت بولتزمن و τ_0 زمان آستانه واهلش مغناطیس در بین دو جهت آسان است که به صورت نظری و تجربی قابل ارزیابی است و مقدار آن $10^{-13} s < \tau_0 < 10^{-9} s$ [۱، ۱۰]. از شکل ۶ دیده میشود که با اعمال میدان مغناطیسی انرژی سد پتانسیل در یک راستا کاهش و در راستای دیگر افزایش می یابد که این موضوع منجر به کاهش زمان واهلش مغناطیس و افزایش امکان چرخش مغناطیس در راستای دیگر می شود.

²¹ Coherent rotation

²² Super spin

²³ Arrhenius law



شکل ۶ (a) جهت گیری نسبی بردار مغناطش و میدان اعمالی با محور آسان (b) انرژی سد پتانسیل ناشی از ناهمسانگردی مؤثر بر حسب زاویه در میدانهای اعمالی صفر و کوچکتر از میدان وادارندگی [۱۰].

خواص مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی شدیداً به بازه زمانی مورد استفاده در روش تجربی، τ_m و همچنین زمان واهلش ذاتی مغناطش بستگی دارد. زمان اندازه گیری بسته به نوع روش مورد استفاده می تواند از ۱۰۰ ثانیه در اندازه گیری مغناطش تا 10^{-9} ثانیه در تشدید مغناطیسی تغییر کند. اگر $\tau_m \gg \tau$ ، واهلش ذاتی مغناطش خیلی سریع تر از چرخش آن توسط روش تجربی مورد استفاده است که اجازه می دهد سیستم به حالت تعادل برسد. در این شرایط سیستم در حالت ابرپارامغناطیسی قرار دارد. از طرف دیگر اگر $\tau_m \ll \tau$ ، واهلش مغناطش خیلی کند تر از تغییر جهت مغناطش توسط روش تجربی است که خواص شبه ایستا در سیستم مغناطیسی مشاهده می شود. در این حالت سیستم در حالت بلوکه شده قرار می گیرد. در حالت بلوکه شده انرژی گرمایی کوچکتر از انرژی سد پتانسیل ناهمسانگردی است. دمایی که در بالاتر از آن انرژی گرمایی بر سد پتانسیل غلبه می کند و سیستم در حالت ابرپارامغناطیس قرار می گیرد، به دمای بلوکه شدن T_B^{24} ، مشهور است. این دما به خصوصیات ذاتی نانوذرات مانند حجم و انرژی ناهمسانگردی آنها و همچنین به عوامل خارجی مانند فرکانس و میدان اندازه گیری بستگی دارد. در واقع دمای بلوکه شدن یک خصوصیت ذاتی مربوط به سیستم نانوذرات ابرپارامغناطیس نیست و به تبع آن حالت ابرپارامغناطیس هم یک گذار فاز مغناطیسی محسوب نمی شود [۱، ۲]. علاوه بر این برهمکنش بین ذرات نیز تأثیر زیادی بر خواص مغناطیسی آنها دارد. اگر از برهمکنش بین ذرات صرف نظر شود، دمای بلوکه شدن در یک روش مشخص تجربی را می توان از رابطه ۵۸ محاسبه کرد. با گرفتن لگاریتم از دو طرف رابطه (۵۹) داریم:

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{E_B}{k_B T} = \ln(\tau_0) + \frac{KV}{k_B T} \quad (60)$$

²⁴ Blocking temperature

در یک اندازه گیری معمولی مغناطش توسط اسکوئید، زمان اندازه گیری از مرتبه $\tau_m \sim 100$ s است. در دمای بلوکه شدن $\tau = \tau_m$ ، و داریم:

$$T_B \approx \frac{KV}{25 k_B} \quad (61)$$

بنابراین حجم بحرانی نانوذرات برای ابرپارامغناطیس شدن مستقیماً به دما بستگی دارد. به عبارت دیگر ذرات با حجم بزرگتر در دماهای بالاتری در حالت ابرپارامغناطیس قرار می گیرند و تمام ذراتی که حجمشان کمتر از آن حجم بحرانی باشد، در حالت ابرپارامغناطیس قرار می گیرند.

۷- روشهای تجربی برای بررسی خواص مغناطیسی سیستمهای ابرپارامغناطیسی

روشهای تجربی مختلفی برای بررسی خواص مغناطیسی سیستمهای ابرپارامغناطیس وجود دارد که در ادامه به بررسی برخی از آنها می پردازیم. در یک دسته بندی کلی می توان آنها را به دو دسته استاتیکی و دینامیکی تقسیم بندی کرد. در روشهای استاتیک از اندازه گیری مغناطش برحسب دما و میدان مغناطیسی به طرق مختلف استفاده می شود. در روشهای دینامیکی از اندازه گیری مغناطش متغیر با زمان مانند اثر حافظه ای^{۲۵} و پذیرفتاری مغناطیسی متناوب در میدان مغناطیسی و فرکانسهای مختلف، اسپکتروسکوپی موسبائر و تشدید مغناطیسی استفاده می شود.

۷-۱ اندازه گیری مغناطش و تابع لانژوین

در حالت ابرپارامغناطیس انرژی گرمایی بر سد پتانسیل غلبه می کند و مغناطش ذره می تواند در بین دو راستای آسان نوسان کند. در این شرایط در حلقه پسماند مغناطیسی سیستم، میدان وادارندگی^{۲۶} و مغناطش بازمانده^{۲۷} صفر خواهند شد. به عبارت دیگر هر چند در داخل هر نانوذره نظم مغناطیسی وجود دارد، اما مجموعه ای از آنها مانند یک پارامغناطیس معمولی رفتار می کند. مشابه سیستمهای پارامغناطیس می توان از تابع لانژوین^{۲۸} برای بررسی تغییرات مغناطش با میدان مغناطیسی در حالت ابرپارامغناطیسی استفاده کرد. در این حالت ممان مغناطیسی هر ذره نقش ممان مغناطیسی اتمی در سیستم پارامغناطیسی را بازی می کند. در حالت ابرپارامغناطیسی مغناطش نانوذرات با تابع لانژوین داده می شود.

$$M(T, H) = n\mu \left[\coth\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu B} \right] = M_s L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (62)$$

که در آن $M_s = n\mu$ مغناطش اشباع سیستم و $L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$ تابع لانژوین است. از رابطه ۶۲ به آسانی برای نشان دادن حالت ابرپارامغناطیس در نانوذرات مغناطیسی استفاده می شود. تابع لانژوین هنگامی که $\frac{\mu B}{k_B T} < 1$ است به صورت خطی با میدان تغییر می کند و در مقادیر بزرگ $\frac{\mu B}{k_B T}$ به حالت اشباع می رسد. عدم پسماند مغناطیسی طبق این رابطه یکی از نشانه

²⁵ Memory effect

²⁶ Coercive field

²⁷ Remanence magnetization

²⁸ Langevin function

های حالت ابرپارامغناطیس است. علاوه بر این در دماهای بین دمای کوری و دمای بلوکه شدن، منحنیهای M/M_s بر حسب H/T در هر دما، بر هم منطبق می شوند. در عمل دلایل مختلفی وجود دارد که باعث می شوند نتایج تجربی را با رابطه ۶۲ برازش داد که از جمله آنها می توان به آثار سطحی، برهمکنش بین ذرات، عدم توزیع یکنواختی در توزیع اندازه ذرات و انرژی ناهمسانگردی آنها و ناهمسانگردی سطحی اشاره کرد. این آثار هنگامی که انرژی گرمایی نتواند با آنها رقابت کند، دارای اهمیت می باشند. عموماً آثار مربوط به اسپینهای بی نظم سطحی در مقدار مغناطش را می توان با یک جمله خطی بر حسب میدان مغناطیسی نمایش داد. در شرایطی که توزیع در اندازه ذرات وجود داشته باشد، می توان با انتگرال گیری روی توزیع ذرات آثار آن را محاسبه کرد. در این شرایط مغناطش مجموعه ای از ذرات مغناطیسی با رابطه زیر قابل بیان است.

$$M(T, H) = \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu + \chi H \quad (63)$$

به منظور بکارگیری رابطه (۶۳) با داده های تجربی باید از یک تابع توزیع مناسب استفاده کرد. یکی از توابع مورد استفاده تابع log-normal است.

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \exp[-\ln^2(\mu/\mu_0) / 2\sigma^2] \quad (64)$$

براین اساس، مقدار میانگین ممان مغناطیسی هر اتم با رابطه زیر داده می شود.

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (65)$$

در این روش پارامترهای μ_0 و σ از برازش نتایج تجربی حاصل می شوند. علاوه بر این، با فرض کروی بودن ذرات می توان توزیع اندازه ذرات، چگالی ذرات و فاصله بین آنها را نیز به دست آورد.

مدل استونر-ولفارت^{۲۹}

مدل استونر-ولفارت اولین مدلی است که برای توصیف رفتار مغناطیسی نانوذرات بکار برده شده است [۱]. این مدل اگرچه برای دمای صفر کلونین است، با اینحال بطور گسترده ای هنوز بکار برده می شود. در این مدل مغناطش به صورت یکنواخت در نظر گرفته می شود. بنابراین سهم انرژی تبدیلی در انرژی کل وارد نمی شود که معادل ساده ترین حالت در رهیافت میکرومغناطیس است. با در نظر گرفتن یک بیضیگون کشیده با محور آسان در راستای Z ، انرژی مگنتواستاتیک برای حالتی که مغناطش موازی با محور آسان و عمود بر آن باشد، به صورت زیر هستند:

$$E_{ms}^{\parallel} = \frac{1}{2} N_{\parallel} \mu_0 M_s^2 V \cos^2(\theta) \quad (66)$$

$$E_{ms}^{\perp} = \frac{1}{2} N_{\perp} \mu_0 M_s^2 V \sin^2(\theta) \quad (67)$$

که θ زاوی بین بردار مغناطش و محور آسان، N_{\parallel} و N_{\perp} فاکتورهای وامغناطش در راستاهای موازی با محور آسان و عمود بر آن است. انرژی کل هنگامی که میدان اعمالی زاویه ψ با محور Z بسازد به این صورت است.

²⁹ Stoner-Wolfarth

$$\frac{E}{V} = k_1 \sin^2(\theta) - \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 [N_{\perp} \sin^2(\theta) + N_{\parallel} \cos^2(\theta)] - \mu_0 M_s H \{ \cos(\theta) \cos(\psi) + \sin(\theta) \sin(\psi) \} \quad (68)$$

از کمینه کردن انرژی نسبت به زاویه θ داریم.

$$2k_1 \sin(\theta) \cos(\theta) - \mu_0 M_s^2 \sin^2(\theta) \cos(\theta) (N_{\perp} - N_{\parallel}) - \mu_0 M_s H \sin(\psi - \theta) = 0 \quad (69)$$

از مشتق گیری مرتبه دوم برای پیدا کردن شرط تعادل استفاده می کنیم که از آن میدان هسته گذاری^{۳۰} به صورت زیر به دست می آید.

$$H_N = \frac{2k_1}{\mu_0 M_s} - M_s (N_{\perp} - N_{\parallel}) \quad (70)$$

میدان میانگینی که چنین مقداری داشته باشد برای چرخش مغناطش ذره کافی است و برابر با میدان وادارندگی است. در سیستمهای واقعی میدان هسته گذاری و وادارندگی از مقدار داده شده با رابطه (۷۰) کمتر هستند. این مطلب به تضاد برون مشهور است و از این حقیقت ناشی می شود که ناکاملی هایی در نمونه های واقعی وجود دارند که جوانه زنی مغناطش در خلاف جهت مغناطش را بهبود می بخشند. ارتفاع سد پتانسیل از کمینه شدن انرژی به دست می آید. در $\psi = 0$ سه جواب $\theta = 0$ ، $\theta = \cos^{-1}(\mu_0 M_s H / 2k_1)$ و $\theta = \pi$ به دست می آید. جواب دوم متناظر با محل بیشینه سد پتانسیل است. چون $\cos(\mu_0 M_s H / 2k_1) < 1$ ، از این عبارت کمینه میدان مغناطیسی لازم برای وارونه کردن مغناطش به دست می آید.

$$H_A = \frac{2k_1}{\mu_0 M_s} \quad (71)$$

با داشتن محلهای کمینه و بیشینه انرژی می توان ارتفاع سد پتانسیل را حساب کرد.

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = k_1 V \left(1 - \frac{H}{H_A}\right)^2 \quad (72)$$

بنابراین ارتفاع سد پتانسیل با $k_1 V$ متناسب است و با اعمال میدان مغناطیسی کاهش می یابد و در $H = H_A$ ناپدید می شود. این توصیف در $T = 0 K$ درست است. در دماهای غیر صفر هنگامی که اعمال میدان مغناطیسی سد پتانسیل را به مقداری کاهش دهد که قابل مقایسه با $25 k_B T$ باشد، تحریک گرمایی می تواند سبب گذار به حالت ابرپارامغناطیس شود. با مساوی قرار دادن $\Delta E = 25 k_B T$ می توان مقدار میدان مغناطیسی برای وارونه کردن مغناطش در دمای محدود را برای ذرات کروی شکل حساب کرد.

$$H_N = \frac{2k_1}{\mu_0 M_s} \left(1 - 5 \frac{k_B T}{k_1 V}\right) \quad (73)$$

³⁰ Nucleation field

این عبارت در $T = 0 K$ معادل مدل استونر-ولفارت است و از $T = 0 K$ تا $T = \frac{k_1 V}{25 k_B}$ معتبر است. در بالاتر از این دما، میدانهای هسته گذاری و وادارندگی صفر می شوند و سیستم در حالت ابرپارامغناطیسی قرار می گیرد. با در نظر گرفتن حجم بحرانی برای حالت ابرپارامغناطیسی داریم:

$$H_N = \frac{2k_1}{\mu_0 M_S} \left[1 - \left(\frac{D_{cr}}{D} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (74)$$

میدان هسته گذاری میدانی است که در آن مغناطش ذره شروع به چرخش در راستای معکوس می کند. در $T = 0 K$ و از مدل استونر-ولفارت، مقدار میدان وادارندگی برای آنسامبلی از نانوذرات هم حجم، $H_C = 0.48 \frac{2K}{M_S}$ است. در دمای غیر صفر و در دماهای پائین تر از دمای بلوکه شدن، میدان وادارندگی برای مجموعه ای از نانوذرات هم حجم غیر برهمکنشی به این صورت است.

$$H_C = 0.48 \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (75)$$

وجود برهمکنش دوقطبی بین ذرات، عدم توزیع یکنواخت در اندازه ذرات، آثار سطحی و ... باعث انحراف از رابطه فوق می شوند.

