

## **Einfluss der Partikelgröße auf den Superparamagnetismus von nanokristallinem NiO**

Marek Petrik, Clemens Pietzonka und Bernd Harbrecht

Fachbereich Chemie, Arbeitsgruppe Festkörper- und Materialchemie

Seit nunmehr sieben Jahren wird versucht, aus Metalloxiden durch Dotieren mit paramagnetischen 3d-Übergangsmetallionen verdünnte magnetische Halbleiter herzustellen. Insbesondere bei Zinkoxid hofft man, auf diese Weise einen ladungsträgerinduzierten Ferromagnetismus bei Raumtemperatur herbeiführen zu können. Dazu müssen Zn-Ionen isomorph durch paramagnetische Ionen im Wirtsgitter ersetzt werden, ohne dass sich eine Fremdphase (UFO: „Unidentified Ferromagnetic Oxide“) ausscheidet [1]. Die zuverlässige Charakterisierung der Proben ist daher von besonderer Bedeutung.

Wir befassen uns mit der Synthese und strukturellen sowie magnetischen Charakterisierung von phasenreinen Übergangsmetall-Oxiden und Mischoxiden definierter Zusammensetzung. Für das System ZnO:Ni haben wir eine gut reproduzierbare Hochtemperatursynthese ausgearbeitet. Wir haben Hinweise darauf, dass der an anderweitig hergestellten Proben beobachtete Superparamagnetismus auf Ausscheidungen zurück zu führen ist. Ob Ni-Cluster oder NiO-Nanopartikel den Superparamagnetismus bedingen, bleibt noch zu klären [2]. Um das magnetische Verhalten von solchen Ausscheidungen bewerten zu können, studieren wir auch die Größenabhängigkeit magnetischer Ordnungsphänomene von binären 3d-Übergangsmetall-oxiden, insbesondere die von NiO.

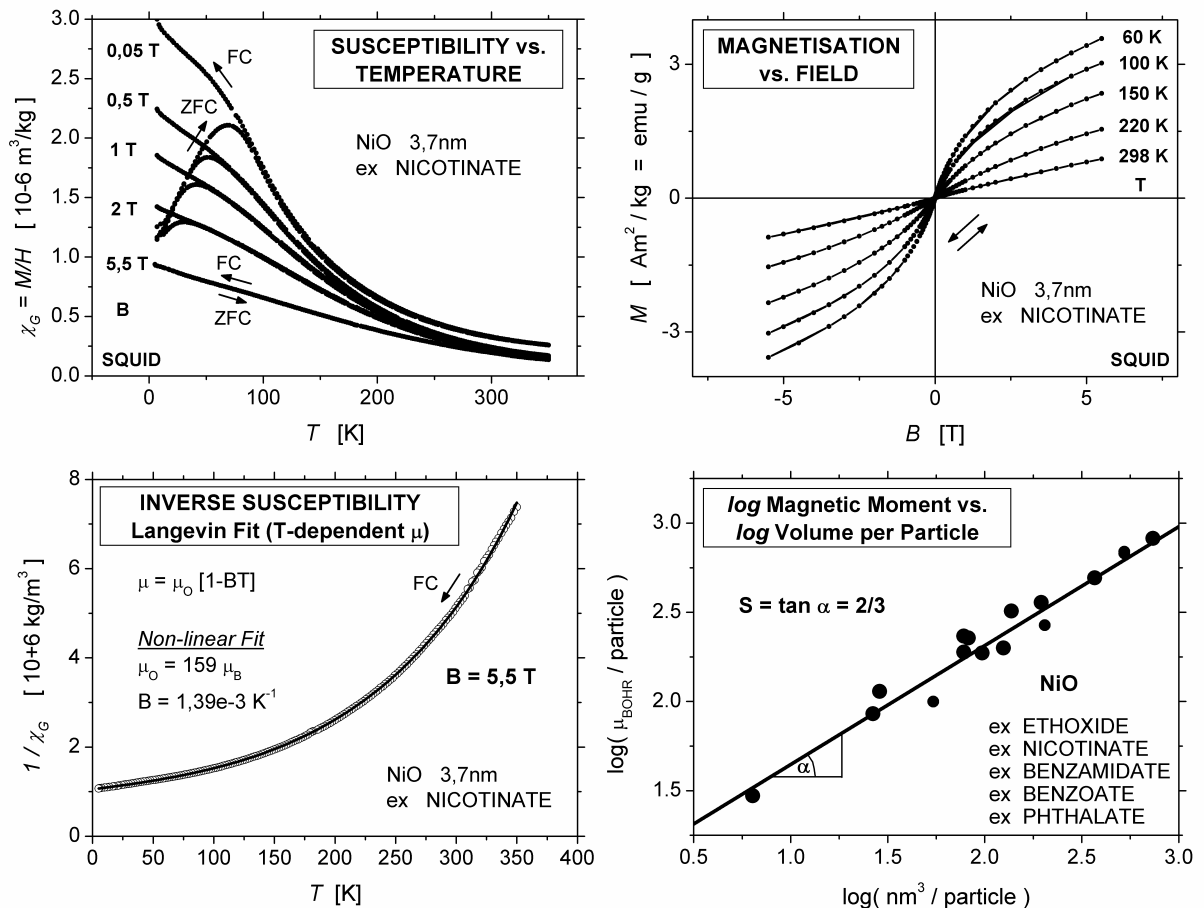
Makrokristallines NiO ist antiferromagnetisch (Néel-Temperatur  $T_N = 523\text{K}$ ), nanokristallines (nc) NiO hingegen superparamagnetisch. Auf der Nanoskala kommt es zur ferromagnetischen Ordnung von nicht kompensierten magnetischen Momenten. Néel schlug verschiedene Modelle zur Erklärung dieses Phänomens vor [3]. Richardson und Mitarbeiter versuchten experimentell das zutreffende Modell zu ermitteln [4]. Dabei konnte jedoch die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Elementarmomenten nicht ausgeschlossen werden. Außerdem kam bei den Untersuchungen die ausgeprägte Formanisotropie des bisher ausschließlich untersuchten plättchenförmigen nc-NiO erschwerend hinzu [5].

