

**Magnetische Nanopartikel als Bausteine für
granulare Systeme: Mikrostruktur, Magnetismus und
Transporteigenschaften**

Dissertation
vorgelegt von
Inga Ennen

Universität Bielefeld
Fakultät für Physik

2008

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Bielefeld, 14. November 2008

Gutachter:

Prof. Dr. Andreas Hüthen

Prof. Dr. Peter Jutzi

Datum des Einreichens der Arbeit: 14. November 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Entstehung von metallischen Nanopartikeln	4
2.1.1	Keimbildung, Wachstum und Reifung	4
2.1.2	Stabilisierung	7
2.2	Selbstorganisation	9
2.3	Magnetismus in Nanostrukturen	11
2.3.1	Ein-Domänen-Teilchen	12
2.3.2	Superparamagnetismus	13
2.4	Magnetische Austauschkopplungen	15
2.4.1	Direkte magnetische Kopplungen	15
2.4.2	Indirekte Kopplungen	17
2.5	Spinabhängige Transportphänomene	20
2.5.1	Der Riesenmagnetowiderstandseffekt	20
2.5.2	Tunnelprozesse in granularen Systemen	21
3	Probenpräparation und Analysemethoden	24
3.1	Synthese von Co- und FeCo-Nanopartikeln	24
3.1.1	Aufarbeitung und Ligandenaustausch	25
3.2	Probenpräparation	25
3.2.1	Tempern	26
3.3	Charakterisierung der mikrostrukturellen Eigenschaften	26
3.3.1	Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	26
3.3.2	Die Rasterelektronenmikroskopie (REM)	30
3.3.3	Die Röntgendiffraktometrie (XRD)	31
3.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	32
3.4.1	Magnetischer Röntgen-Zirkulardichroismus (XMCD)	33
3.5	Magnetometrie	34
3.5.1	Das Alternating Gradient Magnetometer (AGM)	34
3.5.2	Supraleitendes-Quanteninterferenz-Magnetometer (SQUID)	36
3.6	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	37
3.7	Langmuir-Filmwaage	38
3.8	Charakterisierung der elektrischen Transporteigenschaften	39
3.8.1	Magnetowiderstandsmessungen	39
3.8.2	Inelastische Elektronen Tunnelspektroskopie (IETS)	40

4	Mikrostrukturelle Untersuchung	42
4.1	Co-Nanopartikel	43
4.1.1	Kristallinität von Co-Nanopartikeln	43
4.1.2	Morphologie	44
4.2	FeCo-Nanopartikel	46
4.2.1	Kinetisches Modell zur Legierungsbildung	46
4.2.2	Legierungszusammensetzung und Strukturanalyse	48
4.3	Fazit	53
5	Anordnung von Nanopartikeln	55
5.1	Einfluss der Partikelgrößenverteilung und Partikelform	55
5.2	Einfluss des verwendeten Lösungsmittels	58
5.3	Einfluss der Substratoberfläche	61
5.4	Magnetische Wechselwirkungen	63
5.5	Einfluss von äußeren Magnetfeldern	68
5.5.1	Einfluss eines homogenen Magnetfeldes	68
5.5.2	Einfluss eines inhomogenen Magnetfeldes	69
5.6	Fazit	77
6	Magnetische Eigenschaften	78
6.1	Vom Superparamagnetismus zum Ferromagnetismus	78
6.2	Bestimmung der Magnetisierung	82
6.3	Einfluss der Oxidation	84
6.3.1	Untersuchung der Oxidationsstabilität	85
6.3.2	Exchange-bias	89
6.4	Einfluss magnetischer Wechselwirkungen	89
6.5	Untersuchung der magnetischen Eigenschaften mit XMCD	93
6.6	Fazit	97
7	Transportmessungen	98
7.1	Granulare Systeme	100
7.1.1	Präparation	100
7.1.2	Granularer GMR	100
7.1.3	Granularer TMR	106
7.2	Co/Ru Co-Nanopartikel Strukturen	111
7.2.1	Das System Kobalt - Ruthenium	111
7.2.2	Untersuchung der Heterostruktur	113
7.2.3	Fazit	120
7.3	CNT-Co-Nanopartikel Strukturen	121
7.3.1	Kohlenstoff-Nanoröhrchen	121
7.3.2	Stabilisierung von Co-Nanopartikeln mit dem „Tellerliganden“	122
7.3.3	Die Strukturen	124
7.3.4	Messung der elektrischen Transporteigenschaften	125
7.3.5	Fazit	141
8	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Anhang	166

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
Eigene Veröffentlichungen und Präsentationen	169
.1 Publikationen	169
.2 Konferenzbeiträge	170
Danksagung	173

Kapitel 1

Einleitung

Durch die rasante Entwicklung der Technologie sowie durch Verbesserung der vorhandenen Analysemethoden in den letzten 20 Jahren, ist das Interesse an Materialien mit Abmessungen im Bereich von Nanometern enorm gestiegen. Die Nanotechnologie gilt allgemein als eine der „Schlüsseltechnologien“ dieses Jahrhunderts, wobei sowohl der Nutzen als auch die Risiken einer langfristigen Verwendung noch nicht abschließend geklärt sind. Für 2010 wird ein weltweiter Umsatz für nanotechnologisch produzierte Materialien von 220 Mrd.\$ erwartet, wovon etwa 61 Mrd.\$ auf Produkte, die Nanopartikel enthalten, entfallen werden [1]. Dies zeigt bereits die große wirtschaftliche Bedeutung dieser sehr kleinen Partikel, die nur aus einigen hundert bis einigen tausend Atomen aufgebaut sind.

Einen Beitrag hierzu leisten auch Nanopartikel, die aus magnetischen Materialien wie z.B. Kobalt, Eisen und Nickel oder aus Legierungen mit mindestens einer magnetischen Komponente, aufgebaut sind. Aufgrund der besonderen physikalischen Eigenschaften dieser magnetischen Nanopartikel, ist das Spektrum möglicher Anwendungen groß [2]:

Die Nanopartikel können als Ferrofluide, d.h. in Form kolloidaler Lösungen, beispielsweise als magnetische Tinte zum Drucken magnetischer Strichcodes verwendet werden [3]. Bei dem Einsatz zur aktiven Dämpfung wird die Eigenschaft genutzt, dass sich die Viskosität des Ferrofluids mit einem äußeren Magnetfeld steuern lässt, was insbesondere in der Automobilindustrie von Nutzen ist [4]. Werden magnetische Nanopartikel in Schmierstoffe eingebracht, können sie z.B. die Dichtungseigenschaften des Schmierstoffs verbessern oder in der Aufzugtechnik die Haltbarkeit der Fahrstuhlseile und die Bremswirkung optimieren [5]. Eine mögliche Anwendung magnetischer Nanopartikel in der Informationsspeicherung wird seit mehreren Jahren diskutiert [6, 7, 8]. Idealerweise könnte jedes einzelne, auf einem Substrat immobilisierte Partikel mit seiner jeweiligen Magnetisierungsrichtung eine Bitzelle des digitalen Speichers darstellen (siehe Abb. 1.1 (a)). Bei der Verwendung von FePt-Partikeln, kristallisiert in der chemisch geordneten $L1_0$ -Phase, wäre aufgrund der hohen Anisotropie dieses Materials eine Verkleinerung des Partikeldurchmessers auf bis zu 3 nm möglich, ohne dass die ferromagnetischen Eigenschaften der Nanopartikel und damit die gespeicherte Information verloren ginge. Dies würde zu einer Speicherdichte von bis zu 10 Tbit/inch² führen [9].

In der Medizin werden magnetische Nanopartikel bereits erfolgreich zur Verbesserung von Kontrastmitteln bei der Kern-Spin-Resonanztomographie („*Magnetic resonant imaging*“-*MRI*) [10, 11, 12] sowie bei der Hyperthermie eingesetzt. Letztere erlaubt eine für den Patienten schonende Behandlung von Krebstumoren, indem die Nanopartikel mit Hilfe eines von außen angelegten elektromagnetischen Wechselfeldes für eine lokale Überhitzung und somit Abtötung des erkrankten Gewebes sorgen [13, 14, 15].

Weitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich in der Biotechnologie. Bei geeigneter Funktionalisierung der magnetischen Partikel, durch die eine spezifische Bindung an Biomoleküle wie z.B. DNA-Stränge oder Antigene ermöglicht wird, können diese als magnetische Marker zur Manipulation und Detektion der Moleküle verwendet werden [16]. Wichtige Anwendungsbeispiele wären hierbei Separationsverfahren [17, 18, 19, 20, 21] (siehe Abb. 1.1 (b)) sowie magneto-resistive Biochips (siehe Abb. 1.1 (c)) auf deren Basis „tragbare Labore“ (d.h. ein „*Lab on a Chip*“) entwickelt werden, die z.B. eine schnelle Diagnose von Viruserkrankungen ermöglichen könnten [22, 23, 24, 25, 26].

Die bisher bei medizinischen und biotechnologischen Anwendungen verwendeten Parti-

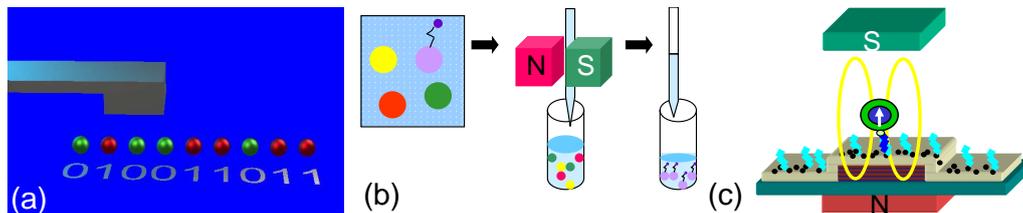


Abbildung 1.1: Skizzen zukünftiger und aktueller Anwendungen magnetischer Nanopartikel: (a) Nanopartikel als Speicherzellen in magnetischen Speichermedien. (b) Magnetische Nanopartikel als Marker bei der magnetischen Separation von Zellen. (c) Detektion des magnetischen Streufelds eines Nanopartikels mit Hilfe eines Magnetfeldsensors. Mit Hilfe einer geeigneten Funktionalisierung der Oberflächen von Partikel und Sensor lassen sich auch einzelne Moleküle in einer Emulsion durch eine messbare Änderung des Widerstandes des Sensors nachweisen. (Skizze angelehnt an [23])

kel basieren zumeist auf den Eisenoxiden Fe_2O_3 und Fe_3O_4 [27, 28]. Langfristig könnten diese Materialien durch FeCo-Legierungen ersetzt werden, da diese aufgrund einer höheren Sättigungsmagnetisierung die Effizienz und Genauigkeit der Methoden verbessern würden. Somit sind $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x$ -Nanopartikel sehr interessant für die nächste Generation magnetischer Marker [29, 23, 30, 28]. Voraussetzungen für diese Anwendung sind, neben der Biokompatibilität und einer Anbindungsmöglichkeit biologischer Substanzen an die Partikel, insbesondere wohldefinierte magnetische Eigenschaften. Dies stellt besondere Anforderungen an die Herstellung der Nanopartikel, weil zur Einstellung der gewünschten einheitlichen magnetischen Eigenschaften Nanopartikel mit definierter Zusammensetzung, Größe und Form erforderlich sind. Um dieses zu verwirklichen, ist ein detailliertes Verständnis des Bildungsprozesses und der Stabilisierung der Partikel sowie die Entwicklung maßgeschneiderter molekularer Komponenten notwendig [31, 32].

Einen Beitrag zum Verständnis der Entstehungsmechanismen kann beispielsweise eine Analyse der Mikrostruktur der Nanopartikel liefern. Dies ist ein Thema der vorliegenden, interdisziplinär motivierten Arbeit, die durch eine enge Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. P. Jutzi in der anorganischen Chemie (ACIII) der Universität Bielefeld entstanden ist, in der die untersuchten Nanopartikel aus reinem Co oder FeCo-Legierungen synthetisiert und weiterentwickelt worden sind.

Ein weiterer Schwerpunkt der Dissertation liegt in der Anwendung dieser ligandenstabilisierten Nanopartikel zum Aufbau von granularen Systemen zur Untersuchung spinabhängiger Transportphänomene. Auf der Basis der bereits in der Diplomarbeit durchgeführten Voruntersuchungen sollen insbesondere geeignete Präparationsmethoden entwickelt werden, um eine solche „bottom-up“ Herstellung granularer Systeme realisieren zu können. Um dieses zu erreichen und ein Verständnis für die Transportprozesse in den granularen

Strukturen zu entwickeln, ist eine tiefgehende Kenntnis der strukturellen und magnetischen Eigenschaften der verwendeten Nanopartikel erforderlich.

Die Arbeit ist inhaltlich wie folgt aufgebaut:

Nach einer kurzen Einführung in die notwendigen theoretischen und experimentellen Grundlagen (**Kap. 2 und 3**), wird zunächst in **Kap. 4** die Mikrostrukturanalyse der verwendeten Co- und FeCo-Nanopartikel vorgestellt. Neben dem Einfluss der Liganden auf die Morphologie, der am Beispiel von Co-Nanopartikeln verdeutlicht wird, ist der Einfluss verschiedener Zerfallsraten der zur Synthese der FeCo-Nanopartikel verwendeten Fe-Komplexe auf den Aufbau und das Legierungsverhältnis der resultierenden FeCo-Partikel untersucht worden. Die experimentell erhaltenen Daten werden hierbei mit der aus dem erweiterten *La Mer*-Modell gewonnenen Vorstellung des Aufbaus der FeCo-Partikel korreliert.

Die Selbstorganisation der Nanopartikel ist in **Kap. 5** untersucht worden, wobei die Einflüsse der strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel sowie die Einflüsse von Substrat und Lösungsmittel genutzt worden sind, um präparative Möglichkeiten zu entwickeln, die eine gezielte Anordnung von Nanopartikeln an bestimmten Stellen eines Substrats erlauben.

Kapitel 6 behandelt die magnetischen Eigenschaften der Co und FeCo Nanopartikel, die bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen untersucht worden sind. Neben den von der Teilchengröße abhängigen Eigenschaften, wie der Sättigungsmagnetisierung oder einem superpara- bzw. ferromagnetischen Verhalten, wird insbesondere der Einfluss magnetischer Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf die magnetischen Messungen untersucht. Des Weiteren wird die Stabilität der Nanopartikel gegenüber einer Oxidation der Oberfläche des metallischen Partikelkerns in Abhängigkeit von der stabilisierenden Ligandenhülle diskutiert.

Dass auf der Basis ligandenstabilisierter magnetischer Nanopartikel granulare Systeme für Magnetowiderstandsmessungen realisiert werden können und diese somit ein Potenzial sowohl für die grundlagenorientierte Erforschung des Magnetowiderstandseffektes in diesen Materialien sowie für Anwendungen in der Magnetosensorik haben, wird in **Kap. 7** demonstriert. Des Weiteren wird gezeigt, dass die antiferromagnetische Austauschkopplung, die z.B. zur Erzeugung des Riesenmagnetowiderstandseffektes in Mehrlagenstrukturen dünner, durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht getrennter, ferromagnetischer Schichten eingesetzt wird, ebenfalls zwischen einem Schichtsystem und magnetischen Nanopartikeln eingestellt werden kann. Abschließend werden die Ergebnisse elektrischer Transportmessungen an einem interessanten neuen Hybridsystem, bestehend aus einer Kombination von Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Co-Nanopartikeln, vorgestellt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Entstehung von metallischen Nanopartikeln

Unter Nanostrukturen versteht man i.A. Strukturen, die in mindestens einer Dimension kleiner als 100 nm sind. Grundsätzlich lassen sich bei der Herstellung zwei Strategien verfolgen: „*top-down*“ oder „*bottom-up*“. Zu den *top-down* Methoden zählen alle physikalischen Verfahren wie z.B. Molekularstrahlepitaxie, Kathodenzerstäubung oder Lithographiemethoden. Dagegen werden die in dieser Arbeit untersuchten metallischen Nanopartikel auf chemischem Wege, d.h. in einem *bottom-up* Verfahren hergestellt. Hierbei wird beispielsweise durch die Reduktion von Metallsalzen oder die Zersetzung metallorganischer Verbindungen¹ in einem Lösungsmittel atomares Metall freigesetzt, wodurch die Bildung von metallischen Nanopartikeln erlaubt wird. Der Entstehungsprozess von Nanopartikeln lässt sich dabei in drei Phasen einteilen: die Nukleation aus zuvor homogener Lösung, das Wachstum der vorhandenen Keime und Ostwald-Reifungsprozesse. Auf diese Bildungsstufen wird im Folgenden eingegangen.

2.1.1 Keimbildung, Wachstum und Reifung

Durch die Kenntnisse über die Keimbildung und das Wachstumsverhalten ist es möglich, nahezu kontinuierlich die Größe der Partikel einzustellen sowie die Ausbildung bestimmter Strukturen zu fördern [33].

Die Bildungsprozesse lassen sich mit einem thermodynamischen sowie einem kinetischen Ansatz beschreiben.

Thermodynamische Beschreibung

Das Wachstum der bei der Nukleation entstandenen Keime hängt von deren Radien ab: Partikel unterhalb eines kritischen Radius r^* sind thermodynamisch nicht beständig und lösen sich auf, während Partikel die durch statistische Fluktuationen diese Grenze überschreiten, weiter wachsen können. Dieser kritische Radius lässt sich für die homogene Keimbildung mit Hilfe der freien (Gibbschen) Energie ΔG bestimmen. Diese setzt sich bei der Entstehung einer neuen Phase aus der Bulk-Energie (erster Term) und aus der Oberflächenenergie (zweiter Term) der neu entstehenden Grenzfläche zusammen [34]:

$$\Delta G = \frac{3}{4}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \Delta G_g \quad \text{mit} \quad \Delta G_V = -\frac{k_B T}{\Omega} \ln(1 + S) \quad (2.1)$$

¹Bei diesen Verbindungen, den sogenannten Precursoren, handelt es sich meist um Metallcarbonyle.

Dabei ist ΔG_g durch die Oberflächenspannung ($\gamma > 0$) gegeben, Ω das Atomvolumen und der dimensionslose Parameter S beschreibt die Übersättigung der Lösung. Nach dem 2. Satz der Thermodynamik findet eine Reaktion bzw. die Bildung neuer Oberflächen nur statt, wenn $\Delta G < 0$ ist. Für $S = 0$, also ohne Übersättigung der Lösung, ist diese Bedingung nicht erfüllt, da $\Delta G_V = 0$ und damit ΔG positiv ist. Der kritische Radius ist durch die

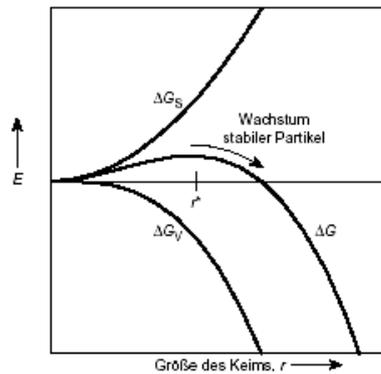


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Energiefunktionen von der Keimgröße [34].

Position des Maximums der freien Energie gegeben (Abb. 2.1). Durch Minimierung von ΔG erhält man für den kritischen Radius:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (2.2)$$

Ein weiterer Wachstumsprozess der Partikel ist die Ostwald-Reifung, bei der sich kleinere Partikel zugunsten Größerer auflösen. Da die Aktivierungsenergie für diesen Wachstumsprozess stark von der Größe der Partikel abhängt, ist eine analytische Lösung nicht möglich [33]. Für kleine Partikel ($r = 1-2$ nm) ist die Kinetik der Ostwald-Reifung durch die *Gibbs-Thompson-Gleichung* beschreibbar, während diese für große Partikel ($r > 25$ nm) mit der *Lifshitz-Slyozov-Wagner-Theorie* dargestellt werden kann (siehe z.B. [33]). Allgemein lässt sich jedoch sagen, dass die Wachstumsrate des Partikels stark von der Diffusion und der Oberflächenreaktivität abhängt und für kleine Partikel negativ sowie für größere positiv ist. Insgesamt lässt sich daher aufgrund der Ostwald-Reifung eine Zunahme der durchschnittlichen Größe der Partikel, bei Abnahme der Konzentration der Partikel in der Suspension, sowie eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung beobachten.

Um eine möglichst enge Größenverteilung zu erhalten, sind daher gleichgroße Keime, die in einer kurzen Nukleationsphase entstehen, vorteilhaft, da somit übermäßige Ostwald-Reifungsprozesse verhindert werden können. Diese Bedingung ist bei der schnellen Injektion der Precursoren in eine heiße Reaktionslösung erfüllt, wie es bei der von *Puntes et al.* vorgestellten Methode der Fall ist [35]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Partikel wurden daher mit dieser Methode und leichten Abwandlungen davon dargestellt (siehe Kap. 3.1).

Kinetische Beschreibung

Ein kinetisches Modell, das die Phasen der Partikelbildung beschreibt, ist das Modell von **La Mer** [36]. In Abb. 2.2 ist der zeitliche Verlauf der Monomerkonzentration, d.h. der Konzentration an „freien“ Metall-Atomen, in der Lösung dargestellt. Zum Zeitpunkt der Precursorenzugabe sind noch keine freien Monomere vorhanden. Durch die schnelle Injektion

und Umwandlung der Precursoren steigt die Anzahl der Monomere stark an, bis die Nukleationsgrenze überschritten wird. Hier ist die zuvor homogene Lösung übersättigt und es kommt spontan zur Aggregation von freien Metallatomen zu kleinen Clustern. Durch diese Keimbildung sinkt die Anzahl der freien Monomere unter die Nukleationsgrenze. Die zuvor entstandenen Keime wachsen nun durch die weitere Anlagerung von Monomeren, bis sich zwischen der Anlagerung und Abgabe von Monomeren ein Gleichgewicht einstellt. In dieser Entwicklungsphase können Partikel durch Ostwald-Reifung wachsen.