۲-۷ مغناطش بر حسب دما در مدهای FC^{۳۱} و ZFC^{۳۲}

اندازه گیری مغناطش در دو مد FC و ZFC در حضور میدان مغناطیسی کوچک روش بسیار مناسبی برای بررسی خواص مغناطیسی سیستمهای نانوذرات مغناطیسی است. این روش بسیار ساده است و خواص برگشت ناپذیری را در دماهای پائین تر از دمای بلوکه شدن را به خوبی نشان می دهد. با این حال نتایج کمی را فقط با آنالیز دقیق پدیده های مختلف، فرایند اندازه گیری، توزیع ذرات، برهم کنش بین ذرات و ... می توان به دست آورد. در مد ZFC نمونه را از دماهای بالا در غیاب میدان مغناطیسی تا دمای دلخواه سرد می کنند. سپس با اعمال میدان مغناطیسی کوچک، کوچکتر از میدان وادارندگی، در حین گرم شدن مغناطش اندازه گیری می شود. در مد FC نیز فرایند اندازه گیری مشابه مد ZFC است با این تفاوت که در حین سردسازی، میدان مغناطیسی کوچکی ابتدا اعمال می شود و سپس در فرایند گرم شدن نمونه مغناطش آن اندازه گیری می شود. در فرایند ZFC، با سرد شدن نمونه انرژی گرمایی نیز کاهش می یابد. هنگامی که انرژی ناهمسانگردی بزرگتر از انرژی گرمایی باشد، مغناطش ذرات در راستاهای آسان و یا نزدیک به آن یخ می زنند. در حین گرم شدن و اندازه گیری مغناطش، میدان کوچک اعمالی نمی تواند بر سد پتانسیل غلبه کند و مغناطش را در راستای خود قرار دهد. در نتیجه مغناطش نمونه ضعیف است. با افزایش دما، انرژی گرمایی که باعث تحریک مغناطش می شود، با سد پتانسیل رقابت می کند تا اینکه در یک دما (دمای بلوکه شدن T_B) بر آن غلبه کرده و مغناطش

³¹ Field cooled

³² Zero field cooled

ذره را از حالت یخ زده خارج می کند. در این حالت ممان مغناطیسی ذرات با میدان می توانند همراستا می شوند و مغناطش نیز به بیشینه مقدار خود می رسد.

در فرایند FC میدان اعمالی در حین سرد کردن، ممان مغناطیسی ذرات را با خود هم جهت می کند. در نتیجه هنگام گرم شدن نمونه و در دماهای پائین تر از دمای بلوکه شدن، مغناطش مقدار نسبتاً بزرگتری نسبت به حالت ZFC دارد. با افزایش دما تا T_B ، مغناطش به مقدار متناظر در مد ZFC نزدیک می شود. در دمای T_B و یا بالاتر از آن، منحنی های مغناطش در دو مد ZFC و FC به هم می رسند. دمایی که در پائین تر از آن این دو منحنی از هم جدا می شوند به دمای بازگشت ناپذیری، T_{irr} موسوم است. دمای T_{irr} نقطه شروع در فرایند بلوکه شدن ذرات مغناطیسی است. اگر توزیع ذرات یکنواخت باشد و بین آنها برهمکنش نباشد، این دما به T_B نزدیک است اما در عمل بیشتر از آن است.

۳-۷ روشهای دینامیکی برای بررسی خواص نانوذرات مغناطیسی

واهلش مغناطش در نانوذرات مغناطیسی به عوامل مختلفی مانند دما، حجم ذرات و ناهمسانگردی مغناطیسی بستگی دارد. افت و خیزهای گرمایی زمانی که انرژی گرمایی با سد پتانسیل برابری می کند، دارای اهمیت هستند. به عنوان نتیجه ای از این افت و خیزهای گرمایی، مغناطش ذرات مانند یک اسپین پارامغناطیسی رفتار می کند. نانوذراتی را در نظر می گیریم که اسپین آنها به صورت همدوس می چرخند و دو کمینه در انرژی آنها وجود دارد که سد پتانسیل زیر آنها را از هم جدا می کند [۷].

$$E_{\mp} = K_1 V \left[1 \mp \frac{H}{H_0} \right]^2 \quad (76)$$

برای توصیف گذار بین دو کمینه انرژی از معادله اصلی زیر استفاده می شود [۷].

$$\begin{aligned} \frac{dp_+}{dt} &= w_- p_- - w_+ p_+ \\ \frac{dp_-}{dt} &= w_+ p_+ - w_- p_- \end{aligned} \quad (77)$$

با فرض اینکه

$$w_{\mp} = \frac{1}{2\tau_0} \exp\left(\frac{-E_{\mp}}{k_B T}\right) \quad (78)$$

و با در نظر گرفتن این حقیقت که $p_- + p_+ = 1$ و $M = M_S(p_- - p_+)$ ، معادله زیر را می توان به دست آورد.

$$\frac{dM}{dt} = -\Gamma(M - M_{\infty}) \quad (79)$$

که این معادله دارای حلی به صورت زیر است:

$$M(t) = M_0 + (M(0) - M_{\infty}) \exp(-\Gamma t) \quad (80)$$

که در آن Γ ، آهنگ واهلش، به صورت زیر تعریف می شود.

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-K_1 V}{k_B T}\right) \left(1 + \left(\frac{H}{H_0}\right)^2\right) \cosh\left(\frac{\mu_0 M_S H V}{k_B T}\right) \quad (81)$$

و M_0 مغناطش در حالت تعادل ترمودینامیکی است که با رابطه زیر نشان داده می شود.

$$M_0 = M_S \tanh\left(\frac{\mu_0 M_S H V}{k_B T}\right) \quad (۸۲)$$

در غیاب میدان مغناطیسی رابطه فوق به رابطه مشهور آرنیوس (رابطه ۵۹) تبدیل می شود.

دینامیک نانوذرات مغناطیسی را می توان به روشهای تجربی مختلفی بررسی کرد. عموماً از اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی AC بر حسب دما در فرکانسهای اعمالی بین 10^{-2} تا 10^4 هرتز، تشدید فرومغناطیسی، اسپکتروسکوپی موسبائر و پراکندگی نوترونی استفاده می شود. دمای بلوکه شدن به صورت قله ای در پذیرفتاری مغناطیسی ظاهر می شود که با افزایش فرکانس به سمت دماهای بالاتر جابجا می شود. دینامیک نانوذرات مغناطیسی غیر برهمکنشی در حضور میدان مغناطیسی با رابطه (۸۱) داده می شود. در حالتی که برهمکنش دو قطبی- دو قطبی و یا تبدالی بین آنها قوی باشد، رفتار آنها پیچیده تر شده و خواص ابرپارامغناطیسی تغییر خواهد کرد و رابطه نیل- برون کارایی ندارد.

۸- نانوذرات برهمکنشی

هنگامی که چگالی نانوذرات مغناطیسی در یک محیط زیاد شود و یا فاصله بین آنها کاهش یابد، برهمکنش دوقطبی- دو قطبی قوی بوده و قابل صرف نظر کردن نیست. دو دوقطبی مغناطیسی با ممانهای مغناطیسی \vec{m}_1 و \vec{m}_2 که با بردار \vec{r} از هم جدا شده باشند، دارای انرژی پتانسیل برهمکنشی زیر هستند.

$$E = \mu_0 / 4\pi r^3 [\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3/r^2 (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})] \quad (۸۳)$$

این برهمکنش بلند برد و ناهمسانگرد است. اندازه این برهمکنش به مقدار و فاصله ممانها از هم و جهت گیری نسبی آنها بستگی دارد. از این رابطه می توان مرتبه بزرگی انرژی پتانسیل برهمکنشی را تخمین زد. انرژی برهمکنشی دوقطبی- دوقطبی برای دو ذره کروی شکل که فاصله مرکز تا مرکز آنها $D = 6 \text{ nm}$ ، و دارای ممان مغناطیسی $\mu = 3000\mu_B$ باشند، با استفاده از رابطه (۸۳) در حالت ساده شده، $E_{d-d}/k_B = \mu_0 \mu^2 / 4\pi D^3 k_B$ ، معادل ۲۶ K است. اگر اثر همه همسایه ها را در نظر بگیریم، این انرژی از مرتبه ۱۰۰ K خواهد شد. در حالتی که ذرات کروی شکل نباشند، آثار مراتب بالاتر (چند قطبی) را نیز باید در نظر گرفت. بنابراین با افزایش چگالی نانوذرات، گذاری از حالت بلوکه شدن تکی به یخ زدگی جمعی^{۳۳} در ذرات اتفاق می افتد. در برهمکنشهای با قدرت میانی، حالت ابر شیشه اسپینی^{۳۴} رخ می دهد و در شدتهای قویتر حالت ابر فرومغناطیس^{۳۵} رخ می دهد که به این مبحث بطور کلی ابرمغناطیس^{۳۶} گفته می شود [۱۱، ۱۲].

۸-۱ روشهای تجربی برای تمایز سیستمهای ابرپارامغناطیس و ابر شیشه اسپینی از همدیگر

³³ Collective freezing

³⁴ Super spin glass

³⁵ Super ferromagnetic

³⁶ Supermagnetism

به منظور توصیف رفتار مغناطیسی نانوذرات، ابتدا در این قسمت شرح مختصری در مورد رفتار شیشه اسپینی در مواد کپه ای^{۳۷} و نانوذرات مغناطیسی می دهیم. مهم ترین شرایط برای ایجاد حالت شیشه اسپینی در مواد مغناطیسی کاتوره ای بودن و ناکامی^{۳۸} است. کاتوره ای بودن از بی نظمی در مکان اتمها و برهمکنش تبادلی (مثبت و منفی) بین آنها ناشی شده و ناکامی نیز از وجود حالتهای کواتومی فراوان برای حالت زمینه ناشی می شود. اگر یک شبکه غیر مغناطیسی را در نظر بگیریم که به صورت کاتوره ای و رقیق با ممانهای مغناطیسی پر شود، این سیستم دارای چنان بی نظمی خواهد بود که با کاهش دما گذار فاز به یک حالت منظم در آن مشاهده نمی شود [۱۱, ۱۳]. این سیستم با داشتن ترکیبی از برهمکنش تبادلی مثبت و منفی با یخ زدن جمعی ولی کاتوره ای اسپینها در یک دما، T_g ، به حالت شبه پایداری گذار می کند که در آن نظم بلند برد وجود ندارد که به آن، حالت شیشه اسپینی گفته می شود. در دماهای بالا رفتار مغناطیسی توسط انرژی گرمایی تعیین می شود و همه اسپینها مستقل از هم هستند. هنگامی که دمای سیستم تا دماهای نزدیک به T_g پائین آورده شود، افت و خیز گرمایی و نوسان در دینامیک اسپینها کم شده و واحدهای همبسته موضعی را بصورت خوشه، قطره و یا حوزه تشکیل می دهند. وقتی که دما به سمت دمای پائین تر از T_g پائین آورده شود، خوشه ها رشد کرده و افت و خیز در درون آنها کم می شود. در این حالت همبستگی بین اسپینها بلند برد می شود، به عبارت دیگر هر اسپین از حضور سایر اسپینهای اطراف خود آگاه است. در نتیجه در T_g به خاطر وجود برهمکنشهای تبادلی مثبت و منفی، سیستم در یک حالت یخ زده کاتوره ای قرار می گیرد. هنگامی که سیستم شیشه اسپینی با آهنگ کندی سرد می شود، در دماهای بالاتر از دمای گذار، $T_f > T_g$ ، در پیکربندیهای اسپینی شبه پایداری گیر می افتد. در دماهای بالاتر از T_g و پائین تر از T_f ، سیستم دارای واهلش آرامی است که تمایل به پیدا کردن حالت شیشه اسپینی هنگام رسیدن به T_g را دارد. به طور ویژه، سیستمهای شیشه اسپینی دارای ماهیت آشوبی هستند، به این مفهوم که در پائین تر از دمای گذارشان، هرگاه دما پائین آورده می شود، پیکربندی اسپینی جدیدی ایجاد می شود. این ویژگی پایه و اساس اثرهای حافظه ای^{۳۹} و زمان صبر کردن است که برای اثبات رفتار شیشه اسپینی از آنها استفاده می شود [۱۱, ۱۴].

هنگامی که برهمکنش بین نانوذرات مغناطیسی قوی باشد، وضعیتی مشابه با حالت شیشه اسپینی در مواد مغناطیسی کپه ای مشاهده می شود. جهت گیری کاتوره ای در مکان نانوذرات و جهت ناهمسانگردی آنها و وجود برهمکنش دوقطبی-دوقطبی قوی می تواند حالت ابر شیشه اسپینی را در آنها ایجاد نماید. در دمای بالا، ممانهای مغناطیسی هر ذره در حالت پارامغناطیسی قرار دارند. با کاهش دما، نظم مغناطیسی در ذرات ایجاد می شود و ذرات می توانند در حالت ابرپارامغناطیسی قرار گیرند. با کاهش بیشتر دما، افت و خیز گرمایی کاهش یافته و ممان مغناطیسی

³⁷ Bulk

³⁸ Frustration

³⁹ Memory effect

ذرات در حالت‌های کاتوره ای یخ می‌زنند و حالت ابر شیشه اسپینی را به وجود می‌آورند. حالت ابر شیشه اسپینی در انواع سیستم‌های متشکل از نانوذرات مغناطیسی با چگالی بالا مشاهده شده است.

روش‌های تجربی مختلفی برای ارزیابی و تمایز سیستم‌های ابرپارامغناطیسی و ابرشیشه اسپینی از همدیگر وجود دارد که از آنها بطور گسترده ای در انواع ترکیبات مغناطیسی استفاده شده است. بیشتر این روشها بر مبنای رفتار دینامیکی نانوذرات مغناطیسی هستند. با اینحال روش‌های استاتیکی نیز وجود دارند که از آنها هم استفاده می‌شود. در ادامه به بررسی و شرح تعدادی از این روشها می‌پردازیم [۱۰، ۱۱، ۱۳-۱۹].

۸-۱-۱ پذیرفتاری مغناطیسی متناوب

پذیرفتاری مغناطیسی AC یکی از روش‌های استاندارد است که برای بررسی خواص دینامیکی نانو ساختارهای مغناطیسی از آن استفاده می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان اثر میدانهای مغناطیسی متناوب و استاتیک در فرکانسهای مختلف بر حسب دما را بر روی خواص مغناطیسی مشاهده کرد. دمای بلوکه شدن در نانوذرات ابرپارامغناطیس و یا دمای یخزدگی در سیستم‌های شیشه اسپینی بصورت قله ای در منحنی های پذیرفتاری مغناطیسی مشاهده می‌شود. با تغییر فرکانس اعمالی، محل قله و مقدار پذیرفتاری مغناطیسی تغییر می‌کنند. در این سیستمها با افزایش فرکانس، قله به سمت دماهای بالاتر جابجا می‌شود که نشانه ای از وجود رفتار ابرپارامغناطیسی و یا ابر شیشه اسپینی در نانوذرات مغناطیسی است. در شکل ۷ نحوه تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی پذیرفتاری مغناطیسی AC در نانوذرات برهمکنشی Fe_3O_4 نشان داده شده است [۲۰].

