



**"DEMOKRITOS"**

NATIONAL CENTER FOR SCIENTIFIC RESEARCH



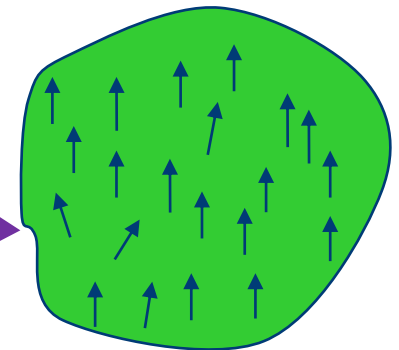
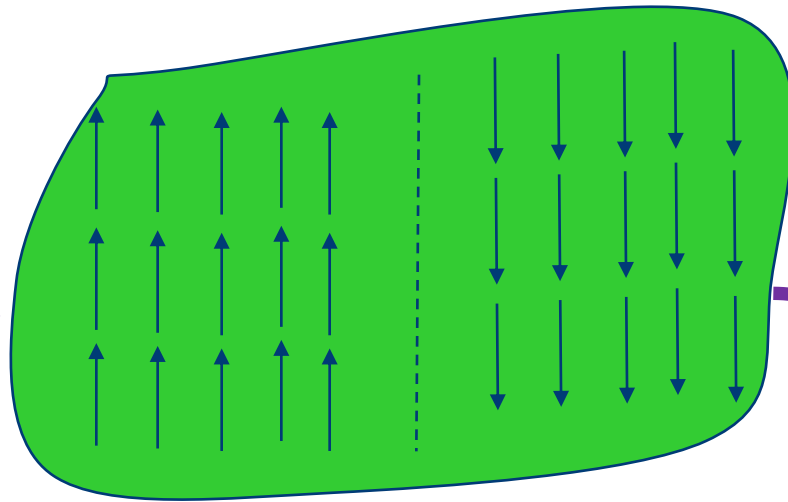
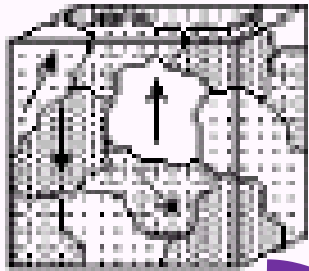
# Υπολογιστική Μελέτη της μαγνητο/θερμικής απόκρισης συστημάτων μαγνητικών νανοσωματιδίων για εφαρμογές στην ενέργεια

Δρ. Μ. Βασιλακάκη

*Ομάδα Υπολογιστικής Μοντελοποίησης Νανοδομικών Υλικών*  
Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

**26ο Θερινό Σχολείο – Συνέδριο**  
**«Δυναμικά Συστήματα & Πολυπλοκότητα**

# Από τα συμπαγή μαγνητικά υλικά στα Νανοσωματίδια μιας περιοχής

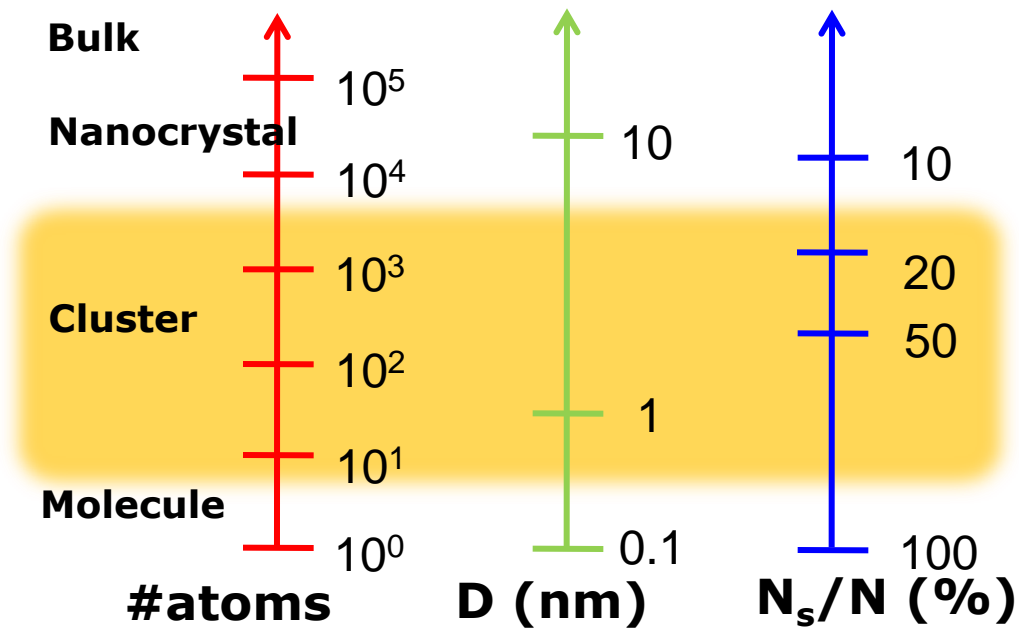
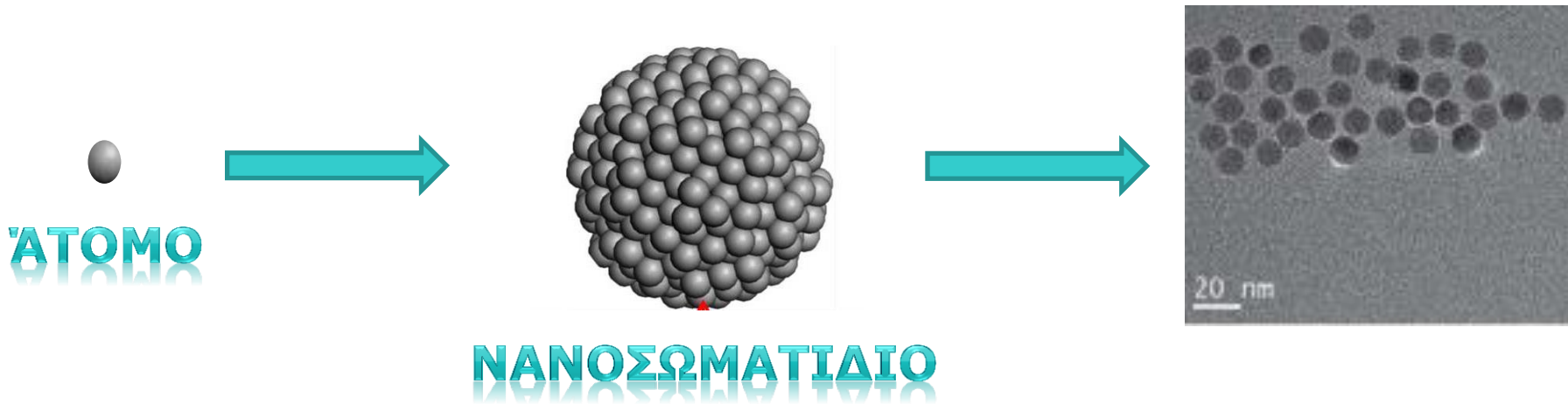


