

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ.— **Ἄνωμαλῖαι εἰς τὴν ὑπερπαραμαγνητικὴν συμπεριφορὰν τῶν κραμάτων Heusler, ὑπὸ Ἑλένης Παπαδημητριάκη-Χλίχλια \***. Ἀνεκρινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Καίσι. Ἀλεξοπούλου.

Κατὰ τὸν Néel (1) ἡ μαγνήτισις τῶν ὑπερπαραμαγνητικῶν ὑλικῶν μὲ σιδηρομαγνητικούς κόκκους ἴσου ὄγκου, ὁμογενεῖς καὶ ἰσοτρόπους, δίδεται διὰ τὴν μονάδα τοῦ ὄγκου ἀπὸ τὸν τύπον Langevin τῶν παραμαγνητικῶν ἀερίων :

$$\frac{\bar{J}}{J_0} = \coth \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \quad (1)$$

εἰς τὸν ὁποῖον ἡ μαγνητικὴ ροπὴ  $\mu$  ἑνὸς μορίου ἀντικαθίσταται ὑπὸ τῆς μαγνητικῆς ροπῆς ἑνὸς σιδηρομαγνητικοῦ κόκκου  $V \cdot J_s$  ὅπου  $V$  εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ κόκκου καὶ  $J_s$  ἡ αὐτόματος μαγνήτισις ἀνὰ μονάδα ὄγκου εἰς τὴν θερμοκρασίαν  $T$ . Ἐκ τοῦ τύπου (1) προκύπτει ὅτι, ἐὰν ὁ ὄγκος  $V$  εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας, καμπύλαι παριστῶσαι τὰς τιμὰς  $\frac{\bar{J}}{j}$ , ὅπου  $j = \frac{J_s(T)}{J_s(0)}$ , συναρτήσῃ τῶν  $\frac{Hj}{T}$  πρέπει νὰ συμπίπτουν ἀνεξαρτήτως τῆς θερμοκρασίας, ἐντὸς τῶν ὁρίων τῆς θερμοκρασίας, ἐντὸς τῶν ὁποίων τὸ ὑλικὸν διατηρεῖ τὸν ὑπερπαραμαγνητικὸν του χαρακτήρα. Εἰς τὴν ὁρικὴν περίπτωσιν,  $\mu H \ll kT$  εἶναι :

$$\frac{\bar{J}}{j} = \frac{N^2 V^2 j}{3k} \cdot \frac{H}{T} \quad (\text{τύπος Curie}) \quad (2)$$

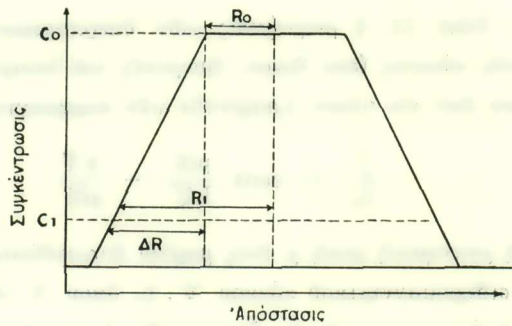
Εἰς προηγουμένην ἐργασίαν μας (2) εἶχομεν διαπιστώσει εἰς κράματα Heusler ὑπερπαραμαγνητικοῦ χαρακτήρος ἀποκλίσεις ἀπὸ τὸν ἀνωτέρω νόμον Néel - Langevin (νόμον Curie διὰ  $\mu H \ll kT$ ). Τὰς ἀποκλίσεις ταύτας εἶχομεν δικαιολογήσει ποιοτικῶς διὰ τῆς ὑποθέσεως τῆς ἀνομογενείας τῶν κόκκων, ὡς συνέπεια τῆς ὁποίας προκύπτει ἡ ἐξάρτησις τῆς τιμῆς τοῦ ὄγκου  $V$  ἐκ τῆς θερμοκρασίας.

Ἐσχάτως ὁ Kneller καὶ οἱ συνεργάται του παρατηρήσαντες τὴν αὐτὴν ἀνωμαλίαν εἰς κράματα Fe-Ni-Cu (3) προσεπάθησαν νὰ δώσουν ποσοτικὴν ἐρμηνείαν (4) τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων των, ὡς καὶ τῶν ἀποτελεσμάτων προηγουμένων ἐρευνητῶν (5, 6), διὰ τῆς αὐτῆς ὑποθέσεως.

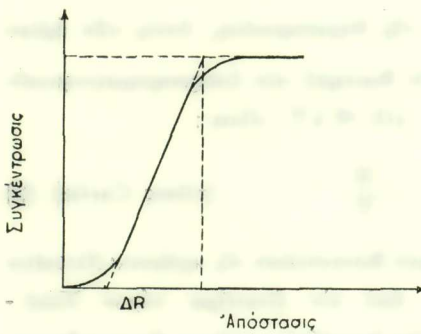
Βασιζόμενοι ἐπὶ θερμοδυναμικῶν σκέψεων τῶν Cahn καὶ Hilliard (7) δέχονται τὴν ἐντὸς τῶν κόκκων ὑπαρξίν σιδηρομαγνητικοῦ πυρῆνος σταθερᾶς

\* H. PAPANIMITRAKI - CHLICHLIA, **The anomalous superparamagnetic behavior of Heusler Alloys.**

