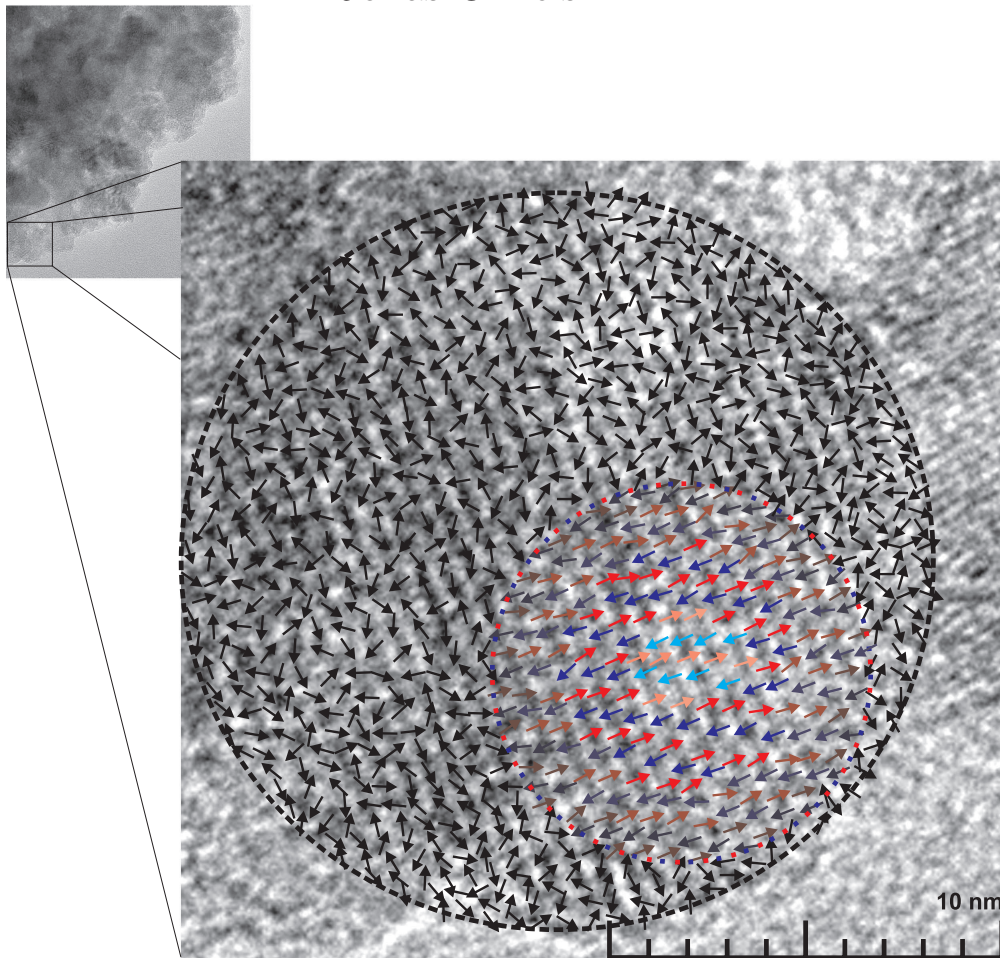


Kritiske faseovergange i CoO nanopartikler studeret med neutronspreddning

Jonas Okkels Birk



Speciale i Fysik
Niels Bohr Institutet
Københavns Universitet
8. juli 2009

Forsidefigur: Illustration af spinnene i en antiferromagnetisk nanopartikel lige over en kritisk faseovergang. Tegnet ovenpå et TEM billede af CoO partikler med en gennemsnitlig størrelse på 10 nm.

Indhold

1	Indledning	4
1.1	Samarbejdspartnere	5
2	Teoretisk baggrund	6
2.1	Kritiske faseovergange og universalitet	6
2.1.1	Landauteori	9
2.1.2	Scaling	11
2.1.3	Renormalisering	12
2.1.4	Kritiske faseovergange i nanopartikler	15
2.2	Magnetisme	17
2.2.1	Magnetiske ioner	17
2.2.2	Magnetiske vekselvirkninger	18
2.2.3	Magnetiske strukturer	20
2.2.4	Isingmodellen	21
2.2.5	Magnetisme i nanopartikler	22
3	Eksperimentielle metoder	24
3.1	Spredning	24
3.1.1	Elastisk diffraktion	26
3.1.2	Spredning på krystaller	26
3.1.3	Tværsnit	29
3.1.4	Linjeforbredning	30
3.1.5	Korrelationslængder	32
3.1.6	Eksperimentielle linjeformer	35
3.1.7	Røntgenspredning	37
3.1.8	Elektronmikroskopi	38
3.2	Neutroner til magnetisme og dynamik	39
3.2.1	Inkoherent spredning	40
3.2.2	Magnetisk spredning	41
3.2.3	Uelastisk spredning	42
3.2.4	Spinbølger	44
3.2.5	Kvasielastisk spredning	44
3.2.6	Debye Waller faktoren	45
3.2.7	Småvinkelspredning	46
3.3	Instrumentdesign	47
3.3.1	Elastisk spredning (to-akse)	47

3.3.2	Tre-akse spektrometer	53
3.3.3	Time of flight spektrometer	54
3.3.4	Synlige dele af $\mathbf{q}$, $\Delta\mathbf{E}$ rummet	55
3.3.5	RITA II	55
3.3.6	FOCUS	58
3.3.7	TOFTOF	59
4	Prøveforberedelse og karakterisering	61
4.1	Generelt om CoO	61
4.2	Fremstilling af krystallerne	63
4.3	Størrelse, urenheder og vand	64
4.3.1	Røntgen	64
4.3.2	Elektronmikroskopi	66
5	Elastiske neutronmålinger	68
5.1	20 nm eksperimenter	68
5.1.1	Kalibrering	69
5.1.2	Debye-Sherrer Kegler	70
5.1.3	Instrumentforbredning og partikelstørrelse	72
5.1.4	Neeltemperatur og ordensparameterens styrke	73
5.1.5	Kritisk spredning og korrelationslængder	75
5.1.6	Resultater	77
5.2	Andre prøver	77
5.2.1	Bulk	77
5.2.2	10 nm	79
5.2.3	30 nm	80
5.3	Elastisk sammenfattet	83
5.3.1	RITA II som toakse-instrument	86
5.3.2	Fremtidsperspektiver	87
6	Uelastiske neutronmålinger	88
6.1	Data 20 nm	88
6.1.1	3-akse	88
6.1.2	Time of flight	93
6.1.3	Bestemmelse af baggrunden	95
6.1.4	Fitning af den kvasielastiske spredning	103
6.1.5	Resultater	103
6.2	Bulk og 30 nm	105
6.3	Inelastisk sammenfattet	106
6.3.1	Fremtidsperspektiver	106
7	Samlet diskussion og konklusion	108
	Litteratur	111

A	Data	114
A.1	Parametre fra tre-akse fitsne	114
A.2	Endelige fit til FOCUS-data	118
B	Simuleringer	123
C	Matematiske funktioner	128

Kapitel 1

Indledning

Kritiske faseovergange, også kaldet anden ordens faseovergange, forekommer i mange vidt forskellige systemer og kan kort beskrives som faseovergange uden nogen overgangsvarme (fx fordampningsvarme). Det viser sig, at de opfører sig meget ens på tværs af de mange systemer: Kort forklaret vokser domæner med den uordnede fase allerede frem et stykke fra faseovergangen og vokser, når faseovergangen nærmere sig, indtil de divergerer i selve faseovergangen. Over faseovergangen vil domæner af orden tilsvarende vokse frem, når man nærmer sig faseovergangen, og divergere i selve faseovergangen. Både størrelse og styrke af disse domæner og styrken af den ordnede fase følger potenslove, hvis parametre kun afhænger af nogle overordnede egenskaber for systemet og ikke af fx hvilke kræfter, der ligger bag faseovergangen. Arbejdet med kritiske faseovergange var især et vigtigt forskningsområde i slut 60'erne og start 70'erne primært med baggrund i neutroneksperimenter[32, 35, 9, 23, 34, 1], og det kulminerede i 1974 med renormaliseringsteorien[43, 44], som afrundede den teoretiske forståelse, og i 1982 udløste nobelprisen[31]. Renormaliseringsteorien, der gør det muligt at beregne potenslovenes eksponenter, regnes for en af det tyvende århundredes store teoretiske bedrifter.

Siden den gang er arbejde med nanosystemer vokset frem som et selvstændigt felt, og det er derfor i dag muligt og relevant at undersøge, hvordan de endelige størrelser i nanosystemer kombineres med kritiske faseovergange, hvis teori i høj grad bygger på systemets næsten uendelige størrelse. Vil overfladeeffekter dominere systemerne og helt fjerne den kritiske spredning eller måske ændre dens dimensionalitet? Og hvad sker der, når de divergerende domæner rammer den naturlige grænse, som partiklernes størrelse udgør? Det er klart at nogle modifikationer til teorien er nødvendige, men hvilke? Og vil disse ændringer i de statiske egenskaber give aftryk i systemets dynamik? Tidligere studier tyder på, at der i nanopartikler slet ikke forekommer kritiske faseovergange, som de ellers er kendt fra større systemer, men hvor går grænsen så for, hvor de forekommer?

For at besvare disse spørgsmål er nanopartikler i en serie prøver med CoO nanopartikler i forskellige størrelser blevet fremstillet og undersøgt og sammenlignet med en referenceprøve af større krystaller. Eksperimenterne er primært foretaget med neutronspreddning, men også røntgenspreddning og elektronmikro-

skopi er anvendt til karakterisering af partiklerne. Undervejs er tre-akse instrumentet RITA-II blevet benyttet i en ny to-akse konfiguration, og perspektiverne i en sådan konfiguration undersøgt.

1.1 Samarbejdspartnere

Som meget anden moderne forskning er det, der står i denne opgave, ikke en mands værk alene. Naturligvis har min vejleder hjulpet mig undervejs, men desuden har mange andre bidraget i forskellig grad. Først og fremmest er stort set alle elastiske målinger blev lavet i samarbejde med Ph.D.-studerende Jari Hjølum, der d. 17/10 2008 forsvarede sit Ph.D.-projekt indeholdende mange af de samme elastiske data og konklusioner, som findes i dette speciale. Samarbejdet var generelt tæt og godt, og der er ingen af os, der kan tage den fulde ære for nogen af delene: Vi var begge til stede og deltagende i alle elastiske eksperimenter bortset fra det på 30 nm-prøven, som blev lavet af Louise Pagh Sperling, Arvid Piehl Lauritsen Böttiger, Jacob Larsen, Magni Glyvradal. Jari udviklede grundstrukturen af de matlabfiler, der er blevet brugt til den elastiske analyse med input fra mig, jeg udviklede Debye-sherrer og psd-korrektionerne med input fra Jari, Jeg sad med broderparten af databehandlingen under eksperimenterne. Et meget godt billede på vores samarbejde er, at Jari første gang fik forfinet databehandlingen nok til, at man kunne se det endelige størrelses cut, men da havde stirret sig så blind på data, at jeg var den første, der opdagede det. Jeg skylder Jari en stor tak for samarbejdet.

Nogle målinger er lavet som øvelser i neutronspretningskurset på Københavns Universitet, og i den forbindelse har Asger Tønnesen, Alex David Givskov, Jakob Garde og holdet, der lavede de elastiske 30 nm data, hjulpet til. Sonja Rosenlund hjalp med treakse-målingerne. Senest er Elisabeth Ulrikkeholm blevet tilknyttet projektet og overtager projektet, hvor jeg slipper. Hun har hjulpet med de u-elastiske 30 nm-målinger, der kort berøres.

Desuden har Katrine Frandsen lagt et stort arbejde i fremstillingen af de oprindelige prøver, og hun har hjulpet os med fremstillingen af nyere prøver.

En del af figurerne i opgaven kan genkendes fra Kim Lefmanns neutronnotesæt [27], hvortil jeg oprindeligt lavede dem.

Kapitel 2

Teoretisk baggrund

I dette kapitel behandles den nødvendige teoretiske baggrund. Først gennemgås den generelle teori for kritiske faseovergange, dernæst magnetiske systemer, som vil blive brugt i eksperimenterne.

2.1 Kritiske faseovergange og universalitet

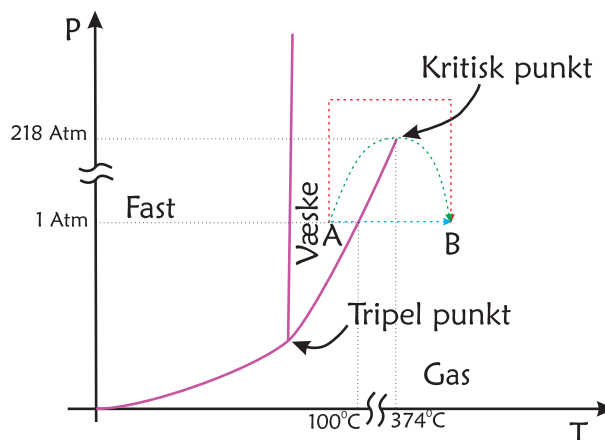
Kritiske faseovergange kaldes også andenordens faseovergange. Den fri energi i førsteordens faseovergange er kontinuert, mens den første afledte er diskontinuert, og man regnede i sin tid med, at anden ordens overgange ville have en diskontinuitet i den anden afledte. Det har dog vist sig, at den frie energi ikke er analytisk i selve overgangen, hvorfor navnet er noget misvisende. Selvom det stadig bruges mange steder, er de her konsekvent benævnt med det nyere navn kritiske faseovergange.[7]

Det mest kendte fasediagram er givetvis vands, som ses i figur 2.1, og som har eksempler på både førsteordens- og kritiske faseovergange. Betragtes vand nær 100°C og 1 atmosfære, foretager det en diskontinuert ændring fra flydende til dampformig, idet temperaturen passerer 100°C (blå pil i figur 2.1). I selve overgangstemperaturen er tilstanden ikke defineret af temperaturen, men af hvorvidt systemet har modtaget en energi svarende til systemets fordampningsvarme.

Der er imidlertid andre veje til den samme tilstand af fordampet vand. En af dem er at øge trykket tilstrækkeligt, og så varme vandet og sænke trykket igen. Bevæger man sig på den måde langs den røde pil udenom det kritiske punkt i faserummet, vil vandet ændres kontinuert til damp uden nogen involveret fordampningsvarme og uden noget punkt, der kan kaldes en faseovergang.

Endelig kan man bevæge sig langs den grønne pil igennem det kritiske punkt, hvor adskillelsen mellem de to faser ophører (for vand 374 K og 22.064 Mpa). Denne kritiske faseovergang har elementer af begge ovennævnte overgange. På den ene side er der tale om en egentlig faseovergang ved en bestemt temperatur, hvorunder systemet er en væske, og hvorover det er en gas. På den anden side er enthalpforskellen mellem faserne over og under faseovergangen så små, at der vil forekomme fluktuationer, hvor mikroskopiske områder vil være i den modsatte fase af resten af systemet.

Mens vands kritiske faseovergang forekommer ved et punkt, der kan synes mest at



Figur 2.1: **Vands fasediagram**

De lilla streger viser første ordens faseovergange mellem vands forskellige tilstandsformer. Specielt er markeret vands tripelpunkt, dets kritiske punkt og kogepunktet ved 1 atmosfære. Afhængigt af ruten fra A til B kan man opleve en 1. ordens faseovergang (blå pil), en kritisk faseovergang (grøn pil) eller bevæge sig udenom fasegrænsen (rød pil).

være af teoretisk interesse, findes kritiske faseovergange i mange andre systemer og mange steder ved meget mere praktisk relevante betingelser. For eksempel vil magnetisk ordnede systemer, når de opvarmes tilpas meget, foretage en faseovergang til uordnede systemer. I dette tilfælde ligger den kritiske faseovergang ved 0 eksternt felt, en tilstand som vi er meget tæt på i dagligdagen.

Det kan umiddelbart virke som en enorm opgave at lave en teori, der beskriver alle disse systemer i en region, hvor systemet er en sammenblanding af flere faser, men det viser sig, at der gælder et universalitetsprincip: Alle kritiske faseovergange forløber efter samme overordnede mønster, og de kan desuden opdeles i få kategorier, indenfor hvilke de forløber efter præcis samme love.

Generel beskrivelse af kritiske faseovergange

Betragt et d dimensionalt system i den ordnede fase med en ordensparameter η , der er et mål for den symmetri i systemet, der forsvinder ved faseovergangen. I ovennævnte eksempel er det forskellen mellem densiteten af systemet og gasfasen, men de kan for eksempel også være styrken af langtrækkende korrelationer. Generelt er η en vektor af dimension D , hvor $D = 1$ i vands tilfælde. Når systemet varmes op og nærmer sig den kritiske temperatur (T_C), hvor en kritisk overgang til den uordnede fase finder sted, vil længden af η falde kontinuert for at blive 0 i selve faseovergangen. Allerede noget før faseovergangen vil bobler af den uordnede fase vokse frem, og disse vil gro, indtil de i faseovergangen er vokset sammen og blevet til et stort område, der strækker sig gennem hele systemet og inkluderer i omegnen af halvdelen af systemet. Over faseovergangen vil området, der stadig er i den ordnede fase, bryde op i små øer, der vil blive mindre og mindre, efterhånden som temperaturen øges, indtil systemet er

Parameter	Symbol	Kritisk lov	Område
Ordensparameter	$\boldsymbol{\eta}$	$\boldsymbol{\eta} \propto (-t)^\beta$	$T < T_c$
Korrelationslængde	ξ	$\xi \propto (-t)^{\nu'}$	$T < T_c$
	ξ	$\xi \propto (t)^\nu$	$T > T_c$
Magnetisk subseibilitet	χ	$\chi \propto (-t)^{\gamma'}$	$T < T_N$
	χ	$\chi \propto (t)^\gamma$	$T > T_N$
Varmekapacitet	C_V	$C_V \propto (-t)^{\alpha'}$	$T < t_N$
	C_V	$C_V \propto (-t)^\alpha$	$T > t_N$

Tabel 2.1: *Almindelige kritiske eksponenter*

i den nye fase, se figur 2.2. Denne overordnede beskrivelse gælder alle kritiske faseovergange, og det gælder også, at tilpas tæt på faseovergangene vil både $\boldsymbol{\eta}$, størrelserne af boblerne, styrken af boblerne, varmekapaciteten og andre nogle gange systemspecifikke parametre opfylde nogle potenslove beskrevet ved den reducerede temperatur:

$$t = \frac{T - T_c}{T} \quad (2.1)$$

Fx

$$\eta = \eta_0 (-t)^{-\beta}, \quad (T < T_c) \quad (2.2)$$

hvor potenserne kaldes kritiske eksponenter. Nogle vigtige kritiske eksponenter kan ses i tabel 2.1

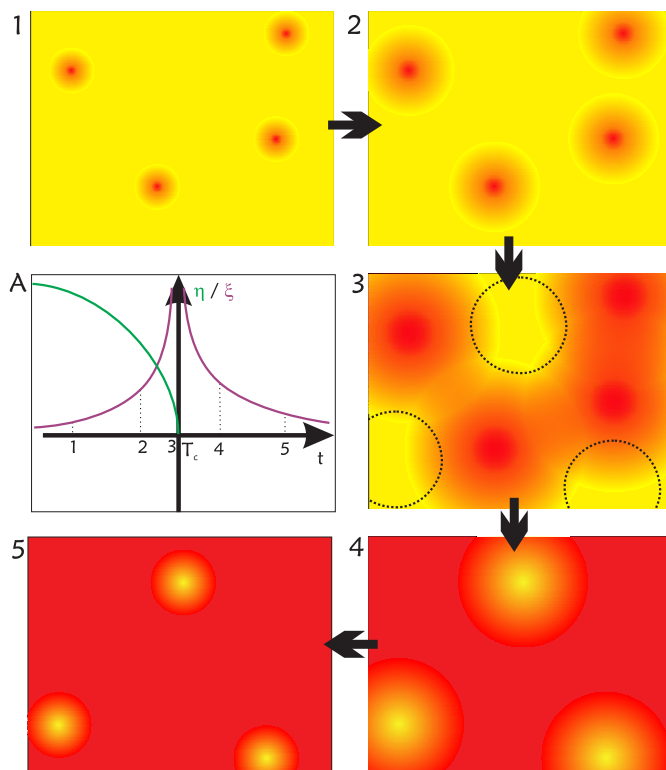
Korrelationsstyrken C for en parameter $\mathbf{X}$ mellem to atomer i og j er defineret som:

$$C = \langle \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{X}_j \rangle - \langle \mathbf{X}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{X}_j \rangle \quad (2.3)$$

Korrelationslængden er en parameter, der indgår i udtrykket for styrken af korrelationerne mellem to positioner med afstanden R og er ifølge scalingteorien udtrykt i dimensionsløse variable:[7] (5.29)

$$C(R, t, 0) = \frac{\xi(t)^{(3-d)/2-\eta}}{R^{(d-1)/2}} e^{\frac{-|R|}{\xi(t)}} \quad (2.4)$$

hvor ξ er korrelationslængden, d er systemets dimension og η er en kritisk eksponent, der normalt er meget lille. Det viser sig, at disse kritiske eksponenter ikke varierer fra system til system, men udelukkende er givet ud fra systemets dimension, ordensparametrens dimension, og om systemets kræfter er langt eller korttrækkende. Hvilke kræfter, der er tale om, er underordnet, ligesom andre symmetrier i materialet, og hvordan systemets hamiltonoperator ser ud i detaljer. Har man således beskrevet den kritiske faseovergang i et tredimensionelt system med en én dimesionel ordensparameter som for eksempel vand, har man også beskrevet for eksempel alle væske/gas overgange, orden i legeringer, blanding af væsker og magnetiske Isingsystemer, som fx CoO.



Figur 2.2: **Model af kritisk faseovergang**

A viser hvordan henholdsvis styrken af ordensparametren og korrelationslængden for områderne i den modsatte fase udvikler sig.

1-5 illustrerer sådanne øers udbredelse ved forskellige temperaturer. Først vokser øer af rød uorden frem i en gul fase (1-2). I overgangen når disse øer hinanden, og ca. halvdelen af systemet er rødt og halvdelen gult (3). Over T_c er det nu gule øer af fase 1, der langsomt forsvinder (4-5). I vand forekommer kritiske domæner på op mod 10 000 Å[45]

2.1.1 Landauteori

Systemer med langrækkende kræfter som type 1 superledere og ferroelektriske materialer kan beskrives ved hjælp af Landauteori. I Landauteori, der er ækvivalent med middelfeltsteori for kritiske faseovergange, antages systemets energifunktioner at kunne Taylorudvikles i det kritiske punkt:

$$F(T, \eta) = F_0(T) + \alpha_2(T)\eta^2 + \alpha_4(T)\eta^4 \quad (2.5)$$

Systemet er symmetrisk omkring $\eta = 0$, og de ulige led forsvinder derfor. Ved temperaturen T vil systemet være i ligevægt når:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \eta} \Big|_T &= 0 \\ \Rightarrow \eta \alpha_2(T) + 2\eta^3 \alpha_4(T) &= 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \Big|_T &> 0 \\ \Rightarrow \alpha_2(T) + 6\eta^2 \alpha_4(T) &> 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Under T_C er $\eta > 0$ så (2.6) bliver:

$$\alpha_2(T) = -2\eta^2 \alpha_4(T) \quad (2.8)$$

og dermed bliver (2.7):

$$\eta^2 \alpha_4(T) \quad (2.9)$$

så:

$$\alpha_4(T) > 0 \quad (2.10)$$

og fra (2.8):

$$\alpha_2(T) < 0 \quad (2.11)$$

Over T_C er $\eta = 0$ og (2.7) bliver dermed:

$$\alpha_2(T) > 0 \quad (2.12)$$

$\alpha_2(T)$ skifter altså fortegn i T_C , så det kan antages, at en rækkeudvikling af α_2 i T_C til laveste betydende led giver:

$$\alpha_2(T) = (T - T_C) \alpha_0 \quad (2.13)$$

der sammen med (2.8) giver:

$$\eta = \pm \sqrt{\frac{\alpha_0}{2\alpha_4(T)}} (T - T_C)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

Antages α_4 's temperaturafhængighed at være negligeabel giver Landauteori altså den forventede potenslov for styrken af η . Men uanset η 's dimension bliver den kritiske eksponent $\frac{1}{2}$. Benyttes de fundne love for α_2 , α_4 og η er det nu muligt via forskellige energifunktioner at finde andre fysiske egenskaber. Desværre viser det sig, at de fundne værdier og lovmæssigheder kun er korrekte for tilfældene beskrevet først i afsnittet. Landauteoriens begrænsninger skyldes at energifunktionerne ikke er analytiske i selve faseovergangen, og dermed kan de heller ikke kan Taylorudvikles. Det er derfor ikke overraskende, at teorien viser sig ikke at give de korrekte kritiske eksponenter for systemer med kortrækkende kræfter, hvilket vil sige stort set alle andre end de to, der er nævnt ovenfor. [7] For disse systemer er det nødvendigt at gribe problemet anderledes an.

2.1.2 Scaling

I 1966 fremsatte Kadanoff [22] sin scalingteori, som kan forklare nogle af de fænomener, der knytter sig til kritiske faseovergange, og danner grundlag for efterfølgende teoretiske modeller. Betragt derfor et system med korttrækkende kræfter. Scalingteorien tager sit udgangspunkt i, at der faktisk findes domæner i den anden fase nær en faseovergang med en størrelse, der divergerer, når temperaturen nærmer sig T_C . Teorien forsøger herfra at bestemme lovmæssigheder i forskellige parametres udvikling. Nær overgangstemperaturen findes områder med længdeenheden ξ , hvor ordensparametren er stort set konstant (se figur 2.2). ξ kan gøres vilkårligt stor ved at vælge temperaturer tilpas tæt på overgangstemperaturen, da domænestørrelserne her divergerer. Hvert område kan inddeles i L celler på hver led eller L^d celler i alt. Inddelingen er valgt, så L er stor, men hver celle stadig indeholder et stort antal krystalceller, molekyleafstande eller anden tilsvarende struktur med længden a .

$$a \ll La \ll \xi \quad (2.15)$$

Systemet domineres af korttrækkende kræfter, der kun virker mellem en celle og dens nærmeste naboer, beskrevet ved hamiltonen $\hat{H}_s$, desuden beskrives vekselvirkninger med omgivelserne med $\hat{H}_l$. Det er scalingteoriens centrale påstand, at $\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_l$ og andre energifunktioner ikke ændrer form afhængigt af valget af L , og kun parametrene i fx $\hat{H}$ varierer, så længe man befinder sig i et domæne med stort set konstant ordensparameter.

Det er her en fordel at skifte til dimensionløse variable som (2.1). For et system uden ekstern påvirkning kan Gibbs frie energi under en skallering skrives:

$$l^d G(t) = G(t') \quad (2.16)$$

hvor t' er t udtrykt i de skallerede parametre, der fremkommer, når cellestørrelserne skalleres fra L til lL . Da energien er proportional med det undersøgte volumen, antages det at t og t' afhænger lineært af hinanden, kan det vises [8] at

$$t' = l^y t \quad (2.17)$$

hvorved (2.22) kan omskrives til

$$l^d G(t) = G(l^y t) \quad (2.18)$$

vælges l så $l^y t = 1$ fås:

$$G(t) = t^{d/y} G(1) \quad (2.19)$$

Fra Gibbs frie energi kan for eksempel varmekapaciteten bestemmes:

$$C_H = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{G(1)T}{T_c^2} \frac{d}{y} \left(\frac{d}{y} - 1 \right) t^{(\frac{d}{y}-1)} \quad (2.20)$$

Med $T_c \neq 0$ vil $t^{(\frac{d}{y}-1)}$ dominere tilpas tæt på T_C , og man får:

$$C_H \sim t^\alpha \quad (2.21)$$

hvor $\alpha = \frac{d}{y} - 1$

Tilsvarende kan temperaturafhængigheden af korrelationslængden $\xi(t)$ betragtes. Ud fra scaling og skift mellem dimensionløse og absolutte variable fås:

$$L\xi(t) = lL\xi(t') \quad (2.22)$$

indsættes (2.17) fås:

$$\xi(t) = t^{-1/y}\xi(1) \quad (2.23)$$

Scalingteorien bekræfter altså helt uafhængigt af systemet, at korrelationslængden følger den samme potenslov:

$$\xi(t) \sim t^{-\nu} \quad (2.24)$$

Hvor $\nu = 1/y$ Problemet er naturligvis, at y ikke er kendt, og de kritiske eksponenter derfor ikke kan udledes, men det er muligt at sige mere om eksponenterne ud fra scalingteorien. y indgår i både (2.21) og (2.24), så det er muligt at udlede en såkaldt scalinglov, der beskriver sammenhængen mellem de to potenser:

$$2 - \alpha = d\nu \quad (2.25)$$

Scalingteorien tillader at en serie andre potenslove for andre parametre udledes og gør det muligt at bestemme en serie andre scalinglove for andre kritiske eksponenter. I andre love indgår andre parametre end y , der beskriver hvordan andre indgående variable ændres under en skaling. For eksempel x i

$$h'_e = l^x h_e \quad (2.26)$$

hvor h_e er det dimensionsløse eksterne magnetfelt. Disse scalinglove passer generelt godt med eksperimentielle data. Det er dog ikke muligt at bestemme nogle kritiske eksponenter med scalingteori.

2.1.3 Renormalisering

I 1974 fremsatte Wilson sin renormaliseringsteori [43, 44, 46], som udløste en nobelpris i 1982[31]. Jeg vil her gennemgå teorien i det simpleste tilfælde, som den er formuleret i [7].

Renormaliseringsteori bygger videre på principperne i scalingteori og foretager en serie skalleringstransformationer i træk, så man efter n transformationer får celledørrelsen $(l^n L)^d$ og hamiltonen $\hat{H}_n$. Disse skalleringer kan beskrives ved en operator τ således at $\tau(\hat{H}_n) = \hat{H}_{n+1}$. I selve det kritiske punkt er korrelationslængden uendelig, hvilket tillader uendeligt mange skalleringer. Renormaliseringsteorien siger, at da systemets indre egenskaber er konstante under τ , vil der være en grænsefunktion $\hat{H}^*$, der er et fixpunkt for τ :

$$\tau(\hat{H}^*) = \hat{H}^* \quad (2.27)$$

For at udnytte dette er det nødvendigt at se på en konkret Hamilton. I det følgende betragtes derfor et Ising spinsystem. Dette beskrives nærmere i 2.2.2, men lige nu er det blot nødvendigt at vide, at det har følgende Hamilton:

$$\hat{H} = - \sum_n \sum_j J_j S_n S_{n+j} \quad (2.28)$$

I praksis er det nemmest at gennemføre beregningerne med fouriertransformerede spinfordelinger $\mathbf{S}_{\mathbf{q}}$ defineret ved:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{R}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{S}_{\mathbf{q}} d\mathbf{q} \quad (2.29)$$

hvor N er antallet af gitterceller, og der integreres over den første Brillouin zone[24]. Med denne omskrivning bliver $\hat{H}$:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -N^{-1} \sum_i \sum_j J_j \int S_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} d\mathbf{q} \int S_{\mathbf{q}'} e^{i\mathbf{q}'\cdot(\mathbf{r}_i+\mathbf{r}_j)} d\mathbf{q}' \\ &= -N^{-1} \int S_{\mathbf{q}} \int S_{\mathbf{q}'} \sum_i J_j e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}_i} d\mathbf{q} \sum_j e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}_j} d\mathbf{q}' \\ &= -\frac{1}{2} \int S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} J(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \end{aligned} \quad (2.30)$$

med

$$J(\mathbf{q}) = \sum_j J_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.31)$$

da summen over i giver en deltafunktion i $\mathbf{q} + \mathbf{q}'$. I det følgende betragtes dog:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \int S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} (-\beta J(\mathbf{q}) + b) d\mathbf{q} \quad (2.32)$$

der er fremkommet ud fra betragtninger omkring tilstandssummen:

$$\hat{Z} = \sum e^{-\beta\hat{H}} \quad (2.33)$$

hvor $\beta = \frac{1}{k_b T}$ og summen løber over alle mulige tilstande. Erstattes delsummerne over hver enkelt spins tilstande nu med et integral fås:

$$\hat{Z} = \prod_n \int_{-\infty}^{\infty} \delta(S_n^2 - \frac{1}{4}) e^{-\beta\hat{H}} dS_n \quad (2.34)$$

hvor δ er Diracs deltafunktion, der her erstattes med den ikke særlig gode Gaussiske approksimation:

$$\delta(S_n^2 - \frac{1}{4}) \approx e^{\frac{-bS_n^2}{2}} \quad (2.35)$$

for passende b . Dermed bliver tilstandssummen:

$$\hat{Z} = \prod_n \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{-bS_n^2}{2}} e^{-\beta\hat{H}} dS_n = \prod_n \int_{-\infty}^{\infty} e^{\hat{H}} dS_n \quad (2.36)$$

med $\hat{H}$ som i (2.32).

En skallering med l i scalingteorien svarer i det fouriertransformerede rum til en skallering med l^{-1} . Dvs. at jo længere fremme i rækken $\hat{H}_n$ og dermed jo større domæner, jo mindre område i $\mathbf{q}$. Det er derfor fra et givet n muligt at rækkeudvikle i $\mathbf{q}$:

$$J(\mathbf{q}) = \sum_j J_j \left(1 - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j - \frac{1}{2}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)^2 \right) + \dots \quad (2.37)$$

Ser vi på et system, hvor kun nærmeste naboer vekselvirker med styrken J og positionerne $\pm a$ langs de d ortogonale akser, får vi:

$$J(\mathbf{q}) = (2d - q^2 a^2) J \quad (2.38)$$

Dette er naturligvis en alvorlig begrænsning i mængden af systemer, men ved hjælp af universaliteten kan det generaliseres til alle systemer med en endimensional ordensparameter, d dimensioner og kortrækkende vekselvirkninger. Indsættes i (2.30) fås:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \int \sigma_{\mathbf{q}} \sigma_{-\mathbf{q}} (\mu + q^2 a^2) d\mathbf{q} \quad (2.39)$$

med

$$\sigma_{\mathbf{q}} = S_{\mathbf{q}} \sqrt{\beta J} \quad (2.40)$$

og

$$\mu = \frac{b}{\beta J} - 2d \quad (2.41)$$

Skalleres med en faktor l fås:

$$\tilde{\mathbf{q}} = l\mathbf{q} \quad (2.42)$$

og

$$\sigma_{\mathbf{q}} = \rho \tilde{\sigma}_{\mathbf{q}} \quad (2.43)$$

for passende ρ . Dermed bliver:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \int \rho^2 l^{-d-2} \tilde{\sigma}_{\tilde{\mathbf{q}}} \tilde{\sigma}_{-\tilde{\mathbf{q}}} (\mu l^2 - \tilde{q}^2 a^2) d\tilde{\mathbf{q}} \quad (2.44)$$

I selve det kritiske punkt findes et fixpunkt $\hat{H}^*$ så:

$$\rho_c^2 l^{-d-2} = 1 \Rightarrow \rho_c = l^{1+d/2} \quad (2.45)$$

og

$$\mu_c = l^2 \mu_c \Rightarrow \mu_c = 0 \quad (2.46)$$

Indsættes i (2.41) fås:

$$T_c = \frac{2dJ}{bK_B} \quad (2.47)$$

Nær den kritiske temperatur fås af (2.41):

$$\mu = 2d \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) = 2dt \quad (2.48)$$

Indsættes det i (2.46) fås:

$$\tilde{t} = l^2 t \quad (2.49)$$

Sammenlignes med (2.17) fra scalingteorien ses at $y = 2$, hvorved varmekapacitetsloven (2.21) og korrelationslængdeloven (2.24) kan bestemmes absolut:

$$C_H(t) \propto t^{\frac{d}{2}-1} \quad (2.50)$$

$$\xi(t) \propto t^{-\frac{1}{2}} \quad (2.51)$$

Dette viser sig at være de samme værdier, som fremkommer med middelfeltsteori. Det er imidlertid muligt at forbedre beregningerne ved ikke at bruge den Gaussiske approksimation, men i stedet for (2.35) skrive:

$$\delta(S_n^2 - \frac{1}{4}) \approx e^{-\frac{b}{2}S_n^2 - uS_n^4} \quad (2.52)$$

og gennemfører en noget mere kompliceret regning, der forløber efter samme grundprincipper som ovenfor. Hermed fås [17]

$$\xi(t) \propto t^{-0.63} \quad (2.53)$$

og fra (2.25):

$$C_H(t) \propto t^{0.11} \quad (2.54)$$

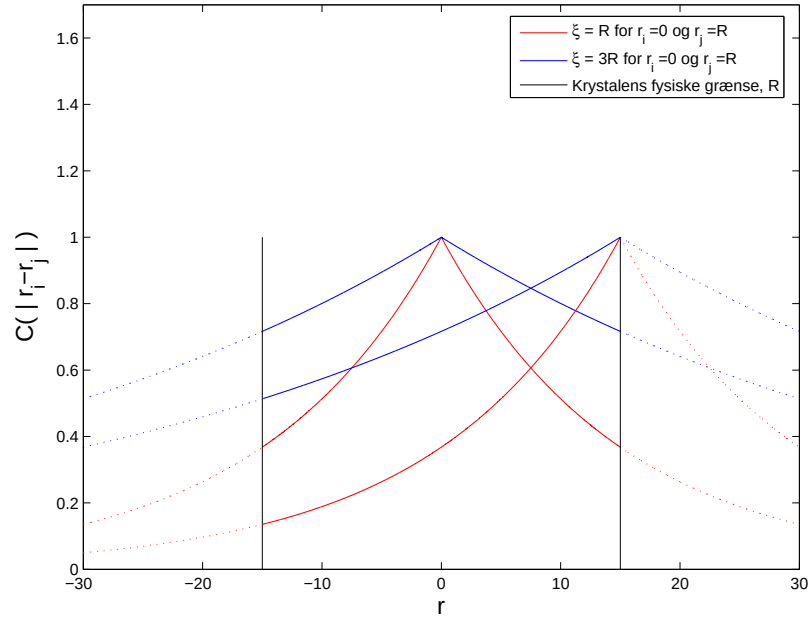
De resterende potenser kan findes ved på tilsvarende vis at bestemme en parameter, hvor fx x fra (2.26) indgår i udtrykket, isolerer x og bruge scalinglovene til at bestemme eksponenterne.

2.1.4 Kritiske faseovergange i nanopartikler

Faseovergange er et fænomen, der knytter sig til uendelige systemer, mens systemer med kun et eller et par atomer ikke gennemgår faseovergange. Nanosystemer ligger på grænsen mellem de to regimer, og der har derfor været diskussion, [16, 20] om, hvorvidt der forekommer faseovergange i dem, og hvordan den endelige størrelse i givet fald vil påvirke faseovergangene.

Det mest oplagte problem ved kombination af kritiske faseovergange og nanosystemer er, at partiklernes endelige størrelse forhindrer, at størrelsen på korrelerede områder kan divergere ved overgangstemperaturen. Der findes eksempler på systemer, hvor magnetiske korrelationer rækker ud over mere end en partikel [14], men denne effekt ser jeg bort fra. Både scaling- og renormaliseringsteoriene er bygget på antagelser om, at domænestørrelserne divergerer i overgangstemperaturen, og at man således altid kan vælge et vilkårligt stort L , som dog er småt sammenlignet med domænets størrelse. Arbejder man fx med krystaller, der kun har ca. hundrede enhedsceller på hver led svarende til ca. 20 - 40 nm i diameter, bliver $1 \ll L \ll 100$, og det er ikke uden videre muligt at skalere L

mærkbart. Det er derfor på ingen måde sikkert, at de samme lovmæssigheder, der gælder i større systemer, også gælder i nanosystemer. Selv hvis den kritiske spredning skulle opføre sig som i store systemer, og scalingteorien viser sig at gælde, behøves eksponenterne i potenslovene ikke at være de samme. Både fordi overfladeeffekter kan have indflydelse [12], og fordi renormaliseringsteorien ikke nødvendigvis er korrekt, da det ikke er sikkert at man kan foretage tilpas mange skalleringer til at nå fixpunktet, som er beskrevet i (2.27).

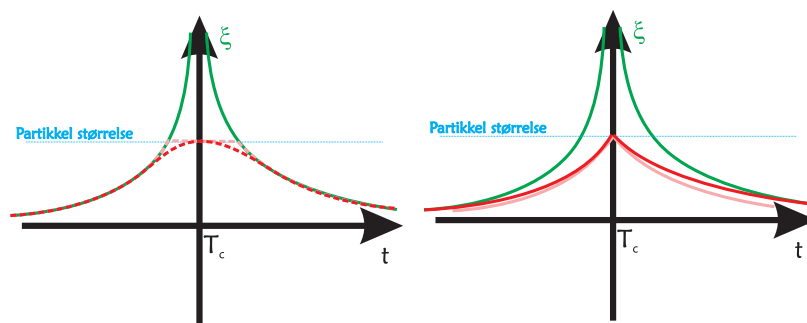


Figur 2.3: **Korrelationsstyrker i en endimensionel krystal.**

Figuren angiver, hvor korrelerede atomer på positionen r_j er med et atom henholdsvis i midten og på kanten af krystallen. Øges korrelationslængden ξ til 3 gange partiklens radius R , forekommer der ikke korrelationer over længere afstande, end når $\xi = R$, men styrken af korrelationerne inde i partiklen tiltager.

Hvis man antager, at kritiske faseovergange forekommer, og de så vidt muligt antager samme form som i store systemer, vil de korrelerede områder vokse, når T nærmer sig T_c men på et tidspunkt nå partikelstørrelsen. Her er det vigtigt at erkende, at korrelationslængden ikke er det samme som domænestørrelsen, men parameteren fra (2.4). Det betyder, at korrelationslængden sagtens kan blive større end partikelstørrelserne uden, at der forekommer korrelationer med en længere rækkevidde end partikelstørrelsen. Korrelationerne inde i partiklen bliver blot stærkere. Dette vil dog betyde, at hele partiklen vil være særdeles velkorreleret i den modsatte fase af den, der skulle dominere allerede før faseovergangen (se figur 2.4).

Det er også muligt at forestille sig, at korrelationslængdens temperaturafhængighed faktisk ændres med partikelstørrelsen så den først når op omkring partiklens størrelse ved T_c . Enten ved at hele udviklingen forskydes eller forstrækkes langs temperaturaksen, eller ved at den afbøjes når den nærmer sig partikelstørrelsen,



Figur 2.4: **Forskellig mulige udviklinger i ξ for nanosystemer**

t.v. Ud over muligheden at ξ er uændret, er her to eksempler på, hvordan den kan afbøjes, når den nærmer sig partikelstørrelsen. Her er maksimum lagt oven i partikelstørrelsen, men det kan evt. godt være forskudt.

t.h. Man kan også forestille sig, at hele korrelationslængdefunktionen kan påvirkes. Igen behøves maksimum ikke at være i partikelstørrelsen.

se figur 2.3.

2.2 Magnetisme

En af styrkerne ved teorien om kritiske faseovergange er universalitetsbegrebet, der gør det muligt at udvælge sig et særligt anvendeligt system og ud fra studier af dette sige noget om en masse andre systemer. Ofte brugte modelsystemer er magnetiske krystaller. Her undersøges retning og styrke af de enkelte atomers magnetiske moment, og hvordan disse er korrelerede. Der findes krystaller, hvor de magnetiske strukturer er gode tilnærmelser til både en- og to- samt naturligvis tredimensionelle systemer, samt både en-, to- og tredimensionelle ordensparametre, så med de rette analyseværktøjer kan studier af magnetiske systemer kortlægge store dele af alle kendte kritiske faseovergange. Med neutronspredning er det muligt at lave grundige eksperimentelle studier af netop magnetiske strukturer.

2.2.1 Magnetiske ioner

Mere konkret studeres de enkelte elektroners magnetiske moment. Elektronen er en fermion med en negativ elementarladning og et spin på $\frac{1}{2}\hbar$, der genererer et magnetisk moment. Desuden giver elektronens bane om kernen også anledning til et magnetisk moment. Langt de fleste elektroner i en krystal er bundet i indre skaller med et samlet magnetisk moment på 0, men i nogle tilfælde vil enkelte elektroner i atomernes yderste skal have et netto magnetisk moment. Ikke desto mindre reagerer alle atomer med et magnetisk moment, hvis de udsættes for et eksternt felt. Hvordan dette magnetiske moment vekselvirker med feltet afhænger af dets natur:

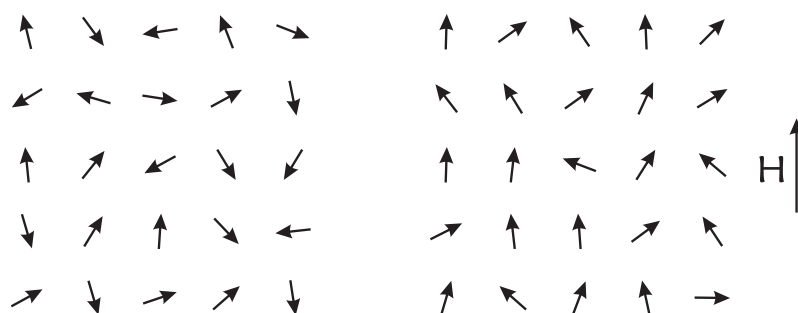
Diamagnetisme

Når et atom placeres i et felt, vil dette felt påvirke elektronernes banemoment. Klassisk set vil feltet afbøje elektronens bane, og dermed få den til at bevæge sig på en måde, der igen giver et felt modsat det eksterne felt. Effekten genfindes i en kvantemekanisk beskrivelse af en elektron bundet til en kerne og påvirker samtlige elektroner i et atoms bane en anelse, så de får et svagt magnetisk moment modsat det eksterne felt. [6] Denne effekt findes i alle materialer, men er svag og ikke interessant i det videre arbejde.

Paramagnetisme

Modsat diamagnetisme giver paramagnetisme et positivt bidrag til et eventuelt eksternt felt. Paramagnetismen opstår ved, at et magnetisk moment har lavere energi, hvis det er parallelt med et eksternt felt, end hvis det er antiparallelt. Har systemet et valg, vil det derfor vælge den energimæssigt favorable parallelle tilstand. Når den er til stede, er paramagnetisme meget stærkere end diamagnetisme, og systemer med et moment forskelligt fra 0 kaldes derfor paramagnetiske, medmindre andre effekter overskygger paramagnetismen, uanset at de også er diamagnetiske.

Den magnetiske dipolkobling mellem de enkelte momenter er så svag, at den i paramagnetiske systemer ved endelig temperatur og uden eksternt felt vil blive overskygget af termiske fluktuationer, og det paramagnetiske system vil derfor ikke have noget samlet magnetisk moment. Sættes et felt på, vil momenterne rette ind og give et bidrag til feltet, der dog igen aftager eller helt forsvinder, når feltet sættes ned eller temperaturen hæves. [6]



Figur 2.5: **Paramagnetisme** her i en krystal

t.v. Uden felt, eller over systemets overgangstemperatur, vil de enkelte momenter pege i tilfældige retninger, så det samlede magnetiske moment bliver 0.

t.h. Påtrykkes et eksternt felt, vil momenterne rette sig ind langs feltet, jo kraftigere felt og jo lavere temperatur jo mere vil momenterne lægge sig langs det eksterne felt.

2.2.2 Magnetiske vekselvirkninger

Hverken para- eller diamagnetisme giver anledning til nogen effekter uden et eksternt felt, og de kan ikke forklare de ordnede magnetiske strukturer, der findes

i nogle materialer. For at forstå dette er ikke nok at studere de enkelte atomers magnetiske moment, men derimod skal koblingerne mellem momenterne på hvert enkelt atom indregnes. Som nævnt er den intuitive dipolkobling, hvor paramagnetiske momenter mærker hinandens felt, meget svag og vil generelt ikke betyde noget ved endelige temperaturer. I stedet er det koblinger af hele elektronens tilstandsfunktion og elektrostatiske kræfter, der viser sig at dominere.

Placeres en ion med en elektron i yderste skal i et salt med et oxygenatom imellem sig (fx CoO), opnås et mellemstadium: Den yderste elektron er i princippet bundet til hver enkelt Coboltatom, men vil engang i mellem tunnelere over oxygenatomet til nabo-Coboltatomet. Selvom energien får et positivt bidrag fra elektrostatiske frastødning, giver muligheden for, at det kan ske nu og da, en større ubestemthed af positionen, hvilket gør det muligt at sænke ubestemtheden af impulsen tilsvarende og dermed få en lavere samlet energi af systemet. For at muliggøre at elektronerne kan hoppe mellem de to atomer, kræver Paulis udelukkelsesprincip imidlertid, at de har modsatrettet spin. Denne *superexchange* effekt er langt stærkere end den direkte magnetiske dipolkobling. I det nævnte system er den stærk nok til, at holde spinnene ordnet til $289K$. Andre systemer er ordnet ved endnu højere temperaturer, fx er spinnene i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ordnet ved temperaturer under $950K$ [6].

