

Audio test:



Vlastnosti nanočástic



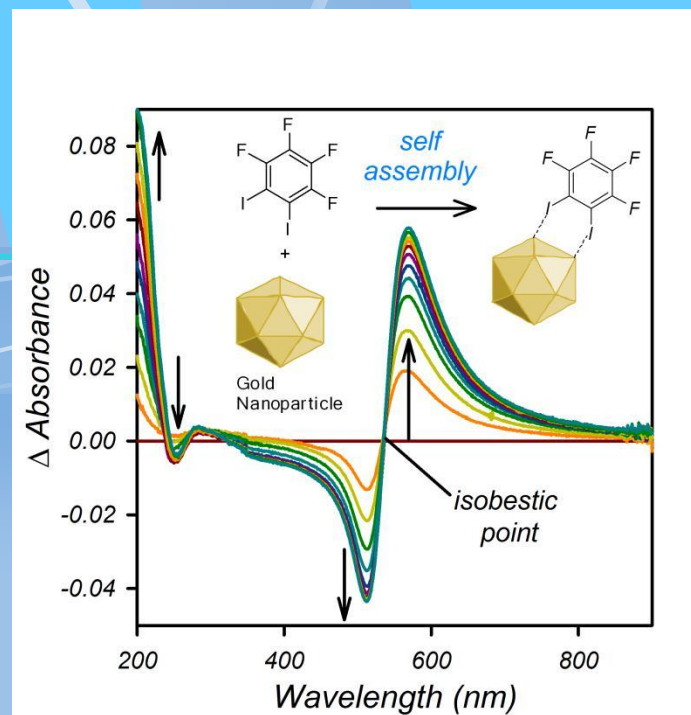
Brno, PS 2012

Start



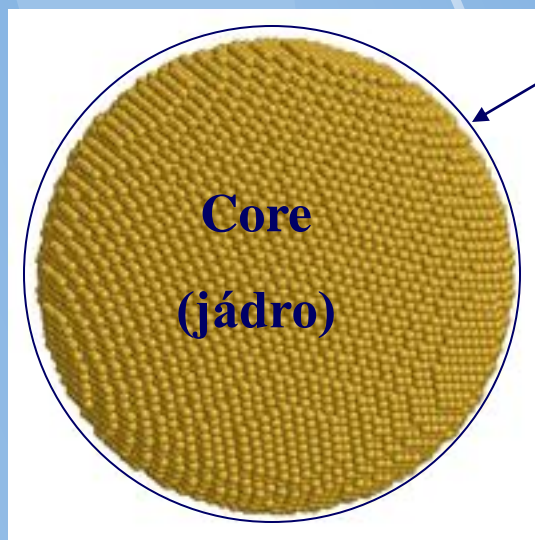
Přednášející: doc. Jiří Sopoušek E-mail:
sopousek@mail.muni.cz, tel.: 549497138

Ofice: UKB A12/M231



Au-nano

Vlastnosti nanočástic (NPs)



Interface

**(povrch, může být
funkcionalizován)**

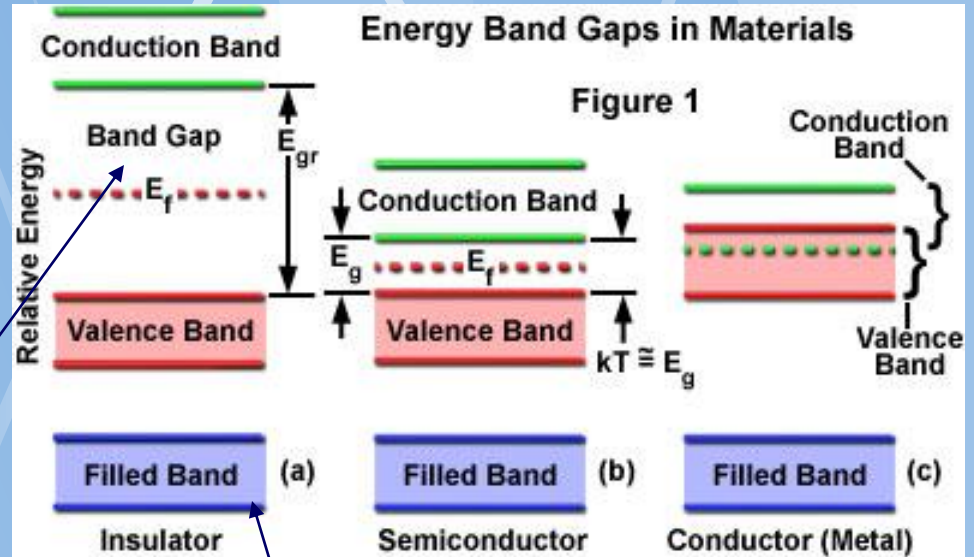
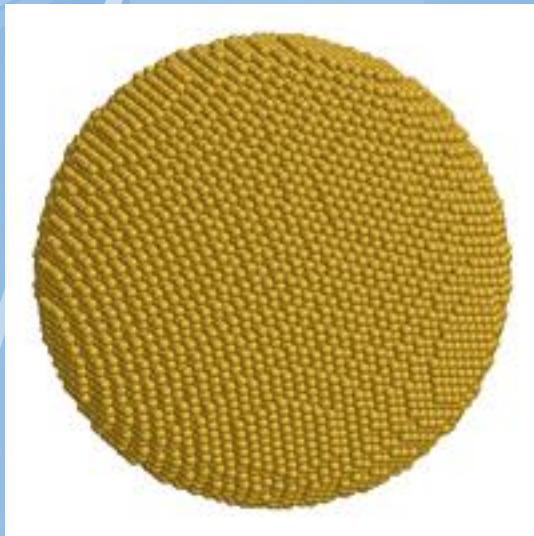
**Core
(jádro)**

**Okolí
(kapalná,
plynná nebo
tuhá fáze,
vč. roztoku)**

**Výsledné vlastnosti
jsou dány
spolupůsobením
všech částí soustavy**

Vlastnosti jádra (NPs)

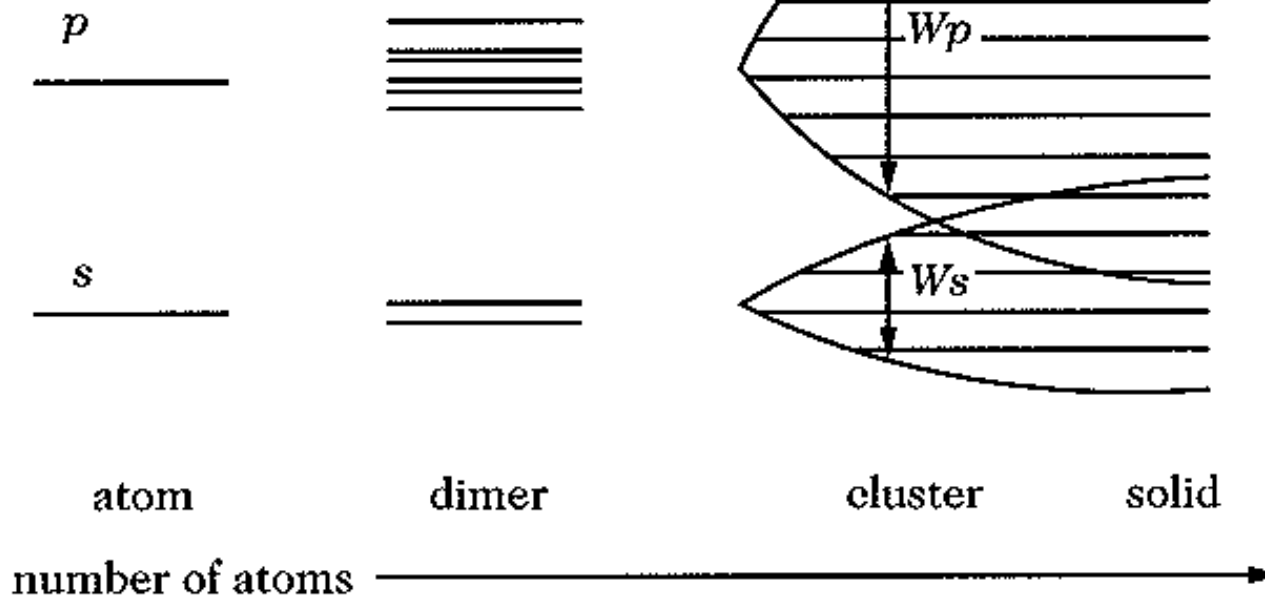
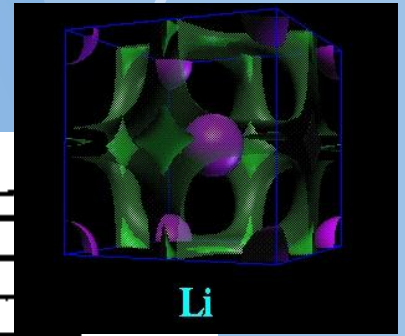
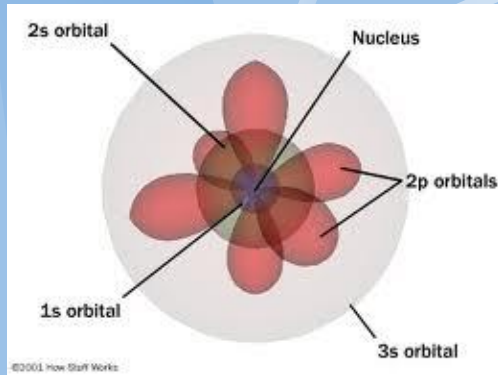
Elektronová struktura látek



Zakázaný pas

Vnitřní
elektrony

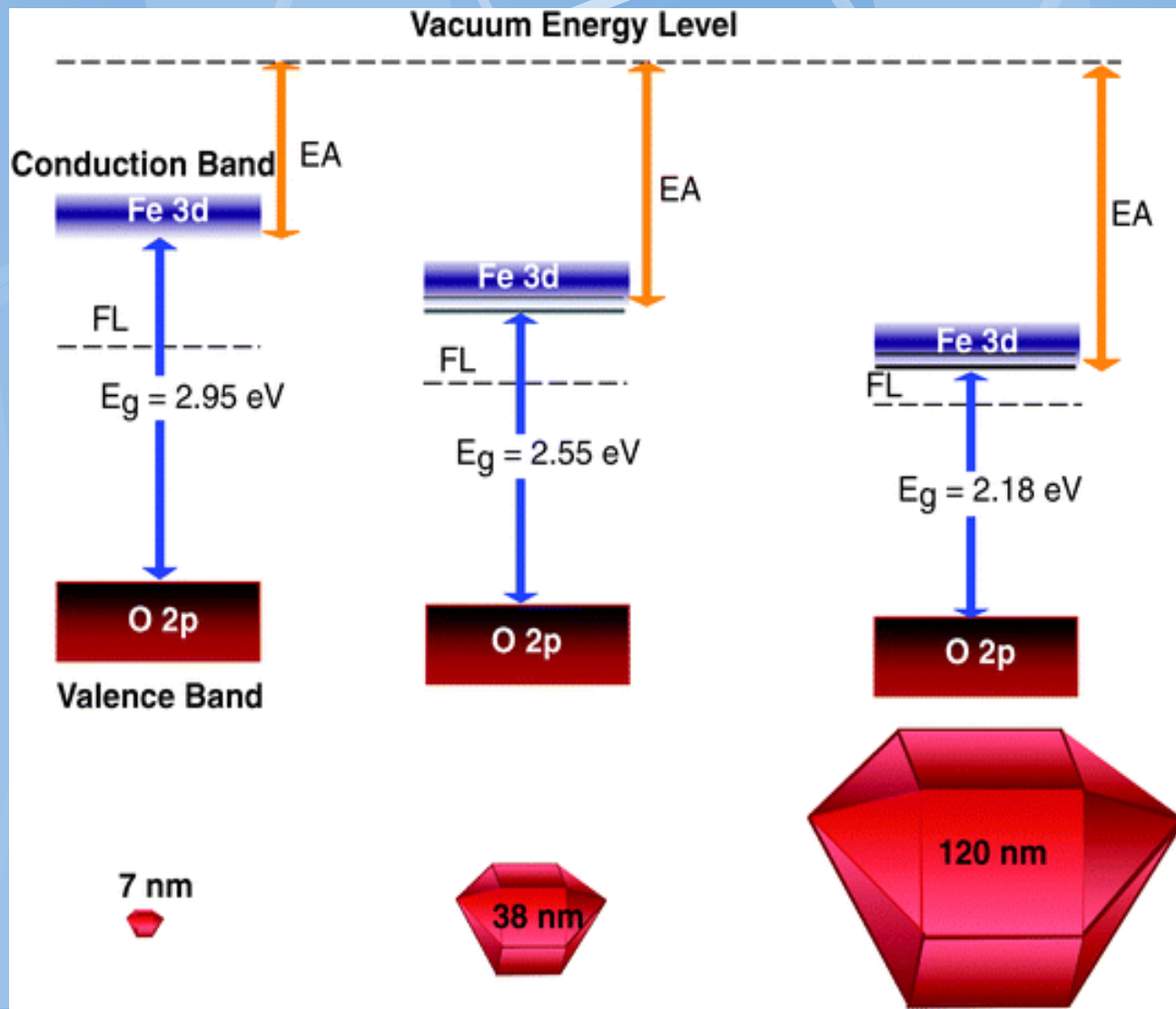
Elektronová struktura nanočástic



Schématická změna energetických stavů s a p kovů.