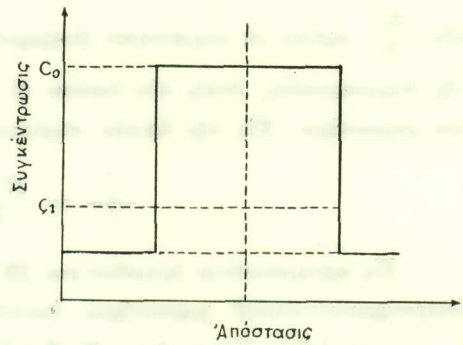
ἄκτινος  $R_0$  καὶ βαθμιαίαν ἐλάττωσιν τῆς συγκεντρώσεως τῆς σιδηρομαγνητικῆς φάσεως περὶ τὸν πυρῆνα μέχρι τῆς περιμέτρου τοῦ κόκκου, θεωρουμένου σφαιρικοῦ. Ἡ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεως δύναται κατὰ τὸν Kneller νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀκολουθοῦσα κατὰ προσέγγισιν τὴν τραπεζοειδῆ καμπύλην τοῦ σχ. (1α) ἀντὶ τῆς



Σχ. 1α



Σχ. 1β



Σχ. 1γ

σιγμοειδοῦς καμπύλης τῶν Cahn καὶ Hilliard (7) (σχ. 1β). Εἰς τὴν περίπτωσιν τελείως ὁμογενῶν κόκκων ἡ καμπύλη μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως συναρτῆσει τῆς ἀκτίνου θὰ παρίστατο ὑπὸ τοῦ σχ. (1γ).

Ἡ  $\Delta R = R_1 - R_0$  προκύπτει (7) σταθερὰ διὰ τὸ αὐτὸ ὕλικόν, ἤτοι ἀνεξάρτητος τοῦ  $R_0$ .

Ὁ τύπος εἰς τὸν ὁποῖον καταλήγει ὁ Kneller ὑπὸ ὠρισμένας προϋποθέσεις εἶναι ὁ ἑξῆς :

$$\frac{j^2}{\chi_0} \approx \frac{3kTc_0j^2\theta}{N\mu^2} - \frac{4\pi j^2}{3} \quad (3)$$

$$\delta\mu = J_{00} j V_{\text{eff}} \quad (3\alpha)$$

$$V_{\text{eff}} = V_0 [1 + \Phi(\eta, \vartheta)] \quad (3\beta)$$

$$\begin{aligned} \text{και } j\Phi(\eta, \vartheta) = & (\beta/2) \eta^2 (\eta - 1) [1 - \vartheta^2 (1 - 2\eta\vartheta)] - \\ & - 2\eta(\eta - 1)^2 [1 - \vartheta^2 (\beta - 2\vartheta)] + (\beta/4) (\eta - 1)^3 [1 - \vartheta^2 (2 - \vartheta^2)] \quad (3\gamma) \end{aligned}$$

Τὸ  $V_0$  παριστᾷ τὸν ὄγκον τοῦ σιδηρομαγνητικοῦ πυρῆνος καὶ εἶναι  $V_0 = \frac{4\pi}{3} R_0^3$ ,  $\Delta R = R_1 - R_0$ ,  $\eta = \frac{R_1}{R_0}$ ,  $\vartheta = \frac{T}{T_{C_0}}$  ὅπου  $T_{C_0}$  ἡ θερμοκρασία Curie διὰ τὸ καθαρὸν σιδηρομαγνητικὸν συστατικὸν καὶ  $J_{00}$  ἡ μαγνήτισις κόρου ἐπίσης διὰ τὸ καθαρὸν σιδηρομαγνητικὸν συστατικὸν (σχ. 1α).  $V_{\text{eff}}$  εἶναι ὁ μαγνητικῶς δρῶν ὄγκος τοῦ κόκκου, δηλαδὴ ὁ ὄγκος ὑποθετικοῦ ὁμογενοῦς καθαροῦ σιδηρομαγνητικοῦ σωματίου μὲ ὁμοίμορφον συμπύκνωσιν  $C_0$  καὶ μὲ τὴν αὐτὴν μαγνητικὴν ροπὴν πρὸς τὸν παραμαγνητικὸν κόκκον. Ὁ μαγνητικῶς δρῶν ὄγκος εἶναι συμφώνως πρὸς τὸν τύπον τοῦ Kneller (3β) συνάρτησις τοῦ λόγου  $\vartheta = \frac{T}{T_C}$  καὶ τοῦ  $\eta = \frac{R_1}{R_0}$ , θὰ ἔχη ἐπομένως διάφορον τιμὴν διὰ διαφόρους θερμοκρασίας καὶ διάφορον κατανομὴν τῆς συγκεντρώσεως περὶ τὸν πυρῆνα. Ὁ ὄγκος  $V_{\text{eff}}$  γίνεται ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας διὰ  $\eta = 1$  ἤτοι διὰ  $R_1 = R_0$  δηλ. δι' ὁμογενεῖς κόκκους καὶ ὁ τύπος (3) καταλήγει εἰς τὸν (1) (Néel - Langevin).