Modsat *superexchange* kan *direct exchange* give anledning til, at spinnene ordner sig parallelt. Effekten opstår når grundstoffer er ordnet i en krystal, hvor deres elektronskyer overlapper uden en mellemliggende oxygenbro. Her giver kravet om en asymmetrisk bølgefunktion koblet med elektronernes frastødning af hinanden anledning til, at det kan være fordelagtigt for spin at ordne sig parallelt (se [29]). Generelt kan exchange/superexchange-bidraget til systemets hamilton skrives i den såkaldte Heisenberg model:

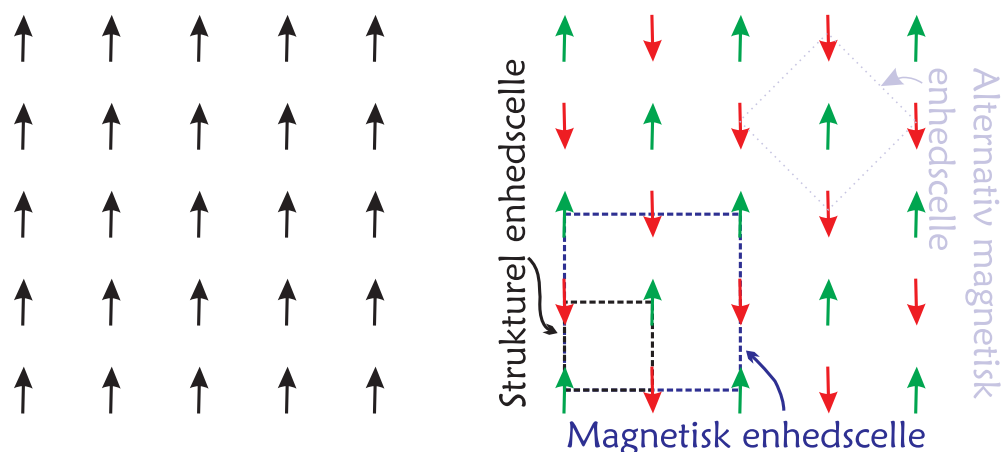
$$\hat{H}_{spin} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j \quad (2.55)$$

hvor i og j løber over samtlige elektroner i krystallen med et frit spin $\mathbf{S}$. I de fleste tilfælde kan udtrykket forsimples væsentligt. I praksis vil man fx approximere J_{ij} til at være den samme for alle nærmeste naboer, mens alle andre afstande vil give $J_{ij} = 0$. I enkelte tilfælde er det nødvendigt også at se på lidt længere rækkende koblinger. I mange systemer er der desuden en anisotropi mellem akserne, så J afhænger af den specifikke krystalakse. I Isingmodellen er det nok kun at se på spinnene langs en bestemt akse:

$$\hat{H}_{spin} = - \sum_{ij} J_{i,j} s_i^z s_j^z \quad (2.56)$$

hvor der igen ofte kun summeres over nærmeste naboer. Når magnetiske strukturer benyttes til diskussioner af kritiske faseovergange tænkes på, hvorvidt spinnene er ordnet. Ordensparameteren er styrken af de langtrækkende korrelationer, og dens dimension afhænger af, om der er tale om Isingmodellen, hvor $D = 1$, Heisenbergmodellen med $D = 3$ eller den mere sjældne X, Y model med $D = 2$. d angiver, om spinnene er ordnet på linier, i planer eller hele krystaller.

2.2.3 Magnetiske strukturer



Figur 2.6: **Ferro og Antiferromagnetisme i to dimensioner**

t.v. Ferromagnetisme. Alle momenter rettes ind langs samme akse. Er der et eksternt felt vil spinnene rette ind langs dette, medmindre geometri i krystallen forbyder eller begrænser dette.

t.h. Antiferromagnetisme. Momenterne ligger i et skakbrætmønster, med et samlet magnetisk moment på 0. Det ses, at gittervektorerne i den magnetiske enhedscelle er dobbelt så store som i den strukturelle enhedscelle.

Fortegnet på J er meget afgørende for spinnenes mønster. Er $J > 0$ vil spinnene have energimæssig fordel af at ordne sig i samme retning og således producere et ydre magnetisk felt i store domæner (se figur 2.6). Sådanne materialer kan derfor have et samlet felt, hvis de da ikke består af flere modsatrettede domæner. Dette kaldes ferromagnetisme og findes for eksempel i Fe, Ni og Co. I antiferromagneter derimod er $J < 0$. Systemet vil derfor minde om det beskrevet i 2.2.2 og ordne sig med skiftevis spin, der peger op og ned og dermed ikke producere noget ydre magnetisk felt (se figur 2.6). Klassiske eksempler på antiferromagneter er da netop også metaloxider. Systemet har ikke noget samlet magnetisk moment og ligner udefra para- eller umagnetiske systemer. Ikke desto mindre er de meget tydelige at genkende med bestemte teknikker, og de er velegnede til studier af faseovergange.

Når antiferromagnetiske materialer opvarmes, vil spinnene begynde at fluktuerere mere og mere og over en kritisk temperatur kaldet Néel temperaturen, vil systemet have udviklet sig til en paramagnet.

2.2.4 Isingmodellen

I mange krystaller findes anisotropier, der retter spinnene ind langs en bestemt akse. Introduceres et anisotropiled langs z akse, bliver $\hat{H}$:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} J_{i,j} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j - C \sum_i (\hat{s}_i^z)^2 \quad (2.57)$$

$$= \sum_{i,j} \frac{1}{2} J_{i,j} (\hat{s}_i^+ \hat{s}_j^- + \hat{s}_i^- \hat{s}_j^+ + 2\hat{s}_i^z \hat{s}_j^z) - C \sum_i (\hat{s}_i^z)^2 \quad (2.58)$$

hvor C er styrken af anisotropien, og $\hat{s}^\pm$ er de sædvanlige hæve- og sænkeoperatører for spinnene. For $s > \frac{1}{2}$ giver dette anledning til en opsplittning af egentilstandene således at alle de laveste energitilstande indeholder spin parallelle med z . Co har et spin på $\frac{3}{2}$, men for simpelhedens skyld vil jeg nøjes med at betragte et system med af to koblede $s = 1$ partikler, der hver især har egentilstandene for $\hat{s}^z$:

$$\hat{s}^z |\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle \quad (2.59)$$

$$\hat{s}^z |\circ\rangle = 0 |\circ\rangle \quad (2.60)$$

$$\hat{s}^z |\downarrow\rangle = -|\downarrow\rangle \quad (2.61)$$

Egentilstandene for $\hat{H}$ bliver da i $|\uparrow\rangle, |\circ\rangle, |\downarrow\rangle$ basen:

Egenfunktioner for $\hat{s}^z$	Egenfunktioner for $\hat{H}$	E
$\hat{H} \uparrow\uparrow\rangle = (J - 2C) \uparrow\uparrow\rangle$	$ \uparrow\uparrow\rangle$	$J - 2C$
$\hat{H} \downarrow\downarrow\rangle = (J - 2C) \downarrow\downarrow\rangle$	$ \downarrow\downarrow\rangle$	$J - 2C$
$\hat{H} \circ\uparrow\rangle = J \uparrow\circ\rangle - C \circ\uparrow\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\circ\rangle + \circ\uparrow\rangle)$	$J - C$
$\hat{H} \uparrow\circ\rangle = J \circ\uparrow\rangle - C \uparrow\circ\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\circ\rangle - \circ\uparrow\rangle)$	$-J - C$
$\hat{H} \circ\downarrow\rangle = J \downarrow\circ\rangle - C \circ\downarrow\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\downarrow\circ\rangle + \circ\downarrow\rangle)$	$J - C$
$\hat{H} \downarrow\circ\rangle = J \circ\downarrow\rangle - C \downarrow\circ\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\downarrow\circ\rangle - \circ\downarrow\rangle)$	$-J - C$
$\hat{H} \uparrow\downarrow\rangle = J \circ\circ\rangle - (J + 2C) \uparrow\downarrow\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\downarrow\uparrow\rangle - \uparrow\downarrow\rangle)$	$-J - 2C$
$\hat{H} \downarrow\uparrow\rangle = J \circ\circ\rangle - (J + 2C) \downarrow\uparrow\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2+a_+^2}}(\uparrow\downarrow\rangle + a_+ \circ\circ\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$	$-\frac{1}{2}J - C + b$
$\hat{H} \circ\circ\rangle = J(\downarrow\uparrow\rangle + \uparrow\downarrow\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2+a_-^2}}(\uparrow\downarrow\rangle + a_- \circ\circ\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$	$-\frac{1}{2}J - C - b$

med

$$a_\pm = \frac{J + 2C \pm 2b}{2J}, \quad b = \sqrt{\frac{9}{4}J^2 + C^2 + JC} \quad (2.62)$$

Vis skal interessere os for grænsen $C \gg J$:

$$b \simeq C \sqrt{1 + \frac{J}{C}} \quad (2.63)$$

$$\simeq C(1 + \frac{J}{2C}) \quad (2.64)$$

$$= C + \frac{1}{2}J \quad (2.65)$$

så de to nederste egentilstande bliver:

$$\begin{aligned}\hat{H} \frac{1}{\sqrt{2+(1+2\frac{J}{C})^2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + (1+2\frac{J}{C})|\circ\circ\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) &= 0|\dots\rangle \\ \hat{H} \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) &= (-J-2C)\frac{1}{\sqrt{2}}|\dots\rangle\end{aligned}$$

C dominerer i energiledet så tilstandene vil blive splittet i flere grupper, hvor den med lavest energi indeholder:

$$\phi_1 = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad E_1 = J - 2C \quad (2.66)$$

$$\phi_2 = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad E_2 = J - 2C \quad (2.67)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle), \quad E_3 = -J - 2C \quad (2.68)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle), \quad E_4 = -J - 2C \quad (2.69)$$

For alle 4 tilstande gælder, at

$$\hat{H} = J_{i,j} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j \phi \simeq (J_{i,j} \hat{s}_i^z \hat{s}_j^z - 2C) \phi \quad (2.70)$$

så ved at forskyde energiens nulpunkt med $-2C$ kan $\hat{H}_{\text{Ising}}$ i $C \gg J$ grænsen skrives:

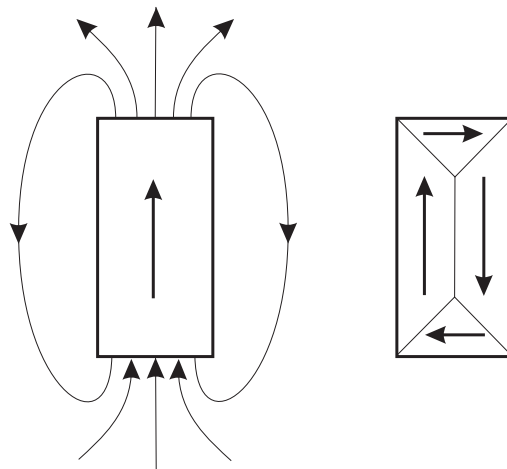
$$\hat{H}_{\text{Ising}} = \sum_{i,j} J_{i,j} \hat{s}_i^z \hat{s}_j^z \quad (2.71)$$

Dette kaldes Isingmodellen.

2.2.5 Magnetisme i nanopartikler

Der findes eksempler på at magnetiske systemer ændrer karakter, når de reduceres til nanostørrelse.

Betrægter man en bulk ferromagnet uden eksternt felt, vil den være opdelt i mindre domæner, som hver især er ordnet med parallelle magnetiske momenter, men som er orienteret så de udligner hinanden. Det skyldes, at det koster energi for systemet at danne et eksternt felt, og denne energi (blandt flere andre navne også kaldet den magnetostatiske energi) er større end det, det koster at lave domænevægge, og dermed opdele et system i mindre domæner, der ophæver hinandens eksterne felt (se figur 2.7). Energien, det koster at lave en domænevæg, vil være proportional med væggens overflade, dvs. $E_{\text{domain}} = C_{\text{domain}} R^2$ for runde partikler. Energiomkostningen ved at generere et ydre felt er proportional med feltets styrke, og den er igen proportionalt med systemets volumen. Energien bliver altså som $E_{\text{magnetostatisk}} = C_{\text{magnetostatisk}} R^3$ for runde partikler. For $R < \frac{C_{\text{domain}}}{C_{\text{magnetostatisk}}}$ gælder derfor, at det sammenlagt koster energi at lave en domænevæg, og systemets grundtilstand er derfor et ferromagnetisk domæne med et eksternt felt, mens systemer over denne grænse vil bestå af flere domæner, der modvirker hinandens eksterne felter. Grænsen kan for eksempel gå ved 100 nm [6]. Magnetiseringen vil ofte være fastlåst langs en bestemt akse enten på grund af krystallens form eller anisotropier.



Figur 2.7: **Magnetiske domæner.**

t.v. Et ferromagnetisk system uden domængevæge. Systemet har et stærkt samlet moment.

t.h. Et ferromagnetisk system opdelt i 4 domæner. Systemet har ikke noget samlet moment.

Betragter man et system af enkeltdomæne ferromagnetiske nanopartikler som beskrevet ovenfor, har vi et system der minder om en paramagnet. Nu udgøres momenterne dog ikke af enkelte atomare momenter, men derimod hele nanokrystaller, og systemet kaldes derfor en superparamagnet.

Kapitel 3

Eksperimentielle metoder

I det følgende vil jeg beskrive de eksperimentelle metoder, der er brugt til analysen af CoO. Det vil primært sige neutronspreddning, men også røntgenspreddning vil blive beskrevet, og elektronmikroskopi vil meget kort blive berørt. Beskrivelsen vil ikke være udtømmende, men koncentrere sig om 3 hovedområder: Måling af endelige størrelser i prøven, måling af magnetiske momenter og måling af dynamiske egenskaber.

3.1 Spredning

Spredning er en fællesbetegnelse for mange forskellige eksperimentelle teknikker, der alle er kendetegnet ved, at man sender et beam af velkendte partikler mod sin prøve, lader dem vekselvirke med prøven og måler, hvor partiklerne ender. Den generelle teori afhænger ikke af præcis, hvilke partikler man benytter, og vil derfor blive gennemgået først.

Den indkommende partikelstråle beskrives i punktet $\mathbf{r}$ som en planbølge:

$$\psi(\mathbf{r}) = ae^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (3.1)$$

hvor $\mathbf{k}_i$ er en bølgevektor, der er omvendt proportional med bølgelængden λ_i :

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} \quad (3.2)$$

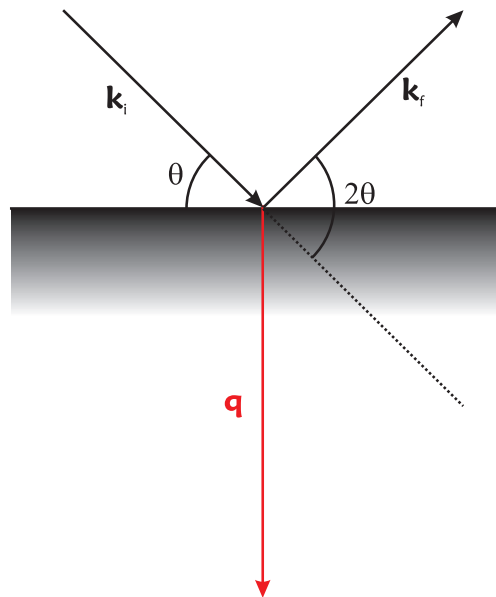
og parallel med impulsen:

$$\mathbf{p}_i = \hbar \mathbf{k}_i \quad (3.3)$$

Nogle partikler vil blive absorberet af prøven. Andre vil vekselvirke med prøven og forlade prøven med bølgevektoren $\mathbf{k}_f = \frac{2\pi}{\lambda_f}$ efter at have overført en impuls på

$$\hbar \mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \quad (3.4)$$

til prøven og have ændret retning med en vinkel, der benævnes 2θ . Forholdet mellem antallet af partikler, der fortsætter uhindret igennem prøven, og de der ikke gør, bruges til at lave fx røntgen- og elektronmikroskopibilleder med. Retningen og intensiteten af de partikler, der bliver spredt, bruges blandt andet til



Figur 3.1: **Spredning**

Illustration af indkommende og udgående bølgevektorer ($\mathbf{k}_i$ og $\mathbf{k}_f$), spredningsvektor ($\mathbf{q}$) og spredningsvinkel (θ) i tilfælde af elastisk spredning.

at lave spredning med. I tilfælde af elastisk spredning gælder desuden at $k_i = k_f$.

En serie parametre benyttes til at beskrive det indkommende beam. Ud over hvilke partikler det består af, deres bølgelængde, samt partikelspecifikke egenskaber, benyttes følgende begreber, der her defineres løst:

Flux

Antallet af partikler der passerer gennem en flade pr. tidsenhed, delt med arealet af fladen projiceret ned i et plan vinkelret på beamets retning.

Monochromacitet

D.v.s. ensartethed i energien. Jo mere monochromatisk, jo mere er partiklernes energi koncentreret om en bestemt energi. I alle efterfølgende eksperimenter ønskes beamet så monochromatisk som muligt, og der gøres derfor noget aktivt for at opnå dette.

Kollimation

I et velkollimeret beam er divergensen meget lille. Divergensen for en partikel angiver vinklen mellem $\mathbf{k}$ og $\mathbf{k}_{\text{middel}}$ for beamet.

Brillians

Især indenfor røntgenspredning bruges begrebet brillians som et forsøg på at samle nogle af de forskellige kvaliteter ved et beam i et tal. Brillians er defineret som [2]:

$$Brillians = \underbrace{\frac{\text{Antal partikler}}{\text{sekund} * (\text{mm}^2 \text{ kilde overflade})}}_{\text{Fluks}} \underbrace{\frac{1}{(\text{mrad}^2)}}_{\text{divergens}} \underbrace{\frac{1}{(0.1 \% \text{ Baandbredde})}}_{\text{Monochromacitet}} \quad (3.5)$$

Brillians siger dog i praksis ikke det hele, da der er stor forskel på, hvor stor vægt de enkelte indgående egenskaber har afhængigt af eksperimentet. Mange diffraktionseksperimenter kan leve med en relativt høj vertikal divergens, men er meget mere følsomme over for horisontal divergens. Tilsvarende accepterer småvinkel neutron spredning ofte en mindre god monochromacitet, hvis det giver højere flux, men det kræver meget lav divergens. Begrebet bruges derfor mest inden for røntgenspredning, hvor forskellen i brillians mellem forskellige kilder er så stor, at det overskygger begrebets unøjagtighed.

3.1.1 Ellastisk diffraktion

Vekselvirker en partikel givet som en planbølge med noget i prøven, hvis størrelse er så småt, at beampartiklen ser det som punktformigt, vil bølgen delvist blive omdannet til en kugleformet bølge, der bevæger sig ud fra sprederen. Den nye bølge kan i punktet $\mathbf{r}'$ skrives:

$$\psi(\mathbf{r}') = \psi_i(\mathbf{r}) \frac{-b}{\mathbf{r}' - \mathbf{r}} e^{ik_f |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.6)$$

hvor b er spredningslængden og beskriver styrken af spredningen.

Hvis prøven består af flere sådanne spreadere, vil spredningen blive en superposition af kuglebølger fra prøvens enkelte spreadere. I det kinematiske tilfælde, hvor spredningen fra hver enkelt spredere er så lille, at fluksen kan antages at være konstant gennem prøven,¹ og man kan bortapproximere sekundær spredning, fås:

$$\psi(\mathbf{r}') = \sum_j \frac{-b_{\mathbf{r}_j}}{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'} e^{ik_f |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j|} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.7)$$

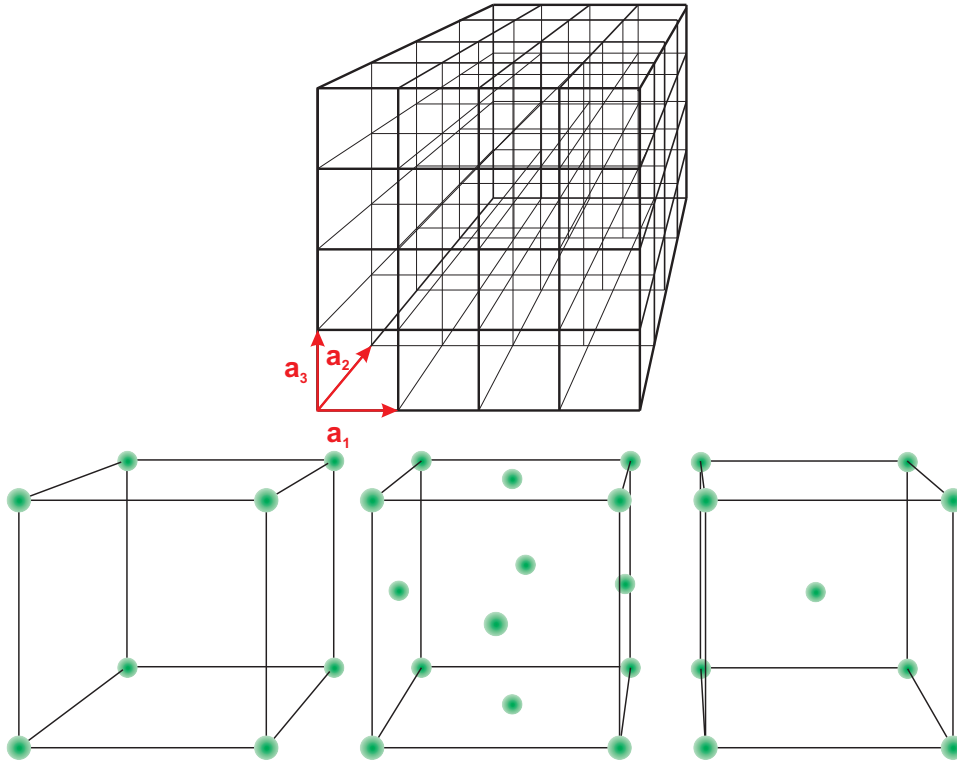
I tilfældet hvor $r' \gg |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ for vilkårlige i, j kan $k|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j|$ skrives $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j)$:

$$\psi(\mathbf{r}') = \sum_j \left(\frac{b_{\mathbf{r}_j}}{r'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \right) e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} \quad (3.8)$$

3.1.2 Spredning på krystaller

Jeg vil især koncentrere mig om spredning på krystaller. En krystal består af

¹I praksis vil både refleksion og absorption gøre, at fluksen ikke er konstant gennem hele prøven. Men så længe den er næsten konstant over store nok områder fx hele nanokrystaller, korrelerede områder, strukturer, der kan ses med den givne instrument opløsning eller lignende, er det tilstrækkeligt.

Figur 3.2: **Krystalstrukture**

øverst En krystal består af en masse ens enhedsceller dannet fra vektorerne $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ og $\mathbf{a}_3$. Hver enhedscelle har den samme indre struktur, fx:

n.t.v. Sempel kubisk enhedscelle med et atom per celle.

n.m. Face Centeret Cubic enhedscelle med fire atomer per celle.

n.t.h. Body Centeret Cubic enhedscelle med to atomer per celle.

atomer eller molekyler ordnet i et periodisk gitter frembragt af gittervektorer $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ og $\mathbf{a}_3$. Til hver gitterpunkt $\mathbf{r}_j = n_{1j}\mathbf{a}_1 + n_{2j}\mathbf{a}_2 + n_{3j}\mathbf{a}_3$, $n_{1j}, n_{2j}, n_{3j} \in \mathbb{N}$ hører en enhedscelle, som kan indeholde et enkelt atom eller molekyle, eller mange forskellige i positionerne $\mathbf{r}_i$. Særlig kendt er den simple kubiske, *Body Centeret Cubic* (BCC) og *Face Centeret Cubic* (FCC), der alle 3 er bygget op over kubiske enhedsceller - det vil sige $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ og $\mathbf{a}_3$ er ortogonale og lige lange. Både FCC og BCC kan også beskrives ved en ikke kubisk cellestruktur med færre atomer per enhedscelle, men beskrives normalt i den kubiske form, da den er let at regne på og nemmere at visualisere. (Se figur 3.2)

Spredt man på en krystal, kan summen i (3.8) splittes op i en sum over en enhedscelle gange en sum over gitteret:

$$\psi(\mathbf{q}, \mathbf{r}') = \underbrace{\sum_{\mathbf{r}_j} \frac{b_{\mathbf{r}_j}}{r'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}}_{\text{Celle sum}} \underbrace{\sum_{\mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}}_{\text{Gitter sum}} \quad (3.9)$$

Den første sum er på et overskueligt antal led og kaldes krystallens strukturfaktor $F_N(\mathbf{q})$. Strukturfaktoren må beregnes for hver enkelt krystal, mens anden sum

i (3.9) for selv mikroskopiske krystaller er på milliarder af atomer. Ser vi på et bestemt $\mathbf{q}$, svarer hvert bidrag i summen til en vektor i det komplekse plan med længden 1 og vinklen $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ til den reelle akse. Summeres disse vektorer, bliver resultatet neglignibelt, medmindre $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = 2\pi n$, $n \in \mathbb{Z}$. $\mathbf{r}$ splittes i vektorer langs gittervektorerne:

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.10)$$

og $\mathbf{q}$ i reciprokke gittervektorer:

$$\mathbf{q} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3 \quad (3.11)$$

hvor:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (3.12)$$

De reciprokke gittervektorer er konstrueret så:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{i,j} \quad (3.13)$$

Dermed bliver $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = 2\pi(n_1 h + n_2 k + n_3 l)$, der giver et heltal, hvis og kun hvis h, k og l er heltal.

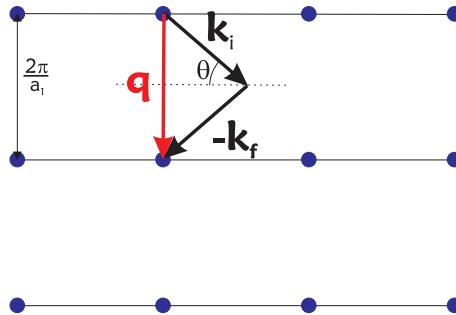
(3.9) giver altså 0, medmindre h, k, l i (3.11) er heltal, i hvilket tilfælde anden del af summen giver et bidrag, og det er nødvendigt at evaluere første del. Betingelsen opskrives også nogle gange:

$$\mathbf{q} = -\boldsymbol{\tau} \quad (3.14)$$

hvor $\boldsymbol{\tau}$ er en reciprok gittervektor, der beskriver den impuls, $\hbar \boldsymbol{\tau}$ krystallen overfører til neutronen, mens $\hbar \mathbf{q}$ er den impuls, neutronen overfører til krystallen.

Braggs Lov

Betingelsen er ækvivalent med Braggs lov [3]: Betragt figur (3.3). I dette tilfælde



Figur 3.3: $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ skal være en reciprok gittervektor, dvs. gå fra et punkt til et andet i det reciprokke gitter.

er der refleksion fra et plan, når $\mathbf{q}$ går fra et punkt til et andet i det reciproke gitter:

$$|\mathbf{q}| = |b_1| = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_1|} \quad (3.15)$$

Desuden ses at

$$\frac{1}{2}q = k \sin(\theta) \quad (3.16)$$

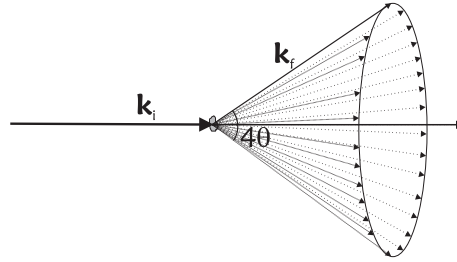
Indsættes (3.2), (3.15) og $|\mathbf{a}_1| = d$, hvor d er afstanden mellem to gitterplaner med normalvektor $\mathbf{a}_1$, fås:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{2\pi}{d} &= \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta) \\ \Leftrightarrow \lambda &= 2d \sin(\theta) \end{aligned} \quad (3.17)$$

hvilket genkendes som Braggs lov. De to formuleringer er faktisk ækvivalente i selve Braggpunktet (det punkt i det reciproke gitter hvor Braggs lov er opfyldt), men vi får også brug for at se, hvad der sker i nærheden af Braggpunktet, og her er Braggs lov ikke længere tilstrækkelig.

Pulverdiffraktion

Et pulver består af en masse små krystaller, der ligger tilfældigt imellem hin-



Figur 3.4: **Debye-Scherrer cone fra diffraction på pulver.** De mange krystaller gør, at neutroner ikke kun bliver spredt i en retning, men i alle retninger, hvor spredningsvinklen opfylder braggbetingelsen.

anden. I CoO-nanoprøverne er en typisk diameter 20 nm, og prøven har et samlet volumen på nogle kubikcentimeter, hvilket giver i størrelsesordenen 10^{14} krystaller. Selv med væsentligt større krystaller kan man antage, at der er krystaller, der er orienteret i alle retninger. Dermed forekommer der altid spredning, hvis vinklen mellem $\mathbf{k}_i$ og $\mathbf{k}_f$ opfylder Braggbetingelserne. Braggspredning ved vinklen θ vil danne en kegle, kaldet en *Debye-Scherrer cone*, ud fra prøven (se figur 3.4). Mens det er nemt og hurtigt at finde længden af alle målbare $\mathbf{q}$ med pulverspredning ved blot at scanne over vinklerne, er det til gengæld umuligt at bestemme retningen på $\mathbf{q}$ med pulverspredning.

3.1.3 Tværsnit

I praksis måles ikke $\psi(\mathbf{q}, r')$, men det differentielle spredningstværsnit:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{\Psi} \frac{\text{neutroner spredt i rumvinklen } d\Omega \text{ per sek.}}{d\Omega} \quad (3.18)$$

hvor Ψ er den indkommende fluks. Det samlede spredningstværsnit er:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (3.19)$$

Integreret over alle rumvinkler. I tilfælde af uelastisk spredning benyttes det partielle differentielle spredningstværsnit:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} &= \frac{1}{\Psi} \frac{\text{neutroner spredt med rumvinklen } d\Omega}{d\Omega} \\ &\times \frac{\text{med energier } [E_f; E_f + dE_f] \text{ per sek.}}{dE_f} \end{aligned} \quad (3.20)$$

kombineres (3.8) og (3.18) fås:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \sum_{\mathbf{r}} b_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 \quad (3.21)$$

og for en krystal:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \overbrace{\sum_{\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}}^{\text{Celle sum}} \overbrace{\sum_{\mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}}^{\text{Gitter sum}} \right|^2 \quad (3.22)$$

$$= \left| F_N(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 \quad (3.23)$$

3.1.4 Linjeforbredning

I afsnit 3.1.1 blev gittersummen af (3.9) eller (3.22) analyseret under antagelse af, at der var rigeligt med celler i krystallen til, at det ville give et bidrag kun, når $\mathbf{q}$ var en reciprok gittervektor. Bliver krystallerne imidlertid tilpas små, er dette ikke længere korrekt. Er $\mathbf{q} = \mathbf{a}_1^* + \boldsymbol{\epsilon}$, bliver hver enkelt bidrags vinkel i det komplekse plan $\theta = (n_1(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{a}_1))_{\text{mod } 2\pi}$. Så for et givet antal gitterplaner N vil spredning med $\theta = N(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{a}_1) \lesssim 2\pi$ give et endeligt resultat (se figur 3.5). Mere stringent:

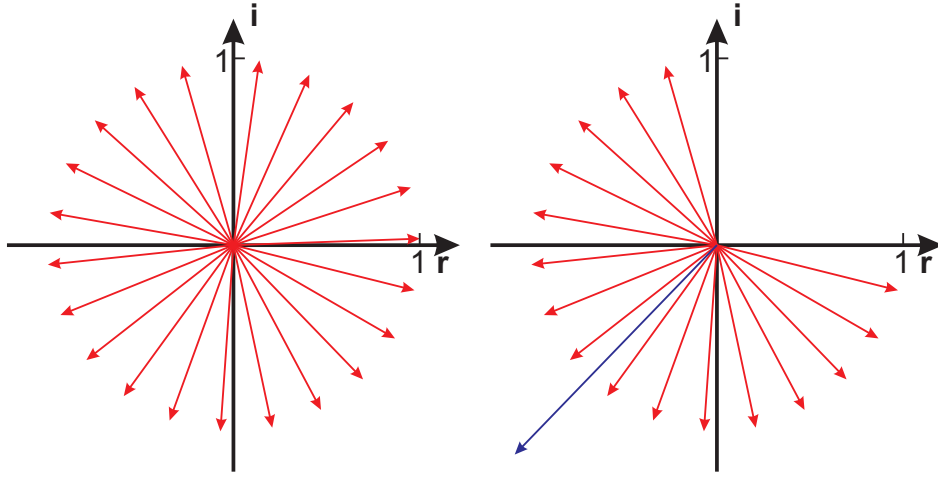
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| b \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 = \left| b \sum_{n_1=0}^{N_1} e^{i2\pi h n_1} \sum_{n_2=0}^{N_2} e^{i2\pi k n_2} \sum_{n_3=0}^{N_3} e^{i2\pi l n_3} \right|^2 \quad (3.24)$$

Vi betragter nu en krystal, hvor både gitterstruktur og krystalform er kubisk, og antager, at både kn_2 og $ln_3 =$ giver et heltal:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\mathbf{a}_1}} \propto \left| \sum_{n_1=0}^{N_1} (e^{i2\pi h})^{n_1} \right|^2 \quad (3.25)$$

hvor $h \in \mathbb{R}$ tillades. Dette er en geometrisk sum og kan skrives [2]:

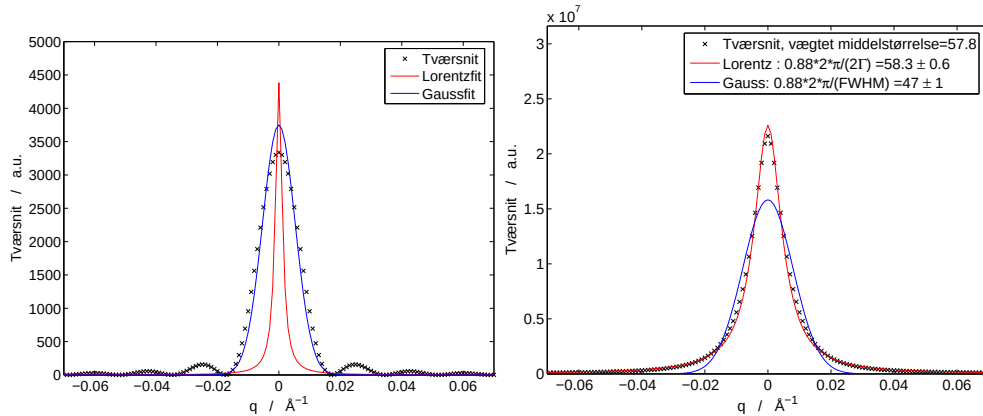
$$\sum_{n_1=0}^{N_1} (e^{i2\pi h})^{n_1} = \frac{1 - e^{i2\pi N_1 h}}{1 - e^{i2\pi h}} = \frac{\sin(\pi N_1 h)}{\sin(\pi h)} e^{i2\pi(N_1-1)h} \quad (3.26)$$



Figur 3.5: **Forbredning for små krystaller.**

t.v. I en uendelig krystal vil gitterledet i (3.22) give 0, medmindre $\mathbf{q}$ er en reciprok gittervektor.

t.h. I en endelig krystal vil også $\mathbf{q}$ vektorer tilpas nær en reciprok gittervektor give et endeligt resultat i (3.22).



Figur 3.6: **Linjeform for en kubisk krystal med 20 gitterlag.**

t.v. Er alle krystaller samme størrelse, bliver resultatet tydelige sidetoppe.

t.h. Lognormalfordelte krystalstrørelser med $\sigma = 1/1.6$, $\mu = 2$ og $\text{scale} = 2$ giver glatte haler. Formen tilnærmes meget bedre med en Lorentzform end en Gaussform. Den vægtede middeldiameter er vægtet efter de forskellige partikelstørrelses samlede volumen. Det ses, at (3.32) tilnærmelsesvis er opfyldt for Lorentzfittet.

Spredningen er maksimal ved ($h = 0$):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\mathbf{a}_1}} \propto \frac{\sin^2(\pi N_1 h)}{\sin^2(\pi h)} \quad (3.27)$$

$$\lim_{h \rightarrow 0} N_1^2 \quad (3.28)$$

Nu kan halværdibredden (h_{FWHM}) findes:

$$\frac{1}{2}N_1^2 = \frac{\sin^2(\pi N_1 h_{\text{FWHM}})}{\sin^2(\pi h_{\text{FWHM}})} \quad (3.29)$$

$$\Leftrightarrow \sin(\pi N_1 h_{\text{FWHM}}) = \frac{1}{\sqrt{2}}N_1 \sin(\pi h_{\text{FWHM}}) \quad (3.30)$$

og da $\sin(ax) \approx ax - \frac{1}{6}(ax)^3$:

$$h_{\text{FWHM}} = 0.84 \frac{1}{N_1} \quad (3.31)$$

Og da $h = 2\pi a_1 = 2\pi d$ og $N = 2R/d$, hvor d er afstanden mellem to gitterplaner, fås:

$$q_{\text{FWHM}} = 0.88 \frac{2\pi}{2R} \quad (3.32)$$

hvor $2R$ er bredden af partiklen. Udregningen er foretaget for en krystal, hvor både gitterstruktur og form er kubisk, og q ligger på en reciprok gitterakse.

Figur 3.6 **t.v.** viser spredningstværsnittet i (3.27). Den endelige størrelse giver ikke kun anledning til, at deltafunktionen er erstattet med en nærmest Gauss-formet top, men også tydelige sidetoppe. I pulverspredning ses derimod normalt en Lorentzformet top. Det skyldes at man normalt studerer partikler, hvis størrelse er lognormalfordelte (lognormal-, Gauss- og Lorentzfunktionerne findes i bilag C). I figur 3.6 **t.h.** ses signalet fra en lognormalfordeling af partikler med spredning som i (3.27), samt det bedste fit til henholdsvis en Gauss- og en Lorentzfunktion. Som det kan ses er Lorentzformen her det bedste fit og sammenhængen mellem middelstørrelse og toppens brede ligger meget tæt på (3.32). Her er størrelsen midlet i forhold til partiklernes volumen, idet tværsnittet er proportionalt med partiklernes volumen.

Der gælder et generelt resultat af samme form som (3.32):

$$B = \frac{K\lambda}{L \cos(\theta)} \quad (3.33)$$

hvor $2R$ er partiklens diameter, og K afhænger blandt andet af krystallens præcise form, struktur og hvilket reciprok gitterpunkt, der måles [33, 21]. Dette resultat kaldes Scherrerformlen og bliver i q -rummet [18]:

$$2R = \frac{K2\pi}{q_{\text{FWHM}}} \quad (3.34)$$

Da vi ikke kender vores partiklers størrelsesfordeling, har vi blot brugt den originale værdi på $K = 0.94$ [21].

3.1.5 Korrelationslængder

Sidste afsnit beskrev, hvordan en endelig partikelstørrelse giver en forbreddning af Braggtoppene. Her beskrives, hvordan noget tilsvarende sker, når man spreder på en prøve med en endelig korrelationslængde, og hvordan de to effekter kombineres.

Fra billedet med mindre øer, hvor krystallen er forskelligt ordnet, (figur 2.2) må

man forvente, at en endelig korrelationslængde vil give en effekt i stil med den endelige partikelstørrelse. Til forskel fra partikelstørrelsen, som kan ses som en stepfunktion, er der dog her tale om en funktion, der domineres af en eksponentielt aftagende faktor, så linjeformen er ikke nødvendigvis den samme. Intensiteten af spredning fra en krystal med korrelationslængden ξ kan for et 3-d Ising system skrives:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left| \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} \langle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} s_{\mathbf{r}_1} | s_{\mathbf{r}_2} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2} \rangle \right|^2 \quad (3.35)$$

$$= \left| \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \langle s_{\mathbf{r}_1} s_{\mathbf{r}_2} \rangle \right|^2 \quad (3.36)$$

$$= \left| \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} \langle s_{\mathbf{r}_1} \rangle \langle s_{\mathbf{r}_2} \rangle \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} e^{-\frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{\xi}} \right|^2 \quad (3.37)$$

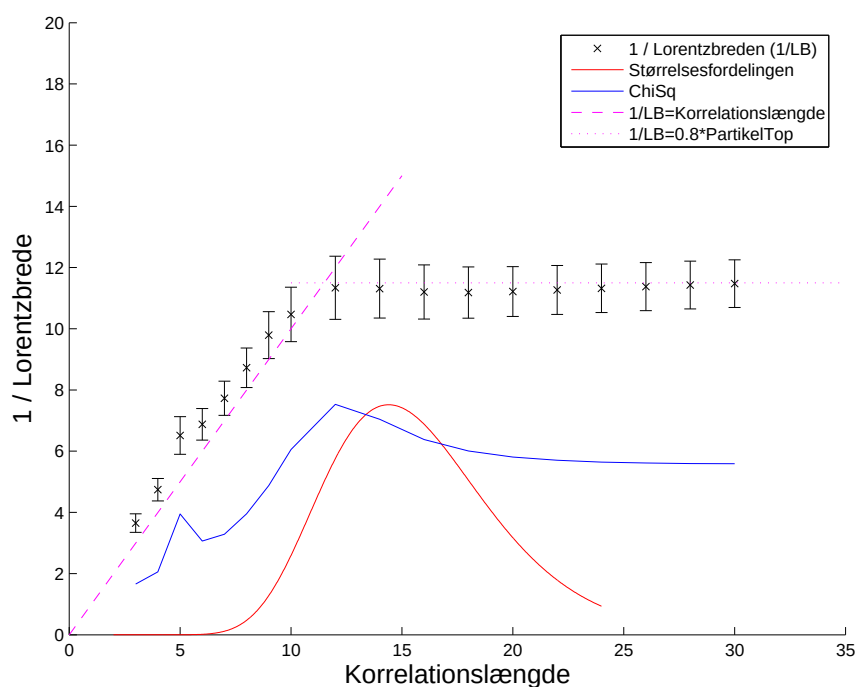
hvor (2.4) er brugt i (3.37), og der ses bort fra evt. langtrækkende ordens bidrag til tværsnittet. Eksisterer langtrækkende orden, vil det give anledning til en ekstra deltafunktion i selve Braggtoppen som fra (3.22).

(3.37) kan ikke uden videre evalueres, men er partiklen meget større end korrelationslængden, kan det approximeres til en Lorentzform [7] (5.35).

I dette projekt er det relevant at betragte området, hvor partikelstørrelse og korrelationslængde er sammenlignelige. Her gælder denne approximation dog ikke. For at bestemme formen her, og hvordan Γ afhænger af ξ og R , i området $\xi \sim R$ er problemet blevet løst med computerkraft. Er partiklerne tilpas små, er det realistisk at sætte en computer til at beregne summen eksakt. Resultatet af dette kan ses i figur 3.7. Figuren viser 3 grafer: a) Den lognormal-størrelsesfordeling, der er brugt til beregningerne som funktion af R med et toppunkt nær $R = 14$ enhedsceller. b) $2\pi/\Gamma$ for et fit af det beregnede signal til en Lorentz og c) χ^2 for dette fit, begge som funktion af ξ . Den absolutte størrelse af errorbars og χ^2 er ikke troværdig: Den benyttede fittealgoritme skal bruge fejl på de datapunkter, der fittes. Da der er tale om eksakte beregninger, er der ingen fejl, og en fejl, som den ville se ud ved faktiske målinger, er derfor tilføjet. Den faktiske størrelse afhænger dog af valg fra min side. Den relative størrelse vil dog være korrekt og kan derfor sammenlignes.

Det ses, at χ^2 aldrig bliver meget større end ved $\xi \gg R$, hvor Lorentzformen er en god approximation, så formen kan altid approximeres til en Lorentz, omend χ^2 viser at approximationen er bedst langt fra $\xi \sim R$. Det kan også ses, at $\xi = \frac{2\pi}{\text{FWHM}}$ er en god approximation helt op til et skæringspunkt, hvorover $R = \frac{C2\pi}{\text{FWHM}}$ med $C = 0.8$ er en god approximation. Skæringspunktet ligger nær $\xi = CR$.

Desværre vokser regnetiden kraftigt med større partikler. (3.37) indeholder en dobbelt sum over krystallen, og antallet af led, og dermed regnetiden, vokser derfor med partikelstørrelsen i anden eller R^6 . Eksakte beregninger bliver derfor meget hurtigt uoverkommelige. I praksis er beregningerne gjort på runde partikler, der er lognormal fordelt omkring en diameter på 14 enhedsceller, hvilket



Figur 3.7: **Simulerede Lorentzbredder**

Spredning fra partikler med forskellige korrelationslængder er beregnet på computer og efterfølgende fittet til en Lorentz. Figuren viser både $2\pi/\Gamma$, som funktion af ξ (sort), størrelsesfordelingen af de partikler, der er blevet simuleret som funktion af R (rød) og χ^2 som funktion af ξ (blå), de to sidste skalleret så de kan ses på figuren. Når korrelationslængden øges, vokser $2\pi/\Gamma$ af spredningssignalet først lineært for efter et punkt at knække og blive konstant. Punktet svarer til $0.8 \cdot \text{centrum for størrelsesfordelingen}$. Når $\xi \rightarrow \infty$, reduceres udtrykket ikke til Scherrerformlen. Det skyldes, at der er tale om korttrækkende orden med uendelig korrelationslængde, ikke langtrækkende orden.

svarer til en diameter på $\sim 7\text{nm}$. Beregningerne giver en samlet regnetid på en lille uge på en computer fra 2007. Selvom der i dag findes bedre processorer, og beregningerne egner sig til at blive parallelliseret ud på flere computere, er det stadig meget krævende at lave beregningerne for $\sim 20\text{ nm}$ -partikler. På ovennævnte computer svarer en 20 nm -beregning således til to års beregningstid. Der findes en symmetri i (3.37), idet man kan skifte til polære koordinater og se, at problemet kun afhænger af $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ og vinkelen mellem $\mathbf{r}$ og $\mathbf{q}$. Desværre overstiger komplikationerne ved at kombinere den endelige størrelse med de polære koordinater det, man vinder ved at udnytte symmetrien. Da det altså ikke er realistisk at lave beregningerne på de faktiske krystalstørrelser, antages resultaterne at skallere pænt.

3.1.6 Eksperimentielle linjeformer

Indtil nu er teoretiske linjeformer blevet betragtet. Dvs. en Braggtop er en deltafunktion, og en linieforbredning ser ud som beskrevet i afsnit 3.1.4 og 3.1.5. I virkelige eksperimenter er dette ikke tilfældet. Et beam er aldrig fuldstændig monokromatisk og kollimeret. Prøven har en endelig størrelse, så vinklen til en bestemt detektor, der også har en endelig størrelse, vil afhænge af, hvor i prøven partiklen bliver spredt. Dette fører alt sammen til instrumentets opløsningsfunktion, der er den linjeform, en teoretisk deltafunktion måles som under de givne forhold. Denne opløsningsfunktion afhænger ikke kun af instrumentet men også af prøvens størrelse og hvilket q , der måles ved, ligesom energien af de indkommende partikler vil have stor betydning. Opløsningsfunktioner er normalt meget tæt på Gaussiske, men fx RITA II har en Gaussisk funktion med svage Lorentzhaler.