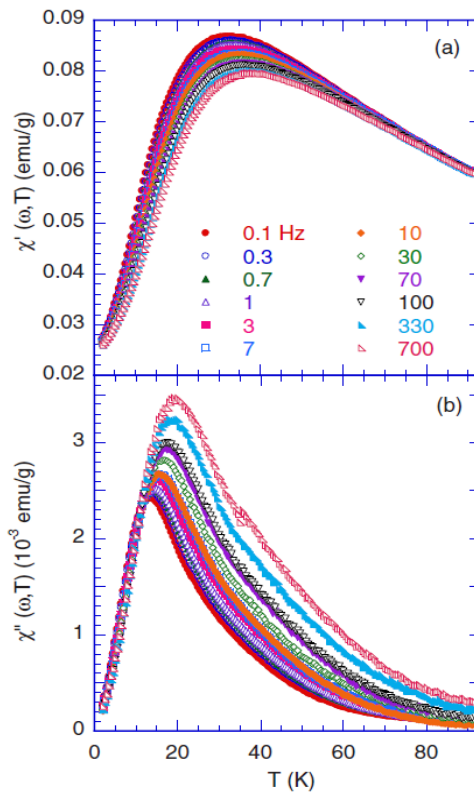
برای تفکیک سیستم‌های نانوذرات مغناطیسی برهمکنشی و غیر برهمکنشی از هم، از مدل‌های فیزیکی ساده ای استفاده می‌شود. اگر تغییرات فرکانس دمای بلوکه شدن با مدل نیل-برون برازش داده شوند و مقادیر قابل قبول فیزیکی برای پارامترهای انرژی فعال سازی و زمان واهلش به دست آید، نشان دهنده رفتار ابرپارامغناطیسی غیر برهمکنشی است. معمولاً وجود برهمکنش دو قطبی-دوقطبی و یا ناهمسانگردی سطحی در نانوذرات باعث انحراف از این قانون و به دست آمدن مقادیر غیر فیزیکی برای پارامترهای ذکر شده می‌شود. در حالتی که برهمکنش دو قطبی-دوقطبی خیلی قوی نباشد، از مدل دیگری به نام قانون وگل-فولچر^{۴۰} استفاده می‌شود. در این مدل، شدت واکنش به صورت دمای مشخصه ای در مدل نیل-برون وارد می‌شود. با این حال این مدل ریشه فیزیکی ندارد و اولین بار نیز در سیستم‌های شیشه اسپینی از آن استفاده شده است [۱۵]. این مدل با رابطه زیر بیان می‌شود.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T - T_0}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T - T_0}\right) \quad (۸۴)$$

که $\tau = 1/f$ و f فرکانس اعمالی و T_0 دمای مشخصه ای است که قدرت برهمکنش را نشان می‌دهد. در استفاده از این دو مدل، ابتدا پذیرفتاری مغناطیسی متناوب در فرکانسهای اعمالی مختلف اندازه گیری می‌شود. سپس با برازش

⁴⁰ Vogel-Fulcher law

خطی منحنیهای دو مدل در مقیاس لگاریتمی، می توان زمان واهلش و انرژی سد پتانسیل را حساب کرد. با داشتن انرژی سد پتانسیل و همچنین اندازه ذرات می توان ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی مؤثر را نیز به دست آورد [۲۱].



شکل ۷ تغییرات دمایی پذیرفتاری مغناطیسی AC در نانوذرات برهمکنشی Fe_3O_4 در فرکانسهای اعمالی مختلف:

(a) قسمت حقیقی و (b) قسمت موهومی [۲۰].

از دو پارامتر دیگر با توجه با جابجایی فرکانسی دماهای بلوکه شدن و یخزدن برای دسته بندی سیستمهای ابرپارامغناطیس و ابر شیشه اسپینی استفاده می شود. این پارامترها به صورت زیر تعریف می شوند.

$$c_1 = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta(\log_{10} f)} \quad (85)$$

$$c_2 = \frac{T_f - T_0}{T_f} \quad (86)$$

رابطه اول مستقل از هر مدلی است و رابطه دوم به مدل و گل-فولچر وابسته است. در رابطه (۵۲)، ΔT_f تغییرات دمایی بلوکه شدن یا یخزدن در بازه فرکانسی مورد اندازه گیری $\Delta(\log_{10} f)$ و T_f دمای میانگین بلوکه شدن یا یخزدن در بازه فرکانسی مورد استفاده است [۱۵-۱۸، ۲۱]. معمولاً در نانوذرات غیر برهمکنشی (ابرپارامغناطیسهای با برهمکنش ضعیف) $c_1 \sim 0.1$ و $c_2 \sim 1$ و در سیستمهای برهمکنشی (ابرشیشه اسپینی) $c_1 \sim 0.001$ و $c_2 \sim 0.01$ است [۱۵-۱۸، ۲۱]. مقادیر این دو پارامتر با افزایش برهمکنش، کاهش می یابند.

مدل دیگری برای سیستمهای شیشه اسپینی وجود دارد که از تغییرات فرکانسی دمای یخزدن استفاده می کند. این مدل به مدل بحرانی کند کردن آرام مشهور است^{۴۱} و با رابطه زیر بیان می شود.

$$\tau = \tau_0 (T/T_g - 1)^{-z\nu} \quad (۸۷)$$

که در آن T_g دمای گذار، τ_0 زمان واهلش اتمی، ν نمای بحرانی برای طول همبستگی^{۴۲}، $\xi \approx (T/T_g - 1)^{-\nu}$ و Z نمایی است که طول همبستگی و زمان واهلش را به هم ربط می دهد، $\tau \propto \xi^Z$ [۱۹]. واگرایی طول همبستگی و یا معادل آن زمان واهلش در دمای گذار نشان دهنده گذار فاز واقعی ترمودینامیکی در سیستمهای شیشه اسپینی است. مقادیر نوعی τ_0 و $Z\nu$ در سیستمهای ابر اسپین شیشه ای از مرتبه 10^{-9} - 10^{-13} s و 8-12 می باشد [۱۹، ۲۱-۲۳].

رسم کله-کله^{۴۳} روش مناسب دیگری است که از طریق آن می توان دو سیستم ابر پارامغناطیسی و ابر شیشه اسپینی را به واسطه رفتار دینامیکی آنها از هم متمایز کرد [۱۱، ۲۴]. در این نمایش، مولفه موهومی پذیرفتاری مغناطیسی در فرکانسهای مختلف بر حسب مقادیر متناظر مولفه حقیقی رسم می شود. برای درک بهتر این موضوع، مجموعه ای از نانوذرات هم اندازه غیر برهمکنشی با توزیع کاتوره ای در نظر می گیریم. با استفاده از روابط تحلیلی، در غیاب میدان مغناطیسی، مولفه های حقیقی و موهومی پذیرفتاری مغناطیسی با معادله های زیر داده می شوند [۱۱].

$$\chi'(\omega) = \mu_0 \frac{M_S^2}{3K} \left(1 + \frac{KV}{k_B T} \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} \right) \quad (۸۸)$$

(۸۹)

$$\chi''(\omega) = \mu_0 \frac{M_S^2}{3K} \frac{KV}{k_B T} \frac{1}{1+(\omega\tau)^2}$$

که در آنها τ زمان واهلش است که با رابطه نیل-برون داده می شود. با تعریف $\alpha = \mu_0 \frac{M_S^2}{3K}$ و $\sigma = \frac{KV}{k_B T}$ و حذف ω از دو رابطه فوق داریم:

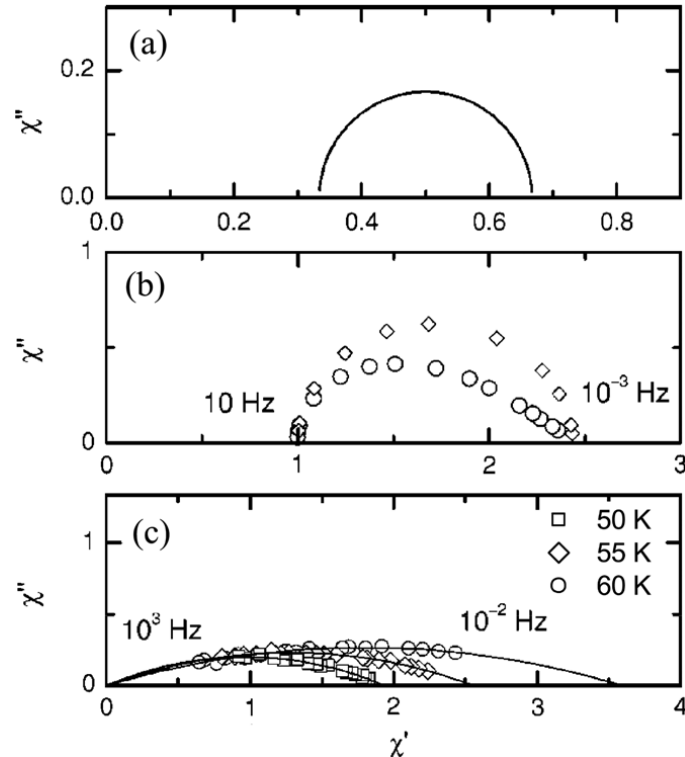
$$\chi'' = \sqrt{\left(\frac{\alpha\sigma}{2}\right)^2 - \left(\chi' - \frac{\alpha(2+\sigma)}{2}\right)^2} \quad (۹۰)$$

این رابطه، نیم دایره ای با شعاع $\frac{\alpha\sigma}{2}$ و مرکز $\left(\frac{\alpha(2+\sigma)}{2}; 0\right)$ در صفحه $\chi'' - \chi'$ نشان می دهد. در حالتی که توزیع در اندازه ذرات داشته باشیم، به واسطه توزیع در زمان واهلش، رسم کله-کله تخت تر می شود. هنگامی که برهمکنش بین ذرات قوی باشد، منحنی کله-کله پهن گشته و تختی آن افزایش می یابد. در شکل ۸ منحنی کله-کله برای سیستم نانوذرات $[Co_{80}Fe_{20}(t=0.9 \text{ nm})/Al_2O_3]_{10}$ در سه دمای ۵۰، ۵۵ و ۶۰ کلوین نشان داده شده است [۱۱].

⁴¹ Critical slowing down model

⁴² Correlation length

⁴³ Cole-Cole plot



شکل ۸ منحنی کله-کله برای سیستم نانوذرات $[Co_{80}Fe_{20}(t=0.9 \text{ nm})/Al_2O_3]_{10}$ در سه دمای ۵۰، ۵۵ و ۶۰ کلوین.

استفاده از روابط مقیاس بندی، یکی دیگر از روشهای شناسایی سیستمهای شیشه اسپینی است. در این روش مؤلفه موهومی پذیرفتاری مغناطیسی که در دما و فرکانسهای مختلف اندازه گیری شده باشد، بر روی یک منحنی اصلی قرار می گیرند [۲۵].

$$\frac{\chi''(T, \omega)}{\chi_{eq}(T)} = \left(1 - \frac{T}{T_g}\right)^\beta G(\omega\tau_0) \quad (91)$$

که $G(\omega\tau_0)$ تابع مقیاس بندی با زمان همبستگی $\tau_c = \tau_m (T/T_g - 1)^{-z\gamma}$ و $\chi_{eq}(T)$ پذیرفتاری استاتیک در حالت تعادل است.

روش دیگر برای تشخیص رفتار شیشه اسپینی در نانوذرات، استفاده از واگرایی مؤلفه های غیر خطی پذیرفتاری مغناطیسی استاتیک است [۱۱، ۲۴، ۲۶]. در سیستمهای شیشه اسپینی، مغناطش بر حسب میدان اعمالی به صورت یک سری بانماهای فرد بیان می شود [۱۱].

$$M = \chi_1 H - \chi_3 H^3 - \chi_5 H^5 + \dots \quad (92)$$

که در آن χ_1 پذیرفتاری خطی، χ_3 و χ_5 جملات غیر خطی پذیرفتاری مغناطیسی هستند. در دمای گذار جمله χ_1 واگرا نمی شود ولی جملات مراتب بالاتر واگرا می شوند، یعنی $\chi_3 \sim \varepsilon^{-\gamma}$ و $\chi_5 \sim \varepsilon^{-(2\gamma+\beta)}$ که در آنها $\varepsilon = \frac{T}{T_g} - 1$ دمای کاهش یافته است. در این روش باید مغناطش همدم را بر حسب میدان مغناطیسی در دماهای

نزدیک به دمای گذار اندازه گیری کرد. از برازش مغناطش در هر دما با رابطه (۹۲) می توان مؤلفهای پذیرفتای مغناطیسی را به دست آورد. که از رسم آنها بر حسب دما، واگرایی آنها مشخص می شود.

یکی دیگر از روشهای ساده بر مبنای اندازه گیری مغناطش به صورت استاتیک برای شناسایی سیستمهای ابرپارمغناطیسی از سیستمهای ابر شیشه اسپینی، استفاده از مغناطش بر حسب دما در دو مد FC و ZFC است. همانگونه که قبلاً گفته شد، دمای بلوکه شدن خود را به صورت قله ای در منحنی مغناطش بر حسب دما در مد ZFC نشان می دهد. این قله در هر دو سیستم ابرپارمغناطیس و ابر شیشه اسپینی دیده می شود. اما در مد FC و در پائین تر از دمای قله، مغناطش با کاهش دما برای سیستمهای ابرپارمغناطیسی افزایش و برای سیستمهای ابر شیشه اسپینی کاهش و یا به صورت تخت در می آید [۱۱، ۱۴، ۲۴، ۲۷]. این ویژگی در سیستمهای ابرپارمغناطیسی ناشی از بلوکه شدن مغناطش ذرات کوچک تر در راستای میدان اعمالی است.

۹ - اثرهای حافظه ای و زمان صبر کردن در نانوذرات مغناطیسی

دینامیک مغناطیسی در سیستمهای شیشه اسپینی و نانوذرات مغناطیسی موضوع جالبی است که در چند ده گذشته بطور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. یکی از روشهای مطالعه رفتار مغناطیسی نانوذرات، استفاده از دینامیک آرام^{۴۴} است که در قالب اثر حافظه ای^{۴۵} و اثر زمان صبر کردن^{۴۶} بررسی می شود [۱۱، ۱۳-۱۵، ۱۷، ۲۰، ۲۴، ۲۵، ۲۷، ۲۸]. این دو اثر به شکلهای مختلفی در هر دو مد FC و ZFC بررسی شده اند. در این نوع آنالیز برای بررسی دینامیک مغناطیسی، رفتارهای مشابه در هر دو سیستم مشاهده می شود. با این حال در برخی موارد، خصوصیات رفتاری خاصی مشاهده می شود که فقط به سیستمهای شیشه اسپینی تعلق دارند [۱۴، ۲۴، ۲۷، ۲۹]. در ادامه به بررسی این اثر در نانوذرات مغناطیسی می پردازیم.