Διὰ σύνολον κόκκων σφαιρικῆς μορφῆς μὲ ὁμοίμορφον μέγεθος, ἀμελητέαν ἀλληλεπίδρασιν καὶ τραπεζοειδοῦς μορφῆς κατανομὴν τῆς συγκεντρώσεως τῆς σιδηρομαγνητικῆς φάσεως, ἡ μαγνήτισις δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξ. (1) ἂν εἰς ταύτην ἀντικατασταθῇ ὁ ὄγκος  $V$  ὑπὸ τοῦ  $V_{\text{eff}}$ . Ἐπειδὴ δὲ ἡ τιμὴ τοῦ  $V_{\text{eff}}$  εἶναι συνάρτησις τῆς θερμοκρασίας, αἱ καμπύλαι  $\frac{\bar{J}}{j} = f\left(\frac{Hj}{T}\right)$  διὰ διαφόρους θερμοκρασίας δὲν συμπίπτουν. Οὔτω δικαιολογοῦνται αἱ πειραματικῶς παρατηρηθεῖσαι ἰσχυραὶ ἀποκλίσεις ἀπὸ τὸν νόμον Néel - Langevin (Ἄσθενεῖς ἀποκλίσεις παρατηρηθεῖσαι ὑπὸ προηγουμένων ἐρευνητῶν ἀπεδόθησαν εἰς μαγνητοστατικὰς ἀλληλεπιδράσεις).

Αἱ καμπύλαι μαγνητίσεως, ἐὰν χαραχθοῦν μὲ συντεταγμένας ὄχι πλέον τὰς  $\frac{J}{j}$  καὶ  $\frac{Hj}{T}$  ἀλλὰ τὰς  $\frac{J}{j V_{\text{eff}}}$  καὶ  $\frac{V_{\text{eff}} Hj}{T}$ , πρέπει νὰ συμπίπτουν δι' οἴανδήποτε θερμοκρασίαν.

Τὰ ἐξαγόμενα τῶν μετρήσεων τοῦ Kneller ἐπιβεβαιοῦν ἐπίσης τὴν θερμο-



δυναμικῶς προκύπτουσαν σταθερότητα τοῦ  $\Delta R$  καὶ τοῦτο ἀποτελεῖ ἐπιχείρημα ὑπὲρ τῆς ὀρθότητος τῆς κατανομῆς τῆς συγκεντρώσεως τῆς ὑποτιθεμένης ὑπὸ τοῦ Kneller.

Ἐζητήσαμεν τὸν ποσοτικὸν ἔλεγχον τῶν ἀπόψεων τοῦ Kneller διὰ τῆς περαιτέρω μελέτης τῆς ἀνωμάλου συμπεριφορᾶς τῶν κράματων Heusler, διὰ τὰ ὁποῖα ἰσχύουν αἱ ὑπὸ τοῦ Kneller τεθεῖσαι προϋποθέσεις. Αἱ προϋποθέσεις αὗται ἰσχύουν γενικῶς δι' ὅλα τὰ κράματα, πλὴν μιᾶς, τῆς ἀκολουθοῦν: Ἡ θερμοκρασία Curie  $T_c$  καὶ ἡ μαγνήτισις κόρου  $J_0$  πρέπει νὰ εἶναι γραμμικαὶ συναρτήσεις τῆς συγκεντρώσεως. Τοῦτο ἰσχύει εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν κράματων Heusler διὰ τὴν μελετηθεῖσαν περιοχὴν θερμοκρασιῶν  $77^\circ - 267^\circ K$  (8).

Σημειωτέον ὅτι τὰ κράματα Heusler παρουσιάζουν ἰδιαίτερον ἐνδιαφέρον διὰ τὸν ἔλεγχον τοῦτον ὡς ἐκ τῆς σμικρότητος τῶν σιδηρομαγνητικῶν κόκκων.