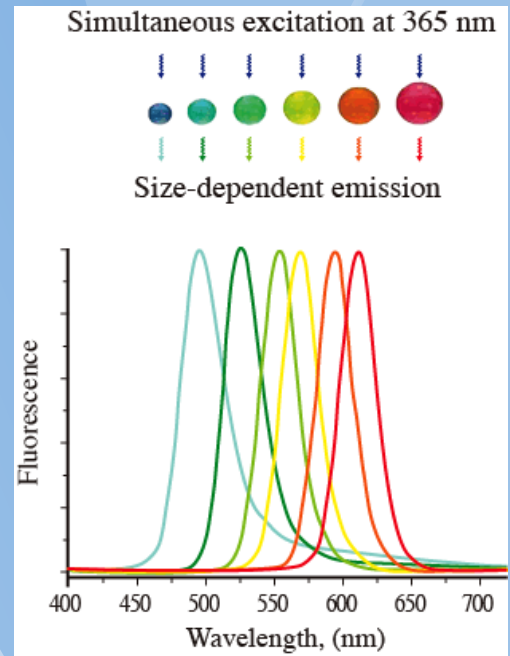
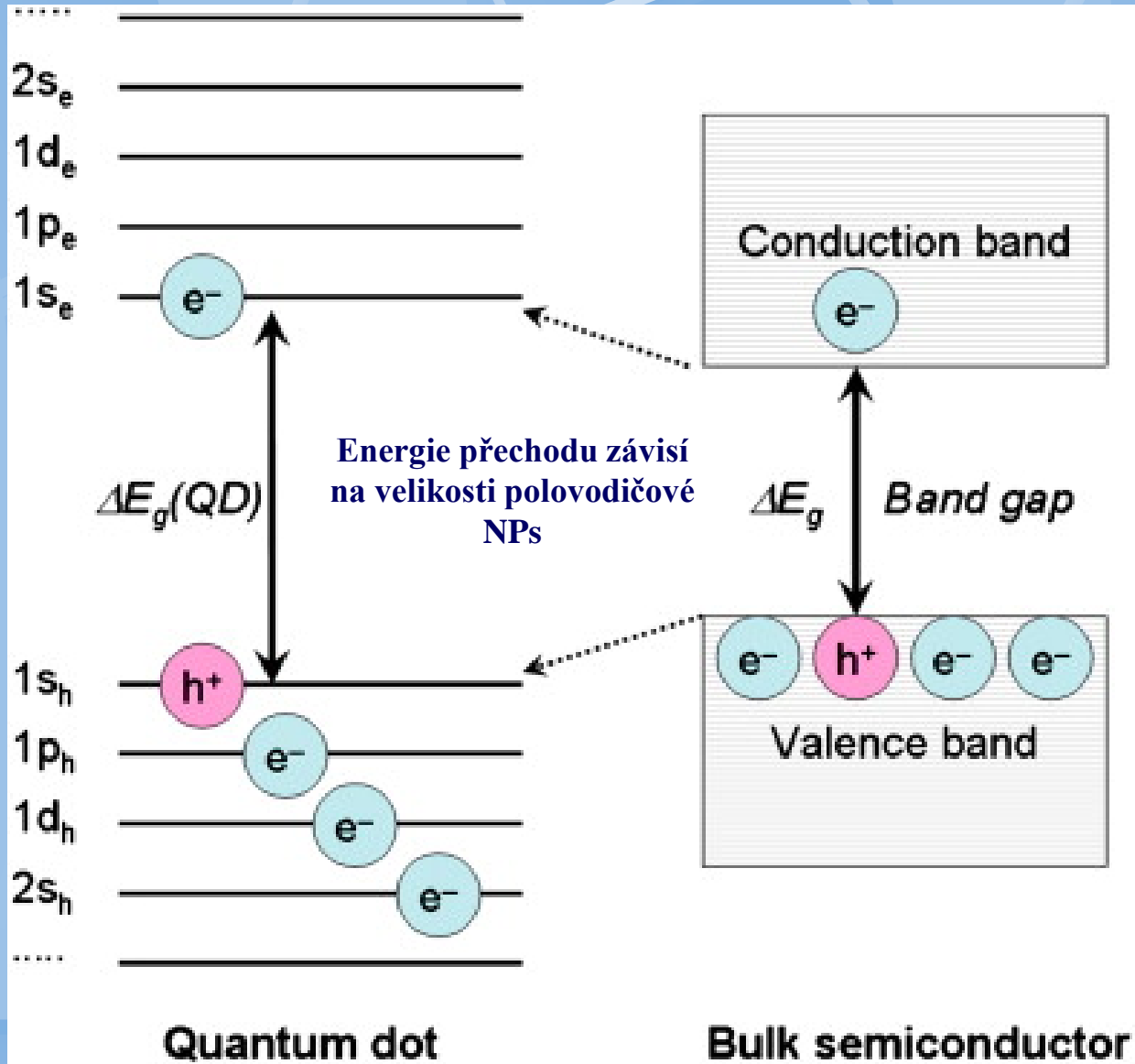
Nanočástice PS 2012

Elektronová struktura nano hematitu



Elektronová struktura: EA = electronová affinita, FL = Fermiho hladina (energie nejvyššího obsazeného kvantového stavu elektrony za absolutní nuly), E_g = band gap. Lines in the conduction band of 38 and 120 nm NPs represent the LF states. LF transitions become more forbidden with decreasing NP size, as schematized by vanishing contrast of the lines color.

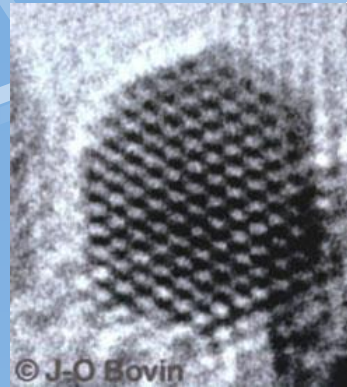
Kvantové tečky



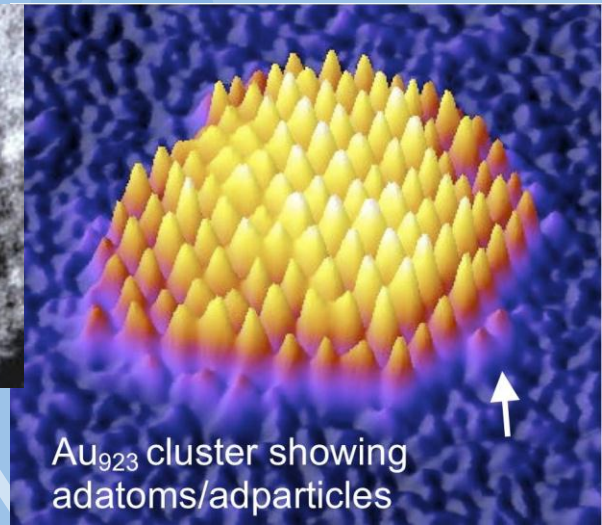
Typické QD: CdSe, CdTe, (CdSe) ZnS, ...



Atomární klastry



© J-O Bovin

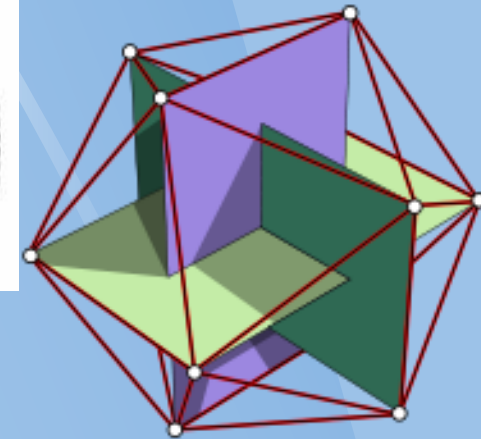
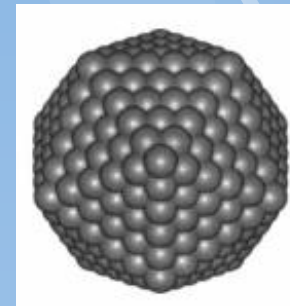
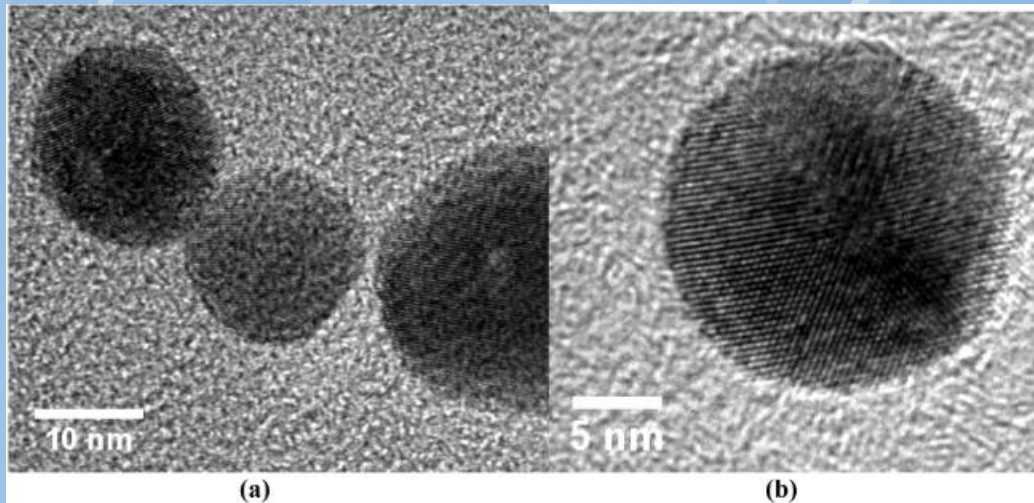
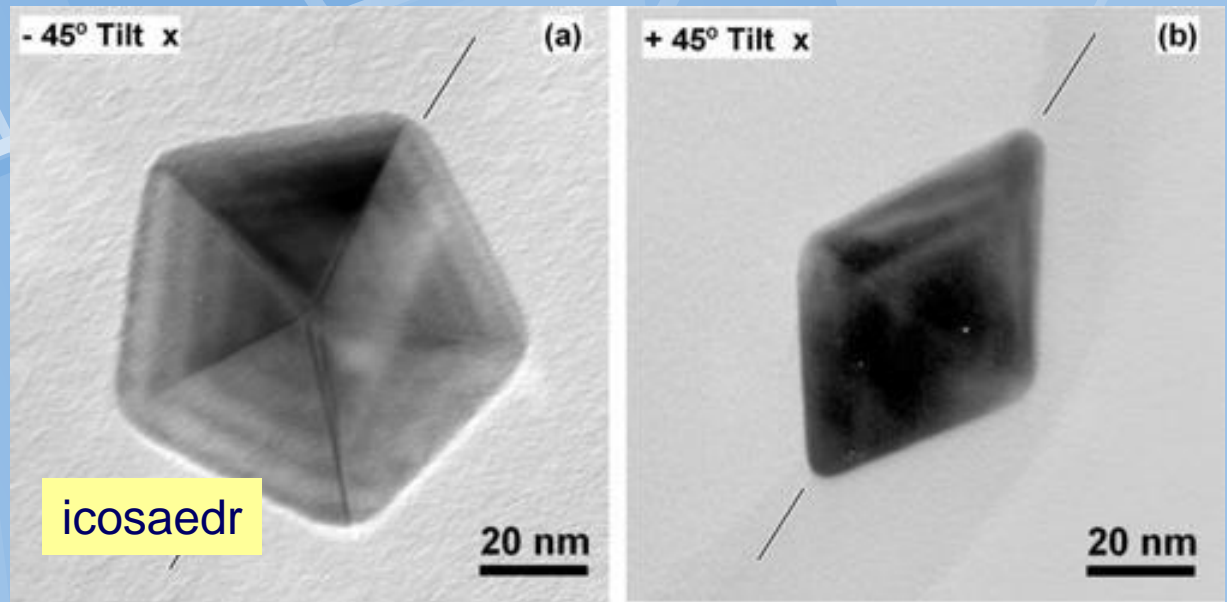


Au₉₂₃ cluster showing adatoms/adparticles

Atomární klastry:

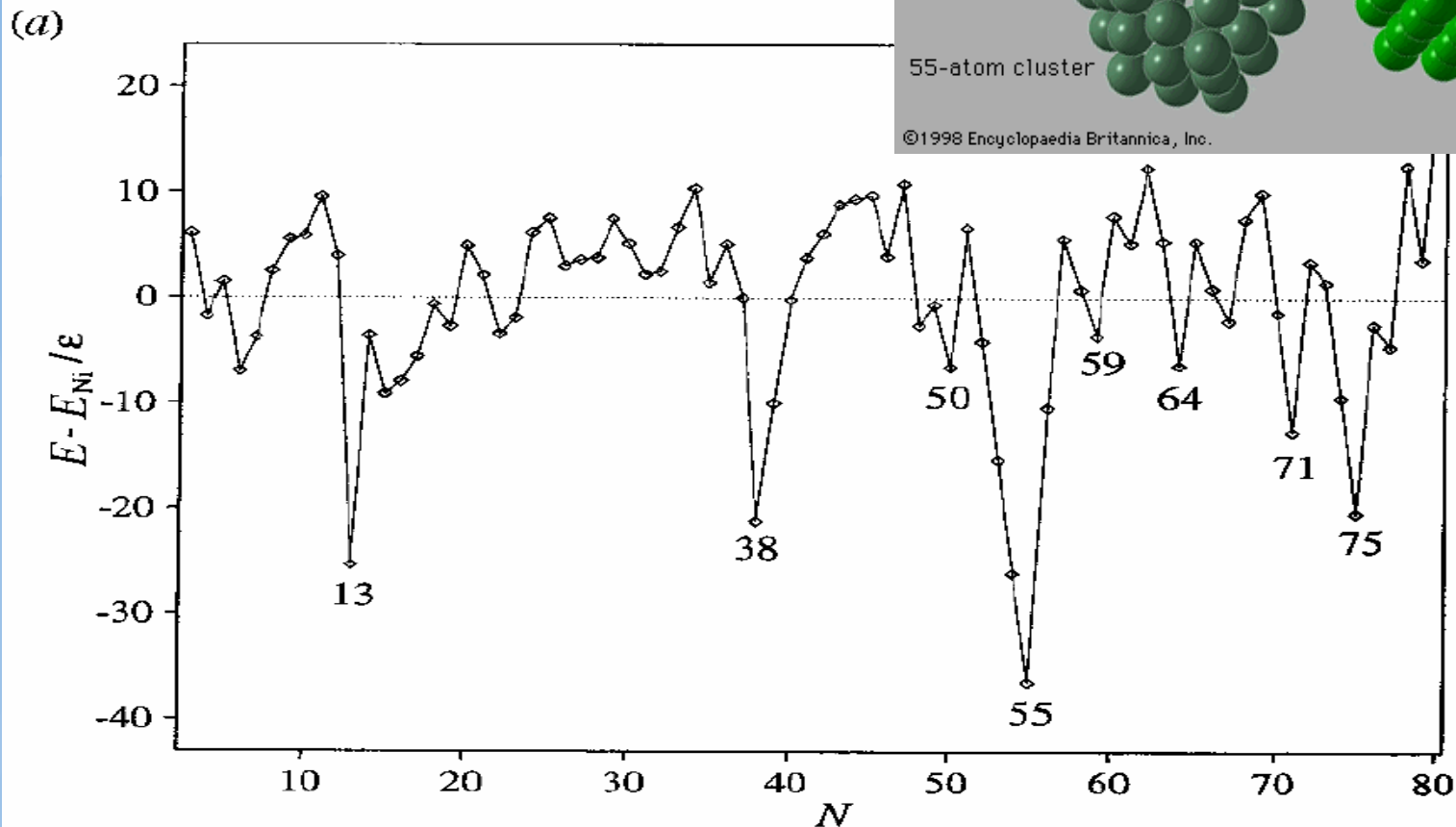
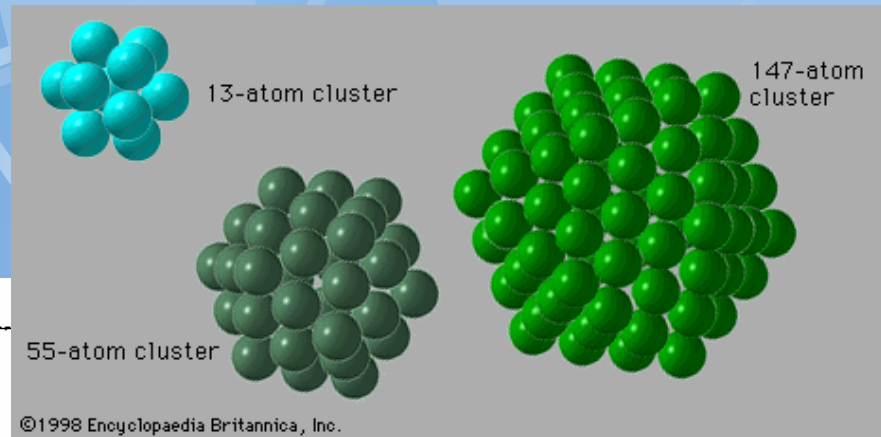
- Částice tvořené řádově 10-1000 atomy (řádově 0,1-1 nm).
- Soubory klastrů jsou vždy polydisperzní, ale rozdělení velikostí není statistické.
- Převažující velikosti klastrů odpovídají určitým počtům atomů (*magic numbers*), jejichž posloupnosti jsou dány buď geometrickým faktorem (atomární struktura) nebo elektronovým faktorem (uzavřené elektronové slupky).
- Mohou vytvářet struktury s krystalickou strukturou bulku, amorfní nebo tzv. kvazikrystalické struktury bez translační symetrie s 5-četnou symetrií (icosaedr, zkosený decaedr)
- *Atomic shell* (geometrická pravidla)
- *Electronic shell* (*spherical jellium model*)

**Pseudokry-
stalické
struktury
atomárníc
h klastrů
cca do
2nm** (skládají se
z deformovaných
tetraedrů)



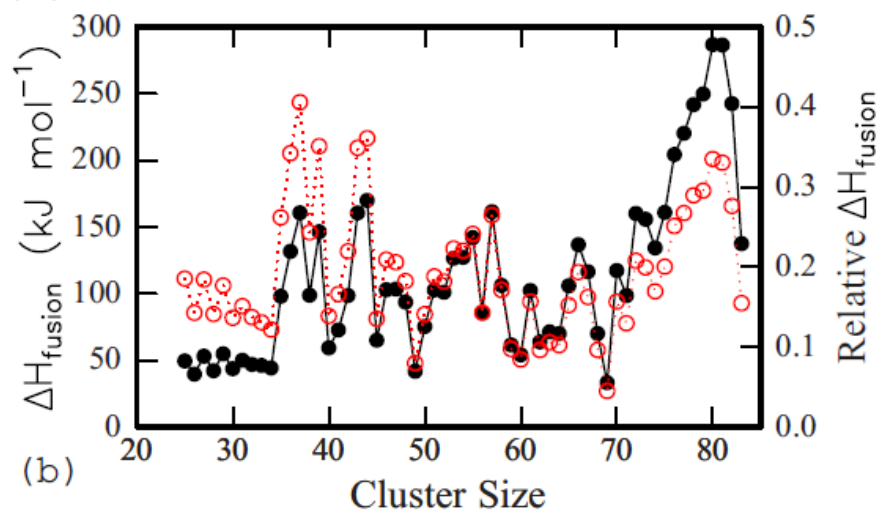
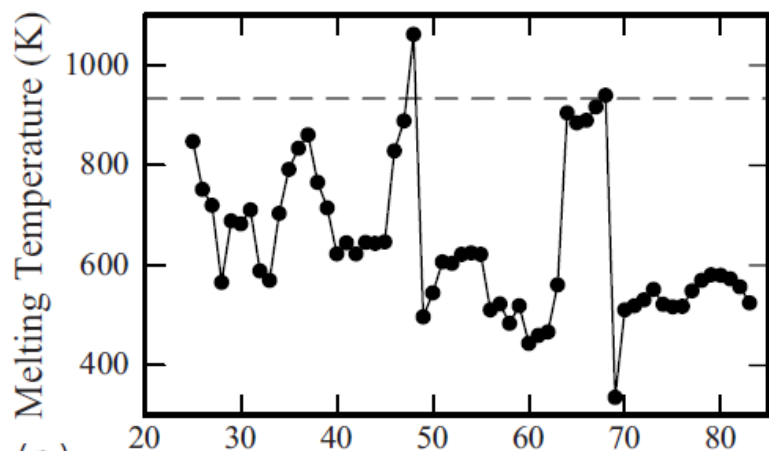
decaedr

Magická čísla - energie nanočástic



Energie nanočástic Ni v závislosti na počtu atomů N částici tvořících (energie E je vztažena k „nulové“ hodnotě $E_{Ni} = 271,8994 - 292,8873N^{1/3} + 260,6812N^{2/3} - 292,9018N, \epsilon$ je modelový parametr s rozměrem energie)

Entalpie tání atomárních klusterů



Závislosti teploty tání (a) a entalpie tání (b) atomárních klusterů **Al** ($n = 25-83$ atomů) na jejich velikosti (Ref.59)





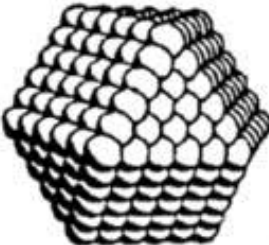
(vodorovná čárkovaná čára (— —) v obrázku (a) odpovídá teplotě tání *bulku* (933,5 K),

černé plné body (●●) v obrázku (b) představují hodnoty entalpie tání pro 1 mol klusterů dané velikosti,

červené prázdné body (○○) představují hodnoty entalpie tání přepočtené na 1 atom v klasteru

vyjádřené relativně vzhledem k *bulku* (10,71 kJ mol⁻¹)

Magická čísla

Full-shell "magic number" clusters					
Number of shells v	1	2	3	4	5
Number of atoms in cluster	13	55	147	309	561
Percentage of surface atoms	92	76	63	52	45

$$N_{\text{at}} = \frac{10}{3}v^3 + 5v^2 + \frac{11}{3}v + 1$$

Magická čísla se liší pro různé typy atomů a sloučenin. Závisí také na typu převládajících sil.

Magnetické vlastnosti látek

- Magnetické vlastnosti materiálu se odvíjí od jeho magnetického stavu. Magnetický stav materiálu má atomový původ a je především určen elektrony atomů.

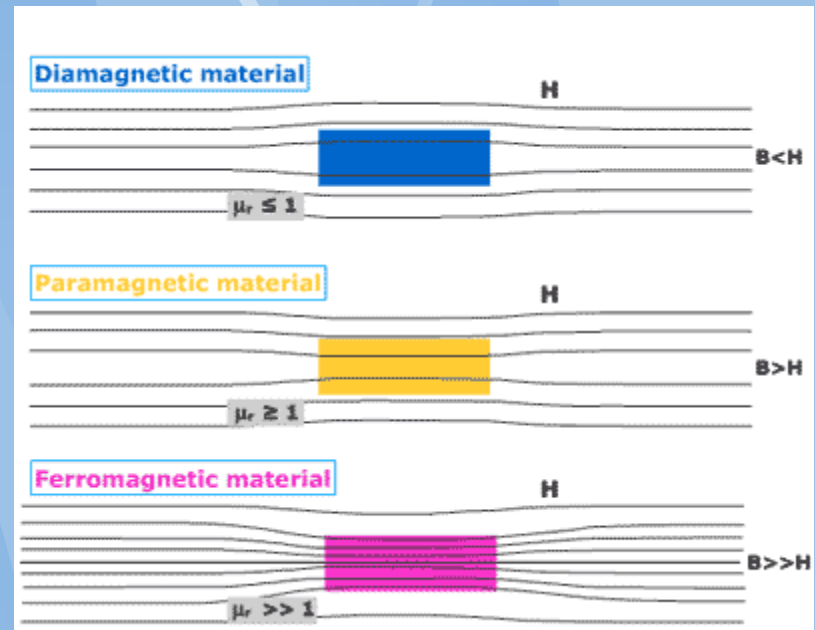
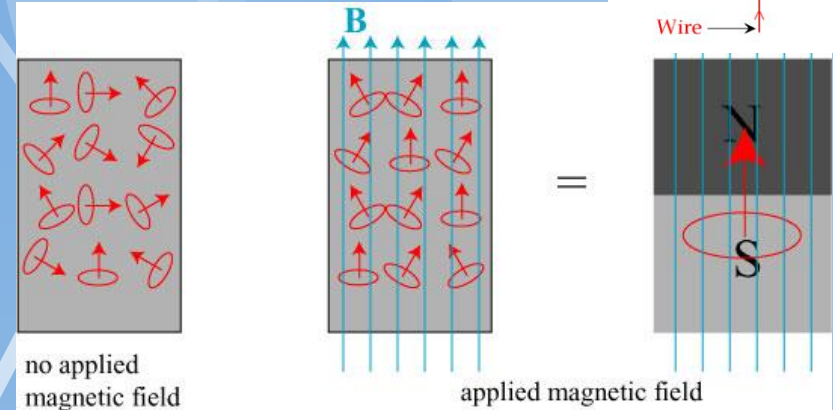
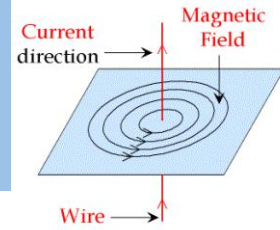
- Z magnetického hlediska je každý atom charakterizován magnetickým momentem μ , který se skládá z následujících:

- 1). Orbitální pohyb elektronů po dráze kolem jádra atomu;
- 2). Spin elektronů („vnitřní“ magnetický moment);
- 3). Vnější magnetické pole ovlivňující pohyb elektronů kolem jádra.

A) Magneticky neuspořádané materiály 1).
Diamagnetické látky $\rightarrow \chi < 0$;

Paramagnetické látky $\rightarrow \chi > 0$;

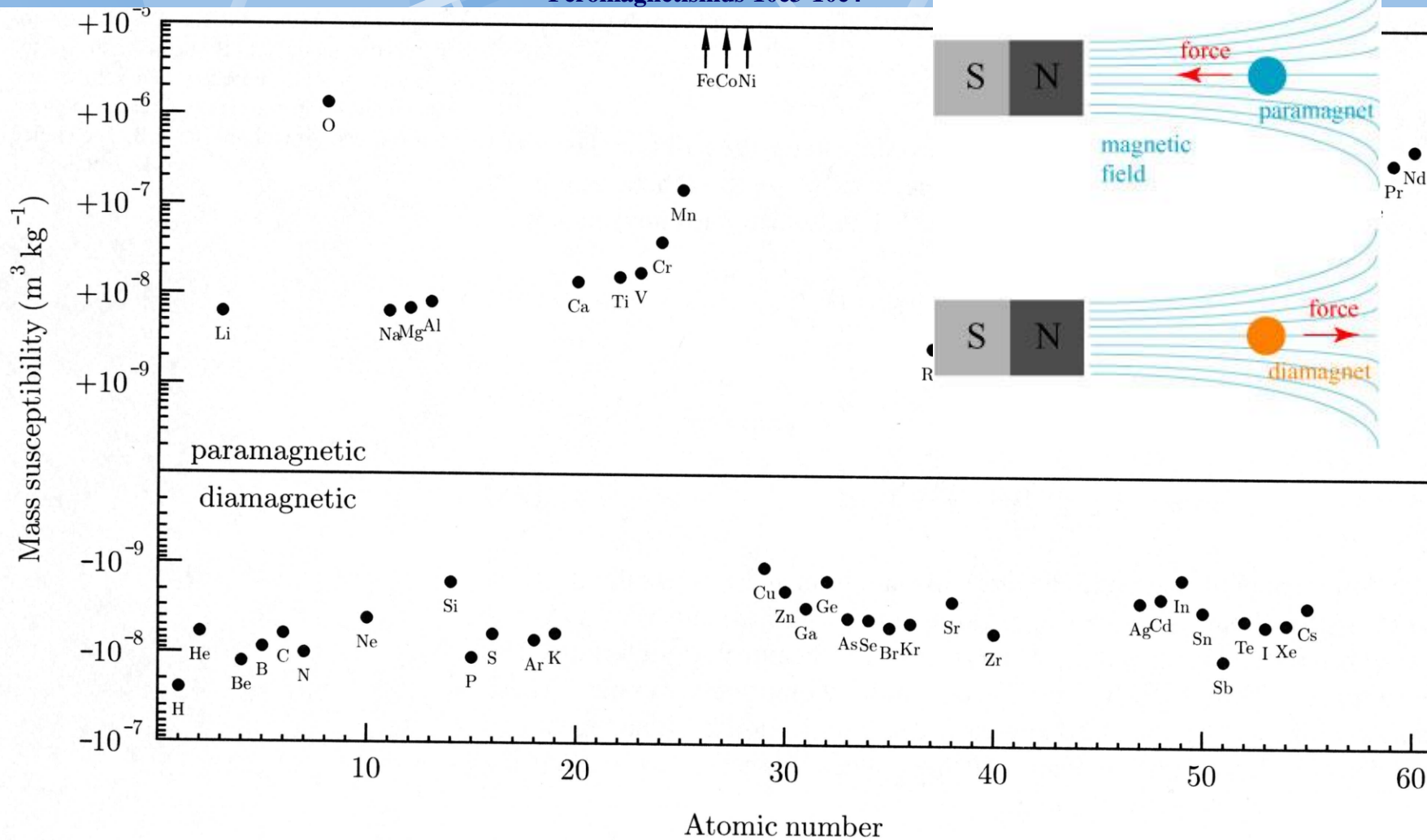
B). Uspořádané magnetické materiály –
feromagnetické, antiferomagnetické,
ferimagnetické látky atd. $\rightarrow \chi \gg 0$.