در نانوذرات مغناطیسی دو منشأ برای دینامیک آرام وجود دارد [۲۷، ۳۰، ۳۱]:

- ۱- توزیع وسیع در زمان واهلش مغناطش نانوذرات که از توزیع در اندازه ذرات و انرژی ناهمسانگردی آنها ناشی می شود. این تنها منشأ دینامیک آرام در نانوذراتی است که توزیع اندازه ذرات در آنها به صورت غیر یکنواخت باشد و در بین نانوذرات هم برهمکنش دوقطبی-دوقطبی وجود نداشته باشد.
- ۲- در محیطهایی که غلظت نانوذرات مغناطیسی بالا باشد، منشأ دومی نیز وجود دارد که به دینامیک جمعی شیشه اسپینی مشهور است. این نوع دینامیک آرام ناشی از وجود برهمکنش قوی، که عمدتاً از نوع دوقطبی-دوقطبی است، در بین نانوذرات مغناطیسی است.

⁴⁴ Slow relaxation

⁴⁵ Memory effect

⁴⁶ Aging effect

این که کدام یک از این دو منشأ باعث دینامیک آرام می شوند، بستگی به چگالی ذرات یا برهمکنش بین آنها و نحوه توزیع در اندازه ذرات دارد. بنابراین به منظور فهمیدن و توصیف رفتار دینامیکی نانوذرات مغناطیسی مهم است که فهمیده شود کدام یک از این دو منشأ در سیستم مغناطیسی وجود دارد. به منظور بررسی اثر حافظه ای و صبر کردن در سیستمهای ابرپارامغناطیسی که در آنها توزیع در اندازه ذرات وجود دارد، از مدل ساده ای بر مبنای زمان واهلش نانوذرات استفاده می شود. از این مدل به خوبی می توان وجود اثر حافظه ای و صبر کردن را در نانوذرات غیر برهمکنشی در مد FC مشاهده کرد. نتایج این مدل با نتایج تجربی توافق خوبی دارد. در ادامه به بیان جزئیات آن می پردازیم. ابر اسپینهای هر ذره می توانند در یکی از این دو حالت با انرژی $KV \pm \mu_0 M_S V H$ قرار گیرد. برای سادگی فرض شده است که جهت میدان اعمالی با جهت ناهمسانگردی موازی باشد. زمان واهلش در میدان مغناطیسی صفر با رابطه نیل-برون داده می شود. احتمال اشغال هر کدام از دو حالت فوق، که ابر اسپین موازی و یا پاد موازی با میدان اعمالی باشد، با $P_1(t)$ و $1 - P_1(t)$ داده می شود و از حل معادله زیر به دست می آیند [۲۷، ۳۱].

$$\frac{dP_1(t)}{dt} = -w_{1 \rightarrow 2} P_1(t) + w_{2 \rightarrow 1} (1 - P_1(t)) \quad (۳۹۳)$$

که در آن $w_{2 \rightarrow 1}$ و $w_{1 \rightarrow 2}$ آهنگ گذار از حالت یک به حالت دو و برعکس هستند و با روابط زیر داده می شوند.

$$w_{1 \rightarrow 2}(t) = \frac{1}{2\tau_0} \exp\left(\frac{KV}{k_B T(t)}\right) \left\{1 - \frac{\mu_0 M_S V H(t)}{k_B T(t)}\right\} \quad (۹۴)$$

$$w_{2 \rightarrow 1}(t) = \frac{1}{2\tau_0} \exp\left(\frac{KV}{k_B T(t)}\right) \left\{1 + \frac{\mu_0 M_S V H(t)}{k_B T(t)}\right\} \quad (۹۵)$$

معادله اصلی ۹۳ را با داشتن شرایط دمایی و میدانی در هر زمان می توان به صورت تحلیلی حل کرد. مغناطش هر ذره در هر لحظه با این رابطه داده می شود.

$$M(t; V) = [2P_1(t; V) - 1] M_S V \quad (۹۶)$$

زمانی که میدان و دما مستقل از زمان باشند داریم:

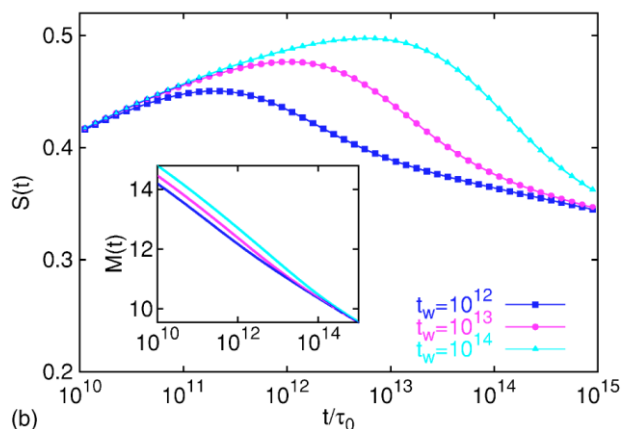
$$M(t; V) = M(t = 0; V) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{(M_S V)^2 H}{k_B T} \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right\} \quad (۹۷)$$

که معادل رابطه (۸۰) است و در $H = 0$ به رابطه ای مشهور برای مغناطش بازمانده تبدیل می شود. باید توجه داشت که اگر $H = 0$ و $P_1(0) = \frac{1}{2}$ ، آنگاه در هر زمانی $M(t) = 0$ و $P_1(t) = \frac{1}{2}$. این مطلب به این مفهوم است که در هر فرایند واقعی در مد ZFC که از حالت $M = 0$ شروع می شود، احتمال گذار در بین حالتها مستقل از برنامه زمانی تغییرات دما است. در این حالت حافظه ای وجود ندارد. حالت وامغناطیده اولیه را می توان از دماهای بالا شروع کرد. مغناطش کل ذرات را می توان با انتگرال گیری روی تابع توزیع ذرات حساب کرد.

۹-۱ اثر صبر کردن

نحوه بررسی اثر زمان صبر کردن در مد FC به این صورت است: ابتدا از دماهای بالاتر از دمای بلوکه شدن، میدان مغناطیسی ضعیفی به سیستم اعمال می شود و در این حین دما با آهنگ محدودی تا دمای اندازه گیری، T_m ، پائین

آورده می شود. در دمای T_m به مدت زمان t_w فرصت داده می شود تا واهلش پیدا کند. سپس با برداشتن میدان اعمالی، مغناطش بر حسب زمان اندازه گیری می شود. با گذشت زمان مقدار مغناطش کاهش می یابد. آهنگ کاهش مغناطش در زمانهای نزدیک به t_w بیشتر است. به عبارت دیگر آهنگ واهلش، که به صورت $S(t) = -\frac{1}{H} \frac{d \log(M)}{d \log(t)}$ تعریف می شود، در فرایند اندازه گیری مغناطش بازمانده گرمایی^{۴۷} دارای بیشینه ای در زمانهای نزدیک به t_w است. وابسته بودن محل این بیشینه به زمان صبر کردن، t_w ، به اثر صبر کردن مشهور است. در شکل ۹ نتایج حاصل از شبیه سازی این اثر با مدت زمانهای صبر کردن مختلف در مد FC برای یک سیستم ابرپارامغناطیسی که دارای توزیع در اندازه ذرات است، نشان داده شده است. از این شبیه سازی نتیجه گرفته می شود که سیستمهای ابرپارامغناطیسی که دارای توزیع در اندازه ذرات هستند، اثر صبر کردن را از خود نشان می دهند. به عبارت دیگر این اثر در مد FC قابلیت تمایز بین سیستمهای ابرپارامغناطیس غیر برهمکنشی با سیستمهای ابر شیشه اسپینی را ندارد. در قسمت قبل گفته شد که در یک سستم دو حالت، اثر صبر کردن در مد ZFC به برنامه زمانی برای تغییر دادن دما بستگی ندارد. با این حال در سیستمهای واقعی، به خاطر وجود انواع ناهمسانگردی مغناطیسی در نانوذرات، حالت پایه سیستم واقعی دارای چندین حالت با انرژیهای مختلف است. بنابراین اثر صبر کردن در مد ZFC می تواند بطور ضعیف در نانوذرات ابرپارامغناطیس نیز دیده شود. با این حال، این بستگی ضعیف به t_w می تواند نشانه ای بر وجود حالت ابرپارامغناطیسی باشد. زیرا اثر صبر کردن در سیستمهای شیشه اسپینی در هر دو مد FC و ZFC بصورت قوی دیده می شود. بنابراین، فقط در مد ZFC با اطمینان می توان از اثر صبر کردن برای تمایز بین سیستمهای ابرپارامغناطیس و ابر شیشه اسپینی استفاده کرد [۲۰، ۲۷، ۲۹، ۳۱].



شکل ۹ نتایج حاصل از شبیه سازی اثر صبر کردن برای مدت زمانهای صبر کردن مختلف در مد FC برای یک سیستم ابرپارامغناطیسی که دارای توزیع در اندازه ذرات است [۲۷].

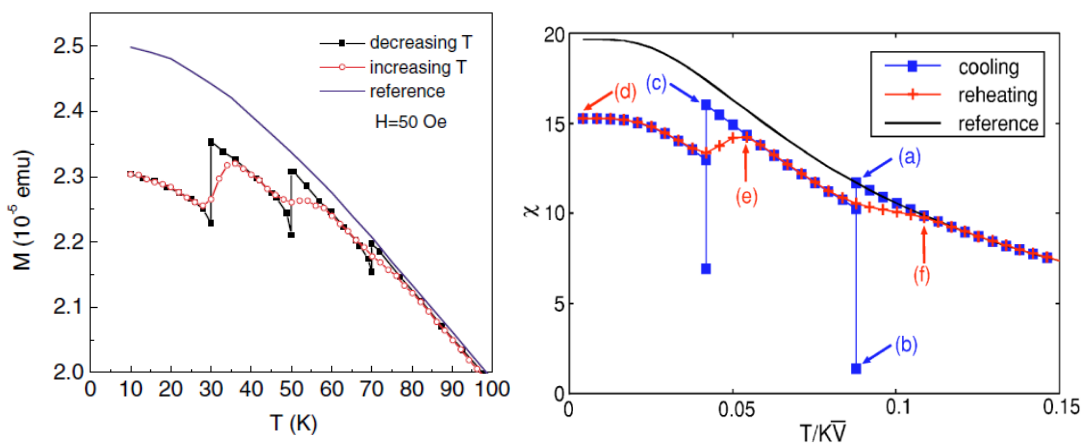
۹-۲ اثر حافظه ای

آنالیز دینامیکی مهم دیگری که برای شناسایی حالت ابرشیشه اسپینی و ابرپارامغناطیسی در نانوذرات مغناطیسی از آن استفاده می شود اثر حافظه ای است. این اثر همانند اثر صبر کردن، در دو مد FC و ZFC انجام پذیر است. در مد FC،

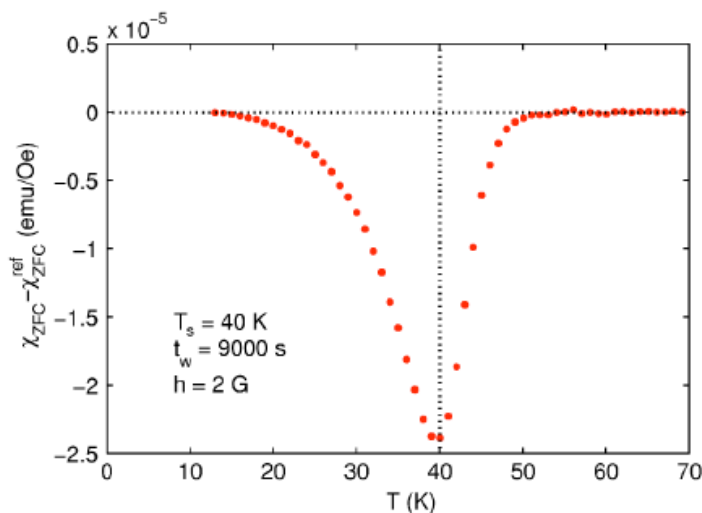
⁴⁷Thermoremanent magnetization

ابتدا مغناطش نمونه بر حسب دما در حین گرم به عنوان منحنی مرجع اندازه گیری می شود. در مرحله بعد نمونه را از دماهای بالاتر از دمای بلوکه شدن در حضور میدان مغناطیسی ضعیف تا دمای توقف T_1 سرد می کنند. در این فرایند مغناطش بر حسب دما اندازه گیری می شود. با برداشتن میدان، برای مدت زمان معین t_1 سیستم در دمای ثابت T_1 نگه داشته می شود. سپس با اعمال مجدد میدان، نمونه تا دمای توقف دیگر T_2 به آرامی سرد می شود و همانند مرحله قبل با برداشتن میدان، در دمای جدید T_2 ، به مدت t_2 در آن دما ثابت نگه داشته می شود. در هر مرحله در زمان توقف، اندازه گیری مغناطش صورت نمی گیرد. این فرایند ممکن است در چندین دما به همین صورت تکرار شود. در فرایند گرم کردن، همانند اندازه گیری مغناطش در حالت معمولی، با اعمال میدان ضعیف و در حین گرم شدن با آهنگ محدود بدون هیچ توقفی، مغناطش تا دماهای بالاتر از دماهای توقف در مرحله سرد شدن، اندازه گیری می شود. مغناطش در فرایند گرم شدن، هنگام رسیدن به دمای توقف، گذشته خود را به یاد می آورد و با رفتار پله ماندی به مغناطش در زمان توقف نزدیک می شود. در شکل ۱۰ اثر حافظه ای در مد FC برای نانوذرات برهمکنشی پرملولی، $Ni_{81}Fe_{19}$ ، که در بستر غیر مغناطیسی SiO_2 قرار داده شده اند، نشان داده شده است [۲۸]. اثر حافظه ای بخوبی در این نانوذرات دیده می شود. این اثر همانند اثر صبر کردن در مد FC در نانوذرات برهمکنشی (ابرشیشه اسپینی) و نانوذرات غیر برهمکنشی ولی دارای توزیع در اندازه ذرات دیده شده است. نتایج حاصل از شبیه سازی این اثر برای نانوذرات غیر برهمکنشی، همانگونه که در سمت راست شکل ۱۰ مشاهده می شود، نشان می دهد که این اثر در ابرپارامغناطیسهای غیر برهمکنشی نیز دیده می شود. بنابراین از این اثر در مد FC نمی توان برای شناسایی ابرپارامغناطیس دارای توزیع ذرات از ابرشیشه اسپینی استفاده کرد. روش مناسب در این اثر، استفاده از مد ZFC است. در این مد ابتدا نمونه از دماهای بالاتر از دمای بلوکه شدن در غیاب میدان مغناطیسی با آهنگ محدود تا دمای مورد نظر برای توقف، سرد می شود. در دمای توقف به سیستم اجازه داده می شود تا به مدت زمان مورد نظر در آن دما در غیاب میدان ثابت نگه داشته شود. سپس سیستم تا دمای توقف بعدی سرد می شود و در آن دما نیز به مدت زمان مشخصی ثابت نگه داشته می شود. این فرایند در حین سرد کردن ممکن است در چندین دما انجام شود. در مرحله بعد، مرحله گرم کردن نمونه، با اعمال میدان ضعیف، مغناطش بدون هیچ توقفی تا دماهای بالا اندازه گیری می شود. اگر سیستم دارای خواص ابرشیشه اسپینی باشد، مغناطش آن در محلهای توقف، کاهش می یابد. به عبارت دیگر تفاوت مغناطش مرجع با مغناطش بعد از اتمام توقفها، در محل هر توقف به صورت دره ای در می آید. این اثر فقط در سیستمهای شیشه اسپینی دیده می شود و در سیستمهای ابر پارامغناطیسی، حتی با وجود توزیع در اندازه ذرات آنها، دیده نمی شود [۱۱، ۲۴، ۲۷، ۳۱]. در شکل ۱۱ اثر حافظه ای در مد ZFC برای نانوذرات Fe_3N که حالت ابرشیشه اسپینی دارند، نشان داده شده است [۲۷]. از این شکل به خوبی تفاوت در مغناطش سیستم بعد توقف در دمای مورد نظر دیده می شود. مشابه این رفتار، اثرهای حافظه ای و صبر کردن، در

برخی نمونه های کپه ای، که دارای جدایی فاز هستند، و همچنین نانوذرات منگنایتها که رفتار ابرپارامغناطیسی و ابرشیشه اسپینی از خود نشان داده اند، دیده شده است [۳۲-۴۰].