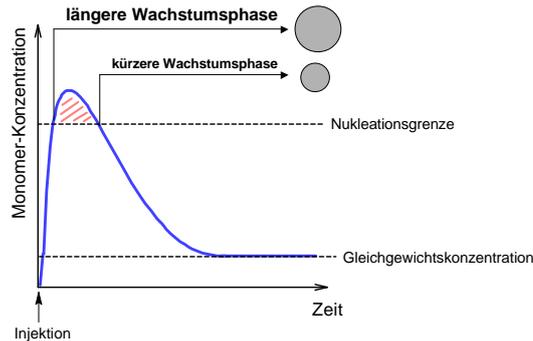


Abbildung 2.2: Konzentration an freien Monomeren in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei der Partikelbildung nach dem La Mer-Modell [37].

Dieses kinetische Wachstumsmodell ist von *K. Wojczykowski* für den Fall einer simultanen Zersetzung von zwei Komponenten erweitert worden, um Rückschlüsse auf die Legierungsbildung von FeCo-Nanopartikeln ziehen zu können [32, 30, 29]. Der hierbei angenommene Reaktionsverlauf ist in Abb. 2.3 gezeigt. Die beiden Precursoren A und B zerfallen in

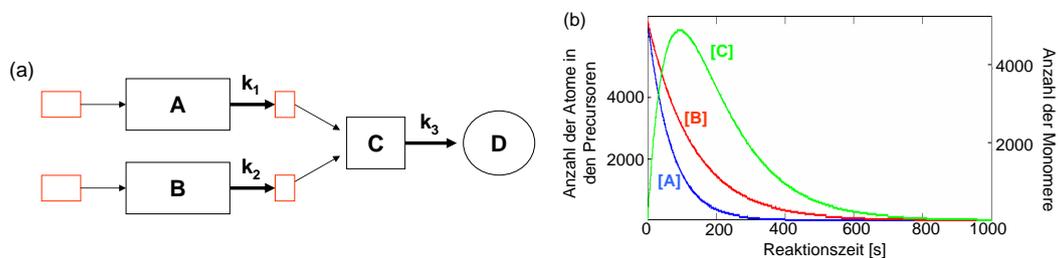


Abbildung 2.3: (a) Angenommener Reaktionsverlauf für die Bildung binärer Nanopartikel. Die roten Kästchen verdeutlichen mögliche Vor- oder Zwischenstufen beim Zerfall (vgl. [32]). (b) Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen [A] an Co- (blau) und [B] an Fe-Atomen (rot) in den in der Lösung verbliebenen Precursoren und die Monomerkonzentration [C] (grün). Für die Geschwindigkeitskonstanten sind $k_1=1,37 \cdot 10^{-2}$ 1/s, $k_2=7,52 \cdot 10^{-3}$ 1/s und $k_3=0,01$ 1/s angenommen worden [38].

einem Reaktionsprozess erster Ordnung mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 . Eventuelle Vor- bzw. Zwischenstufen des Zerfalls werden nicht berücksichtigt, da ausschließlich von der geschwindigkeitsbestimmenden Komponente ausgegangen wird. Die hierbei entstehenden Monomere (C) formen mit der Zeitkonstante k_3 die Partikel (D) [32]. In Abb. 2.3 (b) ist die exponentiell von der Reaktionszeit und den Zerfallskonstanten der Precursoren abhängige Abnahme der Konzentrationen der in den Precursoren verbliebenen Metallatome beider Metalle in der Lösung anhand eines Beispiels für die Synthese von 6,6 nm großen FeCo-Partikeln dargestellt [38]. Mit der daraus folgenden Konzentration an Monomeren [C], die mit dem Verlauf der Monomerkonzentration im La Mer-Modell vergleichbar ist, lässt sich aus der Massenerhaltung² auf die Konzentration [D] der Metal-

²Hier wird davon ausgegangen, dass alle Metallatome aus den Precursoren in Partikel umgesetzt werden.

latome, die sich in den Partikeln befinden schließen [32]:

$$[D] = [A]_0 + [B]_0 - [C] - [A] - [B] \quad (2.3)$$

(mit $[X]$: zeitabhängige Konzentration des Precursors X, $[X]_0$: Konzentration bei $t=0$)
Die aus den zeitabhängigen Konzentrationen bestimmbar Wachstumsraten für die verschiedenen Komponenten, ermöglichen eine Berechnung der in den resultierenden Partikel vorliegenden Komposition [32, 30, 29].

2.1.2 Stabilisierung

Eine Herausforderung bei der Herstellung von Nanopartikeln ist die Stabilisierung dieser Systeme, da die Bildung einer kompakten Phase in der Lösung im Normalfall energetisch günstiger ist als eine Verteilung von Partikeln mit großer Grenzfläche. Daher überwiegen in der Lösung die attraktiven Kräfte auf die Partikel, die eine Agglomeration oder die Bildung von Koagulaten bevorzugen. Um diesen Prozessen entgegen zu wirken, gibt es verschiedene Stabilisierungsmöglichkeiten [39]:

- **Ladungsstabilisierung:** erfolgt über die elektrostatische Abstoßung gleichnamiger Ladungen.
- **Stabilisierung durch Polymere:** wie z.B. PVP, die aufgrund ihrer Größe die Partikel voneinander trennen.
- **Sterische Stabilisierung:** erfolgt über die Anbindung von amphiphilen Molekülen an die Partikeloberfläche, die die Partikel voneinander trennen.

Da die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel sterisch stabilisiert sind, sollen im folgenden die hierfür verwendeten amphiphilen Moleküle und deren Eigenschaften vorgestellt werden.

Amphiphile Moleküle und sterische Stabilisierung

Liganden, die in der Literatur auch als Surfactants³ oder Detergenzien bezeichnet werden, binden während des Nanopartikelwachstums reversibel an die Clusteroberfläche an und bilden so eine dynamische organische Hülle, die die Cluster stabilisiert, aber gleichzeitig ein Wachstum zulässt. Bei den Liganden handelt es sich um amphiphile Moleküle, die aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil bestehen. Die Kopfgruppe, die üblicherweise den polaren, d.h. hydrophilen Teil des Moleküls darstellt, bindet entweder kovalent oder koordinativ an die Oberfläche des metallischen Partikelkerns. Der hydrophobe Rest des Moleküls, häufig eine Alkylkette, sorgt für die sterische Stabilisierung [40]. Als Kopfgruppen dienen meist Carboxyle, Amine, Thiole oder Phosphinoxide [39].

Durch die verschiedene Reaktivität wirken manche Liganden reaktionsbeschleunigend, z.B. indem sie die Zersetzung der Precursoren während der Synthese fördern. Ein Beispiel für einen solchen aktiven Liganden ist Tri-octyl-phosphin-oxid (TOPO) [35]. Während der Synthese wirkt TOPO durch die Erhöhung der Kohlenstoffmonoxid-Produktion als Katalysator, was durch FT-IR⁴ Messungen bestätigt worden ist [32]. Da TOPO gleichzeitig

Mögliche Reaktionsrückstände wie z.B. die Bildung von Metall-Oleaten werden nicht berücksichtigt.

³Abkürzung von engl. surface active agent [39].

⁴Eine Beschreibung der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie ist z.B. in [41] gegeben.

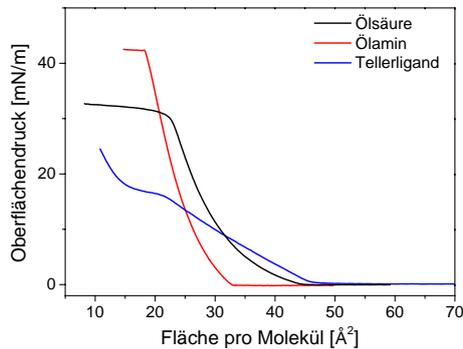


Abbildung 2.4: Messung des Oberflächendrucks in Abhängigkeit der Fläche zur Bestimmung des Platzbedarfs von Ölämin, Ölsäure und dem Tellerliganden.

vergleichsweise nur schwach an die Partikeloberfläche anbindet, fördert es einerseits das Wachstum der Partikelkerne [35, 42], andererseits werden die Partikel nur gering stabilisiert, so dass vermehrt Agglomerationen oder Ostwald-Reifungsprozesse auftreten können [43]. Dagegen verlangsamen große Moleküle oder Liganden, die kovalent an die Clusteroberfläche anbinden, wie z.B. Ölsäure das Wachstum, da sie ein Hindernis für ankommende, freie Monomere darstellen. Aus diesem Grund wird häufig mit einem binären Tensidgemisch aus z.B. TOPO und Ölsäure gearbeitet, welches die wachstumsfördernden Eigenschaften von TOPO mit der guten Stabilisierungsfähigkeit der Ölsäure kombiniert und so ein kontrolliertes Aufwachsen der Partikel erlaubt [35].

Die hydrophoben Alkylketten besitzen meist zwischen acht und 22 Kohlenstoffatomen. Durch Verwendung unterschiedlich langer Ketten lässt sich der Abstand der Nanopartikel bei einer Anordnung auf einem Substrat variieren. Bei einer Kettenlänge von C_8 oder kürzer wurde von *Sun et al.* eine unzureichende Stabilisierung im Falle 9 nm großer Co-Nanopartikel beobachtet [44].

Neben der Abhängigkeit der Stabilisierungsfähigkeit von der Ligandenlänge spielt auch der Platzbedarf der Liganden auf der Partikeloberfläche eine Rolle (siehe Gl. 2.5), da dieser maßgeblich die Anzahl der Liganden, die an die Partikeloberfläche anbinden können, bestimmt. Ein zur Stabilisierung von Nanopartikeln optimaler Ligand sollte daher eine ausreichend lange Alkylkette sowie eine platzsparende Kopfgruppengeometrie aufweisen [32].

Bestimmung des Platzbedarfs

Zur Bestimmung des Platzbedarfs der in dieser Arbeit häufig verwendeten Liganden ist eine Langmuir-Filmwaage benutzt worden. In Abb. 2.4 sind die gemessenen Isothermen für Ölsäure, Ölämin und den „Tellerliganden“⁵ gezeigt. Deutlich ist der Anstieg des Oberflächendrucks bei Verkleinerung der vorhandenen Fläche zu sehen. Während bei den Messungen für Ölsäure und Ölämin nur ein Phasenübergang erkennbar ist, lässt sich beim Tellerliganden auch nach dem Kollapspunkt ein weiterer Druckanstieg beobachten. Dieser wird vermutlich durch die Ausbildung einer Doppelschicht hervorgerufen. Aus den Messungen der Fläche am Kollapspunkt erhält man für die Ölsäure einen Platzbedarf von $22,4 \text{ \AA}^2$, für Ölämin $18,2 \text{ \AA}^2$ und für den Tellerliganden $20,2 \text{ \AA}^2$. Daher lässt sich sagen, dass das Ölämin die platzsparendste Kopfgruppengeometrie aufweist. Erstaunlich ist, dass der Tellerligand trotz der groß erscheinenden Pyrenringe, weniger Platz benötigt als die Ölsäure bei glei-

⁵Bei dem sogenannten Tellerliganden handelt es sich um die 4-Pyren-1-yl-Buttersäure. Die Pyrenringe bilden eine tellerförmige Struktur, die dem Liganden im Labor-Chargon seinen Namen (siehe Tab. 2.1). Weitere Details sind in Kap. 7.20 zu finden.

cher Kopfgruppe. Dies kann daran liegen, dass sich die Moleküle durch $\pi - \pi$ Bindungen zwischen den Pyrenringen geometrisch sehr günstig anordnen, so dass nur noch der tatsächliche Platz der Kopfgruppe eine Rolle spielt. Die gemessenen $20,3 \text{ \AA}^2$ stimmen mit den in der Literatur angegebenen Platzbedarf von etwa 20 \AA^2 für einfache Amphiphile mit einer vollständig ausgedehnten Kohlenwasserstoffkette wie z.B. der Stearin- oder Elaidinsäure überein [45]. In Ref. [45] wird ebenfalls berichtet, dass bei einer geringfügigen Verzweigung in der Alkylkette sich die räumliche Struktur ändert und der Platzbedarf ansteigt⁶. Dies ist auch bei der Ölsäure der Fall, weil diese aufgrund der *cis*-Doppelbindung in der Flexibilität der Kohlenwasserstoffkette eingeschränkt ist.

Tabelle 2.1 liefert eine Übersicht über die verwendeten Amphiphile, deren Struktur und den Platzbedarf⁷.

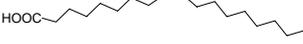
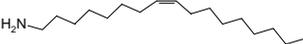
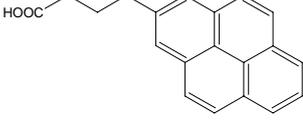
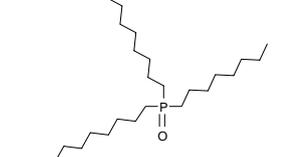
Amphiphil	Formel	Struktur	M [g/mol]	s [\AA^2]
Ölsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$		282,47	22,4
Ölamin	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$		267,5	18,2
Dodecanthiol	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$		202,40	16 [32]
4-Pyren-1-yl-Buttersäure (Tellerligand)	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2$		360,45	20,2
Tri-Octyl-Phosphinoxid (TOPO)	$\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{PO}$		386,6	-

Tabelle 2.1: Übersicht über einige in dieser Arbeit verwendete Liganden. Dabei bezeichnet M die Molmasse der Moleküle und s den Platzbedarf auf einer ebenen Oberfläche.

2.2 Selbstorganisation

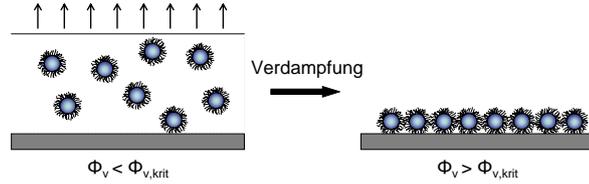
Unter der Selbstorganisation von Nanopartikeln versteht man i.A. den Übergang von einem ungeordneten Zustand der Partikel in der Suspension zu einer periodischen Anordnung auf einem Substrat (siehe Skizze Abb. 2.5). Dieser Ordnungsprozess beginnt nach *Alder* und *Wainwright*, sobald der Volumenanteil der Partikel in einer Suspension den kritischen Anteil von $\Phi_{krit} = 0,49$ überschreitet, wie aus molekulardynamischen Simulationen an einem Modell monodisperser, harter Kugeln, die nicht miteinander wechselwirken solange sie separiert vorliegen, hervorgeht [46, 47]. Da keine weiteren Wechselwirkungen angenommen wurden, wurde für diesen Phasenübergang als treibende Kraft die Entropie angesehen.

In realen Systemen spielen jedoch verschiedene Wechselwirkungen zwischen den Parti-

⁶Zum Beispiel steigt der Platzbedarf von 20 \AA^2 der Stearinsäure auf 32 \AA^2 bei der Isosteirinsäure [45].

⁷Da die Messung des Platzbedarfs auf der planen Fläche der Langmuir-Filmwaage stattfand, die Oberfläche der Partikel jedoch gekrümmt ist, ist zu beachten, dass bei einer Anbindung der Liganden an die Partikelkerne die Verzweigungen der Alkylketten der Liganden bei ihrer auf der Partikeloberfläche beanspruchten Fläche eine deutlich geringere Rolle spielen.

Abbildung 2.5: Skizze des Unordnungs-Ordnungsübergangs bei Verdampfung des Lösungsmittels einer Nanopartikelsuspension auf einem Substrat. Der Ordnungsprozess beginnt, wenn der Volumenanteil der Partikel den kritischen Wert $\Phi_{krit}=0,49$ übersteigt [47].



keln eine Rolle, die besonders bei einer hohen Konzentration der Partikel in der Suspension wichtig sind: Neben der langreichweitigen **Dipol-Dipol-Wechselwirkung** (E_{Dipol} siehe Gl. 2.14 Kap. 2.4.2), die bei ferromagnetischen Nanopartikeln eine Rolle spielt, wirkt auch die **Van-der-Waals (vdW) Wechselwirkung** zwischen zwei Partikeln attraktiv. Diese tritt aufgrund induzierter Dipole entlang der Verbindungslinie zwischen den Partikeln auf und lässt sich für sphärische Partikel mit gleichem Radius R durch den von *Hamaker* eingeführten Term beschreiben [48, 47]:

$$E_{vdW} = -\frac{H_a}{12} \cdot \left(\frac{4R^2}{(\delta + 2R)^2 - 4R^2} + \frac{4R^2}{(\delta + 2R)^2} + 2 \ln \left(\frac{(\delta + 2R)^2 - 4R^2}{(\delta + 2R)^2} \right) \right), \quad (2.4)$$

wobei H_a die Hamaker-Konstante⁸ und δ den Zwischenpartikelabstand beschreibt (siehe Skizze 3.3.1). Dagegen wird durch die angebondenen Liganden ein kurzreichweitiges, repulsives Potenzial erzeugt, das einer Agglomeration der Partikel entgegen wirkt. Diese **sterische Abstoßung** lässt sich nach *de Gennes* für sphärische Partikel mit dichter Ligandenhülle berechnen durch [49, 47]:

$$E_{sterisch} = 100 \cdot \frac{RL^2}{\delta\pi s^3} \cdot k_B T \cdot \exp \left(-\frac{\pi\delta}{L} \right) \quad (2.5)$$

(mit L : Dicke der Ligandenhülle, s : Durchmesser der von dem Liganden auf der Partikeloberfläche beanspruchten Fläche (siehe Tabelle 2.1)).

Um eine stabile Suspension magnetischer Nanopartikel zu erhalten, müssen sich diese repulsiven und attraktiven Kräfte kompensieren. Daher erhält man ein Gesamtpotenzial von $E_{gesamt} = E_{vdW} + E_{Dipol} + E_{sterisch}$ [48]. In Abb. 2.6 ist ein Beispiel für die Berechnung des Gesamtpotenzials für zwei superparamagnetische, 3,3 nm große Co-Partikel gegeben. Die Partikel sind mit Ölsäure ($s=0,505$ nm, $L=1,17$ nm) stabilisiert und aus TEM Untersuchungen ist ein Zwischenpartikelabstand von $\delta=(4,3\pm 0,3)$ nm bekannt [38]. Als Hamaker-Konstante ist $H_a=1,95$ eV verwendet worden, die aus der Literatur für Ag-Ag Wechselwirkungen über eine Kohlenwasserstoffschicht bekannt ist [47]. Das Gesamtpotenzial zeigt ein attraktives Energieminimum bei einem Zwischenpartikelabstand von etwa 3,6 nm, bevor unterhalb von einem Abstand von 3,0 nm die Abstoßung dominiert.

Bei Anordnung von Nanopartikeln auf einem Substrat können zusätzlich laterale **Kapillarkräfte** zwischen benachbarten Nanopartikeln eine Rolle spielen, sobald die Dicke des Lösungsmittelfilms bei der Verdampfung kleiner als der Partikeldurchmesser wird [50]. Die Kapillarkraft verursacht eine Kohäsion der Partikelanordnung und lässt sich durch

$$F_{kapillar} = 2\pi D\gamma \cos \phi \quad (2.6)$$

bestimmen [48]. Sie hängt daher neben der Oberflächenspannung γ des Lösungsmittels und dem Kontaktwinkel des Flüssigkeitsmeniskus ϕ auch von dem Durchmesser D der Partikel

⁸Die Hamaker-Konstante hängt von den dielektrischen Eigenschaften der wechselwirkenden Nanopartikel und dem Lösungsmittel ab und ist für metallische Materialien größer als für Halbleiter [48].

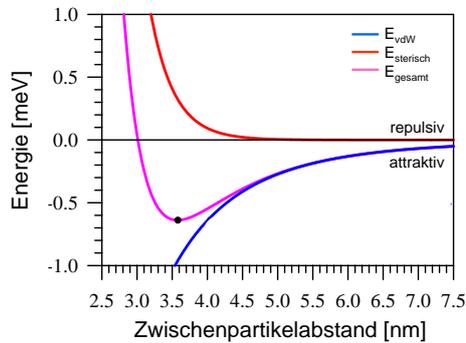


Abbildung 2.6: Gesamtpotenzial berechnet aus den Beiträgen der sterischen Abstoßung (rot) und der attraktiven van der Waals Wechselwirkung (blau) für zwei mit Ölsäure stabilisierte Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 3,3 nm [38].

ab. Aufgrund dieser linearen Abhängigkeit sind für größere Partikel stärkere Kapillarkräfte zu erwarten als für kleine Partikel bei gleichem Lösungsmittel, woraus eine höhere Ordnung resultieren kann.

Des Weiteren können die van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem Substrat sowie Wechselwirkungen zwischen Substrat und Lösungsmittel einen bedeutenden Einfluss auf die Anordnung von Nanopartikeln haben.

Aufgrund der Abhängigkeit der Selbstorganisation von Nanopartikeln von vielen Parametern, ist einerseits eine genaue Vorherbestimmung der Anordnung in diesen komplexen Systemen schwierig. Andererseits bietet sich hierdurch die Möglichkeit, den Anordnungsprozess auf verschiedene Arten während der Probenpräparation gezielt zu beeinflussen (siehe Kap. 5.5.2).