$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i$$

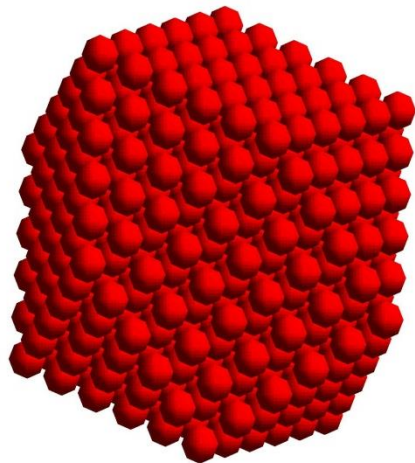
✓ Τα συμπαγή μαγνητικά υλικά αποτελούνται από μαγνητικές περιοχές για την ελαχιστοποίηση της μαγνητοστατικής ενέργειας

✓ Τα νανοσωματίδια αποτελούνται από μια μαγνητική περιοχή. 2

# Μέγεθος - Φαινόμενα κλίμακας



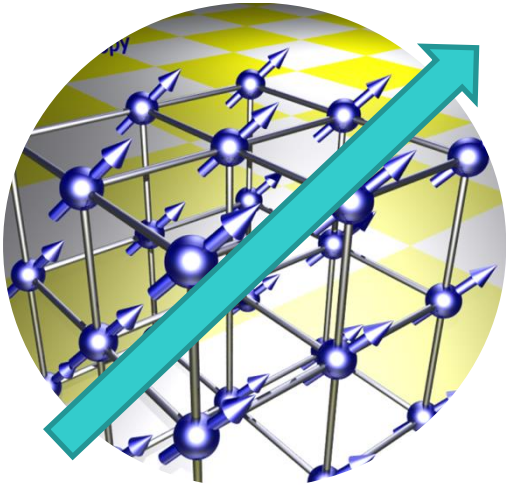
# Φαινόμενα επιφάνειας



Co fcc δομή

Συνολικά (N)	Εσωτερικό (N <sub>c</sub> )	Επιφάνεια (N <sub>s</sub> )	N <sub>s</sub> / N (%)
1			
13	1	12	92
55	13	42	76
147	55	92	63
309	147	162	52
561	309	252	45
923	561	362	39
1415	923	492	35

# Μαγνητική Ανισοτροπία Νανοσωματιδίου



$$E_a = K V \sin^2 \theta$$

- ✓ Οι μαγνητικές ροπές ενός νανοσωματιδίου τείνουν να προσανατολιστούν σε μία συγκεκριμένη κατεύθυνση όπου ελαχιστοποιείται η μαγνητοστατική τους ενέργεια.
- ✓ Η μαγνήτιση τους έχει έναν προτιμητέο άξονα προσανατολισμού και δυσκολεύεται να περιστραφεί.
- ✓ Η μαγνητική ενέργεια που εξαρτάται από την διεύθυνση (από τη γωνία  $\theta$  μεταξύ του διανύσματος μαγνήτισης και του άξονα εύκολης μαγνήτισης λέγεται μαγνητική ανισοτροπία.

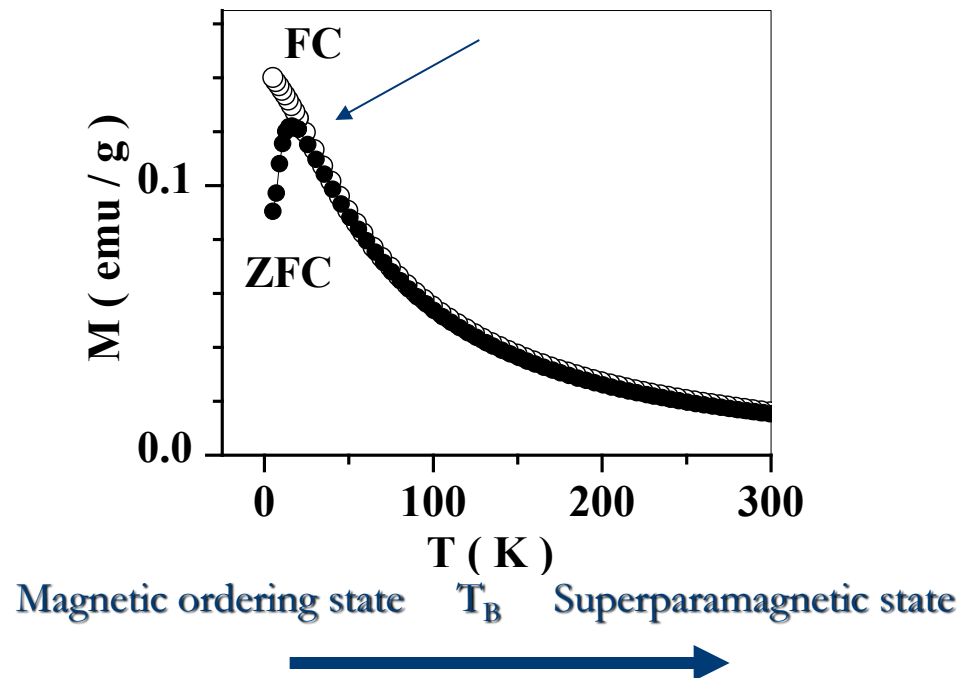
✓ **Η σταθερά μαγνητικής ανισοτροπίας της επιφάνειας νανοσωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του πυρήνα**

# Υπερπαραμαγνητισμός

$T_B = KV/25k_B$  Θερμοκρασία Φραγμού (Blocking temperature)

$$E_{\text{thermal}} > E_{\text{anisotropy}}$$
$$T > T_B$$

Η μαγνητική συμπεριφορά μιας συλλογής νανოსωματιδίων μοιάζει με αυτή ενός παραμαγνητικού αερίου



# Μελέτη Μαγνητικής συμπεριφοράς Νανοδομημάτων

## ■ Βασική Φυσική

- Φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους
- Φαινόμενα επιφανείας και διεπιφάνειας
- Φαινόμενα αλληλεπιδράσεων

## ■ Τεχνολογικές Εφαρμογές

- Μόνιμοι Μαγνήτες
- Μέσα Μαγνητικής Εγγραφής
- Αισθητήρες
- Μαγνητικά Ρευστά στην Βιο-ιατρική, Ενέργεια και το Περιβάλλον

# Συστήματα μαγνητικών νανοσωματιδίων Μαγνητικά Ρευστά (Ferrofluid)

- Κολλοειδή σταθερά αιωρήματα που περιέχουν νανοσωματίδια (σιδηρομαγνητικά ή σιδηριμαγνητικά), διαμέτρου (10-150nm) σε ένα υγρό.
- Προς αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων και βελτίωση της σταθερότητας του αιωρήματος, ένα μη μαγνητικό επιφανειοδραστικό στρώμα (όπως ένα πολυμερές) καλύπτει το νανοσωματίδιο.