شکل ۱۰ سمت چپ: اثر حافظه ای در مد FC برای نانوذرات برهمکنشی پر مالوی، $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ، ثابت شده در بستر غیر مغناطیسی SiO_2 [۲۸]. سمت راست: سبیه سازی شده این اثر با مدل ارائه شده در متن برای همین سیستم نانوذرات [۲۷].



شکل ۱۱ اثر حافظه ای در مد ZFC برای نانوذرات برهمکنشی Fe_3N [۲۷].

۱۰- لایه های نازک مغناطیسی

لایه های نازک مواد مغناطیسی، از سیستمهای مغناطیسی هستند که بصورت گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته اند. مطالعه این سیستمهای مغناطیسی کمک بزرگی به توسعه فناوری ضبط مغناطیسی و همچنین تکنولوژی جدید اسپینترونیک^{۴۸} کرده است [۱، ۲، ۴۱]. خواص مغناطیسی لایه های نازک متفاوت از نمونه های تک بلور و کپه ای مواد مغناطیسی است. این خواص در نمونه هایی که به صورت دایر رشد کرده باشند به جهت بلوری، ضخامت لایه، نوع

زیر لایه و ... بستگی دارند. تنش ایجاد شده در فصل مشترک لایه با زیر لایه در حین رشد می تواند خواص مغناطیسی و الکتریکی را تغییر دهد. علاوه بر این، ضخامت لایه تأثیر زیادی بر خواص آنها، مانند دمای نظم مغناطیسی و مغناطش اشباع، دارد. نوع حوزه های مغناطیسی و مقدار ثابت ناهمسانگردی و همچنین جهت آن بستگی زیادی به ضخامت لایه دارند.

۱-۱۰ ناهمسانگردی مغناطیسی در لایه های نازک

معمولاً به دلیل کاهش انرژی مگنتواستاتیک، جهت مغناطش لایه های نازک در داخل صفحه لایه نازک قرار می گیرد. با این حال ناهمسانگردی عمودی به دلیل رشد لایه نازک با جهت آسان عمود بر سطح لایه نازک، اتفاق می افتد. همچنین در حالتی که ضخامت لایه نازک خیلی کوچک باشد، ناهمسانگردی عمودی می تواند ایجاد شود [۱, ۲]. در حالت کلی ناهمسانگردی مغناطیسی در لایه های نازک را می توان به صورت مؤثر با رابطه زیر بین کرد.

$$E = k_{eff} \sin^2 \theta \quad (98)$$

که در این رابطه θ زاویه بین مغناطش و بردار عمود بر سطح است. مکانیسمهایی که به ناهمسانگردی مغناطیسی در لایه نازک منجر شوند ممکن است ناشی از ناهمسانگردی بلوری، ناهمسانگردی شکل، ناهمسانگردی مگنتوالاستیک، ناهمسانگردی تنشی و ناهمسانگردی سطحی باشند. ناهمسانگردی سطحی از عدم تقارن در پیوندهای شکسته شده در سطح و فصل مشترک ناشی می شود. سایر ناهمسانگردی ها به حجم نمونه وابسته هستند. انرژی ناهمسانگردی سطحی بر واحد سطح با عبارت زیر داده می شود.

$$\sigma = K_s \sin^2 \theta \quad (98)$$

که معادل انرژی بر واحد حجم آن در لایه نازک بصورت زیر است.

$$\frac{E_s}{V} = \frac{K_s}{d} \sin^2 \theta \quad (99)$$

در این رابطه، K_s ثابت ناهمسانگردی خارج از صفحه است و d ضخامت لایه نازک است. مقدار K_s در حدود mJ/m^2 0.1-1 است [۱, ۲]. ثابت ناهمسانگردی مؤثر را می توان با عبارت زیر نمایش داد.

$$k_{eff} = k_u - \frac{1}{2} \mu_0 M_S^2 + k_{me} + \frac{K_s}{d} \quad (100)$$

هنگامی که دو سطح مؤثر در لایه نازک داشته باشیم، عبارت آخر در رابطه (۱۰۰) در ۲ ضرب می شود. در نانوذرات مغناطیسی این ضریب ۶ است.

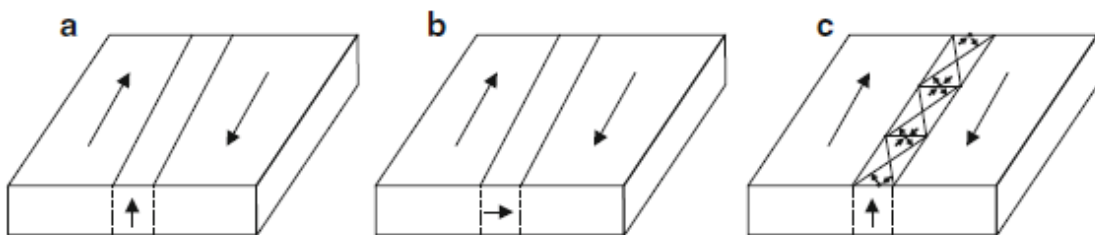
برای $k_{eff} < 0$ ، حالت پایه متناظر با قرار گرفتن مغناطش عمود بر سطح لایه نازک است. این مورد در ضبط مغناطیسی اهمیت فراوانی دارد [۱, ۲]. در حالت کلی هنگامی که ضخامت لایه نازک کاهش می یابد، اثر میدان و امگناطش افزایش می یابد و مغناطش تمایل دارد که موازی با صفحه لایه نازک باشد. ضخامت بحرانی ای وجود دارد

که در کمتر از آن، مغناطش از حالت درون صفحه ای به حالت عمود بر صفحه تغییر جهت می دهد. این ضخامت بحرانی در صورت چشم پوشی از ناهمسانگردی تنشی، با رابطه زیر داده می شود [۱].

$$d_{cr} = - \frac{K_s}{k_u - \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2} \quad (101)$$

۱۰-۲ حوزه های مغناطیسی در لایه های نازک

شکل حوزه های مغناطیسی که در لایه های نازک ایجاد می شوند می تواند بسیار متفاوت از نمونه های تک بلور و کپه ای آنها باشد. از بین همه دیواره حوزه های مغناطیسی که در لایه های نازک شکل می گیرند، سه نوع دیواره بلاخ^{۴۹}، دیواره نیل^{۵۰} و دیواره صلیبی بسته^{۵۱} از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند. در دیواره بلاخ مغناطش در درون صفحه دیواره می چرخد. در دیواره نیل مغناطش در درون صفحه ای عمود بر صفحه دیواره می چرخد. دیواره صلیبی بسته، حالت بین این دو دیواره است. مغناطش درون آن به شکلی می چرخد که در هر قسمت بر خلاف قسمت کناری اش باشد. در شکل ۱۲ تصویر این سه نوع دیواره مغناطیسی نشان داده شده اند.

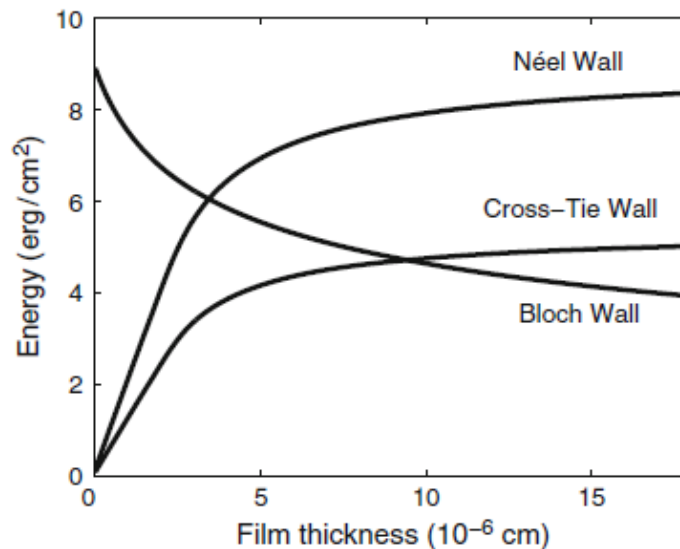


شکل ۱۲ سه نوع دیواره مغناطیسی در لایه های نازک. (a) دیواره بلاخ ۱۸۰ درجه (b) دیواره نیل و (c) دیواره صلیبی بسته [۱].

⁴⁹ Bloch wall

⁵⁰ Neel wall

⁵¹ Cross-tie wall



شکل ۱۳ انرژی سه نوع دیواره بلاخ، نیل و صلیبی بسته بر حسب ضخامت لایه نازک [۱، ۴۲].

در حالت عادی انرژی دیواره نیل از انرژی دیواره بلاخ بیشتر است [۲]. اما بر خلاف دیواره بلاخ، دیواره نیل قطبهای مغناطیسی سطحی ایجاد نمی نماید. دیواره نیل فقط در لایه های نازکی که ضخامت آنها کمتر از ضخامت دیواره حوزه مغناطیسی باشد پایدار هستند. در شکل ۱۳ انرژی این سه نوع دیواره بر حسب ضخامت لایه نازک رسم شده است [۱، ۴۲]. از این شکل پیدا است که در ضخامتهای کوچک امکان تشکیل دیواره صلیبی و نیل بیشتر است. در لایه های نازک، همانند نانوذرات، ضخامت بحرانی نیز وجود دارد که در ضخامتهای پائین تر از آن، لایه نازک به صورت تک حوزه مغناطیسی درآید [۴۳].

۱۱- پدیده بایاس تبدلی

یکی از آثار بسیار مهمی که در نانو ساختارهای مغناطیسی، شامل دو فاز مغناطیسی متفاوت، مشاهده می شود، اثر بایاس تبدلی^{۵۲} است [۱، ۲، ۴۴، ۴۵]. برهمکنش تبدلی در مرز مشترک دو فاز مغناطیسی، مانند فرومغناطیس و پادفرومغناطیس، باعث ایجاد نوعی ناهمسانگردی مغناطیسی تک جهتی می شود. هنگامی که یک سیستم متشکل از دو فاز فرومغناطیس و پادفرومغناطیس از دمای بالاتر از دمای نیل در حضور میدان مغناطیسی استاتیک سرد شود، برهمکنش تبدلی بین اسپینهای موجود در فصل مشترک آنها باعث جفت شدن مغناطش لایه فرومغناطیس به لایه پادفرومغناطیسی می شود. در این حالت حلقه پسماند مغناطیسی سیستم چند فازی از مبدأ جابجا می شود. مقدار این جابجایی در راستای میدان مغناطیسی به میدان بایاس تبدلی معروف است [۱، ۲، ۴۴-۴۶]. این پدیده ابتدا در سال ۱۹۵۶ توسط میکل جون و بین^{۵۳} در نانوذرات هسته-پوسته COO - CO مشاهده شد [۴۷، ۴۸]. با اینکه جزئیات میکروسکوپی پدیده بایاس تبدلی

⁵² Exchange bias effect

⁵³ Meiklejohn and Bean

هنوز مشخص نیست، ولی با این حال کاربردهای فراوانی در صنعت دارد و سالیانه حدود یک میلیارد وسیله که بر پایه این اثر کار می کنند ساخته و وارد بازار مصرف می شوند [۲]. پدیده بایاس تبدالی در سیستمهای چند فازی مغناطیسی مختلفی مانند لایه های نازک فرومغناطیس-پادفرومغناطیس، فری مغناطیس-پادفرومغناطیس، فرومغناطیس-شیشه اسپینی، نانوذرات هسته-پوسته، نانوذرات پادفرومغناطیس دارای فاز فرومغناطیسی سطحی، در منگنیتهای دارای جدایی فاز و ... مشاهده شده است [۴۴, ۴۹].

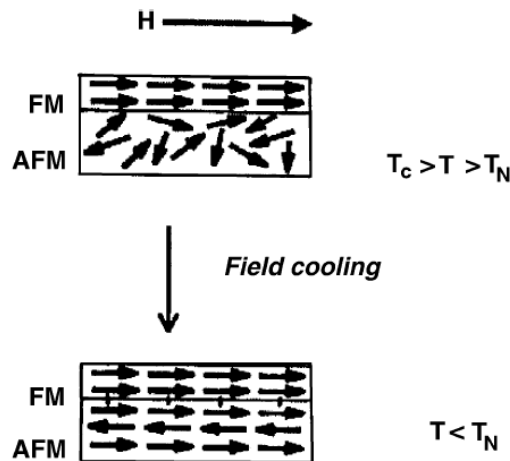
۱-۱۱ مشخص های عمومی در سیستمهای دارای اثر بایاس تبدالی

یک سیستم لایه نازک شامل دو لایه فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی در نظر می گیریم. در یک لایه پادفرومغناطیسی جفت نشده دو زیر شبکه مغناطیسی وجود دارد که به لحاظ انرژی معادل هم هستند. هنگامی که یک لایه فرومغناطیسی با آن جفت می شود، برهمکنش تبدالی در فصل مشترک آنها این تقارن پادفرومغناطیسی را می شکند. یعنی دو جهت مغناطیسی دیگر هم ارز نیستند. زمانی که سیستم مرکب فرومغناطیس- پادفرومغناطیس از دمای بالاتر از دمای نیل لایه پادفرومغناطیسی در حضور میدان مغناطیسی استاتیک سرد شود، این عدم تقارن به خاطر ایجاد برهمکنش تبدالی در فصل مشترک آنها ایجاد می شود [۴۴, ۴۹]. مهم ترین مشخصه برای وجود اثر بایاس تبدالی، جابجایی حلقه پسماند از مبدأ در راستای میدان است که معمولاً با افزایش میدان وادارندگی همراه است. با این حال در بیشتر موارد حلقه پسماند در راستای محور عمودی (محور مغناطش) نیز جابجا می شود. در برخی موارد این دو جابجایی را می توان هم ارز دانست [۵۰]. اثر مهم دیگری که به پدیده بایاس تبدالی مربوط می شود، القای ناهمسانگردی تک جهتی در راستای میدان اعمالی در حین سرد کردن است [۲, ۴۴, ۴۵, ۴۹, ۵۱]. به این مفهوم که در فصل مشترک سیستمهای مغناطیسی دارای بایاس تبدالی، مغناطش خالصی ایجاد می شود که جفت شدن آن با مغناطش لایه فرومغناطیسی مانع چرخش آن توسط میدان مغناطیسی می شود. به عبارت دیگر یک نوع ناهمسانگردی مغناطیسی القا می شود که لایه فرومغناطیسی را میخکوب می کند. بستگی زاویه ای گشتاور مغناطیسی این ناهمسانگردی به صورت $k_{ua} \cos(\theta)$ است که متفاوت از گشتاور تک محوری $k_{ua} \sin(2\theta)$ است [۲, ۴۴, ۴۵, ۴۹, ۵۱]. در این روابط θ زاویه بین محور ناهمسانگردی و مغناطش لایه فرومغناطیسی، k_{ua} ثابت ناهمسانگردی تک جهتی و k_{ua} ثابت ناهمسانگردی تک محوری است. جهت ناهمسانگردی به پارامترهای مختلفی مانند نوع برهمکنش تبدالی (فرومغناطیسی و یا پادفرومغناطیسی) در فصل مشترک، اندازه میدان سرد کنندگی و ... بستگی دارد.