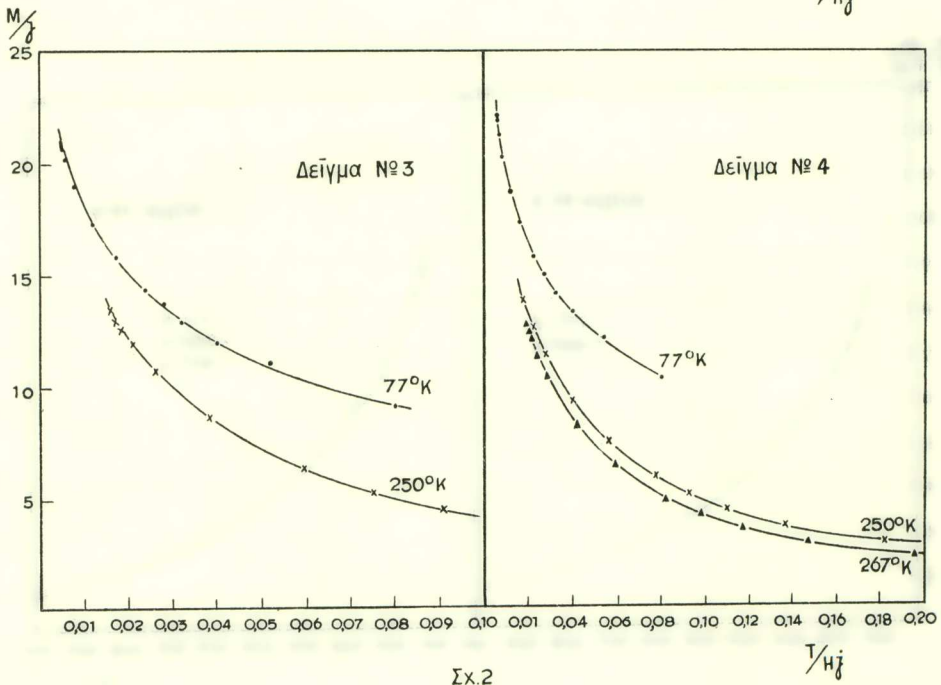
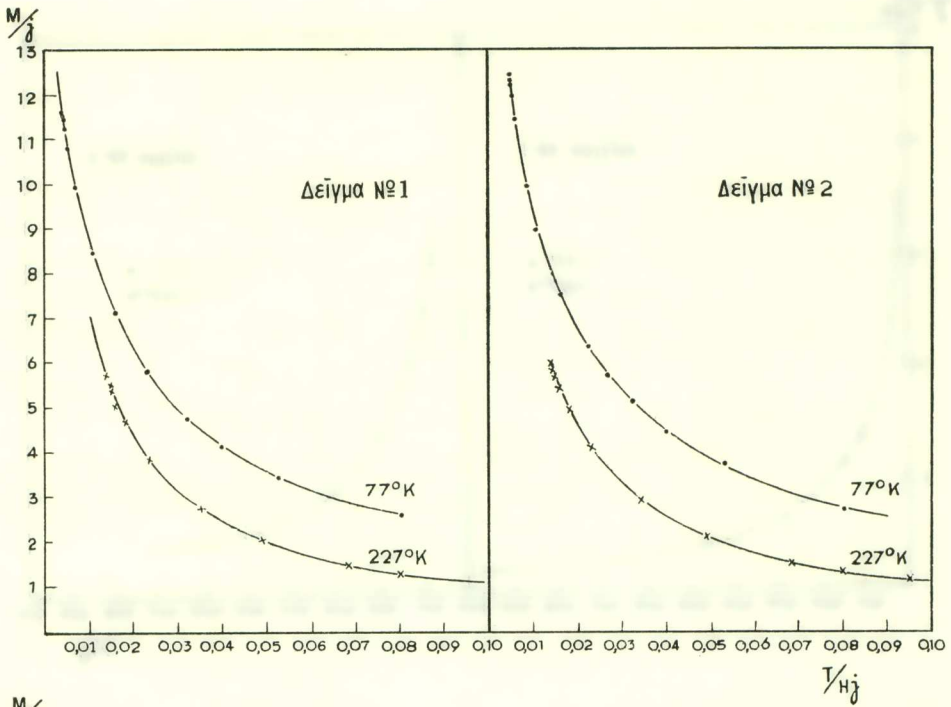
Ἐμελετήσαμεν τὴν μαγνητικὴν συμπεριφορὰν τῶν κράματων εἰς τέσσαρα δείγματα τοῦ τύπου  $40\% Cu_2MnAl + 60\% Cu_3Al$  καὶ  $50\% Cu_2MnAl + 50\% Cu_3Al$  εἰς τὰς θερμοκρασίας  $77^\circ$ ,  $227^\circ$ ,  $250^\circ$  καὶ  $267^\circ K$ . Ἐπανελάβομεν δὲ τὴν αὐτὴν μελέτην διὰ τὰ αὐτὰ δείγματα, εἰς τὰ ὁποῖα ἐπετύχομεν περαιτέρω ἐλάττωσιν τοῦ ὄγκου τῶν σιδηρομαγνητικῶν κόκκων δι' ἀκτινοβολήσεως διὰ ταχέων νετρονίων.

Ἐκ τῶν νέων μετρήσεων ἐπεβεβαιώθη ἡ ἀνώμαλος ὑπερπαραμαγνητικὴ συμπεριφορὰ τῶν κράματων. Ὡς προκύπτει ἐκ τῶν καμπυλῶν τοῦ σχ. 2, εἰς οὐδὲν δείγμα σημειοῦται σύμπτωσις τῶν καμπυλῶν  $\frac{J_s}{j} = f\left(\frac{Hj}{T}\right)^*$ .