■



# Υπολογιστική Μελέτη συστημάτων μαγνητικών νανοσωματιδίων

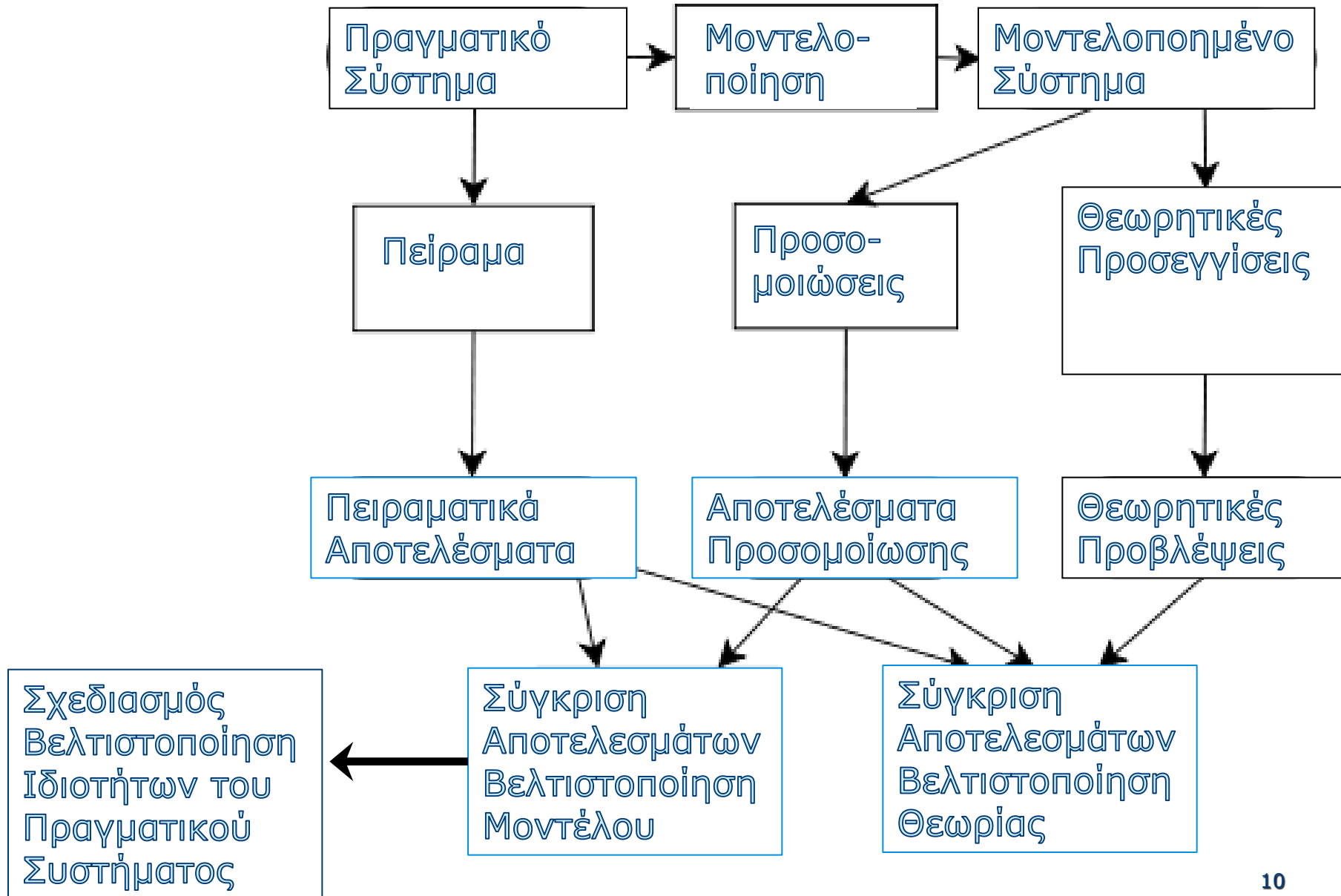
Δύσκολη η κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των πραγματικών νανοσωματιδίων και των συλλογών τους



Ασυμμετρίες, αριθμός και ποικίλες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών τους στοιχείων

Η προσομοίωση συμβάλλει στην κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων και διεργασιών προσδιορίζοντας τις βασικές παραμέτρους του μοντέλου και δίνοντας τη δυνατότητα ελέγχου κάθε παραμέτρου και λεπτομέρειας του συστήματος.

# Υπολογιστική Φυσική



# Προσομοίωση Monte Carlo

## Αλγόριθμος του Metropolis

- **Στοχαστική Τεχνική** βασίζεται στις έννοιες της στατιστικής πιθανότητας και των τυχαίων αριθμών για την επίλυση προβλημάτων.
- Το θερμοδυναμικό σύστημα περιγράφεται από ένα πλήθος θερμοδυναμικών παραμέτρων με βάση τις μικροκαταστάσεις (configurations) και τις πιθανότητες εμφάνισης κάθε μικροκατάστασης με βάση την **πιθανότητα Boltzmann**. (Κριτήριο Metropolis)
- Αλγόριθμος ελαχιστοποίησης της ενέργειας του συστήματος

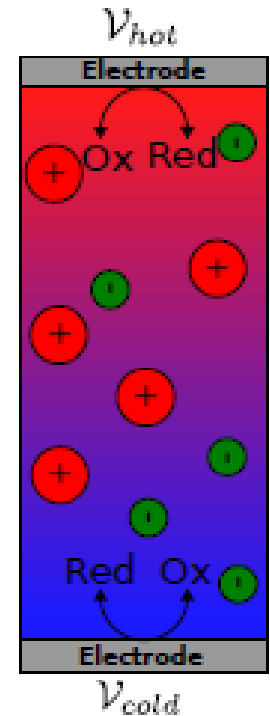
# Προσομοίωση Monte Carlo συστημάτων μαγνητικών νανοσωματιδίων

## Πλεονεκτήματα

- Δημιουργία μοντέλου που περιλαμβάνει τα βασικά χαρακτηριστικά των συστημάτων αυτών (επιφάνεια, ενδο-επιφάνεια, εσωτερική δομή, μαγνητικές αλληλεπιδράσεις) και προσομοίωση της μαγνητικής τους συμπεριφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μαγνητικού πεδίου.
- Η θερμοκρασία συμπεριλαμβάνεται ρητά στον υπολογισμό των μακροσκοπικών μεγεθών που μας ενδιαφέρουν.