Det faktiske resultat af en måling af en linjeform $L(x)$ på et instrument med en opløsningsfunktion $O(x)$ bliver foldningen af $L(x)$ og $O(x)$:

$$L(x) \otimes O(x) = \int_{-\infty}^{\infty} L(y)O(x-y)dy \quad (3.38)$$

Man kan nemt se, at foldning overholder en serie matematiske egenskaber. Den er kommutativ:

$$(F \otimes G)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(y)G(x-y)dy = \int_{-\infty}^{\infty} G(y')F(x-y')dy' = (G \otimes F)(x) \quad (3.39)$$

hvor $y' = x - y$, associativ:

$$\begin{aligned} ((F \otimes G) \otimes H)(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(y_2) \int_{-\infty}^{\infty} G(y_1)H(x-y_1-y_2)dy_1dy_2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(y'_1)G(y'_2-y_1)dy'_1H(x-y'_2)dy'_2 \\ &= (F \otimes (G \otimes H))(x) \end{aligned} \quad (3.40)$$

hvor $y'_1 = y_2$ og $y'_2 = y_1 - y_2$. Og ikke mindst distributiv:

$$\begin{aligned} F \otimes (G + H)(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(y)(G + H)(x-y)dy = \int_{-\infty}^{\infty} F(y)H(x-y)dy \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} F(y)G(x-y)dy = (F \otimes G)(x) + (F \otimes H)(x) \end{aligned} \quad (3.41)$$

Distributiviteten er vigtig, når man betragter et konkret spektrum med flere toppe og variabel baggrund, da det ikke altid er nemt at folde et sådan spektrum med opløsningsfunktionen. Med distributiviteten er det nok at vide, hvordan opløsningsfunktionen foldes med de enkelte linjeformer i et spektrum. Jeg vil derfor gennemgå, hvordan de konkrete toppe, vi ser i forskellige spektre, foldes med de forskellige instrumenters opløsningsfunktioner, og efterfølgende blot addere disse linieformer.

For store korrelerede krystaller er det simpelt, idet linjeformen er en deltafunktion. Af definitionen på linjeforbredningen fremgår det derfor, at en Braggtop bliver til selve instrumentforbredningen. Det vil som oftest sige en Gauss. Nanopartikler og små korrelationslængder er lidt mere krævende. I begge tilfælde giver den endelige størrelse en Lorentzform, der bliver til en Voigt ved foldning med en Gauss. En Voigt har ikke noget analytisk udtryk, men er defineret som foldningen af en Gauss og en Lorentz:

$$V(x) = G(x) \otimes L(x) \quad (3.42)$$

Heldigvis er det numerisk muligt at tilnærme den godt ved hjælp af fx *fast fourier-transformation*, noget som diverse dataanalyseprogrammer kan klare for en.

Er opløsningsfunktionen selv en Voigt, som tilfældet er på RITA II,² kan associativiteten og kommutativiteten af foldningen udnyttes til at skrive: $L(x) \otimes V(x) = G(x) \otimes (L(x) \otimes L(x))$. Foldningen af de to Lorentzfunktioner kan evalueres med kompleks funktionsteori:

$$L_1 \otimes L_2(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi} \frac{I_1 \Gamma_1}{y^2 + \Gamma_1^2} \frac{1}{\pi} \frac{I_2 \Gamma_2}{(x-y)^2 + \Gamma_2^2} dy \quad (3.43)$$

Det tilsvarende ubestemte integral kan omskrives:

$$\begin{aligned} & \int \frac{1}{\pi} \frac{I_1 \Gamma_1}{y^2 + \Gamma_1^2} \frac{1}{\pi} \frac{I_2 \Gamma_2}{(x-y)^2 + \Gamma_2^2} dy \\ &= A \int \frac{1}{(y+i\Gamma_1)(y-i\Gamma_2)} \frac{1}{((x-y)+i\Gamma_2)((x-y)-i\Gamma_2)} dy \\ &= A \frac{1}{x-i(\Gamma_1-\Gamma_2)} \int \left(\frac{1}{y-i\Gamma_1} + \frac{1}{x-y+i\Gamma_2} \right) \underbrace{\frac{1}{(y+i\Gamma_1)(x-y-i\Gamma_2)}}_{\text{poler}} dy \end{aligned} \quad (3.44)$$

med $A = \frac{I_1 I_2 \Gamma_1 \Gamma_2}{\pi^2}$. Integration langs vejen vist i figur 3.8 giver ved hjælp af Cauchys integralformel

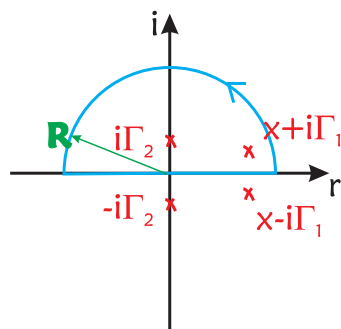
$$f(z_0) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(z)}{z - z_0} dz \quad [5] \quad (3.45)$$

resten af funktionen evalueret i de to poler med positiv imaginærværdi ($y = i\Gamma_1$ og $y = x + i\Gamma_2$):

$$\begin{aligned} & 2\pi i A \frac{(x - i(\Gamma_1 - \Gamma_2))(\Gamma_1 + \Gamma_2)}{\Gamma_1 \Gamma_2 (x^2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2)^2)} \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{I' \Gamma'}{x^2 + \Gamma'^2} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Hvor $\Gamma' = \Gamma_1 + \Gamma_2$ og $I' = I_1 I_2$. Vejen kan deles op i et stykke langs den reelle akse og en cirkel med radius R . For store R bliver værdien i en punkt $\frac{1}{R^4}$, og

²RITA II's opløsningsfunktion er ikke en helt perfekt Voigt. Den kan tilnærmes en anelse bedre med en pseudovoigt, der er en Lorentz plus en Gauss, men Voigten er en rigtig god approximation.



Figur 3.8: *Integrationsvejen i det komplekse plan for (3.44). Resultatet findes ved Cauchys integralformel. De røde punkter er polerne i udtrykket.*

integralet giver dermed $\frac{\pi R}{R^4}$, der går mod 0 for $R \rightarrow \infty$. Dermed fås:

$$\frac{1}{\pi} \frac{I' \Gamma'}{x^2 + \Gamma'^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_1}{y^2 + \Gamma_1^2} \frac{I_2}{(x - y)^2 + \Gamma_2^2} dy + 0 \quad (3.47)$$

En Lorentz foldet med en Lorentz giver altså en ny Lorentz med en intensitet, der er produktet af intensiteterne, og en bredde, der er summen af bredderne. En Voigt foldet med en Lorentz giver dermed en ny Voigt med en Lorentzbredde, der er summen af de to bredder, og en intensitet der er produktet.

I røntgenspredning med en roterende anode er opløsningsfunktionen ofte to meget tætliggende gaussfunktioner på grund af de tætliggende K_α^1 og K_α^2 linjer. Her benyttes distributiviteten igen til at omdanne udtrykket til en sum af to tætliggende Voigtfunktioner for nanopartikler.

Voigt i spec1d

Til den faktiske analyse har jeg benyttet et bibliotek til Matlab kaldet spec1d[36]. Biblioteket er ikke en del af selve matlabpakken men udviklet af forskere på Risø, ILL og University College London med henblik på analyse af datasæt, og flere instrumenter på PSI har software designet til at eksportere data i spec1d format. Spec1d tillader blandt andet fitting til enhver funktion skrevet til spec1d i matlab, og en af de allerede eksisterende funktioner er en voigt. Funktionen benytter *fast fourier transformation* til at folde en Gauss og en Lorentz og er flittigt benyttet i det efterfølgende. Desværre har den en uhensigtsmæssighed. Den angivne intensitet er ikke Voigts intensitet, men derimod den integrerede intensitet af den indgående Gauss, hvis den ikke var blevet foldet med en Lorentz. Denne intensitet vil fremover blive kaldt intensitet* og blive benyttet undervejs i dataanalysen. De endelige konklusioner vil altid blive lavet på baggrund af den integrerede intensitet, der vil referere til intensiteten af hele Voigten.

3.1.7 Røntgenspredning

Det mest brugte beam til diffraktionseksperimenter er et røntgenbeam. Røntgenstråling er elektromagnetisk stråling med bølgelængder nær Ångstrømregionen.

Den korte bølgelængde gør det muligt at se strukturer i faste stoffer. Røntgenstråling spredes på elektronerne i materialet, og diffraktionsresultaterne gælder, omend der skal multipliceres med en spredningsvinkelafhængig formfaktor.[2] Spredningsstyrken er proportional med grundstofnummeret z i anden, og bidraget til tværsnittet går dermed som z^4 . Røntgenstråling har en serie fordele, der gør den til den mest benyttede diffraktionsprobe for faste stoffer.

- Det er forholdsvis nemt og billigt at generere et røntgenbeam og det kan gøres på meget lidt plads. En laboratorieopstilling kan således få røntgenstråler fra et radioaktivt materiale eller en anode.
- Det er muligt at skabe særdeles intense røntgenstråler ved hjælp af synkrotroner, hvor man kan nå en brillians på 10^{20} fotoner/s/mrad²/mm²/0.1% båndbredde. Det er 10^{12} gange højere end en god laboratoriekilde. Dermed er det muligt at gennemføre de fleste målinger på sekunder eller højest minutter.

Desværre er røntgenspredning ikke direkte i stand til at se magnetisk struktur eller dynamik, og derfor er røntgen ikke et tilstrækkeligt værktøj i denne analyse, selvom det er særdeles velegnet til at studere krystallernes størrelse og renhed. Af andre ulemper kan nævnes, at røntgendiffraktion primært ser overfladen af prøven, og at z^4 faktoren i spredningstværsnittet gør lette atomer næsten usynlige.

3.1.8 Elektronmikroskopi

I elektronmikroskopi udnytter man, at elektronen takket være sin ladning og lave masse nemt kan styres med elektriske og magnetiske felter. Først trækkes elektroner ud af en spids katode med et elektrisk felt og accelereres op over $\sim 10^5$ eV, så de i bølgebeskrivelsen opnår bølgelængde i Ångstrømområdet. Ved hjælp af elektriske og magnetiske felter fokuseres beamet ned på en lille del af prøven, og spredningen måles.

Det er muligt at måle hvor mange elektroner, der slipper igennem forskellige dele af prøven og derved sige noget om, hvor tæt spredere og absorbere sidder i denne del af prøven. Med elektriske og magnetiske felter kan man nu forstørre opløsningen så meget, at man kan se helt ned til nanometer eller Ångstrøm store strukturer. På den måde er det muligt at få et gennemlysningsbillede, hvor de enkelte nanokrystaller tydeligt kan ses, og med de bedste instrumenter sågar gitterplanerne i dem. Denne teknik kaldes *Transmission Electron Microscopy* (TEM) Desuden er det muligt at måle diffraktionen af elektroner mod den lille del af prøven, man skyder på, og dermed rent faktisk bestemme strukturen for og orienteringen af fx den nanokrystal, man lige nu ser på.

For at kunne se gennem en prøve med elektronmikroskopi er det nødvendigt kun at se på en meget tynd prøve. Det kan være et alvorligt problem, hvis man studerer større systemer, og selv med nanokrystaller viser det sig, at deres lyst til at klumpe sammen gør, at kun en lille del kan ses ordentligt. Desuden tager materialer skade af at blive beskudt med en intensiv stråle af elektroner med høj energi.

Det er derfor ikke muligt at studere de enkelte områder længe, før de begynder at blive mørkere, svarende til, at flere frie ladninger spreder elektronerne.

3.2 Neutroner til magnetisme og dynamik

Skal man se magnetiske eller dynamiske egenskaber, er neutronen en oplagt probe. Neutronen har ingen elektrisk ladning og vekselvirker ikke direkte med prøvens elektroner, i stedet spredes de på atomkernerne. Neutronen kan både beskrives som en partikel og med den duale bølgebeskrivelse. I bølgebeskrivelsen er bølgelængden:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{mv} \quad (3.48)$$

For kolde neutroner befinder λ sig omkring Ångstrøm området, hvilket er meget mere end de femtometer, atomkernerne fylder, hvilket giver mulighed for diffraktion uden formfaktor. Bølgevektoren er givet som:

$$\mathbf{k} = \frac{m_n \mathbf{v}}{\hbar} \quad (3.49)$$

der sammen med (3.48) opfylder (3.2). Energien er i omegnen meV og kan skrives:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad (3.50)$$

Neutronen har et spin på $\frac{1}{2}\hbar$ med antiparallelt magnetisk moment på

$$\mu = -1.913 \frac{e\hbar}{m_p} \quad (3.51)$$

hvor m_p er protonens masse. [27] Momentet vekselvirker med et evt magnetisk moment fra elektronerne. En fri neutron har en henfaldstid på ca 15 minutter. For kolde neutroner er typiske hastigheder ca. 1000 m/s, hvilket svarer til flyvelængder på i nærheden af tusind kilometer. I et typisk instrument er der 10-100m fra kilde til detektor, så henfald betyder ikke noget for fluxen gennem instrumentet.

Hvor røntgenkilder kan stå i et laboratorium, er neutronkilder meget større og dyrere. Selvom der er neutroner i alle andre atomkerner end brint, er de svære at frigøre: Da de er elektrisk neutrale, kan de ikke uden videre hives fri ved brug af elektriske felter, i stedet er det nødvendigt at udnytte kernereaktioner som for eksempel i en atomreaktor. Imidlertid er der en del gode grunde til alligevel at udnytte neutroner til spredningseksperimenter:

- Neutronen vekselvirker med kernen, og spredningsintensiteten er dermed ikke givet ud fra grundstofnummeret, men varierer fra isotop til isotop (se tabel 3.1). Det betyder, at lette grundstoffer som fx brint, ilt og kul er tydelige i neutroneksperimenter. En anden udnyttelse er, at man kan frembringe en tydelig kontrast mellem brinten i et organisk molekyle og brinten

i det vand det er opløst i, ved at erstatte vandet med tungt vand (D_2O), da 2D og 1H har vidt forskellige spredningstværsnit. Begge dele er især nyttige i biologiske eksperimenter.

- Neutronen vekselvirker kun begrænset med de fleste materialer. Derfor kan højere ordens reaktioner oftest negligeres, hvilket letter forståelsen af data.
- Den svage vekselvirkning gør også, at man ikke kun ser de yderste lag af et materiale, hvor overfladeeffekter kan påvirke dets egenskaber, men at man kan trænge dybt ind i det. Afhængigt af prøve-materialets absorption er det således ofte muligt at se hele prøver, der er mere end 10 cm tykke. Desuden er nogle metaller, der spreder de fleste andre prober, stort set gennemsigtige med neutroner for eksempel aluminium. Det gør det meget nemmere at påvirke tryk, temperatur, elektriske og magnetiske felter i og omkring prøven i forbindelse med et eksperiment. Når kritiske faseovergange studeres, er det især rart at kunne styre temperaturen nøjagtigt over store intervaller - noget der kræver et isolerende kammer rundt om prøven med lavt tryk, og et sådan kammer kræver vægge i et hårdt materiale, som ikke fordamper ved lave tryk, og som hverken absorberer eller spreder beamet nævneværdigt.
- Neutronens vekselvirkning med elektronens magnetiske moment gør det muligt at studere spinfordelingen i en krystal. På den måde kan man fx se tydelig forskel på en paramagnet og en antiferromagnet.
- Neutronen har en ganske stor masse og dermed en relativt høj impuls i forhold til energi. Hvor røntgenstråling er oppe i keV området, hvis impulsen skal være stor nok (og dermed bølgelængden kort nok) til at se enkelte atomer, kan det samme gøres med neutroner i meV området. Dette er samme energiskala som fx fononer og spinbølger, hvilket gør neutroner ideelle til at bestemme materialets dynamiske egenskaber samtidig med de statiske egenskaber.

Langt størstedelen af eksperimenterne i forbindelse med dette projekt er neutronspreddningseksperimenter. I det følgende vil jeg kort gennemgå de vigtigste begreber inden for neutronspreddning.

3.2.1 Inkoherent spredning

Hvis en krystal indeholder mere end et isotop af et grundstof, vil det på grund af neutronernes vidt forskellige spredningsstyrke på de forskellige isotoper, give anledning til afvigelser fra (3.22). Resultatet bliver at en del neutroner vil blive spredt tilfældigt ud i rummet og give anledning til baggrundsstøj. Dette kaldes inkoherent spredning. Et andet og ofte mere alvorligt bidrag til den inkoherente spredning skyldes variationer i orienteringen af kernens spin. Især 1H bidrager ofte kraftigt til den inkoherente spredning via kernespinnet. Det betyder, at selv små mængder vand i opstillingen kan give anledning til en kraftig baggrund. En liste over enkelte isotopers spredningsstyrke og inkoherente spredning kan ses i tabel 3.1.

Isotop	$b(10^{-15}m)$	$\sigma_{ink}(10^{-28}m^2)$	$\sigma_{a,th}(10^{-28}m^2)$
1H	-3.742	80.27	0.3326
2D	6.674	2.05	0.000519
C	6.6484	0.001	0.00350
O	5.805	0	0.00019
Al	3.449	0.0082	0.231
Co	2.49	4.8	37.18

Tabel 3.1: **Neutronreaktionskonstanter for udvalgte isotoper.** b er den koherente spredningsstyrke fra (3.6), σ_{ink} er det inkoherente spredningstværsnit og $\sigma_{a,th}$ er absorptionstværsnittet. Uddrag af tabel i [27]. Data oprindeligt fra [10]

3.2.2 Magnetisk spredning

Neutronens magnetiske moment vekselvirker som tidligere nævnt med prøvens lokale magnetfelter. En grundigere behandling af emnet kan findes i [27], her anføres kun resultatet. Spredningen fra de eventuelle spin $\mathbf{s}_r$ vil være givet ved:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{magnetisk\ element} = (\gamma r_0)^2 (g/2F(\mathbf{q}))^2 \left| \sum_{\mathbf{r}} \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{s}_{r\perp} \rangle \right|^2 \quad (3.52)$$

hvor r_0 er den klassiske elektronradius ($e^2/(m_e c^2) = 2.818 fm$), γ er neutronens gyromagnetiske konstant, g er Landé faktoren [6] og

$$F(\mathbf{q}) = \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.53)$$

er den magnetiske formfaktor, med $s(\mathbf{r})$ betegnende den normaliserede spinintensitet for den enkelte ion. $\mathbf{s}_{\perp}$ er komponenten af spinnets vinkelret på $\mathbf{q}$.

(3.52) giver toppe af samme type som dem i umagnetisk diffraktion på krystaller (3.22). Det vil sige, $\mathbf{q}$ skal være en reciprok gittervektor, og styrken af den enkelte magnetiske Braggtop er så givet ved den magnetiske formfaktor. Som illustreret i figur 2.6 er den magnetiske enhedscelle for et magnetisk ordnet system dog ofte større end den strukturelle enhedscelle. Dermed bliver de reciprokke gittervektorer tilsvarende mindre, og man ser derfor en magnetisk Braggtop ved lavere $\mathbf{q}$. I et system som på figur 2.6 vil der findes en strukturel top ved $(1, 1)$. Den tilsvarende magnetiske top ligger stadig ved $(1, 1)$ men nu i en basis med halvt så lange reciprokke gittervektorer. Ofte skrives den dog i den strukturelle basis som: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Når prøven opvarmes til over Néeltemperaturen, vil den magnetiske orden forsvinde og med den den magnetiske Braggtop. Nær den kritiske faseovergang vil de kortrækkende korrelationer desuden give en bredere top også ved $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Ved at måle intensiteten af den magnetiske Braggtop og bredden og intensiteten af den kritiske top som funktion af temperaturen er det således muligt at

bestemme temperaturafhængigheden af både den langtrækkende ordens styrke og styrken samt korrelationslængden for den korttrækkende orden. Det gør neutroner til et ideelt værktøj at studere kritiske faseovergange med. Det signal, den langtrækkende orden giver anledning til, vil fremefter blive kaldt statisk spredning, mens signalet fra den korttrækkende orden vil blive kaldt kritisk spredning.

3.2.3 Uelastisk spredning

Mens nogle neutroner udelukkende vil overføre impuls til prøven, vil andre enten modtage energi eller afgive energi til prøven i form af absorption eller dannelse af fononer eller spinbølger. En grundig gennemgang af fononer kan ses i [24], og vil her blot blive opsummeret:

Potentialet omkring et atom i en krystal kan beskrives som en harmonisk oscillator. Ser man kun på nærmeste nabo vekselvirkninger langs en krystalakse, kan atomerne beskrives som masser M forbundet med fjedre med fjederkonstant C . Kraften, det $j + 1$ 'te atom påvirker det j . atom med til tiden t , bliver da:

$$f_{j,j+1}(t) = C(u_j(t) + u_{j+1}(t)) \quad (3.54)$$

hvor u er atomets faktiske position minus dets plads i gitteret: $\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_{j_0}(t) + \mathbf{u}_j(t)$. Løsningen er bølger af formen

$$u_j(t) = A e^{ijka} e^{i\omega_k t} \quad (3.55)$$

hvor k er fononens bølgetal og ω_k den tilsvarende frekvens, der findes til:

$$\omega_k^2 = 4 \frac{C}{M} \sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad (3.56)$$

og energien er

$$E_{fonon} = \hbar\omega_k \quad (3.57)$$

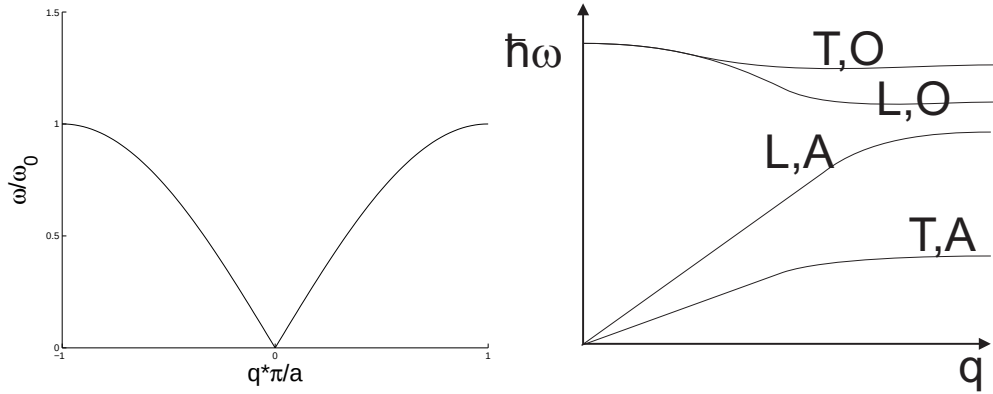
Figur 3.9 **t.v.** viser energien som funktion af k for sådan et fononbånd.

Mange krystaller indeholder dog mere end et atom pr. enhedscelle og flere forskellige grundstoffer. Løsningen for en krystal med to atomer med forskellig masse pr enhedscelle minder meget om ovenstående, men løsningen bliver delt i to bånd med et gab mellem sig. De to bånd skyldes den dobbelte enhedscelle, mens gabet kommer fra de to forskellige masser (se figur 3.9 **t.h.**).

De optiske fononer er fononer, hvor de to forskellige masser svinger i modfase, mens de to typer akustiske fononer er fononer, hvor samtlige atomer bevæger sig i fase i en bølge.

Spredning af en neutron med en energi E_i på et system af fononer $|\lambda_i\rangle$ og ændrer systemet til $|\lambda_f\rangle$, mens neutronen forlader prøven med energien E_f , bliver tværsnittet:

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\omega dE_f} \right|_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \left\langle \lambda_i \psi_i \left| \hat{V} \right| \psi_f \lambda_f \right\rangle \right|^2 \delta(\Delta E) \quad (3.58)$$

Figur 3.9: **Fonondispersioner**

t.v. Energiniveau for en simpel endimensional model med et atom pr enhedscelle med $\omega_0 = \sqrt{4C/M}$.

t.h. Energiniveauer for O = optiske, L = longitudinale akustiske og T = transversale akustiske fononer som funktion af bølgevektoren.

hvor sidste faktor $\delta(\Delta E) = \delta(E_{\lambda_i} + \hbar\omega - E_{\lambda_f})$ skyldes energibevarelsen. Udvikler man potentialet til første orden, og ser man på vekselvirkninger, der skaber eller fjerner en fonon, fås [27](8.64):

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega dE_f} = \frac{k_f}{k_i} \frac{b^2(2\pi)^3}{2MV_0} e^{-2W} \sum_{q,p,\tau} \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{q,p})^2}{\omega_{q,p}} \quad (3.59)$$

$$\times ((n_{q,p} + 1)\delta(\omega - \omega_{q,p})\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}' + \boldsymbol{\tau}) + n_{q,p}\delta(\omega + \omega_{q,p})\delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \boldsymbol{\tau}))$$

$2W$ er Debye-Wallefaktoren, der bliver behandlet i afsnit 3.2.6, V_0 er enhedscellens volumen, og $\mathbf{e}_{q,p}$ er fononens polarisationsvektor beskrevet i [37]. $(\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{q,p})^2$ angiver dermed, at neutronen kun følger vibrationer parallelle med spredningsaksen. I (3.59) er endvidere $\mathbf{q}'$ fononens bølgevektor, og $\boldsymbol{\tau}$ er en reciprok gittervektor, der repræsenterer den bølgevektor, neutronen overfører til krystallen, mens $n_{q,p}$ og $n_{q,p} + 1$ er Bose-okkupationsnummeret [25].

$\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}' + \boldsymbol{\tau})$ er dermed ækvivalent med et krav om impulsbevarelse ved annihilation af en fonon, mens $\delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \boldsymbol{\tau})$ tilsvarende sikrer impulsbevarelse ved dannelse af en fonon.

$\delta(\omega + \omega_{q,p})$ er ækvivalent med krav om energibevarelse ved annihilation af den samme fonon, og $\delta(\omega - \omega_{q,p})$ modsvarer energibevarelse ved skabelse af fononen. Disse bevarelsessætninger gør, at det er muligt ikke kun at se ved hvilke energiniveauer, der er fononer i materialet, men også bestemme disse fononers impuls og retning i krystallen. Genkaldes fonondispersionerne fra figur 3.9, kan man se, at det generelt er muligt at probe fononer med lav energi nær de strukturelle Bragtoppe, mens der ved den magnetiske $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ top i en antiferromagnet vil være et større energigab op til de første fononenergier.

3.2.4 Spinbølger

Hvor fononer er eksitationer til den strukturelle orden i form af bølger, er spinbølger eksitationer til den magnetiske orden ligeledes i form af bølger. Ligesom fononer kan beskrives som kvasipartikler med energi og impuls, kan spinbølgen også beskrives som tilsvarende kvasipartikler. Grundlæggende har spinbølger i Isingsystemer en endelig energi, da en spinbølge kræver en forstyrrelse af grundtilstanden, hvilket vil sige, at mindst to nabospin skal pege ufordelagtigt i forhold til hinanden.

I forbindelse med kritiske faseovergange kan *critical slow down* dog begvirke at eksitationsenergiene falder når $T \rightarrow T_N$ [38], eller ligefrem bliver 0 i T_N [28]. Da vi vil undersøge en magnetisk faseovergang vil det i givet fald være spinbølgerne der bliver påvirket af faseovergangen.

Ligesom for fononer kan spinbølger også ses med neutronspreddning, og helt analogt kræves også her energi- og bølgevektorbevarelse, så det er muligt at bestemme både energi og retning for spinbølger med neutronspreddning.

3.2.5 Kvasielastisk spredning

Kvasielastisk spredning er en fællesbetegnelse for spredning, der er centreret omkring $\hbar\omega = 0$ men med klare uelastiske haler.

Den inkoherente uelastiske spredningsfunktion kan skrives [37]:

$$S_i(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{N} \int \sum_j e^{-i\omega t} \left\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j(0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j(t)} \right\rangle dt \quad (3.60)$$

hvorfra det inkoherente inelastiske partielle spredningstværsnit kan findes:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{inc} = \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} \frac{k_i}{k_f} N S_i(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.61)$$

Udtrykket afhænger af, hvor korreleret sprederen er med sig selv integreret igennem den tid, den vekselvirker med neutronen. Er systemet fuldt korreleret som for eksempel en kerne placeret i en krystal uden fononer, vil $S_i(\mathbf{q}, \omega)$ være fouriertransformationen af en konstant og dermed give anledning til en deltafunktion i ω . Altså forekommer der kun elastisk spredning. Ligeledes med en meget kold væske, der stort set opfører sig som en ædelgas: De enkelte molekyler vil sjældent støde sammen og dermed over kortere tidsintervaller opføre sig som fri molekyler. Dermed vil de enkelte spredere være fuldstændigt korrelerede med sig selv i det tidsrum, vekselvirkningen med neutronen tager. Øges temperaturen, vil kernerne oftere spredes mod hinanden, og dermed falder korrelationstiden for den enkelte kerne, hvilket giver anledning til at energiforbredningen øges med stigende temperatur. Forbredningen er Lorentzformet. En særlig vigtig kilde til kvasielastisk neutronspreddning er vand, der som tidligere nævnt har en meget høj inkoherent spredning, og samtidig vil vandmolekyler bundet til partikeloverfladerne delvist opføre sig som en væske og spredes mod hinanden, rotere og vibrere.

Et andet eksempel på kvasielastisk spredning ses i forbindelse med kritiske faseovergange. En gennemgang af fænomenet findes i [28]. Også her vil halerne

være Lorentzformede, og signalet vil toppe ved den kritiske temperatur. Både kvasielastisk spredning fra vand og fra kritiske faseovergange vil blive analyseret grundigt i kapitel 6.

3.2.6 Debye Waller faktoren

Atomerne i en krystal er aldrig fuldstændigt lokaliserede. For det første vil termiske vibrationer i krystallen medføre, at de ofte er let forskudt i forhold til deres idealposition. For det andet vil usikkerhedsrelationen betyde, at selv ved 0 K er der en lille variation i atomernes position. Tilføjes denne variation, bliver (3.22)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{j,j'} \left\langle e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j+\mathbf{u}_j)} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_{j'}+\mathbf{u}_{j'})} \right\rangle \quad (3.62)$$

$$= \sum_{j,j'} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_{j'})} \left\langle e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{u}_j-\mathbf{u}_{j'})} \right\rangle \quad (3.63)$$

Erstattes $\mathbf{q}\cdot(\mathbf{u}_j-\mathbf{u}_{j'})$ med $q\cdot(u_{j,\parallel\mathbf{q}}-u_{j',\parallel\mathbf{q}})$ og udnyttes $\langle e^{ix} \rangle = e^{-\frac{1}{2}\langle x^2 \rangle}$ [2] (D1) fås

$$\left\langle e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{u}_j-\mathbf{u}_{j'})} \right\rangle = e^{-\frac{1}{2}q^2\langle(u_{j,\parallel\mathbf{q}}-u_{j',\parallel\mathbf{q}})^2\rangle} \quad (3.64)$$

$$= e^{-\frac{1}{2}q^2\langle u_{j,\parallel\mathbf{q}}^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2}q^2\langle u_{j',\parallel\mathbf{q}}^2 \rangle} e^{q^2\langle u_{j,\parallel\mathbf{q}}u_{j',\parallel\mathbf{q}} \rangle} \quad (3.65)$$

Indsættes dette i (3.62), fås ved addition og subtraktion af 1:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{j,j'} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_{j'})} \left(e^{-W_j} e^{-W_{j'}} + (e^{q^2\langle u_{j,\parallel\mathbf{q}}u_{j',\parallel\mathbf{q}} \rangle} - 1) \right) \quad (3.66)$$

hvor

$$e^{2W} = e^{q^2\langle u^2 \rangle} \quad (3.67)$$

kaldes Debye Waller faktoren og mindsker intensiteten af toppene, når temperaturen stiger, og atomerne dermed bliver mere delokaliserede. Ledet $(e^{q^2\langle u_{j,\parallel\mathbf{q}}u_{j',\parallel\mathbf{q}} \rangle} - 1)$ kaldes termisk diffus spredning. I et system med mange fononer vil u_j og $u_{j'}$ kun være korrelerede over korte afstande. Derfor giver termisk diffus spredning kun et bidrag for kortrækkende korrelationer og dermed en meget bred top, hvis intensitet øges med stigende temperatur. [2] Hvor stor $\langle \mathbf{u} \rangle$ er, afhænger naturligvis af systemet. [27] (8.57) giver $2W$ som funktion af temperatur og fononniveauerne i systemet. Som tommelfingerregel siges et materiale at smelte, når fluktuationerne når 10% af afstanden mellem naboatomerne, svarende til en Debye Waller faktor på 0.67. Smeltetemperaturen for CoO er på 2206 K, og den maksimale temperatur i disse eksperimenter er 380 K, så selvom effekten vil være målbar, er den lille sammenlignet med effekten af den kritiske faseovergang.

3.2.7 Småvinkelspredning

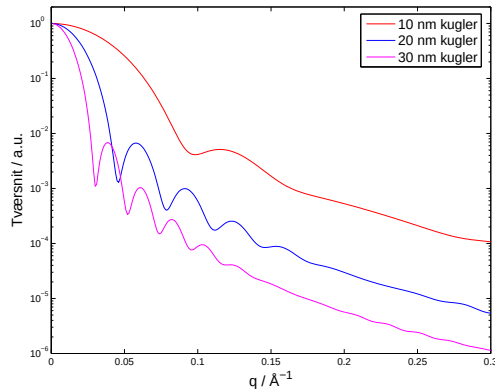
Hvis $qa \ll 2\pi$, bliver $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i$ stort set konstant mellem to naboatomer. Dermed kan summen i (3.8) erstattes med et integral:

$$\psi_{\text{små vinkel}}(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV \quad (3.68)$$

hvor $\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_0} \sum_i b_i dV$ er spredningslængdedensiteten fra spredningslængderne b_i i volumet V_0 . I dette regime er det altså ikke muligt at skelne enkelte atomer, i stedet ses hele strukturer: Jo mindre struktur jo større vinkel spredes de ved. Småvinkelspredning er et helt felt for sig selv og ville her blandt andet kunne bruges til at studere domæne- og partikelstørrelser. Disse størrelser er dog bestemt på anden vis, og småvinkelspredningen kommer kun ind som en generende baggrund ved lave vinkler. Derfor vil jeg kun kort gennemgå begrebet. For en enkelt kugle med radius R kan skrives:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left| \frac{\rho}{V} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2 \\ &= \left| \frac{\rho}{V} \int e^{-iqr \cos(\theta)} r^2 d\theta d\varphi dr \right|^2 \\ &= \left(3\rho \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.69)$$

Figur 3.10 viser (3.69) for relevante partikelstørrelser, hvor figuren til venstre er



Figur 3.10: *Småvinkelspredning fra de 3 relevante partikelstørrelser, som beskrevet i (3.69) for en størrelsesfordeling omkring den relevante størrelse.*

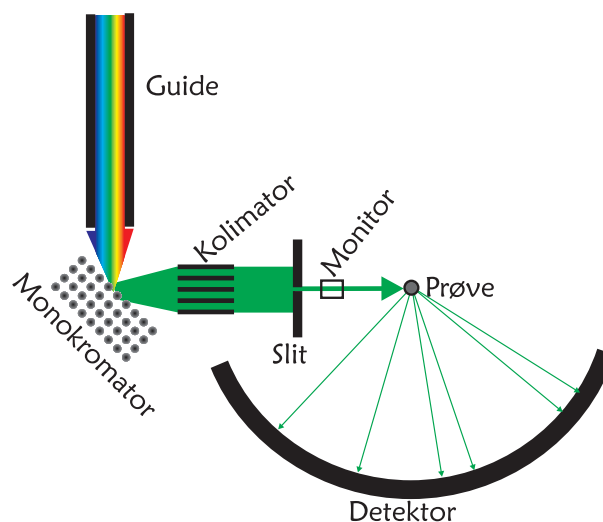
midlet over partikler med let forskellig størrelse. I praksis vil prøven også indeholde strukturer af mindre størrelse - for eksempel magnetiske domæner, hvilket vil gøre, at der ses småvinkelspredning ved noget højere q . Småvinkelspredningen vil dog ikke findes ved $q = 1,28 \text{ \AA}^{-1}$ på grund af $qa \ll 2\pi$ betingelsen. Småvinkelspredning vil derfor blot give en grænse for, hvor lave q baggrunden kan bestemmes ved.

3.3 Instrumentdesign

I det følgende beskrives en serie komponenter og instrumenter, der bruges til neutron- og røntgenspredning. Dette er på ingen måde en komplet liste over vigtige begreber i neutron- og røntgenspredning - kun en gennemgang af begreber, der er relevante for forståelsen af de gennemførte målinger.

3.3.1 Elastisk spredning (to-akse)

To-akse instrumenter er designet til at måle elastisk spredning og kaldes også ofte diffraktometere. Opbygningen (se figur 3.11) er meget ens for både neutron- og røntgeninstrumenter. Først udvælges en nogenlunde monokromatisk og kollimeret



Figur 3.11: *Toakse spektrometer*

Grundlæggende ide bag et to-akse spektrometer. Et blandet beam kommer ind, en enkelt energi bliver valgt, divergens og størrelse bliver begrænset, beamet sendes mod prøven, og spredningen ved forskellige vinkler måles. Det faktiske design varierer meget fra instrument til instrument.

del af et beam. Dernæst spredes det på prøven, og endelig måles spredningen ved forskellige vinkler. Nedenfor beskrives de komponenter, et sådan instrument ofte vil bestå af. Ikke alle komponenter indgår nødvendigvis i alle instrumenter, og nogle kan indgå flere gange eller i modificeret udgave. Sidst i kapitlet beskrives de konkrete eksempler på instrumenter, som eksperimenterne er foretaget på.

Kilde

Kilden bliver ikke betragtet som en del af instrumentet, men det har stor betydning for et instrument, hvilken kilde det er tilsluttet, så en gennemgang af kilder er nødvendig i beskrivelsen af instrumenter.

Den klassiske neutronkilde er en atomreaktor, hvor tunge grundstoffer som uran spaltes i lettere grundstoffer, mens overskydende neutroner udsendes og bliver

anvendt til eksperimenterne. Fx:



hvor K_1 og K_2 er de to kerner, urankernen spaltes i, n er en neutron og Q er den frigjorte energi. De senere år er spallationskilden dog vundet frem. I den accelereres protoner op over et stort felt, hvorefter de sendes ind i et mål, der består af tunge grundstoffer som fx bly. Herved vil nogle af målets atomer spaltes og blive til flere lettere grundstoffer samt frie neutroner:



Her er Q_1 den tilførte energi, og Q_2 energien efter reaktionen, mens p er en neutron. Spallationskilden kræver i modsætning til reaktoren, at der tilføres store mængder af energi, for at processen kan finde sted, men den har flere oplagte fordele:

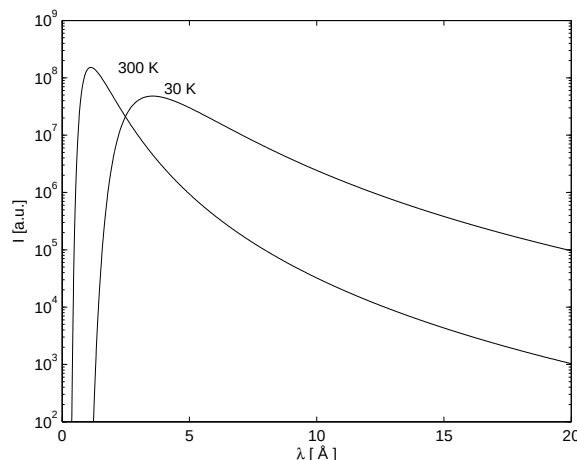
- Et af de helt store problemer i forbindelse med konstruktion af neutronkilder er at slippe af med den producerede varme hurtigt nok. Her er det meget væsentligt, at spallationskilder frigiver 10 gange så mange neutroner pr. enhed overskudsvarme, som reaktorkilder gør.
- Spallationskilder kan pulses, hvilket gør *time of flight* målinger meget mere effektive.
- Man slipper for en del af de risici, der normal er ved atomreaktorer: ingen risiko for nedsmeltning, intet radioaktivt brændstof, ikke langlivet aktivt affald, og ingen materialer, der kan anvendes til a-våben.

Ikke desto mindre er nye reaktorkilder for nylig blevet indviet i München, Sydney og Kina, mens en er under konstruktion i Skt. Petersborg.

Både spallations- og reaktorkilder producerer neutroner med alt for høj energi til almindelige spredningseksperimenter. For at bremse neutronerne ned er kilden placeret midt i en stor beholder med vand, kaldet en moderator. Da brint er en rigtig god, især inkohærent, neutronspreder, afsættes neutronens energi hurtigt i vandet, og den opnår termisk ligevægt med vandet, hvis temperatur er nær stuetemperatur. Resultatet kaldes termiske neutroner. Til en del eksperimenter, blandt andet i dette arbejde, skal neutronerne dog køles endnu mere og ledes derfor gennem en moderator med fx flydende brint eller deuterium, med temperaturer i omegnen af 30 K. Hermed køles neutronerne endnu mere og bliver til kolde neutroner. Figur 3.12 viser bølglængdefordelingen fra både en termisk og en kold moderator.

Røntgenstråling genereres primært på 2 måder: Bremsstråling, hvor en ladet partikel (fx en elektron) med høj energi accelereres kraftigt, og emission fra et atom i forbindelse med kerne- eller elektronhenfald. Røntgensynkrotroner udnytter, at ladede partikler i acceleratoringer udsender bremsstråling, hver gang de afbøjes.

Til brug i et normalt laboratorium udnyttes normalt en anode. Princippet bag



Figur 3.12: *Bølgelængdefordelingen for neutroner hhv fra en termisk (300 K) og en kold (30 K) moderator.*

anoden er, at elektroner frigives fra en glødende katode og accelereres op over en spændingsforskel, hvorefter de rammer en anode og bliver opbremsset på kort tid. Er spændingsforskellen korrekt, forårsager denne opbremsning bremsestråling i røntgenområdet. Desuden vil elektronerne slå elektroner i anodens indre skaller løs, og når elektroner fra de ydre skaller henfalder til de indre skaller, vil monokromatisk røntgenstråling blive udsendt. Normalt bruges kobber og dets K_α linje. Ofte roteres anoden for at fordele den afsatte varme over et større volumen, så man kan øge effekten uden at smelte anoden.

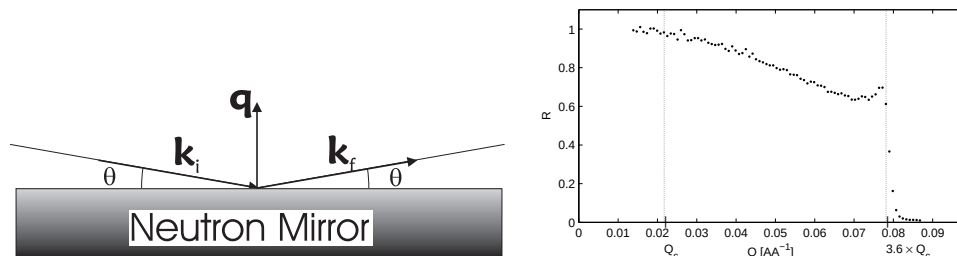
Guide

Et standard koldt neutronspretningsinstrument ligger ca. 30-100 m fra kilden. Termiske neutronspretningsinstrumenter og røntgensynkrotroninstrumenter ligger ca. 5-30 m fra kilden. De lange afstande skyldes behov for at reducere baggrunden og muligheden for at ændre beamets karakteristisk før selve eksperimentet. For at få beamet frem til prøven, og undgå at få det alle andre steder, benyttes en guide, der kan være meget forskellig fra instrument til instrument. For at holde på fluksen har de fleste kolde neutroninstrumenter en guide med spejle, der reflekterer neutroner. Neutronsguides virker efter samme princip som lysledere: Neutronernes hastighed i guidens vægge er højere end i selve guiden. Det giver totalrefleksion under en bestemt q -værdi q_c . Til gengæld falder refleksionen hurtigt over q_c . Ofte består væggene ikke bare af neutronspejle med et enkelt lag reflekterende materiale, men af en masse tynde lag, der hver især giver en top med kraftig refleksion over q_c . Til sammen giver det en refleksionskurve som i figur 3.14 t.h..

Af figur 3.14 t.v. kan det ses, at $q = 2k \sin(\theta)$, så jo højere k (og dermed energi), jo lavere vinkler skal neutronen ramme ved for at blive reflekteret. Ved at krumme guiden er det på den måde muligt at sikre, at kun neutroner med en lav



Figur 3.13: *Neutronguides* til de kolde neutronspreddningseksperimenter på PSI. Billedet er fra en bunker, hvor hver enkelt guide krummer for at frasortere højenerginetroner. Krumningen har typisk en radius på 2 km og kan derfor ikke ses på billedet, men man kan se afskærmningen beregnet til at absorbere de neutroner, der ikke bliver reflekteret med rundt. Hver guide er 12 cm høj og mellem 2 og 5 cm bred. De runde farvede mærkater angiver, hvilken kvalitet hver enkelt spejl er.



Figur 3.14: *Neutronspejle*

t.v. Når neutronen rammer en overflade med indfaldsvinklen θ og bølgetal k , kan den reflekteres med samme udgangsvinkel og bølgetal. For refleksionen gælder at $q = 2k \sin(\theta)$.

t.h. Reflektionsstyrken Ψ_f/Ψ_i er en funktion af q . For $q < q_c$ forekommer der totalrefleksion. Hvis spejlet kun består af et enkelt lag, falder kurven herefter hurtigt mod 0. Er der tale om et superspejl med mange tynde reflekterende lag, vil refleksionen kun langsomt falde frem mod en højere q værdi $m * q_c$, hvorover refleksionen falder hurtigt.

energi kan følge den. Neutroner med højere energi vil fortsætte gennem spejlet og absorberes.

Kollimatorer og slits

Alle eksperimenter er afhængige af, at man kender de indkommende partiklers bevægelsesretning. Det er derfor nødvendigt at sikre sig, at alle partikler har stort set samme retningsvektor.

At partiklerne skal kunne bevæge sig ned gennem en guide, vil automatisk kollimere dem nogenlunde, men ofte er det ikke nok. Til at kollimere dem yderligere bruges slits, og til neutroner kollimatorer. En kollimator er en serie tynde parallelle vægge med et absorberende materiale - i tilfælde af neutroner vil det generelt sige Bor. Kollimatorer kollimerer generelt kun langs en akse, hvilket også ofte er nok, da de fleste instrumenter måler spredningsvinklen i det horisontale plan og dermed ikke er så følsomme overfor vertikal divergens.

Slits kollimerer langs to akser, men lader til gengæld kun få partikler slippe igennem. I eksperimenter, hvor fluksen er vigtig, som neutroneksperimenter, bruges slits derfor primært til at begrænse strålen, så den kun rammer det, man er interesseret i, og ikke reflekterer på alt muligt andet og skaber baggrund. Undtagelsen er SANS, hvor kollimeringen foretages med slits.

Monokromator

Når partiklerne kommer frem til instrumentet, er de stadig spredt ud over et bredt interval af bølgelængder. I tilfælde af røntgen fra en roterende anode er intensiteten af K_α og K_β linjerne flere størrelsesordner over bremsestrålingsspektret, så det er muligt at bruge beamet direkte. Generelt har man dog brug for at udvælge en bestemt bølgelængde. Derfor indsættes en monokromator. Dette er i princippet en énkrystal roteret således, at den reflekterer den bølgelængde, man er interesseret i videre langs en akse (instrumentets første akse) via Braggs lov:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.72)$$

Generelt er det muligt at rotere krystallen og den første akse, og dermed udvælge den bølgelængde, der passer bedst til det videre eksperiment.

Filter

Det er ikke kun neutroner med en bestemt bølgelængde, der reflekteres af monokromatoren. Også partikler med bølgelængder $\lambda_n = \frac{\lambda}{n}$, $n \in \mathbb{N}$ slipper igennem. Ofte vil disse højereordens spredninger have en lavere flux end den valgte bølgelængde. I tilfælde af neutroner er moderator og guide bygget til at dæmpe mængden af for energirige neutroner, og i tilfælde af røntgen vil det spektrum, synkrotronen udsender, være koncentreret omkring bestemte bølgelængder, eller K_α linjen vil dominere klart i strålingen fra en roterende anode. I mange tilfælde kan signalet dog stadig give anledning til en væsentlig forstyrrelse, og man ønsker derfor at dæmpe det yderligere. Derfor er de fleste neutroninstrumenter udstyret med et højenergifilter. Filteret er et pulver, der spreder neutronerne i alle mulige retninger. Fra Braggs lov (3.72) følger, at for

$$\lambda > 2d \quad (3.73)$$

kan der ikke forekomme spredning, da det ville kræve $\sin(\theta) > 1$. Vælger man et materiale med god spredningsstyrke og lav absorption, opnår man på denne måde et filter, der spreder neutroner over en bestemt energi og er gennemsigtigt for dem under. Filteret suppleres med en kolimator, der absorberer de spredte neutroner. Filterets placering afhænger meget af instrumentets opbygning, og materialet afhænger naturligvis af, hvilken bølgelængde det skal skære af ved. Til termiske instrumenter kan for eksempel benyttes safir (Al_2O_3), mens kolde instrumenter ofte benytter beryllium eller berylliumoxid. Et filter virker bedst, når det er koldt, og skal derfor køles med for eksempel flydende kvælstof.