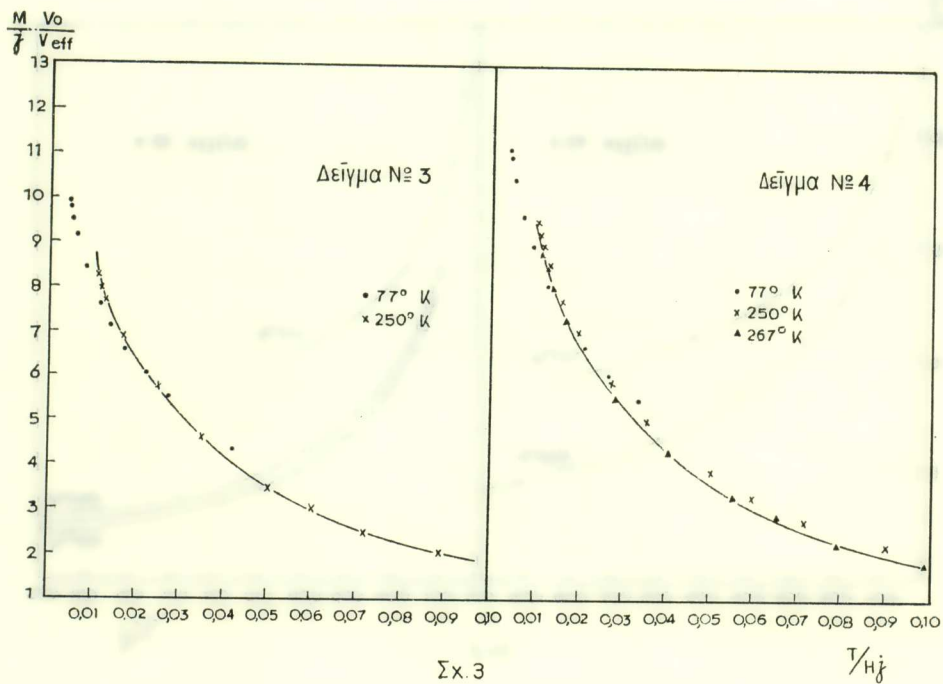
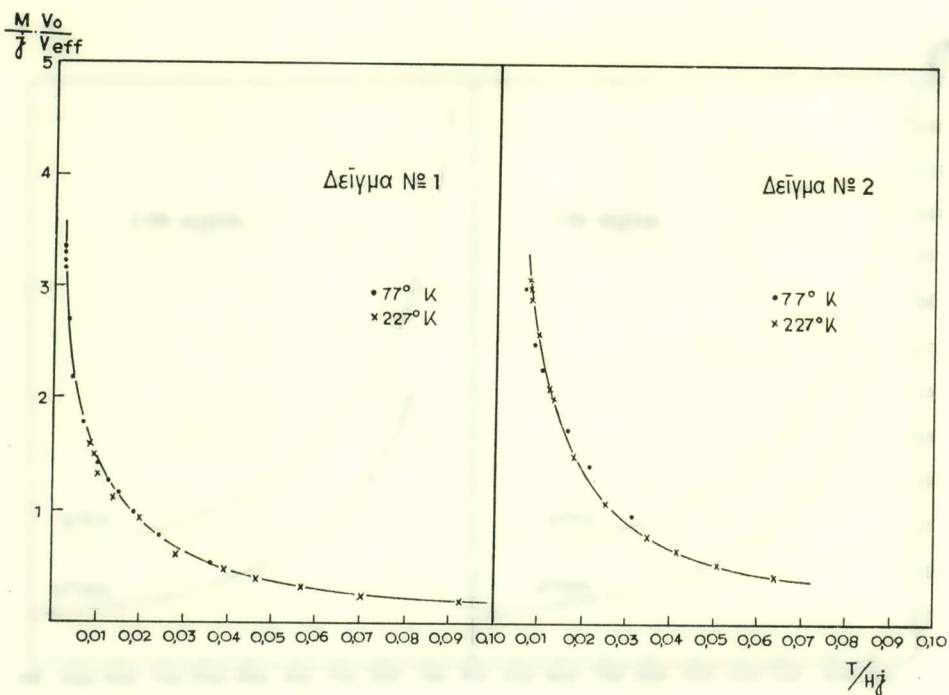
Διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τοῦ τύπου (3) προσδιορίζεται κατὰ πρῶτον ὁ ὄγκος. Αἱ τιμαὶ τοῦ  $V_{eff}$  προκύπτουν ἐκ μετρήσεων τῆς μαγνητίσεως συναρτήσει τῆς ἐντάσεως τοῦ πεδίου εἰς διαφόρους θερμοκρασίας καὶ συγκεκριμένως ἐκ τῆς κλίσεως τοῦ εὐθύγραμμου τμήματος τῆς καμπύλης μαγνητίσεως εἰς συντεταγμένας  $J$  καὶ  $\frac{1}{H}$  τοῦ ἀντιστοιχοῦντος εἰς μεγάλας τιμὰς τοῦ πεδίου, ἥτοι διὰ  $\frac{1}{H} \rightarrow 0$  (9).

Αἱ τιμαὶ τοῦ  $V_0$  ὑπολογίζονται ἐκ τῶν τιμῶν  $\frac{V_{eff}}{V_0}$  ( $\vartheta, \eta$ ) διὰ τὰς ὁποίας ἐπέρχεται σύμπτωσις τῶν καμπυλῶν τοῦ σχ. 2 χαρασσομένων εἰς συντεταγμένας  $\frac{J}{j} \cdot \frac{V_0}{V_{eff}}$  καὶ  $\frac{T}{Hj} \cdot \frac{V_0}{V_{eff}}$  (σχ. 3). Ἡ κατάλληλος δι' ἐκάστην περίπτωσιν τιμὴ

\* Εἰς τὸ σχῆμα αἱ καμπύλαι χαρασσονται εἰς συντεταγμένας  $\frac{M}{j}$  καὶ  $\frac{T}{Hj}$  ὅπου  $M$  ἡ μαγνητικὴ ροπὴ τοῦ ὕλικου ἀνά μονάδα μάζης.

