

Unkompensierte Spins in antiferromagnetischen Oxiden: Grössenselektive Synthese von ferromagnetischen Nickeloxid-Nanopartikeln



Marek Petrik, Max Broszio, Clemens Pietzonka und Bernd Harbrecht
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften,
Philipps-Universität, 35032 Marburg

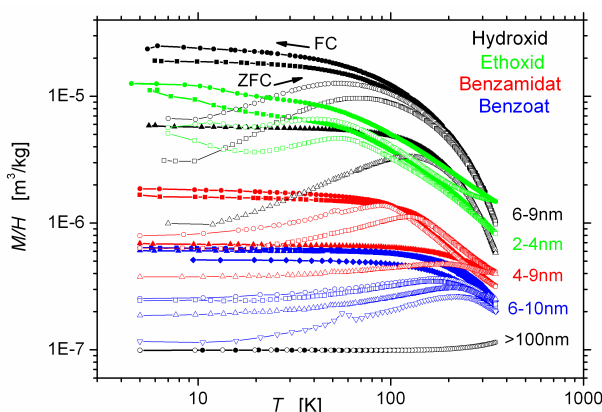
harbrecht@chemie.uni-marburg.de

petrik@chemie.uni-marburg.de



HISTORISCHES

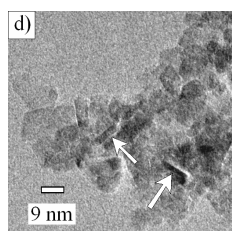
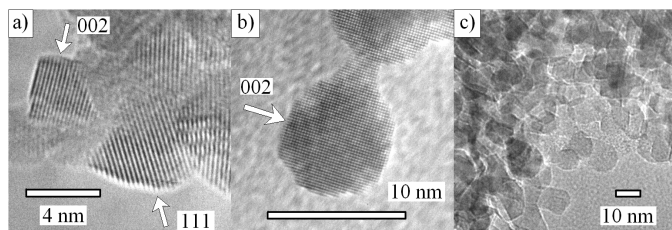
Vor 50 Jahren entdeckten Richardson und Milligan die ungewöhnlich hohe paramagnetische Suszeptibilität von nanokristallinem Nickeloxid NiO [1]. Das magnetische Moment der superparamagnetischen NiO-Nanopartikel erwies sich späteren Untersuchungen zufolge als proportional zu ihrem mittleren Durchmesser [2]. Demnach sollte mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser die Sättigungsmagnetisierung von nanokristallinem NiO quadratisch ansteigen und dadurch auf sehr hohe Werte eingestellt werden können. Allerdings vermuteten schon Milligan und Richardson, dass die Anzahl der uncompensierten Spins auch von der spezifischen Morphologie der NiO-Nanopartikel abhängt: das aus Ni(OH)₂ hergestellte NiO besteht aus ausgesprochen formanisotropen dünnen Plättchen [3]. Neuere Arbeiten befassen sich fast ausschliesslich mit diesem aus Ni(OH)₂ hergestellten formanisotropen NiO (z.B. [4, 5]).



Anfangsuszeptibilität (bei kleiner Feldstärke) von nanokristallinem NiO hergestellt aus verschiedenen Precursoren im Vergleich mit Bulk-NiO

SYNTHESE

Wir stellen nanokristallines NiO durch kontrollierte thermische Zersetzung von organischen Nickelsalzen her. Ionische Ni²⁺-Verbindungen fallen bei der Darstellung bevorzugt in röntgenamorpher Form an. Dadurch ist bei der nachfolgenden Pyrolyse die Bildung formisotroper NiO-Kristallite bevorzugt. Durch Kopräzipitation mit inerten Salzen wird die Keimbildung gegenüber der Diffusion in der festen Phase begünstigt, was zu kleineren Nanopartikeln führt. Die angestrebte Partikelgrösse wird durch das Temperaturprogramm eingestellt.