Monitor

Den fluks, der rammer ens prøve, varierer med tiden. Nogle gange er beamet helt væk enten kortvarigt eller langvarigt, andre gange er det nødvendigt at skrue lidt ned for intensiteten af tekniske årsager. For at tage højde for det placerer man før prøven en meget tynd detektor, kaldet en monitor, der registrerer en lille fraktion af strålen. På den måde er det hele tiden muligt at holde øje med den indkommende fluks og dermed tage højde for dens tidsvariation. I praksis gennemføres målinger som oftest ved at tælle, indtil monitoren har talt til et bestemt tal. Monitoren gør det også muligt at tage højde for, at den indkommende fluks kan variere med valget af E_i .

Prøve

Når man med monokromator, slits og kollimatorer har udvalgt et passende beam, sendes det mod prøven. I neutronspredeeksperimenter kan prøven alt efter behov være omgivet af trykkamre, elektromagneter og instrumenter til at styre prøvens temperatur: Kryostater eller ovne.

Detektor

Endeligt skal det spredte beam observeres. Ved at placere en detektor langs en bestemt akse (instrumentets anden akse) er det muligt at bestemme hvor meget af prøven, der spredes i præcis den retning. Nu kan man så flytte detektoren rundt og måle spredningen ved en masse forskellige vinkler og dermed q -værdier.

Detektorer kan variere meget fra instrument til instrument, afhængigt af om det er røntgen eller neutroner og af vigtigheden af fx tidsopløsning, rumlig opløsning, effektivitet, og hvor stor en flux den kan klare, før den bliver mættet. Grundprincippet i en neutrontetektor er en tank, der indeholder ^3He - og Ar -gas og med en anode og en katode påsat. Når en neutron rammer en heliumkerne, forekommer fx reaktionen:

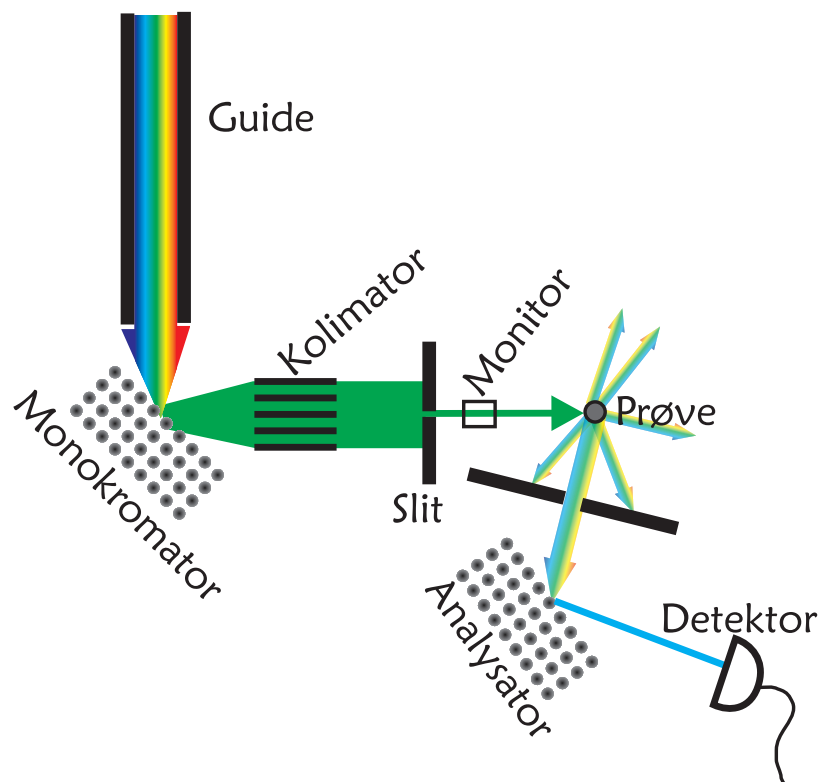


De ladede reaktionsprodukter afsætter nu deres energi i argongassen i en kaskade af ionisering, der i alt skaber ~ 25000 ladede partikler, som giver anledning til en målbar strøm mellem anode og katode. Til mange neutronspredeinstrumenter

bruges mere end en detektor, så mange spredningsvinkler kan observeres samtidig, eller en *Position Sensitive Detector* (PSD), der indeholder mange anode- og katodetråde og dermed er i stand til at måle, hvor på detektoren neutronen rammer. Figur 3.11 viser en detektorbank, hvor en masse detektorer samtidig måler spredningen mellem $2\theta_{min} \sim 15^\circ$ og $2\theta_{max} \sim 175^\circ$.

3.3.2 Tre-akse spektrometer

Første del af et treakse instrument er i princippet bygget op som et to-akse instrument. Men i stedet for at detektere spredningen efter prøven er der indsat en ny monokromator, kaldet en analysator, der spreder en bestemt energi videre til en detektor. På den måde kan man ikke kun holde styr på den indkommende



Figur 3.15: **Tre-akse spektrometer**

Figuren viser de principielle dele, et tre-akse spektrometer består af. Første del er i princippet som et to-akse spektrometer (figur 3.11), men efter prøven er der indsat en analysator, der udvælger en energi og reflekterer den over i en detektor. Placering og antal af komponenter kan dog variere, ligesom andre komponenter, som for eksempel højenergifilter, ofte benyttes.

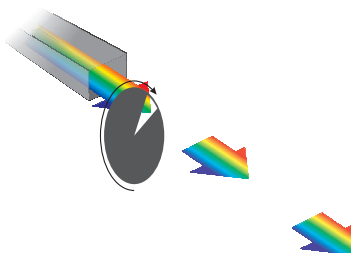
men også udgående energi, samtidig med at man kender spredningsvinklen. Ved at rotere prøven samt ændre spredningsvinkel og den overførte energi er det på den måde muligt at måle store dele af $\mathbf{q}, \Delta E$ rummet. Tre-akse instrumentets styrke er en meget høj q -opløsning og ofte en lav baggrund, da man med afskærmning næsten kan sikre sig, at neutronerne kommer direkte fra prøven og

derefter reflekteres på analysatoren. Ulempen er, at det kun er muligt at se på et punkt i spredningsrummet ad gangen, og en kortlægning af store områder kræver derfor meget tid - ikke mindst da uelastiske signaler ofte er svage, og fluksen i neutroneksperimenter ikke er særlig stor.

3.3.3 Time of flight spektrometer

I time of flight spektrometri udnyttes, at kolde neutroner bevæger sig meget langsommere end andre prober. Grundet den lave energi og den høje masse bevæger en kold neutron sig med hastigheder på omkring 1000 m/s, og med afstande mellem prøve og detektor på ca. 1 m tager det neutronen i omegnen af 1 msek. at tilbagelægge afstanden. En tid, der nemt kan måles med moderne elektronik. Kender man den indkommende neutrons energi og tidspunktet, den rammer prøven på, er det muligt, ud fra det tidspunkt, den rammer detektoren, at bestemme dens hastighed efter prøven. Dermed kendes dens energi efter spredningen og den overførte energi.

Time of flight metodens store force er, at det er muligt at sætte en masse detektorer op for at dække store dele af $\mathbf{q}$ rummet samtidig med, at man kan måle tiden og dermed bestemme energioverførslen. Man kan altså på en gang måle et helt plan i $\mathbf{q}$, ΔE rummet. Time of flight instrumenter har dog også ulemper. Traditionelt har de en dårligere $\mathbf{q}$ opløsning end tre-akse instrumenter, da det er for dyrt at udstyre hele rummet omkring prøven med lige så rumfølsomme detektorer som treakse instrumentet bruger, kollimeringen er mindre fleksibel og man er desuden nødt til at opveje tidsmæssig følsomhed mod rumlig følsomhed i detektordesignet. Desuden virker princippet kun, hvis man kender tidspunktet, neutronen rammer prøven på. Derfor er det nødvendigt at dele beamet op i korte pulser og smide alle neutroner mellem pulserne væk. Dette gøres med en *chopper*: En skive lavet i et neutronabsorberende materiale, med et vindue i som



Figur 3.16: **Chopper.** En chopper er en roterende skive med neutronabsorberende materiale og et lille vindue. Kun når vinduet er ud for neutronguiden, slipper neutroner igennem.

neutronerne kan slippe igennem. Sættes chopperen til at rotere hurtigt rundt, slipper der kun neutroner igennem, når vinduet er ud for beamet, resten af tiden vil de blive absorberet.

Befinder instrumentet sig på en pulset spallationskilde, kan kildens pulser benyttes. Ved en kontinuert kilde derimod reduceres flux nemt med en faktor 50 eller

100. Man siger traditionelt, at time of flight er godt til overblikket, mens tre-akse er godt, hvis man skal zoome ind på et lille område i spredningsrummet og studere det med høj opløsning og god statistik. Udviklingen går dog i retning af time of flight. Blandt andet fordi pulsede spallationskilder overtager fra de gamle kontinuerte reaktorkilder.

3.3.4 Synlige dele af q , ΔE rummet

Ikke alle kombinationer af E_i , E_f og q kan måles med uelastiske neutronspretningseksperimenter.

Der findes nogle geometriske begrænsninger på, hvilke dele af q , ΔE rummet, der kan ses ved en given E_i :

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \\ \Rightarrow q^2 &= k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos(2\theta) \end{aligned} \quad (3.75)$$

k_f kan udtrykkes:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_f - E_i \\ &= \hbar k_f^2 - E_i \\ \Leftrightarrow k_f &= \sqrt{\frac{E_i + \Delta E}{\hbar}} \end{aligned} \quad (3.76)$$

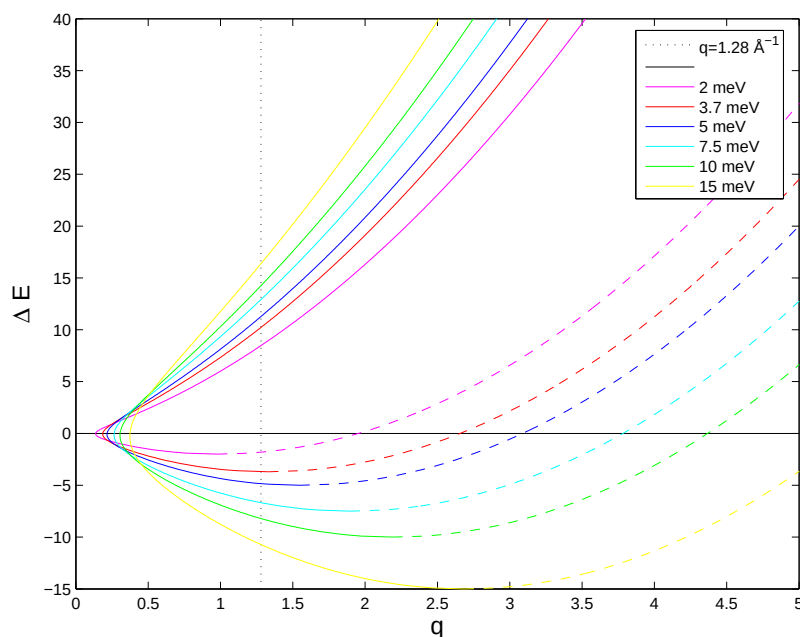
I praksis er 2θ begrænset af småvinkelspredningen og af geometriske forhindringer - for eksempel for tre-akse instrumenter af, at detektorafskærmning og monokromatorafskærmning ikke må støde sammen: $\theta_{min} < \theta < \theta_{max}$. (3.75) og (3.76) er kombineret i Figur 3.17, der viser hvilke dele af q , E rummet, der kan ses med bestemte E_i værdier, når $2\theta_{min} = 8^\circ$ og $2\theta_{max} = 170^\circ$.

Tre-akse instrumenter kan godt måle ved $\theta < \theta_{min}$, men signalet vil blive meget påvirket af småvinkelspredning. time of flight instrumenter vil normalt ikke kunne måle under θ_{min} .

Spredningstværsnittet er symmetrisk omkring $\Delta E = 0$ bortset fra faktorerne $n_{q,p}$ og $n_{q,p} + 1$, der dog også er tilnærmelsesvis symmetriske ved de temperaturer og energioverførsler, eksperimenterne foretages ved. I praksis er spredningen dog bundet af at $E_f > 0$ og dermed $\Delta E > -E_i$. En tilsvarende begrænsning findes ikke opad. I teorien kan man altså måle så høje ΔE , som man har behov for (forudsat at det er muligt for det givne q), men i praksis vil tidsopløsningen i time of flight sætte en begrænsning, ligesom tre-akse instrumenter også i praksis har en maksimal målbar energi.

3.3.5 RITA II

RITA II[19] blev oprindeligt bygget til Risø's forskningsreaktor DR3, men er efter dens lukning flyttet til Paul Sherrer Instituttet (PSI) i Schweiz. Her findes verdens eneste kontinuerte spallationskilde. Kildens fluks ligger under den absolutte top (fx ILL, Grenoble) men på linje med de fleste lokale faciliteter rundt omkring (fx BENSC, Berlin). RITA er et treakseinstrument, der er modificeret



Figur 3.17: *Inelastisk vidue ved forskellige energier*

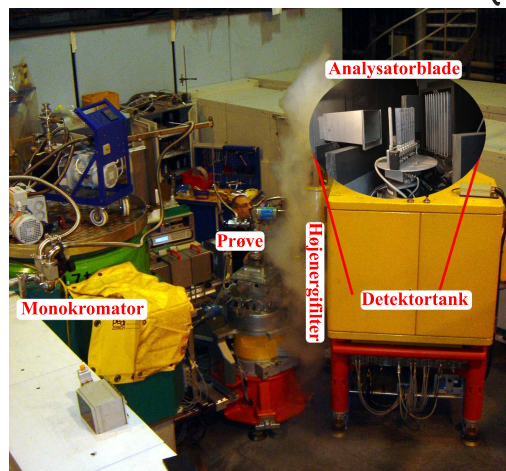
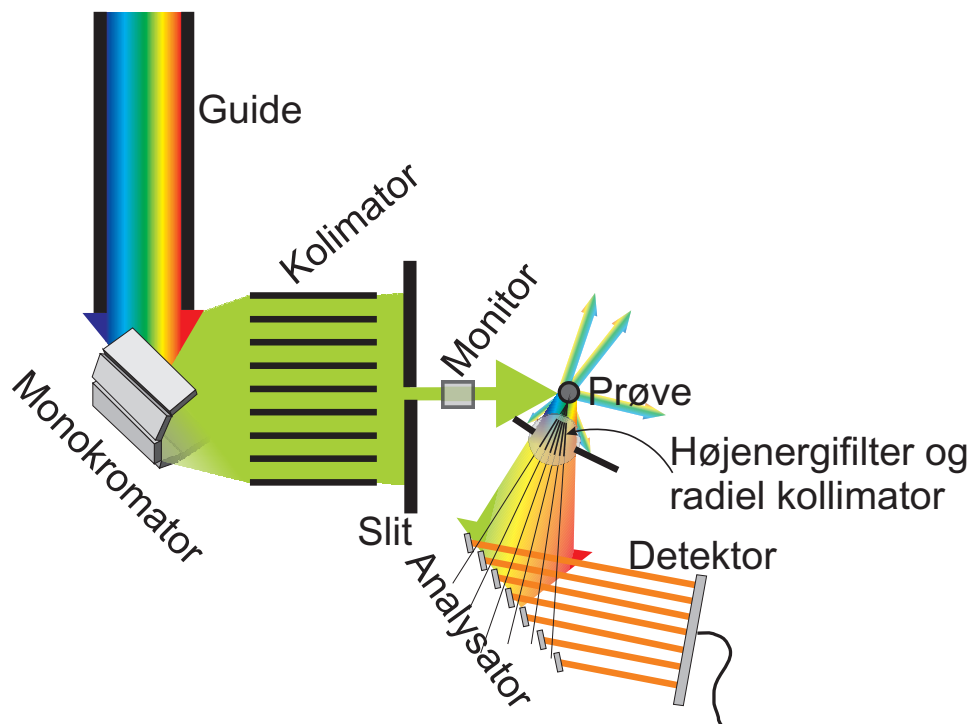
Kun spredning mellem de to linier kan forekomme. Her vist for et instrument med $8^\circ < 2\theta < 170^\circ$. Den stiplede linje viser begrænsningen fra θ_{max} , mens den fuldt optrukne stammer fra θ_{min}

på flere punkter for at modvirke treakseinstrumenternes generelle problem med lav fluks og fokusering på et $\mathbf{q}, \Delta E$ punkt ad gangen. En plan over instrumentet kan ses i figur 3.18.

Monokromatoren består ikke af én men 5 krystaller, der fokuserer beamet vertikalt ned på prøven. RITAs guide er 3 cm bred og 12 cm høj, og få prøver er mere end nogle få centimeter høje og en centimeter brede, så ved at fokusere beamet ned er det muligt at vinde en del flux. Prisen er en dårligere vertikal kollimering.

Desuden er der ikke ét men 7 analysatorblade placeret ved 7 forskellige vinkler. Alle 7 blade udvælger en bølgelængde, som de spreder hen på en PSD. Dermed er det muligt at måle på 7 forskellige punkter i $\mathbf{q}, \Delta E$ rummet samtidig. Punkterne kan godt nok ikke vælges uafhængigt, men hvis man skal lave et scan langs $\mathbf{q}$ aksen eller et kort over en lille del af $\mathbf{q}, \Delta E$ rummet, kan alle 7 punkter bruges, og man opnår dermed en 7 gange så høj målehastighed.

Normalt indsættes et højenergifilter mellem prøve og analysator, og filtrene indeholder en meget grov radial kollimator. Den består af nogle få vertikale plader af neutronabsorberende materiale, der peger fra prøven og ud mod mellemrummene i analysatorbladene, så kun neutroner, der flyver direkte fra prøven til et analysatorblad, slipper igennem. I RITA II er analysator og detektor samlet i en detektortank, der er afskærmet mod neutroner fra andre kilder. Sammen med andre omstændigheder gør det, at instrumentet har en uhørt lav baggrund - for uelastiske målinger ≈ 0.1 count/minut. Til gengæld er afstanden mellem



Figur 3.18: **RITA II, PSI**

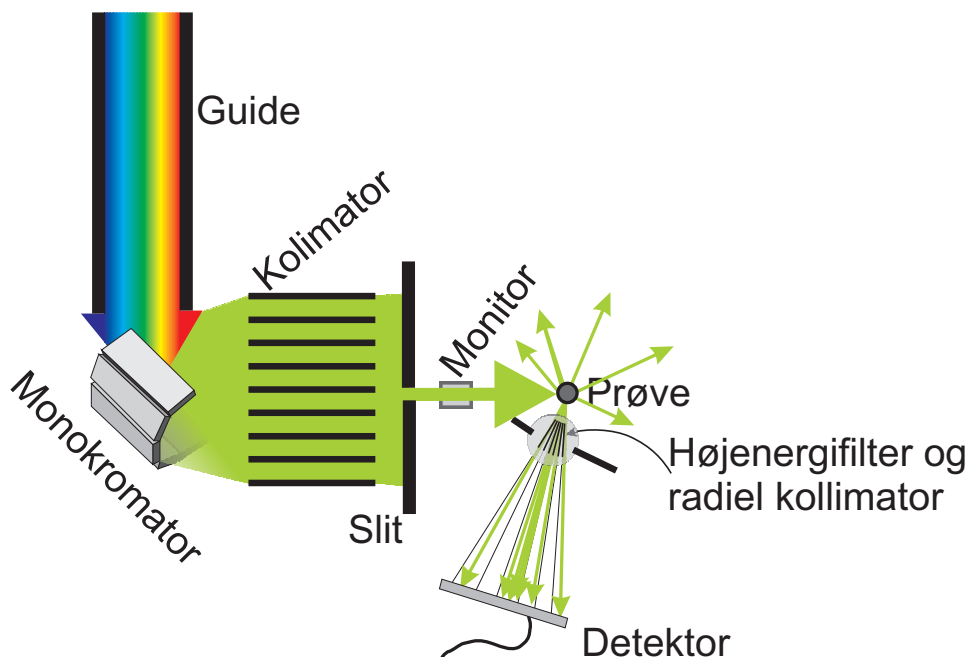
øverst Illustration af RITA II. Den dobbeltfokuserende monokromator udvælger en energi, som bliver fokuseret ned på prøven. 7 forskellige analysatorblade reflekterer 7 forskellige q -værdier forskellige steder på detektoren. Før analysatorbladene findes et højenergifilter med en radieel kollimator. Ellers er opbygningen som for andre tre-akse instrumenter.

nederst Billede af RITA II. Højenergifilteret får påfyldt N_2 til køling og er derfor næsten gemt bag en dampsky.

analysator og detektor relativt kort, og der er næsten ingen kollimering mellem prøve og detektor, så sammen med den generelt lave kollimering giver det en energiopløsning, der er ikke helt så god som på de bedste instrumenter. Normalt

er den højere praktiske fluks og den lave baggrund en kæmpe gevinst, der langt opvejer ulemperne.

RITA II som to-akse instrument



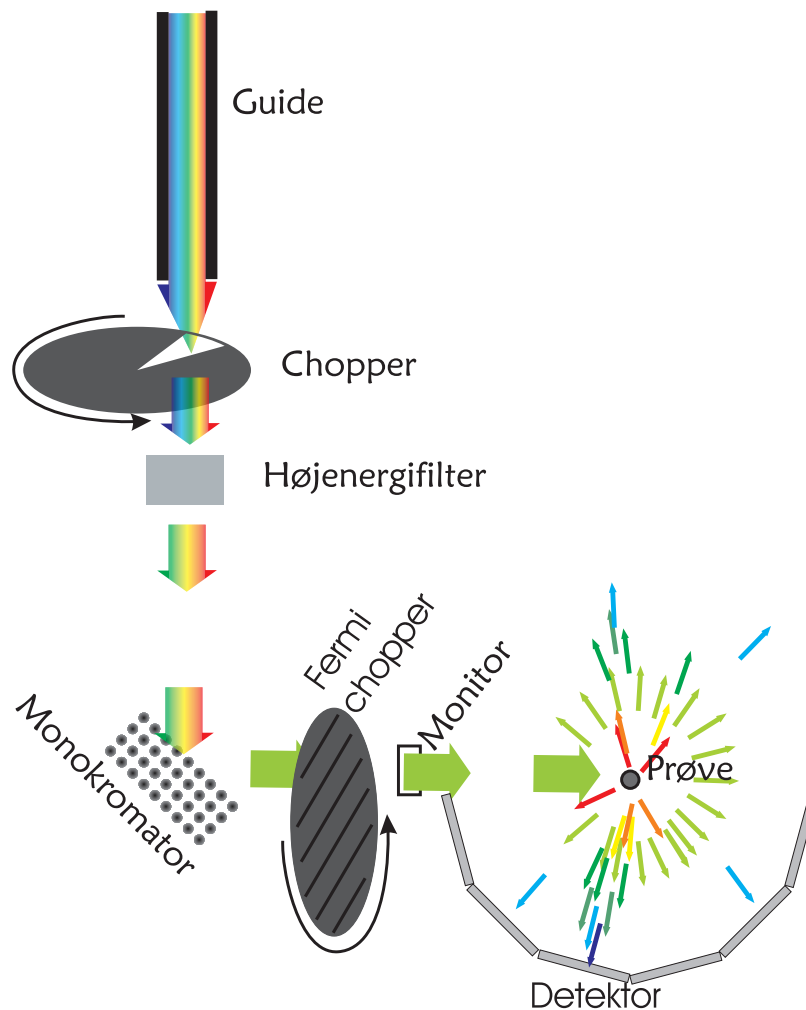
Figur 3.19: *RITA II, PSI som to-akse instrument.*

I forhold til figur 3.18 er analysatorbladene fjernet og detektoren drejet, så den kan se prøven. I mange af de faktiske forsøg blev analysatorbladene blot drejet, så de stod vinkelret på spredningen fra prøven og dermed ikke reflekterede noget.

Til de elastiske eksperimenter blev RITA testet i en ny to-akse opsætning. Her fjernes analysatorbladene, og spredningen fra prøven fortsætter direkte ind på detektoren. Idéen var at udnytte den høje fluks fra monokromatoren, den høje opløsning fra PSD'en og dennes vertikale opløsning til at få bedre tællestatistik og bedre q -opløsning end med et traditionelt diffraktometer. Ulempen var, at PSD'en kun dækker en lille del af spredningsrummet, mens mange diffraktometre har en detektorbank med detektorer mellem $2\theta \sim 10^\circ$ og $2\theta \sim 170^\circ$. Imidlertid skulle kun én top studeres, så selvom den var bred, var et stort 2θ spænd ikke nødvendigt. Samtidig er det altid interessant at teste et instrument i en ny konfiguration og dermed lære noget om denne konfigurations anvendeligheder.

3.3.6 FOCUS

FOCUS[13] er et time of flight instrument, der ligesom RITA II står på PSI. Instrumentet kan ses i figur 3.20. Det består af en chopper, der opdeler det kontinuerlige beam i bidder, et højenergifilter, en monokromator, en fermichopper,

Figur 3.20: *Focus, PSI*

Det kontinuerte beam hakkes op af en chopper, de højeste energier fjernes, en monokromator vælger den ønskede energi, en fermichopper passer beamet til, en monitor måler intensiteten, prøven spreder beamet og endelig bliver signalet registreret i en detektor. I virkeligheden er hullerne mellem beampakkerne $\sim 50 - 100$ gange længere end beampakkerne.

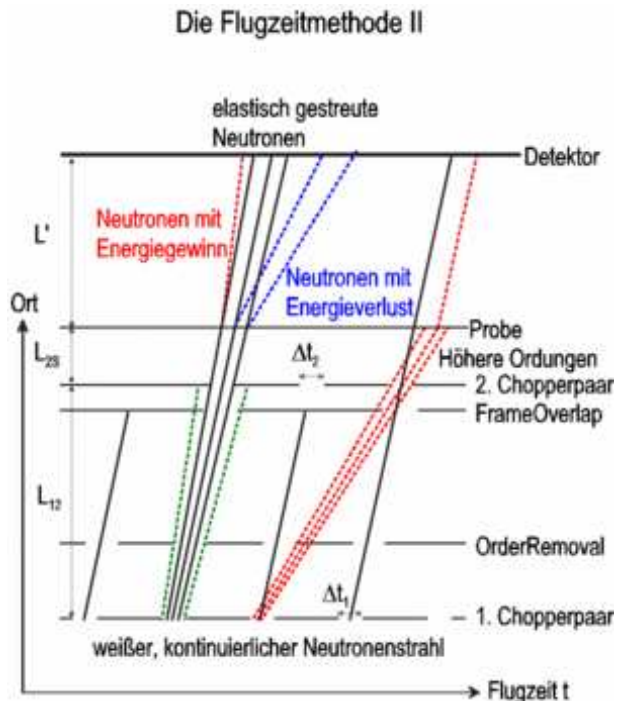
der ændrer formen på de enkelte pulser³, prøve og en detektortank.

3.3.7 TOFTOF

TOFTOF[39] er et time of flight instrument, der er meget anderledes i sin opbygning end FOCUS. Det står i Munchen på FRM-2, der er en nybygget forskningsreaktor. FRM-2 benytter højt beriget uran og opnår dermed en fluks, som bringer den op i samme klasse som de bedste neutronspretningsfaciliteter i verden.

³En grundigere beskrivelse af Fermichopperen kan findes i [47]

I modsætning til FOCUS indeholder TOFTOF ikke nogen monokromator men



Figur 3.21: **TOFTOFs choppersystem**

Først deles beamet i pakker, og til sidst udvælges den del af hver pakke, der har den ønskede hastighed. Ind i mellem fjernes højere ordens neutroner, og eventuelt fjernes hver anden pakke. Alle steder bruges to choppers ad gangen. Fra TOFTOFs hjemmeside [39]

derimod hele 8 choppers. De fungerer i par, hvor de kører hver sin vej rundt. Chopperne har dermed 4 forskellige funktioner (se figur 3.21): De to første deler det kontinuerte beam op i pakker. Nr. 7 og 8 kører synkront med 1 og 2 men med en tidsforskel, så kun neutroner med en bestemt hastighed kan slippe gennem begge sæt. Nr. 3 og 4 sikrer, at neutroner med fx den halve hastighed af det ønskede ikke slipper igennem ved at være præcis dobbelt så lang tid om turen. Nr. 5 og 6 er såkaldte *frame overlap choppers*. De kan bruges til kun at lade nogle pakker slippe igennem, hvis man ønsker større afstand mellem pakkerne, end den chopper 1 og 2 giver. Efter chopperne fortsætter beamet direkte til prøven og ud i detektortanken.

Kapitel 4

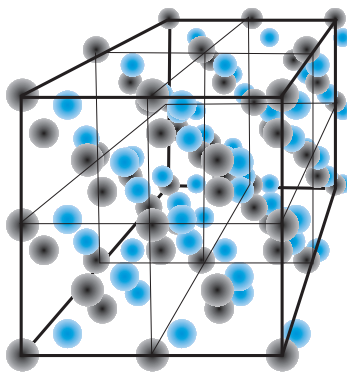
Prøveforberedelse og karakterisering

Eksperimenterne er foretaget på krystaller af Cobolt(II)Oxid. Her gennemgås egenskaber for CoO, hvordan CoO nanopartikler frembringes og analysen af nanopartiklernes form og størrelse.

4.1 Generelt om CoO

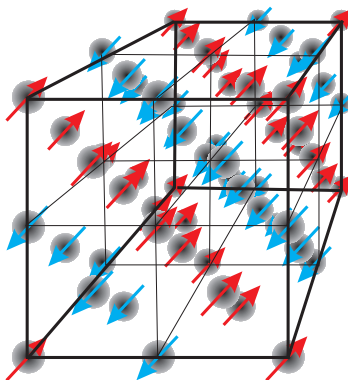
CoO er ordnet i en dobbelt FCC-struktur med henholdsvis Cobolt og Oxygen placeret i hver deres FCC-struktur forskudt med vektoren $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ i forhold til hinanden, se figur 4.1. Strukturen er kendt fra blandt andet NaCl. Gitterkonstanten er $a = 4.9607 \text{ \AA}$ [42]. Coboltionernes spin $s = \frac{3}{2}\hbar$ ordner sig under Néel temperaturen på 289 K antiferromagnetisk langs en (1, 1, 1) akse (se figur 4.2). Den magnetiske orden giver med neutronspreddning anledning til en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ top ved $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$. Systemet har en stærk anisotropi langs (1,1,1) aksen og er dermed en god model af et Isingsystem. Vi har altså et tredimensionelt system med en endimensionel ordensparameter, hvilket grundet universaliteten er ækvivalent med systemer som legeringer og væskedråber. Der findes mange antiferromagnetiske metaloxider, og andre kunne være valgt. CoO udmærker sig dog på flere punkter:

- CoO er til at fremskaffe, og der findes kendte teknikker til fremstilling af nanopartikler i varierende størrelse.
- CoO er stabilt i hvert fald op til temperaturer på 150° C og i atmosfærisk luft (bortset fra vandproblemet beskrevet nedenfor). Man behøver derfor ikke bekymre sig om, hvorvidt det ændrer sig under opbevaring, transport eller eksperimenter.
- CoO er ofte benyttet til studier af kritiske faseovergange fra 60'erne [41] og 70'erne [34] og op til i dag [40], så materialet er grundigt undersøgt, og risikoen for ubehagelige overraskelser er dermed mindre.



Figur 4.1: *CoO's struktur*

8 strukturelle enhedsceller af Cobolt(II)Oxid, med de to forskellige grundstoffer markeret med hver sin farve.



Figur 4.2: *CoO's magnetiske struktur*

En magnetisk enhedscelle af CoO i dets antiferromagnetiske fase. Oxygenatomerne er fjernet for overskuelighedens skyld. De tynde streger viser de 8 strukturelle enhedsceller, der går på en magnetisk enhedscelle.

- Den magnetiske top ved $q = 1.28\text{\AA}^{-1}$ er både let tilgængelig med kolde neutroner, og der er ikke andre strukturelle toppe i nærheden fra materialet selv eller fx den nødvendige aluminiumsbeholder.

Der er dog også en serie ulemper ved CoO. Cobolt er et giftigt grundstof, der mistænkes for at være kræftfremkaldende. Desuden vil det, når det udsættes for frie neutroner, absorbere nogle og danne ^{60}Co . Dette fører til en relativt høj absorption af neutroner gennem prøven, og nok så alvorligt er ^{60}Co en radioaktiv isotop med en halveringstid på ca 5 år. Kort nok til at gøre stoffet farligt at omgås og lang nok til, at man ikke bare kan vente på, at det er henfaldet, og så fortsætte eksperimenterne. Der er dog tale om en lille prøve, og dens stråling er begrænset, så den kan let opbevares i dertil indrettede faciliteter ved instrumenterne. Men både håndtering på stedet og især transport af prøver til andre neutronkilder besværliggøres ganske væsentligt af strålingen.

Desuden har CoO et problem til fælles med de fleste nanopulvere: Det binder vand særdeles stærkt til overfladen. Da ^1H er en god inkohærent neutronspreder, vil selv begrænsede mængder vand bundet til prøven forøge baggrunden drastisk. Mængden af vand bundet til partikler med radius R afhænger af overfladens størrelse og går dermed som R^2 , mens det magnetiske signal afhænger af volumen og altså går som R^3 . Dermed går signal/baggrund som R . Går man fra at studere CoO-pulvere på $100\text{ }\mu\text{m}$ til 10 nm , bliver baggrunden altså en faktor 10.000 større i forhold til signalet. Det er derfor vigtigt at mindske prøvens mulighed for at absorbere vand. Desværre absorberer pulveret vandet ud af luften og binder det stærkt til overfladen. Selvom man forsøger at holde prøven i beskyttende atmosfærer og forseglinger, kan det ikke undgås at baggrundssignalet stiger voldsomt, når nanoprøverne betragtes.

4.2 Fremstilling af krystallerne

Afhængigt af den ønskede krystalstørrelse blev en serie forskellige metoder brugt til at fremstille krystallerne. Alle nanokrystaller er fremstillet på Institut for Fysik, DTU, under ledelse af Cathrine Frandsen.

Bulk

Til reference benyttes industrifremstillet CoO-pulver. CoboltOxid er mest stabilt i Co_3O_4 -formen men findes i CoO-formen. Det findes ofte i forskellige renheder, hvor den primære urenhed er Co_3O_4 . Da bulkkristaller har meget små linjebredder, og dette også gælder for urenhederne, er genen fra Co_3O_4 mindre, end den er i nanokrystallerne, og der er ikke gjort forsøg på at mindske forekomsten.

10 nm

10 nm-prøverne er fremstillet ved *ball milling*, hvor lige store stofmængder Co og Co_3O_4 bliver mixet ved hjælp af en stålkugle, der maler materialerne sammen til små CoO-krystaller. Fremstillingen blev foretaget af Cathrine Frandsen i en argon atmosfære og ved ca 160 timers maling. Bliver mængderne ikke helt korrekt afmålt, eller slipper der oxygen ind under processen, fører det nemt til urenheder af Co_3O_4 . Dette var tilfældet med den første eksperimentielle prøve, men efterfølgende er en meget ren prøve fremstillet, som anvendes til Elisabeth Ulrikkeholms specialeprojekt.

20 nm og 30 nm

20 og 30 nm-prøverne blev skabt ved udglødning af Coboltacetat. Cobolt(II)acetat-4-hydrat $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ opslæmmes i ethanol og hældes i digler, hvorefter ethanol fjernes igen ved at bage prøven nogle timer ved 100°C . Herefter udglødes prøven ved mellem 325 og 425°C , mens argongas ledes over den og fjerner vand- og edikesyredampe. Udgløder man prøven i ca. 4 timer, omdannes alt koboltacetaten til CoO , eddikesyre og vand:



Partiklerne har nu en størrelse på ca. 20 nm. Udgløder man i længere tid smelter partiklerne langsomt sammen, så den gennemsnitlige størrelse dermed øges. Efter ca. 44 timer opnås partikler, der er i omegnen af 30 nm. 20 nm-prøven er lavet af Cathrine Frandsen, mens Jari Hjøllum og jeg har lavet 30 nm prøven.

4.3 Størrelse, urenheder og vand

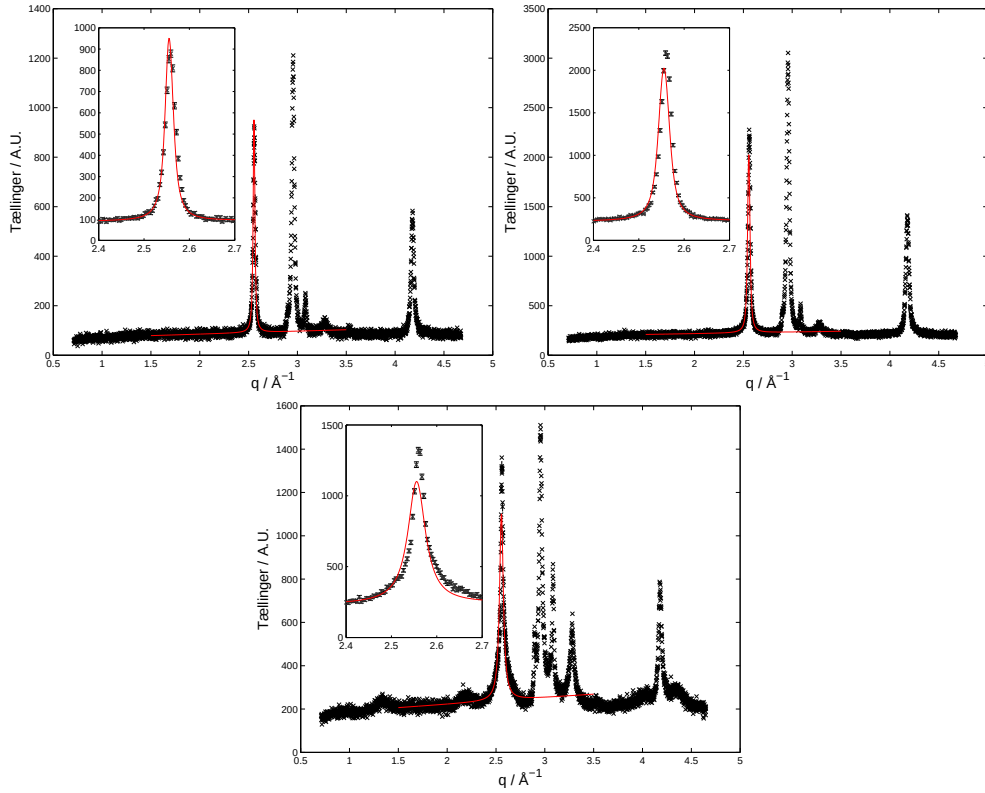
Når en prøve er fremstillet, er det nødvendigt at kontrollere dens egenskaber. Til dette formål anvendes en række eksperimentelle metoder. Det er nødvendigt at kontrollere, at prøven ikke indeholder Co_3O_4 samt partiklernes størrelse med fx. røntgendiffraktion.

Når prøver fremstilles ved udglødning, vil partikel-størrelsen som beskrevet vokse med bagetiden, men den præcise korrelation er ikke undersøgt, og det er nødvendigt at kontrollere prøvens partikelstørrelser efter hver bagning. Til at kontrollere urenheder, størrelse og til generel kontrol af prøven er røntgenspredning fortræffelig. I nærheden af de laboratorier på DTU, hvor prøverne fremstilles, findes flere røntgendiffraktometre bygget op om roterende anoder. Dette gør det muligt at analysere prøver, så snart de er færdigfremstillede, og forbedre dem eller fremstille nye, i tilfælde af at de ikke er gode nok.

En anden interessant egenskab er partiklernes form: Selvom ikke alle partikler er ens, kan der stadig være nogle overordnede fælles træk: De kan for eksempel være skiveformede. Man forventer en symmetrisk form, da strukturen stort set er symmetrisk langs de 3 gitterakser, men fremstillingsprocessen kan påvirke dette. Det er muligt at få en fornemmelse af, om dette er tilfældet, kontrollere størrelserne og komme med et gæt på størrelsesfordelingen ud fra elektronmikroskopi.

4.3.1 Røntgen

Eksempler på røntgenspektre fra fremstillingen af 30 nm-prøven kan ses i figur 4.3. Til omregningen fra 2θ til q er K_{α_1} blevet brugt. Nederst ses et eksempel på en prøve, der er forurenset med Co_3O_4 og derfor må kasseres. De to øverste viser prøver, der er bagt i hhv. 21 og 44 timer. For at bestemme størrelsesfordelingen er $(1,1,1)$ toppen ved $q = 2.56 \text{ \AA}^{-1}$ blevet analyseret, da den både er kraftig og ligger tilpas isoleret til, at dens haler ikke overlapper med andre toppe. Analysen kræver kendskab til instrumentets opløsningsfunktion. Denne er fundet med et



Figur 4.3: *Røntgen diffraktion af 30 nm prøve* Den strukturelle (1,1,1) top er fittet til en dobbelt voigt, der tager hensyn til både K_{α_1} og K_{α_2} linierne.

ø.t.v. 44 timers bagning. Analysen giver en middelstørrelse på 32 nm

ø.t.v. 21 timers bagning. Analysen giver en middelstørrelse på 27 nm

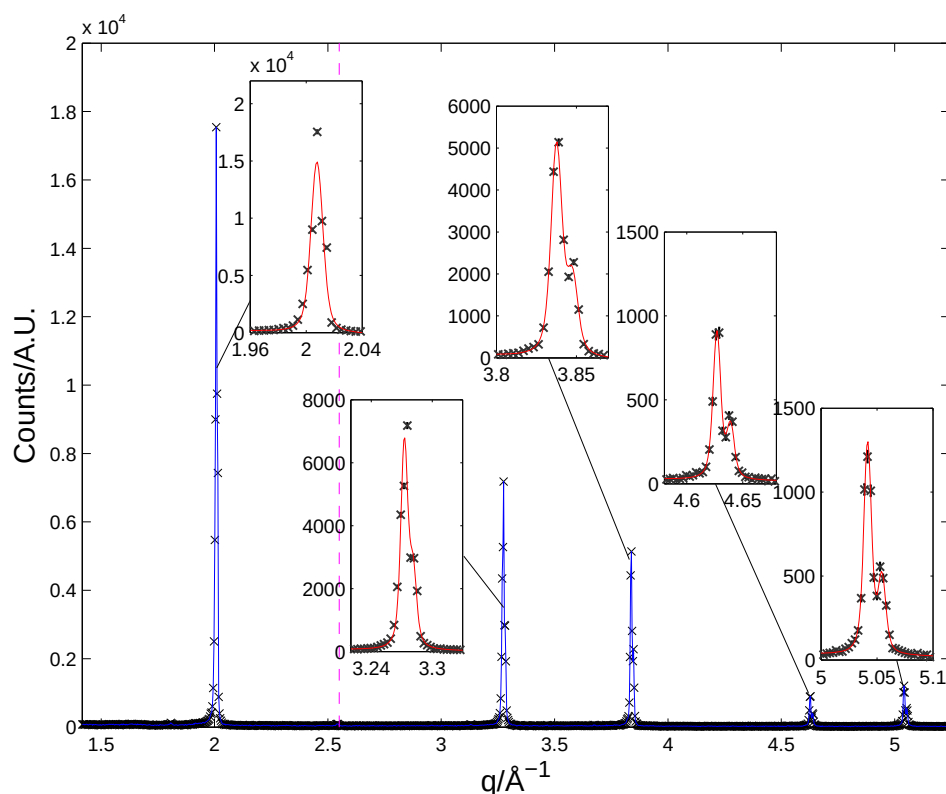
n Eksempel på prøve forurenet med Co_3O_4 . Selvom forureningen er begrænset og CoO toppene stadig dominerer, er prøven blevet kasseret.

Både 44 timers bagningen og 21 timers bagningen har svage Co_3O_4 toppe, men de er så små, at de ikke vil give problemer i neutronanalysen. Deres fit synes desuden at være forskudt mod lidt for lave q . Det samme ses meget mere tydeligt i den Co_3O_4 forurenede prøve, og det er derfor nærliggende at konkludere, at det er den svage Co_3O_4 top ved $q = 2.2\text{\AA}^{-1}$, der forstyrre fittet.

scan af et Silicium-pulver med store partikler. Figur 4.4 viser dette scan samt fit af de 5 forekommende toppe. For at tage højde for at både en K_{α_1} - og K_{α_2} -linie indgår, er hver top fittet med to voigtlinier. Da afstanden mellem de to er konstant i energi, vil den variere i q . Alle toppe er blevet fittet til to let forskudte voigtfunktioner med samme gaussbredde, lorentzbredde og forhold mellem amplituderne, mens afstanden mellem de to toppe (Δq) varierer.

$$F(A, q_0, \sigma, \Gamma, \Delta q, \text{AmpFaktor}) = (G(A, q_0, \sigma) + G(A * \text{AmpFaktor}, q_0 + \Delta q, \sigma)) \otimes L(\Gamma) \quad (4.2)$$

Figur 4.5 viser $\Delta q(q)$. Det er nu muligt at bestemme afstanden mellem de to toppe ved $q = 2.56\text{\AA}^{-1}$. De viste fit i figur 4.3 er fittet til en sådan dobbeltvoigt,

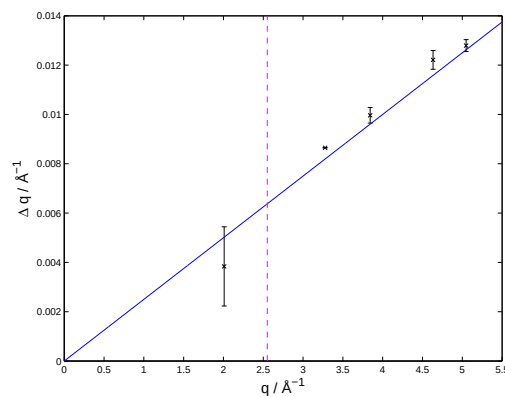


Figur 4.4: **Røntgen diffraktion Si reference** De 5 tydelige toppe er fittet for at bestemme opløsningsfunktionen. Bemærk hvordan afstanden mellem K_{α_1} og K_{α_2} linierne øges med k (de figur 4.5). Den lille stiplede linie er positionen af $(1,1,1)$ toppen i CoO

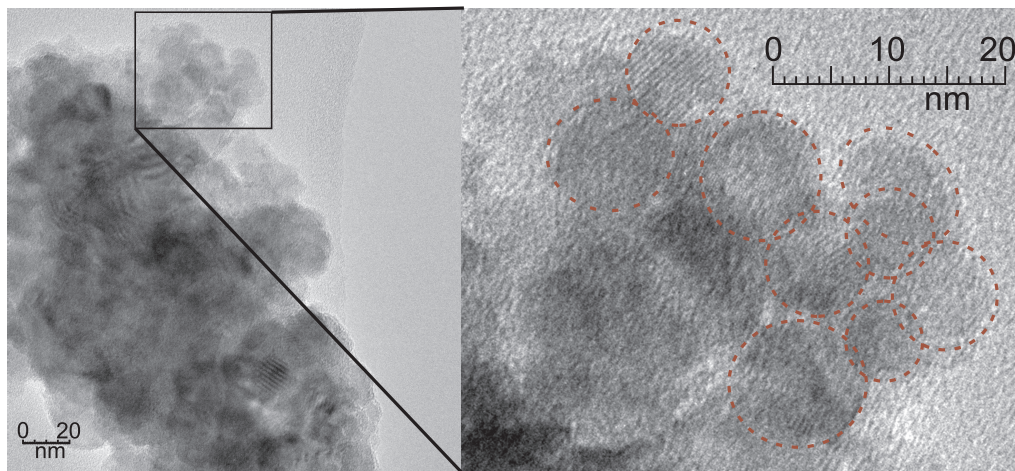
hvor kun position og lorentzbredde får lov at variere. Som det kan ses, bliver fittet ikke pænt på nederste plot, da et lille Co_3O_4 -bidrag skævvrider CoO-toppen. Begge de andre toppe fittes derimod tilfredsstillende. Analyseres bredden, viser det sig at partiklerne er henholdsvis 27 nm og 32 nm. Da analysen oprindeligt blev lavet, blev den desværre lavet en del grovere, og derfor blev diameteren i de to prøver fejlagtigt fundet til at være stort set ens, hvilket gjorde at de blev blandet i forholdet 1:1 for at give et kraftigere signal.

