

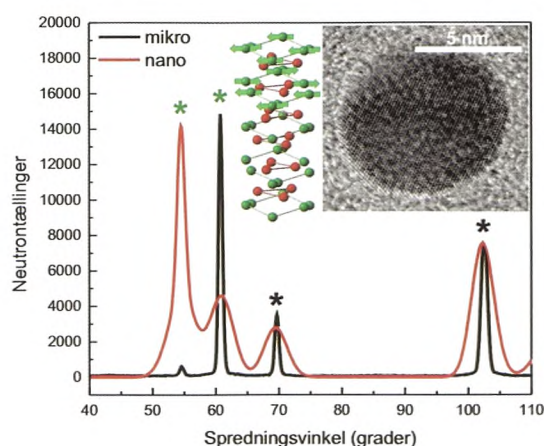
Neutroner udfritter nanopartikler

Af Kim Lefmann, Afd. for Materialeforskning, Risø, DTU, Luise Theil Kuhn, Afd. for Brændselsceller og Faststofkemi, Risø, DTU, Cathrine Frandsen, Institut for Fysik, DTU og Christian R.H. Bahl, Afd. for Brændselsceller og Faststofkemi, Risø, DTU

Mange forskere har i de seneste år undersøgt egenskaber af materialer på nanometer-skala med forskellige eksperimentelle teknikker. I denne artikel vil vi præsentere nogle af de svar vi har fået ved at "spørge" magnetiske nanopartikler om deres egenskaber med neutronspreddning.

Hvor små er I?

Som beskrevet i indledningsartiklen, vil spredning af neutroner med en given bølgelængde fra et ideelt krystalgitter foregå i veldefinerede vinkler. I en nanopartikel er gitteret *ikke* uendeligt stort, og derfor vil man observere en udbredelse i spredningsvinkel. Denne forbreddning er omvendt proportional med partiklernes størrelse. Figur 1 viser data optaget med neutroddiffraktion på nanopartikler af jernoxiden hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). I forhold til data fra mikrometer-store hematitpartikler kan man tydeligt se forbreddningen, der svarer til en gennemsnitlig partikelstørrelse på ca. 7 nm. Denne værdi bekræftes af transmissions elektronmikroskopi (TEM) billeder.



Figur 1. Neutroddiffraktionsdata (ved -253°C) for mikro- og nanometer størrelse hematit partikler. TEM billedet øverst t.h. viser en perfekt krystallinsk hematit-nanopartikel på en kulstoffilm. I modellen øverst vises, hvordan ilt- (rød) og jernionerne (grøn) er arrangeret i krystallen. Pilene symboliserer de magnetiske momenter.

Hvordan ser I ud indeni?

Positionen og intensiteten (højden) af toppene i figur 1 er bestemt af krystallens periodiske struktur; dvs. placeringen af de enkelte atomer og afstanden imellem dem.

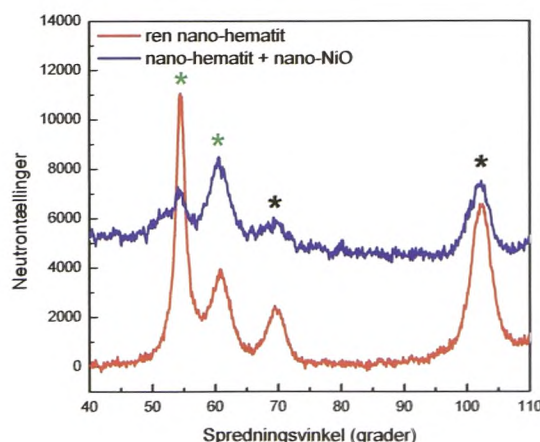
De diffraktionstoppe, der er markeret med grønne stjerner (*), stammer fra magnetismen af Fe^{3+} ionerne i hematit. Da disse toppe har en anden position end de sorte (*), er den magnetiske struktur forskellig fra krystallens. Halvdelen af de magnetiske momenter peger i én retning, halvdelen i den modsatte retning. Dette kaldes *antiferromagnetisme*, og neutronspreddning er den vigtigste teknik til studiet af dette. På modellen er

med pile vist, hvordan ionernes magnetiske momenter er orienteret.