بطور کلی منشأ فیزیکی بایاس تبدالی مربوط به برهمکنش تبدالی در فصل مشترک مواد مغناطیسی است، ولی به صورت میکروسکوپی هنوز مکانیسمهای آن به طور کامل مشخص نیست و مدلهای فراوانی برای توصیف آن ارائه شده است [۲, ۴۴, ۴۵, ۴۹, ۵۰, ۵۲]. پدیده بایاس تبدالی را می توان ناشی از همراستا شدن اسپینهای لایه پادفرومغناطیسی

در طی فرایند سردسازی در حضور میدان مغناطیسی دانست. جفت شدگی بین اسپینها در فصل مشترک گشتاور اضافه ای را بر لایه فرومغناطیسی وارد می کند که میدان اعمالی باید بر آن غلبه کند. با این تصویر ساده دو مورد حدی را می توان پیش بینی کرد که به مقدار ناهمسانگردی پادفرومغناطیسی بستگی دارد. اگر ناهمسانگردی پادفرومغناطیسی قوی باشد، فقط می توان جابجایی در حلقه پسماند را مشاهده کرد در حالی که برای ناهمسانگردی پادفرومغناطیسی کوچک می توان پهن شدن حلقه پسماند و افزایش میدان وادارندگی بدون جابجایی حلقه پسماند را مشاهده کرد [۴۴]. در حالت کلی هر دو اثر بطور هم زمان با هم قابل مشاهده هستند.

در شکل ۱۴ بطور شماتیک پیکربندی اسپینی در لایه های فرومغناطیس و پادفرومغناطیس قبل و بعد از فرایند سرد سازی در حضور میدان مغناطیسی نشان داده شده است [۴۴]. اگر یک میدان مغناطیسی به اندازه کافی قوی در دمای T ، که $T_N < T < T_C$ باشد، اعمال شود اسپینهای لایه فرومغناطیسی در راستای موازی میدان قرار می گیرند و مغناطش آن می تواند به اشباع برسد. در این حالت اسپینهای لایه پادفرومغناطیسی هنوز در حالت بی نظم پارامغناطیسی قرار دارند. هنگامی که سیستم دو لایه ای از بالای دمای نیل سرد شود، نظم مغناطیسی در لایه پادفرومغناطیسی شکل می گیرد. در طول فرایند سردسازی اسپینهای هر دو لایه در فصل مشترک آنها با همدیگر برهمکنش دارند. اولین لایه از اسپینهای پادفرومغناطیسی تمایل دارند که موازی با لایه فرومغناطیسی شوند (البته در صورتی که برهمکنش در فصل مشترک آنها از نوع فرومغناطیسی باشد).

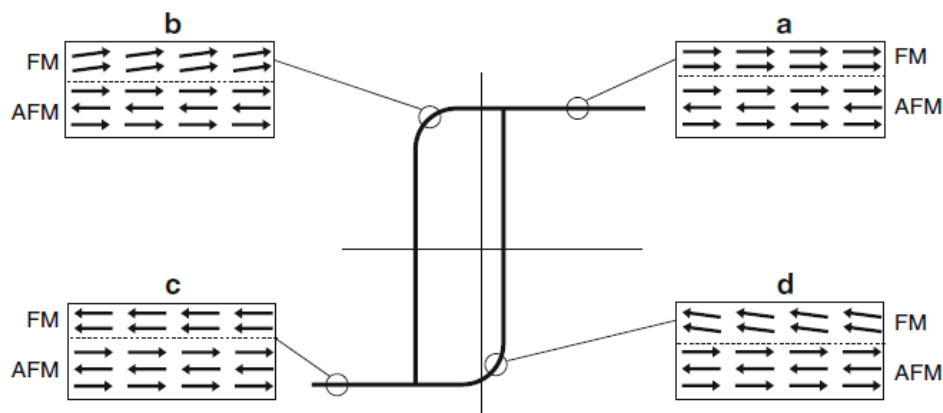


شکل ۱۴ پیکربندی اسپینی در لایه های فرومغناطیس و پادفرومغناطیس قبل و بعد از فرایند سرد سازی در حضور میدان مغناطیسی [۴۴].

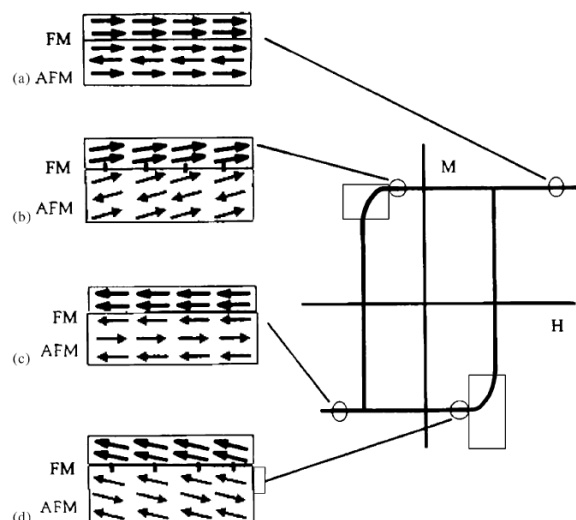
در شکل ۱۵ پیکربندی اسپینی در یک سیستم دو لایه ای دارای بایاس تبادلی در قسمتهای مختلف از حلقه پسماند نشان داده شده است [۱]. پس از فرایند سردسازی در حضور میدان اعمالی، اسپینهای لایه فرومغناطیس و پادفرومغناطیس با هم موازی می شوند. هنگامی که میدان مغناطیسی کاهش یافته تا معکوس شود، اسپینهای لایه فرومغناطیسی شروع به چرخش در راستای میدان می کنند. اگر ناهمسانگردی پادفرومغناطیسی قوی باشد، جهت

اسپینهای لایه پادفرومغناطیسی ثابت می ماند و به خاطر وجود برهمکنش تبدیلی در فصل مشترک، در مقیاس میکروسکوپی گشتاوری به لایه فرومغناطیسی اعمال می شود که تلاش می کند اسپینهای لایه فرومغناطیسی را در موقعیت اولیه شان نگه دارد. بنابراین نسبت به حالتی که بایاس تبدیلی نداشته باشیم، میدان مغناطیسی قوی تری نیاز است تا بر گشتاور القاء شده غلبه کند و مغناطش را در حالت معکوس قرار دهد. در نتیجه میدان وادارندگی در شاخه منفی افزایش می یابد (فرایندهای مربوطه به مراحل a, b و c در شکل ۱۵). برعکس هنگامی که میدان به مقادیر مثبت برگردانده می شود، چرخش اسپینهای لایه فرومغناطیسی راحت تر از زمانی است که در آن لایه فرومغناطیسی میخکوب نشده باشد. در نتیجه میدان وادارندگی در شاخه مثبت کاهش می یابد. نتیجه کلی آنکه حلقه پسماند در راستای میدان اعمالی جابجا می شود.

همانگونه که در شکل ۱۶ نشان داده شده است، در موردی که ناهمسانگردی پادفرومغناطیسی کوچک باشد، وضعیت متفاوت از مورد ذکر شده در بالا است [۴۴]. مشابه حالت قبل، بعد از فرایند سرد کردن در حضور میدان مغناطیسی اسپینهای فصل مشترک لایه پادفرومغناطیسی با اسپینهای لایه فرومغناطیسی در یک جهت قرار می گیرند. هنگامی که میدان مغناطیسی معکوس می شود و اسپینهای فرومغناطیسی شروع به چرخش می کنند، اسپینهای لایه پادفرومغناطیسی در فصل مشترک توسط اسپینهای فرومغناطیسی رانده می شوند. به عبارت دیگر از لحاظ انرژی بهتر آن است که اسپینهای هر دو لایه با همدیگر چرخیده شوند. انرژی اضافه ایجاد شده به واسطه ایجاد ساختار دو گانه برگشت ناپذیر پادفرومغناطیسی صرف افزایش میدان وادارندگی می شود. در این حالت در صورتی که جابجایی در حلقه پسماند وجود نداشته باشد، میدان مغناطیسی بزرگتری نیاز است تا مغناطش را در هر دو راستای مثبت و منفی معکوس کند، یعنی حلقه پسماند پهن تر می شود. اگر H_1 و H_2 به ترتیب میدانهای وادارندگی در سمت چپ و راست حلقه پسماند مغناطیسی باشند، میدانهای بایاس تبدیلی و وادارندگی توسط رابطه های $H_{EB} = -(H_1 + H_2)/2$ و $H_C = -(H_1 - H_2)/2$ تعریف می شوند [۴۴, ۴۵, ۴۹, ۵۱].



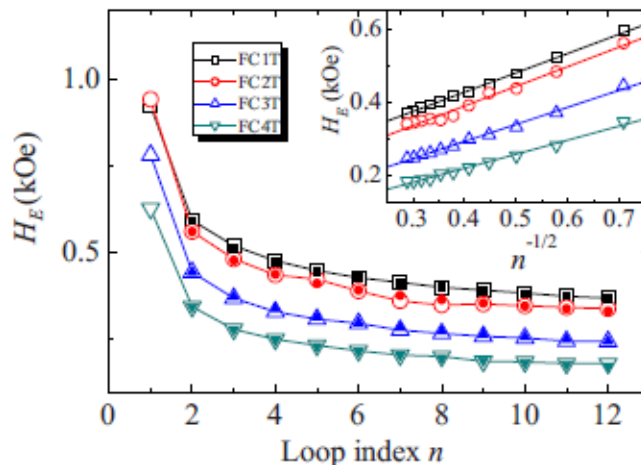
شکل ۱۵ پیکربندی اسپینی در قسمتهای مختلف از حلقه پسماند مغناطیسی در یک سیستم دو لایه ای متشکل از لایه های فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی، زمانی که ناهمسانگردی پادفرومغناطیسی بزرگ باشد [۸].



شکل ۱۶ پیکربندی اسپینی در قسمتهای مختلف از حلقه پسماند مغناطیسی در یک سیستم دو لایه ای متشکل از لایه های فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی، زمانی که ناهمسانگردی پادفرومغناطیسی کوچک باشد [۴۴].

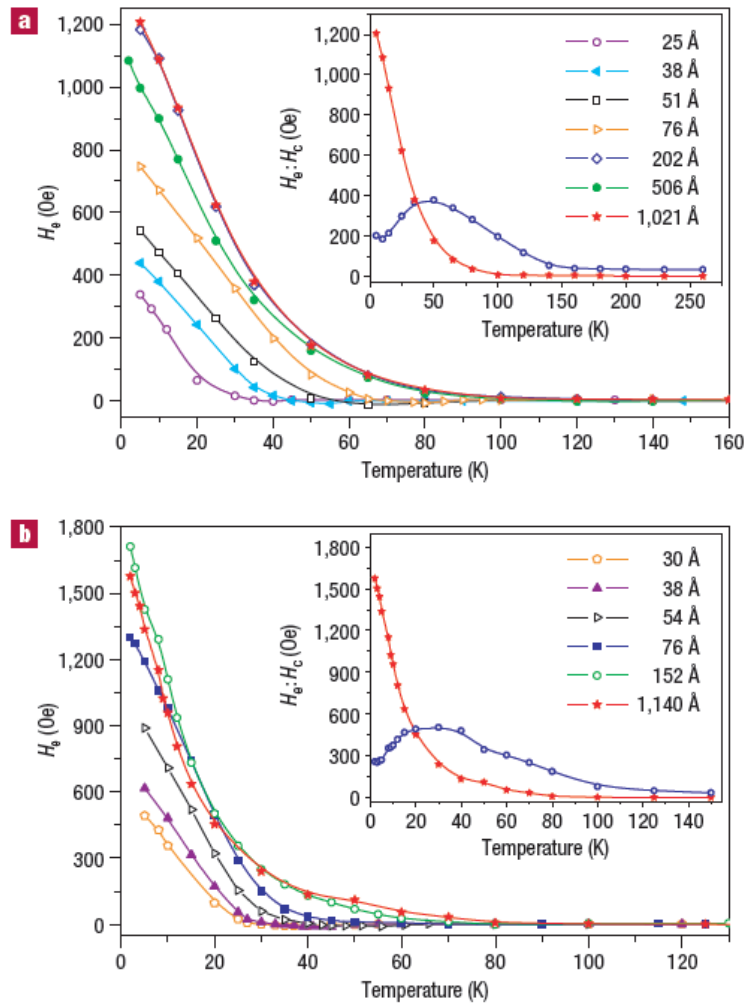
موارد اشاره شده در بالا فقط حالت‌های بسیار ساده ای در خصوص شکل گیری پدیده بایاس تبدلی در لایه های نازک هستند. این اثر در موارد پیچیده تر دیگری نیز وجود دارد. مثلاً ممکن است نوع برهمکنش در فصل مشترک پادفرومغناطیسی و ترکیبی از برهمکنش فرومغناطیسی همراه با پادفرومغناطیسی باشد. در این حالت حلقه پسماند می تواند، بسته به مقدار میدان اعمالی در حین سرد سازی، در جهت میدان اعمالی جابجا شود. علاوه بر این تخت نبودن فصل مشترک، زبری سطح، توزیع در اندازه ذرات و دانه ها و حوزه های مغناطیسی تأثیر زیادی بر پدیده بایاس تبدلی دارند [۲, ۴۴-۴۶, ۴۹, ۵۰, ۵۲].