# Θερμοηλεκτρικά υλικά για εφαρμογές στην ενέργεια

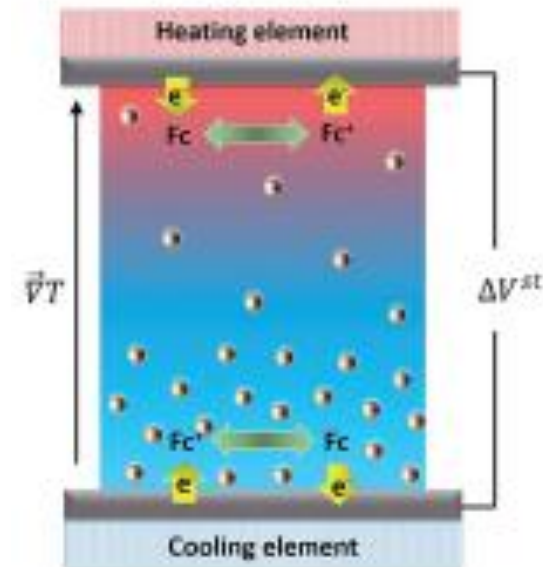
- Θερμο-ηλεκτρικά κελιά με ιοντικά υγρά ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) είναι μία εναλλακτική φτηνή πρόταση στα Θερμο-ηλεκτρικά στερεά υλικά ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) για εφαρμογές στην ενέργεια και το περιβάλλον (μετατροπή θερμότητας καυσαερίων σε ηλεκτρική ενέργεια)
- Φαινόμενο Seebeck : όταν μία διαφορά θερμοκρασίας εφαρμόζεται στα άκρα ενός θερμοηλεκτρικού κελιού, τα ελεύθερα φορτία (ιόντα) διαχέονται προς το κρύο άκρο δημιουργώντας περίσσια φορτίου και διαφορά δυναμικού στα δύο άκρα.



$$S_{tot} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

# Μαγνητο/θερμική απόκριση συστημάτων μαγνητικών νανοσωματιδίων για εφαρμογές στην ενέργεια

- Η προσθήκη μαγνητικών νανοσωματιδίων σε ιοντικά υγρά ενισχύει τη θερμοηλεκτρική τους απόδοση ανοίγοντας νέες προοπτικές εφαρμογών τους.
- Επιβάλλοντας μία βαθμίδα θερμοκρασίας, οι φορτισμένοι φορείς (ιόντα και νανοσωματίδια) μετακινούνται προς το κρύο άκρο δημιουργώντας μεγάλη διαφορά δυναμικού.
- Συντελεστής Seebeck είναι της τάξεως των  $\text{mV K}^{-1}$



$$S_{tot} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

# Μαγνητο/θερμική απόκριση συστημάτων μαγνητικών νανοσωματιδίων για εφαρμογές στην ενέργεια

- Συντελεστής Seebeck του πολύπλοκου υγρού με τα νανοσωματίδια

$$S_{\text{tot}}(T, N_{\text{np}}) = S_{\text{background}}(T) + S_{\text{np}}(T, N_{\text{np}})$$

Από το φορτισμένο περιβάλλον

Από τα μαγνητικά νανοσωματίδια




Μελέτη του ρόλου των χαρακτηριστικών των μαγνητικών νανοσωματιδίων, των αλληλεπιδράσεων τους, του μαγνητικού πεδίου στη διαμόρφωση ενός ενισχυμένου θερμο-ηλεκτρικού σήματος βασιζόμενοι σε μία θερμοδυναμική προσέγγιση και στον τύπο του Kelvin.


# Υπολογισμός συντελεστή Seebeck μαγνητικών νανοσωματιδίων

Συντελεστής Seebeck για ένα σύνολο υποσυστημάτων (ηλεκτρολύτη, μαγνητικά νανοσωματίδια, ηλεκτρόδια)

$$S_{tot} = \beta_{tot} / \sigma_{tot}$$


$$\beta_{tot} = \sum_{\ell} \beta_{\ell}$$

Θερμοηλεκτρική αγωγιμότητα


$$\sigma_{tot} = \sum_{\ell} \sigma_{\ell} = \sum_{\ell} \eta_{\ell} N_{\ell} Q_{\ell}$$

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

$\eta_{\ell}$ , mobility,  $Q_{\ell}$  the charge and the  $N_{\ell}$  number of particles of the  $\ell^{th}$  subsystem



# Υπολογισμός συντελεστή Seebeck μαγνητικών νανοσωματιδίων

Στην περίπτωση ενός ανοιχτού κυκλώματος ο  $S_{tot}$  σχετίζεται με την παράγωγο του χημικού δυναμικού ως προς τη θερμοκρασία από τη σχέση Kelvin για αριθμό  $N_\ell$  φορέων με φορτίο  $Q_\ell$  κάθε  $\ell$  υποσυστήματος :

$$S_{tot} = \sum_{\ell} S_{\ell} = \sum_{\ell} \frac{1}{Q_{\ell}} \left( \frac{d\mu}{dT} \right)_{N_{\ell}}$$

Varlamov, A. A., Kavokin, A. V., Prediction of thermomagnetic and thermoelectric properties for novel materials and systems. *EPL* **103**, 47005 (2013)

Peterson, M. R. & Shastry, B. S. Kelvin formula for thermopower. *Phys. Rev. B* **82**, 195105(5) (2010)

# Υπολογισμός συντελεστή Seebeck μαγνητικών νανοσωματιδίων

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει :

$$S_{tot} = \frac{\beta_{tot}}{\sigma_{tot}} = \frac{\sum_{\ell} \eta_{\ell} N_{\ell} \left( \frac{d\mu_{\ell}}{dT} \right)_{N_{\ell}}}{\sum_{\ell} \eta_{\ell} N_{\ell} Q_{\ell}}$$

Συνεπώς ο συντελεστής Seebeck για το υποσύστημα των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι:

$$S_{np} = -\frac{\beta_{np}}{\sigma_{tot}} = \frac{\eta_{np} N_{np} \left( \frac{d\mu_{np}}{dT} \right)_{N_{np}}}{\sum_{\ell} \eta_{\ell} N_{\ell} Q_{\ell}}$$

# Υπολογισμός συντελεστή Seebeck μαγνητικών νανοσωματιδίων

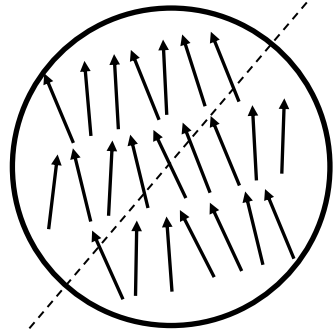
Χημικό δυναμικό ορίζεται ως η ενέργεια προσθήκης ενός νανοσωματιδίου στο σύστημα

$$S_{np} \sim \frac{d\mu_{np}}{dT} = \frac{d \langle E_i \rangle}{dT}$$

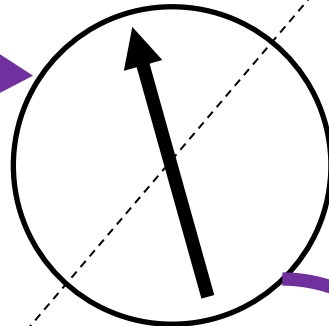
Στατιστική μέση τιμή της ενέργειας του νανοσωματιδίου υπολογίζεται με τη βοήθεια της μεθόδου **Monte Carlo**

$$\langle E_i \rangle = \frac{\sum_p E_p \exp\left(-\frac{E_p}{T}\right)}{\sum_p \exp\left(-\frac{E_p}{T}\right)}$$