4.3.2 Elektronmikroskopi

10 nm prøven er undersøgt med Risøs 300 KeV elektronmikroskop (model JEM-3000F). Figur 4.6 viser et eksempel på et sådant billede for 10 nm-prøven. Selvom partiklerne klumper meget, er det muligt at finde enkelte partikler, hvis omkreds kan skimtes. Ud fra disse partikler kan det fastslås, at partiklerne tilnærmelsesvis er runde, og at størrelsen passer glimrende med det, røntgenanalysen viste. I [18] kan man finde en opmåling af radius for synlige partikler fra mange sådanne billeder og se, at fordelingen passer med en lognormalfordeling centreret omkring de 10 nm, røntgenanalysen også giver.



Figur 4.5: Δq *som funktion af* k fra figur 4.4. Som forventet ligger Δq på en ret linie. Den lille stiplede linie er positionen af (1,1,1) toppen i CoO



Figur 4.6: **TEM billede af 10 nm CoO.** Det er tydeligt at partiklerne klumper sammen, men enkelte partikler kan ses, og deres form og størrelse kan anslås til rund. Taget på Risøs elektronmikroskop med en spænding på 300 KeV og forstørret 447900 gange.

Tilsvarende data findes desværre ikke for de andre prøver, da disse blev bestrålet, før der var mulighed for at analysere dem med TEM, og efterfølgende har skullet holdes forsegledede.

Kapitel 5

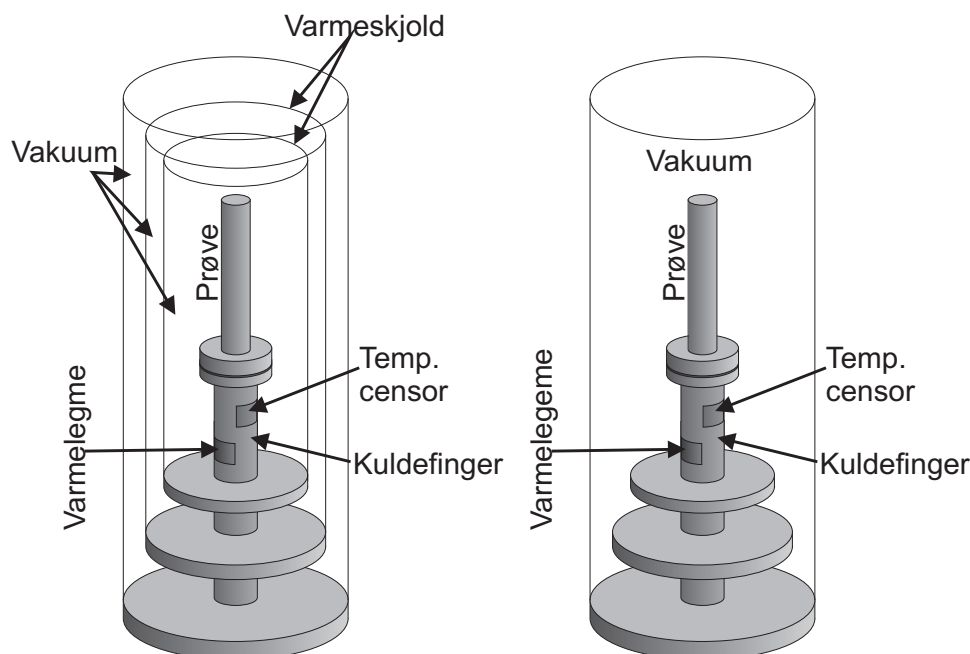
Elastiske neutronmålinger

Til disse eksperimenter blev RITA II brugt som et to-akseinstrument (se afsnit 3.3.5). Målingerne er foretaget ved $E = 3.7$ meV.

5.1 20 nm eksperimenter

I det efterfølgende vil jeg koncentrere mig om målingerne på 20 nm-prøven. 20 nm-prøven er renere end 10 nm- og bulkprøverne og mere monodispers end 30 nm-prøven, hvor temperaturen også kan have været usikker under en del målinger. Desuden er målingerne her foretaget med en bedre statistik end ved de andre nanoprøver. Efterfølgende vil jeg kort gennemgå de ekstra udfordringer, der er ved de andre prøver, og hvordan de løses, samt sammenligne resultaterne fra de forskellige prøver.

Der blev foretaget 20 nm-målinger over 3 omgange. Første måleserie var vores første måling af nanoprøverne og gav rigtig gode data under Néeltemperaturen, men det var efterfølgende tydeligt, at der især over Néeltemperaturen manglede data nogle steder. 2. måleserie var en kort måleserie, der forsøgte på at supplere med de ekstra data. Desværre viste det sig, at forholdet mellem baggrund og data havde ændret sig. Muligvis fordi en anden og vådere del af prøven har befundet sig nærmest beamet. Muligvis fordi noget af prøven havde sat sig fast øverst i prøveholderen og dermed ikke blev belyst. Under alle omstændigheder viste det sig umuligt at lave en tilfredsstillende kombination af de to datasæt, så vi foretog en 3. måleserie. I den 3. måleserie besluttede vi at lave en helt ny måleserie over T_N og se bort fra alle tidligere data over Néeltemperaturen, så vi ikke fik problemer med at kombinere data. Det gjorde det muligt også at fjerne prøvens varmeskjold. Rundt om prøven sidder normalt et skjold, der er kølet til 200 K (se figur 5.1). Det reducerer varmestrålingen udefra og gør det nemmere at opretholde en konstant temperatur fra temperaturkontrollen og ud gennem prøveholderen, når temperaturen i prøven er i omegnen af de 200K. Målingerne over Néeltemperaturen foregår dog omkring stuetemperatur, så her opnår man en bedre temperaturstabilitet uden varmeskjoldet. Prisen for den bedre relative temperaturbestemmelse var dog muligheden for en absolut forskel på temperaturerne over og under Néeltemperaturen. For at imødegå den temperaturforskelle, det manglende varmeskjold giver anledning til, har Jari Hjöllum lavet en grundig



Figur 5.1: **Prøveomgivelser** *displex DIS-E*. Varmerlegeme, temperaturcensor og kuldefinger sidder alle et stykke fra prøven. Selvom der er vakuum i det omgivende kammer, vil der stadig foregå en udveksling af varme med omgivelserne. Det kan føre til en temperaturgradient fra temperaturcensoren til toppen af prøven, hvis omgivelsernes temperatur er meget forskellig fra prøvens.

t.v. ses prøven i varmeskjold, der er kølet til 200 K.

t.v. er varmeskjoldet fjernet så prøven i stedet udveksler varmestraling fra vakuumskjoldet, der har stuetemperatur.

analyse af den præcise temperaturforskel. Analysen viser, at varmeskjoldet giver anledning til, at Neéltemperaturen bestemmes en grad højere, end den faktisk er[18], hvilket der herefter er korrigeret for.

5.1.1 Kalibrering

Under behandlingen af de første data blev små modulationer og en generelt hældende intensitet observeret på detektoren. Begge effekter er uafhængige af ved hvilken vinkel, der måles, og er dermed effekter af instrumentet og ikke af prøven. For at få overblik over effekten er detektoren kørt ud til en vinkel, hvor der burde være en flad baggrund, hver gang prøvens temperatur blev justeret. Der er målt ved positioner både over og under $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$. Under denne vinkel viser det sig, at baggrunden begynder at stige med faldende q på en måde, der kunne ligne starten på småvinkelspredningen. Da der er målt ved $2\theta = 27^\circ$, svarende til $q \sim 0.55 \text{ \AA}^{-1}$, burde der ikke være nogen målbar småvinkelspredning fra nanokrystallerne (se sektion 3.2.7). I stedet kan effekten skyldes småvinkelspredning fra endnu mindre strukturer (vandet i prøven eller umagnetiske overfladelag på partiklerne, luften, ting i kryostaten), eventuelt

multibel småvinkelspredning, eller at den inkohærente spredning fra vand stiger ved lave q (se afsnit 6.1.3). På grund af det forstyrrende signal er der set bort fra målingerne ved $2\theta = 27^\circ$ i den videre analyse. Det er dog stadig muligt at se ovennævnte modulationseffekt og dermed bekræfte, at den er vinkelafhængig gennem hele måleintervallet. Resultatet over $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ kan ses i figur 5.2. I stedet for den flade baggrund, man burde se, findes 4 effekter:

- En ydre ramme, hvor PSD'en intet ser. Denne effekt var allerede kendt og skyldes problemer med selve detektoren.
- En gennemgående skrånende baggrund, der også skyldes detektorens effektivitet.
- En periodisk modulation langs den horisontale akse, der skyldes skygger fra den radiale kollimator i højenergifilteret.
- En svagere periodisk effekt langs den vertikale akse, der skyldes forskel i position og følsomhed af de enkelte tråde i detektoren.

De døde områder bliver ganske enkelt ikke talt med: Grænsen, for hvad der skal tælles med, er sat som vist i figur 5.2. Området er valgt ud fra de to nederste grafer i figuren, således at så lidt data som muligt smides væk uden at inkludere detektorområder, hvor stort set intet signal ses.

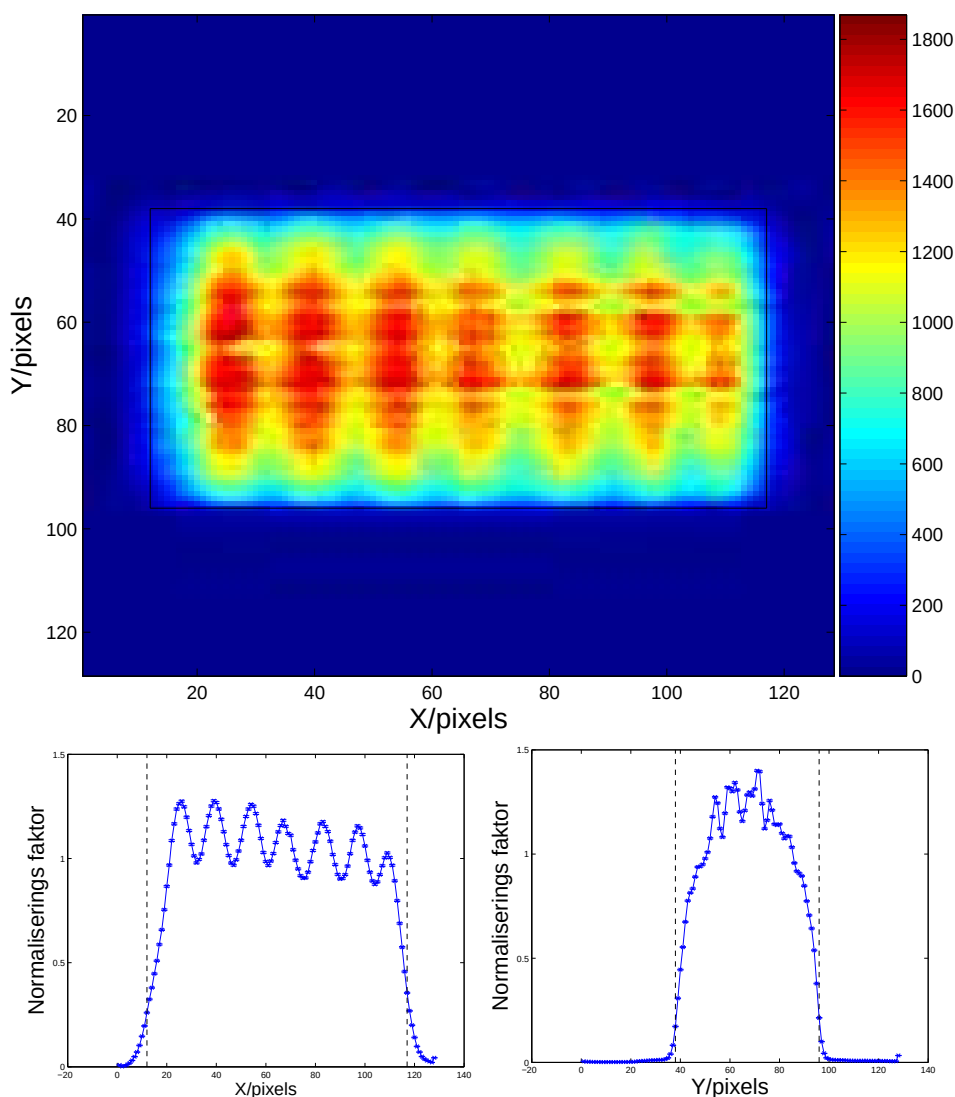
De resterende variationer er korrigeret ved at normalisere alle tælledata med hver enkelt pixels baggrundstællinger, som de fremgår af figur 5.2 **øverst**.

Hver gang et nyt eksperiment er blevet lavet, er der foretaget en ny detektorkalibrering, da højenergifilteret kan være forskubbet lidt, hvorved skyggerne vil have flyttet sig. Er det ikke tilfældet, tilføjes de nye data til baggrundsanalysen for at øge tællestatistikken. På den måde er det lykkedes at samle ca. 2 dages målinger af detektoren, og da målingerne er foretaget, mens prøvens temperatur er blevet justeret, har det ikke kostet noget beamtid.

5.1.2 Debye-Sherrer Kegler

Som nævnt i afsnit 3.1.2 vil Braggspredning fra et pulver give spredning i en hel Debye-Sherrer-kegle, der skærer detektoren i et keglesnit. Ved $2\theta = 90^\circ$ vil snittet være en ret linje, mens det bliver mere krumt, jo nærmere man kommer $2\theta = 0^\circ$ og $2\theta = 180^\circ$. Figur 5.3 viser den teoretiske form, en punktformig prøve vil give ved henholdsvis $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1} \rightarrow 2\theta \sim 59^\circ$ og $q = 0.8 \text{ \AA}^{-1} \rightarrow 2\theta \sim 36^\circ$, hvis den bestråles med et perfekt kollimeret og monokromatisk beam. Ved $q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$, der svarer til den q -værdi, som er nødvendig for at måle baggrund ved de bredeste toppe, er krumningen tydelig, og den er også synlig ved den magnetiske top.

Det virkelige eksperiment foregår dog ikke med et perfekt beam, og prøven har en endelig udbredelse - navnlig er den ~ 55 mm høj. For at vurdere, hvilken form det bør give anledning til, er en simulering foretaget med Monte Carlo-simuleringspakken McStas [30], der ved hjælp af ray-tracing kan simulere neutronspretningsinstrumenter. En grundigere gennemgang kan findes i Jari



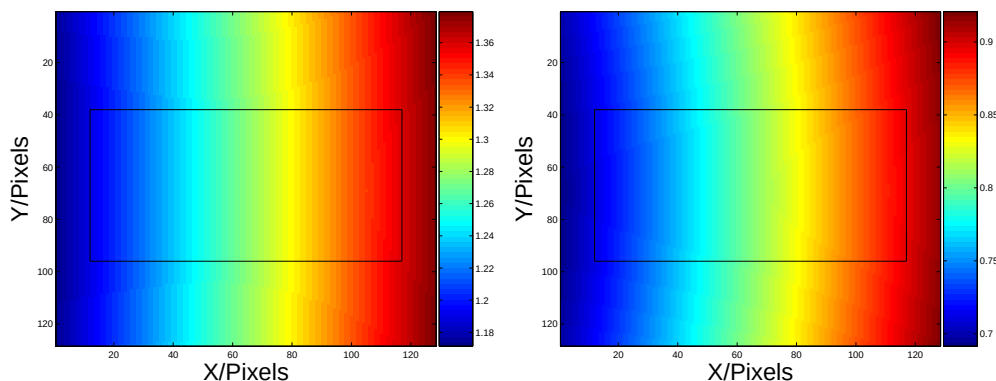
Figur 5.2: *Baggrundssignal talt ved 87°* Signalet er talt, mens prøven blev kølet og varmet. Samlet tælle tid: ca. 2 dage. Signalet burde være uniformt fordelt på detektoren.

øverst Billede af det samlede detektorsignal. Både detektorens døde områder samt lodrette og vandrette linier i det aktive område fremgår tydeligt. Den sorte kasse angiver den senere anvendte del af detektoren.

n.t.v. Intensitetsvariationen langs x-aksen, summet over y. De stiplede sorte linjer angiver grænserne for det brugte areal.

n.t.h. Intensitetsvariationen langs y-aksen, summet over x. De stiplede sorte linjer angiver grænserne for det brugte areal.

Hjøllum's Ph.D. afhandling[18]. Hovedkonklusionen er, at keglesnitmodellen er mere korrekt end en model, hvor keglen skærer detektoren i en lodret linje.



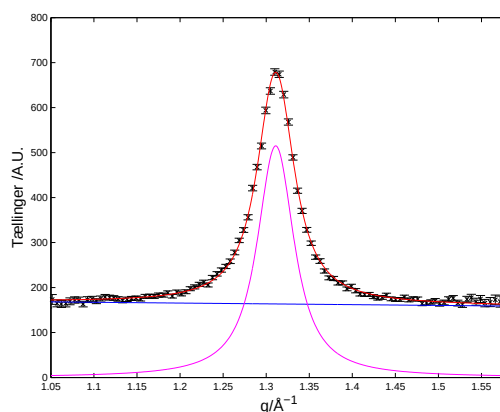
Figur 5.3: **Debye-Scherrer kegler.** Figurene viser q -værdien forskellige steder på detektoren. De sorte linier angiver grænserne for det brugte område.

t.v. Nær $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ er effekten til stede, men ikke særlig tydelig.

t.h. Nær $q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ er effekten noget tydeligere. Det er ca. så langt ude i baggrunden, det er nødvendigt at gå for at være fri af halerne fra det kritiske signal.

5.1.3 Instrumentforbredning og partikelstørrelse

Med konverteringen til q på plads og korrigeret for diverse effekter er det tid til at analysere de fundne spektra. Det er nødvendigt at bestemme nogle få parametre ad gangen, da vi forsøger at bestemme to næsten ens toppe ved samme position i en prøve med en høj baggrund, hvilket er nærmest umuligt at gøre direkte. Første punkt er at finde instrumentforbredningen og partikelstørrelsen. Ved 50 K



Figur 5.4: **Signalet ved 50 K.** Her ses kun den magnetiske Braggtop, der fittes til en enkelt Voigt.

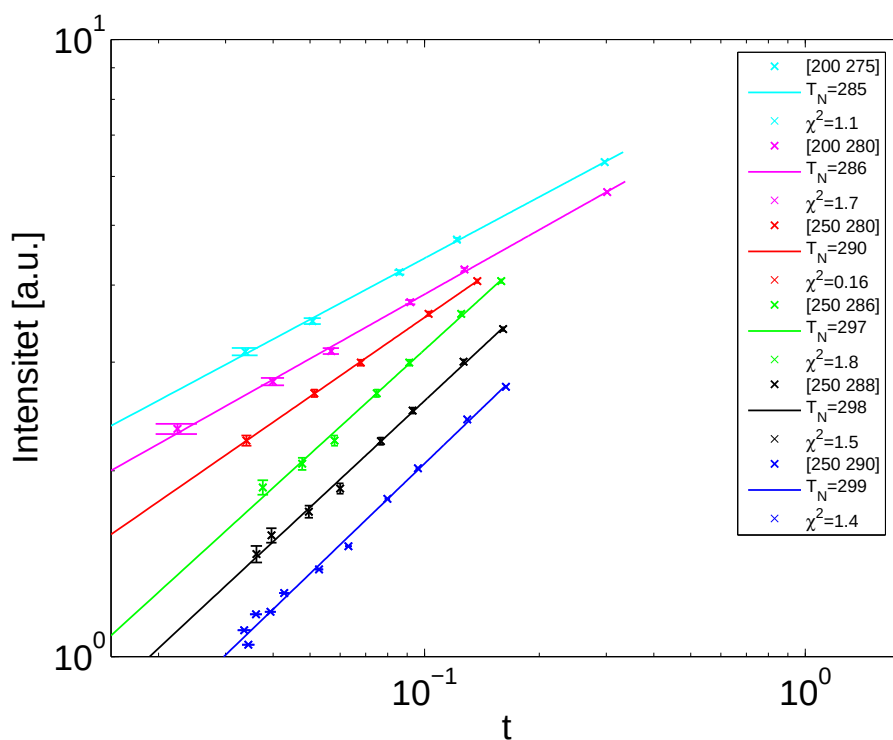
forekommer ingen kritisk spredning, og det eneste synlige i spektret er en tydelig top (se figur 5.4). Ved at fitte denne med en Voigt kan både instrumentforbredning og partikelstørrelse findes. Til 20 nm-analysen (og 10 nm-analysen) er instrumentforbredningen fra bulkprøven ($0.01714(13) \text{ \AA}^{-1}$) dog brugt. Bulkprøven er målt med samme opsætning, men har væsentlig bedre statistik og lavere bag-

grund. Derfor er bestemmelsen af instrumentforbreddingen mest nøjagtig i denne prøve. Instrumentforbreddingen kan antages at være uafhængig af temperaturen. Krystallerne udvider sig svagt med stigende temperatur, og partikelstørrelsen er dermed en anelse større ved ~ 300 K end 50 K. Men den fejl, der fremkommer, når man lader den variere frit, er meget større end den fejl, der introduceres ved at holde den konstant, så herefter er den holdt konstant.

Partikelstørrelsen er fundet til (12.87(11) nm). Det ses, at den fundne partikelstørrelse er noget under 20 nm. Jeg vil vende tilbage til denne effekt i afsnit 5.3.

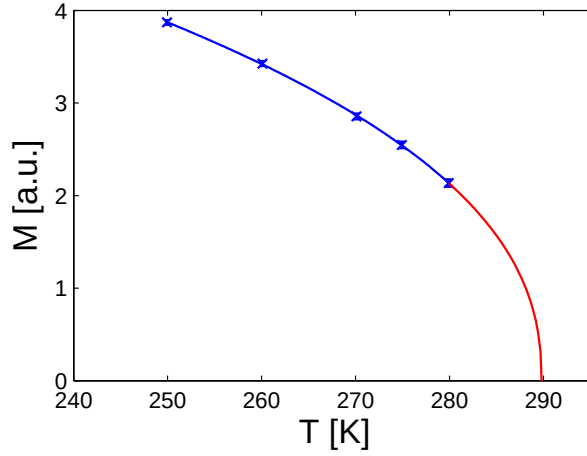
5.1.4 Neeltemperatur og ordensparameterens styrke

Næste skridt er at bestemme T_N , scaling eksponenten β samt η_0 , der er relevant i det videre fittearbejde. Jo længere man kommer under Néeltemperaturen, jo



Figur 5.5: **Valg af fitteinterval** Afhængigt af hvilke datapunkter, der medtages i fittet i figur 5.6, opnås meget forskellige resultater. De enkelte datasæt er forskydt langs y-aksen så de kan skelnes.

mere dominerer signalet fra den magnetiske Braggtop over signalet fra de kritiske domæner. Samtidig er domænerne her meget mindre end partiklerne, så toppene er nemmere at adskille. Ved at bestemme Braggtoppen i dette område, og fitte resultatet til scalingloven: $\eta(T) = \eta_0 * (T_N - T)^\beta$, er det muligt at bestemme Néeltemperaturen, samt hvordan den statiske spredning opfører sig som funktion af temperaturen. Herefter kan dette generaliseres til andre temperaturer, hvor



Figur 5.6: **Bestemmelse af Néeltemperaturen og M for 20 nm prøven.** Ved temperaturer mellem 250 K og 280 K er den kritiske spredning negligibel, og systemet er samtidig tæt nok på den kritiske temperatur til, at scalinglovene gælder. Dermed er det muligt at bestemme Néeltemperaturen samt ordensparameterens styrke som funktion af temperaturen i det kritiske område.

den statiske spredning er svær at adskille fra den kritiske spredning.

Scalinglovene er kun korrekte tilpas tæt på T_N , men jo tættere man kommer på T_N , jo mere vil det kritiske signal forstyrre. Det er derfor en afvejning, hvor tæt man vil gå på T_N . Figur 5.5 viser eksempler på valg af intervaller. Det ses at valget af interval har stor indflydelse på værdien for T_N . Intervallet: $250\text{K} \leq T \leq 280\text{K}$ synes at være det, hvor punkterne ligger pæneste på en linie, og det viser sig at give både det laveste χ^2 , og den værdi for T_N , der ligger nærmest litteraturværdierne for bulk CoO, så dette interval er valgt. Figur 5.6 viser hvordan resultatet ekstrapoleres til temperaturer tættere på Néeltemperaturen. En lignende analyse er lavet for hver prøve. I [18] gennemgås, hvordan intervallet for 30 nm prøven er fundet. Med disse data er T_N fundet til 290(4)K og $\eta(T)$:

$$\eta(T) = \begin{cases} 82(20)[A.U.] * (290(4)K - T)^{0.43(8)}, & T < 290(4)K \\ 0, & T \geq 290(4)K \end{cases} \quad (5.1)$$

Det er nu muligt at bruge dette til at fastfryse den statiske spredning og koncentrere sig om den kritiske spredning i området nærmere Néeltemperaturen.

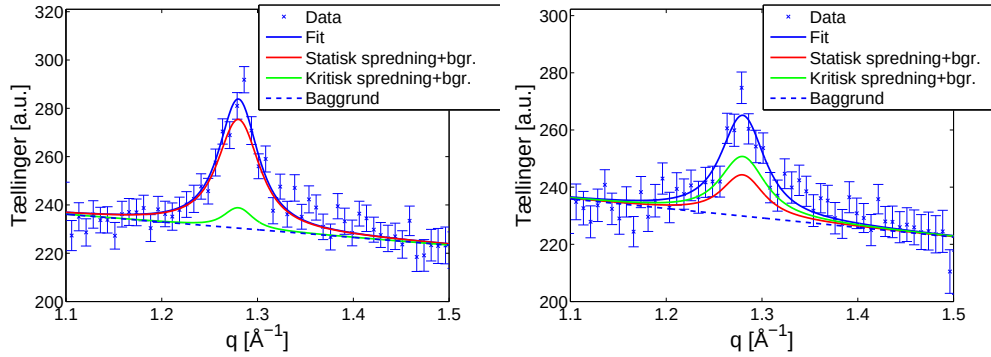
Néeltemperaturen er som tidligere nævnt 1 K for høj, og det endelige resultat ligger dermed meget tæt på tidligere fundne værdier for bulk på 288.98(19)K. β ligger noget over bulkværdien på 0.290(25)[34]. Når alle prøverne er gennemgået, vil jeg komme med en grundigere gennemgang af de fundne værdier, og hvordan de forholder sig til tabelværdierne (se afsnit 5.3).

5.1.5 Kritisk spredning og korrelationslængder

Nu er det muligt at lave det endelige fit, der bliver fittet til følgende model:

$$F(\sigma, q_0, A_S, \Gamma_S, A_C, \Gamma_C, a_1, a_2) = \underbrace{G(\sigma)}_{\text{Instrument forbreddning}} \otimes \left(\underbrace{L(A_S, q_0, \Gamma_S)}_{\text{Statisk top}} + \underbrace{L(A_C, q_0, \Gamma_C)}_{\text{Kritisk spredning}} \right) + \underbrace{P_1(a_1, a_2)}_{\text{Baggrund}} \quad (5.2)$$

hvor q_0 , A_C , Γ_C og baggrunden tillades at variere, mens σ og Γ_S er som fundet i afsnit 5.1.3, og A_S er givet fra (5.1). $P_1(a_1, a_2)$ er et 1. grads polynomium med



Figur 5.7: **Fit til 20 nm data under T_N efter formen i (5.2).**

t.v. Ved 283 K dominerer det statiske signal og den høje baggrund. Blot en lille fejl i bestemmelsen af de to komponenter vil ændre bestemmelsen af det kritiske signal drastisk.

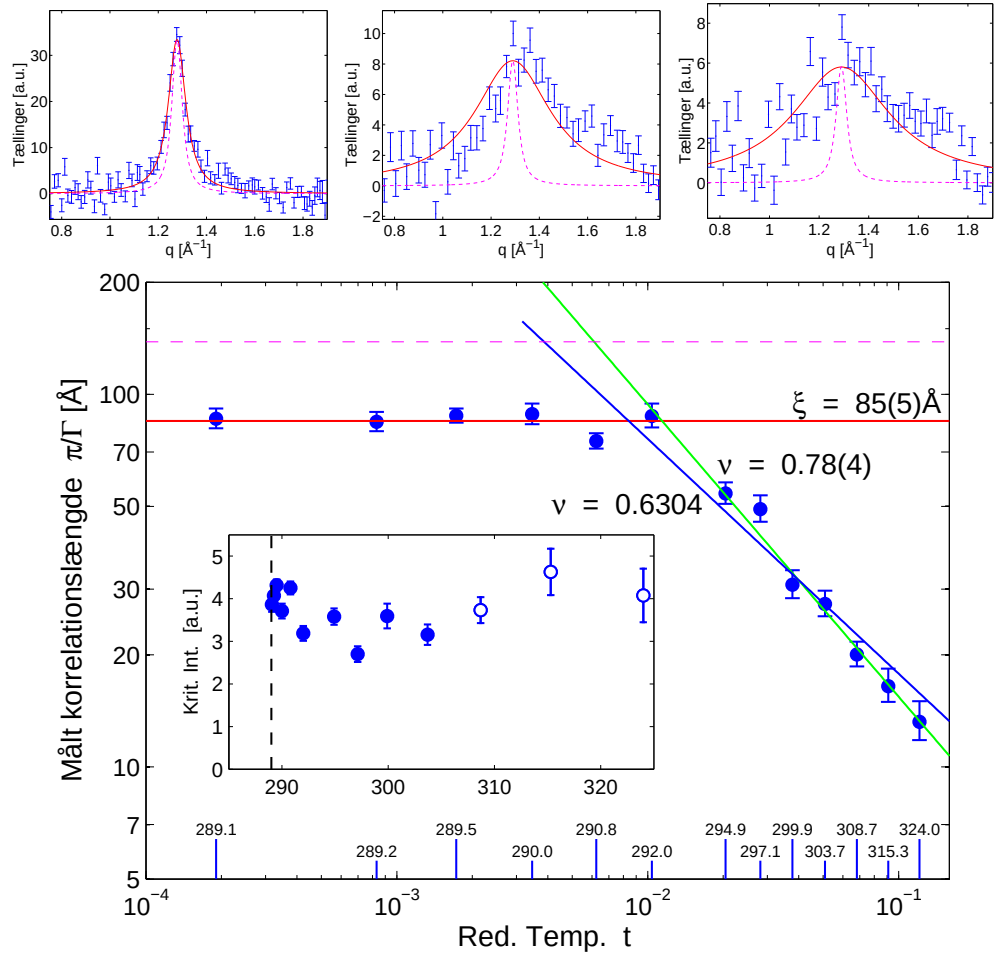
t.h. Ved 288.01 K er formen på det elastiske og kritiske signal stort set uadskillelige.

parametrene a_1 og a_2 . Definitionen på de resterende parametre kan findes i bilag C. Eksempler på sådanne fits kan ses i figur 5.8.

Under T_N påvirkes bestemmelsen af den kritiske spredning stadig meget af den statiske spredning. Lige under T_N er de to toppe stort set ens (se figur 5.7), og længere væk dominerer den statiske top. Selvom den statiske top i teorien er velbestemt, vil selv små fejl i bestemmelsen påvirke bestemmelsen af den kritiske top betydeligt. Derfor vil jeg i det følgende primært koncentrere mig om $T > T_N$ og kun benytte $T < T_N$ til at undersøge, om den kritiske spredning synes at følge de samme love under og over T_N .

En anden pointe er, at de kritiske eksponenter under T_N generelt er større end de tilsvarende eksponenter over T_N , hvilket betyder at de målte parametre ændrer sig hurtigere som funktion af temperaturen under end over T_N . Da den absolutte temperaturopløsning er ens over og under T_N , svarer det til en bedre relativ temperaturopløsning over T_N .

Desværre var den brugte kryostat kun i stand til at gå til $T = 324\text{K}$, hvor der stadig kan måles en svag kritisk spredning, så det har ikke været muligt at kortlægge den kritiske spredning i hele det temperaturområde, den kan observeres i.



Figur 5.8: **20 nm fit til data over T_N** efter formen i (5.2).

øverst. Fit ved temperaturerne 290.8 K, 315.3 K og 324.0 K. I alle tilfælde er en skrånende baggrund på ~ 140 trukket fra. Ud til 315 K er den kritiske spredning tydelig, mens den er både meget bred og svag ved 324 K. Den grønne linie viser formen af den statiske spredning, som den er fundet ved 50 K (se figur 5.4). Som det kan ses, er den kritiske spredning smallere så der er ikke tale om spredning fra langtrækkende orden. Ved de to højeste temperaturer synes en lille ujævnhed i baggrunden nær $q=1.6\text{ \AA}^{-1}$ at forstyrre fittet en anelse. Ujævnheden findes ikke ved lavere temperaturer, og jeg har ikke nogen forklaring på den.

nederst. De fundne korrelationslængder som funktion af temperaturen. Der er et tydeligt knæk, når korrelationslængden når 8.5 nm. Den blå linie viser den teoretiske ændring i korrelationslængden for 3D Isingsystemer [17], mens den grønne viser det bedste fit til vores data ved T over knækket. Den stiplede linie viser, hvor knækket skulle have været, hvis der var tale om langtrækkende orden. I boxen ses den integrerede intensitet som funktion af temperaturen. Der er ingen tegn på, at intensiteten af den kritiske spredning ændrer sig som funktion af temperaturen.

5.1.6 Resultater

Der ses tydeligt spredning, der ligner kritisk spredning, i 20 nm-prøven. De fundne kritiske eksponenter er opsummeret i tabel 5.2. Figur 5.8 **nederst** viser udviklingen i $\frac{\pi}{\Gamma_C}$. Det ses, at punkterne ligger pænt på en ret linje indtil en bestemt værdi, hvorefter kurven knækker og bliver konstant. Dette passer glimrende med scalingloven og simuleringresultaterne fra afsnit 3.1.5.

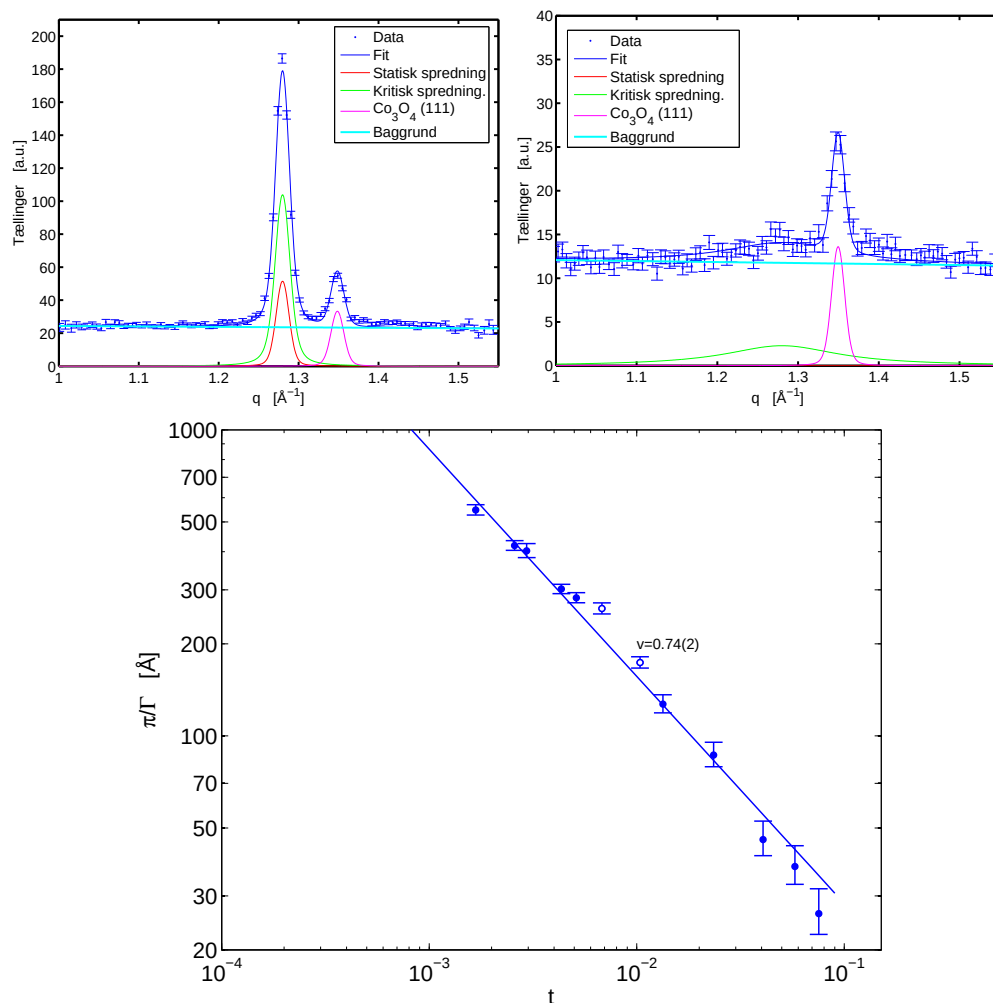
5.2 Andre prøver

Fremgangsmåden for de andre prøver ligger tæt op ad den beskrevet for 20 nm. Alle målinger er foretaget på RITA II i samme to-aksekonfiguration og med samme energi, og analysen følger også de samme grove træk. Der er dog en serie mindre forskelle.

5.2.1 Bulk

Det primære formål med Bulkprøven er at have et sammenligningsgrundlag, der kan fortælle præcis, hvordan den kritiske spredning ser ud i CoO, målt med ovenstående metoder. Prøven adskiller sig fra 20 nm-prøven på 3 områder:

- Signalet er meget klarere. Primært fordi vandproblemet er meget mindre end i nanoprøverne, men de magnetiske toppe i prøven spreder ganske enkelt også mere. Givetvis fordi store dele af materialet i nanokrystallerne befinder sig nær overfladen og dermed ikke har samme magnetiske ordning. Desuden er der plads til mere bulkprøve i en prøvebeholder, da bulkprøven er tættere pakket. Fra TEM-billederne ved vi, at nanokrystallerne hænger sammen i klumper med tomme huller mellem sig, hvilket ikke gælder bulkprøven. Disse effekter gør, at den integrerede intensitet vil være højere end for nanoprøverne, og da bredden af toppene er mindre, bliver toppene tilsvarende endnu højere og klarere. Alt i alt gør dette bestemmelsen af toppene meget nemmere i bulk.
- Den statiske top er stort set Gaussisk med svage Lorentzhaler - både fra monokromatoren og fra partiklernes stadig endelige størrelse. Dette gør det meget nemmere at skille den stort set gaussiske statiske top fra den voigtformede og bredere kritiske top.
- Der er en forkomst af Co_3O_4 som giver anledning til en sidetop. De store partikler og dermed smalle toppe gør det dog forholdsvis nemt at adskille den fra den statiske top. I områder med brede kritiske toppe generer urenheden mere, men her kan det udnyttes, at Co_3O_4 toppen er strukturel og dermed er meget mindre temperaturafhængig. Man kan derfor bruge bestemmelser af toppen ved temperaturer, hvor den står alene, til at fastfryse den i de områder, hvor den blandes med den kritiske spredning. Kun ved temperaturene 290 og 291 K betyder urenheden, at den kritiske bredde bliver en anelse forkert bestemt.



Figur 5.9: **Bulk-fits.**

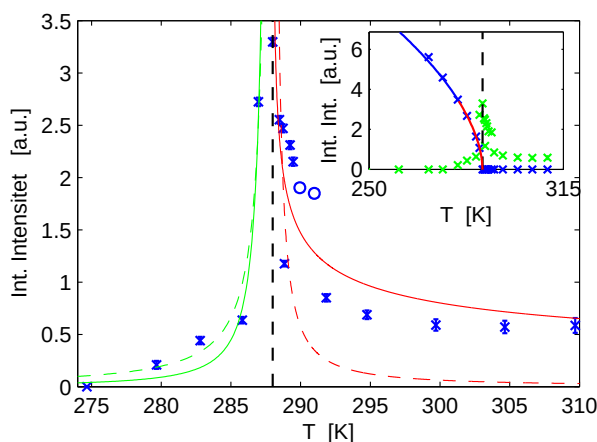
ø.t.v. Ved 286.9 K, nær Néeltemperaturen, overlapper den kritiske top en smule med Co_3O_4 -toppen, men ikke mere end at de er let adskillelige. Til gengæld er både CoO "bulk"krystallerne i pulveret og Co_3O_4 urenhederne store nok til, at den statiske top og den strukturelle Co_3O_4 -top ikke overlapper.

ø.t.v. Ved 304.7 K overlapper den kritiske top meget med Co_3O_4 -toppen, men er stadig tydelig.

nederst Den fundne korrelationslængde følger en potenslov. De to hule punkter er ikke benyttet til bestemmelsen af den kritiske potens, da de ikke følger tendensen i data. Afvigelsen kan forklares med, at ved netop de to punkter skjuler urenhedstoppen det meste af den kritiske tops ene Lorentzhale, hvilket erfaringsmæssigt gør en god breddebestemmelse svær.

Eksempler på fits kan ses i figur 5.9. Generelt er graferne pæne, og det kan tydelig ses, at den kritiske korrelationslængde divergerer nær Néeltemperaturen, samt at korrelationslængden følger en potenslov.

Figur 5.10 viser den integrerede intensitet af den kritiske spredning, og hvordan



Figur 5.10: **Intensiteter i bulk.**

Den integrerede intensitet af den kritiske spredning og den statiske spredning (den lille box). De to udhulede punkter er som i figur 5.9 punkter, hvor fittet fittet er problematisk. Det ses at intensiteten divergerer i T_N , og at den følger forskellige potenslove over og under T_N . De stiplede linier er de tabellagte potenslove, mens de fuldt optrukne viser de bedste fits til data.

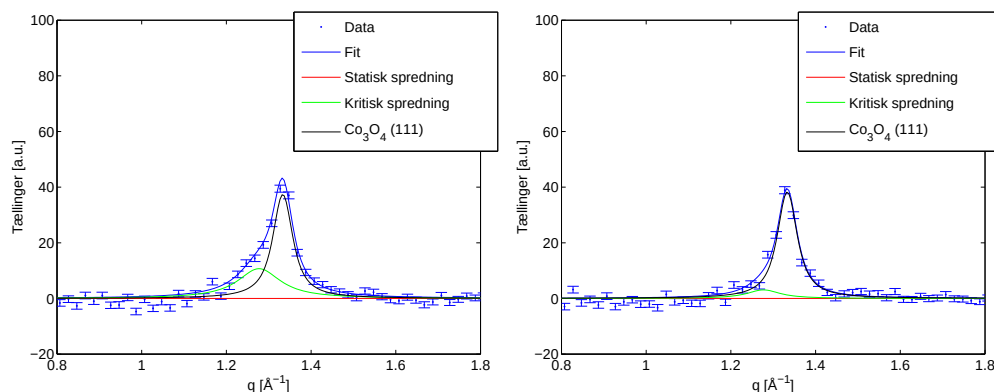
den passer med tabelværdierne. Det er tydeligt at den divergerer i T_N , men den synes ikke at passe særlig pænt til en potenslov, og de fundne eksponenter følger ikke tabelværdierne.

5.2.2 10 nm

10 nm prøven er den sværeste prøve at analysere.

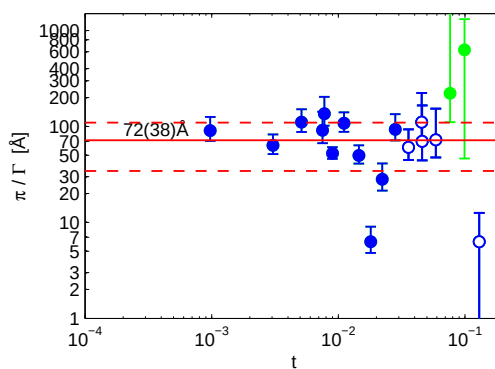
- Ligesom bulkprøven indeholder 10 nm prøven en del Co_3O_4 , men til forskel fra bulk er toppene i denne prøve meget bredere, og de to toppe overlapper derfor. I behandlingen er det forsøgt at fastfryse urenhedstoppens form til værdierne fundet ved 324K, hvor både det kritiske og statiske signal formodes at være stort set væk. Desværre ved vi fra 20 nm prøven, at det kritiske signal ikke er helt væk. Det kan derfor ikke udelukkes, at den fundne urenhedstop er for bred, hvilket vil gøre både den kritiske og dens statiske top lidt for smalle.
- Prøven indeholder rigtig meget vand, og forholdet mellem det kritiske signals toppunkt og baggrunden er derfor 1:20, når det er bedst.
- Alle toppene er meget brede og dækker et stort område i 2θ . Indenfor dette område er baggrunden ikke flad, og en ret linje er heller ikke en rigtig god approksimation. Desværre er det ikke muligt at isolere baggrunden og fastfryse den, da den er temperaturafhængig.

Alt sammen betyder, at fit til data bliver meget grove (se figur 5.11). Men det står i hvert fald klart, at der forekommer kritisk spredning, og at $\frac{\pi}{\Gamma_C}$ ikke divergerer nær T_N . Det er desværre ikke muligt entydigt at vise, at formen er



Figur 5.11: **Fit til 10 nm data** En hældende baggrund på ca 170 er fratrasket. **t.v.** ved 289.4 K er det kritiske signal nær sit maksimum, men stadig meget mindre end signalet fra urenhedstoppen og baggrunden. Det er derfor meget svært at bestemme det rimeligt. **t.h.** Allerede ved 300.0 K er signalet så svagt sammenlignet med de andre effekter, at det er svært at sige, om det overhovedet er der.

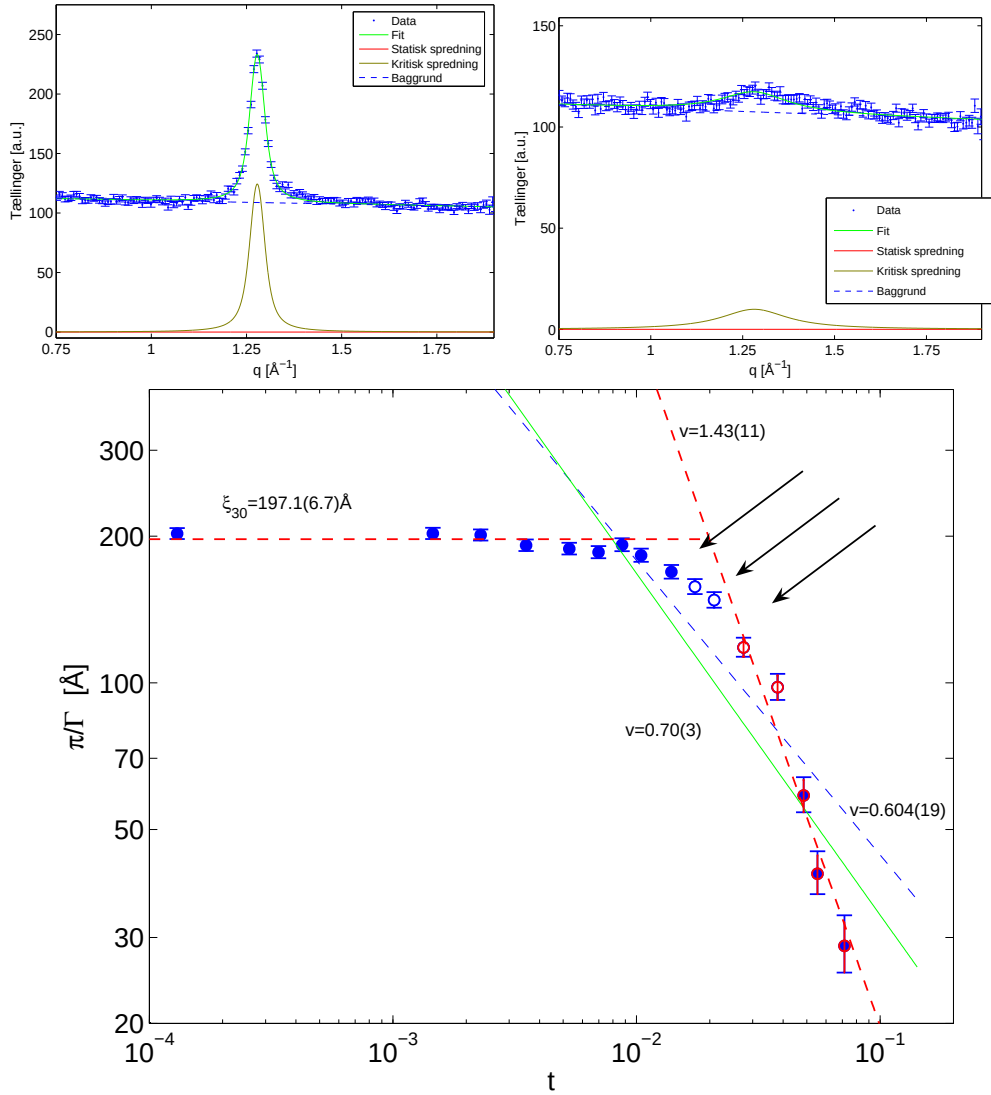
som for 20 nm prøven, eller hvor et eventuelt fladt niveau befinder sig. Faktisk synes Γ at være nærmest konstant for alle temperaturer. Jeg vil dog antage, at disse uoverensstemmelser med de andre prøver skyldes de meget dårlige data.