χ ...magnetická susceptibilita
(citlivost na vnější mg. pole)

Magnetická susceptibilita prvků

Feromagnetismus 10^3-10^4

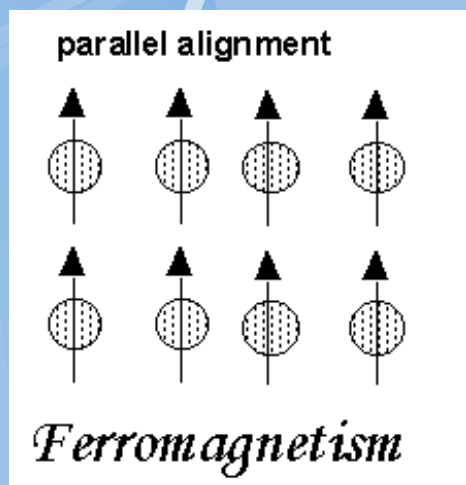


Uspořádané magnetické látky

(Spontanní magnetizace, existence teploty magnetického uspořádání, vysoká susceptibilita)

Feromagnetické

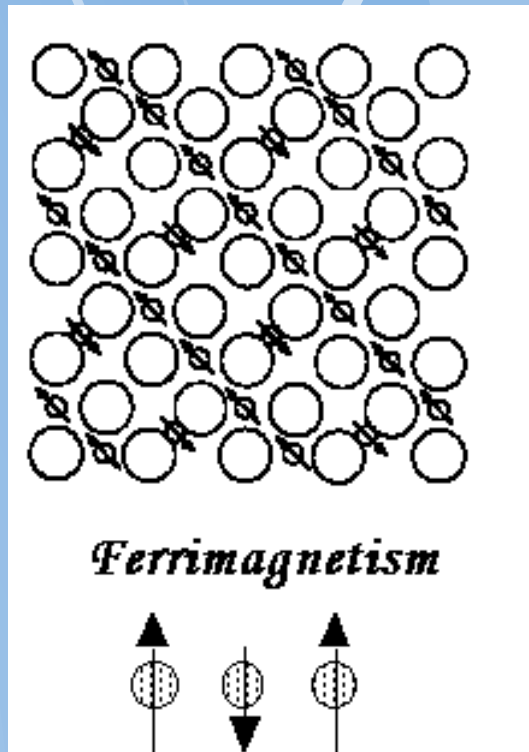
Fe, Ni, Co a jejich slitiny



Ferimagnetické

Oxidy s více mřížkami

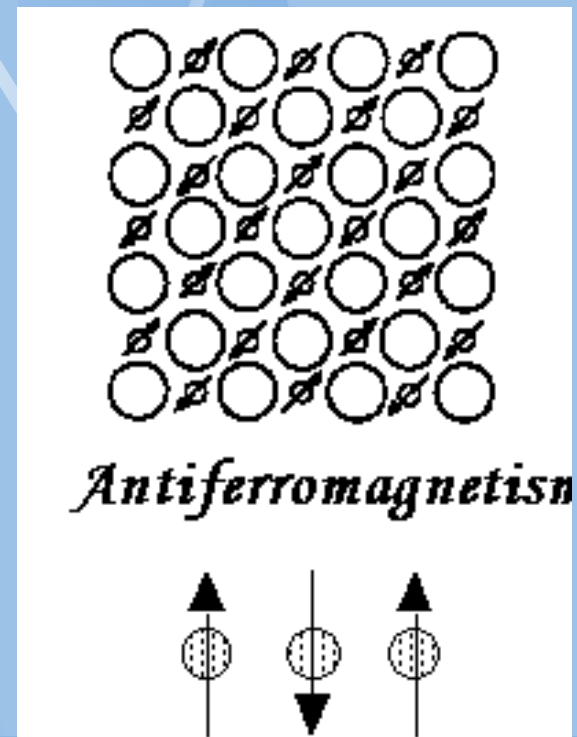
Magnetit: $[\text{Fe}^{3+}]_A$
 $[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]_B \text{O}_4$



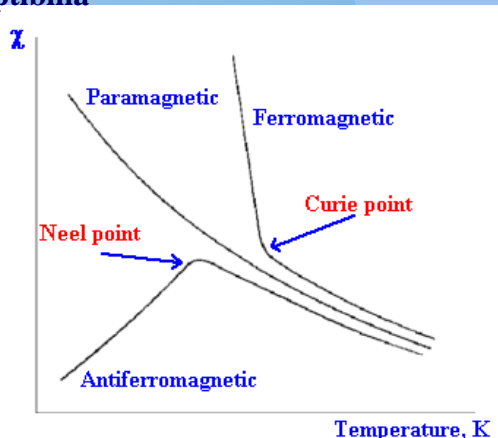
Anti feromagnetické

Oxidy s více ekvivalentními mřížkami.

Hematit



susceptibility

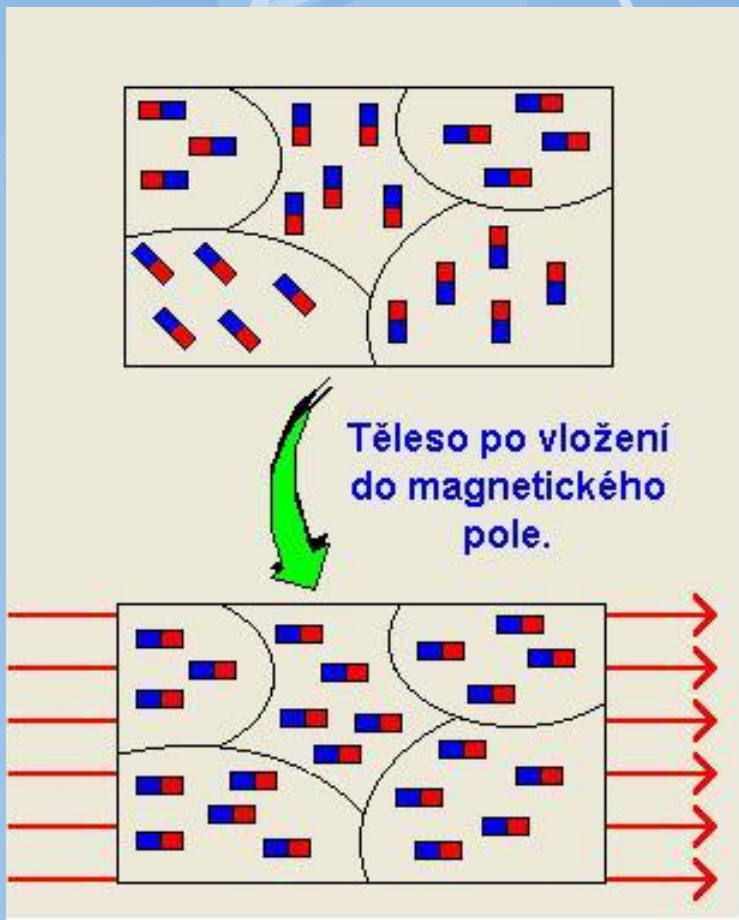
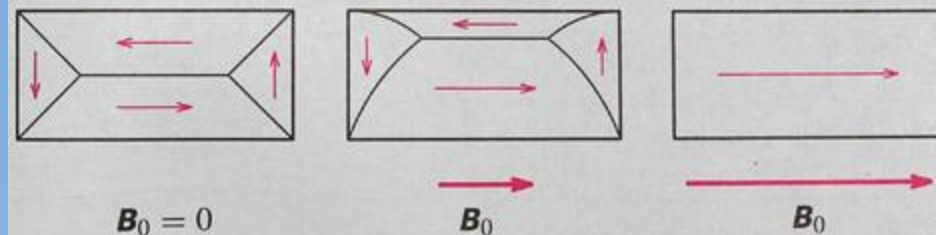


Nano aplikace

Nanočástice PS 2012

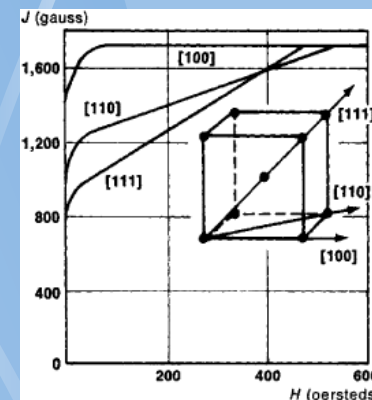
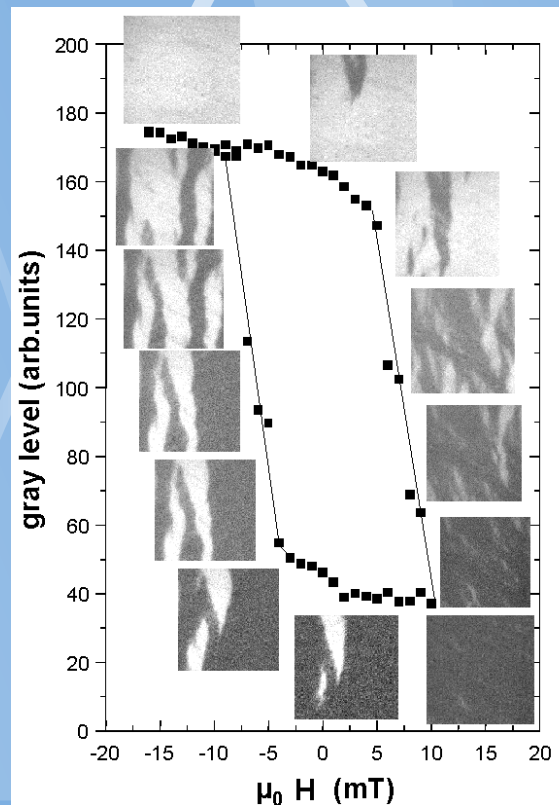
Magnetické domény bulk materiálů

Vznikají spontánně z důvodu snížení celkové energie soustavy



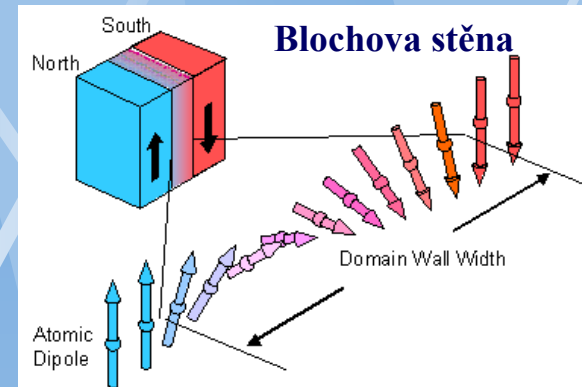
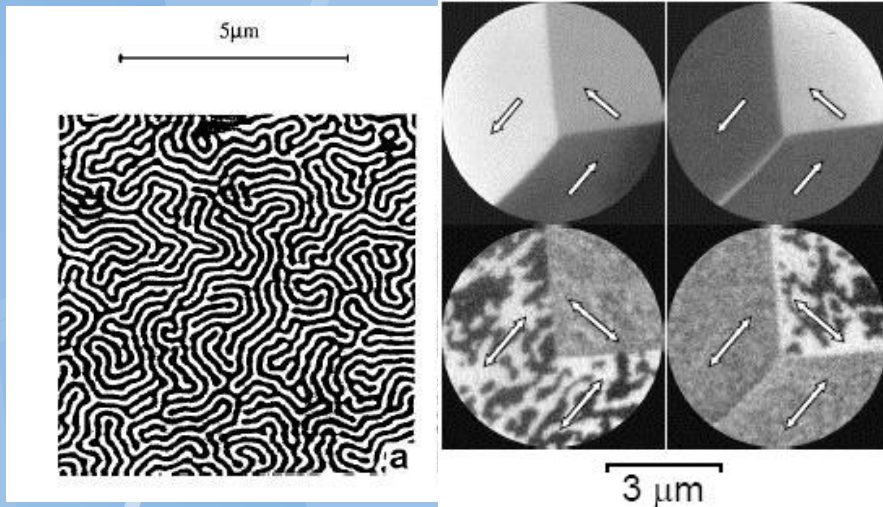
Mg. saturace

Těleso po vložení do magnetického pole.