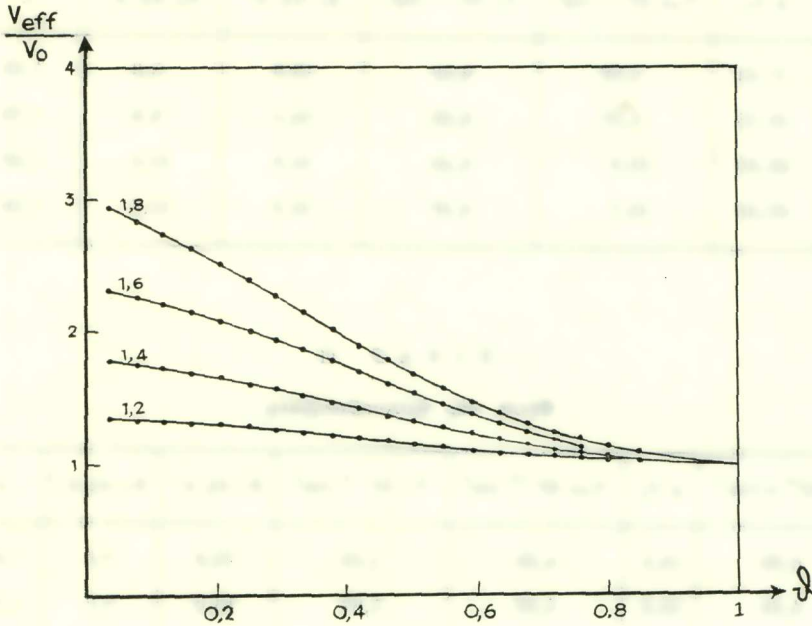


Σχ. 2



Σχ. 3

τοῦ λόγου  $\frac{V_{eff}}{V_0}$  λαμβάνεται ἐκ τῶν καμπυλῶν  $\frac{V_{eff}}{V_0} = F(\vartheta)$  αἱ ὁποῖα ἐχαράχθησαν μὲ παράμετρον τὸ  $\eta$  διὰ τὰς τιμὰς  $\eta = 1$  ἕως  $\eta = 2,2$  ἀνὰ  $\Delta\eta = 0,1$  (σχ. 4). Ἐκ τῶν  $V_0$  καὶ  $\eta$  προκύπτουν αἱ τιμαὶ τοῦ  $R_0$  καὶ τοῦ  $R_1$  (Πίναξ I καὶ II).



Σχ. 4

Ὡς προκύπτει ἐκ τῶν πινάκων, εἶναι πράγματι ἡ  $\Delta R$  ἐντὸς τῶν ὁρίων τοῦ σφάλματος τῆς ἀναλύσεως σταθερὰ καὶ τοῦτο παρὰ τὰς μεγάλας διαφορὰς εἰς περιεκτικότητα  $p$ .

Αἱ διακυμάνσεις ἀνέρχονται εἰς 18%.

Ἄξιοσημείωτον εἶναι ὅτι, ἐνῶν ἡ τιμὴ τοῦ  $V_{eff}$  μεταβάλλεται σχεδὸν κατὰ 100%, μεταξὺ τῶν δειγμάτων 1 καὶ 4 ἡ μεταβολὴ τῆς  $\Delta R$  ἀνέρχεται μόνον εἰς 10% περίπου (Πίναξ I).

Τὰ ἀκτινοβοληθέντα διὰ ταχέων νετρονίων\* ροῆς  $10^{18} - 10^{19}$  n/cm<sup>2</sup> δείγματα παρουσιάζουν τὴν αὐτὴν ἀνωμαλίαν, δηλ. αἱ καμπύλαι μαγνητίσεως δὲν συμπίπτουν ὅταν ὡς συντεταγμένα ληφθοῦν αἱ  $\frac{J}{j}$  καὶ  $\frac{T}{Hj}$  (σχ. 5), ταυτίζονται δὲ μὲ ἱκανοποιητικὴν προσέγγισιν, ὅταν ὡς συντεταγμένα ληφθοῦν αἱ  $\frac{J}{j} \cdot \frac{V_0}{V_{eff}}$  καὶ  $\frac{T}{Hj} \cdot \frac{V_0}{V_{eff}}$  (σχ. 6).

\* Αἱ ἀκτινοβολήσεις ἐγένοντο εἰς τὸ Κέντρον Πυρηνικῶν Ἐρευνῶν τῆς Grénoble.



## Π Ι Ν Α Ξ Ι

## Πρὸ τῆς ἀκτινοβολήσεως

Δείγμα	p %	$V_{\text{eff}} 10^{-21} \text{ cm}^3$	$V_0 10^{-21} \text{ cm}^3$	$R_1$ εἰς $A^\circ$	$R_0$ εἰς $A^\circ$	n	$\Delta R$
1	17,10	5,88	2,63	13,9	8,6	1,62	5,3
2	18,75	5,87	2,33	14,1	8,2	1,72	5,9
3	28,90	10,0	5,43	15,9	10,9	1,46	5,0
4	30,00	10,7	5,27	16,6	10,8	1,54	5,8

## Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι

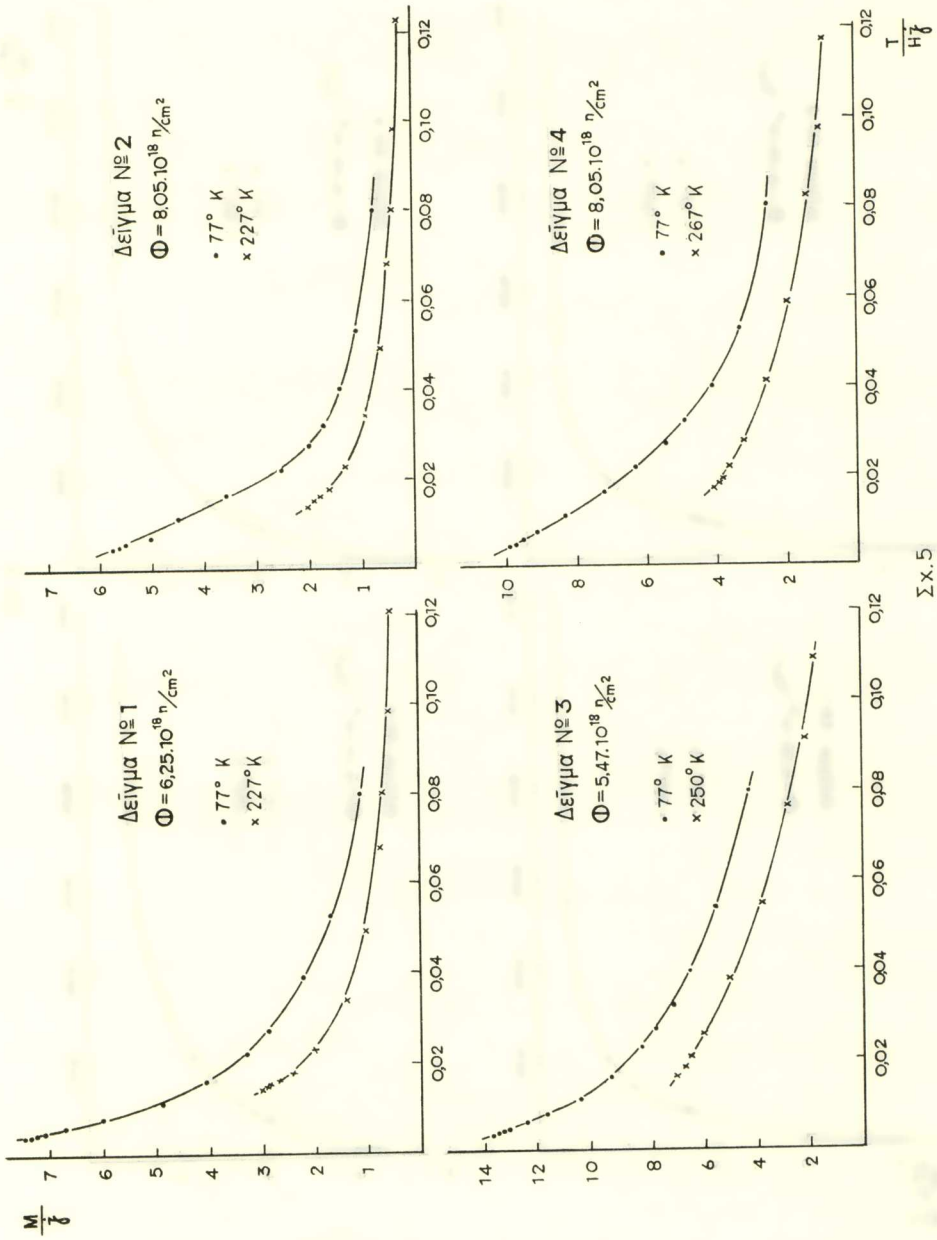
## Μετὰ τὰς ἀκτινοβολήσεις

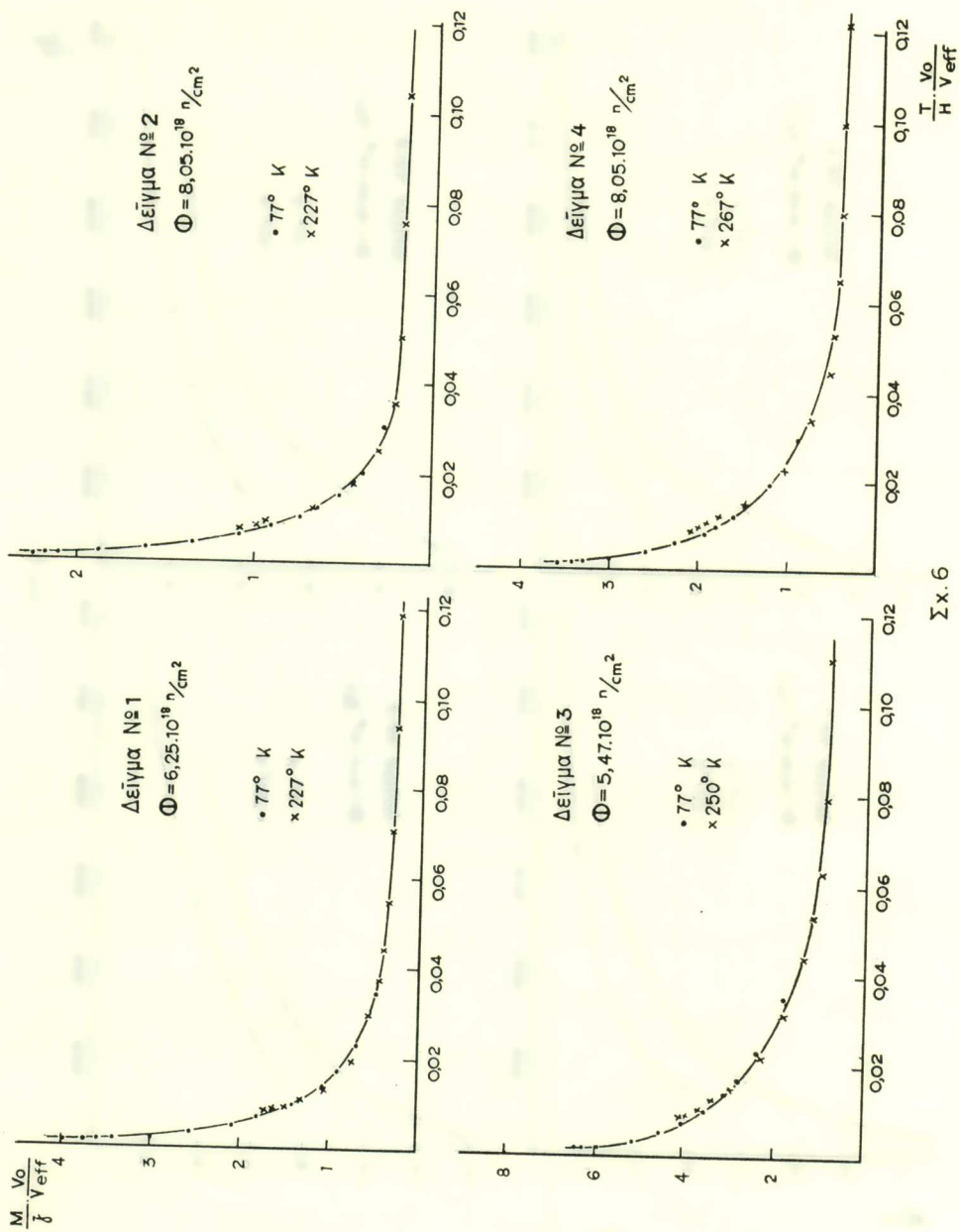
Δείγμα	$\Phi \cdot 10^{18} \text{ n/cm}^2$	p %	$V_{\text{eff}} 10^{-21} \text{ cm}^3$	$V_0 10^{-21} \text{ cm}^3$	$R_1$ εἰς $A^\circ$	$R_0$ εἰς $A^\circ$	n	$\Delta R$
1	6,25	12,3	4,25	1,82	12,6	7,6	1,66	5,0
2	4,00	13,5	4,83	1,87	13,4	7,7	1,74	5,7
		9,8	3,80	1,44	12,5	7,1	1,76	5,4
3	2,69	24,8	7,73	3,46	15,2	9,4	1,62	5,8
		20,55	5,85	2,49	13,9	8,4	1,66	5,5
4	4,00	20,7	7,96	3,32	15,6	9,3	1,68	6,3
		14,9	5,61	2,08	14,1	7,9	1,78	6,2