پدیده های مختلف دیگری نیز در سیستم‌های دارای اثر بایاس تبدلی مشاهده می شود. یکی از آنها اثر سرد کردن متوالی در حضور میدان مغناطیسی است که در آن نمونه بطور متوالی در یک میدان مغناطیسی ثابت سرد می شود و پس از هر بار سرد کردن، اثر بایاس تبدلی بررسی می شود. در این اثر دیده می شود که میدان بایاس تبدلی بطور پیوسته در هر مرحله سرد سازی، کاهش می یابد. این اثر از تضعیف شدن برهمکنش تبدلی در فصل مشترک نانوساختارهای مغناطیسی پس هر بار سرد کردن ناشی می شود [۴۹, ۵۳]. در شکل ۱۷ اثر سرد کردن متوالی بر روی میدان تبدلی در میدانهای سرد کننده مختلف، در ترکیب $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CoO}_3$ که دارای جدایی فاز است، نشان داده شده است [۵۴]. از این شکل به وضوح کاهش یافتن میدان تبدلی در هر مرتبه سرد کردن دیده می شود.



شکل ۱۷ اثر سرد کردن متوالی بر روی میدان تبادلی در ترکیب $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CoO}_3$ در حضور میدانهای سرد کننده مختلف [۵۴].

اثر مهم دیگری که در سیستمهای دارای پدیده تبادلی دیده می شود، دمای بلوکه شدن است. این دما، دمایی است که در پائین تر از آن اثر بایاس تبادلی دیده می شود. دمای بلوکه شدن، معمولاً منطبق و یا پائین تر از دمای نیل در سیستمهای فرومغناطیس-پادفرومغناطیس است. غالباً در دماهای پائین تر از آن، با کاهش دما میدانهای بایاس تبادلی و وادارندگی افزایش می یابند. دمای بلوکه شدن در سایر سیستمهای دارای بایاس تبادلی نیز وجود دارد. در شکل ۱۸ میدان بایاس تبادلی و وادارندگی برای دولایه ایهای $\text{Co}/\text{Cu}_{25}\text{Mn}_{75}$ و $\text{Co}/\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ با ضخامتهای مختلف از لایه $\text{Cu}_{25}\text{Mn}_{75}$ و $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ ، که رفتار شیشه اسپینی دارند، نشان داده شده است [۵۵]. از این دو شکل نیز بخوبی افزایش میدانهای بایاس تبادلی با کاهش میدان در دماهای پائین تر از دمای یخ زدن لایه شیشه اسپینی دیده می شود. چنین رفتاری در سایر سیستمهای دارای بایاس تبادلی از جمله چند لایه ای های فرومغناطیس-پادفرومغناطیس، نانوذرات هسته-پوسته و منگنایتهای دارای جدایی فاز مشاهده شده است [۴۹، ۵۰، ۵۳].

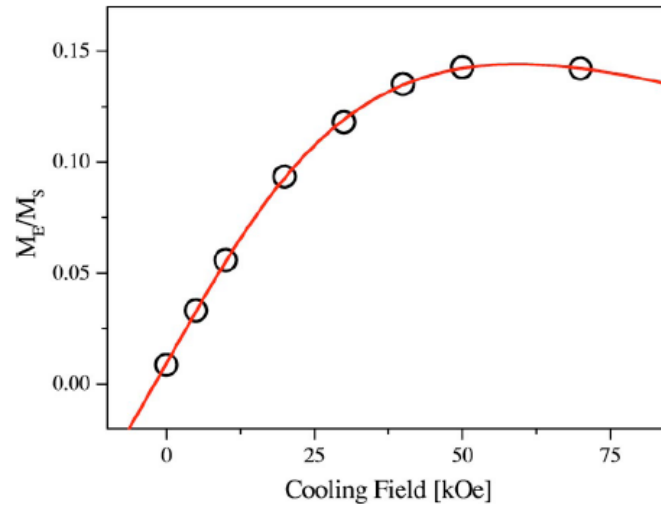


شکل ۱۸ وابستگی دمایی میدانهای بایاس تبادلی و وادارندگی در دولایه ایهای (a) $\text{Co}/\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ و (b) $\text{Co}/\text{Cu}_{25}\text{Mn}_{75}$ با ضخامت‌های

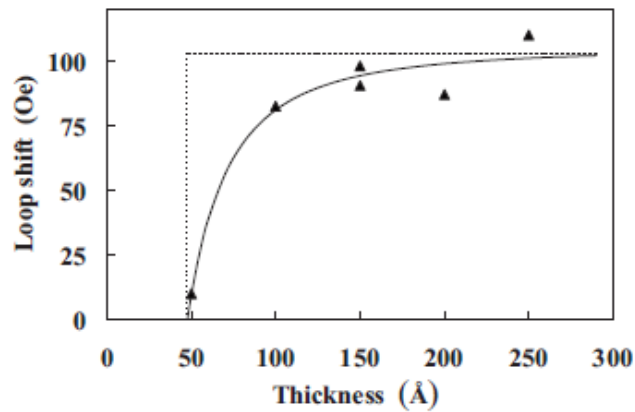
مختلف از لایه $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ و $[\text{Cu}_{25}\text{Mn}_{75}]_{55}$.

اندازه میدان مغناطیسی اعمالی در حین سرد کردن، میدان سرد کننده ^{54}F ، یکی از پارامترهای مهم دیگری است که اثر زیادی بر خواص مغناطیسی سیستم‌های دارای بایاس تبادلی دارد. این اثر در همه سیستم‌ها به یک شکل نیست. در سیستم‌های دو لایه ای متشکل از لایه های فرومغناطیسی- پادفرومغناطیس، با افزایش میدان سرد کنندگی میدان بایاس تبادلی افزایش می یابد. در حالی که در سیستم‌های دارای یک مولفه بی نظم مغناطیسی و یا شیشه اسپینی، این رفتار متفاوت است. در این سیستم‌ها ابتدا میدان بایاس تبادلی افزایش و سپس کاهش می یابد. در شکل ۱۹ اثر میدان سرد کننده بر میدان بایاس تبادلی در منگنیت $\text{Pr}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ، که دارای جدایی فاز است، نشان داده شده است [۵۰].

⁵⁴ Cooling field



شکل ۱۹ اثر میدان سرد کننده بر میدان بایاس تبادلی در دمای ۵ کلوین در منگنیت دارای جدایی فاز $Pr_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [۵۰].



شکل ۲۰ بستگی میدان بایاس تبادلی به ضخامت لایه پادفرومغناطیسی در دولایه ای $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3 / La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [۵۶].

ضخامت لایه فرومغناطیسی و همچنین پادفرومغناطیسی نیز بر پدیده بایاس تبادلی در نانوساختارهای مغناطیسی تأثیر فراوانی دارد. اثر بایاس تبادلی از تعادل بین انرژیهای مغناطیسی موجود در سیستم ناشی می شود. هنگامی که سهم انرژیهای دیگر بیشتر از انرژی تبادلی در فصل مشترک باشد، اثر بایاس تبادلی تضعیف می شود. بصورت تجربی دیده شده است که در اغلب سیستمهای چند فازی مغناطیسی، میدان بایاس تبادلی با ضخامت لایه فرومغناطیسی و یا پادفرومغناطیسی رابطه معکوس دارد. این نحوه رفتار در مدل‌های ارائه شده برای توصیف بایاس تبادلی نیز دیده می شود. در شکل ۲۰ میدان بایاس تبادلی بر حسب معکوس ضخامت لایه پادفرومغناطیسی در دولایه ای $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3 / La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ نشان داده شده است [۵۶].

۲-۱۱ مدل‌های نظری برای بررسی پدیده بایاس تبادلی

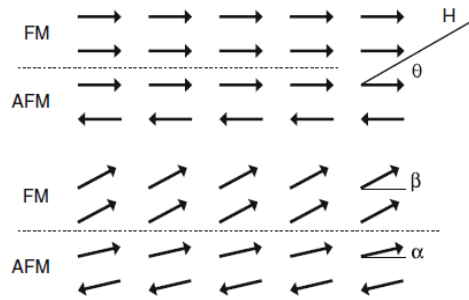
اگر چه هنوز توصیف فیزیکی کاملی برای تشریح اثر بایاس تبادلی ارائه نشده است، ولی با این حال مدل‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی مختلفی ارائه شده است [۲, ۴۴, ۴۵, ۵۰-۵۲]. هر کدام از این مدل‌ها برای سیستم‌های خاصی کاربرد دارند و معمولاً از توصیف سایر سیستم‌ها ناتوان هستند. اولین مدل ماکروسکوپی توسط میکلجون و بین برای یک سیم دو لایه ای مغناطیسی ارائه شد [۴۷]. در این مدل دو فرض اصلی وجود دارد: یکی اینکه چرخش مغناطش در لایه فرومغناطیسی به صورت همدوس است و دیگری اینکه محور ناهمسانگردی لایه های فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی با هم موازی هستند. در این مدل با توجه به پیکربندی ارائه شده در شکل ۲۱، انرژی بر واحد سطح با رابطه زیر داده می شود [۱, ۲, ۴۴, ۴۵].

$$\frac{E}{A} = -\mu_0 H M_{FM} t_{FM} \cos(\theta - \beta) + k_{FM} t_{FM} \sin^2(\beta) + k_{AFM} t_{AFM} \sin^2(\alpha) - J_{int} \cos(\beta - \alpha) \quad (102)$$

که در این رابطه، همانگونه که از شکل ۲۱ نیز دیده می شود، H میدان اعمالی و θ زاویه آن با محور آسان لایه فرومغناطیسی است. M_{FM} مغناطش اشباع لایه فرومغناطیسی، t_{FM} و t_{AFM} ضخامت لایه های فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی، k_{AFM} و k_{FM} ثابتهای ناهمسانگردی لایه های فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی، β و α زاویه بین اسپینهای لایه فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی با محورهای آسان لایه ها هستند. J_{int} نیز ثابت تبادلی در فصل مشترک لایه فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی است.

در رابطه (۱۰۲) جمله اول انرژی زمین، جمله های دوم و سوم انرژیهای ناهمسانگردی لایه فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی، و جمله آخر نیز انرژی تبادلی در فصل مشترک دو لایه است. اگر ناهمسانگردی در لایه پادفرومغناطیسی قوی باشد، اسپینهای داخل آن با میدان نمی چرخند و موازی با محور آسان می مانند. در نتیجه $\alpha \sim 0$ و $\sin^2(\alpha) \sim 0$ و در میدانهای اعمالی کوچک تر از میدان چرخاننده اسپینهای پادفرومغناطیسی^{۵۵}، نشان داده می شود که حلقه پسماند مغناطیسی به اندازه $H_E = \frac{J_{int}}{\mu_0 M_{FM} t_{FM}}$ در راستای میدان اعمالی جابجا می شود. اگر ناهمسانگردی کوچک باشد (معمولاً زمانی اتفاق می افتد که $J_{int} > k_{AFM} t_{AFM}$ باشد)، از لحاظ انرژی حالت پایدار زمانی است که اسپینهای هر دو لایه با هم بچرخند. در این حالت $\beta - \alpha \sim 0$ و جابجایی در حلقه پسماند وجود ندارد و به خاطر جفت شدگی در بین لایه ها، ناهمسانگردی کلی بهبود یافته و میدان وادارندگی افزایش می یابد. این مدل معمولاً میدانهای بایاس تبادلی و وادارندگی را بیش از مقدار واقعی پیش بینی می کند [۵۳].

⁵⁵ Spin flop field



شکل ۲۱ پیکربندی اسپینی و زوایای تعریف شده در رابطه (۱۰۲).

اخیراً مدلی برای توصیف بایاس تبادلی در منگنایتهای دارای جدایی فاز ارائه شده است [۵۰]. در این مدل فرض می شود که خوشه های فرومغناطیسی در داخل زمینه پادفرومغناطیسی قرار دارند. با اعمال میدان مغناطیسی در حین سرد کردن، اسپینهای سطحی در پائین تر از دمای یخ زدگی^{۵۶} روی سطوح خوشه های فرومغناطیسی یخ می زنند. اعمال میدان مغناطیسی می تواند بخشی از اسپینهای سطحی را قبل از یخ زدن منظم کند. در واقع ممان مغناطیسی ایجاد شده در فصل مشترک خوشه های فرومغناطیسی و زمینه پادفرومغناطیسی گشتاور لازم برای ایجاد ناهمسانگردی تک جهتی را فراهم می کند که نتیجه آن ایجاد پدیده بایاس تبادلی است. خوشه های فرومغناطیسی همانند نانوذرات فرومغناطیسی تک حوزه در نظر گرفته می شوند. در این مدل با استفاده از رابطه زمان واهلش مغناطش، می توان ارتباط بین جابجایی در حلقه پسماند در راستای میدان و در راستای مغناطش را به دست آورد. هنگامی که میدان از مقادیر بزرگ مثبت و یا منفی به صفر کاهش داده می شود، تعداد ذراتی که به سمت جلو و عقب چرخش می کنند با عبارتهای τv_+ و τv_- داده می شود که در آن $10^2 - 10^3$ s $\tau \sim$ زمان مورد نیاز در روش تجربی است. v_{\mp} آهنگ چرخش مغناطش در راستاهای متناظر مثبت و منفی است. بنابراین تغییر در مغناطش در طی فرایند اندازه گیری، $\mp 2M_S \tau v_{\mp}$ است که در آن M_S مغناطش اشباع ذره است. در این حالت عدم تقارن در مغناطش وامانده را می توان به صورت زیر محاسبه کرد.

$$\frac{M_E}{M_S} \sim (v_+ - v_-) \tau \quad (103)$$

اگر نوسان مغناطش توسط انرژی گرمایی از روی سد پتانسیل KV انجام شود، میدان بایاس تبادلی عدم تقارنی در انرژی فعال سازی برای چرخش هم جهت و خلاف جهت مغناطش ذرات فرومغناطیسی ایجاد می کند. در این حالت آهنگ چرخش به صورت زیر داده می شود

$$v_{\pm} = v_0 \exp\left(-\frac{U_{\mp}}{k_B T}\right) ; U_{\mp} = KV \mp \mu H_E \quad (104)$$

در این رابطه $v_0 \sim 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ که فرکانس چرخش آستانه نامیده می شود^{۵۷} و μ ممان مغناطیسی ذره فرومغناطیسی است. با جایگذاری رابطه (۱۰۳) در رابطه (۱۰۴) داریم:

⁵⁶ Spin freezing temperature

⁵⁷ Attempt frequency

$$\frac{M_E}{M_S} \sim -2\nu_0\tau \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\mu H_E}{k_B T}\right) \quad (105)$$

در نهایت در انرژی های مغناطیسی به اندازه کافی کوچک، $k_B T > \mu H_E$ ، رابطه فوق به شکل ساده زیر تبدیل می شود.

$$\frac{M_E}{M_S} \sim -H_E \quad (106)$$

که معادل بودن میدان بایاس تبادلی H_E و مغناطش بایاس تبادلی M_E را نشان می دهد.