Intensiteten af de magnetiske toppe er bl.a. bestemt af de magnetiske mometers retning. I store (f.eks. mikrometer) partikler af hematit sker et kraftigt skift i intensiteterne af de med grønne stjerner (*) markerede toppe ved -10°C , den såkaldte Morin overgangstemperatur, fordi de magnetiske momenter drejer sig 90° . I nanopartikler af hematit observerer man typisk ingen Morin overgang. Dette kan ses i figur 1, hvor intensitetsforholdet mellem de to magnetiske toppe er helt forskellig for de to typer partikler.

Hvad sker der, når I er sammen?

Nanopartikler har relativt set en meget stor overflade. F.eks. har 1 cm^3 prøve af runde partikler med diameteren 10 nm en overflade på 400 m^2 – eller en halv håndboldbane. De magnetiske egenskaber kan ændres via overfladen, f.eks. ved at nabopartikler vekselvirker via overfladeatomerne.

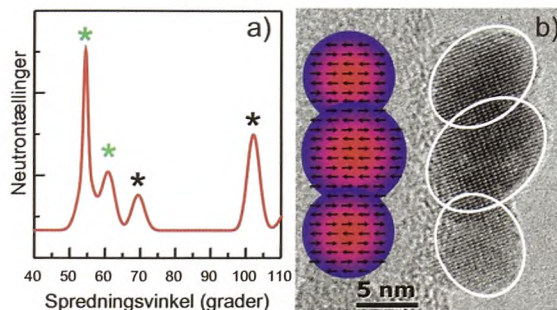


Figur 2. Nano-NiO forårsager magnetisk (Morin) overgang i nano-hematit.

Figur 2 viser lav-temperatur diffraktionsdata fra en prøve af ren nano-hematit, og fra nano-hematit blandet med antiferromagnetisk nano-NiO. I modsætning til den rene prøve kan man ud fra ændringen i linieintensiteten se Morin overgang i den blandede prøve [1]. Vi ved ikke præcist, hvordan NiO partiklerne forårsager denne overgang i hematitpartiklerne, men vi formoder, at det har at gøre med magnetisk vekselvirkning i overfladelaget mellem hematit og NiO partiklerne.

En anden effekt af vekselvirkning mellem partikler ses i rene prøver af hematit nanopartikler. Figur 3

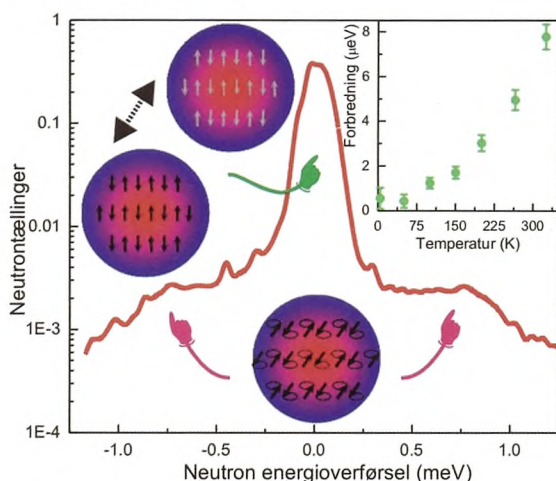
viser, at den ene magnetiske Bragg top (ved laveste vinkel) er markant smallere end de andre. Dette viser, at partiklernes "magnetiske størrelse" i en bestemt krystalretning er op til 3 gange større end partiklernes egen størrelse. Elektronmikroskopi-billeder viser netop sammensatte partikler. Dette tolker vi som, at den magnetiske kobling mellem partiklerne sørger for at ensrette den magnetiske struktur langs kæden af partikler [1].