Deshalb stellen wir möglichst formisotropes nc-NiO durch oxidative Pyrolyse von amorphen Ni-Arylcarboxylaten bei moderaten Temperaturen her. Die Größe der Partikel bestimmen wir aus Röntgen-Pulverdiffraktogrammen ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) mit Hilfe der Scherrer-Gleichung. TEM-Aufnahmen von einzelnen Proben sind im Einklang mit den Beugungsbefunden.

Um die schwache Wechselwirkung zwischen den magnetischen Elementarmomenten bei der Messung der Magnetisierung unwirksam zu machen [6], führen wir Hochfeldmessungen bei  $B = 5,5$  Tesla durch. So werden auch etwaige Fehler durch kleine Beimengungen von metallischem Nickel ausgeschlossen, da superparamagnetische Ni-Nanopartikel aufgrund ihres relativ großen magnetischen Moments schon bei kleiner Feldstärke in die Sättigung kommen. Metallische Beimengungen könnten das lineare Curie-Weiss-Verhalten von nc-NiO bei kleinen Feldstärken bedingen [7]. Wir berechnen nach der Langevin-Gleichung

$$M = N\mu \left[ \coth \frac{\mu H_{\text{VAK}}}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu H_{\text{VAK}}} \right]$$

bei gegebener Feldstärke  $H$  die reziproke Suszeptibilität  $1/\chi = H/M$  und passen diese an die von der Temperatur abhängigen Magnetisierungsmessungen unter der Annahme an, dass das magnetische Elementarmoment mit zunehmender Temperatur gemäß  $\mu = \mu_0(1-BT)$  abnimmt.



$\mu_0$  ist dabei das Moment bei 0 K,  $B$  ein Proportionalitätsfaktor. Eine derartige Temperaturabhängigkeit ist kürzlich von Mørup und Hansen für die spontane Untergitter-Magnetisierung von antiferromagnetischen Nanopartikeln theoretisch vorhergesagt worden [8]. Wir schließen

aus unserem Befund, dass die resultierenden ferromagnetisch geordneten Momente in nc-NiO von den nicht vollständig kompensierten antiferromagnetischen Untergittern herrühren.

Die doppelt logarithmische Auftragung der Sättigungsmagnetisierung pro Partikel über dem Partikelvolumen (ermittelt an Proben unterschiedlicher Partikelgröße) ergibt eine Steigung von  $S = 2/3$ , d.h. das magnetische Moment skaliert mit der Partikeloberfläche. Dieser Befund steht mit einer konstanten Oberflächen-Spindichte im Einklang und entspricht einem der von Néel postulierten Modelle [3, 4].

Herrn Dr. Schaper danken wir für Hilfestellungen bei den TEM-Aufnahmen.

- [1] T. Fukumura, Zhengwu Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki; *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 3366-3368; R. Seshadri; *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2005**, 9, 1-7; T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki; *Applied Surface Science*, **2004**, 223, 62-67.
- [2] A. Kitta, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, **2006**.
- [3] W. O. Milligan, J. T. Richardson; *J. Phys. Chem.*, **1955**, 59, 831; J. T. Richardson, W. O. Milligan; *Phys. Rev.*, **1956**, 102, 1289-1294. L. Néel ; in *Low Temperature Physics*, C. DeWitt et al., eds., **1962**, 413.
- [4] J. T. Richardson, D. I. Yiagas, B. Turk, K. Forster, M. V. Twigg; *J. Appl. Phys.*, **1991**, 70, 6977-6982.
- [5] F. Bødker, M. F. Hansen, C. Bender Koch, S. Mørup; *J. Magn. Magn. Mater.*, **2000**, 221, 32-36. S. N. Klausen, P.-A. Lindgård, K. Lefmann, F. Bødker, S. Mørup; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2002**, 189, 1039-1042.
- [6] C. P. Bean, I. S. Jacobs; *J. Appl. Phys.*, **1956**, 27, 1448-1452.
- [7] M. Petrik, Cl. Pietzonka, B. Harbrecht; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 2141.
- [8] S. Mørup, B. R. Hansen; *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 024418.