2.3 Magnetismus in Nanostrukturen

Die magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers werden durch die Bewegung der Elektronen bestimmt. Jedes Elektron führt zwei Arten von Rotationsbewegungen aus, deren Impulse unterschiedliche Momente erzeugen. Aus der Bewegung des Elektrons um den Atomkern erhält man das **Bahnmoment** $\vec{\mu}_L$ und aus dem Eigendrehimpuls das **Spinmoment** $\vec{\mu}_S$

$$\vec{\mu}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{L} \quad \vec{\mu}_S = -\frac{\mu_B g_e}{\hbar} \cdot \vec{S} \quad (2.7)$$

(mit \vec{L} : Drehimpuls, $\hbar = h/2\pi = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Jsek}$, \vec{S} : Spin, g_e : g-Faktor).

Dabei bezeichnet μ_B das kleinste magnetische Dipolmoment, das Bohrsche Magneton: $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ (e : Elektronenladung, m_e : Elektronenmasse [51]). Das magnetische Moment eines Atoms setzt sich aus Spin- und Bahnmoment zusammen.

Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes der Stärke \vec{H} führt zu einer Quantisierung der Momente in Magnetfeldrichtung. Dabei richten sich die Spinmomente parallel zum Feld aus, während die antiparallele Einstellung für die Bahnmomente energetisch günstiger ist⁹. Je nachdem welcher Anteil im Gesamtmoment überwiegt, ergeben sich unterschiedliche magnetische Eigenschaften. Man unterscheidet zwischen diamagnetischen (antiparallele)

⁹Dies lässt sich halbklassisch erklären: durch die mit dem externen Magnetfeld induzierte Spannung wird der Kreisstrom, der durch die Elektronenbewegung um den Atomkern entsteht, geändert. Diese Änderung wirkt nach der Lenzschen Regel der Ursache ihrer Entstehung entgegen.

und paramagnetischen Substanzen (parallele Einstellung der Momente), zu denen auch die ferromagnetischen Materialien mit einer periodischen Spinstruktur gehören.

Die Magnetisierung \vec{M} ist definiert als die Summe der magnetischen Momente pro Volumeneinheit [51]:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V} \quad (2.8)$$

Die Magnetisierung hat im SI-System die Einheit [A/m] und im Gauß-System [emu/cm³]. In dieser Arbeit wird bei Beschreibung magnetischer Größen vorzugsweise das Gauß-System verwendet. Eine Übersicht über die Umrechnungsfaktoren bei der Übertragung der Einheiten in das SI-System ist im Anhang gegeben.

2.3.1 Ein-Domänen-Teilchen

Die magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Materialien werden durch das Wechselspiel der starken kurzreichweitigen Austauschkopplung und der langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt. Die Austauschkopplung bevorzugt eine parallele Ausrichtung, während die Dipol-Wechselwirkung eine antiparallele Ausrichtung der Spins hervorruft. Durch das Bestreben, einen möglichst energiearmen Zustand einzunehmen, d.h. das äußere magnetische Streufeld zu minimieren, bilden sich in ferromagnetischen Festkörpern unterhalb der Curie-Temperatur Bereiche, innerhalb derer die Spins parallel stehen, die aber gegeneinander eine antiparallele Ausrichtung haben. Solche Domänen sind durch Bloch- oder Néel-Wände voneinander getrennt.

Mit einer Verkleinerung des Volumens des Festkörpers nimmt die Anzahl solcher Domänen ab, bis eine kritische Größe erreicht wird unterhalb derer die Ausbildung einer Domänenwand energetisch ungünstiger ist als das größere Streufeld des eindomänigen Zustandes. Bei dieser Partikelgröße D_S ist das Koerzitivfeld am größten (siehe Abb. 2.7). Beispielsweise

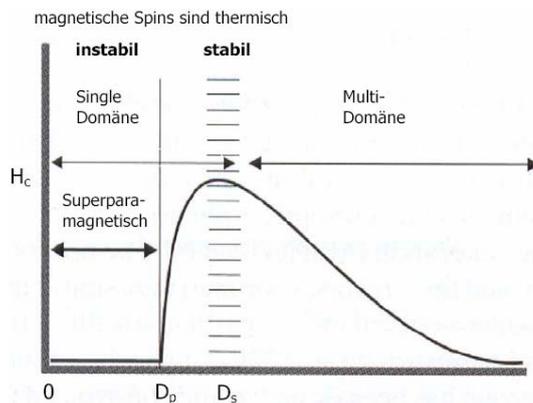


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des intrinsischen Koerzitivfeldes von der Partikelgröße [52].

haben Domänenwände bei Kobalt-Festkörpern einen Abstand von 0,1-1 μm , so dass Co-Nanopartikel mit Durchmessern $\leq 70 \text{ nm}$ als *Ein-Domänen-Teilchen* gelten [35, 51].

Bei einer weiteren Volumenreduzierung der Partikel, sinkt mit der Anzahl der austauschgekoppelten Spins ebenfalls die Koerzitivfeldstärke, bis sich die Partikel unterhalb eines kritischen Durchmessers superparamagnetisch verhalten (siehe nächster Abschnitt).

Das magnetische Verhalten solcher Ein-Domänen-Teilchen lässt sich mit der Stoner-Wohlfarth-Theorie beschreiben (siehe z.B. [53]). Der Energiebetrag, der zur Ummagnetisierung eines Ein-Domänen-Teilchens aufgebracht werden muß, ist proportional zur effektiven Anisotropiekonstanten und dem Partikelvolumen [54]: $\Delta E \sim KV$.

Die effektive Anisotropiekonstante wird als Maß der Anisotropie benutzt und beschreibt die Austauschenergie pro Volumenanteil. Sie setzt sich additiv aus verschiedenen extrinsischen und einem intrinsischen Beitrag zusammen. Der intrinsische Beitrag, die *magnetokristalline Anisotropie* ist durch die Vorzugsrichtung der Magnetisierung entlang bestimmter Kristallachsen bedingt. Dabei werden die Richtungen mit der kleinsten Magnetisierungsarbeit als „leichte Achsen“ bezeichnet. Beispielsweise sind bei hcp Co die leichten Richtungen durch die positive und negative hexagonale Achse ($\langle 0001 \rangle$) gegeben (Abb. 2.8, links) [55]. Bei binären Legierungen, wie z.B. FeCo, hängt die Stärke der Anisotropie stark von der chemischen Zusammensetzung und der Ordnung der Legierung ab (Abb. 2.8, rechts).

Die wichtigsten extrinsischen Beiträge zur effektiven Anisotropiekonstanten sind Form-

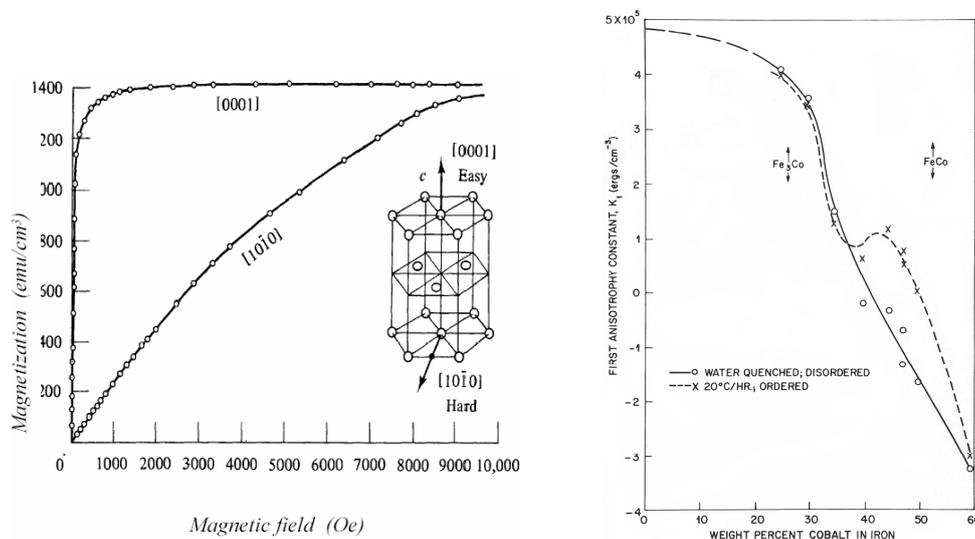


Abbildung 2.8: Links: Magnetisches Verhalten für die leichte und schwere Achse eines hcp Co-Kristalls [55]. Rechts: Abhängigkeit der Anisotropiekonstanten von der chemischen Zusammensetzung und Ordnung in einer FeCo-Legierung [56].

, Oberflächen- und magnetoelastische Anisotropie. Durch die *Formanisotropie* bei nicht sphärischen Partikeln oder Dünnschichtsystemen, wird die Magnetisierung in Richtung der ausgedehnteren Dimension energetisch begünstigt, wodurch bei senkrechter und paralleler Orientierung zur längeren unterschiedliche magnetische Eigenschaften messbar sind. Die bei den Nanopartikeln deutlich höhere *Oberflächenanisotropie* sorgt letztendlich für eine insgesamt höhere effektive Anisotropiekonstante als bei den entsprechenden Bulk-Materialien. Mit dem *magnetoelastischen Anisotropie*-Beitrag wird den magnetoelastischen Verzerrungen der Geometrie, die ein Ferromagnet unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes erfahren kann, Rechnung getragen.

2.3.2 Superparamagnetismus

Der zur Ummagnetisierung eines Ein-Domänen-Teilchens benötigte Energiebetrag KV kann unterhalb eines kritischen Volumens durch die thermische Energie $k_B T$ aufgebracht werden. Partikel einer solchen Größe verhalten sich superparamagnetisch, d.h. die magnetischen Momente fluktuieren thermisch angeregt zwischen den leichten Achsen des Kristallgitters. Infolgedessen geht die Magnetisierungskurve superparamagnetischer Partikel zwar wie bei Ferromagneten in Sättigung, zeigt aber kein Koerzitivfeld oder Remanenzmoment.

Der Verlauf einer solchen Magnetisierungskurve lässt sich für nicht wechselwirkende, identische Partikel mit der Langevin-Funktion L beschreiben [57]:

$$\frac{M(H)}{M_S} = L\left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T}\right) = \operatorname{cotgh}\left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{\mu_0 m H}\right) \quad (2.9)$$

Da in realen Partikelsystemen meist eine Größenverteilung $f(V)$ vorliegt, wird über die verschiedenen Langevinfunktionen integriert, so dass der Magnetisierungsprozess mittels

$$\frac{M(H)}{M_S} = \int_0^\infty L\left(\frac{\mu_0 m(V) H}{k_B T}\right) f(V) dV \quad (2.10)$$

beschrieben werden kann.

Die Wahrscheinlichkeit für einen thermisch aktivierten Ummagnetisierungsprozess beträgt $P(t_{\text{mess}}) = 1 - \exp(-\frac{t_{\text{mess}}}{\tau})$, wobei t_{mess} die Detektionszeit bei einer Messung und τ die Relaxationszeit ist. Diese charakteristische Zeitkonstante lässt sich nach Néel und Brown aus einer Funktion der beteiligten Energien bestimmen [58, 59]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

Dabei steht τ_0 über $\tau_0 = \frac{1}{2\pi f_0}$ mit der Lamor-Frequenz f_0 in Zusammenhang und weist für superparamagnetische Systeme typische Werte von $10^{-10} - 10^{-12}$ s auf.

Wenn τ größer ist als die Detektionszeit, lässt sich ein ferromagnetisches Verhalten beobachten. Nimmt man eine charakteristische Messzeit von 100 s an, lässt sich aus der Bedingung

$$V = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_{sp}}{2}\right)^3 = 25 \frac{k_B T}{K_1} \quad (2.12)$$

für ein sphärisches Partikel mit uniaxialer Anisotropie der kritische Partikeldurchmesser D_{sp} abschätzen [60, 61]. Umgekehrt lässt sich bei bekanntem Durchmesser die Blockingtemperatur bestimmen, unterhalb derer ferromagnetisches Verhalten beobachtet werden kann. Liegt diese oberhalb der Curie-Temperatur wird das Partikel keinen Superparamagnetismus zeigen.

In Tabelle 2.2 ist ein Überblick über die superparamagnetischen Limits, die Sättigungsmagnetisierungen und Anisotropiekonstanten verschiedener Materialien bzw. Legierungen gegeben.

Zusammensetzung	M_S [eum/cm ³]	K_1 [J/m ³]	D_{SP} [nm]
hcp-Co	1400	$4,1 \cdot 10^5$	7,8
fcc-Co	1420	$2,7 \cdot 10^5$	15,8
bcc-Fe	1740	$4,8 \cdot 10^4$	16,0
Fe ₅₀ Co ₅₀	1910	0	-
Fe ₇₀ Co ₃₀	1993	$3,5 \cdot 10^4$	17,8
Fe ₂ O ₃	380	$1,6 \cdot 10^4$	34,9
Fe ₃ O ₄	415	$1,3 \cdot 10^4$	28

Tabelle 2.2: Übersicht über die Sättigungsmagnetisierung M_S , Anisotropiekonstanten K_1 und die superparamagnetischen Limits D_{SP} für verschiedene Materialien [62, 29, 63, 64, 56].

2.4 Magnetische Austauschkopplungen

Ferromagnetische Materialien, die durch eine Zwischenschicht voneinander getrennt sind, können je nach Material der Zwischenschicht entweder direkt oder indirekt gekoppelt sein. Während magnetische Materialien als Zwischenschicht eine direkte magnetische Austauschwechselwirkung ermöglichen und so z.B. im Falle einer antiferromagnetischen Schicht zum *Exchange-bias* führen, können dia- oder paramagnetische Materialien für eine indirekte Kopplung sorgen [65]. Diese Kopplungen sind technologisch von Bedeutung, da sie z. B. eine Grundlage für spinabhängige Transportphänomene (siehe Abschnitt 2.5) darstellen, und sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

2.4.1 Direkte magnetische Kopplungen

Ferromagnetische Kopplung

Direkt aneinander grenzende ferromagnetische Schichten richten sich parallel aus und schalten bei Ummagnetisierungsprozessen gemeinsam. Diese Kopplung findet sich gelegentlich auch im Falle sehr dünner, nicht magnetischer Zwischenschichten, in denen magnetische Verunreinigungen eine direkte Wechselwirkung erlauben. Bei ligandenstabilisierten Partikeln kann diese Kopplung erst eine Rolle spielen, wenn die Partikel durch z.B. Alterungsprozesse agglomerieren.

Exchange-bias

Die Austauschkopplung an der Grenzfläche zwischen einem ferromagnetischen (FM) und einem antiferromagnetischen (AFM) Material kann zu einer unidirektionalen Anisotropie führen. Diese Austauschanisotropie wurde erstmals 1957 von *Meiklejohn* und *Bean* an natürlich oxidierten Co-Nanopartikeln beobachtet [66]. Bei einer Abkühlung dieser Nanopartikel in einem äußeren Magnetfeld konnten sie eine Verschiebung der Hysteresekurve in entgegengesetzter Richtung zum Magnetfeld, das während des Abkühlens anlag, beobachten. Diese von der Abkühlungsprozedur abhängige Verschiebung der Hysteresekurve wird allgemein als „Exchange-bias“ (EB) bezeichnet.

Das einfachste Modell zur Beschreibung dieses Effektes geht davon aus, dass lateral homogene Materialien ohne Variation in der Spinstruktur vorliegen, wobei die AFM Spins an der Grenzfläche nicht kompensiert sind [67]. In Abb. 2.10 ist die Vorstellung der Abläufe während des Ummagnetisierungsprozesses im Rahmen dieses Modells skizziert. Bei einem Aufheizen der Probe über die Néel-Temperatur T_N der AFM Schicht, aber unterhalb der Curie-Temperatur T_C des Ferromagneten, können die Spins der FM Schicht in Richtung eines externen Magnetfeldes \vec{H} ausgerichtet werden, während die Spins der AFM Schicht bei dieser Temperatur ungeordnet bleiben (Abb. 2.10 (i)). Bei Kühlung der Probe im Magnetfeld (hier positive Richtung) bis unterhalb der Néel-Temperatur werden die Spins der AFM Schicht an der Grenzfläche von den angrenzenden FM Spins aufgrund der Austauschkopplung beeinflusst. Bei angenommener ferromagnetischer Kopplung zwischen den Grenzflächenspins ordnet sich die erste Lage der AFM Spins parallel zu den in Feldrichtung ausgerichteten FM Spins an, während sich die restlichen Lagen der AFM Spins jeweils antiparallel zueinander ausrichten (Abb. 2.10 (ii)). Wenn bei Messung des Ummagnetisierungsverhaltens das äußere Magnetfeld in die Richtung des Feldes während des Kühlprozesses zeigt, bleibt dieser Spinzustand zunächst erhalten. Sobald die Richtung des Feldes sich ändert, wirkt ein Drehmoment auf die Spins der FM Schicht, das eine Drehung der Spins in

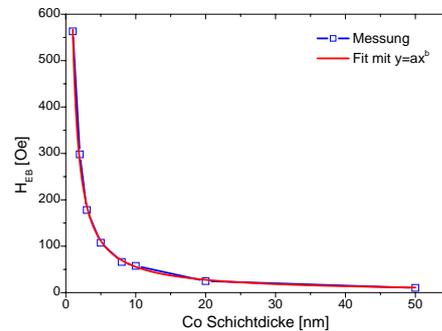
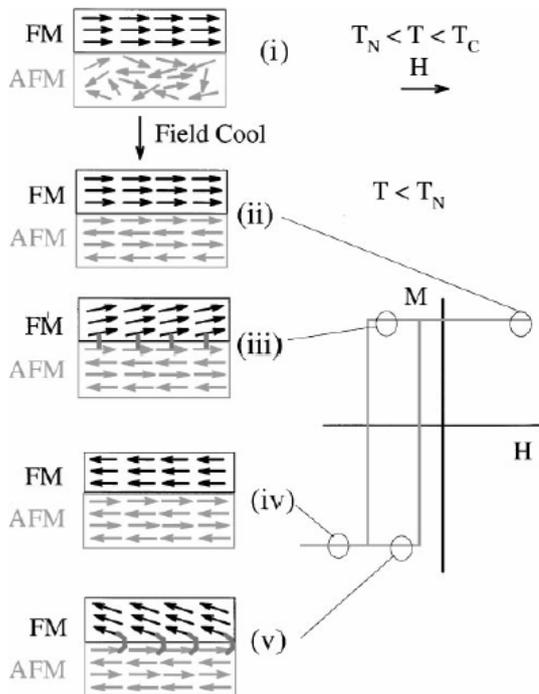


Abbildung 2.9: H_{EB} als Funktion der Schichtdicke des Ferromagneten. Die Messungen wurden an gesputterten $\text{Cu}_{5 \text{ nm}}/\text{Co}_x \text{ nm}/\text{MnIr}_{10 \text{ nm}}$ Schichtsystemen bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein Fit mit $H_{EB} = a \cdot d_{\text{Co}}^b$ ergibt die Parameter $a = 566,92 \pm 7,94$ und $b = -1,008 \pm 0,024$.

Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des einfachen Modells für den Exchange-bias-Effekt (aus [67]).

Feldrichtung bevorzugt. Wenn die magnetische Anisotropie des AFM groß genug ist, bleibt die Spinrichtung im AFM erhalten. Durch die Austauschkopplung wird für FM Spins an der Grenzfläche ein zusätzliches Drehmoment erzeugt, welches entgegengesetzt zu demjenigen des äußeren Feldes wirkt (Abb. 2.10 (iii)). Daher sind stärkere Magnetfelder notwendig, um die FM Spins in Feldrichtung zu drehen und die Probe magnetisch zu sättigen, als ohne angrenzenden Antiferromagneten (Abb. 2.10 (iv))¹⁰. Auf dem Rückweg von negativen zu positiven Feldern ist die Rotation der Spins im FM einfacher als im ungekoppelten Fall, da beide Drehmomente in dieselbe Richtung wirken, d.h. die Hysteresekurve ist in Richtung negativer Felder verschoben (Abb. 2.10 (v)).

Neben der Verschiebung der Hysteresekurve lässt sich in EB-Systemen häufig eine Verbreiterung der Hysterese beobachten [66, 68, 69]. In dem vorgestellten einfachen Modell wird die Vergrößerung des Koerzitivfeldes mit einer niedrigen Anisotropie des AFM erklärt [68]. In diesem Fall ist es energetisch günstiger, wenn sich die AFM Spins mit dem FM bei Änderung des äußeren Feldes mitdrehen. Die zusätzliche Energie, die für die Rotation der AFM Spins aufgebracht werden muß, zeigt sich in der Vergrößerung des Koerzitivfeldes. In dem Fall von austauschgekoppelten Co/CoO-Systemen ist die magnetische Anisotropie des AFM jedoch mehr als eine Größenordnung größer als diejenige des FM. Deshalb ist eine Ausrichtung der Spins des AFM bei typischen Labor-Magnetfeldstärken (bis zu 5 T) nicht wahrscheinlich [70]. Trotzdem lassen sich bei den meisten Co/CoO-Nanopartikel Systemen beide Effekte gleichzeitig beobachten. Dies kann durch die Rauigkeit der Grenzfläche, strukturelle Defekte oder verschiedene Korngrößen erklärt werden, da diese die magnetische Anisotropie des AFM lokal beeinflussen können.

¹⁰Im Rahmen dieses einfachen Modells wird von einer kohärenten Rotation der FM Spins ausgegangen, während die Orientierung der AFM Spins unverändert bleibt.

Aus diesem intuitiven Modell erhält man für die Größe der Verschiebung H_{EB} [71]:

$$H_{EB} = \frac{\Delta J_{Int}}{\mu_0 M_{FM} d_{FM}} = \frac{J_{Int} \mu_{FM} \mu_{AFM}}{a_{AFM}^2 \mu_0 M_{FM} d_{FM}} \quad (2.13)$$

wobei ΔJ_{Int} die Austauschenergiedichte an der Grenzfläche, M_{FM} (d_{FM}) die Magnetisierung (die Schichtdicke) des Ferromagneten, J_{Int} die Austauschenergie der Grenzfläche, $\mu_{AFM(FM)}$ die atomaren magnetischen Momente des AFM (FM) und a_{AFM}^2 den (kubischen) Gitterparameter des AFM beschreibt.