# Μεσοσκοπικό Μοντέλο τυχαίων συλλογών νανοσωματιδίων



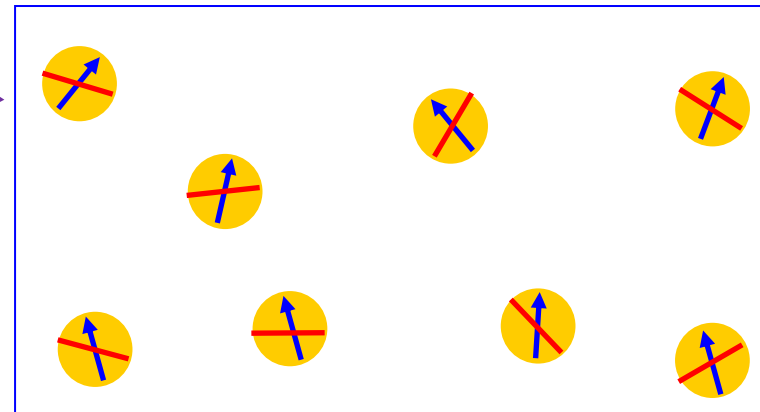
**Atomic Scale Modelling**



**Mesoscopic Scale Modelling**

**Model of Coherent Rotation**

**Stoner-Wohlfarth**



*Surf. Sci. Rep.* **56** (2005) 189  
*Phys. Rev. B* **58** (1998) 12169

# Μεσοσκοπικό Μοντέλο τυχαίων συλλογών νανοσωματιδίων

$$E = E_{dip} + E_k = g_{np} \sum_{i>j}^{N_{np}} \frac{(\hat{s}_i \cdot \hat{s}_j) - 3(\hat{s}_i \cdot \hat{r}_{ij}) \cdot (\hat{s}_j \cdot \hat{r}_{ij})}{\hat{r}_{ij}^3} - \sum_{i=1}^{N_{np}} K_{eff} V (\hat{s}_i \cdot \hat{e}_i)^2$$

➤ Σταθερά Ισχύος Διπολικών αλληλεπιδράσεων

$$g_{np} = \mu_0 (M_s V)^2 / 4\pi d^3$$

➤ Σταθερά Ανισοτροπίας  $K_{eff}$

Εξαρτώνται από  
θερμοκρασία

# Παράμετροι εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία

- *Saturation magnetization*  $M_s(T) = M_s(5K) - b_1 * T^{2.3}$
- *Dipolar strength*  $g_{np} = \mu_0 (M_s V)^2 / 4\pi d^3 \sim g_{np}(T) = g_{np}(5K) - b_2 * T^{2.3}$
- *Effective Anisotropy constant*  $K_{np} = \mu_0 H_a M_s / 2 \sim K_{np}(T) = K_{np}(5K) - b_3 * T^{2.3}$

# Παράμετροι προσομοιώσεων Monte Carlo για τα μαγνητικά νανοσωματίδια $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$M_s(5\text{K})$ kA/m	$M_s(300\text{K})$ kA/m	$K_{\text{eff}}$ ( $\cdot 10^5\text{J/m}^3$ )	$g_{\text{np}}(T)/5k_B$	$K_{\text{eff}}(T)V/5k_B$
1	249	215	0.06	$17\text{-}9 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2.3}$	$33.7\text{-}9 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2.3}$
2			0.12	$17\text{-}9 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2.3}$	$67.4\text{-}2 \cdot 10^{-5} \cdot T^{2.3}$
3			0.3	$17\text{-}9 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2.3}$	$168.5\text{-}5 \cdot 10^{-5} \cdot T^{2.3}$
4			1.2	$17\text{-}9 \cdot 10^{-6} \cdot T^{2.3}$	$673.8\text{-}2 \cdot 10^{-4} \cdot T^{2.3}$

- $M_s$  Τυπικές τιμές νανοσωματιδίων σε ιοντικά υγρά
- $K_{\text{eff}}$  Τιμές αυτές διαφέρουν από σύστημα σε σύστημα

1.  $D = 7$  nm dispersed in a polymer matrix (Figuerola et al., Physics Procedia, 75 (2015) 1050–7)
2.  $D = 7$  nm colloidal attributed to the surface effects (Gazeau et al., J.M.M.M.186 (1998) 175)
3.  $D = 9$  nm attributed to surface effects (Fiorani et al., Physica B 320 (2002) 122)
4.  $D = 9$  nm produced by laser target evaporation technique (Safronov et al., AIP Adv. 3 (2013) 052135)