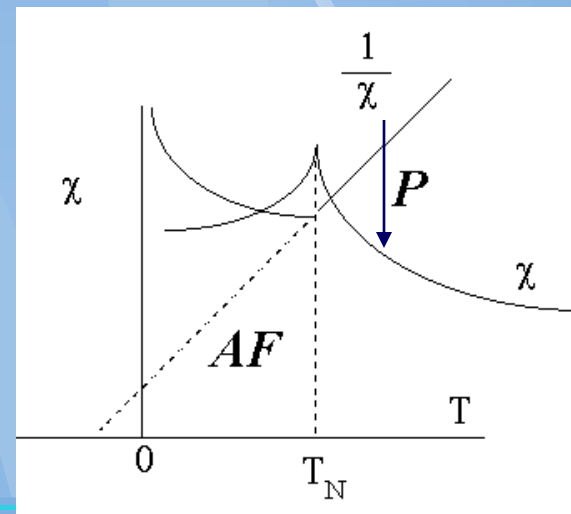
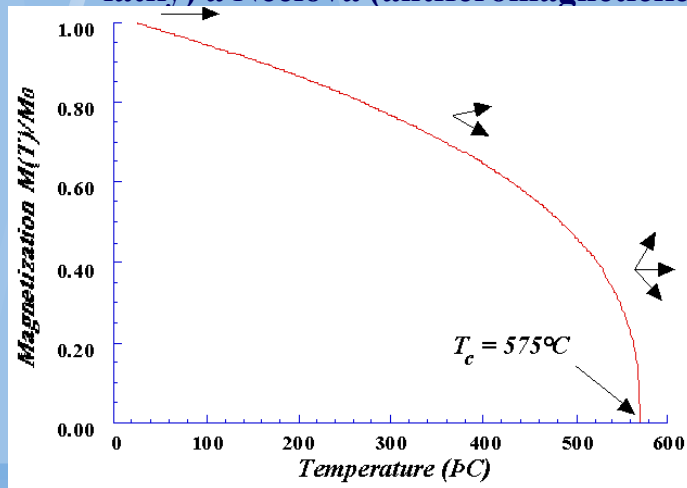


Magnetická anisotropie BCC FE. Magnetizační křivky pro tři hlavní krystalografické osy [100], [110], [111] buňky Fe krystalu; (J) magnetizace, (H) intenzita magnetického pole.

Magnetické domény



Teplota Currie (feromagnetická ferimagnetické látky) a Neelova (antiferomagnetické látky)



Magnetické vlastnosti NPs

- Superparamagnetismus (extra vysoký magnetický moment ve směru snadné magnetizace)
- Změny Currie a Neel Teploty
- Spinové sklánění a povrchové spinové efekty

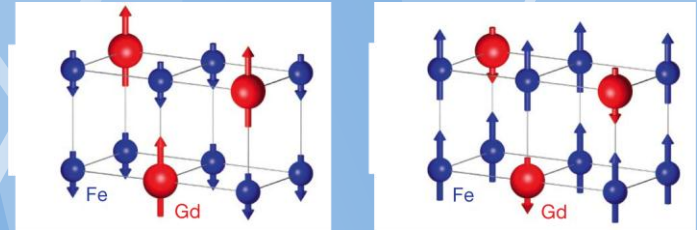
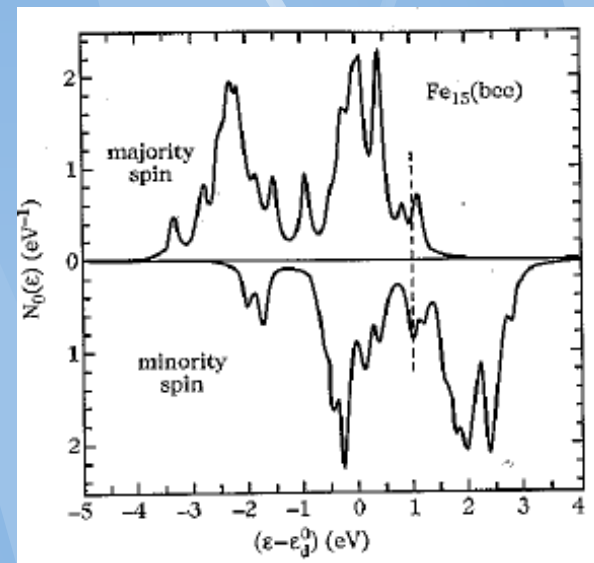
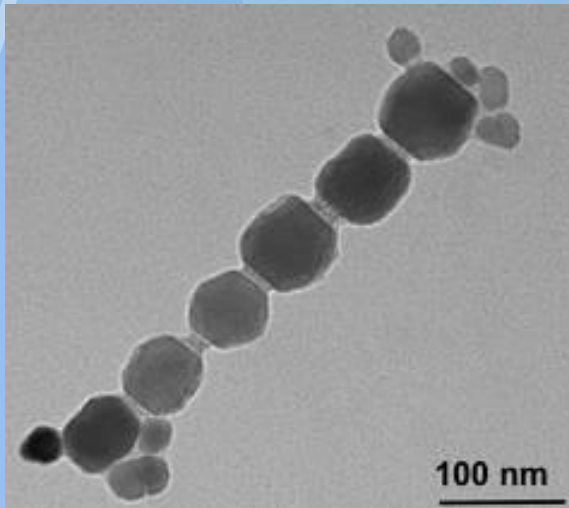


Figure 1. A generic ferrimagnet, composed of Fe and Gd, shows the alignment of magnetic moment. Courtesy of I.Radu et al., Nature 472 205 (2011).



Teoretická elektronová
pásová struktura clusteru
Fe₁₅BCC

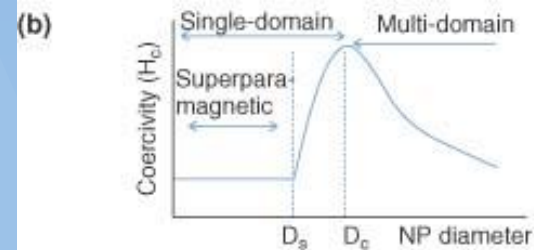
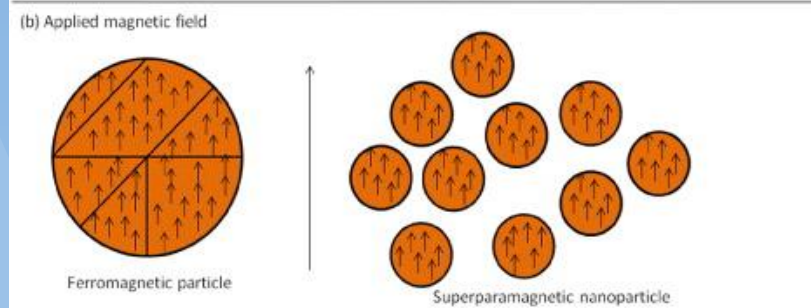
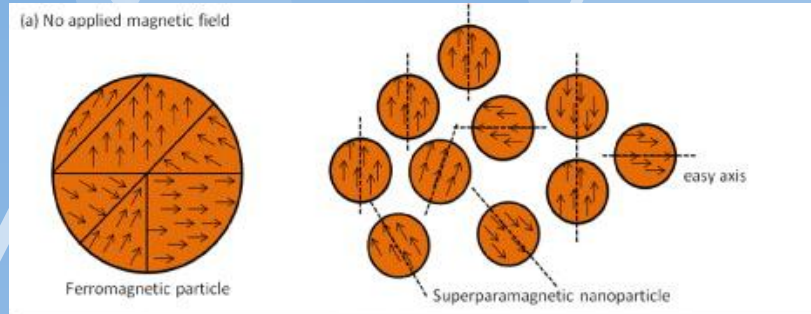
Superparamagnetismus NPs

Je-li objem podkritický 1NPs = 1 doména

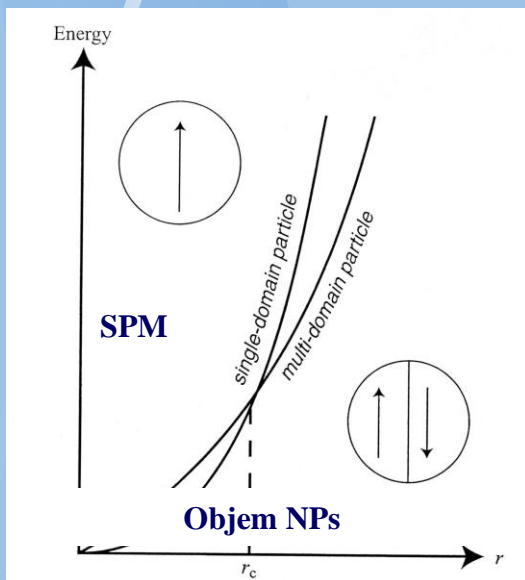
Table 1. Estimated Single-Domain Sizes for Spherical Particles with No Shape Anisotropy

material	D_{crit} (nm)	material	D_{crit} (nm)
Co	70	Fe_3O_4	128
Fe	14	$\gamma-Fe_2O_3$	166
Ni	55		

Kritický objem



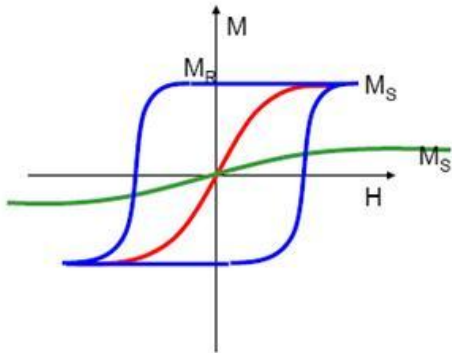
Snadná magnetizace vnějším polem, vysoká spontánní magnetizace za dostatečně nízkých teplot



Superparamagnetické NPs

Superparamagnetisme:

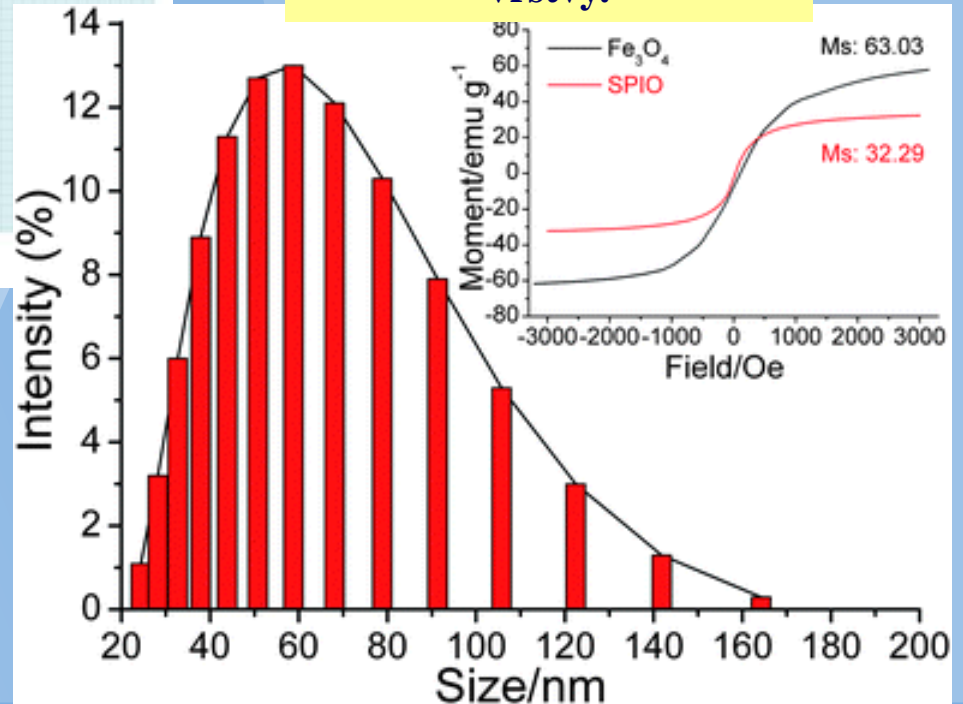
- high saturation magnetisation M_S
- no remanence $M_R = 0$



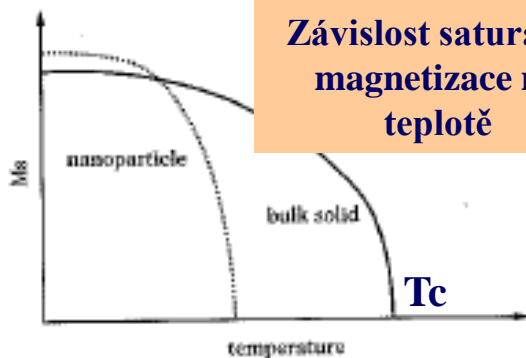
- Ferromagnetisme
- Paramagnetisme
- Superparamagnetism

SPIO...superparamagnetic Iron Oxide nanoparticles

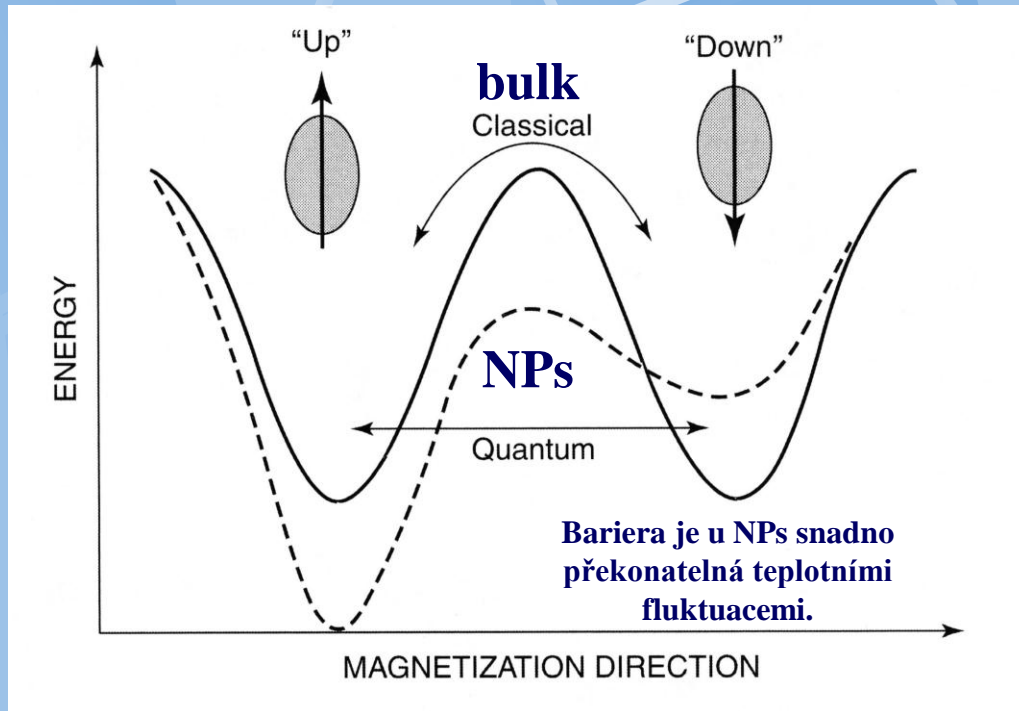
Realita: M_S SPIO je menší než M_S Fe_2O_3 pro neuspořádanost povrchové vrstvy.