Die hieraus erwartete inverse Proportionalität zwischen H_{EB} und der Schichtdicke des Ferromagneten stimmt sehr gut mit experimentellen Beobachtungen überein, wie in Abb. 2.9 am Beispiel gesputterter Co/IrMn-Schichten zu sehen ist.

Dagegen sind die experimentell beobachteten Werte für H_{EB} üblicherweise zwei bis drei Größenordnungen kleiner als das Modell vorhersagt [68]. Dies liegt daran, dass mikrostrukturelle Einflüsse, wie z. B. Grenzflächenrauigkeit und Durchmischung, die zu Variationen in der Spinstruktur des AFM führen, vernachlässigt werden, aber für diesen Grenzflächeneffekt eine wichtige Rolle spielen. Ein allgemein gültiges Modell, das alle experimentellen Beobachtungen beschreiben kann, gibt es nicht¹¹. In der Literatur werden verschiedene Modelle, die die mikrostrukturellen Einflüsse stärker berücksichtigen diskutiert. Für Zusammenfassungen dieser Modelle wird an dieser Stelle auf die Referenzen [71, 72, 68, 69, 73] verwiesen.

2.4.2 Indirekte Kopplungen

Die Streufeldkopplung

Die **Streufeld-** oder auch **Dipol-Dipol-Kopplung** kann bei der Anordnung ferromagnetischer Partikel sowie bei lithographisch strukturierten Dünnschichtproben an den Rändern der Schichtstapel eine Rolle spielen. Das Streufeld eines ferromagnetischen Nanopartikels bewirkt bei der Anordnung weiterer Partikel eine Ausrichtung derer Momente in Richtung der Feldlinien des ersten, fixierten Partikels. Zur Illustration ist in Abb. 2.11 (a) ein idealisiertes System aus fünf Dipolen dargestellt. Hierbei wurde die Energie in Bezug auf das zentrale Dipolmoment minimiert, wobei die Wechselwirkungen zwischen den anderen Dipolen vernachlässigt wurde [74]. Die von der Dipol-Kopplung bevorzugte Anordnung von Partikeln in Ketten mit gleicher Ausrichtung der Momente sowie einer antiparallelen Ausrichtung benachbarter Partikelreihen ist ersichtlich.

Die Energie dieser Wechselwirkung lässt sich mit

$$E_{Dipol} = - \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{H}_i \quad \text{mit} \quad \vec{H}_i = \frac{m}{4\pi V} \cdot \sum_j G_{ij} \cdot \vec{s}_j \quad (2.14)$$

beschreiben. Dabei ist \vec{m}_i das Moment eines gegebenen Dipols, \vec{H}_i das aus der Überlagerung der umgebenen Dipolfelder entstehende Magnetfeld am Ort des Partikels, \vec{s}_j der Spinvektor und G_{ij} ein von der Geometrie der Dipolanordnung abhängiger Tensor. Deshalb ist die Dipol-Energie nur bei bekannter Partikelanordnung bestimmbar.

Die Abhängigkeit des magnetischen Streufeldes eines Nanopartikels vom Abstand zu der Partikeloberfläche ist in Abb. 2.11 (b) dargestellt. Für die Berechnung sind 10 nm große Co-,

¹¹Da die Qualität der Grenzfläche entscheidend für die Größe des beobachteten Effektes ist, variieren die experimentellen Beobachtungen in Abhängigkeit von dem System und der jeweiligen Präparationstechnik stark.

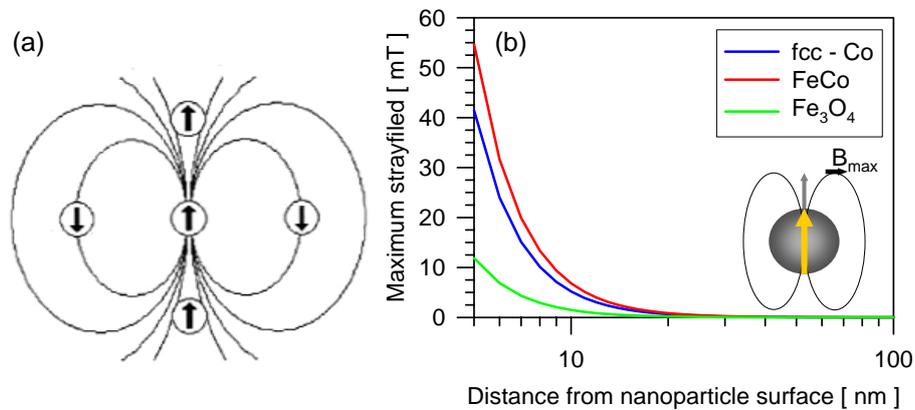


Abbildung 2.11: (a) Anordnung von fünf Dipolen in dem vom zentralen Dipol erzeugten magnetischem Streufeld (aus [74]). (b) Berechnung des maximalen Streufelds (B_{max}) für 10 nm große Co-, FeCo- und Fe₃O₄-Nanopartikel als Funktion des Abstands zur Partikeloberfläche [38].

FeCo-, bzw. Fe₃O₄-Nanopartikel angenommen worden [38]. Aufgrund der höheren Sättigungsmagnetisierung der FeCo-Legierung ist das maximale Streufeld des FeCo-Partikels bei gleichem magnetischen Volumen etwa 4,5 mal so groß wie das Streufeld eines Magnetitpartikels. Aus der Abstandsabhängigkeit ist deutlich ersichtlich, dass die Nanopartikel über die Streufeldkopplung nur einen geringen Einfluss auf ihre übernächsten Nachbarn haben können, da bei einem Abstand von 16 nm¹² nur noch etwa 3% des maximalen Streufeldes eines FeCo-Partikels übrig bleiben.

In strukturierten Schichtsystemen führt die Minimierung der Streufeldenergie zu einer bevorzugten antiferromagnetischen Ausrichtung der benachbarten, ferromagnetischen Schichten. Da die Streufeldenergie proportional zum magnetischen Moment ist, lässt sie sich durch Wahl der Materialien oder dem magnetischen Volumen einstellen, was technologisch z.B. beim künstlichen Ferrimagneten genutzt wird [75].

Die Zwischenschichtaustauschkopplung

Die Zwischenschichtaustauschkopplung („*interlayer exchange coupling*” - IEC) beeinflusst die relative Orientierung der Magnetisierungen von ferromagnetischen Schichten, die durch eine nichtmagnetische, metallische Zwischenschicht getrennt sind. Diese Kopplung, die über die Leitungselektronen des Metalls der Zwischenschicht entsteht, wurde erstmals von *P. Grünberg et al.* an Fe/Cr/Fe-Schichtsystemen 1986 beschrieben [76]. Experimentell wurden drei verschiedene Kopplungstypen beobachtet¹³: die ferromagnetische-, die antiferromagnetische- und die 90°-Zwischenschichtkopplung¹⁴.

Eine phänomenologische Beschreibung der Zwischenschichtaustauschkopplung für zwei durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht getrennte, ferromagnetische Schichten lie-

¹²Hierfür ist ein Zwischenpartikelabstand von 3 nm angenommen worden.

¹³Dies ist der Fall, wenn für die ferromagnetischen Schichten 3d Metalle oder deren Legierungen verwendet werden. Bei der Verwendung von Selten Erd-Systemen können zusätzlich Verdrehungen beobachtet werden [65].

¹⁴Wobei es ebenfalls zu Überlagerungen der AFM- oder FM-Kopplung mit der 90° Ausrichtung kommen kann, wodurch der durch die Magnetisierungsrichtungen eingeschlossene Winkel einen Zwischenwert annimmt [65].

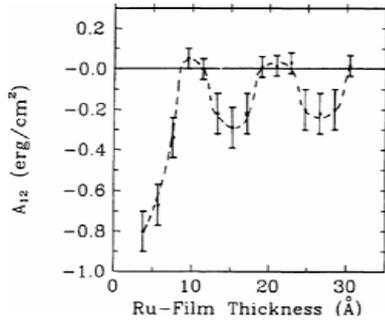


Abbildung 2.12: Abhängigkeit der Zwischenschichtaustauschkopplung von der Dicke der Zwischenschicht gemessen an Co/Ru-Multilag. Eine genaue Definition der Austauschkopplungskonstante die hier als A_{12} bezeichnet wird, ist in Ref. [80] gegeben (aus [80]).

fert die zugehörige Zwischenschichtkopplungsenergie E_{IEC} [77] :

$$\begin{aligned}
 E_{IEC} &= -J_L \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| \cdot |\vec{M}_2|} - J_Q \left(\frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{|\vec{M}_1| \cdot |\vec{M}_2|} \right)^2 \\
 &= -J_L \cos(\Delta\phi) - J_Q (\cos(\Delta\phi))^2
 \end{aligned} \quad (2.15)$$

Hierbei bezeichnet $\Delta\phi$ den Winkel zwischen den Magnetisierungen \vec{M}_1 und \vec{M}_2 von der ersten und der zweiten ferromagnetischen Schicht und J_L und J_Q die bilineare bzw. die biquadratische Kopplungskonstante. In Abhängigkeit von der Größe und dem Vorzeichen der beiden Kopplungskonstanten treten verschiedene Kopplungen auf. Für den Fall das J_L der dominierende Parameter ist, ergibt sich eine FM Kopplung für ein positives J_L , bzw. eine AFM Kopplung wenn J_L negativ ist. Dahingegen ist für eine 90° Austauschkopplung eine große negative biquadratische Kopplungskonstante charakteristisch [65].

Für den Fall geringer Anisotropien, lässt sich die Kopplungskonstante J für einen Dreilager mit ferromagnetischen Schichten der Dicken d_1 und d_2 ausdrücken durch [77, 78]:

$$J = J_L + 2J_Q = -\mu_0 H_{sat} \frac{M_1 d_1 M_2 d_2}{M_1 d_1 + M_2 d_2} \quad (2.16)$$

An Gl. 2.16 ist die Bedeutung des Sättigungsfeldes H_{sat} zu erkennen, welches in der Literatur als ein Maß für die Stärke der Kopplung verwendet wird.

Bereits 1990 berichtete *Parkin et al.* von Oszillationen der Zwischenschichtkopplung in Abhängigkeit von der Zwischenschichtdicke für verschiedene Materialien [79]. Für manche Schichtdicken diese Kopplung war ferromagnetisch und bevorzugte parallele Ausrichtungen der Magnetisierung ohne ein angelegtes Feld für andere antiferromagnetisch. Ein Beispiel für diese oszillierende Natur der Zwischenschichtkopplung ist in Abb. 2.12 zu sehen. Das Vorzeichen von Kopplungskonstante variiert mit der Schichtdicke. Hier wurde die Kopplungskonstante für Co/Ru-Multilagen als Funktion der Ru Schichtdicke mittels der Brillouin-Lichtstreuung experimentell bestimmt [80].

Für die physikalische Ursache der Zwischenschichtaustauschkopplung und insbesondere für die oszillierende Schichtdickenabhängigkeit sind verschiedene Modelle vorgestellt worden, die z. B. in den Referenzen [65, 81] beschrieben werden.

Die Néel-Kopplung

Bei der Néel-Kopplung handelt es sich um eine magnetostatische Kopplung (oft auch „orange-peel“-Kopplung genannt), die durch die Grenzflächenrauigkeit zwischen den magnetischen

und der nichtmagnetischen Schicht hervorgerufen werden kann. Bei einer korrelierten Rauigkeit kann ein oszillierendes Dipolfeld an der Grenzfläche erzeugt werden, das eine ferromagnetische Ausrichtung der magnetischen Schichten bewirkt (für weitere Details siehe z.B. [75, 82, 83]).

2.5 Spinabhängige Transportphänomene

2.5.1 Der Riesenmagnetowiderstandseffekt

Der Riesenmagnetowiderstandseffekt („*giant magnetoresistance*“- GMR) beschreibt die Abhängigkeit des Widerstands von der relativen Orientierung der Magnetisierungsrichtungen von zwei ferromagnetischen Schichten, die durch eine nichtmagnetische Zwischenschicht getrennt sind. Allgemein lässt sich sagen, dass ein GMR-Effekt dann beobachtet werden kann, wenn ein äußeres Magnetfeld ein Umschalten von einer antiparallelen zu einer parallelen Orientierung der Magnetisierungen der Schichten bewirkt. Die GMR-Effektamplitude, häufig kurz als GMR bezeichnet, ist definiert als die relative Änderung des Widerstands von der parallelen zur antiparallelen Magnetisierungsrichtung der ferromagnetischen Schichten:

$$GMR \equiv \frac{\Delta R}{R_{min}} = \frac{R_{min} - R_{max}}{R_{min}} \quad (2.17)$$

hierbei steht R_{min} (R_{max}) für den minimalen (maximalen) Widerstand, der bei magnetischer Sättigung (ohne Magnetfeld) erreicht wird.

Obwohl die Entdeckung des Effektes 1988 an Fe/Cr-Schichtsystemen gemacht worden ist¹⁵, ist der Effekt nicht nur auf Schichtsysteme begrenzt, sondern tritt auch in granularen Materialien, bestehend aus magnetischen Ausscheidungen in einer metallischen Matrix, auf [86, 87]. Die für den GMR-Effekt notwendige antiparallele Einstellung der Magnetisierungsrichtungen kann in diesen ungekoppelten, granularen Systemen durch die statistische Verteilung der Orientierungen der magnetischen Momente einzelner magnetischer Ausscheidungen entstehen (siehe Kap. 7.1).

In ungekoppelten Dünnschichtsystemen kann bei geeigneter Materialwahl durch unterschiedliche Koerzitivfelder und den damit verbundenen verschiedenen Schaltfeldern ebenfalls eine antiparallele Magnetisierungskonfiguration auftreten¹⁶.

Die physikalische Ursache des GMR-Effektes ist eine spinabhängige Streuung der Leitungselektronen. Eine phänomenologische Beschreibung des mikroskopischen Mechanismus lässt sich basierend auf dem Zwei-Kanal-Modell, das 1964 von *N. F. Mott* vorgestellt worden ist, erhalten [91, 92]. Darin wird davon ausgegangen, dass in Metallen zwei voneinander unabhängige Leitungskanäle existieren, die den unterschiedlichen Spinrichtungen („spin-up“ und „spin-down“) zugeordnet werden können. In dem einfachen Modell können die Widerstände beider Kanäle als eine Parallelschaltung betrachtet werden [93]. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass die Spinrichtung bei den meisten Streuprozessen erhalten bleibt und die Wahrscheinlichkeit eines Streuprozesses für Elektronen in ferromagnetischen Metallen, aufgrund der Bandstruktur, von der Spinrichtung abhängt. Wenn die

¹⁵Die Entdeckung des GMR-Effektes geht auf *Baibich et al.* aus der Gruppe von *A. Fert* [84] und *G. Binasch et al.* aus der Gruppe von *P. Grünberg* [85] zurück und führte durch die zahlreichen technologischen Anwendungen des GMR-Effektes z. B. als magnetoresistive Sensoren oder in Leseköpfen für Festplatten zu dem letztjährigem Nobelpreis für Physik.

¹⁶In diesem Fall spricht man von „*spin-valve*“ (Spin-Ventil) Systemen [88, 89, 90].

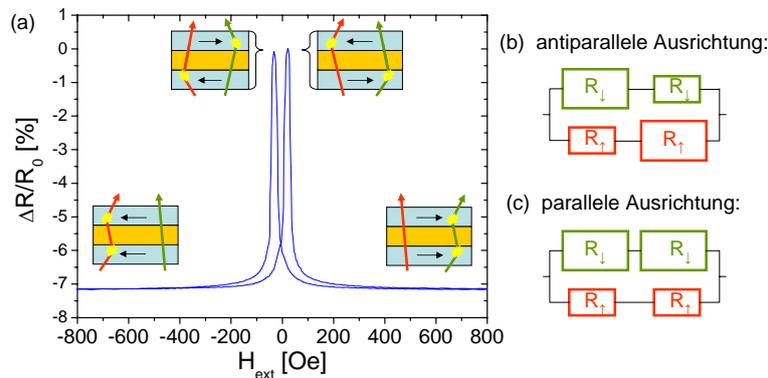


Abbildung 2.13: (a) GMR-Messung an einem Co/Cu/Co-Dreilager. Die schwarzen Pfeile in den Skizzen sollen die jeweilige Ausrichtung der Magnetisierungen der durch die nichtmagnetische Cu-Schicht (orange) getrennten ferromagnetischen Co-Schichten (blau) verdeutlichen. Die roten (grünen) Pfeile symbolisieren die Trajektorien der spin-up (spin-down) Elektronen in dem Dreilager. Spin-up bedeutet hier eine parallele Ausrichtung zu der nach rechts zeigenden Magnetisierung. Das Widerstands-Zweikanal Modell zeigt die zu der parallelen (b) sowie antiparallelen (c) Ausrichtung der ferromagnetischen Schichten gehörenden Schaltung (aus positiver Sättigung kommend). Jeder Leitungskanal besteht aus einer Serienschaltung von zwei Widerständen, die durch die unterschiedlichen Streuwahrscheinlichkeit für die zwei ferromagnetischen Schichten entstehen. (Skizzen angelehnt an Ref. [94])

Streuwahrscheinlichkeit für Elektronen mit einem Spin antiparallel zur Magnetisierung eines Ferromagneten größer ist als diejenige im parallelen Fall, lässt sich der Widerstand für eine parallele und antiparallele Orientierung der Magnetisierungen der ferromagnetischen Schichten beschreiben: Bei paralleler Orientierung haben die Elektronen mit spin-up eine geringe Streuwahrscheinlichkeit in beiden Schichten, da ihr Spin parallel zu den Magnetisierungsrichtungen in beiden Schichten ist, während die spin-down Elektronen häufig gestreut werden können (siehe Abb. 2.13 (a)). Wohingegen für die antiparallele Ausrichtung der ferromagnetischen Schichten beide Elektronensorten in der einen Schicht eine hohe und in der anderen eine niedrige Streuwahrscheinlichkeit haben. Durch die Parallelschaltung der Widerstände beider Leitungskanäle wie sie in Abb. 2.13 (b) und (c) skizziert ist, wird deutlich, dass in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, der Gesamtwiderstand für eine antiparallele Ausrichtung der ferromagnetischen Schichten größer ist als im parallelen Fall.

Dieses einfache Widerstandsmodell ist geeignet, um eine grundlegende Vorstellung des Effektes zu geben. Für eine quantitative Beschreibung ist es nicht brauchbar. Es berücksichtigt weder den Einfluss der Bandstruktur für verschiedene Materialien, noch den Effekt mikrostruktureller Defekte in den Schichten oder die Rolle der Schichtdicken der Ferromagneten bzw. der nichtmagnetischen Zwischenschicht auf den GMR-Effekt. Für genauere Beschreibungen der zugrundeliegenden mikroskopischen Ursachen des GMR-Effektes sowie weitergehende Modelle sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen (z.B. [95, 77, 93, 89]).

2.5.2 Tunnelprozesse in granularen Systemen

In granularen Materialien bestehend aus metallischen Partikeln in einer isolierenden Matrix resultiert die elektrische Leitfähigkeit aus Tunnelprozessen von Ladungsträgern von einem Partikel zum Nächsten. Wenn ein Elektron in ein zuvor elektrisch neutrales Partikel tunnelt,

wird die Energie des Systems um einen Ladungsterm (*Coulombenergie*) $E_c = e^2/2C$ erhöht, wobei e die Elementarladung und C die Kapazität des Partikels ist. Da die Kapazität mit abnehmendem Partikeldurchmesser kleiner wird, ist für kleine Partikel die Coulomb-Energie groß und damit der Tunnelprozess unwahrscheinlich. Der Ladungstransport wird in diesem Fall solange unterdrückt, bis die thermische Energie $k_B T$ oder die angelegte Spannung groß genug ist, um die Coulomb-Energie aufzubringen. Dieses Phänomen wird als **Coulomb-Blockade** bezeichnet [96].

Die Leitfähigkeit ist dabei proportional zu der Tunnelwahrscheinlichkeit und der Anzahl-dichte der Ladungsträger eines Partikels [97, 98],

$$\sigma(T) \propto \exp[-2\chi s - E_c/(2k_B T)] \quad \text{mit} \quad \chi = (2m^* \Phi / \hbar^2)^{1/2} \quad (2.18)$$

wobei s der Abstand zwischen zwei Partikeln ist und χ von der effektiven Elektronenmasse m^* sowie der Höhe der Tunnelbarriere Φ abhängt.

Bei vorhandener Partikeldurchmesser- und Abstandsverteilung in einer 2D Anordnung metallischer Partikel erhält man für die Leitfähigkeit den Ausdruck

$$\sigma(T) \propto \exp[-2(C_0/k_B T)^{1/2}] \quad \text{mit} \quad C_0 = sE_c\chi. \quad (2.19)$$

Hierbei wurde angenommen, dass das Verhältnis aus Partikelgröße und Abstand konstant ist, d.h. $sE_c = \text{const.}$, und dass Tunnelprozesse nur entlang dem Pfad der höchsten Mobilität stattfinden, so dass die Leitfähigkeit maximiert wird [98]. Diese $T^{-1/2}$ -Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde in vielen experimentellen Arbeiten bestätigt (siehe z. B. Ref. [99, 100, 101]).

Dagegen können **Co-Tunnelprozesse** auch im Temperaturbereich der Coulomb-Blockade auftreten, da diese, durch die Coulomb-Unterdrückung der direkten Tunnelprozesse, energetisch günstiger werden [97]. Hierbei tunneln zwei oder mehrere Elektronen über einen virtuellen Zwischenzustand in ein weiter entferntes Partikel [102].

