

Zur Partikelgrößenabhängigkeit der magnetischen Momente in nanokristallinem Nickeloxid nc-NiO

Marek Petrik, Clemens Pietzonka und Bernd Harbrecht
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften,
Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg

harbrecht@chemie.uni-marburg.de
petrik@chemie.uni-marburg.de

nc-NiO sollte ebenso wie *bulk*-NiO (ein Antiferromagnet) schwach paramagnetisch sein. In Wirklichkeit ist es je nach Kristallitgröße und Darstellungsweise mehr oder weniger superparamagnetisch [1, 2], im geblockten Zustand bei tiefer Temperatur auch ferromagnetisch [3]. Bis heute ist der Ursprung des anomalen Magnetismus im nc-NiO nicht aufgeklärt [4, 5]. Wir vermuten aufgrund unserer experimentellen Untersuchungen (Abb. 3), dass es sich um ein Oberflächenphänomen handelt, wie

von Neel bereits vor 45 Jahren an Hand verschiedener Modellvorstellungen erwogen [6]. In einer Festkörperreaktion (Abb. 1) synthetisieren wir formisotropes nc-NiO und stellen dessen Partikelgröße kontrolliert ein (Abb. 2). Ab einer bestimmten Partikelgröße setzt Ferromagnetismus bei Raumtemperatur ein (Abb. 4), offensichtlich aufgrund von geblockten superparamagnetischen Momenten. Ni-Metall als Ursache für den Magnetismus ist unseren Messungen zufolge unwahrscheinlich (Abb. 3).

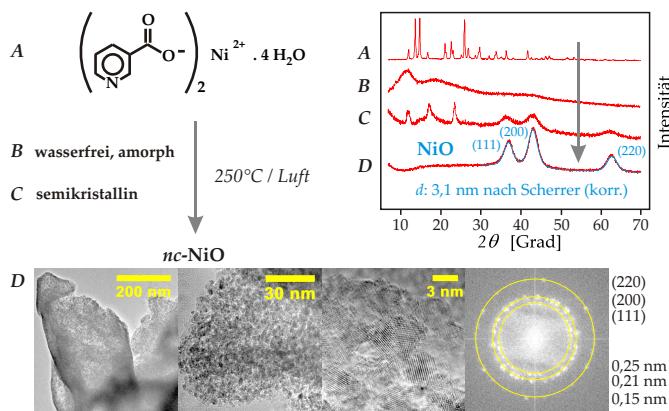


Abb. 1 nc-NiO stellen wir im Gramm-Maßstab durch oxidative thermische Zersetzung von vorzugsweise Ni-Nicotinat (A) bei moderaten Temperaturen an Luft dar. Als Zwischenstufe erhalten wir wasserfreies röntgenamorphes Ni-Nicotinat (B). Im Verlauf der Pyrolyse werden semikristalline Zwischenstufen (C) beobachtet, wobei die Asymmetrie der Reflexe bei $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ auf turbostratische Fehlordnung in den Schichtabfolgen hindeutet. Der hohe Grad an Fehlordnung ist wichtig, damit möglichst formisotrope NiO-Partikel (D) aus der organischen Matrix kristallisieren. Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass dieses nc-NiO in Form von bis zu mehreren m großen Agglomeraten anfällt. Das HR-TEM-Bild lässt weitgehend formisotope Kristalle erkennen. Die hieraus durch FFT erhaltenen Debye-Scherrer-Ringe bestehen aus diskreten (111), (200) und (220)-Reflexen, wobei keine bevorzugte Orientierung im Kristall-Agglomerat zu erkennen ist. Der aus RPD-Reflexbreiten nach Scherrer berechnete Kristallitdurchmesser d (unter Berücksichtigung der durch die Geräteoptik bedingten Mindestbreite) wird in HR-TEM-Aufnahmen wiedergefunden.

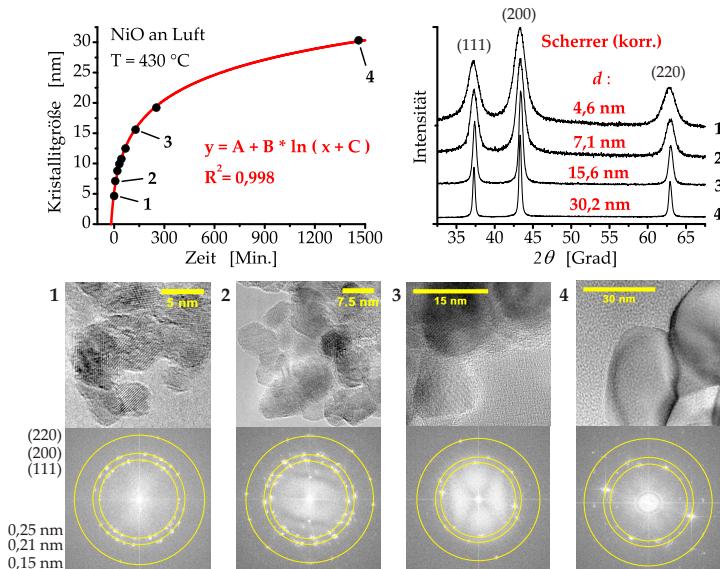


Abb. 2 Kristallwachstum bei erhöhten Temperaturen führt ausgehend von kleinen NiO-Partikeln (1) in definierter Weise nach einem logarithmischen Zeitgesetz zu großen Partikeln (2-4). Die aus RPD-Daten nach Scherrer berechneten Kristallitgrößen werden durch TEM-Aufnahmen unterlegt. Bei dem Wachstum tritt keine bevorzugte Kristallform auf, wenn auch Kristalle vereinzelt in einer Richtung elongiert erscheinen. Auf diese Weise hergestelltes nc-NiO ist wohlkristallin. Selbst die 30 nm großen Partikel erscheinen im HR-TEM bei atomarer Auflösung fehlerfrei. Durch FFT erhält man analog zu Abb. 1 Debye-Scherrer-Ringe, wobei eine Vorzugsorientierung im Agglomerat wiederum nicht beobachtet wird.