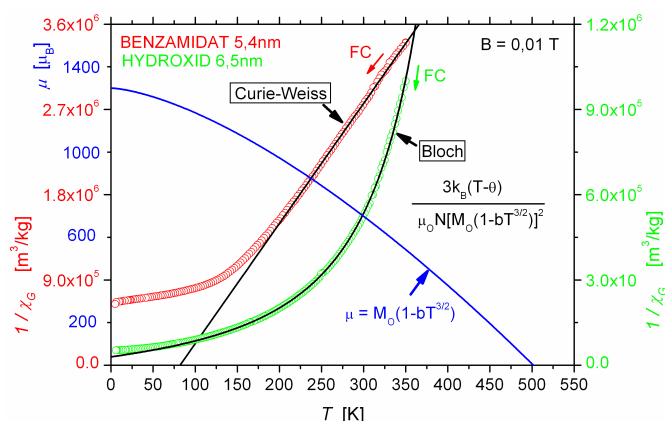
HRTEM-Aufnahmen von NiO-Nanokristallen.

a) - c) Aus Benzamidat und Benzoat: Weitgehend formisotrope Kristalle, deren mittlerer Durchmesser mit dem aus Röntgenpulverdiffraktogrammen erhaltenen (durch Balken angedeuteten) übereinstimmt.

d) Aus Hydroxid: Plättchenförmige Kristalle von grosser lateraler Ausdehnung und einer Dicke von ca. 2 nm (vgl. Pfeile).

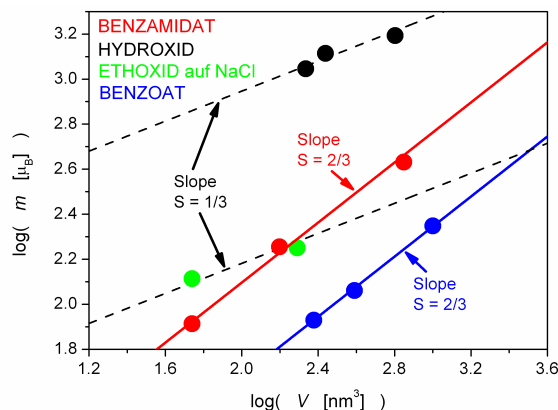
MAGNETISMUS

Die Anfangsuszeptibilität (bei kleiner Feldstärke) zeigt oberhalb der superparamagnetischen Blocking-Temperatur zwei Arten von Temperaturabhängigkeit, entweder ein typisches Curie-Weiss-Verhalten mit linearem reziproken Suszeptibilitätsverlauf, oder - bei den NiO-Proben aus Ni(OH)₂ - überraschender Weise ein T^{3/2}-Verhalten nach Bloch, wie es bei der Anregung von Spinwellen in Ferromagnetika auftritt. Dieses ist unseres Wissens beim NiO bisher nicht beobachtet worden. Im Curie-Weiss-Fall ist das magnetische Partikelmoment unabhängig von der Temperatur und wird aus der Steigung der Kurve bestimmt. Im Bloch-Fall wird das maximale Partikelmoment (für T=0K) aus der Kurven-Anpassung entnommen.



Curie-Weiss- bzw. Bloch-Auftragung, sowie aus letzterer erhaltenes magnetisches Moment der aus Hydroxid hergestellten NiO-Partikel

Die an die Messwerte angepasste Bloch-T^{3/2}-Funktion hat den Nulldurchgang bei annähernd T=500K, wenig unterhalb des Néel-Punkts von NiO (523K). Somit beschreibt diese Anpassung die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes der plättchenförmigen NiO-Nanokristalle besser als die numerische Simulation [6].



Korrelation der mittleren Partikelmomente mit den Partikelvolumina

Die doppeltlogarithmische Auftragung der Partikelmomente über dem Partikelvolumen (röntgenographisch aus der Reflexverbreiterung bestimmt) ergibt den Exponenten 1/3 für das aus Ni(OH)₂ hergestellte NiO, wie schon von Richardson *et al.* gefunden [2]. Für die formisotropen NiO-Nanopartikel aus organischen Precursoren beobachtet man hingegen den Exponenten 2/3, d.h. das Partikelmoment skaliert mit der Partikeloberfläche. Dieser Befund spricht erstmals für eine konstante Oberflächen-Spindichte bei den formisotropen NiO-Partikeln.

[1] J. T. Richardson, W. O. Milligan, *Phys. Rev.*, **1956**, 102, 1289.

[2] J. T. Richardson *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 70, 6977.

[3] W. O. Milligan, J. T. Richardson, *J. Phys. Chem.*, **1955**, 59, 831.

[4] S. A. Makhlof *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **1997**, 81, 5561.

[5] E. Winkler *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 132409.

[6] S. N. Klausen *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **2002**, 189, 1039.