Závislost saturační magnetizace na teplotě

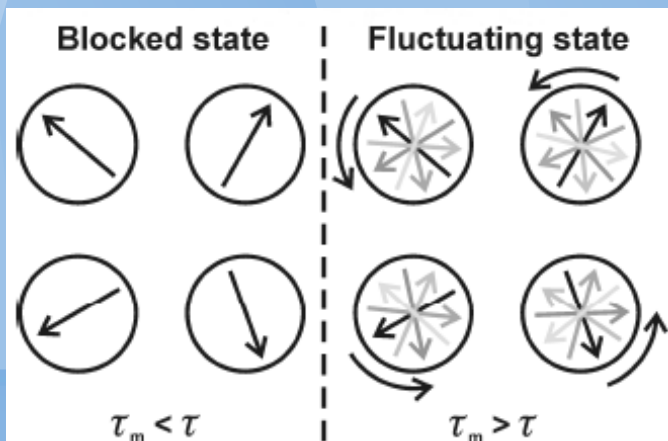


Blokovací teplota pro superparamagnetismus NPs



Vyšší teplota - snadné přeskočení do nového směru
 snadné magnetizace (stačí slabé mg. pole).

Blokovací teplota závisí na velikosti částic, distribuci velikosti částic, morfologii, mezičásticových interakcích, vnějším magnetickém poli...



Relaxační čas (doba za kterou klesne daný směr magnetizace na $1/e$ tj. $=1/2,303$) pro SPM částice o objemu V:

K... anisotropická konstanta

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{KV}{k_b T} \right]$$

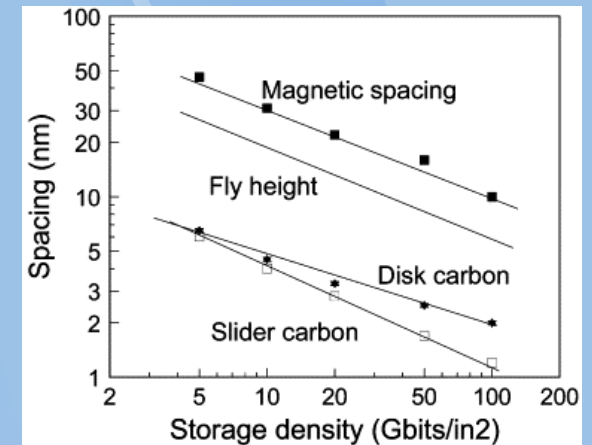
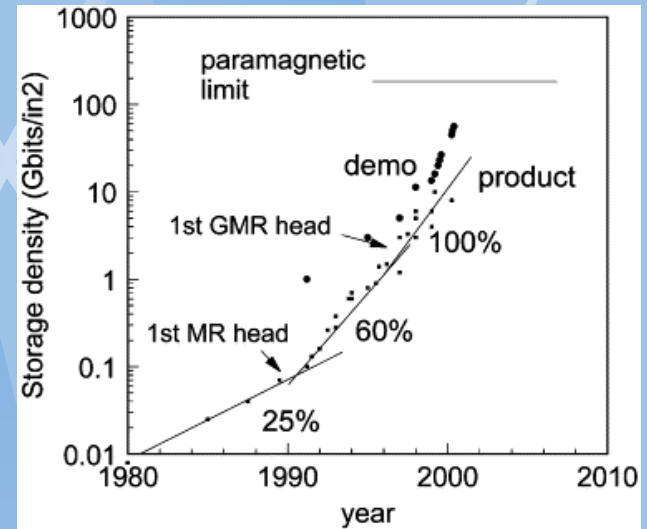
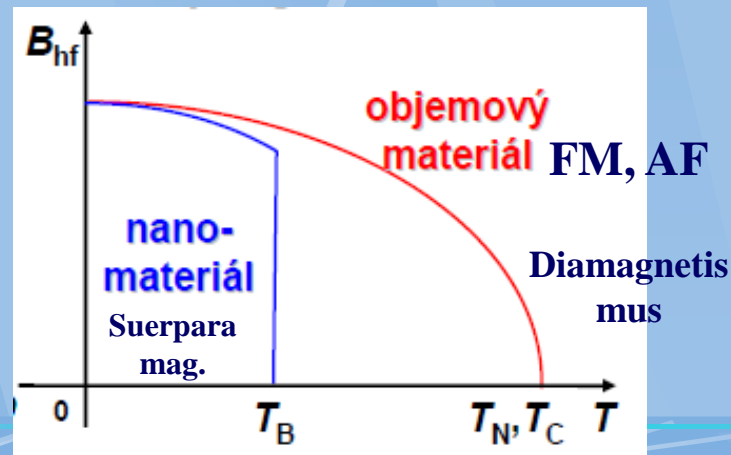
Ani fixované NPs
 neudrží původní
 směr mag. momentu.

Důsledky existance blokovací teploty

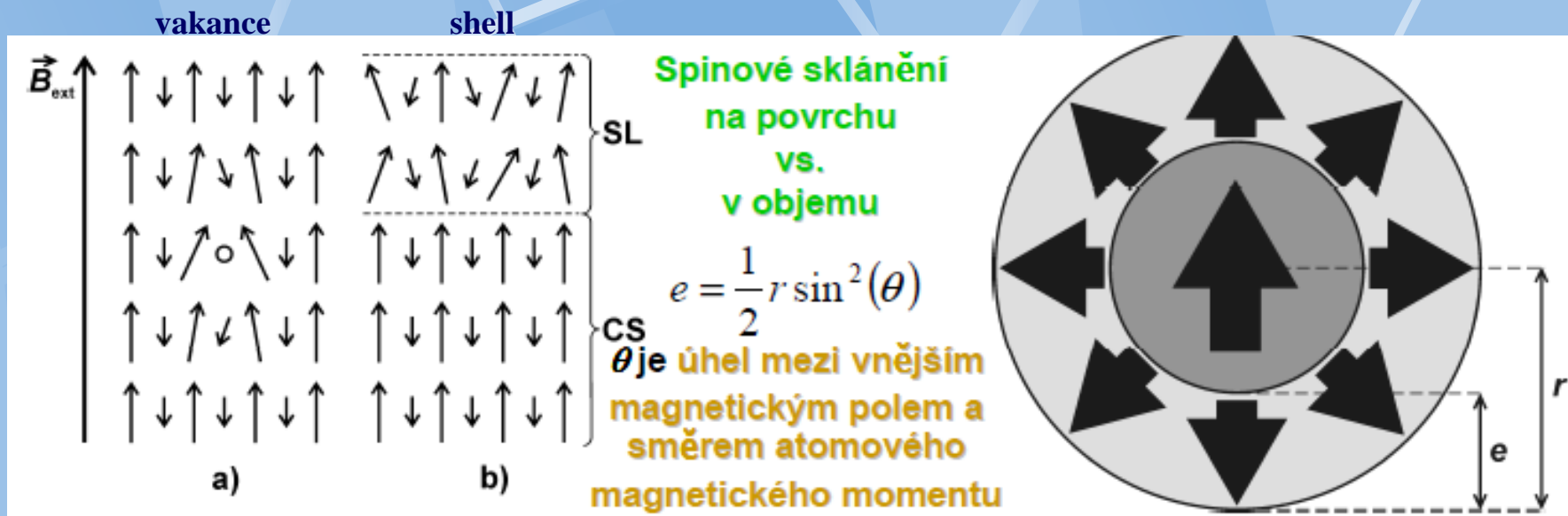
Pernamentní magnetizace NPs nad blokovací teplotou = 0

Limit použití magnetických nosičů (cca 50Gbits/cm²)

Změny Currie a Neelovy teploty



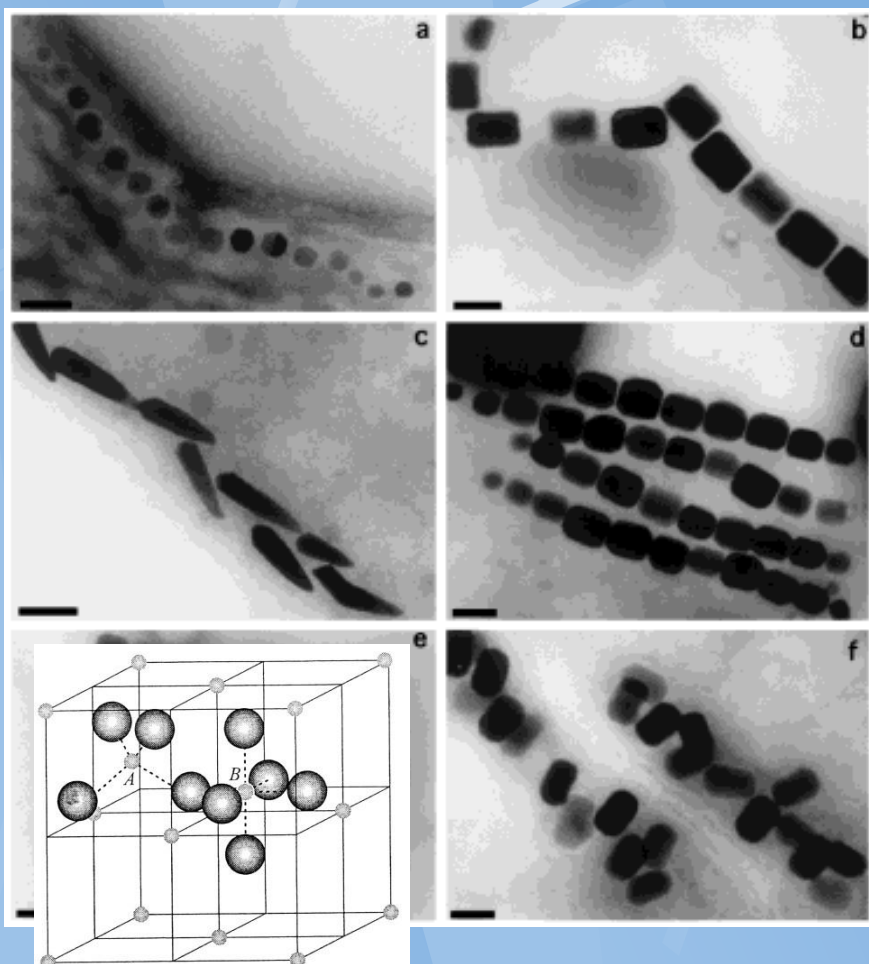
Spinové sklánění



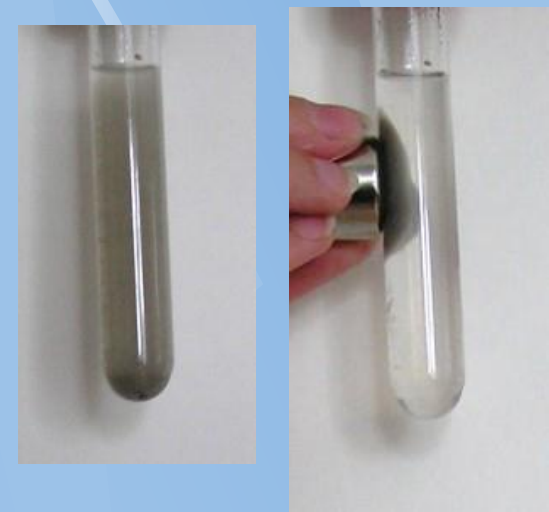
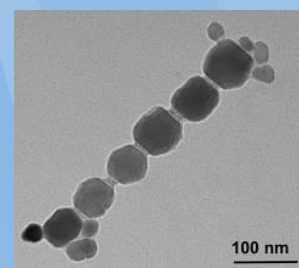
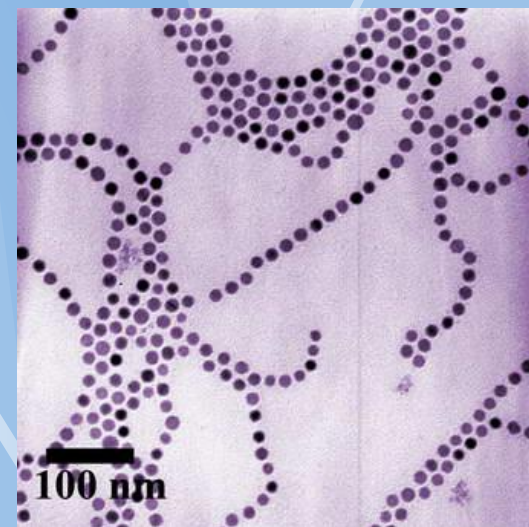
-nad 15nm již není pozorováno

- s rostoucí teplotou klesá a nad určitou teplotou mizí

Interakce magnetických nanočástic



Řetězce se tvoří pokud nanočástice nejsou v SPM stavu, nebo jsou-li v SPM stavu vystaveny mg. poli