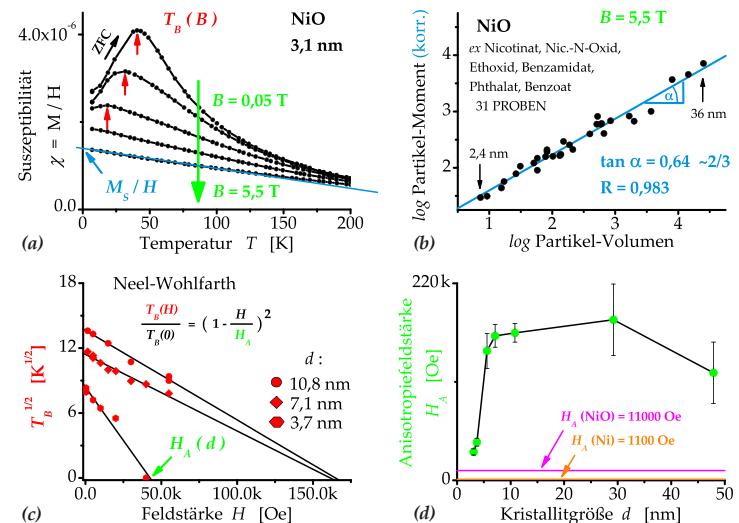


Abb. 3 (a) Im schwachen Feld zeigt nc-NiO das sonst für Superparamagnete charakteristische Blocking (Temperatur T_B). Im hohen Feld ist gemäß der Langevin-Gleichung die Magnetisierung in guter Näherung eine lineare Funktion der Temperatur. In diesem Fall ermittelt man die Sättigungsmagnetisierung M_s bei $T=0\text{K}$ durch lineare Extrapolation. Wir führen Hochfeldmessungen vor allem durch, um den Beitrag von großen superparamagnetischen Momenten (Ni-Metall-Nanopartikeln) sowie von ferromagnetischen Verunreinigungen, die beide bereits bei schwachen Feldern in die Sättigung gehen, zu eliminieren.

(b) Das Partikel-Moment ist die auf ein NiO-Nanopartikel normierte Sättigungsmagnetisierung M_s , ermittelt nach (a) und korrigiert um den fast temperaturunabhängigen Bulk-Paramagnetismus von NiO. Die Steigung im doppelt-logarithmischen Plot über dem Partikel-Volumen beträgt $2/3$. Demnach skaliert die Sättigungsmagnetisierung des nc-NiO mit seiner inneren Oberfläche.

(c), (d) Aus Neel-Wohlforth-Plots der feldabhängigen Blocking-Temperaturen T_B erhalten wir die Anisotropie-Feldstärke H_A . Diese liegt 1-2 Größenordnungen über jener von Ni-Metall und bis zu einer Größenordnung über jener von NiO. Daher ist der anomale Magnetismus von nc-NiO vermutlich nicht auf Spuren von Ni-Metall zurückzuführen.

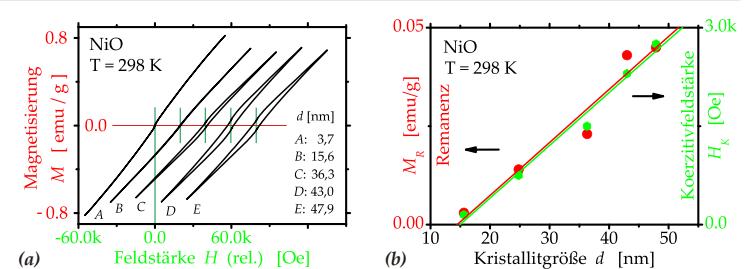


Abb. 4 Bei Raumtemperatur ist nc-NiO ab einer Partikelgröße von ca. 15 nm aufwärts zunehmend ferromagnetisch, offensichtlich weil T_B (Abb. 3) bei den großen Partikeln oberhalb Raumtemperatur liegt und die magnetischen Momente eingefroren bleiben.

(a) Die Hysteresekurven (um jeweils 20 kOe versetzt dargestellt) weiten sich von C bis E auf. B ist fast linear wie bei Bulk-NiO, während A superparamagnetisch ist (S-Form).

(b) Sowohl die Remanenz als auch die Koerzitivfeldstärke - ermittelt aus Hysteresekurven wie sie in (a) gezeigt sind - nehmen mit der Partikelgröße linear zu.

- [1] J. T. Richardson, W. O. Milligan, *Phys. Rev.*, **1956**, *102*, 1289-1294
- [2] J. T. Richardson et al., *J. Appl. Phys.*, **1991**, *70*, 6977-6982
- [3] S. A. Makhlof et al., *J. Appl. Phys.*, **1997**, *81*, 5561-5563
- [4] M. S. Seehra et al., *Solid State Comm.*, **2004**, *129*, 721-725
- [5] S. D. Tiwari, K. P. Rajew, *Thin Solid Films*, **2006**, *505*, 113-117
- [6] L. Neel, *Low Temp. Physics*, C. De Witt et al., eds., **1962**, S. 412

Wir danken Dr. Andreas Schaper und Michael Hellwig für Hilfestellungen bei den TEM-Untersuchungen.