Figur 5.12: **Den fundne korrelationslængde for 10 nm prøven.** Grundet det dårlige data synes korrelationslængden at være konstant og for stor til at passe med de andre prøver. De grønne punkter er fratrasket grundet for dårlige fit mens de udhulede punkter burde være aftagende som funktion af temperaturen.

5.2.3 30 nm

Data for 30 nm-partiklerne blev taget af nogle studerende fra neutronspretningskurset på Københavns Universitet (se kapitel 1.1). I modsætning til de andre prøver, der alle blev opbevaret i prøveholdere med en diameter på 6 mm, blev der brugt en 10 mm prøveholder til dette eksperiment, hvilket giver sig udslag i en større instrumentforbredning. Til denne analyse er instrumentforbredningen



Figur 5.13: **30 nm fits.** 30 nm prøven har stærkere signal og lavere baggrund end de andre nanoprøver.

ø.t.v. Ved 290.5 K, nær Néeltemperaturen, er det kritiske signal højere end baggrunden.

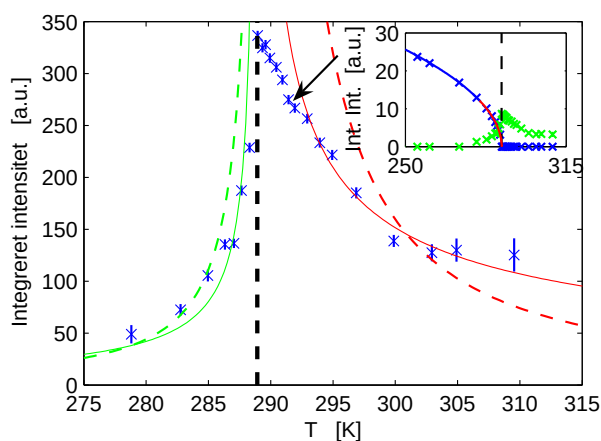
ø.t.h. Ved 309.5 K er signalet stadig tydeligt. Desværre er der ikke målinger over denne temperatur.

nederst. Også i 30 nm prøven er der et tydeligt cut-off. I modsætning til 20 nm prøven er knækket her dog noget blødere, og afhængigt af hvilke datapunkter man medtager, er det muligt at finde mange forskellige værdier for ν .

fundet for bulk derfor ikke benyttet. I stedet benyttes instrumentforbreddingen fundet ved analyse af den laveste temperatur 30 nm-måling.

Ellers er analysen foretaget som for 20 nm-prøven, og resultatet kan ses i figur 5.13. Formen over T_N er ikke så klar som for 20 nm-prøven. Der er også her et

fladt plateau, men knækket er en del blødere, og punkterne over knækket følger ikke lige så tydeligt en eksponentlov. En forklaring kan være en ringere temperaturkontrol. For det første vil varmeskjoldet give en større usikkerhed i temperaturen så langt fra 200 K. For det andet blev der under dette eksperiment generelt ventet kortere tid end i de andre eksperimenter på, at den ønskede temperatur havde forplantet sig fra temperaturkontrollen til hele prøven. Nanoprøver er gode isolatorer, og varmekapaciteten divergerer i T_N så det kan være problematisk at vente for kort tid på, at prøven opnår termisk ligevægt med temperaturkontrollen - endnu mere da 30 nm prøveholderen er tykkere end de andre prøveholdere. For det tredje var bevægelserne i temperaturen i dette eksperiment ikke så konsekvente som for de andre eksperimenter. I de andre eksperimenter er måleserierne altid lavet med stigende temperatur. Fandt vi bagefter ud af, at vi manglede datapunkter, manglede mere statistik eller skulle længere ud i baggrunden ved bestemte temperaturer, kølede vi konsekvent til under den laveste af de temperaturer, vi manglede data ved. Herefter arbejdede vi os så op igennem temperaturerne for på den måde at sikre, at en eventuel fejl i temperaturen ville være systematisk. Denne forholdsregel er ikke taget i 30 nm-målingerne. Hvis der er problemer med temperaturindstillingerne, vil det give de observerede effekter: På det flade plateau vil en usikkerhed på temperaturen ikke betyde noget, mens den lige over knækket, hvor Lorentzbredens temperaturafhængighed er størst, vil kunne give de største udslag.



Figur 5.14: *Intensiteter i 30 nm.*

Den integrerede intensitet af den kritiske spredning og den statiske spredning (den lille box). Der er tegn på, at intensiteten divergerer indtil et punkt, hvor den knækker og vokser meget langsommere. De stiplede linier er de tabellagte potenslove, mens de fuldt optrukne viser de bedste fits til data.

Den integrerede intensitet af den kritiske spredning kan ses i figur 5.10. Langt fra T_N synes intensiteten at følge den forventede potenslov, men nær T_N knækker den, og selvom den fortsat vokser, divergerer den ikke.

Navn	D (nm)	D_{magn} (nm)	R_{umagn} (nm)	$0.73 \cdot D_{magn}$ (nm)	π/Γ_{max} (nm)
10 nm	11.2(2)	7.89(7)	1.7(2)	5.76(5)	7.9(4)
20 nm	19.3(8)	12.87(11)	2.7(5)	9.40(8)	8.5(5)
30 nm	30.1(5)	24.5(3)	2.8(4)	17.9(2)	19.7(7)

Tabel 5.1: **Længder i de forskellige partikelstørrelser.** D er partiklernes middeldiameter, D_{magn} er diameteren af de magnetiske domæner, R_{umagn} er tykkelsen af det observerede umagnetiske overfladelag, $0.73 \cdot D_{magn}$ er den forventede maksimale værdi for π/Γ , og π/Γ_{max} er den målte maksimumværdi.

5.3 Elastisk sammenfattet

I alle nanoprøver er det muligt at se kritisk spredning, så det er tydeligt, at kritiske faseovergange også forekommer i nanopartikler og overordnet følger samme love som for større partikler. Der er dog et par klare afvigelser, som jeg vil diskutere i det følgende:

Domænestørrelser

Før jeg beskriver den kritiske spredning, vil jeg vende tilbage til problemet med domænestørrelserne. Som tidligere nævnt viser den magnetiske top i 20 nm-prøven sig at være bredere end den tilsvarende strukturelle top fra røntgenmålingerne. I tabel 5.1 ses, at dette også gør sig gældende for de andre nanoprøver. Afvigelsen er for stor til at kunne forklares med måleusikkerheder og skyldes enten en systematisk fejl i overgangen fra røntgenmålinger til neutronmålinger eller en reel fysisk forskel.

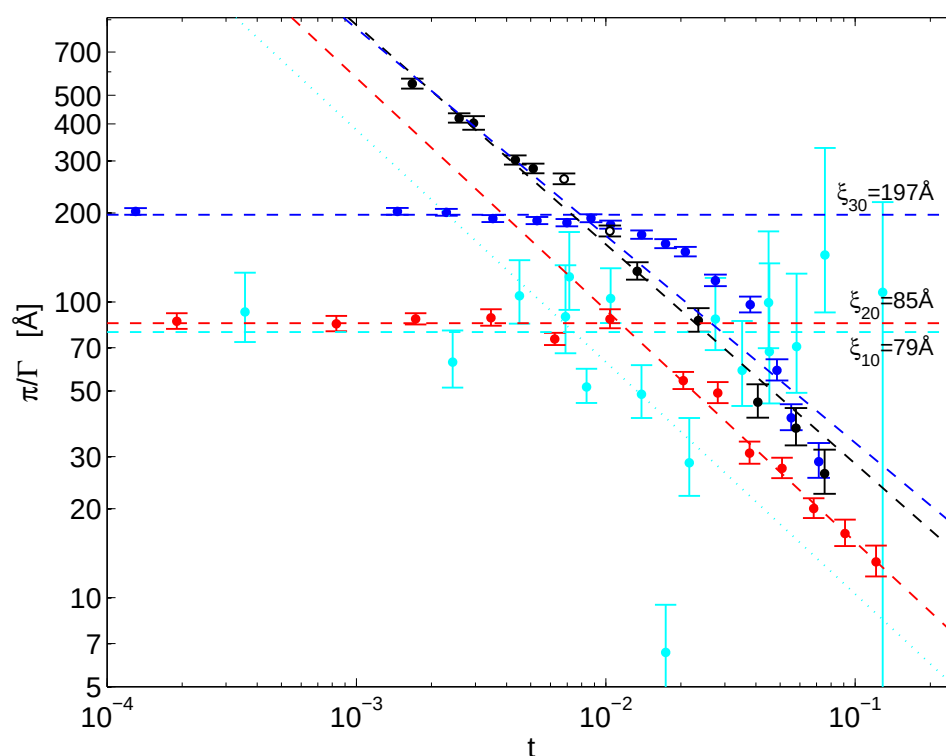
De yderste lag i en partikel sidder i andre kemiske omgivelser end det indre af partiklen, og det er derfor muligt, at der er et ikke magnetisk overfladelag eller anderledes magnetiseret lag. Som det fremgår, vil et sådan lag være ~ 2.7 nm for 20 og 30 nm-prøverne, mens det umiddelbart kun er 1.7 nm for 10 nm prøven. Forskellen kan skyldes de dårlige 10 nm data. Eller den kan skyldes, at prøverne er fremstillet med to forskellige teknikker, hvorved formen kan være forskellig. En anden mulighed er, at fejlen skyldes en systematisk fejl i sammenligningen af det to forskellige måleteknikker. For eksempel kan der være problemer med at bestemme instrumentforbreddningen korrekt.

Umiddelbart virker det af meget at have et overfladelag på 2.7 nm ~ 5 enheds-celler. Omvendt vil den afvigelse i instrumentforbreddningen, der skal til at forklare forskellen, også værre større, end de fundne fejl på σ , og de fejl den ikke perfekt Gaussiske instrumentopløsning giver anledning til. Sandheden er defor nok, at der er tale om en kombination af de to effekter.

Under alle omstændigheder vil domænestørrelsen, eller bredden målt med neutronspreddning, give den bedste grundlag for den resterende analyse og derfor blive anvendt fremefter.

Korrelationslængder

I alle nanoprøverne var der klare tegn på et cut-off i de kritiske korrelationslængder, stammende fra de endelige partikelstørrelser. En tilsvarende effekt kunne



Figur 5.15: Sammenligning af korrelationslængderne for forskellige partikelstørrelser. Tydelige knæk ses i 20 og 30 nm prøverne sammenlignet med bulk. Det er også tydeligt at det konstante niveau for 30 nm-prøven ligger over det for 20 nm-prøven. Data fra 10 nm er så uklare at intet tydeligt kan konkluderes.

ikke ses i bulkreferenceprøven. Figur 5.15 viser en sammenfatning af korrelationslængderne for de forskellige prøver. Det ses tydeligt, at positionen af dette cut-off afhænger af krystalstørrelsen, som man må forvente. Det er således klart, at det for 20nm-prøven ligger under værdien for 30 nm-prøven, og at korrelationslængderne ligger langt under de værdier, der måles for bulk. 10 nm-prøven er lidt sværere at konkludere noget ud fra, grundet urenheder, vand og generelle udfordringer med små partikler, men det ses, at korrelationslængden i hvert fald ikke ligger over længden for 20 nm-prøven. Tabel 5.1 angiver de fundne cut-off værdier sammenlignet med værdierne, man må forvente ud fra simuleringerne i afsnit 3.1.5. Den målte cut-off værdi ligger ikke langt fra de simulerede værdier. Væk fra det konstante område synes den kritiske spredning at opfylde en potenslov, omend eksponenterne synes at variere lidt med partikelstørrelsen. Formen af knækket i korrelationslængden er noget forskelligt i de forskellige prøver, hvilket sandsynligvis kan tilskrives problemerne med temperaturen un-

der 30 nm-målingerne.

Når systemet nærmer sig T_N , vokser størrelsen af de kritiske domæner altså efter en scallinglov, indtil et partikelstørrelsesafhængigt punkt, hvorefter den bliver konstant. Dette er på den ene side den oplagte løsning på problemet med divergerende ξ og endelig partikelstørrelse, men på den anden side et noget usædvanligt resultat. Normalt er faseovergangen karakteriseret ved, at de kritiske domæner divergerer i T_N , så de i selve overgangen dækker halvdelen af krystallerne. Her når de en udstrækning, hvor de dækker hele krystaller allerede flere kelvin før T_N , og herefter er systemet i praksis konstant i stedet for divergerende. For 20 nm-prøven er dette område konstante område over T_N ca. 3 K stort, og antager man, at 10 nm-prøven i virkeligheden opfører sig som 20 nm- og 30 nm-prøverne, vil det føre til et konstant område over T_N på 6 - 12 K afhængigt af den præcise værdi af ν . Dette har givet anledning til en diskussion om, hvorvidt vi ser en helt ny *kvantekritisk* fase. Jeg vil vende tilbage til dette spørgsmål i kapitel 7, når de uelastiske data også er analyseret.

Den kritiske intensitet.

Det er ikke muligt at sige noget entydigt om den integrerede kritiske intensitet. I bulkprøven divergerer den som forventet ved T_N , mens den ser ud til at knække og få en anden hældning over et vist punkt i 30 nm-prøven, og i 20 nm-prøven kunne den meget vel være konstant gennem hele intervallet. 10 nm data er for dårlige til at uddrage noget fra. Det er muligt, at de store forskelle skyldes problemer med at lave en god baggrundsbestemmelse i nanoprøverne, det er også muligt, at der rent faktisk er en nanoeffekt, som slår igennem netop omkring og under de 30 nm.

Kritiske eksponenter og Neéltemperaturen

Tabel 5.2 angiver de fundne kritiske eksponenter, og Neéltemperaturen sammenlignet med tidligere bestemmelser og teoretiske forudsigelser.

Som det kan ses, er T_N konsistent med tidligere målinger, og der er ikke grundlag for at sige, at den afhænger af partikelstørrelsen.

β synes at stige med faldende partikelstørrelse, bortset fra at 30 nm værdien ligger under bulkværdien, hvilket kan skyldes unøjagtigheder i temperaturbestemmelsen for 30 nm prøven. Forskellene er for store til at kunne forklares med måleusikkerheder, det er derfor nærliggende at konkludere, at overfladelaget har en højere, mere middelfeltsagtig β -værdi, og at systemets samlede β -værdi dermed stiger med mindre partikler.

ν ligger en anelse højere end den teoretiske værdi for 3D Ising systemer, men er til gengæld ens for 30 nm og bulk, mens værdien ligger lidt højere for 20 nm hvilket også kan ses på figur 5.15. 10 nm prøven er for dårlig til, at det var muligt at sige noget om ν . Sammenlagt synes ν at være stort set uafhængig af partikelstørrelse, omend jeg ikke har nogen god forklaring på forskellen mellem 20 nm-prøven og de andre.

Prøve	T_N (K)	β	ν
10 nm	287(2)	0.46(3)	-
20 nm	289(4)	0.43(8)	0.78(4)
30 nm	289(2)	0.25(2)	0.70(3)
Bulk	288(3)	0.28(5)	0.74(2)
Tidligere CoO bulk[34]	288.98(10)	0.290(25)	-
3D Ising[17]	-	0.3258(14)	0.6304(13)
3D Heisenberg[17]	-	0.3662(25)	0.7073(35)
Middelfelt	-	0.5	-

Tabel 5.2: **Sammenligning af fundne Néeltemperaturer og kritiske eksponenter.** Øverste halvdel er vores eksperimentelle data. Derefter kommer først CoO målinger fra litteraturen og så teoretiske beregninger fra litteraturen.

5.3.1 RITA II som toakse-instrument

RITA II blev testet til de elastiske eksperimenter i en to-akse opsætning. Dels for at få bedre tællestatistik og q -opløsning end med et traditionelt diffraktometer, og dels for at undersøge mulighederne for at benytte instrumentet i en ny opsætning til fremtidige eksperimenter. Styrken ved RITA II som to-akse instrument er dels den fokuserende monokromator og dels detektoren med den høje opløsning. Tilsammen gør de det muligt på en gang at opnå en høj q -opløsning og en høj flux. Nanokrystaller og kritiske faseovergange giver imidlertid meget brede toppe, der ikke kan kortlægges med detektoren placeret et enkelt sted, og i sidste ende betyder det, at detektoren skal flyttes en masse gange, og at den øgede fluks går tabt. Samtidig er den høje q -opløsning slet ikke nødvendig for at bestemme toppene, da toppen ligger ved en vinkel, hvor effekten af Debeye Sherrer keglen ikke er særlig stor, så detektorens gode vertikale opløsning kommer slet ikke til sin ret. Dertil kommer problemer som kollimatoren i højenergifilteret, der kan korrigeres for, men det kræver en masse baggrundsmålinger. I dette tilfælde kunne de heldigvis foretages uden tab af egentlig måletid. Alt i alt havde et traditionelt pulverdiffraktometer givetvis været at foretrække, selvom RITA II klarede opgaven fint.

Det betyder dog ikke, at forsøget på instrumentsiden var en fiasko. Det er altid rart at have så stor en fleksibilitet som muligt i et instruments anvendelsesmuligheder. Og man kan sagtens forestille sig andre eksperimenter, hvor to-akse mode'n kommer mere til sin ret. Instrumentet er underlegent, hvis der er mange toppe, som skal undersøges i en prøve. Men hvis der skal zoomes ind på et lille q -område, tilbyder instrumentet både høj opløsning og god flux. Større domæner ville give smallere toppe, som måske kan kortlægges fra en enkelt detektorposition. Med en mindre prøve og især andre vinkler, ville den vertikale opløsning også komme mere i spil. I tilfælde af enkeltkrystaller vil det sågar gøre det muligt

at se på to akser samtidig. I dette projekt er software til databehandling udviklet, og problemerne med opsætningen er belyst.

5.3.2 Fremtidsperspektiver

Siden disse eksperimenter blev foretaget, er en ny 10 nm-prøve blevet fremstillet. Denne prøve indeholder nærmest ingen Co_3O_4 og er dermed væsentligt mere velegnet til undersøgelser af faseovergangen. Et eksperiment er foretaget på DMC, PSI[11], og resultaterne er ved at blive behandlet. Forhåbentlig vil de vise, at korrelationslængden for den kritiske spredning opfører sig som i de større prøver men med et lavere cut-off end fundet her.

Andre interessante eksperimenter kunne være målinger på helt andre systemer. Et Heisenberg-system ville være en oplagt mulighed, men også et 1d system kunne være interessant. Her vil korrelationsstyrken gå mod 1, når ξ går mod uendelig, så vi må forvente, at boblerne med orden i det uordnede system vil dække hele partikler tilpas nær T_N , således at der er en blanding af ordnede og uordnede partikler over et længere temperaturområde.

På det teoretiske område mangler der stadig forståelse af, hvorfor scaling og renormalisering synes at passe på systemer, der er for små til at teorierne gælder, og hvad der sker i det øjensynligt konstante område.

Kapitel 6

Uelastiske neutronmålinger

Efter at have set hvordan den elastiske spredning bliver kraftigt påvirket af den endelige partikelstørrelse, er det relevant at undersøge, hvorvidt en effekt kan ses i det uelastiske signal. Når nu de statiske egenskaber synes at være konstante gennem hele faseovergangen, sker der så ændringer i de dynamiske egenskaber, der modsvarer dette?

Som diskuteret i afsnit 3.2.3 forventes ingen fononer med lave energier nær $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ toppen i antiferrognagnetiske systemer, og som det fremgår af [48] er dette også tilfældet for CoO bulk. Spinbølger ses heller ikke, og forventes heller ikke i nanopartikler, omend nyere arbejde med nanopartikler [26] og [4, 15] har vist, at en slags magnetisk rotation fremkommer i antiferromagnetiske Heisenberg-spin nanopartikler, og det kan bestemt ikke på forhånd udelukkes, at noget lignende kan ses i CoO. Desuden kan *Critical slowdown* medføre at, spinbølger falder voldsomt i energi omkring den kritiske faseovergang [37]. Man kunne også forestille sig, at partiklerne ville fluktuere mellem en ordnet og en ikke ordnet tilstand med en fast frekvens. Endelig forekommer kvasielastisk spredning omkring Néeltemperaturen i Heisenbergsystemer og vil måske også kunne ses i Isingsystemer og nanopartikler.

6.1 Data 20 nm

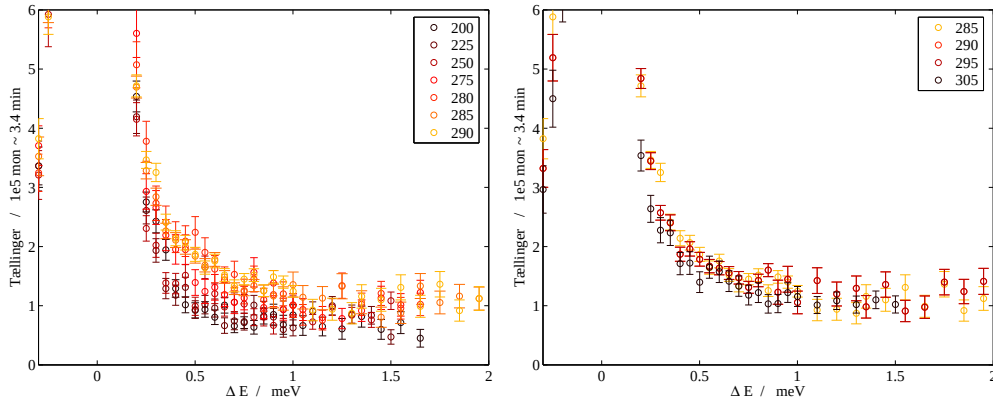
20 nm-prøven er den, der er blevet brugt mest beamtid på, og det er den, der giver de bedste elastiske resultater. Den er mere monodispers end 30 nm-prøven og renere end 10nm-prøven. Både prøvens kvalitet samt det, at det er den med de grundigste elastiske resultater, gør det oplagt i første omgang at koncentre sig om dens uelastiske spredning. Jeg vil i behandlingen af data følge vores faktiske fremgangsmåde og først koncentre mig tre-akse målinger, hvorefter jeg går videre til time of flight-målingerne.

6.1.1 3-akse

De indledende undersøgelser af prøvens uelastiske spredning er foretaget på RITA-II i dets standard 3-akse konfiguration. Der er foretaget en serie energiscans ved forskellige temperaturer langs E akse ved $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ med $E_i = 3.7$

meV og BeO filter. Resultatet kan ses på figur 6.1. Som man kan, se vokser der et signal op ved temperaturer nær Néel temperaturen for at aftage igen. Det er dog så svagt og tæt ved den elastiske top, at det er svært at sige, om det er en selvstændig top, kun en kvasielastisk forbredning eller en kombination. Højenergifilteret giver en markant ændring i baggrunden for $\Delta E < 0$, og det er svært at bestemme en sådan baggrundsændring midt i et signal. Derfor behandles kun data, hvor $\Delta E > -0.1$ meV. Dog medtages det meste af den elastiske top, da effekten ikke er så voldsom endnu her, og det gør bestemmelse af topunktet meget nemmere.

I forbindelse med behandlingen af data er følgende bidrag blevet overvejet:



Figur 6.1: *CoO 20 nm, uelastisk signal ved forskellige temperaturer. Iagtag hvordan signalet er maksimalt nær $T = 289K$.*

- En gausisk opløsningsfunktion: $G(\Delta E)$.
- En elastisk top: $A_\delta \delta(E_0, \Delta E)$.
- Et kvasielastisk signal: $A_{kvasi} L(E_{0,kvasi}, \Delta E, \Gamma_m)$ fra både vand og den kritiske faseovergang.
- En uelastisk top: $A_{uelast} L(\Delta E, \Gamma_{uelast}, E_{0,spin})$, som både kunne stamme fra en spinbølge og en magnetisk rotation som i [4].
- En baggrund: Bgr .

Der er rigtig mange forskellige muligheder for forståelse af data, og mange af dem er umulige at skelne på grund af den høje vandbaggrund og den begrænsede statistik. Egentlig burde det kvasielastiske bidrag for eksempel være skilt i to: et fra vand og et fra den kritiske faseovergang, men i praksis viste det sig at være umuligt at skille dem ad. Det er frugtesløst at gennemgå alle forsøgte tilgange til fitningen, så jeg vil nøjes med at gennemgå de 3, der gav de bedste resultater.

1.

$$I(\Delta E) = G(\Delta E) \otimes \left(A_\delta \delta(E_0, \Delta E) + A_{kvasi} L(E_0, kvasi, \Delta E, \Gamma_m) + A_{spin} L(\Delta E, \Gamma_{uelast}, E_0, uelast) \right) + Bgr \quad (6.1)$$

En model med både en fonon og et kvasielastisk signal. Rent fysisk burde det kvasielastiske signal ligge med centrum i E_0 , men rent fitemæssigt gav det de bedste resultater at tillade det at bevæge sig ud til $E_{0,kvasi} < 0.3$ meV. Det kan skyldes, at det skulle fitte to forskellige kvasielastiske signaler samtidig, ændringerne i baggrunden fra højenergifilteret eller måske en uelastisk top, der med en top ved $\Delta E \sim 0.2$ meV ligger så tæt på den elastiske top, at den ikke kan skelnes fra den. Uanset årsagen gav det de bedste resultater og blev derfor brugt til at undersøge, om der var en uelastisk top.

2.

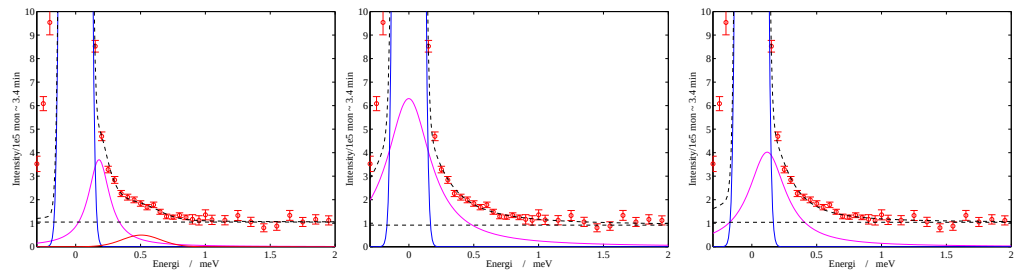
$$I(\Delta E) = G(\Delta E) \otimes \left(A_\delta \delta(E_0, \Delta E) + A_{kvasi} L(E_0, \Delta E, \Gamma_m) + Bgr \right) \quad (6.2)$$

En model uden en uelastisk top og med det kvasielastiske signal tvunget til at have toppunkt i E_0

3.

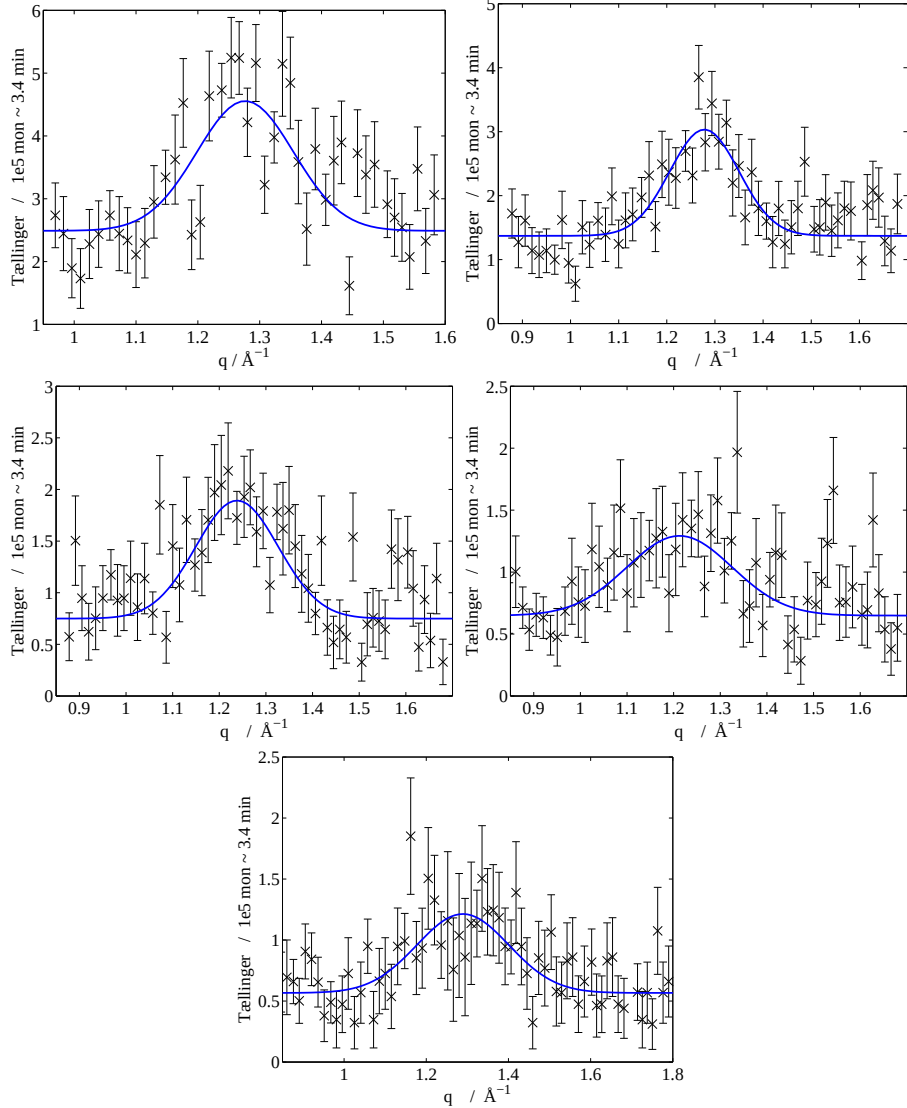
$$I(\Delta E) = G(\Delta E) \otimes \left(A_\delta \delta(E_0, \Delta E) + A_{kvasi} L(E_0, kvasi, \Delta E, \Gamma_m) + Bgr \right) \quad (6.3)$$

En model uden en uelastisk top og med fri position af det kvasielastiske signal.



Figur 6.2: *CoO 20 nm, Eksempler på fit med model 1,2 og 3 som beskrevet i afsnit 6.1.1.*

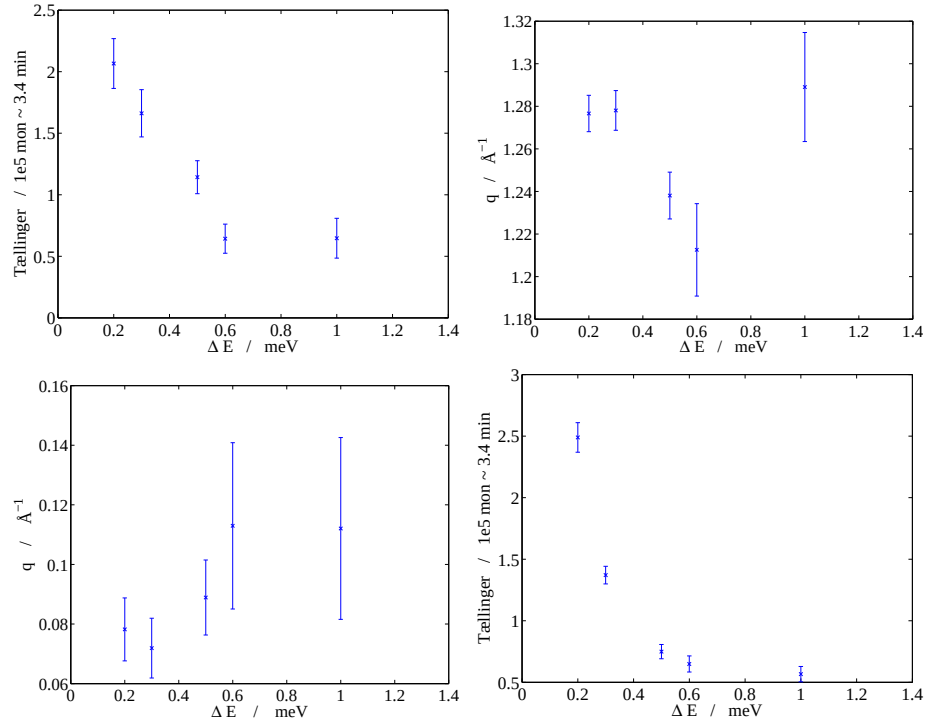
Eksempler på sådanne fits kan ses i figur 6.2, mens parametrenes udvikling kan ses i bilag A. Det er ikke muligt at sige noget endegyldigt om hvilken model, der passer bedst på data, men parametrene i model 3 synes at bevæge sig mest systematisk som funktion af temperaturen, hvilket måske kunne antyde en top



Figur 6.3: ***q -scans $T = 285\text{ K}$ fittet til en gauss.*** Det er tydeligt, at der er en top nær $q = 1.28\text{Å}^{-1}$, hvilket bekræfter, at vi ser et magnetisk signal i det uelastiske område. ***ø.t.v.*** $\Delta E = 0,2\text{meV}$ ***ø.t.h.*** $\Delta E = 0,3\text{meV}$ ***m.t.v.*** $\Delta E = 0,5\text{meV}$ ***m.t.h.*** $\Delta E = 0,7\text{meV}$ ***n.*** $\Delta E = 1,0\text{meV}$

ved $\Delta E = 0.2\text{ meV}$. Dette er dog så tæt på den elastiske top, at en bedre energiopløsning er nødvendig for at kunne afgøre det endeligt.

Et væsentligt problem er at skille, hvad der er baggrund, og hvad der er signal. Begge bidrag er temperatur- og q -afhængige, så det er ikke muligt at isolere den ene ved andre temperaturer eller q -værdier og derfra konkludere, hvordan den ser ud i det relevante område. I stedet har vi ved 285 K forsøgt at lave en serie scans langs q -aksen ved forskellige ΔE for på den måde at adskille den kritiske spredning ved $q = 1.28\text{Å}^{-1}$ fra vandets spredning og efterfølgende

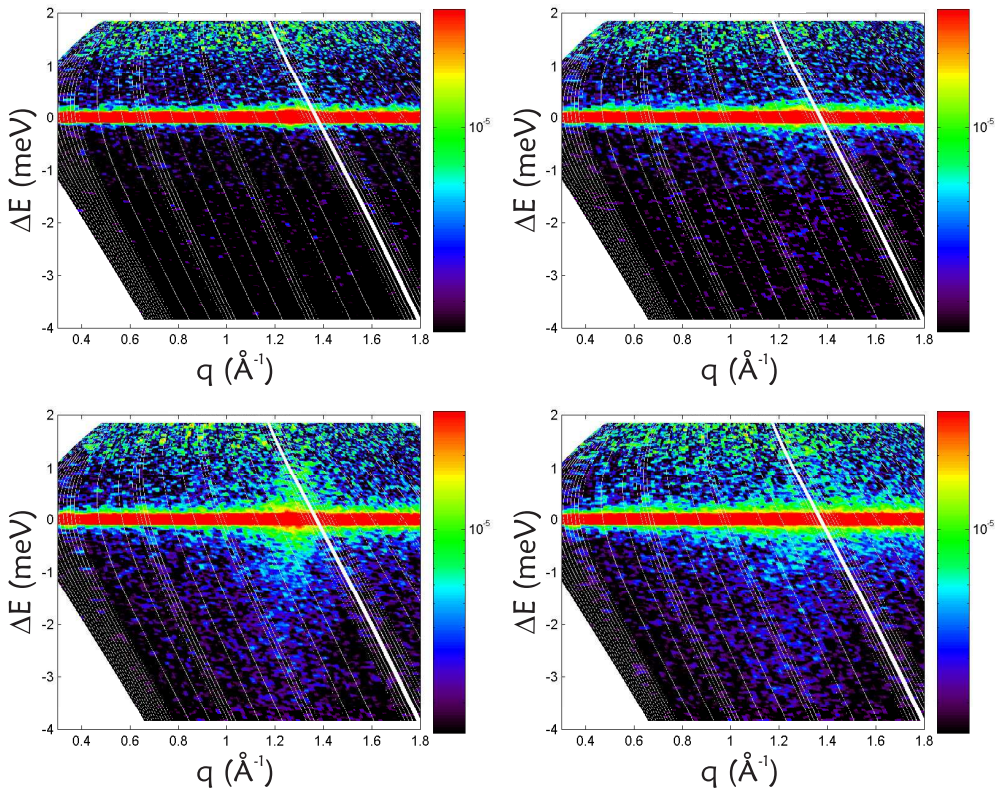


Figur 6.4: *Parametrene fra figur 6.3. Der er inden tydelige tegn på, at det magnetiske signal har en top nær $\Delta E = 0.5 \text{ meV}$, men bedre statistik og dermed mindre errorbars samt flere punkter er nødvendige for endeligt at bekræfte det. ø.t.v. Amplitude. ø.t.h. Positions. n.t.v. Brede. ø.t.h. Baggrund.*

se på de fundne integrerede intensiteter som funktion af ΔE . Disse scans og de resulterende parametre kan ses på hhv figur 6.3 og 6.4. Det ses tydeligt, at der selv ved $\Delta E = 1 \text{ meV}$ er en klar top ved $q = 1.28 \text{\AA}^{-1}$, så dele af det uelastiske signal er magnetisk. Det er desuden muligt med denne metode at adskille signalet fra baggrunden, men der skal mere end målinger ved 5 ΔE -værdier til for at bestemme, om der er en uelastisk top, et kvasielastisk signal eller en kombination. Desuden skal disse scans gennemføres ved flere temperaturer for at man kan sige noget om, hvordan det uelastiske magnetiske signal påvirkes af faseovergangen. Hver scan tager dog i omegnen af 6 timer, så der er en begrænsning på, hvor mange punkter, der kan tages.

6.1.2 Time of flight

For at afgøre, om der er tale om en uelastisk top eller kvasielastisk spredning, og kortlægge signalet grundigere behøves et instrument. Det skal for det første have en god nok energiopløsning til at skille den mulige uelastiske top fra det elastiske signal. For det andet skal det muliggøre en grundigere bestemmelse af baggrunden gennem en bestemmelse af større dele af spredningsrummet. Gode time of flight instrumenter løser begge disse problemer, og derfor er den grundigere analyse af det uelastiske signal foretaget på den slags instrumenter. Figur



Figur 6.5: *Intensitet som funktion af q og ΔE for CoO 20 nm målt på FOCUS, PSI ved forskellige temperaturer. Alle figurer er lavet med 5 timers målinger. Den elastiske linie ved $\Delta E = 0$ ses tydelig sammen med generel støj ved $\Delta E > 1\text{ meV}$ fra højenergifilteret. Bragtoppen ved $q = 1.28\text{ Å}^{-1}$ er ikke synlig på grund af den valgte max-intensitet.*

Ø. t. v. ses 15K hvor kun den elastiske linie og støjen fra filteret kan ses.

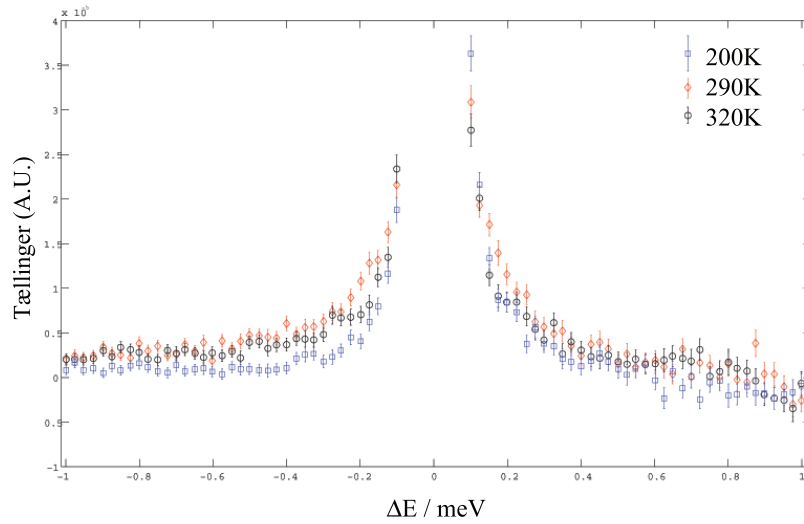
Ø.t.h. 225K hvor vands kvasielastiske hale er synlig ud til $\pm 0.5\text{ meV}$ ved alle q , og en ekstra hale svagt kan skimtes nær $q = 1.28\text{ Å}^{-1}$.

N.t.v. ses $T = 290\text{ K}$ Hvor et klart kvasielastisk signal er vokset frem ved $q = 1.28\text{ Å}^{-1}$.

N.t.h er $q = 1.28\text{ Å}^{-1}$ signalet næsten væk igen ved $T = 330\text{ K}$.

6.5 viser eksempler på 20-nm data taget på FOCUS. Det ses tydeligt, at et signal ved $q = 1.28\text{ Å}^{-1}$ vokser frem omkring $T = 290\text{ K}$, og at signalet allerede så småt

kan ses ved 225 K - langt før det er muligt at observere elastisk kritisk spredning. Endvidere er signalet aftaget, omend ikke væk, ved $T = 330$ K, der er den højeste temperatur, cryostaten kunne nå. Der er korrigeret for støj fra filteret (diskuteres senere). Vær også opmærksom på, at mens RITA og FOCUS definerer ΔE som energien afsat i prøven, $E_i - E_f$, definerer TOFTOF det som ændringen i neutrons energi $E_f - E_i$. Spredningen bør dog være symmetrisk nok omkring 0, til at det betyder meget lidt, så af hensyn til de delvist automatiserede *color map*-plot holdes fast ved disse konventioner, selvom det i forbindelse med forklaring af enkelte forstyrrelser af signalet ville være nemmere med en entydig konvention. På figur 6.6 ses signalet langs E akse ved $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$. Energiopløsningen på



Figur 6.6: *CoO 20 nm Uelastisk spredning* ved $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$. Ingen uelastiske toppe kan ses ved $\Delta E \sim 2 \text{ meV}$ eller $\Delta E \sim 5 \text{ meV}$

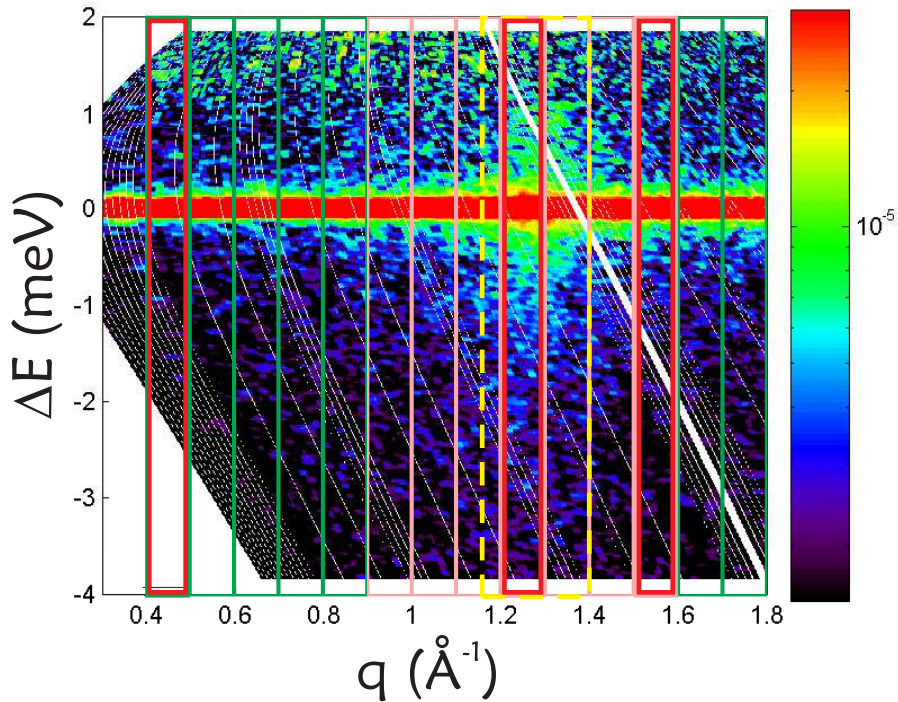
FOCUS er med de valgte indstillinger 0.0665 meV ved $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ og $T = 290 \text{ K}$ (se figur 6.11), så hvis der findes en top ved $\Delta E \sim 0.5 \text{ meV}$ eller $\Delta E \sim 0.5 \text{ meV}$ skulle den nemt kunne adskilles fra det elastiske signal. Hverken figur 6.5 eller 6.6 viser nogen tegn på en uelastisk top. Så det kan endelig konstateres, at der ikke findes nogen uelastisk top ved lav energi i forbindelse med faseovergangen, hverken fra critical slowdown eller rotations-modes som i Heisenbergsystemer.

Støj fra filteret

For at undgå at højere ordens neutroner bliver udvalgt af monokromatoren og forstyrrer målingerne, er et højenergifilter, der frasorterer disse, indsat før monokromatoren. Desværre har dette filter den bivirkning, at nogle ekstra neutroner bliver spredt fra filteret til detektoren. Den præcise rute er ukendt, men benytter man filteret, vil en stribe af baggrund findes i et bestemt energinterval, i dette tilfælde $\delta E > 1 \text{ meV}$. For at komme dette til livs laves målinger med en

tom prøveholder, der derefter kan trækkes fra. Selvom dette mindsker problemet, er det imidlertid ikke væk. Høje tælleantal giver høje absolutte usikkerheder, hvilket gør at figurene synes at indeholde noget ved høje energier. Generelt bliver dette område derfor ikke benyttet, da det viser sig at det er muligt at lave en god dataanalyse uden.