Fe₃O₄(magnetit),

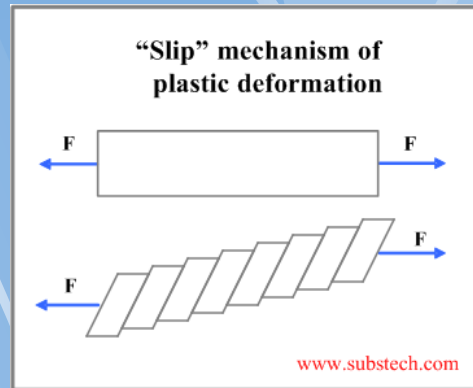
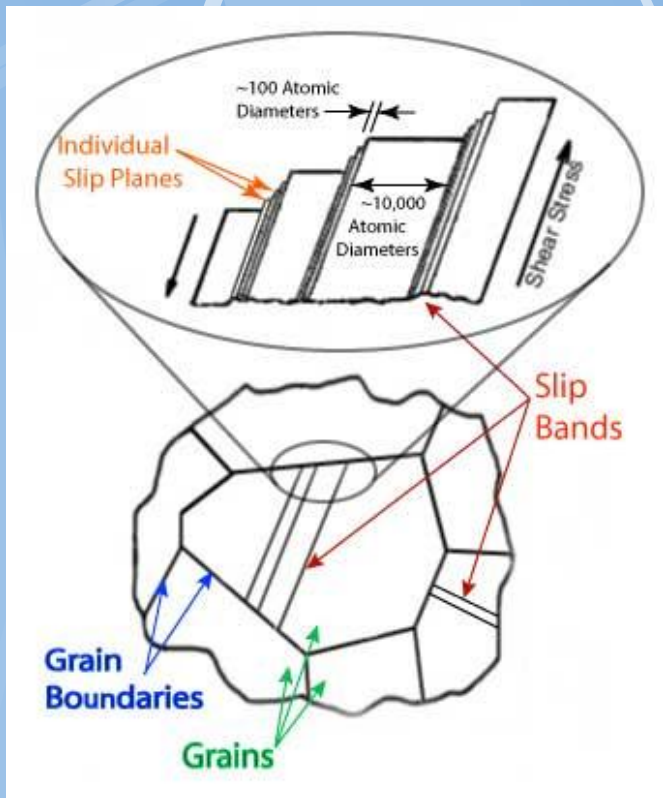
**SPIO-SuperParamagnetic
Iron oxides**



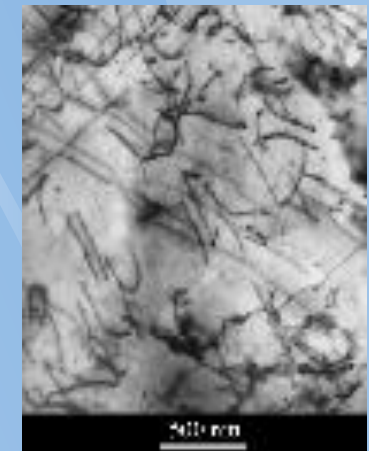
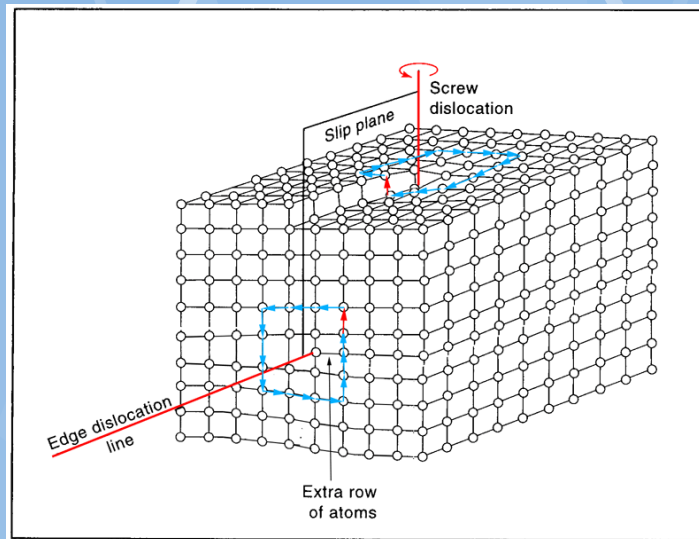
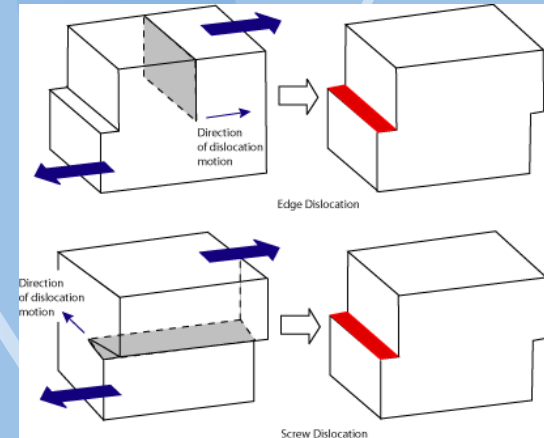
Magnetická dekantace NPs

Mechanické vlastnosti

Plastická deformace Bulk materiálů:



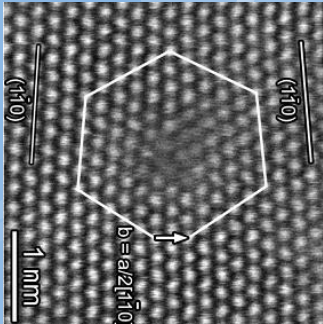
Skluzová rovina



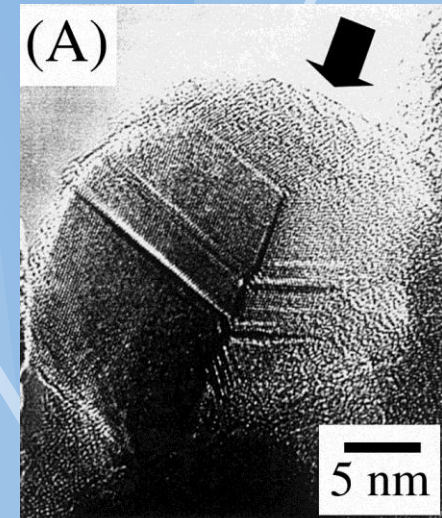
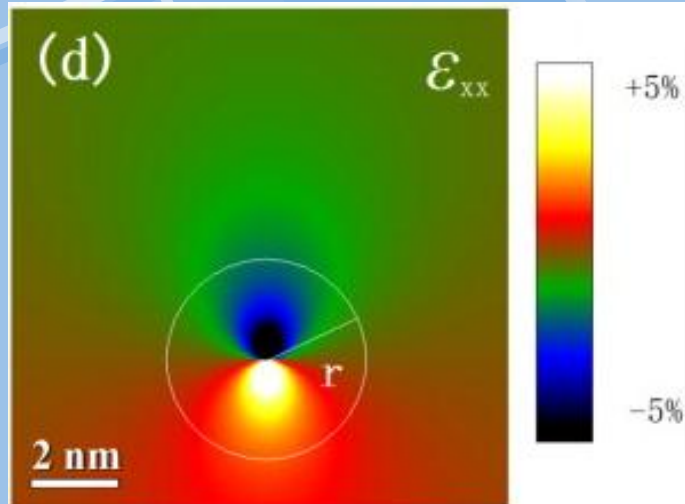
Dislokační síť v Fe-C-N

Zpevnění Fe(CN)_x

Napět'ové pole dislokací a poruch



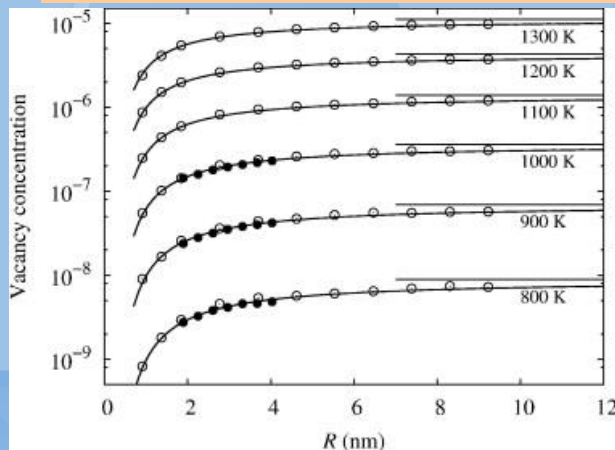
Zvýšení teploty podporuje transport poruch



Si nano wire

Nanočástice však nejsou dokonalými krystaly (dilatace mřížky, dvojčata)

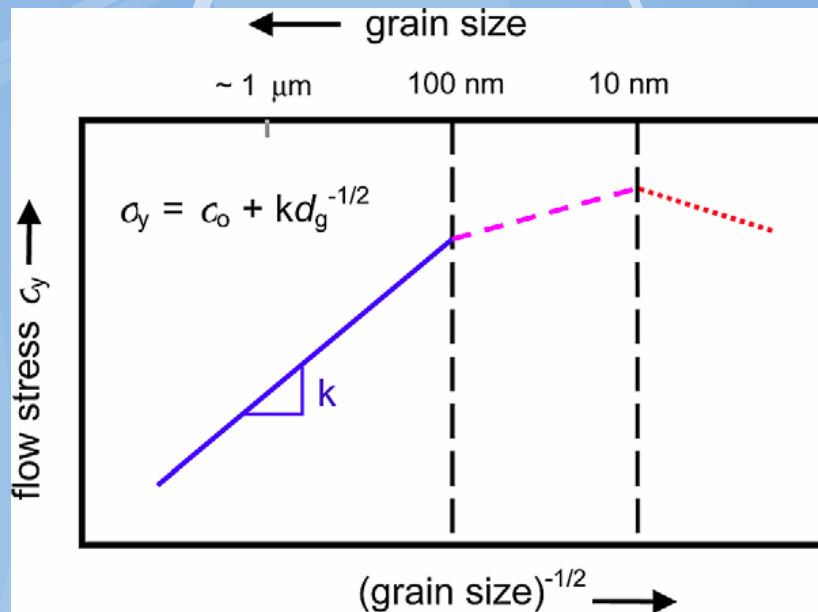
Rovnovážná koncentrace vakancí v nano klesá



Poruchy jsou přitahovány vzájemně i povrchy, kde probíhají relaxační procesy

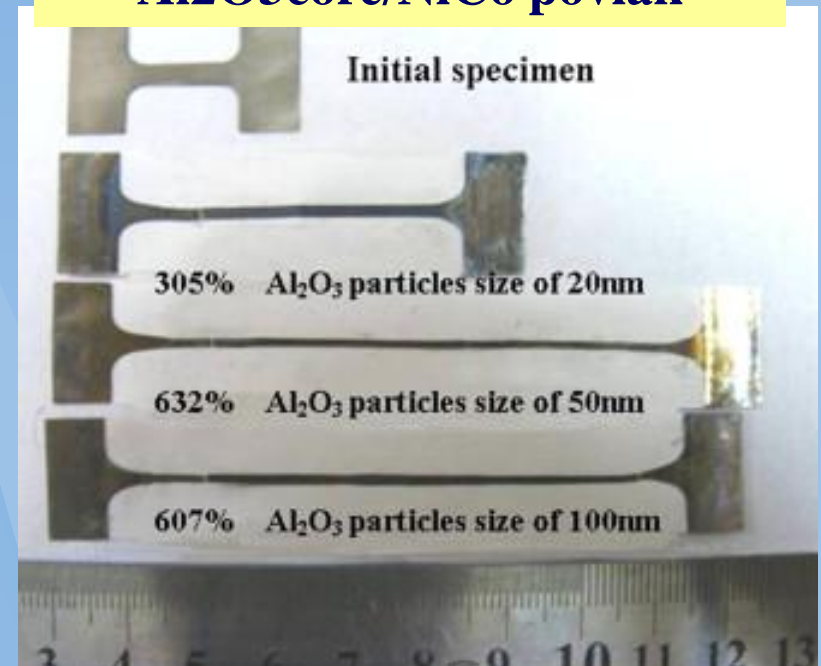
Mechanické vlastnosti nanostrukturovaných materiálů

Mez kluzu v závislosti na velikosti zrna



Extra vysoká tažnost > 100%

Al₂O₃core/NiCo povlak

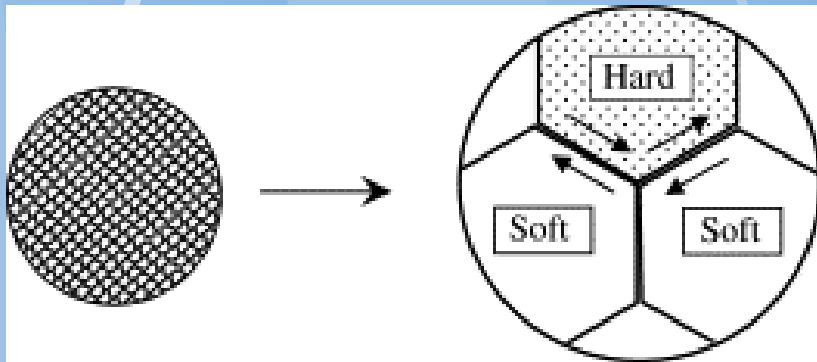


Dislokace a jiné poruchy mříže jsou v nanočásticích kovů ale i jiných materiálů nestabilní. Není např. dislokační zpevnění.