Figur 3. Magnetisk korrelation ml. hematit nanopartikler: a) neutrondata med smal Bragg top for magnetisk orden langs kæden, b) TEM billede og model af magnetisk ordnet kæde.

Hvad laver I, når det bliver varmt?

I hematit er de magnetiske kræfter mellem ionerne meget kraftige. Derfor er strukturen antiferromagnetisk indtil meget høje temperaturer (680 °C). Men for nanopartikler, selv ved temperaturer få grader over det absolutte nulpunkt (−273,15 °C), vil den termiske energi være nok til at få sat hele den antiferromagnetiske struktur i bevægelse. De magnetiske momenter vil præcessere omkring deres foretrukne retning, som illustreret nederst på figur 4.



Figur 4. Uelastisk neutronspreddning ved −83 °C, pink hænder markerer signalet fra de kollektive magnetiske excitationer, grøn hånd markerer den superparamagnetiske forbreddning af en elastisk diffraktionstop (vinkel=54°, se figur 1). Indsatsen viser den superparamagnetiske forbreddning ved forskellige temperaturer.

I nanopartikler kaldes denne effekt *kollektive magnetiske excitationer*. Dette blev både opdaget og direkte

eftervist med neutronspreddning i Danmark [2]. Typiske neutrondata er vist på figur 4; præcessionerne kan ses som de to skuldre på siden af den kraftige centrale top. Herfra kan man bestemme både amplitude og frekvens af præcessionerne.

Den termiske energi kan også forårsage, at de magnetiske momenter spontant skifter mellem de foretrukne retninger, som illustreret øverst på figur 4. Disse momentvendinger vil ske helt tilfældigt. Effekten kaldes *superparamagnetisk relaxsation* og kan ses med neutroner som en forbreddning af den centrale diffraktions-top. Temperaturvariationen af forbreddningen er vist i figur 4. Den stemmer fint overens med Arrhenius-loven for termisk aktivering.

Hvorfor studere magnetiske nanopartikler?

Nanoverdenen er interessant, fordi man her kan udforske overgangen fra den atomare verden, hvor kvantemekanikken råder, til "makroverdenen", hvor den klassiske fysik oftest er tilstrækkelig. I nanoverdenen kan man også opleve helt nye fænomener, som her hvor termiske fluktuationer spiller en kraftig rolle langt under den magnetiske ordningstemperatur.

Magnetiske nanopartikler har en række anvendelser, f.eks. magnetisk datalagring på harddiske, hvor momenternes to foretrukne retninger repræsenterer binær information ("0" og "1"). Her må superparamagnetisme undgås, for den kan få partiklerne til at "glemme" den lagrede information. Magnetiske nanopartikler har også forskellige mulige anvendelser som katalyse, nye magnetiske kompositmaterialer, spinpolariseret elektronik og styring af medicinsk dosering og kræftbehandling. Magnetiske nanopartikler findes naturligt i jord, anvendes som kompasorgan i visse dyr og bakterier, og er muligvis af betydning for forekomsten af magnetiske områder på overfladen af planeten Mars.

Der er derfor mange grunde til at stille spørgsmål om de basale egenskaber af magnetiske nanopartikler, og neutronspreddning er blandt de relevante teknikker til at opnå svarene.

Litteratur

- [1] C. Frandsen, ph.d. afhandling DTU 2004, www.fysik.dtu.dk/~frac/thesis
- [2] M. F. Hansen et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 4910 (1997)



Forfatterne har deltaget i et større dansk samarbejde om nanomagnetisme, finansieret af STVF. Fra venstre: Cathrine Frandsen arbejder med selvorganiserede magnetiske materialer. Luise Theil Kuhn forsker i strukturelle og magnetiske egenskaber af materialer. Kim Lefmann forsker i magnetiske og superledende materialer. Christian Bahl udvikler en prototype til magnetisk køling.