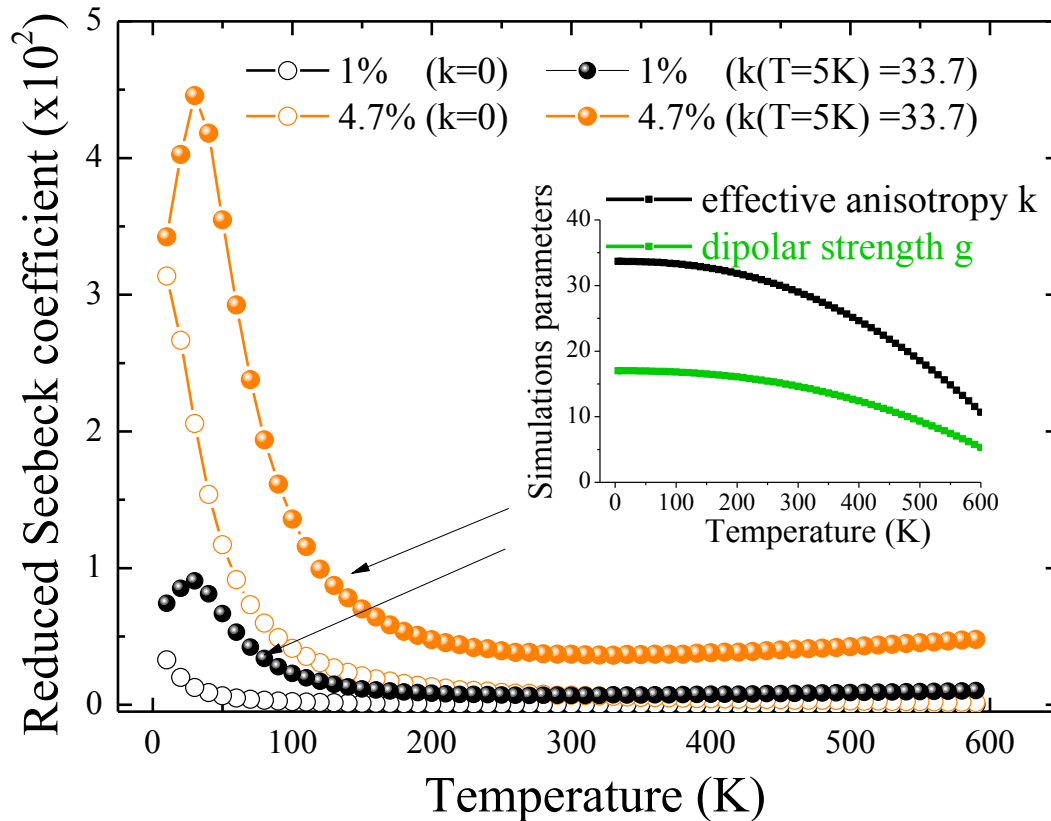
## Υπολογισμός συντελεστή $S_{np}$

- Monte Carlo υπολογισμού της ενέργειας  $\langle E \rangle$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας
- Σταθερό βήμα θερμοκρασίας  $\Delta T = 10\text{K}$
- Υπολογισμός του  $d\langle E \rangle / dT = S_{np} / \sigma_{\text{tot}} / (\eta_{np} k_B)$  σε μέση θερμοκρασία  $T_i$  [ $T_i - 10\text{K}$ ,  $T_i + 10\text{K}$ ]

$$\frac{d\langle E(T_i) \rangle}{dT} = \frac{1}{2} \left( \frac{\langle E(T_{i+1}) \rangle - \langle E(T_i) \rangle}{T_{i+1} - T_i} + \frac{\langle E(T_i) \rangle - \langle E(T_{i-1}) \rangle}{T_i - T_{i-1}} \right)$$



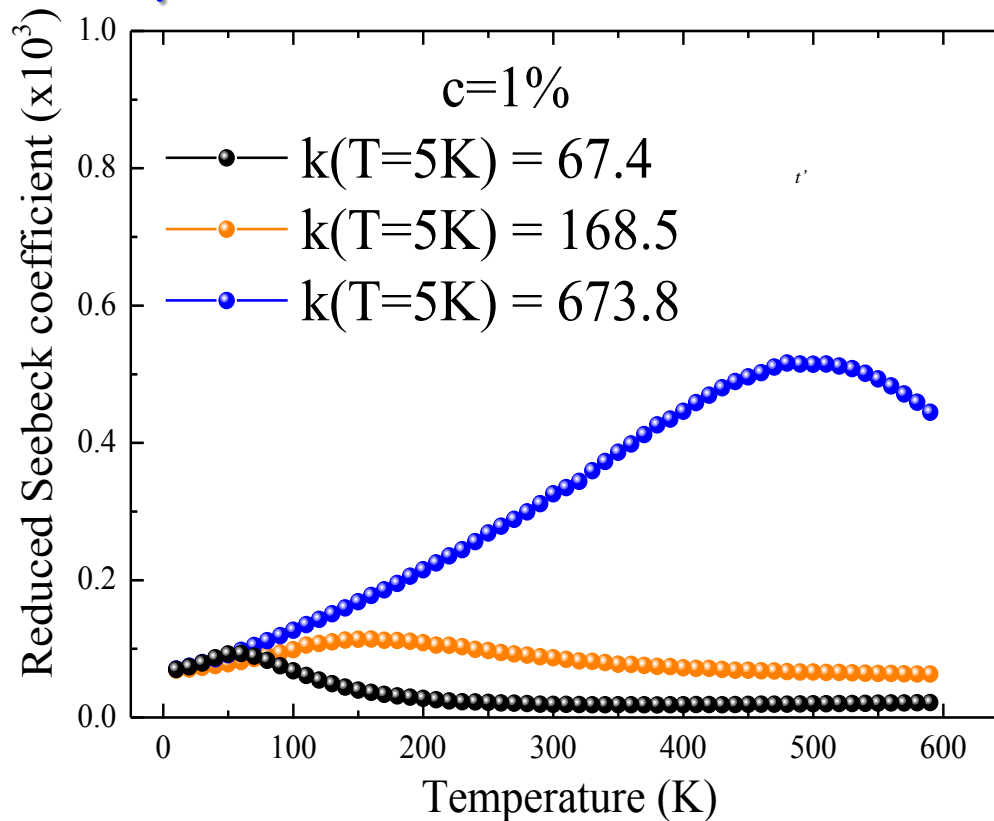
# Αποτελέσματα Monte Carlo υπολογισμού $S_{np}$ $\gamma$ - $Fe_2O_3$ νανοσωματιδίων