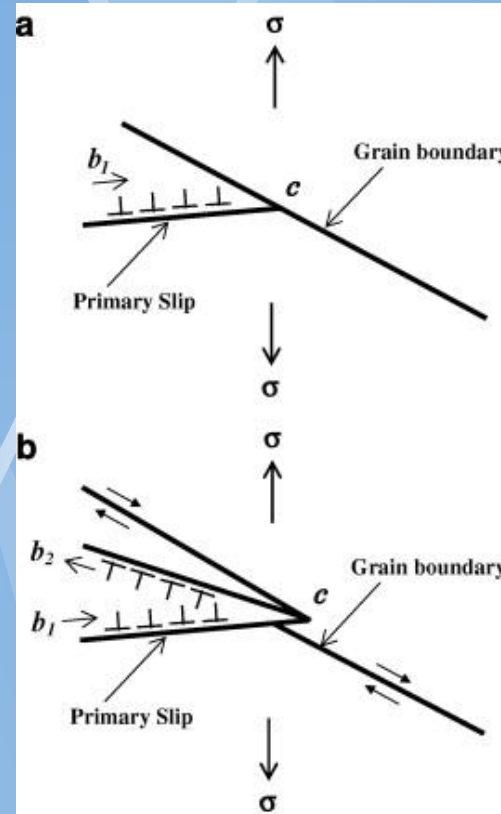
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306911002986>

Superplasticita

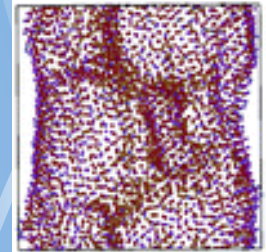
Nutno mít dokonale
plastickou zónu se
snadným zdrojem a
skluzem dislokací



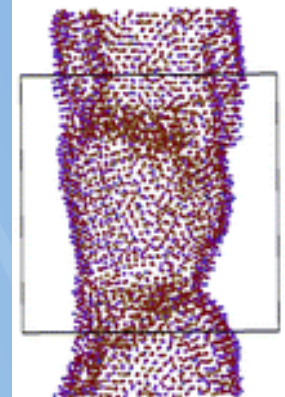
Schematic illustration showing the grain sliding mechanism of superplastic material.



Model of grain boundary sliding: (a) primary slip; (b) secondary slip [22].



a) $\epsilon_{zz} = 0.0$

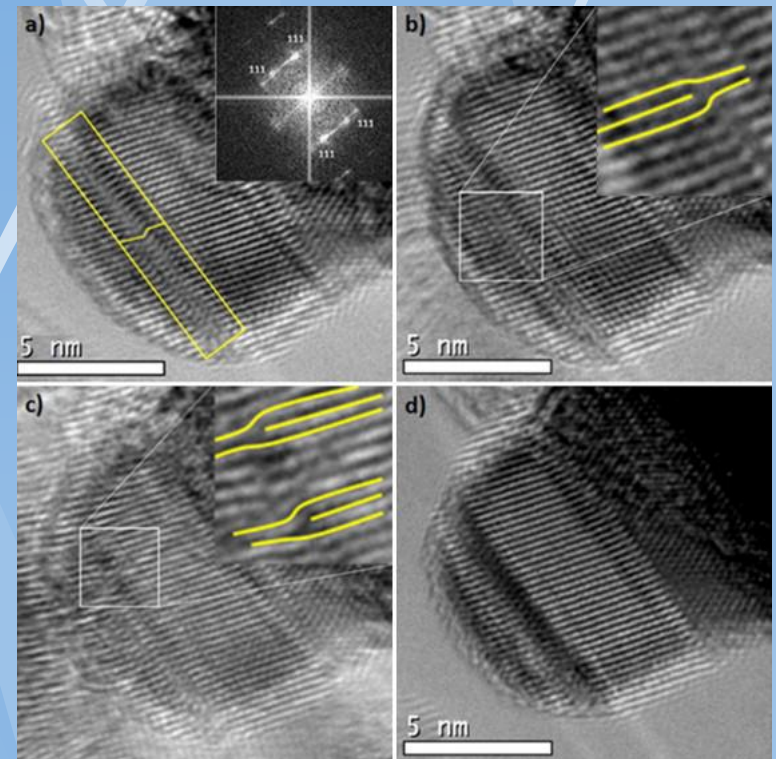


d) $\epsilon_{zz} = 0.50$

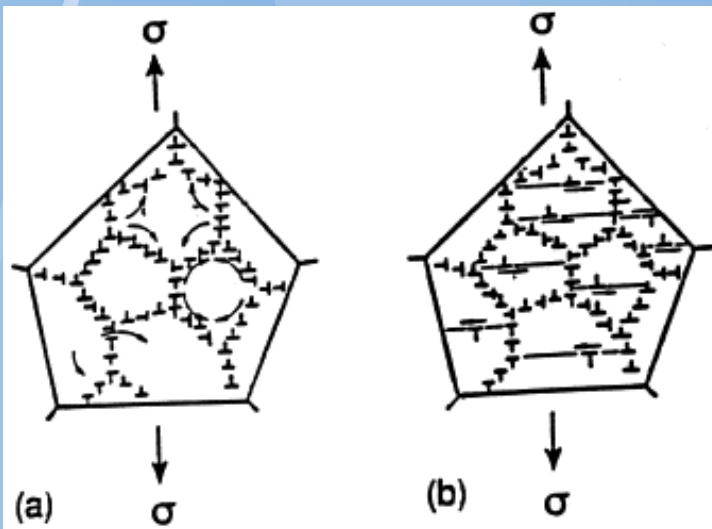
Dokonale plastická zóna = NPs

Neexistují
zpevňující efekty
(dislokační síť,
mikrosegregace,
bodové poruchy)

Video
plastické
deformace
NPs

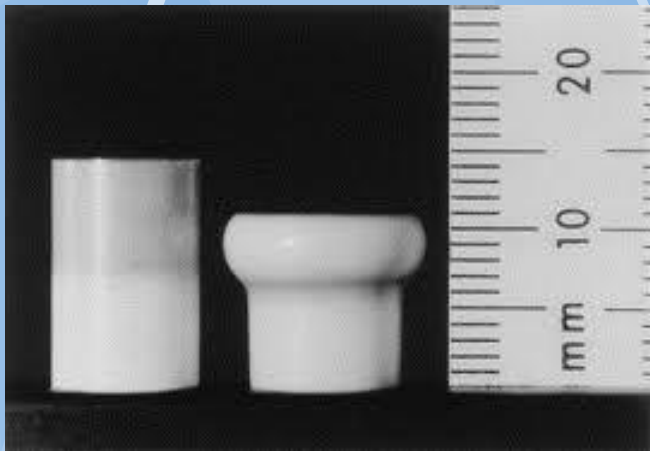


Pohyb dislokace v Ag-nano při nanoindentaci Pt hrotem



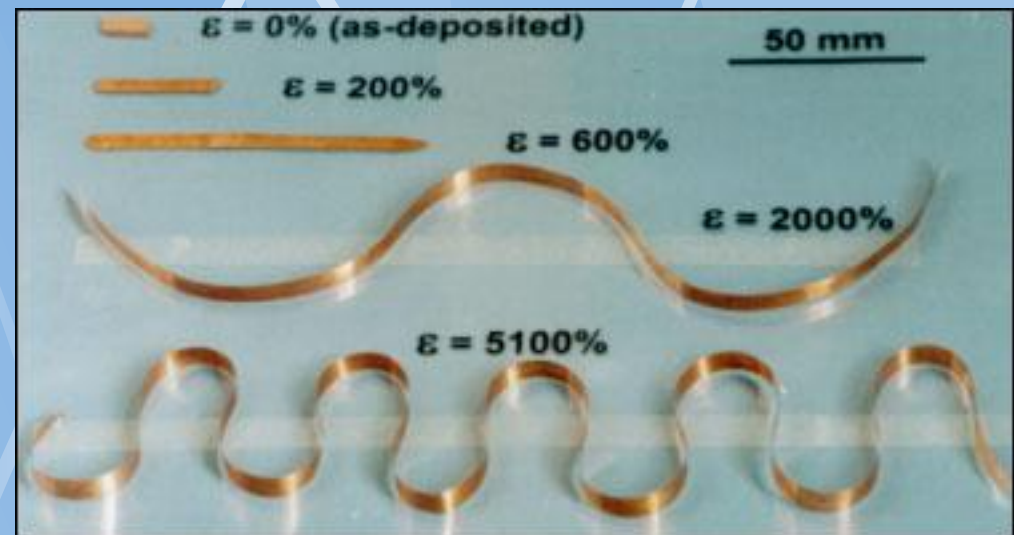
Superplasticita při různých druzích namáhání

Tlak

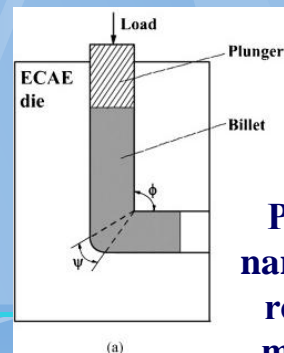


ZrO₂-3mol%Y₂O₃ sample, before (L) and after (R) superplastic deformation in simple uniaxial compression. Doping of the top half of the sample with CuO leads to faster strain rates in that portion of the piece and hence more

Válcování



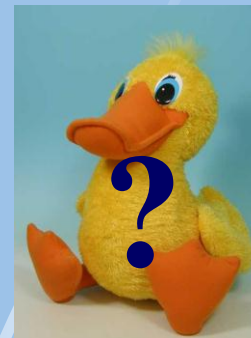
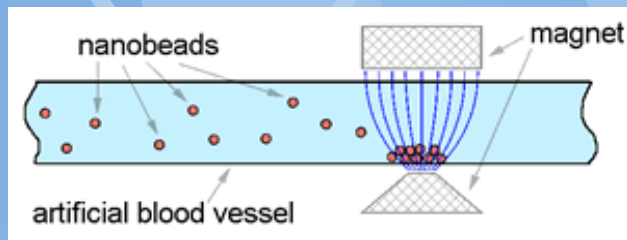
Superplastická Cu (zrno 60nm), válcováno. Není mechanismus zpevnění.



Příprava nanostrukturovaných materiálů

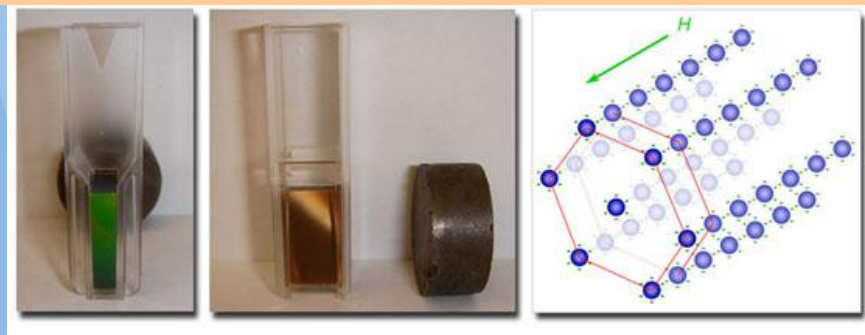
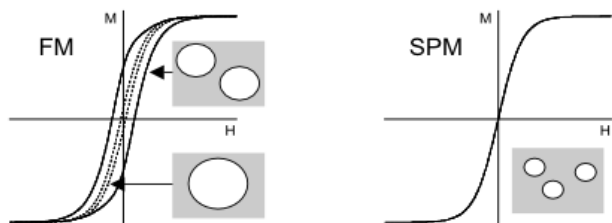
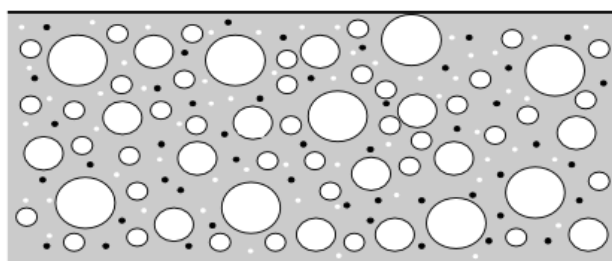
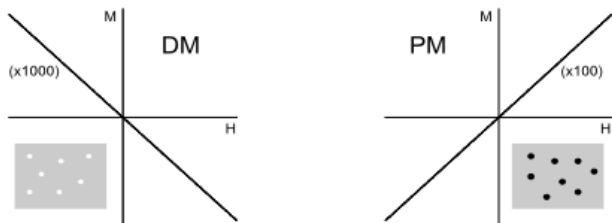
Diskuse

- Nanočástice s magnetickými vlastnostmi v krevním řečišti a jejich odbouratelnost



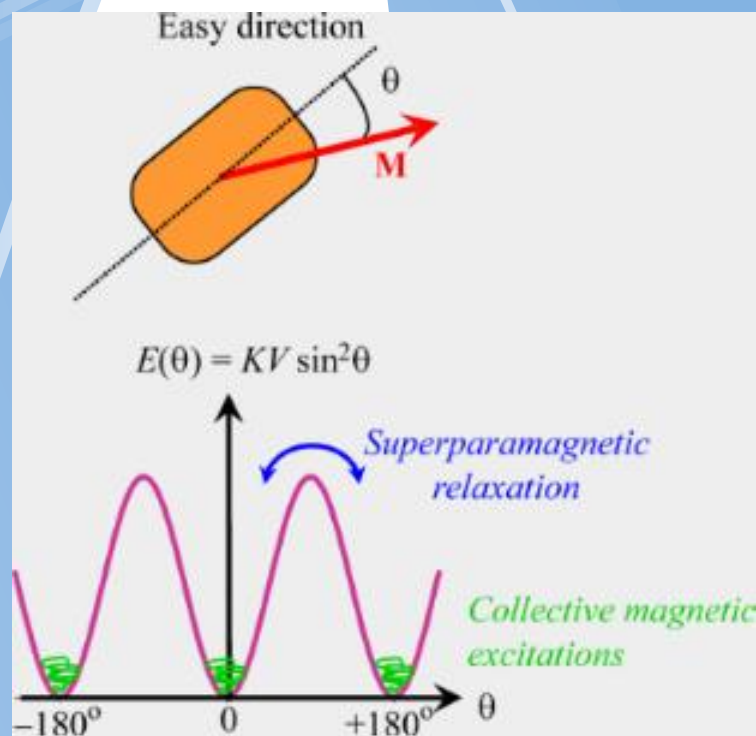
Nanovrstvy + spec struktury, C-nanotubes

Průzkum stránek: <http://faculty.ucr.edu/~yadongy/Publication.html>



There is plenty of fun at the bottom...

<http://www.beilstein-journals.org/bjnano/single/articleFullText.htm?publicId=2190-4286-1-6>



Schematic illustration of magnetic fluctuations in a nanoparticle. At low temperatures the direction of the magnetization vector M fluctuates near one of the easy directions (collective magnetic excitations). At higher temperatures the thermal energy can be comparable to the height, KV , of the energy barrier separating the easy directions, and the magnetization can fluctuate between the easy directions (superparamagnetic relaxation).