میدان تبادلی از تعادل بین انرژیهای مختلف مانند انرژی زیمان، انرژی ناهمسانگردی فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی و همچنین انرژی تبادلی در فصل مشترک سیستم دارای بایاس تبادلی ناشی می شود. با فرض اینکه انرژی زیمان و برهمکنش تبادلی در فصل مشترک غالب باشند، داریم:

$$N_v g \mu_B H_E = -N_i J_{int} \frac{m_i}{g \mu_B} \quad (107)$$

که در آن N_i و N_v به ترتیب تعداد اسپینهای داخل ذره فرومغناطیسی و داخل پوسته بی نظم پادفرومغناطیسی (در حول هسته فرومغناطیسی) هستند. بنابراین همان گونه که انتظار هم می رفت، H_E به نسبت سطح به حجم وابسته است. J_{int} ثابت تبادلی و m_i ممان مغناطیسی فاز پادفرومغناطیسی در فصل مشترک هستند. در حضور میدانهای سرد کننده کوچک، جفت شدگی بین ممانهای سطحی با خوشه های فرومغناطیسی غالب تر از جفت شدگی بین ممانهای سطحی با میدان سرد کننده است. این موضوع باعث می شود تا پیکربندی اسپینهای سطحی، انرژی سطحی را کمینه کند و $J_{int} m_i > 0$ باشد که منجر به ایجاد میدان بایاس تبادلی منفی می شود ($H_E < 0$). نشان داده شده است که برای برهمکنش پادفرومغناطیسی در فصل مشترک ($J_{int} < 0$)، میدان سرد کننده، که به اندازه کافی قوی باشد، می تواند جهت ممانهای سطحی را عوض کند و m_i مثبتی در دمای یخ زدن ایجاد نماید و باعث تغییر علامت در H_E شود. با فرض برهم کنش یک به یک بین اسپینهای پوسته- هسته در فصل مشترک، اثر انرژیهای رقابتی را می توان به صورت میدان مؤثری در نظر گرفت که بر ممانهای فصل مشترک طی فرایند یخزدن وارد می شود.

$$H_{eff} = \frac{J_{int}}{(g\mu_B)^2} m_F(T_f) + H_{cool} \quad (108)$$

در این رابطه، $m_F(T_f)$ ممان اسپینهای فرومغناطیسی در دمای یخزدگی است. برای حوزه های کوچک فرومغناطیسی فرض می شود $m_F = \mu_0 L\left(\frac{\mu H_{cool}}{k_B T_f}\right)$ که در آن $L\left(\frac{\mu H_{cool}}{k_B T_f}\right)$ تابع لانژوین و μ_0 ممان مغناطیسی یون Mn است. در دماهای پائین تر به خاطر رفتار شیشه ای اسپینهای سطحی، ممان مغناطیسی در فصل مشترک، $m_i \propto H_{eff}$ ، در حالت یخزده باقی می ماند و گشتاور مغناطیسی لازم برای ایجاد پدیده بایاس تبادلی را فراهم می کند. از ترکیب معادلات (106) تا (108) داریم:

$$-H_E \sim \frac{M_E}{M_S} \sim J_{int} \left(\frac{J_{int} \mu_0}{(g\mu_B)^2} L\left(\frac{\mu H_{cool}}{k_B T_f}\right) + H_{cool} \right) \quad (109)$$

در این رابطه رقابت بین میدان سردکننده و برهمکنش تبدالی به وضوح دیده می شود. برای میدانهای کوچک H_{cool} ، جمله اول غالب است و $H_E < 0$ که به J_{int}^2 بستگی دارد. در میدانهای بزرگ، جمله دوم که متناسب با J_{int} است، غالب می باشد و برای $J_{int} < 0$ ، برهمکنش پادفرومغناطیسی، H_E کاهش می یابد و می تواند تغییر علامت دهد. رابطه (۱۰۹) را می توان با داده های تجربی برازش داد. برای این کار یک پارامتر کلی همراه با J_{int} و μ و N_V ($\mu = N_V \mu_0$) را به عنوان پارامترهای قابل تنظیم در نظر می گیرند. از این روش می توان با داشتن رابطه میدان تبدالی بر حسب میدان سرد کننده، نوع برهمکنش در فصل مشترک و مقدار آن، تعداد اسپینهای ذره فرومغناطیسی، ممان مغناطیسی و حجم ذره فرومغناطیسی را حساب کرد. همچنین می توان چگالی خوشه های فرومغناطیسی را از رابطه زیر حساب کرد.

$$M_S = n\mu \quad (110)$$

علاوه بر این از رابطه (۱۰۶) می توان ثابت ناهمسانگردی ذرات فرومغناطیسی را نیز محاسبه کرد. از این مدل در سیستمهای مختلف که دارای بایاس تبدالی هستند استفاده شده است. این مدل برای سیستمهای دارای جدایی فاز مانند منگنیتها، کبالتایتها و همچنین سیستمهای دارای هسته و پوسته مغناطیسی کارایی دارد. با استفاده از این مدل، برای ترکیب $Pr_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ وجود خوشه های فرومغناطیسی با ابعاد ۱۰ آنگسترومی در فاز پادفرومغناطیسی گزارش شده است که باعث به وجود آمدن پدیده بایاس تبدالی با برهمکنش پادفرومغناطیسی در فصل مشترک به مقدار $1/7 meV$ - در آن شده است [۵۰]. مشابه این محاسبات برای نانوذرات $LaMn_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ و منگنیتهای $L_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ که در آن $(L=Y, Y_{0.5}Sm_{0.5}, \text{ and } Y_{0.5}La_{0.5})$ گزارش شده است [۵۸, ۵۷, ۴۹]

- .١ Guimaraes, A.P., *Principles of Nanomagnetism*. 2009, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag
- .٢ Coey, J.M.D., *Magnetism and Magnetic Materials*. 2010: Cambridge University Press.
- .٣ Cullity, B.D., Graham, C.D., *Introduction to magnetic materials*. 2009, New Jersey: Published by John Wiley & Sons, Inc.
- .٤ Chikazumi, S., *Physics of ferromagnetism*. second ed. 2005: Oxford University Press.
- .٥ Getzlaff, M., *Fundamentals of magnetism*. 2008, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag
- .٦ Skomski, R., *Simple Models of Magnetism*. 2008: Oxford University Press.
- .٧ Skomski, R. and J.M.D. Coey, *Permanent magnetism*. 1999: Institute of Physics.
- .٨ Kronmüller, H., in *General Micromagnetic Theory, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, ed. H.K.a.S. Parkin. Vol. 2 .Wiley, Chichester.
- .٩ Curiale, J., et al., *Magnetism of manganite nanotubes constituted by assembled nanoparticles*. Phys. Rev. B, 2007. **75**.
- .١٠ Knobel, M., et al., *Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems*. J. Nanosci. Nanotech., 2008. **8**: p. 2836-2857.
- .١١ Bedanta, S. and W. Kleemann, *Supermagnetism*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009. **42**: p. 013001.
- .١٢ Beloborodov, I.S., A. Glatz, and V.M. Vinokur, *Electron Transport in Nanogranular Ferromagnets*. Phys. Rev. Lett., 2007. **99**(6): p. 066602.
- .١٣ Mydosh, J.A. and I. ebrary, *Spin glasses: an experimental introduction*. 1993: Taylor & Francis London.
- .١٤ Parker, D., et al., *Experimental investigation of superspin glass dynamics*. J. Appl. Phys., 2005. **97** :p. 10A502.
- .١٥ Dormann, J., L. Bessais, and D. Fiorani, *A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws*. J. Phys. C: Solid State Phys., 1988. **21**: p. 2015.
- .١٦ Dormann, J., et al., *From pure superparamagnetism to glass collective state in [gamma]-Fe2O3 nanoparticle assemblies*. J. Magn. Magn. Mater., 1999. **203**(1-3): p. 23-27.
- .١٧ Dormann, J., D. Fiorani, and E. Tronc, *Magnetic relaxation in fine-particle systems*. Adv. Chem. Phys., 1997. **98**: p. 283-494.
- .١٨ Goya ,G., et al., *Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles*. J. Appl. Phys., 2003. **94**: p. 3520.
- .١٩ Jönsson, P.E., *Superparamagnetism and spin glass dynamics of interacting magnetic nanoparticle systems*. Adv. Chem. Phys., 2004. **١٢٨** .
- .٢٠ Suzuki, M., et al., *Observation of superspin-glass behavior in Fe3O4 nanoparticles*. Phys. Rev. B, 2009. **79**(2): p. 24418.
- .٢١ Rostamnejadi, A., et al., *Superparamagnetic behavior of La0.67Sr0.33MnO3 nanoparticles prepared via sol-gel method*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. **321**(19): p. 3126-3131.
- .٢٢ Nam, D.N.H., et al., *Coexistence of ferromagnetic and glassy behavior in the La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3} perovskite compound*. Physical Review B, 1999. **59**(6): p. 4189.
- .٢٣ Jonason, K ,J. Mattsson, and P. Nordblad, *Dynamic susceptibility of a reentrant ferromagnet*. Phys. Rev. B, 1996. **53**(10): p. 6507.
- .٢٤ Petravic, O., et al., *Collective states of interacting ferromagnetic nanoparticles*. J. Magn. Magn. Mater., 2006. **300**(1): p. 192-197.
- .٢٥ Hansen, M.F., et al., *Critical dynamics of an interacting magnetic nanoparticle system*. J. Phys. : Cond. Matter, 2002. **14**: p. 4901.
- .٢٦ Fiorani, D., et al., *Collective magnetic state in nanoparticles systems*. J. Magn. Magn. Mater., 1999. **196**: p. 143. **١٤٧**-
- .٢٧ Sasaki, M., et al., *Aging and memory effects in superparamagnets and superspin glasses*. Phys. Rev. B, 2005. **71**(10): p. 104405.

- .28 Sun, Y., et al., *Memory effects in an interacting magnetic nanoparticle system*. Phys. Rev. Lett., 2003. **91**(16): p. 16772-6 .
- .29 Sahoo, S., et al., *Superspin-glass nature of discontinuous Co80Fe20/Al2O3 multilayers*. Phys. Rev. B, 2002. **65**(13): p. 134401.
- .30 Bandyopadhyay, M. and S. Dattagupta, *Memory in nanomagnetic systems: Superparamagnetism versus spin-glass behavior*. Phys. Rev. B, 2006. **74**(21): p. 214410.
- .31 Tsoi, G., et al., *Memory effects in a superparamagnetic gamma-Fe [sub 2] O [sub 3] system*. Phys. Rev. B, 2005. **72**: p. 014445.
- .32 Markovich, V., et al., *Magnetic properties of nanocrystalline La1-xMnO3+ manganites: size effects*. J. Phys. : Cond. Matter, 2007. **19**: p. 346210.
- .33 De, K., S. Majumdar, and S. Giri, *Memory effect and inverse thermal hysteresis in La0.87Mn0.98Fe0.02Ox*. J. Appl. Phys., 2007. **101**(10): p. 103909-103909-5.
- .34 Sankar, C.R. and P. Joy, *Superspin glass behavior of a nonstoichiometric lanthanum manganite LaMnO_{3.13}*. Physical Review B, 2005. **72**(13): p. 132407.
- .35 Raj Sankar, C., et al., *Direct comparison of the aging and memory effects of magnetic nanoclusters and nanoparticles*. Solid state Commu., 2007. **141**(6): p. 307-310.
- .36 Pramanik, A. and A. Banerjee. *Memory, relaxation and aging effect in PrO. 5SrO. 5MnO3 nanoparticles*. 2010. IOP Publishing.
- .37 Thuan, N.C., et al. *Magnetic memory effect in a strong phase competition system La0.7Ca0.3MnO.925TiO.075O3*. 2009. IOP Publishing.
- .38 Zhang, T., et al., *Memory effects in superparamagnetic La 0.6 Pb 0.4 MnO 3 nanoparticles*. The Europ. Phys. J. B-Cond. Matter Comp. Syst., 2010. **74**(3): p. 309-312.
- .39 Karmakar, S., et al., *Origin of low temperature memory and aging effects in spin glass like La0.7Ca0.3MnO3 nanomanganite*. J. Appl. Phys., 2010. **108**(11): p. 113916-113916-8.
- .40 Markovich, V., et al., *Glassy Behavior of La 0.8 Ca 0.2 MnO 3 Nanoparticles*. J. Supercon. Nov. Magn., 2010: p. 1-5.
- .41 Graham, B.D.C.a.C.D., *Introduction to magnetic materials*. 2009, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. ,
- .42 Middelhoek, S., *Domain Walls in Thin Ni[Single Bond]Fe Films*. J. Appl. Phys., 1963. **34**(4): p. 1054-1059.
- .43 O'Handley, R.C., *Modern magnetic materials: principles and applications*. 2000: Wiley New York.
- .44 Nogués, J., et al., *Exchange bias in nanostructures*. Phys. Rep., 2005. **422**: p. 65 – 117.
- .45 Kiwi, M., *Exchange bias theory*. J. Magn. Magn. Mater., 2001. **234**(3): p. 584-595.
- .46 Liu ,J.P., *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. 2009: Springer Verlag.
- .47 Meiklejohn, W.H. and C.P. Bean, *New Magnetic Anisotropy*. Phys. Rev. , 1957. **105**(3): p. 904.
- .48 Meiklejohn, W.H. and C.P. Bean, *New Magnetic Anisotropy*. Phys. Rev., 1956. **102** : (°)p. 1413.
- .49 Giri, S., M. Patra, and S. Majumdar, *Exchange bias effect in alloys and compounds*. J. Phys. : Cond. Matter, 2011. **23**: p. 073201.
- .50 Niebieskikwiat, D. and M. Salamon, *Intrinsic interface exchange coupling of ferromagnetic nanodomains in a charge ordered manganite*. Phys Rev B, 2005. **72**(17): p. 174422.
- .51 Stamps, R., *Mechanisms for exchange bias*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2000. **33**: p. R247.
- .52 Radu, F. and H. Zabel, *Exchange bias effect of ferro-/antiferromagnetic heterostructures*. Magn .heterostr., 2008: p. 97-184.
- .53 Nogués, J., et al., *Exchange bias in nanostructures*. Physics Reports, 2005. **422**(3): p. 65-117.
- .54 Yuan, S., et al., *Exchange bias and spin glassy behavior in low doped La1-xSrxCoO3 cobaltites*. J. Appl. Phys., 2009. **105**(9) : (p. 093910-093910-5.
- .55 Ali, M., et al., *Exchange bias using a spin glass*. Nat mater., 2006. **6**(1): p. 70-75.
- .56 Kobrinskii, A.L., et al., *Thickness dependence of the exchange bias in epitaxial manganite bilayers*. Phys. Rev. B, 2009. **79**(9): p. 094405.

- .۰۷ Karmakar, S., et al., *Evidence of intrinsic exchange bias and its origin in spin-glass-like disordered $L_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ manganites ($L= Y, Y_{0.5}Sm_{0.5}$, and $Y_{0.5}La_{0.5}$)*. Physical Review B, 2008. **77**(14): p. 144409.
- .۰۸ Thakur, M ,.et al., *Particle size dependent exchange bias and cluster-glass states in $LaMnO_{7Fe0.3O3}$* . J. Phys. : Cond. Matter, 2008. **20**: p. 195215.