6.1.3 Bestemmelse af baggrunden

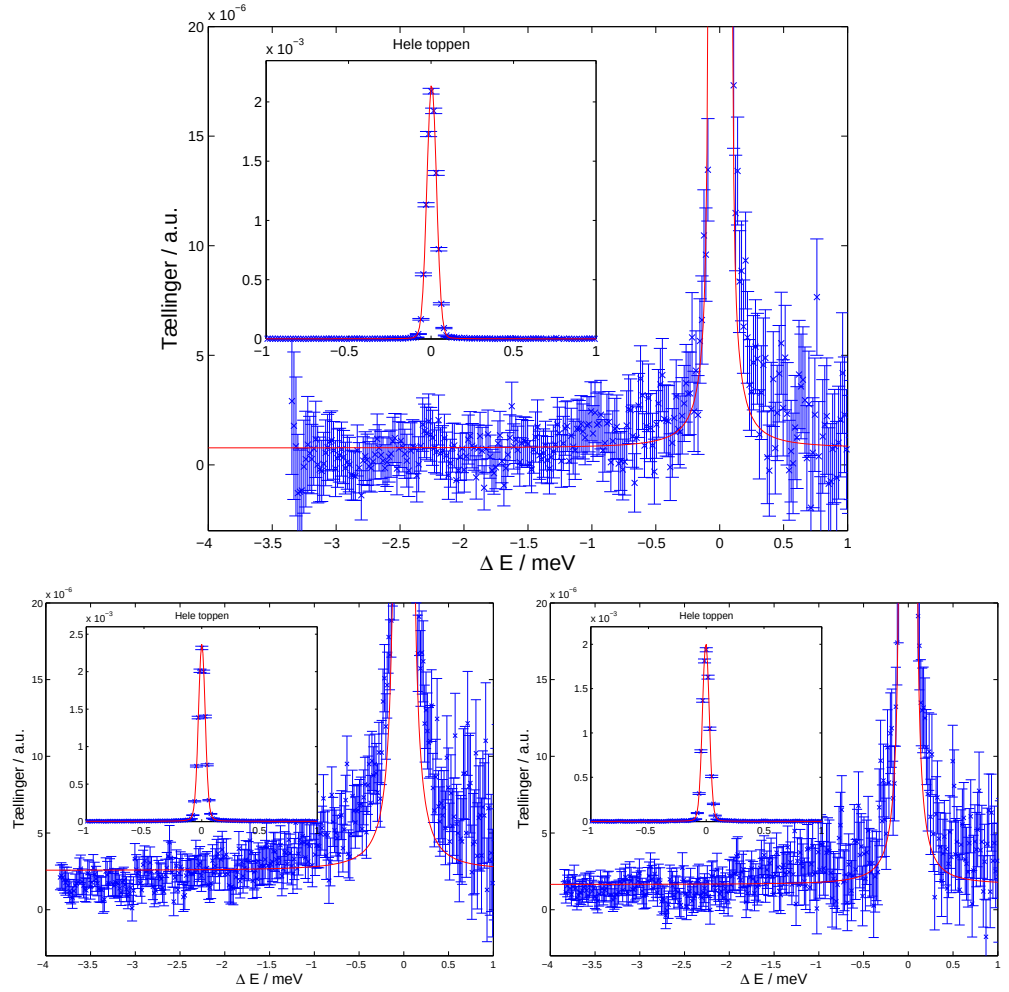


Figur 6.7: *Data fra 20 nm CoO partikler taget på FOCUS ved 290 K* (q , E) rummet med indtegnede snit langs E akse. De grønne bliver efterfølgende brugt til baggrundsbestemmelse, mens de lilla springes over. De 3 røde vises i figur 6.8. Det gule snit bliver brugt til bestemmelse af det magnetiske signal. Den viste figur er data er fra $T = 290K$ hvor det uelastiske signal er maksimalt

Kortlægningen af store dele af (q, E) rummet giver en langt bedre mulighed for at bestemme vandbaggrunden, end tilfældet var ved tre-akse eksperimenterne på RITA. Man kan angribe problemet på to måder:

- Lave snit langs E -aksen ved q -værdier, hvor vi ikke ser noget CoO signal, fitte disse og ud fra det bestemme vandets bidrag ved de q -værdier, vi er interesserede i.
- Lave snit langs q -aksen og fitte dem, idet vandet her kommer til at give baggrunden, og det resterende signal er den faktiske spredning fra CoO

Da det kræver nogle rimeligt tykke skiver at opnå et ordentligt fit, vil metode nummer to kun give relativt få punkter langs E akse at arbejde videre med



Figur 6.8: *Fitning af snit i CoO 20nm som vist på figur 6.7.*

Ø. $0.5\text{\AA}^{-1} < q < 0.6\text{\AA}^{-1}$ hvor kun baggrunden ses.

n.t.v. $1.2\text{\AA}^{-1} < q < 1.3\text{\AA}^{-1}$ hvor det magnetiske signal er på sit højeste, og fittet derfor ikke passer på de magnetiske lorenzhaler.

n.t.h. $1.4\text{\AA}^{-1} < q < 1.5\text{\AA}^{-1}$, hvor det uelastiske signal er på grænsen til at være væk, så det umiddelbart passer, men figur 6.12 viser, at den kritiske spredning er mærkbar nok til, at området bør udelades.

og dermed en dårligere energiopløsning. Samtidig giver denne metode ikke nem adgang til at bestemme baggrundens temperaturafhængighed. Til gengæld virker metoden også, når data er så dårlige, at metode nr. 1 ikke fungerer. Idet data umiddelbart er ret gode, og en god energiopløsning gør det nemmere at fitte data til flere toppe ovenpå hinanden, er metode nr. 1 valgt. Et arbejde baseret på den anden metode er under udarbejdelse af Elisabeth Ulrikkeholm.

Samtlige datafiler er derfor blevet delt op i snit med en bredde på $0,1\text{\AA}^{-1}$,

og disse snit er derefter fittet til voigter. Eksempler på sådanne fits kan ses i figur 6.8. I alt er der tale om 221 fits uden den store variation, så de resterende er udeladt af rapporten.

For hver temperatur er fitteparametrene nu plottet som funktion af q vist i figur 6.9, 6.11, 6.12, 6.13 og 6.14. I alle tilfælde er det 290 K-data, der er vist. Ved lave temperaturer adskiller punkterne nær $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ sig tydeligt fra de resterende, idet den magnetiske top og dens kvasielastiske spredning forøger både intensitet, baggrund og bredde af signalet, uden at fittene alligevel bliver gode. Samtlige figurer er gennemset, og alle q -værdier, der ved bare en temperatur ser ud til at være mærkbart påvirket af den magnetiske top og dens kvasielastiske spredning, er blevet frasorteret (på figurerne markeret med lilla). Derefter er parameterens afhængighed af q blevet fittet til polynomier af laveste grad, der beskriver opførslen i data. I tilfælde hvor der kan være tvivl, om det er støj eller et trend i data (for eksempel dykket ved høje q på figur 6.13), er figurerne for de forskellige temperaturer sammenlignet for at se, om en tilsvarende tendens kan ses ved andre temperaturer.

Ved nu at evaluere de fundne polynomier ved $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ er det muligt at estimere baggrundens parametre ved denne q værdi, og disse parametre kunne bruges til den efterfølgende bestemmelse af CoO signalet, men det har jeg ikke gjort. I stedet har jeg fjernet endnu mere støj samt undersøgt konsistensen af data ved også at fitte med hensyn til temperaturen. Jeg har altså afbilledet baggrundsvoigtens parametre i $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ som funktion af temperaturen, og igen er dette fittet med polynomier af passende grad i anden del af figur 6.9, 6.11, 6.12, 6.13 og 6.14.

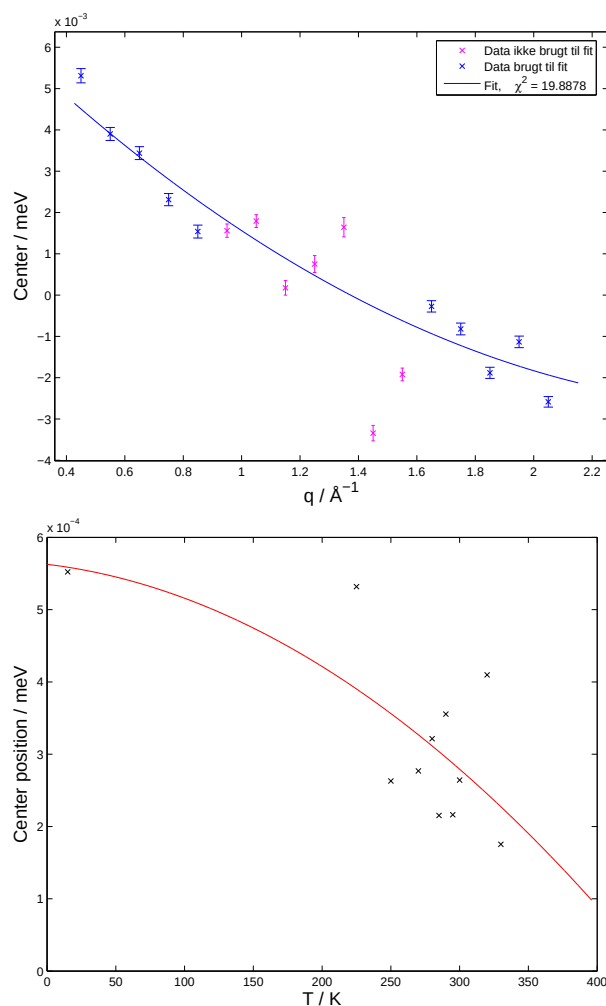
Center position

Bortset fra udsving nær $q = 1.28 \text{ \AA}^{-1}$ er centerpositionen svagt faldende med stigende q . Faldet på ca. $8 \text{ } \mu\text{eV}$ er kun på ca. 10% af instrumentforbreddningen, men systematisk for alle temperaturer, så det kan ikke bare tilskrives tilfældigheder. Forklaringen skal findes i prøvens størrelse, samt Cobolts absorption af neutroner: Neutroner, der spredes med lav q , skal rejse nogenlunde lige langt ligegyldigt hvor i prøven, de spredes, mens der er noget større forskel ved høj q (se figur 6.10). Ved høje q bliver signalet fra neutroner spredt bagerst i prøven derfor dæmpet, og da de skal rejse længere end neutroner spredt længere fremme, ses det som en forskydning mod neutroner med kortere flyvetid, altså højere energi. På grund af fortegnskonventionen på ΔE opserveres altså et skift af centeret mod lavere energi.

Der er ingen tydelig temperaturafhængighed af centeret, og alle punkter ligger indenfor 1% af instrumentforbreddningen, så en gennemsnitsværdi er valgt i den videre fitteproces i stedet for polynomiet vist på figuren.

Gaussbredde

Gaussbredden er meget tæt på konstant som funktion af q , når den magnetiske top fratrækkes. Til gengæld er der en klar og systematisk udvikling i dens temperaturafhængighed, idet den falder gennem hele intervallet. Faldet er godt nok



Figur 6.9: *CoO 20 nm, Centerpositionen for baggrunden bestemt ved voigter som i figur 6.8.*

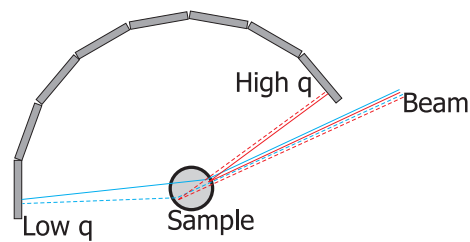
Ø. ses et eksempel på hvordan baggrunden ved forskellige q -værdier er fittet til et 3. grads polynomium.

n. er disse polynomier evalueret i $q = 1.28 \text{\AA}^{-1}$ for forskellige temperaturer, og disses fit til et 3. grads polynomium.

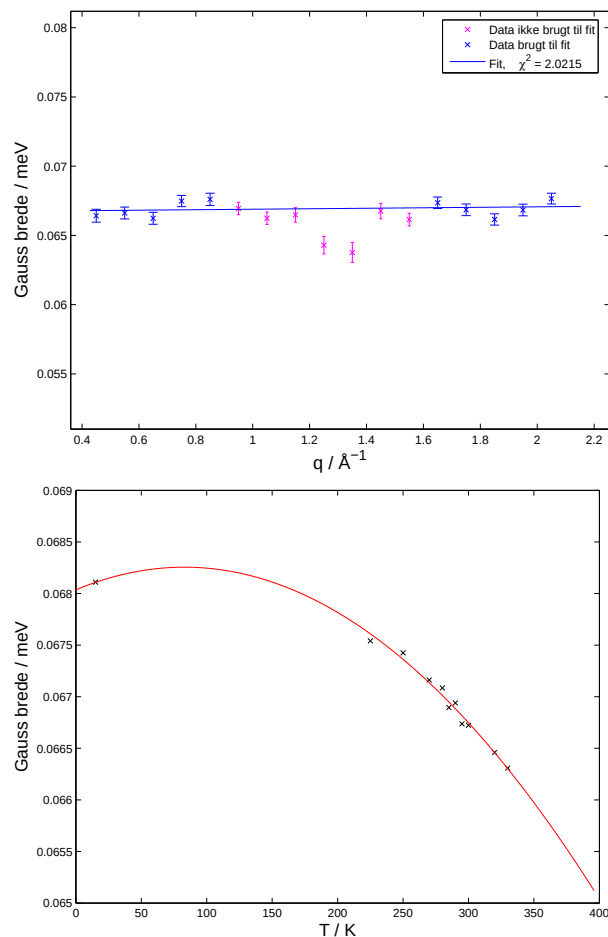
på under 3%, men systematikken gør det klart, at der ikke er tale om støj. En forklaring kan være, at med stigende temperatur falder den elastiske top som følge af Debey-Waller faktoren, og dermed falder sandsynligheden for multipel spredning.

Lorentzbredde

Som forventet stiger Lorentzbredden med stigende q og stigende temperatur, efterhånden som vandet bliver varmt nok til at have eksitationer, der kan vekselvirke med neutronerne.



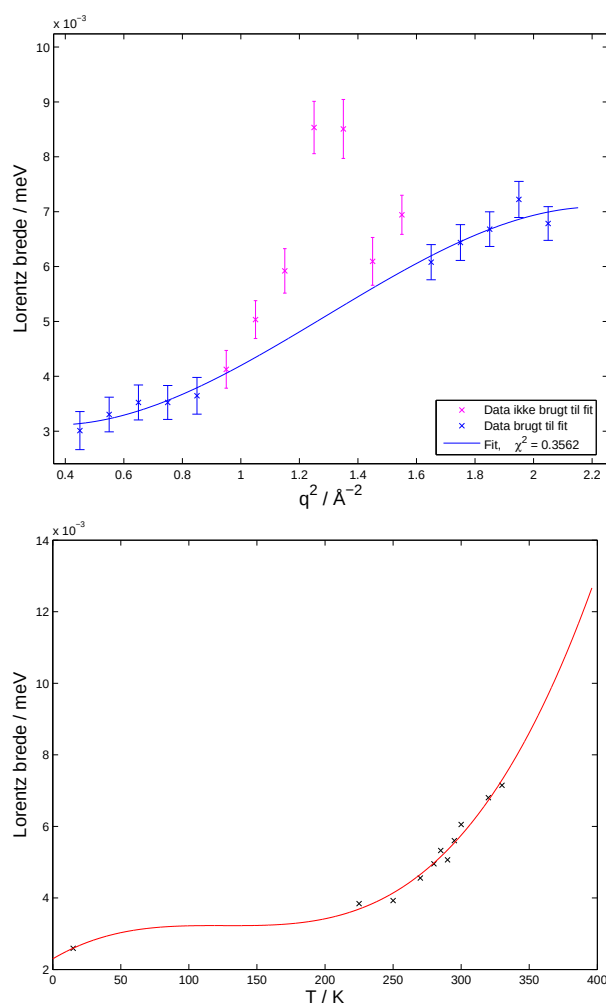
Figur 6.10: *Forskellen på rejselængden gennem prøven afhænger af spredningsvinklen. Dermed påvirker absorptionen af neutroner i prøven høje q værdier mere end lave q værdier, hvilket fører til, at den gennemsnitlige rejsetid for neutroner, der når detektoren og centerpositionen bliver forskudt.*



Figur 6.11: *CoO 20 nm, Gaussbredden af baggrundens voigter (se figur 6.8).*

Ø. ses et eksempel på hvordan baggrunden ved forskellige q -værdier er fittet til et 1. grads polynomium.

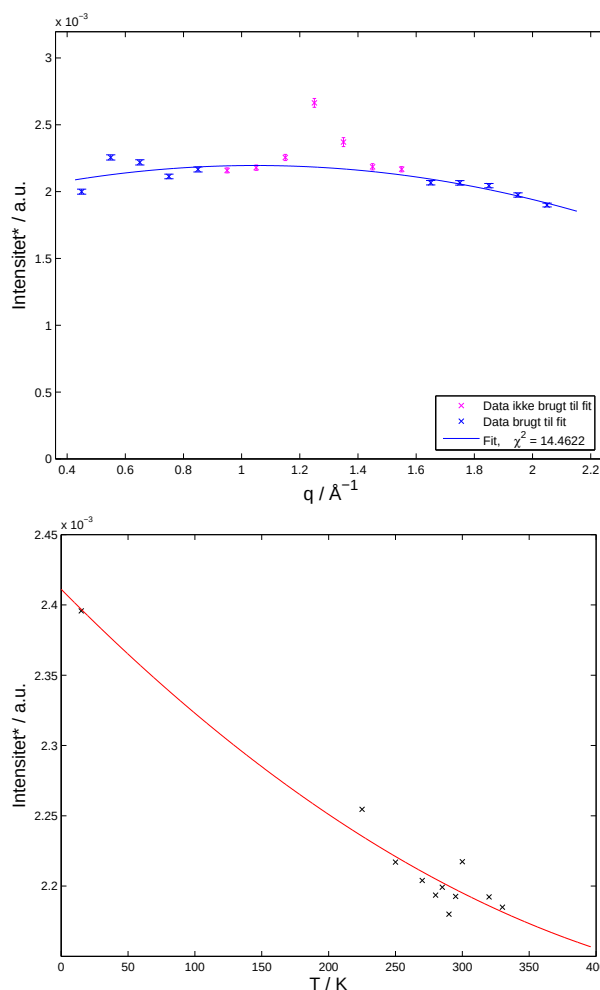
n. værdien af disse polynomier i $q = 1.28 \text{\AA}^{-1}$ som funktion af temperaturen, og disses fit til et 3. grads polynomium.



Figur 6.12: **CoO 20 nm, Lorentzbredden af Voigter** som i figur 6.8.
 ø. ses et eksempel på hvordan baggrunden ved forskellige q -værdier er fittet til et 3. grads polynomie.
 n. disse polynomier evalueret i $q = 1.28 \text{\AA}^{-1}$ for forskellige temperaturer, og disses fit til et 3. grads polynomie.

Intensitet*

Da der er tale om et midlertidigt resultat, der skal bruges til videre databearbejdning er det intensitet* beskrevet sidst i 3.1.6, der bestemmes i stedet for intensiteten. Bortset fra lidt støj ved lave q , der kan skyldes manglende kalibrering af detektorne, ses intensitet* at være svagt aftagende ved større q . De typiske χ^2 for fits er noget over 1, men det skyldes primært afvigelsen ved lave q -værdier. Temperaturudviklingen viser en faldende intensitet*, men med Lorentzbredden in mente, giver det en stigende integreret intensitet, som man vil forvente.



Figur 6.13: **CoO 20 nm, Intensitet* for voigter** som i figur 6.8.

ø. ses et eksempel på, hvordan baggrunden ved forskellige q -værdier er fittet til et 2. grads polynomium.

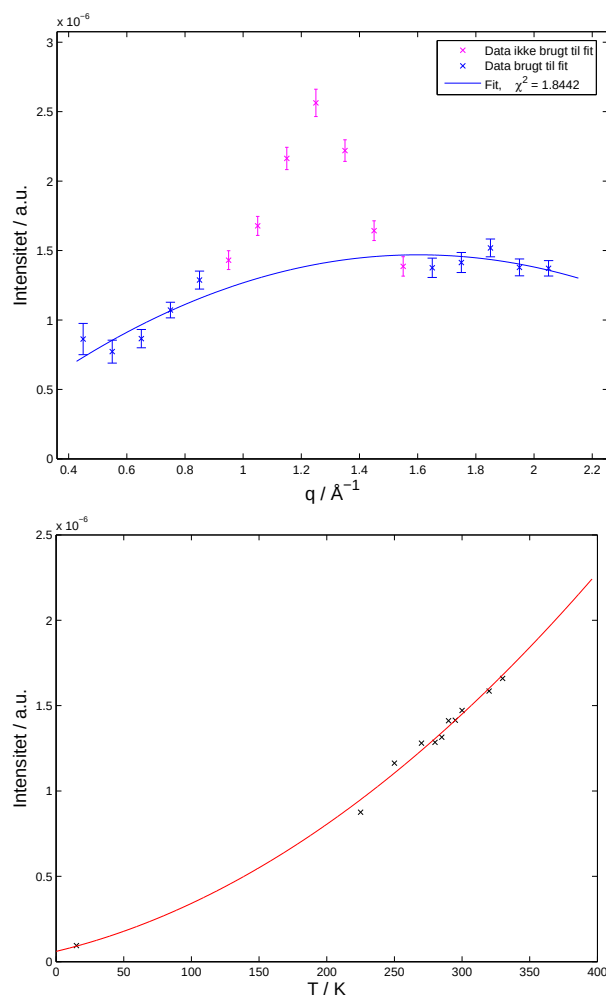
n. disse polynomier evalueret i $q = 1.28 \text{\AA}^{-1}$ for forskellige temperaturer fittet til et 2. grads polynomium.

Baggrund

Baggrunden består af to komponenter: En spredt fra prøven og en spredt fra omgivelserne. Omgivelsernes bidrag må dog forventes at være mærkbart reduceret, idet en måling med en tom prøveholder er trukket fra. Det ses, at baggrunden er stærkt temperaturafhængig, hvilket bekræfter, at den primært skyldes spredning i prøven.

T = 200 K

Som det kan ses af graferne, sker der et knæk i temperaturafhængigheden af lorentzbredden (se figur Fig:VandParFitLW) nær $T = 200$ K svarende til en



Figur 6.14: **CoO 20 nm, baggrunden fundet ved fit som figur 6.8.**
ø. ses et eksempel ved 290 K på, hvordan baggrunden i forskellige q -værdier er fittet til et 3. grads polynomium.
n. det nye resultat evalueret i $q = 1.28 \text{\AA}^{-1}$ for forskellige temperaturer, og disses fit til et 2. grads polynomium.

faseovergang i vandet bundet til CoO overfladerne. Præcis hvor det sker, kan ikke ses ud fra de givne datapunkter, og uden flere punkter er det ikke meningsfuldt at forsøge at bestemme temperaturafhængigheden under dette knæk eller dets eksakte position. Inkluderer målingen ved 200 K i fittene, påvirker det de efterfølgende data i negativ retning. Derfor er punktet udeladt, når temperaturafhængigheden af baggrundsparementene bestemmes, og efterfølgende vil punktet blive fittet ved brug af baggrundsbestemmelsen i punktet selv - ikke den fundne temperaturafhængige baggrund. Punktet ved 15 K er derimod medtaget. Dette kan synes noget ufysisk, men giver bedre resultatet, og en forklaring kan være, at dette punkt kun svagt påvirker kurven i dataområdet i en retning, som minder om den faktiske påvirkning fra faseovergangen.

Tynde vandlag og vand bundet til overflader er et aktivt forskningsområde, hvor man givetvis ville kunne bestemme vandsignalet på en helt anden og mere fyldestgørende måde. I dette projekt er det primære sigte dog at bestemme baggrunden, og forstå den godt nok til at kunne finde vigtig viden om den kritiske opførsel af CoO.

6.1.4 Fitning af den kvasielastiske spredning

Med en velbestemt baggrund er det nu muligt at kortlægge den kvasielastiske magnetiske spredning. Til det formål er snit langs E akse med $1.06 \text{ \AA}^{-1} < q < 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ (se figur 6.8) blevet fittet til følgende model:

$$I(\Delta E) = G(\Delta E) \otimes \left(A_\delta \delta(\Delta E) + A_m L(\Delta E, \Gamma_m) + A_v L(\Delta E, \Gamma_v) \right) + Bgr \quad (6.4)$$

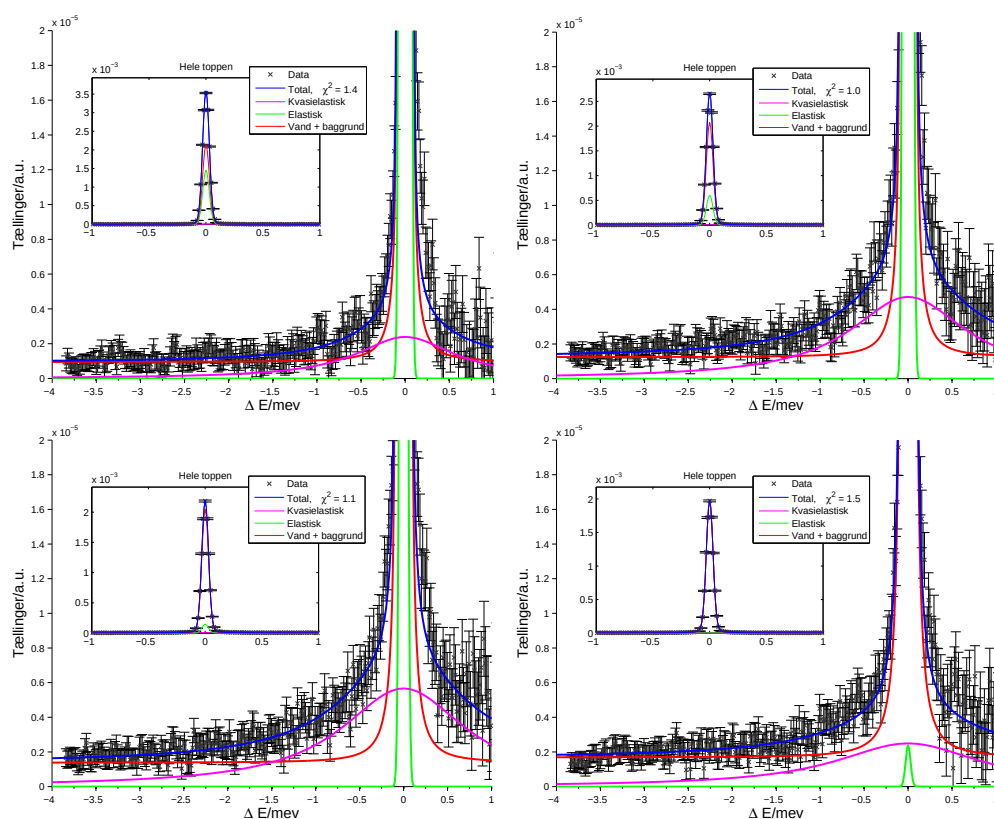
hvor:

- $G(\Delta E)$ er opløsningsfunktionen, der er bestemt i afsnit 6.1.3.
- $A_\delta \delta(\Delta E)$ er amplituden og deltafunktionen for den elastiske Braggtop. Til centerets position bruges værdien for vandets center fundet i afsnit 6.1.3.
- $A_m L(\Delta E, \Gamma_m)$ er amplituden og Lorentzformen for det kvasielastiske magnetiske signal. Til centerets position bruges værdien for vandets center fundet i afsnit 6.1.3.
- $A_v L(\Delta E, \Gamma_v)$ er amplituden og Lorentzformen af det kvasielastiske vandsignal fundet i afsnit 6.1.3
- Bgr er baggrunden fundet i afsnit 6.1.3

Resultatet af disse fits til de eksperimentielle data kan ses i figur 6.15. Som det ses, ligger linierne pænt i data, χ^2 er lige omkring 1, og det elastiske signal dør som forventet ud ved Néeltemperaturen. Herover ses et svagt kritisk bidrag, der til sidst er småt nok til inden for en fejlmargen at være 0. Modellen synes altså at beskrive data glimrende.

6.1.5 Resultater

Figur 6.16 viser hvordan intensiteten og Lorentzbredden af det kvasielastiske signal udvikler sig med temperaturen. Det ses tydeligt, at det kvasielastiske magnetiske signal topper nær Néeltemperaturen og dermed må tilskrives faseovergangen. Fittes det til en Gauss, findes et toppunkt på 299 ± 5 K, altså to standardafvigelser fra den fundne Néeltemperatur på 289 K. Det er dog ikke sikkert, at det er rimeligt at fitte data til én Gauss. Det elastiske kritiske signal er ikke symmetrisk omkring Néeltemperaturen, men har en længere temperaturskala over Néeltemperaturen end under. Er det samme tilfældet her, må man forvente, at toppunktet for en enkelt Gauss vil blive forskubbet mod højere temperaturer. En nærmere analyse af dette kræver mere data over Néeltemperaturen

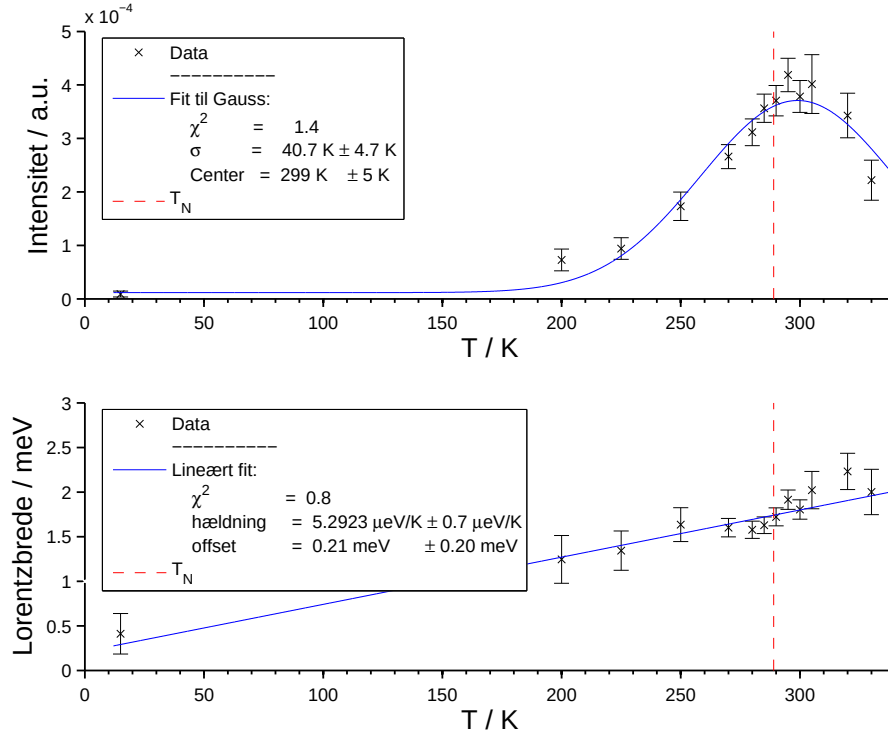


Figur 6.15: *CoO 20 nm, Endeligt fit af signalet nær den magnetiske top.* De afbillede temperaturer er øverst fra venstre: 225K, 270K, 290K, og 330K. Man kan se hvordan det elastiske signal fra den magnetiske Braggtop falder ned mod Néel temperaturen, og det kvasiialestiske signal vokser op mod Néeltemperaturen og svækkes over den.

og meget gerne også ved højere temperaturer, end den brugte kryostat kunne klare. Heldigvis vil analyse af data, der allerede er taget på 30 nm-prøven, give de muligheder. Umiddelbart er der ingen tegn på, at intensiteten opfører sig anderledes inden for det område, hvor et cut-off forekommer i den elastiske spredning. I dette område er intensiteten i forvejen meget flad, så et cut-off svarende til det elastiske ville være meget svært at se, men der er intet der tyder på det modsatte: At den manglende spredning fra det elastiske område er blevet overført til uelastisk spredning.

Lorentzbredden synes at stige konstant gennem hele temperaturintervallet, og der er ingen tydelige tegn på at faseovergangen påvirker den. Usikkerhederne er dog så store, at det er svært at sige, om den stiger lineært eller med en anden form. Man kan sågar argumentere for, at den kunne være konstant.

Desuden bekræftes det, at der forekommer kvasiialestisk spredning helt ned til ca 200 K. Så systemet er påvirket af faseovergangen noget længere væk, end man kan se elastisk kritisk spredning. At det kun kan ses inelastisk, skyldes givetvis den meget bedre baggrundsbestemmelse time of flight-spektroskopi giver mu-



Figur 6.16: *CoO 20 nm, Intensiteten (ϕ) og Lorentzbredden (n) af det kvasielastiske signal. Intensiteten er fittet med en gauss og viser et klart toppunkt nær Néeltemperaturen. Lorentzbredden synes at være stigende og har i hvert fald ikke et toppunkt nær 290 K.*

lighed for. I gode enkeltkrystaller ses også ofte elastisk kritisk spredning op til 30% væk fra Néeltemperaturen, så også på dette punkt synes nanopartikler at ligne store systemer. Der er da også tale om et område, hvor det kritiske signal kommer fra korrelationer med meget kortere længder end nanopartiklernes størrelser, så man må forvente, at hvis systemerne opfører sig ens, er det i denne grænse.

6.2 Bulk og 30 nm

For at sætte 20 nm dataen ind i en større sammenhæng er der lavet tilsvarende eksperimenter med 30 nm og bulk på time of flight-instrumentet TOFTOF i München [39]. Begge disse datasæt viser også klare tegn på kvasielastisk spredning, der er altså også kvasielastisk spredning i bulksystemet, selvom det er et Isingsystem. Kryostaten ved TOFTOF kunne gå til højere temperaturer, så det er her muligt at lave en grundigere analyse af eventuelle asymmetrier i temperaturaksen over og under Néeltemperaturen. Figur 6.17 viser en serie målinger på bulk og 30 nm.

Elisabeth Ulrikkeholm er i gang med at analysere disse data for at sammenligne dem med det allerede beskrevne datasæt. Forhåbentlig vil disse analyser vise,

om der er nogle forskelle på bulk og nanopartikler, og om disse forskelle eventuelt har en størrelsesafhængighed. Et foreløbigt resultat er, at der i bulkpartiklerne ses en top i bredden af den kvasielastiske spredning ved T_N , og der i 30 nm partiklerne ses antydningen af en top.

6.3 Inelastisk sammenfattet

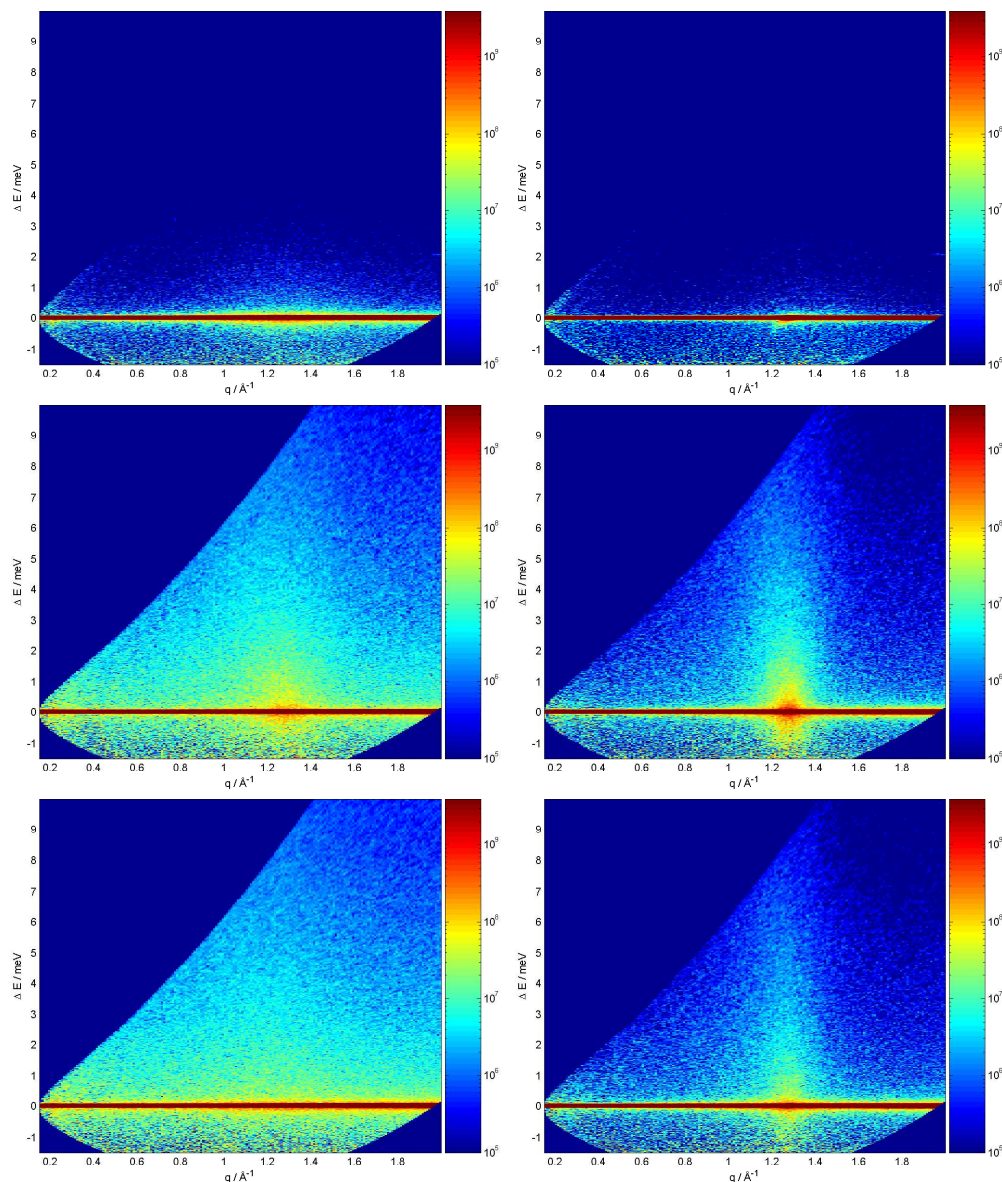
Det er tydeligt, at også i det uelastiske regime opfører kritiske faseovergange i nanopartikler sig overordnet, som teorien for større systemer foreskriver, trods den manglende teoretiske dækning. Der er ingen tegn på nye spinbølgetilstande, men en kvasielastisk top, der er maksimal ved Néeltemperaturen. Der er ikke nogen umiddelbare tegn på, at den kvasielastiske intensitets temperaturafhængighed opfører sig anderledes end en Gaussform i det område, hvor der i det elastiske regime forekommer et cut-off. Til gengæld ses ingen top i bredden af det kvasielastiske signal ved T_N . Der forekommer altså ikke et fald i relaksationstiderne i nanopartiklerne, som modsvarer det, man ser i bulk. Den kvasielastiske spredning viser, at den kritiske faseovergang påvirker systemet helt op til ~ 100 K væk fra Néel temperaturen, svarende til ca 30%. Der er i data antydninger af, at intensiteten aftager forskelligt over og under Néeltemperaturen. Der skal dog bruges bedre data - helst taget ved højere temperaturer - for at vise, om dette er tilfældet eller ej.

Forskelle i relaksationstiderne

Den foreløbige analyse af bulkdata tyder som sagt på, at der i bulkprøven forekommer et dyk i relaksationstiderne for de kritiske domæner ved T_N , mens dette dyk forsvinder, når nanosystemer studeres. En grundigere analyse af dette resultat er der ikke tid til at indarbejde i dette projekt, og overlades til Elisabeth Ulrikkeholms speciale. En mulig fortolkning kunne dog være: Når T nærmer sig T_N , falder energiforskellen mellem den antiferromagnetiske og den paramagnetiske fase, hvilket gør at de kritiske domæner mere mobile. Lokalt ses det som en kortere relaksationstid. I nanopartikler er bevægelsen af de kritiske domæner dog begrænset af partiklernes størrelse, og domænerne kan derfor ikke bevæge sig rundt i systemet. Dermed forekommer der ikke et fald i relaksationstiderne i nanosystemer.

6.3.1 Fremtidsperspektiver

Ud over de kommende analyser af 30 nm- og bulkmålingerne arbejdes der på en kvantemontecarlosimulering af systemet med henblik på at få en bedre teoretisk forståelse af dynamikken i nanopartiklerne. Det er også oplagt at analysere den nye 10 nm-prøve, og se om relaksationstiderne her ligger højere end i 20 nm-prøven. Endelig kunne en grundigere skanning af området omkring Néeltemperaturen med bedre tællestatistik være spændende, da det måske kan være en måde at sige noget endegyldigt om intensiteten af det elastiske kritiske signal i det nanokritiske område.



Figur 6.17: *TOFTOF* målinger af 30 nm- og bulkprøver.

ø.t.v. 30 nm 20 K *ø.t.h.* Bulk 20 K

m.t.v. 30 nm 290 K *m.t.h.* Bulk 290 K

n.t.v. 30 nm 380 K *n.t.h.* Bulk 380 K

Det kvasielastiske kritiske signal i nanoprøven er bredere i q men smallere i E end det tilsvarende i bulk. Det er også tydeligt at begge er klarest nær 290 K. Ved 380 K ses stadig et tydeligt signal i bulkprøven, mens signalet i 30nm-prøven er domineret af den kraftige kvasielastiske spredning fra vand.

Kapitel 7

Samlet diskussion og konklusion

Det er eftervist, at et signal, der minder om kritisk spredning, også forekommer i nanopartikler. Spredningen må tolkes som tegn på, at der i nanopartikler forekommer noget, som minder om faseovergange, der ligner de kritiske faseovergange i større systemer.

Korrelationslængden

En afgørende forskel på det observerede og kritiske faseovergange er dog størrelsen af de kritiske domæner. Vores data er konsistente med, at det matematiske udtryk for korrelationslængden divergerer i Neéltemperaturen, således at korrelationsstyrken nær T_N bliver:

$$\langle s_i s_j \rangle \propto \frac{1}{r_{ij}} \quad (7.1)$$

Men det fremgår også af målingerne, at den normalt ækvivalente fysiske parameter, størrelsen af de kritiske domæner, er begrænset af partikelstørrelsen. Scaling- og renormaliseringsteoriene, der giver den teoretiske forståelse af kritiske faseovergange, bygger imidlertid på, at den fysiske parameter divergerer i T_N . Mens årsagen til de kritiske domæner, den forsvindende enthalpiforskel imellem de to faser i faseovergangen, ikke umiddelbart er størrelsesafhængig, er de normale teorier for kritiske faseovergange altså ikke gyldige. Det giver anledning til en faseovergang, der på mange måder ligner kritiske faseovergange men også afviger på nogle afgørende punkter.

Andre divergente størrelser

Andre parametre, der normalt divergerer i T_N , er også påvirket af systemets endelige størrelse: Heller ikke bredden af den kvasielastiske spredning divergerer, og der er også tegn på, at den integrerede intensitet af den kritiske spredning ikke divergerer, omend det er mere uvist præcis, hvordan den opfører sig. Faktisk er der ikke målt nogen divergerende størrelser i nanopartiklerne, men det

kan bestemt ikke udelukkes, at fx varmekapaciteten kan divergere i T_N . Den integrerede intensitet af den kvasielastiske spredning vokser op mod T_N , men divergerer heller ikke.

Alt i alt synes et af kendetegnene for kritiske faseovergange, de divergerende parametre i T_N , at være i hvert fald delvist afløst af en tilstand nær T_N , hvor systemet i stedet synes at være konstant som funktion af temperaturen. Dette område er for de kritiske domænestørrelser i 20 nm-prøven målt til mindst 3 Kelvin i bredde. I 10 nm-prøven må det formodes at være op mod 10 Kelvin, omend prøven var for dårligt til, at det er muligt at verificere dette.

Målte parametre

På mange måder opfører faseovergangene i nanopartikler sig dog også som kritiske faseovergange for bulksystemer, bortset fra nær T_N . De undersøgte kritiske love er opfyldt for nanosystemerne, og de kritiske eksponenter er ikke voldsomt afvigende.

- ν er enten konstant eller meget lidt størrelsesafhængig.
- β er op til 50% større for nanopartikler end referenceprøven og tabelværdierne.
- T_N synes at være uafhængig af partikelstørrelsen.

Man kan argumentere for, at positionen af faseovergangen er underordnet for, hvilken form for faseovergang der er tale om, men det er en indikator for, hvor ens bulk og nanosystemerne er. Selvom β måske er påvirket af overfladeeffekter, er der ikke tale om et helt andet pseudo 2d-system, hvor overfladeeffekterne dominerer så voldsomt, at det slet ikke kan sammenlignes med bulksystemet. Dette bekræftes af tegnene på at overfladelaget ikke indgår i hverken den statiske eller kritiske spredning.

En ny fase?

Det er nærliggende at kalde området, hvor de normalt divergerende størrelser bliver konstante, en ny *nanokritisk* fase. Den kritiske faseovergang skulle så splittes i to nye faseovergange adskilt af denne nye fase, hvor systemet synes fastfrosset med kritiske domæner, der strækker sig gennem hele nanopartikler, og hvor vi ikke ser tegn på den ustabilitet, der normalt kendetegner et kritisk system. Dette giver dog kun mening, hvis man kun knytter den nye nanokritiske fase til begrænsningen i de kritiske domæners størrelse. Ser man derimod også på korrelationslængden for den kvasielastiske spredning, er den konstant over et meget større temperaturinterval, end det er tilfældet for den kritiske domænestørrelse, og hvis der forekommer et cut-off i den integrerede kritiske intensitet, er der intet, der tyder på, at det forekommer ved samme temperatur som de to ovennævnte effekter. Dermed forsvinder billedet af en veldefineret fase, så en bedre beskrivelse er, at der blot er tale om et system, hvor den kritiske faseovergangs normale dynamikker bliver domineret af den endelige størrelse.

RITA II

Treakseinstrumentet RITA II blev anvendt i en ny toakse-opsætning, hvor det var meningen at udnytte den fokuserende monokromator og detektorens høje horisontale og vertikale opløsning til på en gang at få en høj fluks og rigtig god q -opløsning. Både kritiske faseovergange og nanopartikler giver imidlertid anledning til så brede toppe, at detektoren ikke kunne dække det fra en enkelt position, og behovet for at gennemføre den samme måling mange gange med forskellige detektorpositioner overskyggede fordelene. Opsætningen kan dog være relevant for undersøgelse af andre systemer, hvor en enkelt smal og svag top skal undersøges med stor nøjagtighed.

Fremtidsperspektiver

Mens vi eksperimentelt har kortlagt store dele af den kritiske faseovergang i CoO nanopartikler, er der stadig enkelte områder, der mangler en afklaring, den teoretiske fortolkning er kun lige begyndt, og der er kun set på ét 3D Isingsystem. Analysen af 10 nm-prøven lader meget tilbage at ønske grundet prøvens dårlige kvalitet. Imidlertid er der sidenhen fremstillet en ny og meget bedre 10 nm-prøve, hvor der allerede er foretaget en elastisk måleserie. Når denne måleserie er analyseret og eventuelt suppleret med yderligere data, vil det forhåbentlig være muligt at vise, at 10 nm-prøven rent faktisk passer ind i det billede, som 20 nm-, 30 nm- og bulkprøverne har tegnet. Desuden vil der meget snart blive gennemført en uelastisk analyse af 10 nm-prøven for at undersøge det kvasielastiske signal i så små nanopartikler som muligt.

Det ville også være spændende at undersøge helt andre prøver. Både et Heisenbergssystem og måske også et 1d Ising system, hvor den kontrækkende orden må forventes at blive til langtrækkende orden flere Kelvin fra den officielle faseovergang.

Den teoretiske beskrivelse af kritiske faseovergange bryder sammen, før systemerne når ned på den størrelse, vi har målt på. Der forestår derfor et arbejde med at sikre en teoretisk forståelse af de observerede resultater, som Elisabeth Ulrikkeholm har påbegyndt.

Litteratur

- [1] J. Als-Nielsen. Experimental test of renormalization group theory on the uniaxial, dipolar coupled ferromagnet LiTbF_4 . *Physical Review Letters*, 37(17):1161–1164, October 1976.
- [2] J. Als-Nielsen & D. McMorrow. *Elements of modern x-ray physics*. John Wiley and Sons, Ltd, 2004.
- [3] N. W. Ashcroft & N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.
- [4] C. Bahl, J. Garde et al. Uniform spin wave modes in antiferromagnetic nanoparticles with uncompensated moments. *The European Physical Journal B*, pages 53–57, 2008.
- [5] C. Berg. *Kompleks funktionsteori*. Matematisk afdeling, Københavns universitet, 2001.
- [6] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2006.
- [7] M. F. Collins. *Magnetic Critical Scattering*. Oxford University Press, 1989.
- [8] M. J. Cooper. Comment on the scaling law-equation of state. *Physical Review*, pages 183–184, 1968.
- [9] M. J. Cooper & R. Nathans. Critical magnetic scattering from kmnf_3 . *Journal of applied physics*, 37(3):1041–1047, March 1966.
- [10] A.-J. Dianoux & G. Lander. Ill neutron data booklet, 2003.
- [11] DMC. <http://sinq.web.psi.ch/sinq/instr/dmc/dmc.html>.
- [12] C. Flipse, C. Rouwelaar & F. de Groot. Magnetic properties of CoO nanoparticles. *The european physical journal*, pages 479–481, 1999.
- [13] FOCUS. <http://spectroscopy.web.psi.ch/focus/>.
- [14] C. Frandsen, C. H. R. Bahl, B. Lebech, K. Lefmann et al. Oriented attachment and exchange coupling of $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Physical Review B* 72, pages 214406, 1–7, 2005.

-
- [15] J. Garde, K. Lefmann, P. Hedeård, L. T. Kuhn, C. R. H. Bahl, S. N. Ancona, C. Frandsen & S. Mørup. New dynamic mode in antiferromagnetic nanoparticles. *under udarbejdelse*, pages –, 2009.
- [16] I. Golosovsky, I. Mirebeau, V. Sakhnenko, D. Kurdyukov & Y. A. Kumenzev. Evolution of magnetic phase transition in mno confined to channel type matrices: Neutron diffraction study. *Physical Review B*, (72):144409–01 – 144409–5, 2005.
- [17] R. Guida & J. Zinn-Justin. Critical exponents of the n-vector model. *Journal of Physics A*, 31:8103–8121, 1998.
- [18] J. Hjøllum. *Antiferromagnetism in YBCO and CoO Nanoparticles*. PhD thesis, University of Copenhagen, 2008.
- [19] R. II. <http://spectroscopy.web.psi.ch/rita2/>.
- [20] Y. Imry & D. Bergman. Critical points and scaling laws for finite systems. *Physical Review A*, 31(4):1416–1418, April 1971.
- [21] J.I.Langford & A. Wilson. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Cryst.*, (11):102–113, 1978.
- [22] L. P. Kadanoff. *Physics*, (2):263, 1966.
- [23] L. P. Kadanoff et al. Static phenomena near critical points: Theory and experiment. *Reviews of modern physics*, 39(2):395–431, April 1976.
- [24] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1996.
- [25] C. Kittel & H. Kroemer. *Thermal Physics*. W.H. Freeman and Company, 2000.
- [26] S. Klausen et al. Magnetic anisotropy and quantized spin waves in hematite nanoparticles. *Physical Review B* 70, page 214411, 2004.
- [27] K. Lefmann. Neutron scattering: Theory, instrumentation, and simulation. Kursus noter, NBI, KU, 2008.
- [28] S. W. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*. Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [29] M. P. Marder. *Condensed Matter Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2000.
- [30] MCSTAS. <http://www.mcstas.org/>.
- [31] Nobelpris. <http://nobelprize.org/>.
- [32] L. Passell, T. B. K. Blinowski & P. Nielsen. Critical magnetic scattering of neutrons in iron. *Physical Review*, 139(6A):1866–1876, September 1965.