Darüber hinaus kann ein **Tunnelmagnetowiderstandseffekt** (TMR) auftreten, wenn die metallischen Partikel in der isolierenden Matrix magnetisch sind. In diesem Fall ist der Tunnelstrom unterschiedlich für die beiden Spinsorten der Elektronen (siehe Abb. 2.14). Die Leitfähigkeit ist in diesem Fall abhängig von der Ausrichtung der magnetischen Momente und der Spinpolarisation der metallischen Partikel¹⁷ P [97].

Erstmals wurde ein solcher spinabhängiger Tunnelstrom 1972 von *Gittleman et al.* in gra-

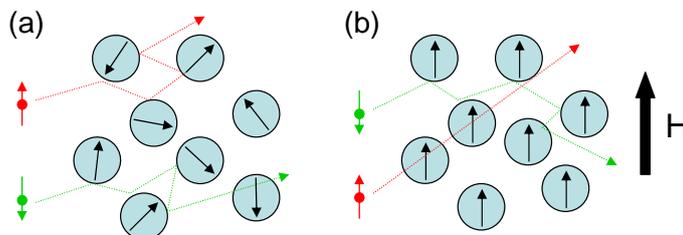
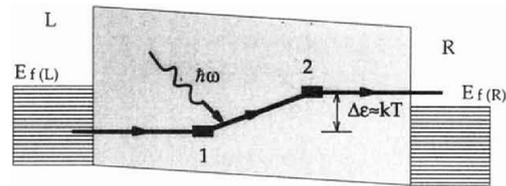


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung für spinabhängiges Tunneln in granularen Systemen: (a) statistische Orientierung der magnetischen Momente der Partikel (b) Ausrichtung der Momente in Feldrichtung (Skizze angelehnt an Ref. [96]).

nularen Ni/SiO₂-Systemen beobachtet [104], bevor 1975 *Juliére* bei tiefen Temperaturen einen TMR-Effekt an Schichtsystemen nachwies [105]. Bis heute ist ein granularer TMR an einer Vielzahl von verschiedenen Systemen beobachtet worden [99, 103, 106], auch in

¹⁷Die Spinpolarisation für Co liegt bei $P_{Co}=0,34$ [103].

Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Energie gegen Abstand für den Hoppingprozess eines Elektrons von der linken Elektrode (L) zur rechten Elektrode (R) über zwei lokalisierte Zustände in der Barriere (1 und 2). Der Prozess ist inelastisch und wird ermöglicht durch die Emission oder Absorption eines Phonons (aus [110]).



Kombination mit einer Coulomb-Blockade [107, 108, 100, 109].
Die TMR-Effektamplitude ist im granularen System durch

$$TMR = \frac{P^2}{(1 + P^2)} \quad (2.20)$$

gegeben und nur halb so groß wie die mögliche Effektamplitude in vergleichbaren Schichtsystemen [96, 103]. Der Grund dafür liegt darin, dass in granularen Systemen nur eine statistische Orientierung der magnetischen Momente erreicht werden kann, im Gegensatz zu der antiparallelen Ausrichtung der Magnetisierungen benachbarter ferromagnetischer Schichten [96].

Der granulare TMR-Effekt ist temperaturabhängig und nimmt mit steigenden Temperaturen deutlich ab (siehe z.B. [103, 97]). Als eine mögliche Ursache für die Reduktion des TMR werden „**Hopping**“-Prozesse angesehen, da diese einen zusätzlichen spinunabhängigen Beitrag zu der Leitfähigkeit liefern können [110]. Solche Elektronen Sprünge werden durch lokalisierte Zustände nahe der Fermie Energie ermöglicht und sind inelastisch, d. h. mit der Emission oder Absorption eines Phonons verbunden (siehe Abb. 2.15). Die Leitfähigkeit σ_{VRH} , die durch Hoppingprozesse bestimmt wird, lässt sich mit dem *Mottschen* $T^{1/4}$ -Gesetz beschreiben. Hierbei ist σ_{VRH} proportional zur Wahrscheinlichkeit eines Elektronen Sprunges [110]:

$$\sigma_{VRH}(T) \propto \exp(-2\alpha l_{VRH}) = \sigma_0 \exp[-(T^*/T)^{1/4}] \quad (2.21)$$

wobei α^{-1} die Lokalisierungslänge¹⁸ der Elektronen, l_{VRH} die typische, temperaturabhängige Sprungweite der Elektronen („variable range hopping length“) und T^* die Aktivierungstemperatur für diesen Prozess beschreibt.

¹⁸Die Lokalisierungslänge beschreibt den Abstand über den die Wellenfunktionen der Elektronen exponentiell abnehmen.

Kapitel 3

Probenpräparation und Analysemethoden

Im folgenden Kapitel werden die bei der Herstellung der Co- und FeCo-Nanopartikel angewendeten Synthesevorschriften, die Methoden der Probenpräparation sowie die Grundlagen der zur strukturellen, magnetischen und elektrischen Charakterisierung der Nanopartikel verwendeten Analysemethoden kurz vorgestellt.

3.1 Synthese von Co- und FeCo-Nanopartikeln

Kobalt und binär legierte FeCo-Nanopartikel sind über die Thermolyse metallorganischer Precusoren in einer Tensidlösung synthetisiert worden [29, 30, 111, 112, 113]. Dieser Ansatz basiert auf der von *Puntes et al.* in Ref. [35] publizierten Strategie und ist von K. Wojczykowski z.B. für die Herstellung der FeCo-Nanopartikel erweitert worden.

Da die verwendeten Liganden, Lösungsmittel, Precursoren und deren Stoffmengen in verschiedenen Ansätzen variiert worden sind, ist das im folgenden gegebene „Standardrezept“ für Nanopartikel mit einem nominellen Verhältnis von Fe₅₀Co₅₀ als ein Beispiel anzusehen. Variationen hiervon sind z.B. in [32] beschrieben.

Zunächst werden 0,1 g Tri-n-octylphosphinoxid (0,26 mmol) und 0,2 ml Ölsäure (0,63 mmol) als Liganden in 12 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorbenzol (ODCB) gelöst. Dieses Tensidgemisch wird in einem Schlenkkolben mit Rückflußkühler unter Rühren auf 182°C erhitzt (Abb. 3.1). Bei dieser Temperatur wird die Metallcarbonyllösung, bestehend aus 0,25 g Dicobaltoctacarbonyl (Co₂(CO)₈: 0,73 mmol) und 0,2 ml Eisenpentacarbonyl (Fe(CO)₅: 1,46 mmol) gelöst in 3 ml ODCB, in die stark gerührte, refluxierende Tensidlösung injiziert¹. Nach 30 minütiger Reaktionszeit bei dieser Temperatur wird die Heizquelle entfernt und die Lösung bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Sämtliche Arbeitsschritte finden dabei in einer Schutzgasatmosphäre, d.h. unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss statt², um eine Oxidation der metallischen Partikel während der Herstellung zu vermeiden.

Die Größe der resultierenden Nanopartikel lässt sich hierbei z.B. durch die Art der Precursorenzugabe steuern. Bei einer einzigen schnellen Injektion (Dauer ca. 2-3 s) werden

¹Bei der Synthese von reinen Co-Nanopartikeln wird anstelle der Metallcarbonylmischung mit z.B. 0,5 g Co₂(CO)₈ (1,46 mmol) gelöst in 3 ml ODCB gearbeitet.

²Um Feuchtigkeitsfilme auf den Glasapparaturen zu verhindern, werden diese vor der Verwendung ausgeheizt [32].

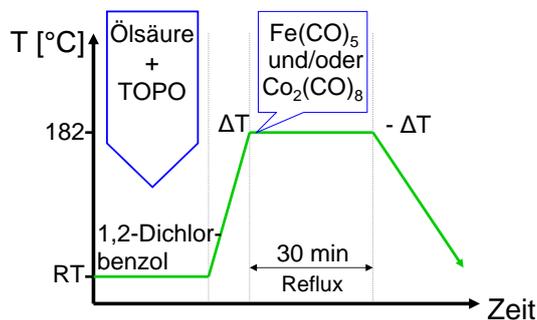


Abbildung 3.1: Temperatur-Zeit-Schema zur Herstellung von ligandenstabilisierten Co- und FeCo-Nanopartikeln.

typischerweise Partikelgrößen zwischen 3 und 6 nm erhalten. Dagegen lässt sich durch eine sukzessive Precursorenzugabe, bei der zunächst nur kleiner Teil Carbonyllösung schnell injiziert und die restliche Lösung über einen Zeitraum von etwa 20 min langsam hinzugefügt wird, der durchschnittliche Partikeldurchmesser auf 10-20 nm erhöhen [29]. Dabei ergibt sich der Anteil der ersten, schnell eingespritzten Precursormenge aus dem angestrebten Partikeldurchmesser und beträgt beispielsweise für eine Verdoppelung des Durchmessers von 5 auf 10 nm etwa ein siebtel [32].

3.1.1 Aufarbeitung und Ligandenaustausch

Zur Aufarbeitung einer Nanopartikelsuspension wird diese etwa im gleichen Verhältnis mit Acetonitril oder Ethanol versetzt und ca. 5 min. zentrifugiert. Anschließend wird der klare Überstand mit einer Spritze entfernt und die ausgefallenen Nanopartikel in dem gewünschten Lösungsmittel redispersiert. Auf diese Weise lassen sich die Reaktionsrückstände, wie z.B. überschüssige Liganden, nicht vollständig in Partikel umgesetzte Precursoren bzw. Co- und Fe-Oleat Komplexe, die bei der Synthese mit Ölsäure entstehen, entfernen [32, 114]. Bei einem nachträglichen Austausch der Liganden wird analog vorgegangen. Hierfür werden die Nanopartikel zunächst ausschließlich mit TOPO stabilisiert und zur Redispersierung eine Lösung des neuen, stärker bindenden Liganden verwendet. Durch mehrfache Wiederholung der Prozedur des Ausfällens und Redispersierens, wobei zum Abschluss das reine Lösungsmittel verwendet wird, kann der Ligand ausgetauscht und eine Kontamination mit TOPO vermieden werden [115].

3.2 Probenpräparation

Für die Präparation einer für den jeweiligen Verwendungszweck geeigneten Probe, muß in Abhängigkeit von der Stärke der in Kap. 2.2 beschriebenen Wechselwirkungen die optimale Präparationsmethode gewählt werden. Im Allgemeinen sind in dieser Arbeit zur Aufbringung einer kolloidalen Suspension auf ein Substrat drei unterschiedliche Verfahren verwendet worden³: das **Dippen**, d.h. Eintauchen des Substrats in die Suspension, das **Auftropfen** einer definierten Menge der Suspension mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette und anschließendes Verdampfen lassen des Lösungsmittels sowie das **Aufschleudern** der Suspension mittels einer Zentrifuge.

Besonderheiten, die bei der jeweiligen Probenpräparation zu beachten sind, werden bei der

³Ausführliche Beschreibungen der Methoden sind in der Diplomarbeit zu finden [37].

Beschreibung der entsprechenden Analyseverfahren genannt.

Sofern es nicht anders erwähnt wird, sind die in dieser Arbeit beschriebenen Proben bei Raumtemperatur durch Auftropfen der Suspensionen auf die jeweiligen Substrate hergestellt worden.

3.2.1 Tempern

Zum Heizen von Proben ist ein Vakuumofen mit einem Basisdruck von 10^{-7} mbar verwendet worden. Durch die Verwendung von Molybdän als Heizplatte sind Heiztemperaturen von bis zu 1000°C möglich⁴. Die Kühlung erfolgt über eine Luftkühlung.

Um eine Präparation von granularen Systemen zu erlauben (siehe Kap. 7.1.1), verfügt dieser Ofen neben einem Shutter zum Schutz der Turbopumpe auch über einen Gaseinlass. Die Menge des eingelassenen Gases kann über ein Nadelventil geregelt und per Druckmessröhre kontrolliert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, über einen Verdampfer aus Wolframdraht die Probe in-situ mit Cu zu beschichten.

Eine detaillierte Beschreibung des Ofens befindet sich in [37].

3.3 Charakterisierung der mikrostrukturellen Eigenschaften

3.3.1 Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist aufgrund vielfältiger Analysemöglichkeiten, das wichtigste Instrument zur Charakterisierung der mikrostrukturellen Eigenschaften von Nanopartikeln.

Der Aufbau eines TEMs ist in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Im Beleuchtungssystem (Gun) wird der Elektronenstrahl entweder mit Hilfe von thermischer Emission aus der Kathode, die z.B. aus einem Wolframdraht oder einer LaB_6 -Kristallnadel bestehen kann oder durch einen Feldemissionsemitter (FEG) generiert. Die erzeugten Elektronen werden durch das Potenzialgefälle zwischen Kathode und Anode beschleunigt. Durch die Beschleunigungsspannung lässt sich die Wellenlänge der Elektronen und damit das Auflösungsvermögen bestimmen⁵. Bei der Bestimmung der Wellenlänge ist zu beachten, dass aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Elektronen bei Spannungen oberhalb von etwa $U_B=80$ kV relativistische Betrachtungen zugrunde gelegt werden müssen (siehe Abb. 3.2).

Das nachfolgende Linsensystem besteht aus elektromagnetischen Linsen. Mit dem Kondensorsystem werden die beschleunigten Elektronen zunächst parallelisiert, so dass ein definierter Elektronenstrahl entsteht. Die ober- und unterhalb der Probe befindlichen Objektivlinsen fokussieren den Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche und liefern das Zwischenbild nach dem Durchgang durch die Probe. Das Abbildungssystem bestehend aus Zwischen- und Projektivlinsen sorgen für die Vergrößerung und Projektion des Zwischenbildes auf einen fluoreszierenden Schirm oder eine CCD-Kamera. Im Gegensatz zum Lichtmikroskop wird die Vergrößerung und der Fokus beim TEM über die Linsenstärke gesteuert.

⁴Üblicherweise werden Temperaturen von 400°C verwendet, wobei das Aufheizen bis zu dieser Temperatur etwa 4 min benötigt.

⁵Idealerweise lässt sich nach dem Rayleigh-Kriterium eine Auflösung von $\delta = \frac{0,61\lambda}{N.A.} = \frac{0,61\lambda}{n \cdot \sin(\alpha)}$ erwarten, wobei δ die kleinste aufzulösende Distanz, λ die Wellenlänge der Elektronen, $N.A.$ die numerische Apertur, n der Brechungsindex des Mediums und α der halbe Beleuchtungswinkel ist [116]. In der Praxis wird die Auflösung weniger durch die Wellenlänge der Elektronen, sondern vielmehr durch Abbildungsfehler der elektromagnetischen Linsen beschränkt.

3.3. CHARAKTERISIERUNG DER MIKROSTRUKTURELLEN EIGENSCHAFTEN 27

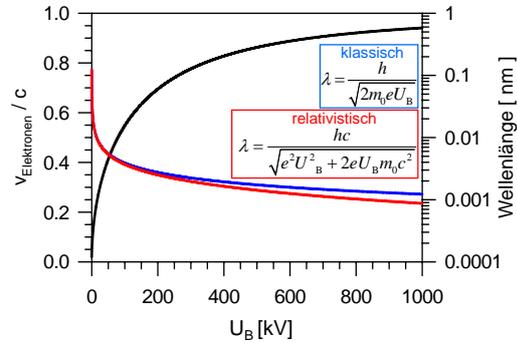
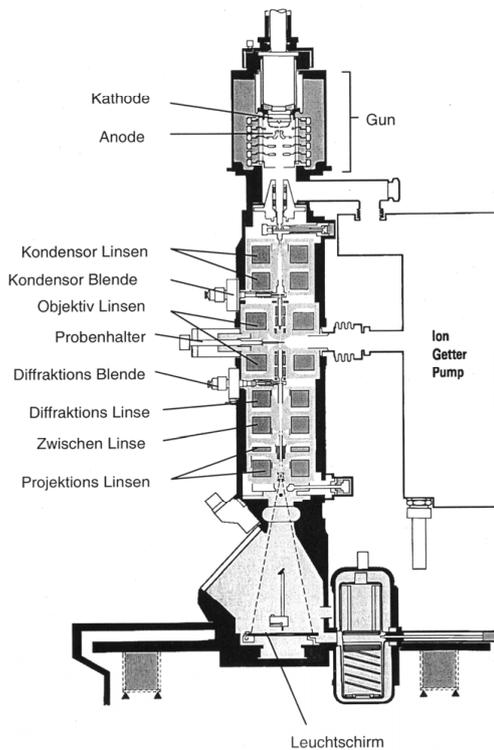


Abbildung 3.2: Links: Querschnitt durch die Mikroskopsäule eines TEMs [117]. Oben: Darstellung der auf die Lichtgeschwindigkeit normierten Elektronengeschwindigkeit als Funktion der Beschleunigungsspannung U_B (schwarze Kurve) und die entsprechende Elektronenwellenlänge berechnet nach dem klassischen (blau) bzw. dem relativistischen Ansatz (rot). In den angegebenen Gleichungen bezeichnet h die Plancksche-Konstante, e die Elementarladung, m_0 die Ruhemasse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit [118].

Die Auflösung eines TEMs wird durch Linsenfehler limitiert. Bei der chromatischen Aberration werden Elektronen niedriger Energie durch die Linse stärker gebündelt, als diejenigen hoher Energie (Abb. 3.3.1 (a)), während bei der sphärischen Aberration (Abb. 3.3.1 (b)) Elektronen verschiedener Wellenlängen unter leicht anderen Winkeln abgelenkt werden. Aus beiden Linsenfehlern folgt die Entstehung eines Fokusbereiches, anstelle des idealen Fokuspunktes, was zu einer Verschmierung eines Punktdetails zu einer Streuscheibe führt. Da diese Effekte bei achsenfernen Strahlen stärker ausgeprägt sind als bei Strahlen nah der optischen Achse, werden den Linsen zur Minimierung der Abbildungsfehler häufig Aperturen nachgeschaltet. Diese fangen die achsenfernen und gestreuten Elektronen ab, wodurch einerseits der Bildkontrast verbessert, andererseits jedoch die Helligkeit des Bildes reduziert und die Auflösung durch zusätzliche Beugungseffekte verringert werden kann.

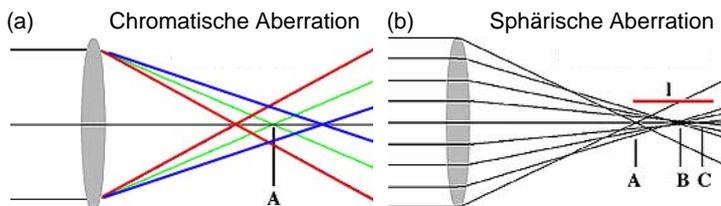


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung möglicher Linsenfehler: (a) chromatische Aberration (b) sphärische Aberration. (aus [118])

Da Elektronen sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter haben, treten unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und dem Probenmaterial auf. Diese ermöglichen im TEM verschiedene Arbeitsmodi sowie analytische Verfahren: Bei **Hellfeld Abbildungen** werden die in der Probe gestreuten Elektronen mit der Objektiv-

blende abfangen und der transmittierte Primärstrahl zur Bildentstehung verwendet (Abb. 3.4 (a)). Je kleiner der Blendendurchmesser ist, desto größer wird der Kontrast. Der so entstehende Absorptionskontrast ist abhängig von der Elektronendichte in der Probe und bei kristallinen Proben, ebenfalls von dem Winkel der Kristallebenen zur optischen Achse. Kristallite, die in reflexionsfähiger Lage zum Elektronenstrahl liegen, d.h. die Bragg-Bedingung (siehe Gl. 3.1) erfüllen, erscheinen im Hellfeld-Bild besonders dunkel. Besonders hell erscheinen sie dagegen bei **Dunkelfeld Abbildungen**, in denen der Primärstrahl ausgeblendet und nur die elastisch gestreuten Elektronen zur Abbildung verwendet werden. Diese Bedingung kann entweder durch Verschiebung der Objektivblende⁶ oder durch Verkipfung des Primärstrahls erzeugt werden (Abb. 3.4 (b) und (c)). Genau wie die Dunkelfeld

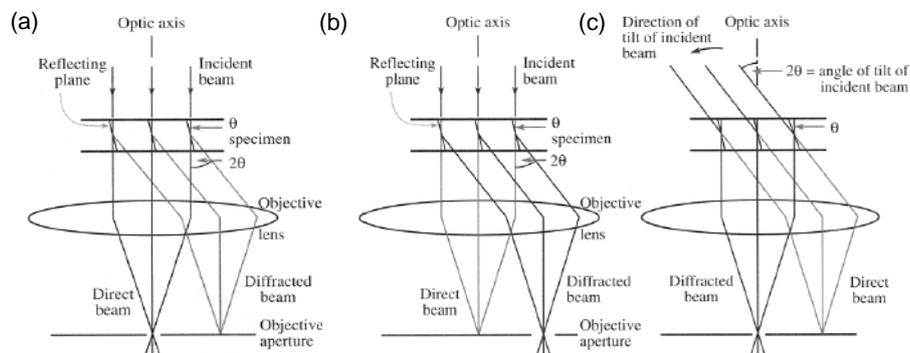


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung zur Entstehung von Hellfeld Abbildungen (a), *Dirty-Dark-Field* Abbildungen (b) und Dunkelfeld Abbildungen (c). (aus [116])

Abbildungen, stellen auch **Beugungsbilder** Abbildungen im reziproken Raum (*k-Raum*) dar. Um Beugungsmuster sehen zu können, muß das Linsensystem so eingestellt werden, dass die hintere Fokussierebene der Objektivlinse zur Objektebene der Zwischenlinse wird.. Durch eine zusätzliche Blende im Strahlengang lassen sich Beugungsbilder von ausgewählten Bereichen („*Selected area Diffraction*“-SAD) der Probe erzeugen. Die hellen Reflexe des Beugungsmusters entstehen, wenn die Wellenlänge der Elektronen λ , der Netzebenenabstand des Kristallgitters d_{hkl} und der Winkel zwischen Elektronenstrahl und Netzebene θ die *Braggsche Reflexionsbedingung*

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (3.1)$$

erfüllen, unter der eine konstruktive Interferenz möglich ist. Da der Netzebenenabstand direkt mit dem Gitterparameter a und der Kristallrichtung, die durch die Millerschen Indizes hkl beschrieben wird, zusammenhängt, können durch Auswertung der Beugungsmuster, Informationen über das lokale Kristallgitter gewonnen werden. Für kubische Kristallgitter gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

Eine direkte Abbildung der Kristallgitterebenen kann durch die Mikroskopie in Hochauflösung („*high resolution-TEM*“-**HRTEM**) erhalten werden. Hierbei werden in der Probe gebeugte Elektronenstrahlen dem Primärstrahl überlagert, so dass ein Interferenzmuster ent-

⁶In diesem Fall spricht man von einer „*Dirty-Dark-Field*“ Abbildung, da der bilderzeugende Strahl nicht auf der optischen Achse liegt.