Επίδραση της μαγνητικής ανισοτροπίας

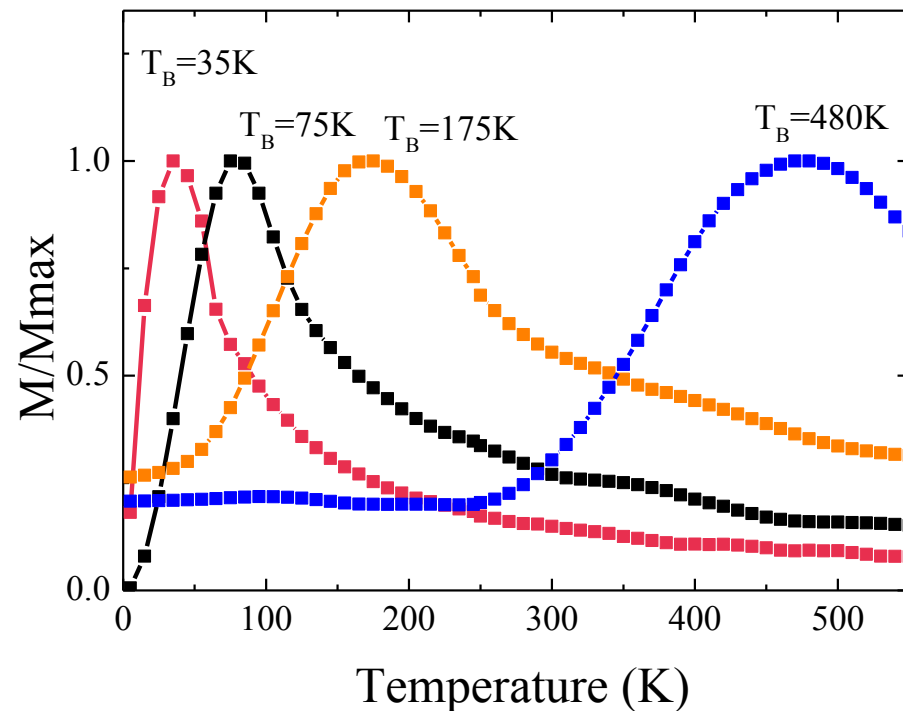
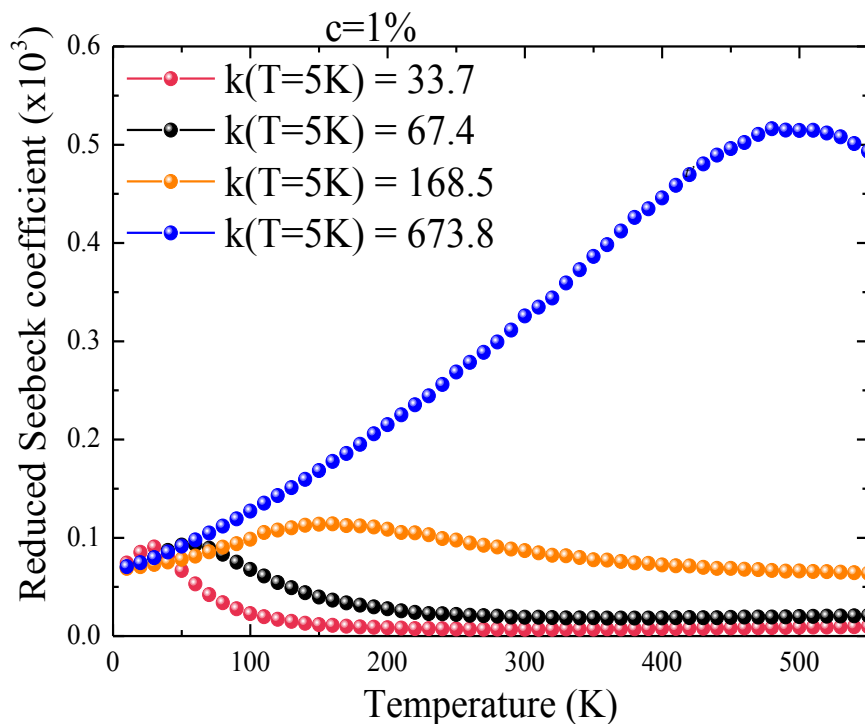
- Διαφοροποίηση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του  $S_{np}$
- Μέγιστο  $S_{np}$  για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις  $c=1\%$  and  $4.7\%$  at  $T=60K$
- Αύξηση  $S_{np}(t)$  με τη συγκέντρωση

# Αποτελέσματα Monte Carlo υπολογισμού $S_{np}$ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ νανοσωματιδίων



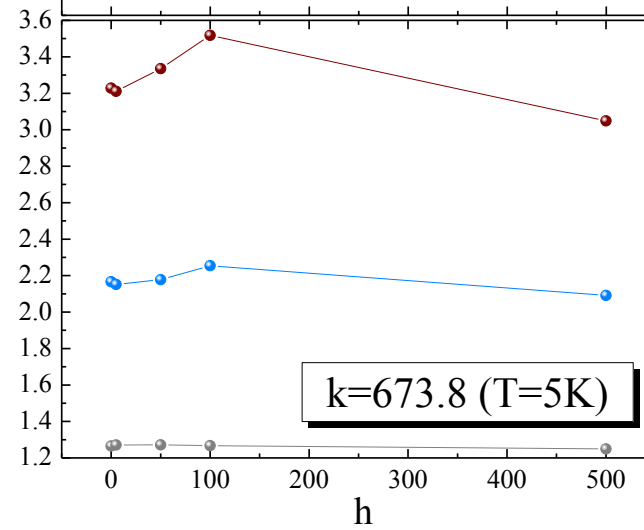
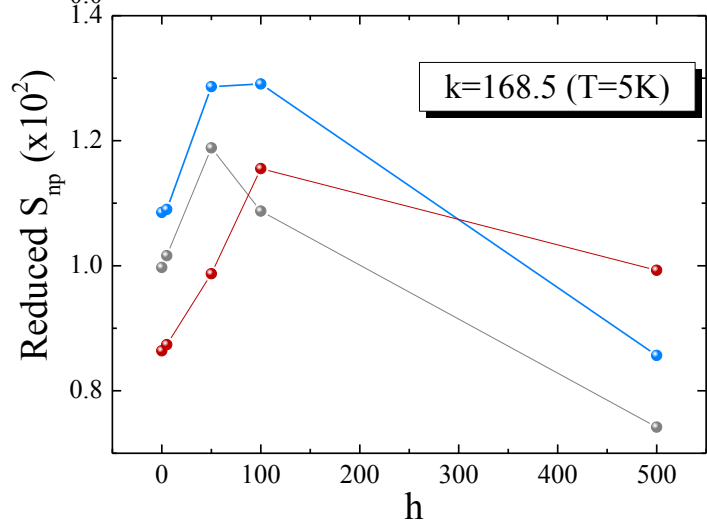
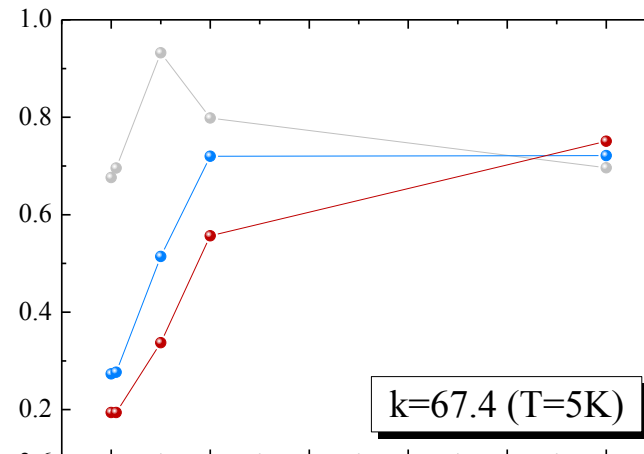
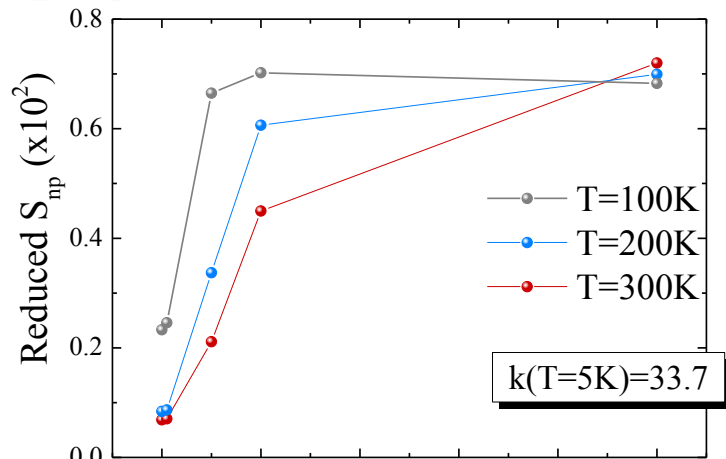
- Ισχυρή μαγνητική ανισοτροπία αυξάνει τον συντελεστή Seebeck
- Καθώς αυξάνει η μαγνητική ανισοτροπία μετατίθεται το μέγιστο  $S_{np}$  σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