-
- [33] A. L. Patterson. The scherrer formula for x-ray partickle size determination. *Physical Review*, pages 978–982, 1939.
- [34] M. Rehtin & B. L. Averbach. Critical magnetic neutron scattering from CoO. *Physical Review Letters*, 26(24):1480–1483, June 1971.
- [35] T. Riste & A. Wanic. The range of critical fluctuations of the sublattice magnetization in Cr_2O_3 and its temperature variation. *Physics Letters*, 16(3):231–232, June 1965.
- [36] Spec1d. <http://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/matlab-ill/spec1d/>.
- [37] G. L. Squires. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Dover publications, inc, 2004.
- [38] M. Thurlings, E. Frikkie & H. W. de Wijn. Spin-wave analysis in the two-dimensional antiferromagnet K_2FeF_4 . i. neutron scattering. *Physical Review B*, 25(72):4750–4764, April 1982.
- [39] TOFTOF. <http://www.frm2.tum.de/en/science/spectrometer/toftof/index.html>.
- [40] K. Tomiyasu, T. Inami & N. Ikeda. Magnetic structure of CoO studied by neutron and sunchrotron x-ray diffraction. *Physical Review B* 70, page 184411, 2004.
- [41] B. van Laar, J. Schweizer & R. Lemaire. Neutron-diffraction investegation of CoO single crystals. *Physical Review*, 141(2):538–542, Januar 1966.
- [42] R. C. Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc, 63 edition, 1983.
- [43] K. G. Wilson. Renormalization group and critical phenomena. i. renomalization group and the kadanoff scaling picture. *Physical Review B*, 4(9):3174–3183, November 1971.
- [44] K. G. Wilson. Renormalization group and critical phenomena. ii. phase-space cell analysis of critical behaviour. *Physical Review B*, 4(9):3184–205, November 1971.
- [45] K. G. Wilson. The renormalization group: Critical phenomena and the kondo problem. *Reviews of Modern Physics*, 47(4):773–840, October 1975.
- [46] K. G. Wilson. & J. Kogut. The renormalization group and the ϵ -expansion. *Physics Reports*, (12C):75–199, 1974.
- [47] C. Windsor. *Pulsed Neutron Scattering*. Taylor and Francis ltd, 1981.
- [48] Z. Yamani, W. Buyers, R. Cowley & D. Prabhakaran. Orbital and spin excitations in cobalt oxide. *Physica B*, pages 1406–1407, 2008.

Bilag A

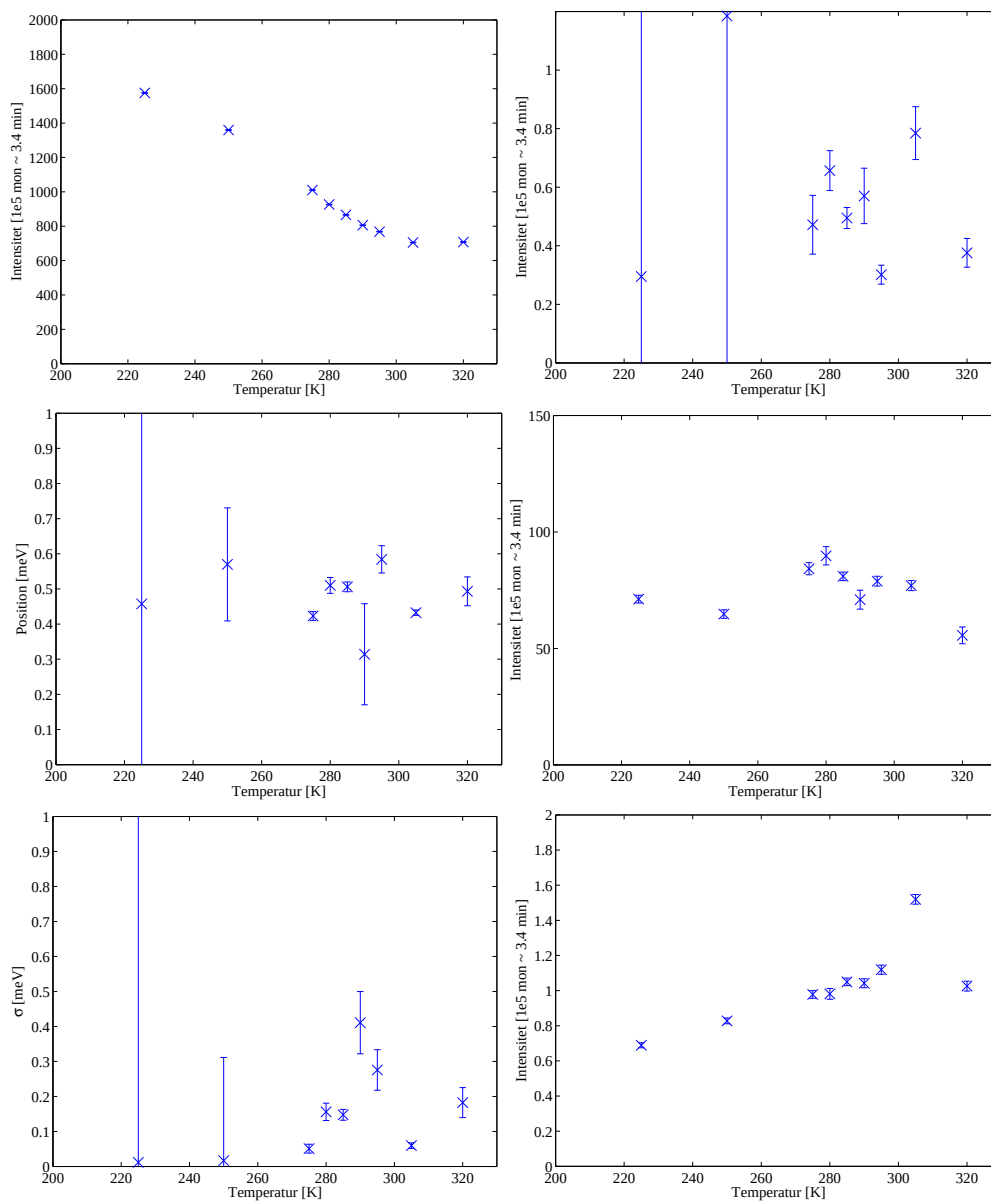
Data

Her findes figurer af udvalgte data, som der ikke var plads til i selve rapporten. Langt de fleste dataserier er også udeladt her, da der simpelthen er for meget.

A.1 Parametre fra tre-akse fitsne

Nedenfor ses plot af de forskellige parametre fra modellerne i 6.1.1 som funktion af temperaturen.

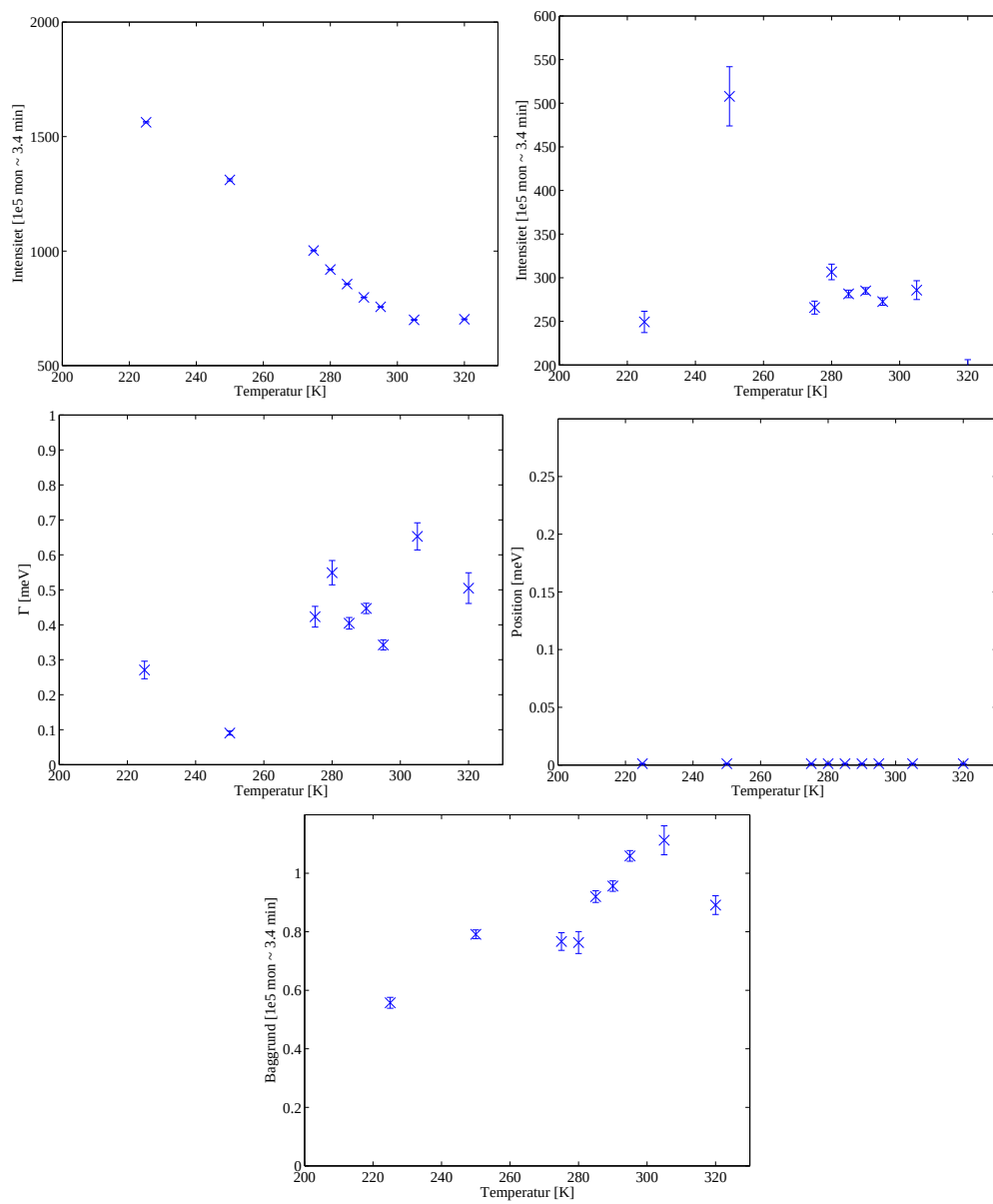
Som det kan ses, synes parametrene i model 3 at bevæge sig mest systematisk med temperaturen, hvilket er en indikator på at denne model er tættest på sandheden.

Figur A.1: *model1*

ø.t.v Intensitet af inkoherent baggrund *ø.t.h* Intensitet af sidetop

t.v Position af sidetop *t.h* Intensitet af kvasielastisk hale

n.t.v Brede af sidetop *n.t.h* Baggrund

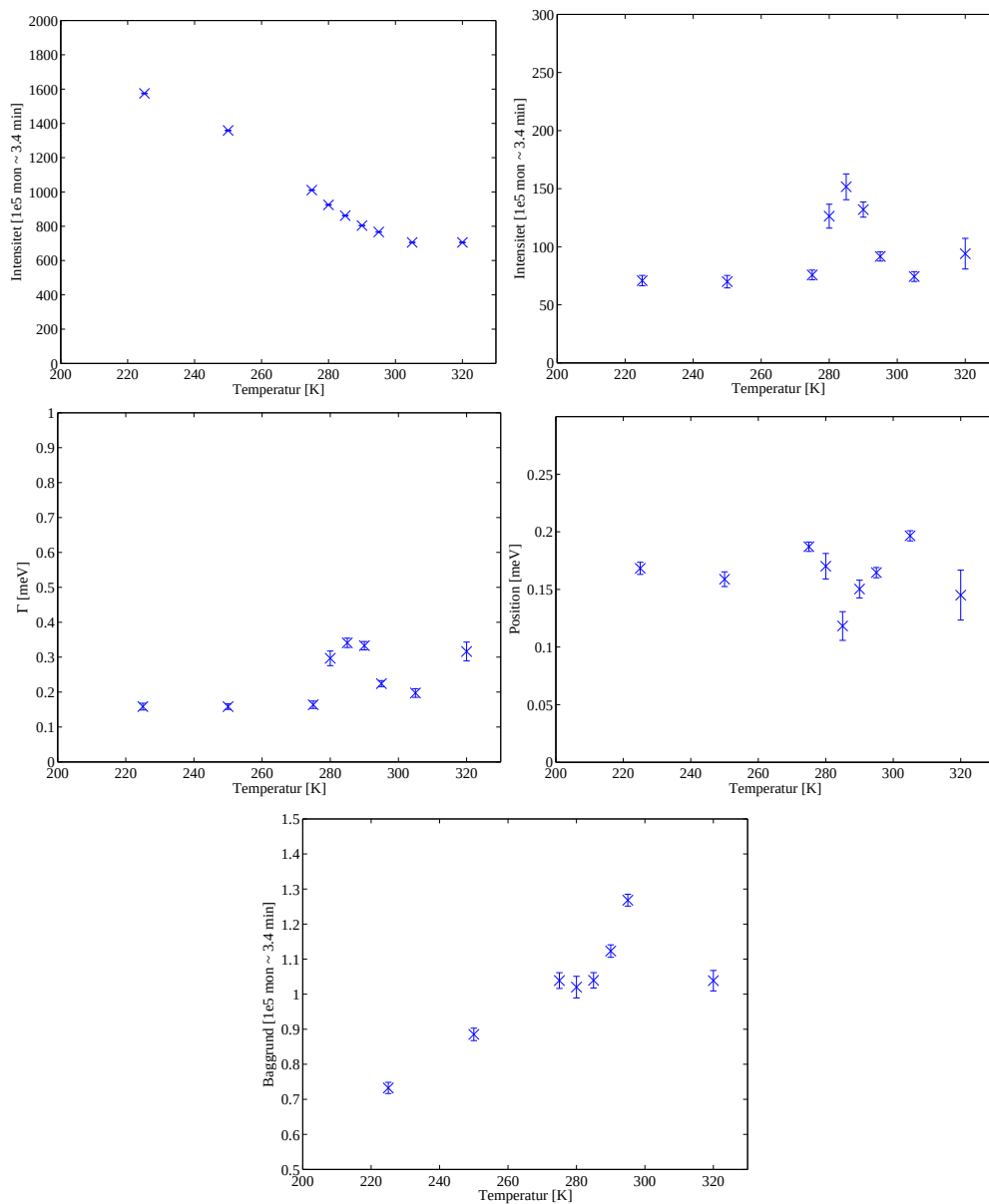


Figur A.2: *model2*

$\emptyset.t.v$ Intensitet af inkoherent baggrund $\emptyset.t.h$ Intensitet af sidetop

$t.v$ Brede af sidetop $t.h$ Position af sidetop

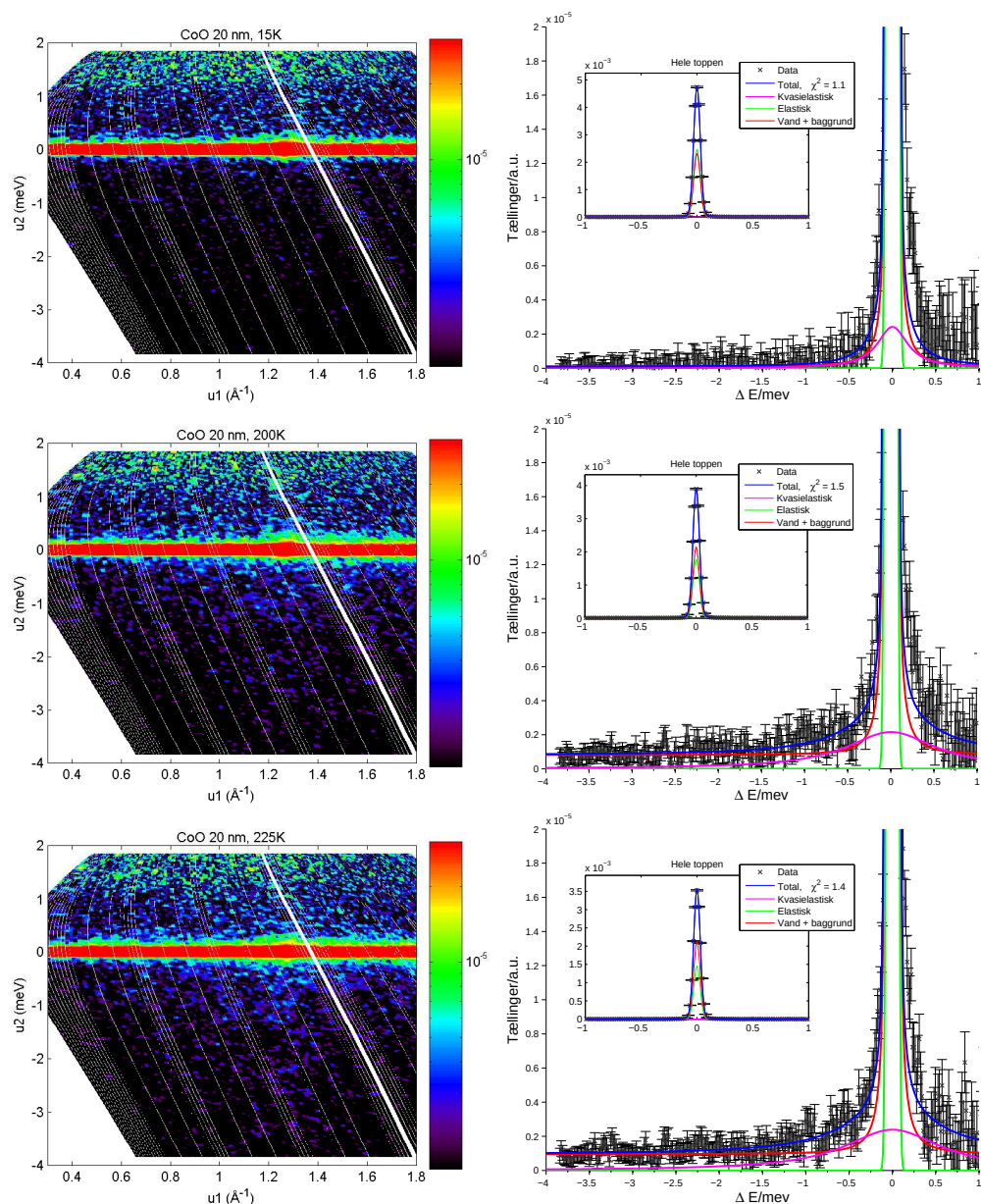
$n.$ Baggrund

Figur A.3: *model3*

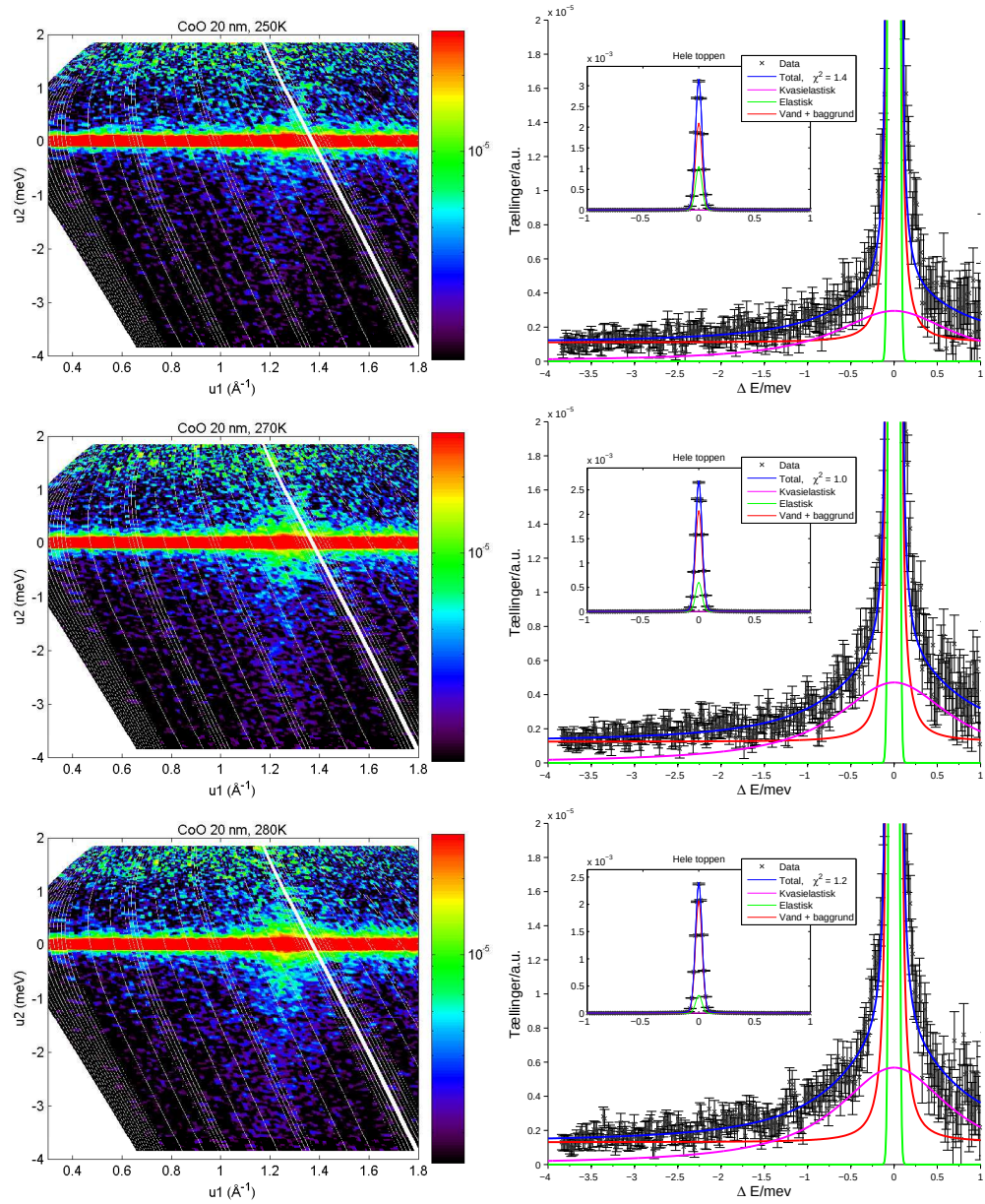
ø.t.v Intensitet af inkoherent baggrund *ø.t.h* Intensitet af sidetop
t.v Brede af sidetop *t.h* Position af sidetop
n. Baggrund

A.2 Endelige fit til FOCUS-data

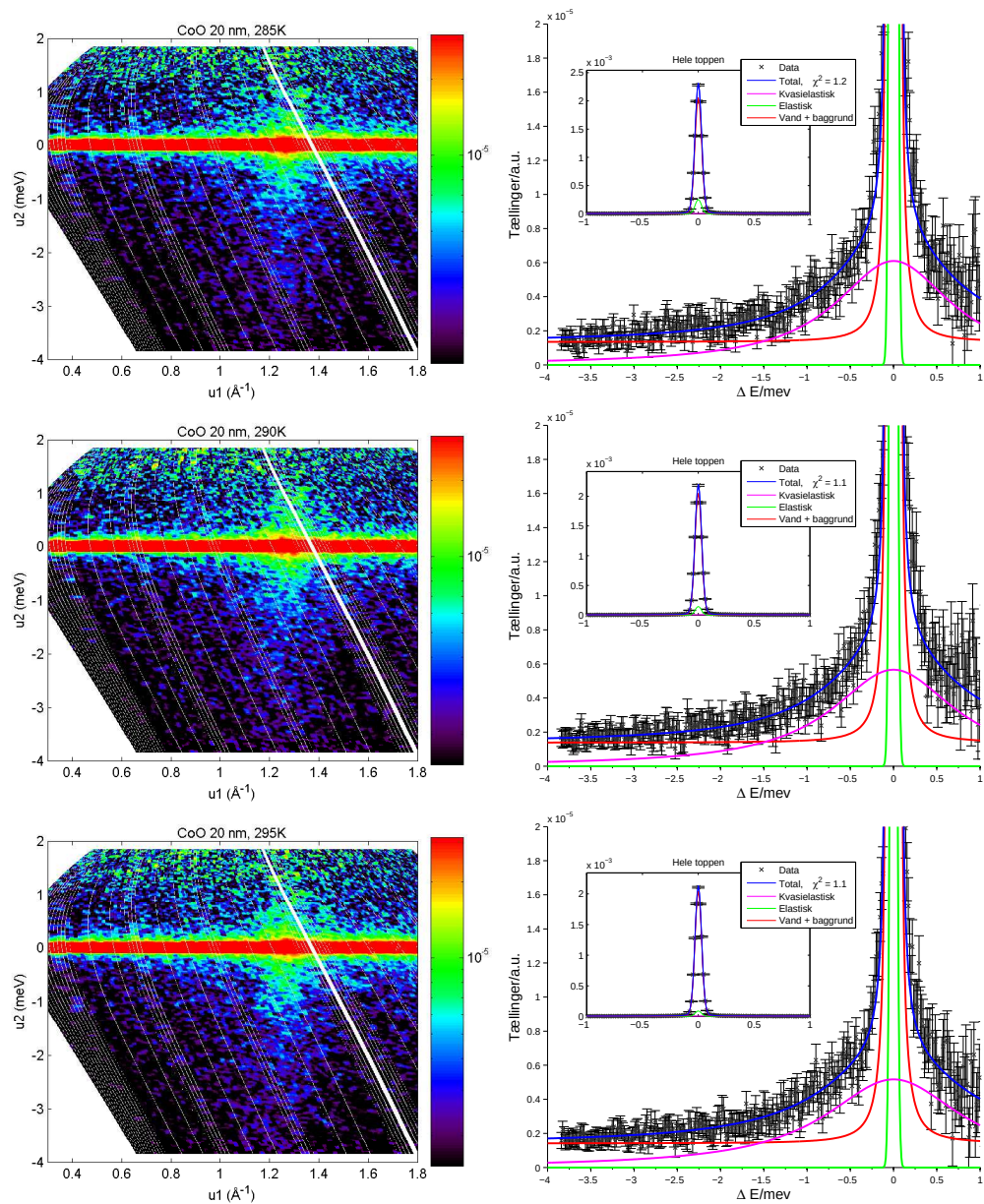
Som eksempel på hvordan hendholdsvis den statiske og kritiske spredning udvikler sig med temperaturen igennem en hel måleserie, findes her hele serien af oprindelige time of flight-data og endelige fits til data fra FOCUS. (se afsnit 6.1.4)



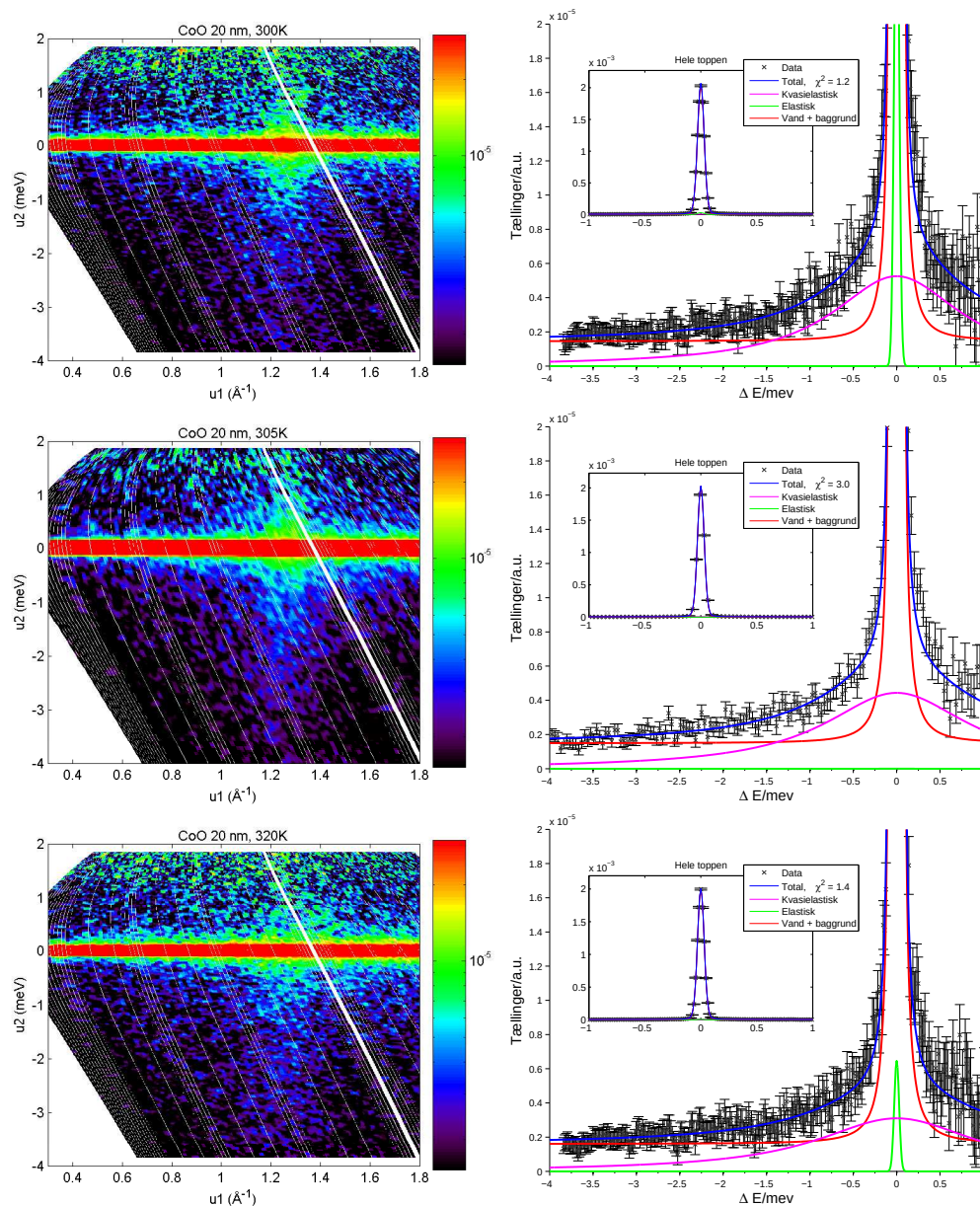
Figur A.4: *Det kolde domæne*
 øverst 15 K
 midten 200 K
 nederst 225 K



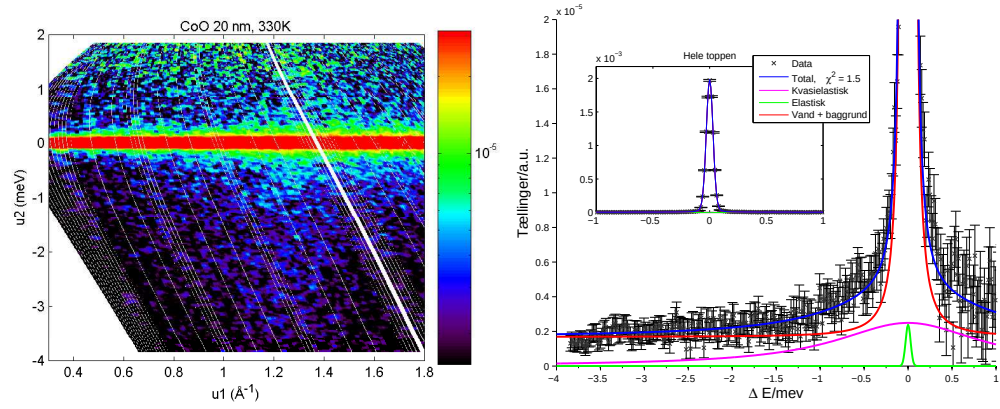
Figur A.5: *Under T_N*
øverst 250 K
midten 270 K
nederst 280 K



Figur A.6: *Omkring T_N*
øverst 285 K
midten 290 K
nederst 295 K



Figur A.7: *Over T_N*
øverst 300 K
midten 305 K
nederst 320 K



Figur A.8: *Fig:TotalFocusFit4*
330 K

Bilag B

Simuleringer

Følgende c kode beregner

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \sum_{\mathbf{r}_i} \sum_{\mathbf{r}_j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-\frac{\xi}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}} \right|^2 \quad (\text{B.1})$$

ved forskellige q -værdier og gemmer resultatet i en simpel .dat fil til videre analyse i matlab. Det grundlæggende princip er at løbe gennem to kugler og beregne formfaktorbidraget ved givne $\mathbf{q}$ fra hver kombination af $\mathbf{r}_i$ og $\mathbf{r}_j$. I praksis løbes gennem alle kombinationer af enhedsceller og en underfunktion beregner så formfaktoren mellem to enhedsceller. Det er her nødvendigt at skelne mellem to forskellige enhedsceller og to gange den samme enhedscelle da korrelationsstyrken mellem et spin og sig selv er 1 - ikke $\frac{\xi}{0}$. For at mindske beregningstiden er en serie triks udført, der gør koden meget sværere at læse men flere hundrede gange hurtigere:

- Der er ikke skannet fra $\mathbf{q}_0 - \Delta\mathbf{q}$ til $\mathbf{q}_0 + \Delta\mathbf{q}$ men kun $\mathbf{q}_0$ til $\mathbf{q}_0 + \Delta\mathbf{q}$ hvorefter symetrien omkring $\mathbf{q}_0$ er udnyttet.
- De komplekse tal er erstattet med reelle tal og de relevante trigonometriske funktioner.
- $R = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ indgår flere gange i udregningen og er derfor udregnet selvstændigt og genbrugt.
- I stedet for at gennemløbe en hel cube og så teste om den enkelte celle er indenfor eller udenfor de kugleformede partikler gennemløbes kun kuglen.
- Hver kombination $\mathbf{r}_i$ og $\mathbf{r}_j$ udregnes kun en gang, og ikke to som ellers er det mest oplagte programmeringsmæssigt.

Alle længder er regnet i enhedder af $|\mathbf{a}|$

```
#include <math.h>
#include <iostream.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
```

```

#define nq 26
#define diameter 24
#define qsteps {1.0, 2.2, sqrt(3)}
#define corrlengthPar 7

/*****
/*      Simple Max Function      */
*****/

int max(int a, int b)
{
    if (a>b)
        return(a);
    else
        return(b);
}

/*****
/*      Function to calculate the Formfactor of a cubic unitcell with another unit cell  */
*****/

double calculateFormfactorCell(int a, int b, int c, int a2, int b2, int c2, double q[3],\
                                int corrlength)
{
    double ff=0;
    double R;

    R=sqrt((a-a2)*(a-a2)+(b-b2)*(b-b2)+(c-c2)*(c-c2));
    /* R occur more than once and are thus calculated once to save time */

    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2)+q[1]*(b-b2)+q[2]*(c-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2-0.5)+q[1]*(b+0.5-b2-0.5)+q[2]*(c-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2-0.5)+q[1]*(b-b2)+q[2]*(c+0.5-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2)+q[1]*(b+0.5-b2-0.5)+q[2]*(c+0.5-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;

    R=sqrt((a+0.5-a2)*(a+0.5-a2)+(b+0.5-b2)*(b+0.5-b2)+(c-c2)*(c-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2)+q[1]*(b+0.5-b2)+q[2]*(c-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a+0.5-a2)*(a+0.5-a2)+(b-b2)*(b-b2)+(c+0.5-c2)*(c+0.5-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2)+q[1]*(b-b2)+q[2]*(c+0.5-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a-a2)*(a-a2)+(b+0.5-b2)*(b+0.5-b2)+(c+0.5-c2)*(c+0.5-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2)+q[1]*(b+0.5-b2)+q[2]*(c+0.5-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;

    R=sqrt((a-a2-0.5)*(a-a2-0.5)+(b-b2-0.5)*(b-b2-0.5)+(c-c2)*(c-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2-0.5)+q[1]*(b-b2-0.5)+q[2]*(c-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a+0.5-a2-0.5)*(a+0.5-a2-0.5)+(b-b2-0.5)*(b-b2-0.5)+(c+0.5-c2)*(c+0.5-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2-0.5)+q[1]*(b-b2-0.5)+q[2]*(c+0.5-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a-a2-0.5)*(a-a2-0.5)+(b+0.5-b2-0.5)*(b+0.5-b2-0.5)+(c+0.5-c2)*(c+0.5-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2-0.5)+q[1]*(b+0.5-b2-0.5)+q[2]*(c+0.5-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;

    R=sqrt((a-a2-0.5)*(a-a2-0.5)+(b-b2)*(b-b2)+(c-c2-0.5)*(c-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2-0.5)+q[1]*(b-b2)+q[2]*(c-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a+0.5-a2-0.5)*(a+0.5-a2-0.5)+(b+0.5-b2)*(b+0.5-b2)+(c-c2-0.5)*(c-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2-0.5)+q[1]*(b+0.5-b2)+q[2]*(c-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a-a2-0.5)*(a-a2-0.5)+(b+0.5-b2)*(b+0.5-b2)+(c+0.5-c2-0.5)*(c+0.5-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2-0.5)+q[1]*(b+0.5-b2)+q[2]*(c+0.5-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;

    R=sqrt((a-a2)*(a-a2)+(b-b2-0.5)*(b-b2-0.5)+(c-c2-0.5)*(c-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2)+q[1]*(b-b2-0.5)+q[2]*(c-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a+0.5-a2)*(a+0.5-a2)+(b+0.5-b2-0.5)*(b+0.5-b2-0.5)+(c-c2-0.5)*(c-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2)+q[1]*(b+0.5-b2-0.5)+q[2]*(c-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a+0.5-a2)*(a+0.5-a2)+(b-b2-0.5)*(b-b2-0.5)+(c+0.5-c2-0.5)*(c+0.5-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2)+q[1]*(b-b2-0.5)+q[2]*(c+0.5-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    return(ff);
}

```

```

/*****
/*  Function to calculate the Formfactor of a cubic unit cell with itself  */
*****/

double calculateFormfactorCellR0(int a, int b, int c, int a2, int b2, int c2, double q[3], int corrlength)
{
    double ff=0;
    double R;

    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2)+q[1]*(b-b2)+q[2]*(c-c2)));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2-0.5)+q[1]*(b+0.5-b2-0.5)+q[2]*(c-c2)));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2-0.5)+q[1]*(b-b2)+q[2]*(c+0.5-c2-0.5)));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2)+q[1]*(b+0.5-b2-0.5)+q[2]*(c+0.5-c2-0.5)));

    R=sqrt((a+0.5-a2)*(a+0.5-a2)+(b+0.5-b2)*(b+0.5-b2)+(c-c2)*(c-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2)+q[1]*(b+0.5-b2)+q[2]*(c-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a+0.5-a2)*(a+0.5-a2)+(b-b2)*(b-b2)+(c+0.5-c2)*(c+0.5-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2)+q[1]*(b-b2)+q[2]*(c+0.5-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a-a2)*(a-a2)+(b+0.5-b2)*(b+0.5-b2)+(c+0.5-c2)*(c+0.5-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2)+q[1]*(b+0.5-b2)+q[2]*(c+0.5-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;

    R=sqrt((a-a2-0.5)*(a-a2-0.5)+(b-b2-0.5)*(b-b2-0.5)+(c-c2)*(c-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2-0.5)+q[1]*(b-b2-0.5)+q[2]*(c-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a+0.5-a2-0.5)*(a+0.5-a2-0.5)+(b-b2-0.5)*(b-b2-0.5)+(c+0.5-c2)*(c+0.5-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2-0.5)+q[1]*(b-b2-0.5)+q[2]*(c+0.5-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a-a2-0.5)*(a-a2-0.5)+(b+0.5-b2-0.5)*(b+0.5-b2-0.5)+(c+0.5-c2)*(c+0.5-c2));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2-0.5)+q[1]*(b+0.5-b2-0.5)+q[2]*(c+0.5-c2)))*exp(-(R)/corrlength)/R;

    R=sqrt((a-a2-0.5)*(a-a2-0.5)+(b-b2)*(b-b2)+(c-c2-0.5)*(c-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2-0.5)+q[1]*(b-b2)+q[2]*(c-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a+0.5-a2-0.5)*(a+0.5-a2-0.5)+(b+0.5-b2)*(b+0.5-b2)+(c-c2-0.5)*(c-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2-0.5)+q[1]*(b+0.5-b2)+q[2]*(c-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a-a2-0.5)*(a-a2-0.5)+(b+0.5-b2)*(b+0.5-b2)+(c+0.5-c2-0.5)*(c+0.5-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2-0.5)+q[1]*(b+0.5-b2)+q[2]*(c+0.5-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;

    R=sqrt((a-a2)*(a-a2)+(b-b2-0.5)*(b-b2-0.5)+(c-c2-0.5)*(c-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a-a2)+q[1]*(b-b2-0.5)+q[2]*(c-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a+0.5-a2)*(a+0.5-a2)+(b+0.5-b2-0.5)*(b+0.5-b2-0.5)+(c-c2-0.5)*(c-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2)+q[1]*(b+0.5-b2-0.5)+q[2]*(c-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    R=sqrt((a+0.5-a2)*(a+0.5-a2)+(b-b2-0.5)*(b-b2-0.5)+(c+0.5-c2-0.5)*(c+0.5-c2-0.5));
    ff=ff+2*cos((q[0]*(a+0.5-a2)+q[1]*(b-b2-0.5)+q[2]*(c+0.5-c2-0.5)))*exp(-(R)/corrlength)/R;
    return(ff);
}

/*****
/*  Main Function  */
*****/

int main()
{
    double ff, ffsum[nq], q[3], qlong[nq][3], mid, mid2,ldq, qlongFinal[nq*2-1][3], ffFinal[nq*2-1];
    int length, a,b,c,a2,b2,c2, corrlength, qnum, j, n,i;
    double dq[] = {1.0, 2.2, sqrt(3)};
    char filename[33];
    FILE *out;

    length=diameter;
    corrlength=corrlengthPar;

    for (corrlength=3;corrlength <= 25; corrlength++) /* Runs through relevant correlation lengths */
    {
        mid=(length)/2;

```

```

mid2=mid*mid;

/*Ajust steps in q according to the correlation legnth ant thuss width of signal */

ldq=1/sqrt(dq[0]*dq[0]+dq[1]*dq[1]+dq[2]*dq[2])*0.50/sqrt(corrlength);
dq[0]*=ldq;
dq[1]*=ldq;
dq[2]*=ldq;
printf("%f %f %f ldq: %f", dq[0],dq[1],dq[2], ldq);
q[0]=-dq[0];
q[1]=-dq[1];
q[2]=-dq[2];

for (qnum=0;qnum<=nq-1;qnum++)
{
    printf("\nqnum %d", qnum);
    q[0]+=dq[0];
    q[1]+=dq[1];
    q[2]+=dq[2];

    ff=0;
    qlong[qnum][0]=q[0];
    qlong[qnum][1]=q[1];
    qlong[qnum][2]=q[2];
    for (a=0;a<=length;a++)
    {

        /*loop through 2 balls without picking the same position twice */

        for (b=(int)ceil(mid-sqrt(mid2-(a-mid)*(a-mid))+1);b<=(int)floor(mid+sqrt(mid2-(a-mid)\
            *(a-mid))+1);b++)
            for (c=(int)ceil(mid-sqrt(mid2-(a-mid)*(a-mid)-(b-1-mid)*(b-1-mid))+1);c<=(int)\
                floor(mid+sqrt(mid2-(a-mid)*(a-mid)-(b-1-mid)*(b-1-mid))+1) ; c++)
            {

                for (a2=a+1 ; a2<=length ; a2++)
                    for (b2=(int)ceil(mid-sqrt(mid2-(a2-mid)*(a2-mid))+1);b2<=(int)\
                        floor(mid+sqrt(mid2-(a2-mid)*(a2-mid))+1);b2++)
                        for (c2=(int)ceil(mid-sqrt(mid2-(a2-mid)*(a2-mid)-(b2-1-mid)\
                            *(b2-1-mid))+1);c2<=(int)floor(mid+sqrt(mid2-(a2\
                                -(a2-mid)*(a2-mid)-(b2-1-mid)*(b2-1-mid))+1);\
                                    c2++)
                            ff=ff +calculateFormfactorCell(a,b,c,a2,b2,c2,q,corrlength);

                a2=a;
                for (b2=max((b+1),(int)ceil(mid-sqrt(mid2-(a2-mid)*(a2-mid))+1));b2<=(int)\
                    floor(mid+sqrt(mid2-(a2-mid)*(a2-mid))+1);b2++)
                    for (c2=(int)ceil(mid-sqrt(mid2-(a2-mid)*(a2-mid)-(b2-1-mid)\
                        *(b2-1-mid))+1);c2<=(int)floor(mid+sqrt(mid2-(a2\
                            -mid)*(a2-mid)-(b2-1-mid)*(b2-1-mid))+1) ; c2++)
                        ff=ff +calculateFormfactorCell(a,b,c,a2,b2,c2,q,corrlength);

                b2=b;
                for (c2=max((c+1),(int)ceil(mid-sqrt(mid2-(a2-mid)*(a2-mid)-(b2-1-mid)*(b2-1\
                    -mid))+1));c2<=(int)floor(mid+sqrt(mid2-(a2-mid)*(a2-mid)-(b2-1-mid)*(b2-1\
                        mid))+1) ; c2++)
                    ff=ff +calculateFormfactorCell(a,b,c,a2,b2,c2,q,corrlength);

                c2=c;
                ff=ff+0.5*calculateFormfactorCellR0(a,b,c,a2,b2,c2,q,corrlength);
            }
    }
}

```

```
}
    ffsum[qnum]=fabs(ff);
printf("\n Q = %f, %f ,%f", qlog[qnum][0],qlog[qnum][1],qlog[qnum][2]);
}

for (j=0 ; j<=nq-1 ; j++)
{
    qlogFinal[j][0]=-qlog[nq-j-1][0];
    qlogFinal[j][1]=-qlog[nq-j-1][1];
    qlogFinal[j][2]=-qlog[nq-j-1][2];
    ffFinal[j]=ffsum[nq-j-1];
}
for (j=1 ; j<=nq ; j++)
{
    qlogFinal[nq+j-1][0]=qlog[j][0];
    qlogFinal[nq+j-1][1]=qlog[j][1];
    qlogFinal[nq+j-1][2]=qlog[j][2];
    ffFinal[nq+j-1]=ffsum[j];
}

/* Print out results */

sprintf(filename,"data/Round%iAACorrLength%iCollinsC.dat", length,corrlength);
out = fopen( filename, "w" );
if( out != NULL )
for (j=0;j<=nq*2-2;j++) {
    fprintf(out, "%f %f %f %f\n", ffFinal[j], qlogFinal[j][0], qlogFinal[j][1], qlogFinal[j][2]);
    printf("%f %f %f %f\n", ffFinal[j], qlogFinal[j][0], qlogFinal[j][1], qlogFinal[j][2]);
}fclose(out);

}
printf(filename);
scanf("%d",&i);
return 0;
}
```

Bilag C

Matematiske funktioner

I dette afsnit er en serie matematiske funktioner der benyttes i dette projekt defineret. Funktionerne er kendte og er primært gennemgået her for at gøre det klart hvilken notation jeg bruger til at beskrive deres forskellige parametre.

Gauss

Gaussfunktionen er givet ved:

$$G(x, x_0, \sigma) = \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{C.1})$$

σ kaldes også Gaussbredden og er forbundet med halværdibredden ved:

$$x_{\text{FWHM}} = \sigma \sqrt{\frac{\ln(2)}{2}} \quad (\text{C.2})$$

Lorentz

Lorentzfunktionen er givet ved:

$$L(x, I, x_0, \Gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{I\Gamma}{(x - x_0)^2 + \Gamma^2} \quad (\text{C.3})$$

Lorentzbredden er Γ og er ækvivalent med halværdibredden ved:

$$x_{\text{FWHM}} = 2\Gamma \quad (\text{C.4})$$

Lognormal

Lognormalfunktionen er givet ved:

$$\text{LogNorm}(x, x_0, \sigma, \mu, \text{Scale}) = \frac{\sigma}{(\frac{x}{\text{scale}} - x_0)\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(\ln(\frac{x}{\text{scale}}) - x_0) - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{C.5})$$