3.3. CHARAKTERISIERUNG DER MIKROSTRUKTURELLEN EIGENSCHAFTEN 29

stehen kann, dass bei geeigneter Kristallausrichtung und Defokusbedingungen⁷ strukturelle Informationen z.B. über die atomare Ordnung enthält.

Neben der bereits beschriebenen Verwendung der an den Atomkernen der Probe elastisch gestreuten Elektronen zur Bilderzeugung, können die Elektronen des Primärstrahls an den Elektronenhüllen der Probenatome auch unelastisch gestreut werden. Der Energieverlust durch diese unelastische Streuung ist elementspezifisch und kann daher bei der **Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie** („*electron-energy-loss-spectroscopy*“-EELS) zur Analyse der elementaren Zusammensetzung sowie zur Untersuchung des elektronischen Zustands genutzt werden. Hierfür selektiert ein Energiefilter (z.B. ein „*Gatan Imaging Filter*“-GIF), der hauptsächlich aus einem magnetischen Prisma mit anschließender Blende besteht, die transmittierten Elektronen nach ihren Wellenlängen. Bei einer festen Einstellung der Energieblende lassen sich auf diese Weise **Energie-gefilterte Abbildungen** („*energy-filtered-TEM*“-EFTEM) aufnehmen bei denen nur Elektronen der gewählten Energie, d.h. Elektronen, die an Atomen des jeweiligen Elements unelastisch gestreut worden sind, zur Abbildung beitragen. Ein Beispiel für eine solche elementspezifische Abbildung ist in Abb. 3.5 gegeben.

Darüber hinaus können bei dem Beschuss eines Materials mit hochenergetischen Elek-

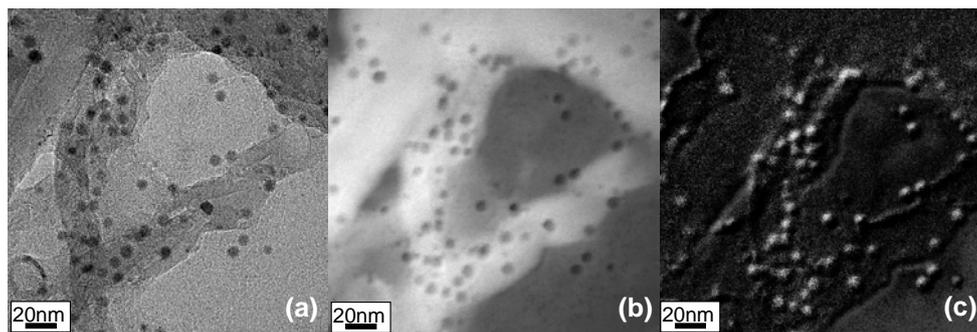


Abbildung 3.5: Energie gefilterte Abbildungen von Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit angebondenen Co-Nanopartikeln: (a) Hellfeld Abbildung der Struktur (b) C-Mapping (c) Co-Mapping.

tronen ebenfalls Elektronen aus den inneren Schalen der Probenatome herausgeschlagen werden. Bei der Rekombination eines dabei entstandenen Loches mit einem Elektron aus einer energetisch höheren Schale, wird Röntgenstrahlung emittiert deren Energie wiederum für jedes Element und den jeweiligen Elektronenübergang⁸ spezifisch ist. Durch die Detektion dieser Strahlung mit einem Röntgendetektor (SiLi-Diode), wie es bei der **Energie-dispersiven Röntgenspektroskopie** (EDX) gemacht wird, ist ebenfalls ein eindeutiger Nachweis der in der Probe vorliegenden chemischen Elemente möglich.

Die mikrostrukturelle Charakterisierung ist in dieser Arbeit sowohl mit einem Philips CM 100 (Wolframkathode, $U_B=80$ kV) als auch mit einem Philips CM 200 Super Twin (LaB₆-Kristallnadel, $U_B=200$ kV) erfolgt. Dieses hat laut Herstellerangaben eine Linie-zu-Linie Auflösung von $1,4 \text{ \AA}$ und ist zusätzlich mit einem EDX-Detektor ausgestattet. Die

⁷Die optimale Defokusbedingung wird als *Scherzer-Defokus* bezeichnet und zeichnet sich dadurch aus, dass die meisten der gebeugten Strahlen, relativ zum transmittierten Strahl, dasselbe Vorzeichen in der Phasenverschiebung haben (siehe z.B. [119, 41]).

⁸Wird ein fehlendes Elektron der K-Schale durch eins der L-Schale ersetzt wird das dabei ausgesendete γ -Quant der K_{α} -Linie zugeordnet. K_{β} (L_{α}) Strahlung entsteht, wenn ein in der K(L)-Schale fehlendes Elektron durch eins aus der M-Schale ersetzt wird.

Bildaufnahme erfolgt mittels einer CCD-Kamera des Types Keenview und dem Softwarepaket AnalySIS PRO 3.2 der Firma Soft Imaging System GmbH. Das Programm ist ebenfalls zur statistischen Auswertung der HRTEM- bzw. Hellfeld Aufnahmen verwendet worden. Die Informationen, die aus den Hellfeld-Aufnahmen der Nanopartikel gewonnen werden können sind in Abb. 3.3.1 skizziert.

Des Weiteren sind von *H. Rösner*, Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karls-

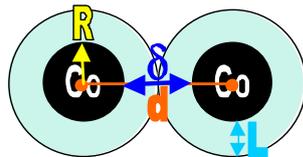


Abbildung 3.6: Definition der aus den TEM-Hellfeld Abbildungen bestimmten Größen. R: Partikelradius, d: Nächste-Nachbarabstand, δ : Zwischenpartikelabstand, L: Ligandenhüllendicke

ruhe an einem Philips Tecnai F 20 ST bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV HRTEM-Analysen an den Nanopartikeln durchgeführt worden. Zusätzlich bestand hier die Möglichkeit EFTEM-Untersuchungen mittels GIF im Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM)-Modus⁹ durchzuführen (siehe z.B. Abb. 3.5).

Weitere Informationen zu der Methodik sind in detailreicher Ausführung z.B. in [116, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 41] zu finden. Die oben gegebenen Beschreibungen beruhen auf diesen Quellen.

Zur Präparation von TEM-Proben werden 2 μ l der Partikelsuspension auf ein elektronentransparentes Substrat getropft und ein Teil der kolloidalen Lösung nachträglich mit einem Filterpapier abgezogen, um einen geeigneten Bedeckungsgrad mit Nanopartikeln zu erzielen. Neben konventionellen, mit einem etwa 10 nm dicken amorphen Kohlenstofffilm beschichteten Cu-Netzen der Firma PLANO GmbH (200-mesh Cu Grid), sind ebenfalls Proben auf 1-2 nm dicken C-„Nanosheets“ als Trägermaterial präpariert worden. Diese aromatischen, auf Biphenylen basierenden SAMs („*self-assembled monolayers*“) sind von *C. Nottbohm* hergestellt und auf 1500-mesh Au TEM-Grids übertragen worden [127]. Aufgrund des geringen Hintergrundkontrastes der freistehenden SAMs, sind diese insbesondere für die TEM-Untersuchungen der Kohlenstoff-Nanoröhrchen interessant (siehe Kap. 7.3.2).

3.3.2 Die Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird eine Probe mit einem fein fokussiertem Elektronenstrahl zeilenweise abgerastert. Um eine Abbildung der Probenoberfläche zu erhalten, können die rückgestreuten Elektronen (RE) sowie die aus der Probenoberfläche herausgelösten Sekundärelektronen (SE) mit Hilfen von Detektoren registriert werden (Abb. 3.7 (a)). Beim SE-Detektor spielt aufgrund der seitlichen Anordnung des Detektors, die Oberflächentopographie der Probe eine große Rolle bei der Kontrastentstehung, weshalb die untersuchten Objekte sehr plastisch wirken. Der Kontrast wird hier von dem Auftreffwinkel, d.h. der unterschiedlichen Neigung der Probenoberfläche zum Primärstrahl, beeinflusst, wobei die dem Detektor abgewandten Flächen generell dunkler erscheinen (Abb. 3.7 (b)). Da ebenfalls hochstehende Kanten hell erscheinen, sehen mikrorauhe Oberflächen desselben Materials heller aus als glatte. Dagegen wird der Kontrast des RE-Detektors stärker von dem Material der Probe bestimmt. Weil die Wahrscheinlichkeit, dass ein eintreffendes Elektron

⁹Beim STEM wird der Elektronenstrahl mit Hilfe von Rasterpulen zeilenweise über die Probe geführt und anstelle der Objektivapertur wird ein Detektor in den Strahlengang gesetzt (siehe z.B. [120, 41]).

3.3. CHARAKTERISIERUNG DER MIKROSTRUKTURELLEN EIGENSCHAFTEN³¹

gestreut wird quadratisch mit der Ordnungszahl Z ansteigt¹⁰, erscheinen i.A. Probenbereiche mit schwereren Elementen heller.

Das verwendete REM der Firma Carl Zeiss NTS GmbH (früher LEO) vom Typ Leo 1530

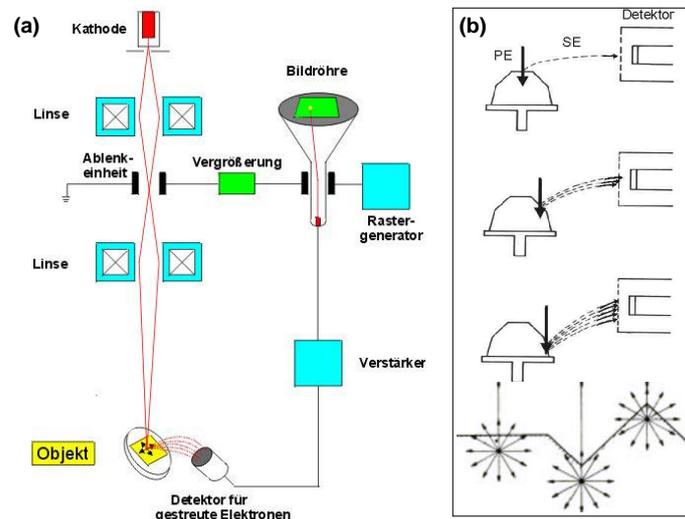


Abbildung 3.7: (a) Skizze des Aufbaus eines REMS: Die in der Kathode erzeugten Elektronen, werden durch das Linsensystem (Kondensor- und Objektivlinse) fokussiert und mit Hilfe der Rastereinheit zeilenweise über die Probenoberfläche geführt. Die mit dem SE-Detektor registrierten Elektronen werden in dem Bildgebungssystem sichtbar gemacht, wobei die Vergrößerung nicht durch weitere Linsen, sondern nur durch die Größe der abgerasterten Probenfläche definiert wird. (b) Schematische Darstellung der Kontrastentstehung durch die Oberflächentopographie der Probe: Je kleiner der Winkel zwischen Primärelektronenstrahl (PE) und Oberfläche desto größer die Anzahl der SE-Elektronen, die den Detektor treffen. Unten: Hochstehende Kanten erscheinen besonders hell („Kanteneffekt“). (aus [118])

bietet die Möglichkeiten der Elektronenstrahlolithographie sowie der Analyse der relativen atomaren Zusammensetzung der Probe, durch den zusätzlich angebauten EDX-Detektor von Oxford (Isis 2000). Dabei wird die Komposition des Volumens bis zu einer Eindringtiefe von etwa $1 \mu\text{m}$ bei einer Elektronenenergie von 20 keV bestimmt (Ungenauigkeit 10 %). Bei der Mikroskopie von Nanopartikelproben ist typischerweise mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV bei einem Arbeitsabstand zwischen 3 und 5 mm gearbeitet worden.

Weitere Details über diese Art der Mikroskopie und den Aufbau des verwendeten REMS sind z.B. in [123, 128, 41, 129] zu finden.

3.3.3 Die Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie („X-ray diffraction“-XRD) eignet sich zur Untersuchung der Kristallstruktur, wie z.B. der Gitterkonstanten und der Kristallorientierungen der Nanopartikel relativ zum Substrat sowie zur Bestimmung der Teilchengröße. Zur Messung wird monochromatisches Röntgenlicht auf die Probe gestrahlt, wobei der Einfallswinkel des Lichts θ variiert und die reflektierte Röntgenstrahlung unter demselben Winkel detektiert wird. Die Interferenz der an den Gitteratomen eines Kristalls der Probe gestreuten Strahlung ist bei den Winkeln konstruktiv, die die Bragg-Bedingung (siehe Gl. 3.1) erfüllen. Bei diesen

¹⁰Die Wahrscheinlichkeit eines Streuprozesses lässt sich mit dem *Rutherfordschen Streuquerschnitt* bestimmen $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left(\frac{Z}{E}\right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}$ (mit Z : Ordnungszahl, E : Energie der Elektronen, θ : Streuwinkel) [121].

Winkeln lassen sich daher im Diffraktogramm große Intensitäten beobachten, wobei aus der Lage dieser Peaks bei bekannter Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ und Kenntnis der jeweiligen Gitterebene auf den Gitterparameter geschlossen werden kann (vgl. Kap. 3.3.1). Aus der Breite der einzelnen Beugungspeaks lässt sich die Teilchengröße D senkrecht zur reflektierenden Netzebene mit Hilfe der *Scherrer*-Gleichung ermitteln¹¹ [130]:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (3.3)$$

Hierbei ist FWHM die Halbwertsbreite (Full-Width-at-Half-Maximum) der Reflexe beim Beugungswinkel θ und K ein von der Kristallstruktur abhängiger Formfaktor¹². Allgemein lässt sich daher sagen, dass die Linien umso breiter werden, je kleiner die Partikelgröße wird. Bei der Bestimmung der Nanopartikeldurchmesser mit Gl. 3.3 muß für das FWHM, aufgrund der instrumentellen Verbreiterung der Linien, ein Korrekturwert von $0,01^\circ$ abgezogen werden [95].

In dieser Arbeit wurde ein Philips Analytical X'Pert Pro MPD Diffraktometer verwendet, das mit einer 2 kW Kupfer Kathode (Cu- K_α : $\lambda = 0,154$ nm) ausgestattet ist. Die $\theta - 2\theta$ Winkelscans wurden jeweils über den Bereich $20-140^\circ$ ausgeführt. Für ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis, wurde bei einer Schrittweite von $0,04^\circ$ die Integrationszeit auf 30-40 s gesetzt. Eine vollständige Messung mit diesen Parametern benötigt etwa 30 h. Die erhaltenen Beugungsreflexe ließen sich mit Hilfe der zum Auswertungsprogramm dazugehörigen Datenbank zuordnen.

Weitere Details zur Messmethode und dem verwendeten Gerät sind z.B. in [130, 131, 95] zu finden.

3.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie („*X-ray absorption spectroscopy*“ - XAS) kann eine elementspezifische Untersuchung von Bindungszuständen durchgeführt werden, wobei die Absorption weicher Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Energie des verwendeten Lichts gemessen wird. Übersteigt die Energie der Photonen die für jedes Element charakteristische Bindungsenergie der Elektronen, können die Elektronen durch Absorption eines Photons in einen unbesetzten Zustand angeregt oder als Photoelektronen emittiert werden. Bei diesen Energien steigt daher die beobachtete Absorption sprunghaft an. Da die Form des Peaks an dieser sogenannten Absorptionskante u.a. von der Gitterstruktur und Hybridisierung von Orbitalen abhängt, lassen sich aus XAS-Spektren für jedes Element Informationen über die chemische Bindung gewinnen [132, 133, 134].

Die Messung der XAS-Spektren kann durch verschiedene Detektionsmethoden erfolgen. Bei Messung in **Transmission** (TM) lässt sich der Absorptionskoeffizient¹³ $\mu(E)$ direkt aus dem Verhältnis von der eingestrahnten $I_0(E)$ zur transmittierten Intensität $I(E, d)$ bestimmen

$$I(E, d) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E)d}, \quad (3.4)$$

wobei d die Dicke der Materialschicht beschreibt. Durch die exponentielle Abnahme der Intensität des transmittierten Lichtes mit zunehmender Probendicke können nur Proben bis

¹¹Dies ist nur für Kristallite, die kleiner als $1 \mu\text{m}$ sind möglich, da bei großen Teilchen scharfe Interferenzen aufgrund von kohärent streuenden Gitterbereichen auftreten [95].

¹² K ist für kubische Strukturen $\approx 0,9$ und wird meistens näherungsweise gleich eins gesetzt [95].

¹³ $\mu(E)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon der Energie E absorbiert wird.

zu einer bestimmten Dicke in TM untersucht werden. Für den Fall von TM-Experimenten mit Co liegt die maximale Dicke bei etwa 34 nm [70].

Bei dickeren Materialschichten oder bei Verwendung von Si-Substraten als Probenträger wird häufig die **Elektronenausbeute** („total-electron-yield“, TEY) gemessen, die einen indirekten Zugang zur Bestimmung von $\mu(E)$ bietet. Hierbei wird im Experiment meist der Probenstrom, d.h. der Nachschub von Elektronen zur Probe gemessen. Dieser gleicht die Anzahl der Elektronen aus, die infolge der Absorption des Lichtes emittiert worden sind und ist somit ein Maß für $\mu(E)$. Aufgrund einer Austrittstiefe der emittierten Elektronen von typischerweise 2-3 nm¹⁴, ist TEY sehr oberflächensensitiv.

Bei der Präparation von Nanopartikelproben für TEY-Untersuchungen müssen gut leitende Substrate verwendet werden, um Aufladungseffekte zu verhindern.

Weitere Details zur Theorie und Messung von XAS-Spektren sind z.B. in [132, 136, 134, 70] beschrieben.

3.4.1 Magnetischer Röntgen-Zirkulardichroismus (XMCD)

Als magnetischer Röntgen-Zirkulardichroismus („*x-ray magnetic circular dichroism*“ - XMCD) wird die Differenz zweier Röntgen-Absorptionsspektren ($\mu^-(E)$ und $\mu^+(E)$) bezeichnet, die mit links bzw. rechts zirkular polarisiertem Licht aufgenommen worden sind.

$$XMCD = \Delta\mu(E) = \mu^+(E) - \mu^-(E) \quad (3.5)$$

Die Ursache der Unterschiede in den Spektren liegt in einer magnetfeldabhängigen Aufspaltung der Energieniveaus von ferro- oder paramagnetischen Materialien, weshalb die XMCD-Asymmetrie zur elementspezifischen Analyse des magnetischen Moments verwendet werden kann. Eine schematische Darstellung des zugrunde liegenden Prinzips ist in Abb. 3.8 am Beispiel eines 3D Übergangsmetalle gegeben.

Links (rechts) zirkular polarisiertes Licht regt der Drehimpulserhaltung entsprechend einen Übergang von spin-up (spin-down) 2p Elektronen in unbesetzte 3d Zustände an, wobei dieser Übergang spinerhaltend ist. Die angeregten Elektronen können daher nur in die unbesetzten Zustände derselben Spinorientierung übergehen. Deshalb wird die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs und dementsprechend auch der Absorptionskoeffizient, durch die Anzahl der unbesetzten Zustände des 3d Bandes bestimmt, die aufgrund der Austauschspaltung für die beiden Spinrichtungen unterschiedlich sind. Aus diesem Grund lassen sich für magnetische Materialien verschiedene Absorptionskoeffizienten für die beiden Helizitäten des einfallenden Lichtes messen¹⁵ (Abb. 3.8 (b)). Aufgrund der entgegengesetzten Spin-Bahn Kopplung der 2p Niveaus weist die XMCD-Asymmetrie des L₃ (2p_{3/2} → 3d) und L₂ (2p_{1/2} → 3d) Übergangs ein verschiedenes Vorzeichen auf (siehe Abb. 3.8 (c)).

Um aus den XMCD-Spektren Informationen über das Spin- (μ_S) und Bahn-Moment (μ_L) zu erhalten, können die magnetooptischen Summenregeln angewendet werden (siehe z.B. [139, 140, 141, 137]). In der Literatur wird jedoch zumeist das Verhältnis aus Bahn-zu-Spinmoment μ_L/μ_S diskutiert, da dieses unabhängig von dem Grad der Polarisation, dem Einfallswinkel des Lichtes und der Anzahl der unbesetzten 3d Zustände ist und direkt aus

¹⁴In [135] werden charakteristische Austrittstiefen von 2,2 nm für Co und 3,0 nm für CoO angegeben.