Ἡ ἀκτινοβολήσις ἐλαττώνει εἰς ὅλα τὰ δείγματα τὸν μαγνητικῶς δρῶντα ὄγκον τῶν σιδηρομαγνητικῶν κόκκων, ὡς προκύπτει ἐκ τοῦ πίνακος II. Ἡ μεγίστη ἐλάττωσις τοῦ ὄγκου ἀνερχομένη εἰς 60% παρατηρεῖται εἰς τὸ δείγμα 4, τὸ ὁποῖον ἐξετέθη εἰς ἀκτινοβολίαν δόσεως  $8,05 \cdot 10^{18} \text{ n/cm}^2$  καὶ ἡ ἀποχωρισθεῖσα ἀρχικῶς σιδηρομαγνητικὴ φάσις p ἀνήχεται εἰς 30%. Εἰς τὸ δείγμα τοῦτο ἡ μεταβολὴ τῆς  $\Delta R$  ἀνέρχεται μόνον εἰς 6% περίπου (Πίναξ II).

Ἐκ τῶν προηγουμένων προκύπτει, ὅτι ἡ ἀνώμαλος ὑπερπαραμαγνητικὴ συμπεριφορὰ τῶν κραμάτων Heusler εἰς τὰ ὁποῖα ὁ ὄγκος τῶν σιδηρομαγνητικῶν κόκκων ( $V_0 = 1,44$  ἕως  $10,7 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ ) εἶναι πολὺ μικρότερος τοῦ ὄγκου τῶν







ὕπο τοῦ Kneller μελετηθέντων κρυστάλλων ( $V_0 = 31 \text{ ἕως } 360 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ ) δικαιολογεῖται ἱκανοποιητικῶς ἐκ τῆς τραπεζοειδοῦς κατανομῆς τῆς περιεκτικότητος τῶν κόκκων εἰς σιδηρομαγνητικὸν ὕλικόν.

---

#### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. L. NÉEL : Ann. Geophys. 5, 99, (1949).
2. A. KNAPPWOST - H. PAPADIMITRAKI - F. THIME : Zeit. f. Naturf. 19a, 143, (1964).
3. E. KNELLER : Proceedings of the Intern. Conf. on Magnetism in Nottingham (1964), p. 174.
4. E. KNELLER - M. WOLFF - E. EGERR : J. Appl. Phys. 37, 1838, (1966).
5. E. VOGT - W. HENNING - A. HAHN : Berichte d. Arbeitsgem. Ferrom. (1958), p. 48 (1959).
6. F. LUBORSKY - P. LAWRENCE : J. Appl. phys. 32, 231S, (1961).
7. J. CAHN - J. HILLIARD : J. Chem. Phys. 28, 258, (1958).
8. O. HEUSLER : Ann. d. Phys. 19, 155, (1934).
9. H. PAPADIMITRAKI - CHLICHILIA - A. BLAISE : J. Physique 27, 449, (1966).

---

#### S U M M A R Y

The anomalous behavior and the characteristic deviations from Curie's Law of the superparamagnetic Heusler alloys which were demonstrated in our previous works can be explained quantitatively according to Kneller's assumption that the concentration profile of the precipitates has not rectangular but rather trapezoidal shape.

It has been proved that this assumption is applicable to Heusler alloys which have much smaller particle sizes than those studied by Kneller.

Samples of the composition  $40\% \text{ Cu}_2\text{MnAl} + 60\% \text{ Cu}_3\text{Al}$  and  $50\% \text{ Cu}_2\text{MnAl} + 50\% \text{ Cu}_3\text{Al}$  were used in this study and the particle size as derived by magnetization curves was of the order  $2,6 \cdot 10^{-21} - 5,3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ . The initial particle volume was further reduced by exposing the samples to neutron irradiation.

---