# Μέγιστος συντελεστής $S_{np}(T_B)$ $\gamma$ - $Fe_2O_3$ νανοσωματιδίων



- Κάθε νανοσωματίδιο που εισέρχεται στη συλλογή επηρεάζει τη διάταξη των υπόλοιπων μαγνητικών ροπών μέσω των αλληλεπιδράσεων. Ο βαθμός επίδρασης εξαρτάται από την μαγνητική τους ανισοτροπία.
- Μεγάλη ανισοτροπία  $\rightarrow$  παγωμένες μαγνητικές ροπές  $\rightarrow$  μεγάλη αύξηση ενέργειας

# Αποτελέσματα Monte Carlo υπολογισμού $S_{np}$ $\gamma$ - $Fe_2O_3$ νανοσωματιδίων



➤ Σε μεγάλες θερμοκρασίες το ισχυρό μαγνητικό πεδίο αυξάνει τον  $S_{np}$

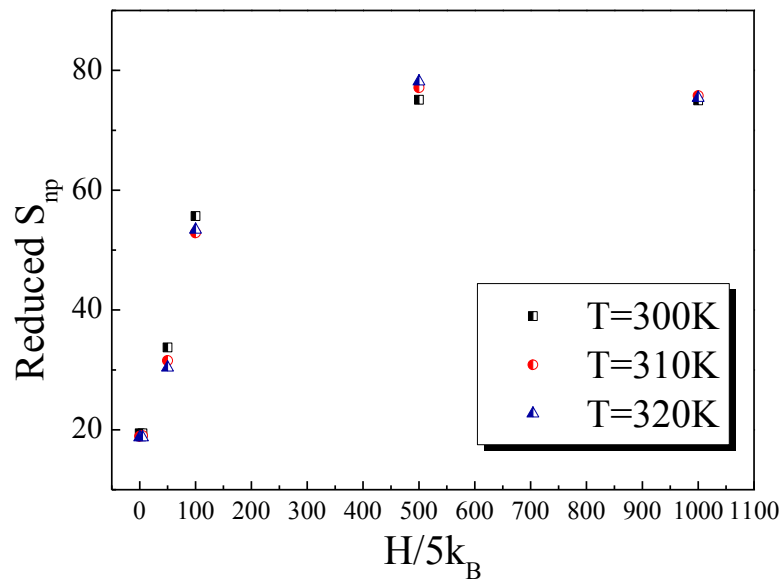
# $S_{np}$ versus applied magnetic field

## Monte Carlo simulations

$$k(t=1)=67.4$$

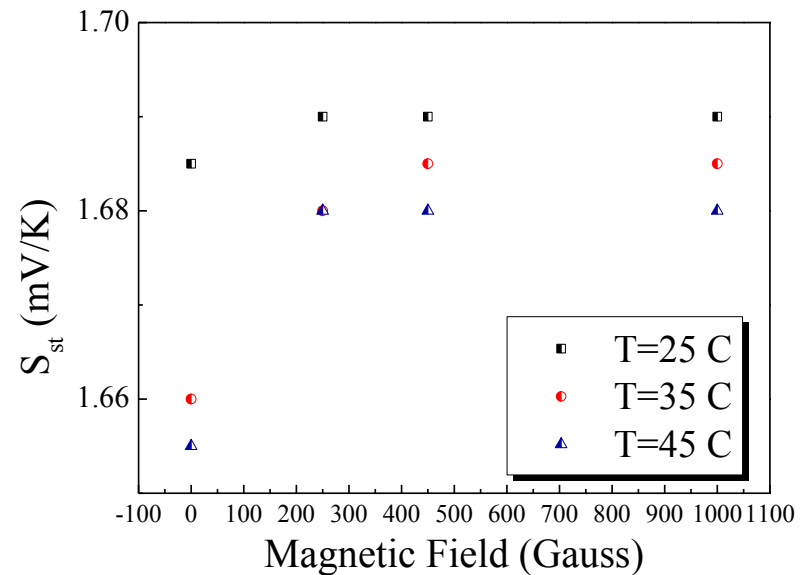
$$g(t=1)=17$$

$$c=1\%$$



## Experimental from CEA-CNRS

- FF(0.05%) : maghemite MNP  $d\sim 9.3nm$
  - SMIM counterions
  - $Co^{II/III}(ppy)TFSI$  and  $Co^{III/II}(ppy)TFSI$  @ 5mM.
- $\Delta T=10K$



➤ Ο συντελεστής  $S_{np}$  αυξάνει με την αύξηση του πεδίου

# Συμπεράσματα

- Οι προσομοιώσεις Monte Carlo συστήματος μαγνητικών νανოსωματιδίων δείχνουν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης και της μαγνητικής ανισοτροπίας των νανოსωματιδίων μπορεί να αυξήσει των συντελεστή Seebeck όπως δείχνουν τα πρόσφατα πειράματα.
- Η θεωρητική μας μελέτη δείχνει ότι ο συντελεστής Seebeck παρουσιάζει μέγιστο σε μία θερμοκρασία που εξαρτάται από τη μαγνητική ανισοτροπία του συστήματος.
- Βέλτιστες τιμές  $S_{nr}$  μπορούν να επιτευχθούν με υλικά υψηλής ανισοτροπίας σε μία ευρεία τιμή θερμοκρασιών πάνω από 300K.
- Νέες προοπτικές ανοίγονται στην χρήση μαγνητικών νανοςωματιδίων σε θερμοηλεκτρικές συσκευές.

## Theory

- K. Trohidou, M. Vasilakaki, N. Ntallis, Computational Modeling of Nanostructured Materials Group, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, NCSR "Demokritos," Greece
- A. Varlamov, CNR-SPIN, Rome, Italy
- I. Chikina, IRAMIS, LIONS, CEA-CNRS, Cedex, France
- V. B. Shikin, Institute of Solid State Physics, Moscow, Russia

## Experiments

- D. Peddis, CNR, Rome, University of Genova, Genova, Italy
- S. Nakamae, SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, France

# Ευχαριστίες

- European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme: under grant agreement No. 731976  
[www.magenta-h2020.eu](http://www.magenta-h2020.eu)
- Greek Research & Technology Network (GRNET) in the Greek National HPC facility ARIS (<http://hpc.grnet.gr>) under project MNBIE (pr005030)



**26ο Θερινό Σχολείο – Συνέδριο  
«Δυναμικά Συστήματα & Πολυπλοκότητα**