¹⁵Im Experiment wird meist anstatt der Helizität des Lichtes mit Hilfe eines angelegten Magnetfeldes die Richtung der Magnetisierung umgekehrt, wodurch die Besetzung der Endzustände der Bandstruktur invertiert wird. Dieses hat jedoch keinen Einfluss auf die erhaltenden XAS-Spektren [138, 134].

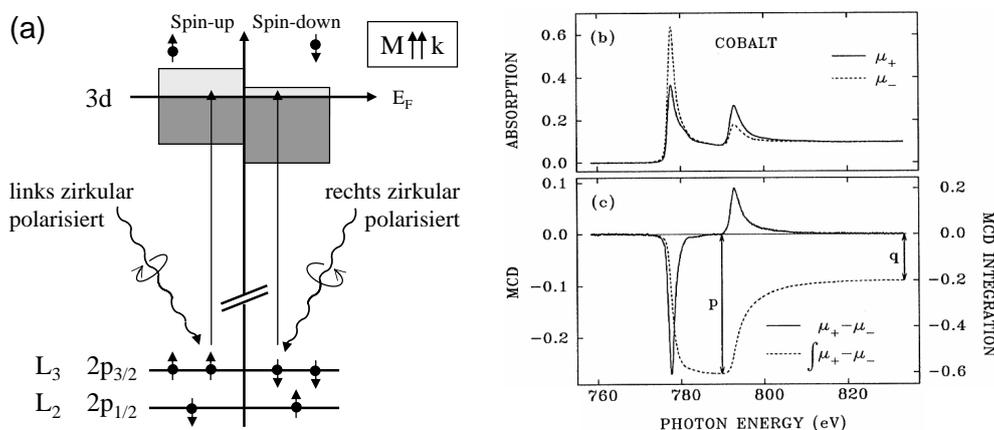


Abbildung 3.8: (a) Schematische Abbildung zur Veranschaulichung der Ursache des XMCD-Effekts: Durch Einstrahlen von links (rechts) zirkular polarisiertem Licht können die spin-up (spin-down) Elektronen des $2p_{3/2}$ Niveaus in unbesetzte $3d$ -Zustände angeregt werden. Bei dem Übergang in die $3d$ -Zustände bleibt die Spinquantenzahl der Elektronen erhalten. Die Übergangswahrscheinlichkeit und damit der Absorptionskoeffizient wird durch die Anzahl der unbesetzten $3d$ -Zustände bestimmt. (Skizze angelehnt an [132]) (b) XAS-Spektren gemessen an den Co- $L_{2,3}$ Kanten mit links ($\mu^-(E)$) bzw. rechts ($\mu^+(E)$) zirkular polarisiertem Licht. (c) XMCD-Spektrum ermittelt aus der Differenz der beiden in (b) gezeigten Spektren. Aus der zugehörigen Integration über das Spektrum (gepunktete Linie) lassen sich die Flächen p des L_3 -Peaks und q des L_2 -Peaks bestimmen. ((b) und (c) entnommen aus [137])

den XMCD-Spektren ermittelt werden kann [70]:

$$\frac{\mu_L}{\mu_S} \approx \frac{2q}{9p - 6q} \quad (3.6)$$

Hierbei bezeichnet p (q) die durch Integration über das XMCD-Spektrum erhaltene Fläche des L_3 - (L_2)-Peaks¹⁶ (siehe Abb. 3.8 (c)) [137].

Die Referenzen [132, 136, 142, 143, 134, 70] liefern eine detailliertere Beschreibung des XMCD-Effekts, der zugehörigen Auswertungsverfahren und möglicher Anwendungen.

Die XAS- und XMCD-Untersuchungen der Co-Nanopartikel sind von J. Schmalhorst, D. Ebke und A. Thomas an der Advanced Light Source in Berkeley durchgeführt worden (Beamline 4 und 6), während die Spektren der FeCo-Nanopartikel in Zusammenarbeit mit U. Wiedwald (Universität Ulm) am BESSY II Synchrotron in Berlin (Beamline PM-3) aufgenommen worden sind. Technische Details zu den jeweiligen Beamlines und Parameter der verwendeten Endstationen sind in [134, 70] zu finden.

3.5 Magnetometrie

3.5.1 Das Alternating Gradient Magnetometer (AGM)

Mit dem Alternating Gradient Magnetometer ist eine Messung des absoluten magnetischen Momentes möglich. Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus zwei Spulenpaaren, einem Messkopf und einem Probenhalter (Abb.3.9). Die Probe wird mit Vakuumsfett (*silicon grease*) auf dem Probenhalter befestigt, wodurch sie starr mit einer Piezokeramik verbunden

¹⁶Gleichung 3.6 lässt sich aus den Summenregeln zur Bestimmung von Bahn- und Spinmoment ermitteln, wobei hierfür der Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators vernachlässigt wird [137].

ist. Der Halter wird am Messkopf befestigt und zentral zwischen die Spulenpaare gehängt. Eins der Spulenpaare erzeugt ein homogenes statisches Magnetfeld wodurch die Probe auf-

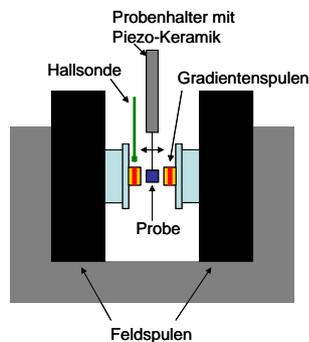


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Aufbaus eines AGMs für Messungen bei Raumtemperatur.

magnetisiert wird. Durch die anderen Spulen wird ein Gradientenfeld erzeugt, welches sich mit der Zeit sinusförmig ändert. Je nach Richtung und Stärke dieses Magnetfeldes wird die wie ein Dipol wirkende Probe ausgelenkt. Durch die Bewegung der Probe wird in der Piezokeramik eine Spannung erzeugt, die mittels eines Lock-in Verstärkers aufgenommen werden kann. Bei Variation des äußeren homogenen Magnetfeldes, welches mittels einer Hall-Sonde gemessen wird, ändert sich mit dem Magnetisierungszustand auch die Kraftwirkung des Gradientenfeldes auf die Probe. Die daraus resultierende Änderung der am Piezo abfallenden Spannung wird in Abhängigkeit des äußeren Feldes aufgenommen. Zu Beginn jeder Messung wird die von der Probenmasse abhängige Resonanzfrequenz des Systems Probenhalter-Probe bestimmt, indem die Frequenz der an den Gradientenspulen anliegenden Wechselspannung variiert wird. Im Resonanzfall ist die im Piezo erzeugte Spannung maximal und das magnetische Moment kann zuverlässig bestimmt werden. Um quantitative Aussagen über das magnetische Moment der Proben treffen zu können, wird das Gerät vor der eigentlichen Messung mit Hilfe einer Probe mit bekanntem magnetischem Moment kalibriert.

Das AGM vom Typ *MicroMagTM 2900* der Firma *Princeton Measurements Corporation* ermöglicht die Messung des Momentes mit einer Empfindlichkeit von bis zu 10 nemu (Standardabweichung) bei Raumtemperatur bei einem maximalen äußeren Magnetfeld von ± 14 kOe [144]. Durch den Einbau eines offenen LHe-Kryostaten können zusätzlich Messungen im Temperaturbereich zwischen 10 K und 473 K durchgeführt werden, wobei hierbei das äußere Magnetfeld auf 10 kOe beschränkt ist. Die Aufnahme eines Messpunktes dauert typischerweise 100 ms, wobei die Integrationszeit bei Proben mit sehr kleinem magnetischen Moment aufgrund der erhöhten Rauschanfälligkeit auf 300 ms erhöht wird. Bei der Präparation einer AGM-Probe z.B. durch Auftropfen von typischerweise $2 \mu\text{l}$ der Suspension auf ein max. $4 \times 4 \text{ mm}^2$ großes Si-Substrat sowie beim Probeneinbau wird auf besondere Sauberkeit geachtet, um eine Kontamination der Probe und des Probenhalters mit magnetischen Fremdpartikeln zu vermeiden, die zu einer Erhöhung des magnetischen Moments oder zu einem ferromagnetischen Signal führen könnte. Dazu gehört neben der Verwendung einer abriebfesten Titanpinzette¹⁷ ebenfalls die Reinigung der Probenunterseite mit z.B. Iso-Propanol.

¹⁷Bereits durch den einmaligen Kontakt eines reinen Si-Substrats mit einer Edelstahlpinzette können aufgrund des ferromagnetischen Abriebs Sättigungsmomente von bis zu $7 \mu\text{emu}$ messbar sein.

3.5.2 Supraleitendes-Quanteninterferenz-Magnetometer (SQUID)

Mit dem SQUID („*Superconducting-Quantum-Interference-Device*“) konnte das magnetische Verhalten von Nanopartikeln innerhalb der Suspension und in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden.

Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus einem etwa 1 cm^2 großen supraleitendem Ring, in dem Josephsonkontakte eingelassen sind. Durch diese schlecht leitenden Bereiche wird der in dem supraleitenden Ring fließende Strom auf typischerweise $10 \mu\text{A}$ begrenzt und eine Änderung des magnetischen Flusses im Ring wird ermöglicht [53]. Das Messprinzip beruht auf der Quantisierung des im Ring eingeschlossenen magnetischen Flusses. Dieser liegt in ganzzahligen Vielfachen des Flussquants $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Vs}$ vor und ändert sich nur in diskreten Beträgen von ϕ_0 . Wird der supraleitende Ring in ein äußeres Magnetfeld gebracht, wird in ihm ein externer Magnetfluss ϕ_A induziert. Um die Flußquantisierung zu erhalten, fließt daher ein Abschirmstrom I_A der dem äußeren Feld entgegen wirkt. Der magnetische Fluss im Ring lässt sich dann durch $\phi_i = \phi_A + I_A \cdot L = k \cdot \phi_0$ beschreiben [53], wobei L die Induktivität der Spule ist.

Wird das äußere Magnetfeld und damit ϕ_A größer, nimmt auch I_A zu. Sobald I_A größer ist als I_k können Flußquanten in den Ring eindringen, wodurch I_A wieder unterhalb des kritischen Wertes liegt. Auf diese Weise kommt es zu einer periodischen Funktion des eindringenden magnetischen Flusses in den supraleitenden Ring.

Bei dem verwendeten SQUID vom Typ MPMS XL der Firma Quantum Design (San Diego, USA), das im Forschungszentrum Karlsruhe zur Verfügung stand, handelt es sich um ein sogenanntes rf-SQUID, das mit nur einem Josephsonkontakt betrieben wird [145]. Dabei wird der Einfluss des Ringes auf einen Schwingkreis, der im Radiofrequenzbereich ($f \approx 10^7 \text{ Hz}$) arbeitet registriert. Wird eine Probe durch die Spulen gezogen, die in diesem Fall wie ein Gradiometer zweiter Ordnung gewickelt sind, so wird in diesen eine Spannung induziert, die zu einer Änderung der Anzahl der eindringend Flußquanten führt. Diese in den Ring eindringenden Quanten induzieren einen Spannungsimpuls in den rf-Schwingkreis über den die Signalspannung ausgelesen wird, die aus der Vielzahl der Impulse pro Zeiteinheit resultiert [53]. Hierdurch lassen sich selbst kleinste Magnetfelder bestimmen¹⁸.

Das maximale äußere Magnetfeld zur Sättigung der Proben beträgt $\pm 50 \text{ kOe}$. Die Temperatur kann mittels einer He-Kühlung in einem Bereich von $1,9 \text{ K}$ bis 400 K bei einer Stabilität von $0,5\%$ eingestellt werden. Sowohl die Temperaturkontrolle als auch die eigentliche Messung werden von einem Rechner und der zum Gerät gehörenden Software MultiVu, gesteuert [145].

Zusätzlich sind im Rahmen einer Kooperation von Dr. O. Michele aus der Arbeitsgruppe von Prof. J. Hesse (Technische Universität Braunschweig) weitere SQUID-Messungen an Ferrofluiden durchgeführt worden (siehe Abb. 6.3, 6.11 und 6.10 und Ref. [146]). Hierfür wurde ein SQUID-Magnetometer MPMS-2 (Quantum Design, San Diego) verwendet.

Zur Präparation einer SQUID-Probe für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Partikel im Lösungsmittel, wird eine definierte Menge der Suspension unter Schutzgasatmosphäre in ein NMR-Röhrchen pipettiert und dieses abgeschmolzen. Weitere Informationen zu der Probenpräparation und den verwendeten Messparametern sind den Ref. [145, 53] zu entnehmen.

¹⁸Die Sensitivität des Geräts liegt bei 10^{-8} emu für äußere Magnetfelder bis 2500 Oe und bei $2 \cdot 10^{-7} \text{ emu}$ für höhere Felder [145].

3.6 Atomabsorptions Spektrometrie (AAS)

Bei der Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS) handelt es sich um ein einfaches, schnelles und genaues Verfahren um Metallkonzentrationen in Lösungen oder anderen Substanzen zu bestimmen. Dabei wird durch eine Hohlkathodenlampe mit einer Kathode des zu analysierenden Elementes, ein elementspezifisches Emissionsspektrum erzeugt. Im Strahlengang befindet sich eine Atomisierungseinheit, in der die zu untersuchende Probe in den Gaszustand überführt wird. Die gasförmigen Probenatome absorbieren die einfallende Strahlung im Bereich der Resonanzlinie. Die dadurch bedingte Abnahme der Intensität (Extinktion) lässt sich mit einem Detektor nachweisen. Um nur die Intensität der Resonanzlinie zu detektieren, ist dem Photomultiplier ein Monochromator vorgeschaltet. Die Abschwächung der Intensität hängt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz direkt proportional mit der Konzentration des Analyten zusammen und erlaubt so die quantitative Analyse der Konzentration. Bei dem verwendeten PYE UNICAM SP 1900/1950 Atomabsorptions-Spektralphotometer von Philips handelt es sich um ein Flammen (F)-AAS. Hierbei wird die gelöste Probe mittels eines Zerstäubers in ein Aerosol überführt. Die zunächst ungleich großen Tropfen gelangen in eine Mischkammer, wo das Aerosol mit einem Gasgemisch vermischt und große Tropfen abgeschieden werden. Um möglichst kleine und monodisperse Tröpfchen zu erhalten wird das Aerosol zusätzlich über einen Mischflügel in den Brenner geleitet. In der Flamme verdampft zunächst das Lösungsmittel, bevor die festen Probenbestandteile verdampfen und dissoziieren [147].

Das Brenngas muß für eine optimale Auflösung je nach Thermostabilität des zu analysierenden Materials gewählt werden. Für die in dieser Arbeit interessanten Elemente Eisen und Kobalt, ist ein Luft/Acetylen Gemisch¹⁹ am geeignetsten, das mit einer Flammentemperatur von ca. 2300°C verbrennt [148]. Spektrale Interferenzen, die durch eine Überlappung von Resonanzlinien zweier Elemente und damit zu einer Absorption beider Elemente bei einer Wellenlänge entstehen, treten kaum auf, da die von den Hohlkathodenlampen emittierten Spektren sehr genau definiert sind. Selbst bei den chemisch sehr ähnlichen Metallen Co und Fe lassen sich die Resonanzlinien klar trennen (Co: $\lambda = 240,7$ nm; Fe: $\lambda = 248,3$ nm). Eine genaue Beschreibung weiterer Störeffekte, Strategien um diese zu vermeiden und optimale Messparameter für die analysierbaren Elemente sind in [148] gegeben.

Zu Beginn der Messung wird die Konzentration von Eichlösungen des jeweiligen zu analysierenden Elementes bestimmt. Im Fall von Kobalt liegen diese in den Konzentrationen 10, 20, 30, 40 und 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ vor²⁰. Jede Messung wird dabei viermal ausgeführt, um statistische Schwankungen zu minimieren. Zwischen den Messungen wird regelmäßig mit Wasser nachgespült, um die Nulllinie, die durch den Wasserwert definiert wird, zu überprüfen. Durch Auftragen der so gemessenen AAS-Signale gegen die bekannte Konzentration, lässt sich eine Eichgerade erstellen (siehe Abb. 3.10). Über einen Geradenfit lassen sich die Parameter bestimmen, mit denen bei gemessenem AAS-Signal der entsprechend präparierten Partikellösung die Konzentration von z.B. Co bestimmt werden kann.

Zur Präparation einer AAS-Probe wurden nur Partikellösungen verwendet, die zuvor durch Ausfällen, Waschen und Redispersieren von möglichen Precursorresten und Reaktionsnebenprodukten in der Lösung gereinigt wurden, um eine Verfälschung der Konzentrationsmessung zu vermeiden. Von einer solchen Lösung wird eine definierte Menge, typischer-

¹⁹Acetylen: Druck: 0,2 kg/cm², Durchflussmenge: 1 l/min
Luft: Druck: 2,1 kg/cm², Durchflussmenge: 5 l/min

²⁰Die Eichlösungen werden in Polyethylenbehältern aufbewahrt, um eine Änderung der genauen Konzentration durch das Entweichen von Lösungsmittel zu verhindern.

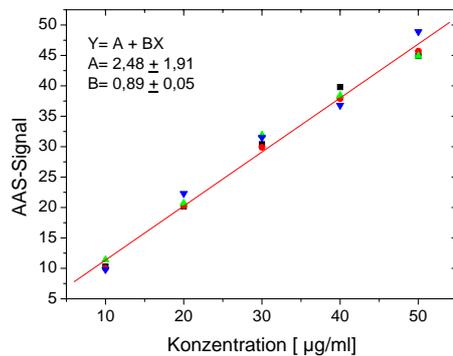


Abbildung 3.10: Kobalt-Eichgerade einer AAS-Messung. Der Geradenfit ergibt die Parameter mit denen die Konzentration an Co in der Partikellösung berechnet werden kann. Dabei gibt der Y-Achsenabschnitt (hier $A = 2,48 \pm 1,91$) das Signal der Messung von reinem Wasser an. Bei vorheriger Nullung des Gerätes auf diesen Wert, würde man die erwartete Ursprungsgerade erhalten.

weise 1 ml, in einen Kolben pipettiert und das Lösungsmittel verdampft. Die eingetrockneten Partikel werden mit Salpetersäure vollständig aufgelöst und der Kolben bis zur 10 ml Marke mit Wasser aufgefüllt. So lässt sich eine ausreichende Verdünnung der Lösung sicherstellen, um während der Messung im optimalen Extinktionsbereich (0,1-0,5) arbeiten zu können, in dem der lineare Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration gegeben ist²¹ [147, 148].

3.7 Langmuir-Filmwaage

Zur Messung des Platzbedarfs der Liganden wurde eine Langmuir-Filmwaage der Firma NIMA Technology verwendet. Diese Filmwaage besteht aus einem Teflon-Trog, der z.B. mit Wasser als Subphase gefüllt wird. Eine wohldefinierte Menge einer Ligandenlösung bekannter Konzentration wird auf der Wasseroberfläche des Trogs gespreitet, so dass nach Verdampfen des Lösungsmittels genügend Platz zwischen den Molekülen bleibt. Hierfür muß ein geeignetes, d.h. schnell verdampfendes sowie nicht mit Wasser mischbares Lösungsmittel wie z.B. Hexan oder Chloroform verwendet werden. Die amphiphilen Moleküle ordnen sich an der Grenzfläche zwischen Luft und Wasser so an, dass die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten aus der Wasseroberfläche herausragen, wodurch die Oberflächenspannung des Wassers von ursprünglich $\gamma_0 = 72,8 \text{ mN/m}$ reduziert wird [39]. Die Moleküle werden mittels einer Barriere zusammen geschoben, und die Abnahme der Oberflächenspannung bzw. der Anstieg des Oberflächendrucks π wird mit der Wilhelmy-Plättchen-Methode²² bei jeder Barriereneinstellung gemessen. Durch Auftragen von π in Abhängigkeit von der Fläche pro Molekül bei konstanter Temperatur erhält man die für das jeweilige Amphiphil charakteristische Oberflächendruck-Flächen Isotherme.

Zu Beginn der Messung liegt die gasanaloge Phase vor Abb. 3.11 (a), in der zwischen den Molekülen genügend Platz ist. Bei zunehmender Kompression unterscheidet man je nach Beweglichkeitsgrad der Amphiphile zwischen der flüssiganalogen Phase Abb. 3.11 (b), dem Koexistenzbereich (c) und der festanalogen Phase (d), bei der die Molekül-Monolage bis zur dichtesten Packung zusammen geschoben wird [149]. Wird die den Molekülen zu Verfügung stehende Fläche darüberhinaus verkleinert, bricht die Monolage zusammen und die Moleküllagen schieben sich übereinander, oder tauchen in die Subphase ein. Der an dieser Stelle gemessene Oberflächendruck wird als Kollapsdruck bezeichnet Abb. 3.11 (e). Aus

²¹Bei zu hohen Konzentrationen erhält man durch zu hohe Extinktionswerte gekrümmte Eichkurven, da z.B. ionische Interferenzen und Eigenemission zunehmen.

²²Für eine Beschreibung der Wilhelmy-Plättchen-Methode siehe z.B. Ref. [39].

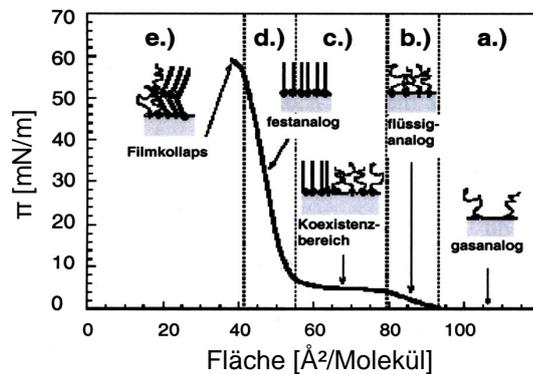


Abbildung 3.11: Darstellung einer Oberflächendruck-Flächen Isotherme (entnommen aus [149]).

der Kollapsfläche F_0 , d.h. der kleinsten Fläche bevor der Film zusammenbricht, kann der Flächenbedarf A pro Molekül in der Monolage ermittelt werden.

$$A = \frac{F_0}{N} = \frac{F_0 M}{N_A c V} \quad (3.7)$$

Hierbei bezeichnet M die Molmasse, N_A die Avogadro-Konstante ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), c die Konzentration der Liganden und V das Volumen der gespreiteten Lösung.

Die Genauigkeit der Messung wird durch die Genauigkeit bei der Einwaage der Liganden bei Herstellung der Lösung sowie der Abmessung des gespreiteten Volumens bestimmt. Die Fehler der verwendeten Pipetten liegen laut Hersteller bei etwa 1 % [150], bei der Einwaage muß mit einer zusätzlichen Ungenauigkeit von etwa 2 % gerechnet werden. Des Weiteren muß darauf geachtet werden, dass der Teflontrog nach jeder Messung gründlich gesäubert wird und dass die Ligandenlösung beim Spreiten nicht in die Subphase eintaucht, um weitere Ungenauigkeiten wie eine Verunreinigung oder die Bildung von Mizellen, die in der polaren Subphase löslich sind, zu vermeiden. Durch die Verwendung einer verdünnten Salzlösung als Subphase (z.B. eine Zinksulfat Lösung), lässt sich aufgrund der Wechselwirkung der gelösten Ionen mit den Kopfgruppen der Liganden, die Ausrichtung der Moleküle an der Grenzfläche verbessern und der Film stabilisieren, was insbesondere bei kurzkettigen Liganden sinnvoll ist.

3.8 Charakterisierung der elektrischen Transporteigenschaften

3.8.1 Magnetowiderstandsmessungen

Zur elektrischen Charakterisierung der Proben und zur Messung des Magnetowiderstandes bei Raumtemperatur standen Messstände mit 2- und 4-Punkt DC Technik zur Verfügung. Unstrukturierte granulare Strukturen sind standardmäßig in der 4-Punkt Geometrie gemessen worden. Der Probenstrom von typischerweise 5 mA fließt dabei zwischen den äußeren Kontakten parallel zum äußeren Magnetfeld in der Probenebene (CIP-current-in-plane Geometrie), während die Spannung über die beiden inneren Kontakte gemessen wird (Abb. 3.12). Das externe Magnetfeld kann maximal bis $\pm 3500 \text{ Oe}$ angelegt werden.

Der Messstand für konventionelle 2-Punkt DC Technik ist für die Charakterisierung von magnetischen Tunnелеlementen optimiert und wurde nur im Fall strukturierter Proben benutzt. Hier lässt sich eine maximale Spannung von 2 V anlegen, während der Strom mittels eines Elektrometers gemessen wird. Die maximale Feldstärke des äußeren Magnetfeldes

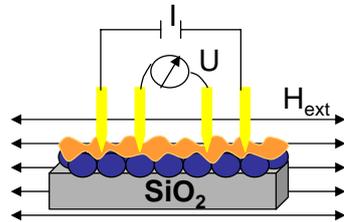


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Vierpunkt-Messgeometrie bei einer granularen Struktur.

beträgt ebenfalls ± 3500 Oe.

Des Weiteren bestand die Möglichkeit Zweipunkt Messungen bei Temperaturen bis 12 K durchzuführen. Dazu wurden strukturierte Proben mit Au- bzw. Alu-Draht auf einem IC-Sockel gebondet. Die kontaktierten Proben können in einem geschlossenem He-Kreislauf Kryostaten von *Oxford Instruments (Oxford Cryodrive 1.5)* mit einem Magnetfeld bis zu 2000 Oe gemessen werden.

In diesem Kryostaten sind ebenfalls die inelastische Elektronen Tunnelspektroskopie-Messungen durchgeführt worden, die im nächsten Abschnitt näher beschrieben werden.

Genauere Beschreibungen der Messstände sind z.B. in [151, 152, 75] zu finden.

3.8.2 Inelastische Elektronen Tunnelspektroskopie (IETS)

Die inelastische Elektronen Tunnelspektroskopie kann einen tieferen Einblick in die zu einem Ladungstransport durch Tunnelbarrieren beitragenden Mechanismen ermöglichen und wurde z. B. im Kap. 7.3.4 angewandt. Im Folgenden soll das Messprinzip am Beispiel von inelastisch tunnelnden Elektronen verdeutlicht werden.

Bei Anlegen einer Spannung an einen Metall/Isolator/Metall Übergang können Elektronen entweder elastisch, d.h. ohne Energieverlust oder inelastisch, in dem sie Energie durch z.B. Phononenerzeugung verlieren, von der einen Elektrode in freie Elektronenzustände der anderen Elektrode tunneln (siehe Abb. 3.13 (a)). Der inelastische Tunnelprozess kann durch die Erzeugung eines Phonons der Energie $h\nu$ erst ab einer Elektronenenergie die größer als $h\nu$ ist, zum Gesamtstrom beitragen (Abb. 3.13 (b)). Durch Messung der Abhängigkeit von dI/dU von der angelegten Spannung erhält man eine Stufe bei der Spannung, die einen inelastischen Beitrag zum Tunnelprozess ermöglicht (Abb. 3.13 (c)). Diese Messung kann mit Hilfe eines Lock-in Verstärkers²³ durchgeführt werden: die an der Probe angelegte Gleichspannung wird mit einer durch den Lock-in Verstärker generierten Wechselspannung²⁴ überlagert. Der resultierende Strom wird gemessen, verstärkt und als Input für den Lock-in Verstärker benutzt. Durch die Proportionalität des Ausgangssignals des Lock-in Verstärkers zur Wechselspannungsabhängigen Änderung des Stroms, lässt sich das dI/dU -Signal bestimmen. Durch die Ableitung dieser Messung lässt sich nun das IETS-Signal berechnen. Wie in Abb. 3.13 (d) deutlich wird, führt das Auftragen der Ableitung d^2I/d^2U gegenüber der Spannung zu einem Peak an der Stelle der Stufe.

²³Hierfür wurde ein *Stanford SR830DSP* Lock-in Verstärker verwendet.

²⁴Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden mit einer Wechselspannung Spannung von 2 mV bei einer Frequenz von 515 Hz durchgeführt, sofern es nicht anders beschrieben ist.

3.8. CHARAKTERISIERUNG DER ELEKTRISCHEN TRANSPORTEIGENSCHAFTEN 41

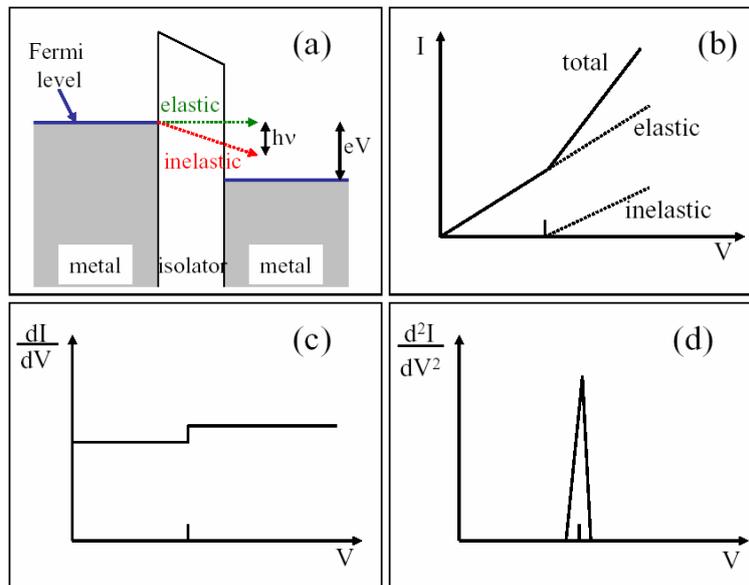


Abbildung 3.13: (a) Schematische Darstellung eines Metall/Isolator/Metall Dreilagerelementes (Energie gegen Schichtdicke). Die grauen Flächen deuten die bis zu den Fermi-Energien (blaue Linien) besetzten Elektronenzustände an. Die Fermi-Niveaus sind durch eine angelegte Spannung U gegeneinander verschoben. (b) UI-Kennlinie des Tunnellelementes: ab einer bestimmten Spannung tragen inelastische Prozesse zum gesamten Tunnelstrom bei, (c) hieraus resultierende Messung des dI/dU -Signals und (d) das aus der Ableitung des dI/dU -Signals erhaltene IET-Spektrum (aus [75]).

Somit ist diese Methode äußerst sensitiv auf Veränderungen in Ladungstransportmechanismen z.B. durch die Entstehung neuer Leitungskanäle und erscheint hierdurch als sehr geeignet für die Untersuchung von Transportphänomenen auf der Nanometerskala.

Detailliertere Informationen zu den IETS-Messungen und zu dem hier verwendeten Versuchsaufbau können z.B. in den Referenzen [75, 153, 154, 155, 156] gefunden werden.

Kapitel 4

Untersuchung der Mikrostruktur von Co- und FeCo-Nanopartikeln

Die Mikrostruktur, d.h. die Kristallstruktur und Morphologie von Nanopartikeln, die auf nass-chemischem Wege hergestellt worden sind, wird durch viele verschiedene Parameter während der Keimbildungs-, Wachstums- und Reifungsphase der Nanopartikel bestimmt. Beispielsweise ist ein großer Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Kristallinität der Partikel bekannt, während bestimmte Liganden ein anisotropes Wachstum der Kristallite fördern können [32, 157]. Auch die thermodynamischen Eigenschaften der zur Herstellung verwendeten Materialien können eine große Rolle spielen [158, 114].

Im Falle magnetischer Nanopartikel bestimmt die mikrostrukturelle Ordnung das magnetische Verhalten der Partikel und entscheidet somit über die Attraktivität des Nanopartikelsystems für Anwendungen. Dies ist insbesondere bei magnetischen Nanopartikeln aus binären Legierungen der Fall, da deren magnetischen Eigenschaften stark von der Zusammensetzung und der Ordnung abhängen. Als Beispiele aus der aktuellen Forschung seien hier FePt-Partikel, die besonders in der chemisch geordneten $L1_0$ -Phase äußerst interessant für Anwendungen als magnetische Datenträger zur Informationsspeicherung sind [6, 7, 8], und FeCo-Partikel genannt, deren Zusammensetzungsabhängige magnetische Eigenschaften bereits in Kap. 2.3 angesprochen wurden.

Allgemein kann bei binären Partikeln zwischen ein- und zweiphasigen Systemen unterschieden werden, wobei die Art des vorliegenden Systems durch die Mischbarkeit der verwendeten Komponenten bestimmt wird [32]. Dass aus dem binären Phasendiagramm für Eisen und Kobalt für die Bulk-Materialien eine gute Mischbarkeit hervorgeht (siehe Anhang), ist ein Hinweis darauf, dass bei FeCo-Partikeln von einem einphasigen System ausgegangen werden kann. Aus thermodynamischen Betrachtungen erscheint eine homogene FeCo-Legierung möglich, da die Oberflächenenergien beider Komponenten sich nicht stark unterscheiden [159].

Von *D. Sudfeld* und *K. Wojczykowski* ist bereits gezeigt worden, dass einphasige legierte FeCo-Nanopartikel mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen synthetisiert werden können [32, 41]. Bei diesen Untersuchungen blieb jedoch bisher ein experimenteller Nachweis der mikrostrukturellen Ordnung, d.h. ob eine homogene, stöchiometrische Verbindung eingestellt werden kann oder ungeordnete Systeme vorliegen, offen.

In Folgenden wird zunächst auf die mikrostrukturelle Untersuchung von Co-Nanopartikeln eingegangen, da aufgrund des Zusammenhangs von strukturellen und magnetischen Eigenschaften, von einem Einfluss der Mikrostruktur auf die in Kap. 7 diskutierten elektri-

sehen Transporteigenschaften ausgegangen werden kann. Anschließend wird die Fragestellung der Legierungszusammensetzung von FeCo-Nanopartikeln anhand eines kinetischen Wachstumsmodell, das auf dem Modell von *La Mer* beruht und experimenteller Analytik untersucht. Hierfür sind (HR-)TEM-, EFTEM-, EDX- und XAS-Messungen eingesetzt worden.

4.1 Mikrostrukturelle Charakterisierung von Co-Nanopartikeln

4.1.1 Kristallinität von Co-Nanopartikeln

Bei der in Kap. 3.1 vorgestellten Synthesestrategie können sowohl ein- als auch polykristalline Co-Nanopartikel entstehen. Einen ersten Eindruck der Kristallinität liefern die Kontrastunterschiede in konventionellen TEM-Hellfeld Aufnahmen (Abb. 4.1). Da bei den in Abb. 4.1 (a) gezeigten Co-Nanopartikeln, mit einem mittleren Durchmesser von $\langle D \rangle = (9,8 \pm 0,9)$ nm, nahezu keine Unterschiede im Kontrast innerhalb der Partikel zu sehen sind, kann hierbei von einer einkristallinen Orientierung des metallischen Partikelkerns ausgegangen werden. Die Helligkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Partikeln werden durch die verschiedenen Kristallorientierungen zum einfallenden Elektronenstrahl und den damit verbundenen unterschiedlich starken Beugungseffekten verursacht (siehe Kap. 3.3.1).

Dagegen ist bei den in Abb. 4.1 (b) dargestellten und im Durchschnitt $\langle D \rangle = (5,8 \pm 1,3)$ nm großen Co-Nanopartikeln auch innerhalb eines individuellen Partikels eine Variation in dem Kontrast zu erkennen, was auf eine polykristalline Struktur hindeutet. Bei genauerer Betrachtung der TEM-Aufnahme dieser Partikel lässt sich erkennen, dass diese aus 1,5-2 nm großen Kristalliten aufgebaut sind. Diese polykristalline Struktur kann möglicherweise durch Agglomerationsprozesse während des Partikelwachstums entstehen und wird in

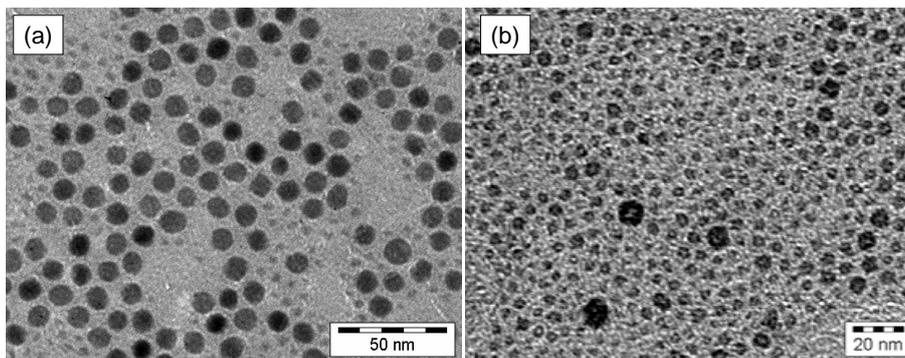


Abbildung 4.1: TEM-Hellfeld Aufnahmen von etwa 10 nm großen einkristallinen (a) sowie ca. 6 nm großen polykristallinen Co-Nanopartikeln (b).

der Literatur häufig bei fcc Co-Nanopartikeln beschrieben [54, 29, 160].

Werden Co-Nanopartikel der Umgebungsluft ausgesetzt, bildet sich an der Partikeloberfläche eine Oxidschicht, die in TEM-Aufnahmen aufgrund der geringeren Dichte von CoO ($\rho_{CoO} = 6,45 \text{ g/cm}^3$) verglichen mit dem reinen Co ($\rho_{Co} = 8,9 \text{ g/cm}^3$) im Kontrast heller erschienen als der kristalline Partikelkern. Ein Beispiel von Co-Nanopartikeln, die mit Ölämin stabilisiert sind, mit einer deutlich sichtbaren zwischen 1,5 und 2 nm dicken Oxidhülle ist in Abb. 4.2 gezeigt.

Zudem kann durch HRTEM-Aufnahmen die kristallographische Struktur der Nanopartikel

analysiert werden. In Abb. 4.3 ist eine Gitterabbildung eines 9,8 nm großen einkristallinen Co-Nanopartikels gezeigt. Aus den deutlich sichtbaren Gitterebenen ist ein Netzebenenabstand von $d_{hkl} = (0,205 \pm 0,003)$ nm bestimmt worden, der einer Co-fcc Struktur mit einer (111)-Orientierung zugeordnet werden kann. Mit Gl. 3.2 konnte ein Gitterparameter von $a_{fcc} = (0,355 \pm 0,005)$ nm bestimmt werden.

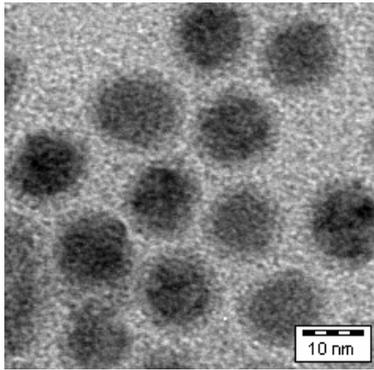


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahme von Co-Nanopartikeln mit einer deutlich sichtbaren Oxidhülle.

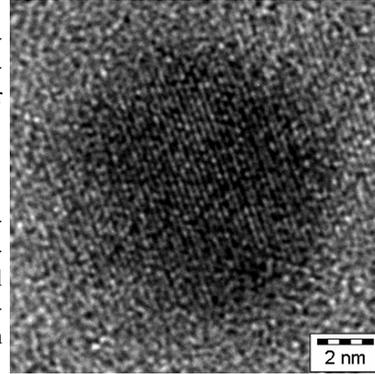


Abbildung 4.3: HRTEM-Aufnahme von einem einkristallinen Co-Nanopartikel mit einer fcc (111)-Kristallstruktur auf amorphem Kohlenstoff. →

4.1.2 Morphologie

Neben den sphärischen Nanopartikeln können bei der Synthese ebenfalls Partikel in Form von Scheiben, Stäbchen oder Würfeln entstehen (siehe z.B. [158, 161, 157]). Zwei Beispiele für polymorphe Co-Nanopartikel sind in Abb. 4.4 gezeigt. Die Partikel sind entsprechend der in Kap. 3.1 beschriebenen Synthesevorschrift präpariert worden, wobei zur Stabilisierung der in Abb. 4.4 (b) gezeigten Co-Partikel anstelle von Ölsäure Ölammin verwendet worden ist. Abweichend von der nach der Thermodynamik energetisch günstigen Kugelform sind in den beiden TEM-Aufnahmen ebenfalls scheibenförmige Partikel mit einem nahezu einheitlichen, geringen Kontrast zu beobachten¹. Während in Abb. 4.4 (a) viele drei- und sechseckige Scheiben mit Größen zwischen 10 und 40 nm zu beobachten sind, liegen in Abb. 4.4 (b) meist sechseckige oder nahezu runde Scheiben mit Durchmessern zwischen 18 und 20 nm vor. Da ebenfalls Übergangsformen wie z.B. abgeschliffene Dreiecke zu beobachten sind, lässt sich vermuten, dass die runden Scheiben durch einen Abbau bzw. eine Umordnung der energetisch ungünstigen Eckatome entstehen.

Dieses anisotrope Wachstum der Partikel ist vermutlich auf den Einfluss der zur Stabilisierung verwendeten Liganden zurückzuführen, die durch eine selektive Adsorption an bestimmten Kristallflächen diese für ein weiteres Wachstum blockieren und somit, in Abhängigkeit von der stabilisierten Oberfläche, für die Ausbildung von Stäbchen oder Scheiben sorgen können [163, 164, 157]. Die Ursache für die bevorzugte Anlagerung der Liganden an bestimmten Kristallflächen liegt bei den unterschiedlichen Oberflächenenergien der kristallographischen Ebenen². Diese selektive Adsorption tritt besonders häufig bei schwach bindenden Liganden auf, da sich diese durch die reversible Anbindung an die Partikelkerne

¹Eine Untersuchung der Ausbeute an scheibenförmigen Partikeln in Abhängigkeit von der Konzentration des Ölamins und der Menge des verwendeten Lösungsmittels sowie eine ausführliche Beschreibung der Reaktionsparameter sind in [162] zu finden.

²Zum Beispiel gilt für fcc-Kristallstrukturen $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$ [158].

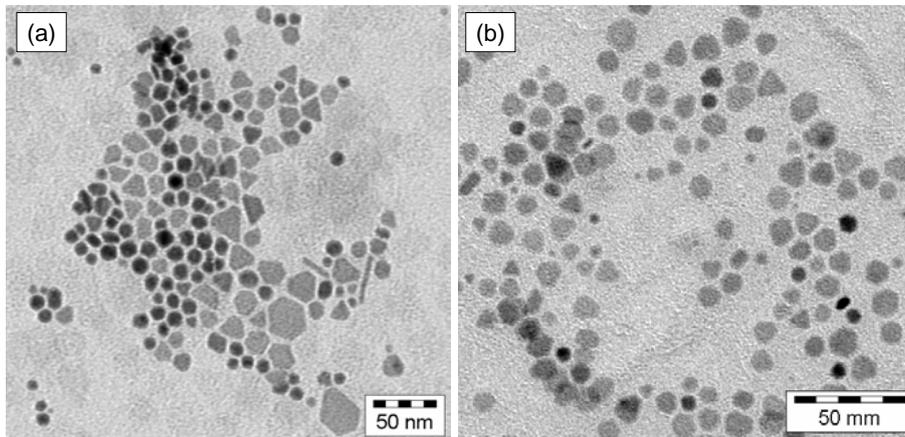


Abbildung 4.4: TEM-Hellfeld Aufnahmen von polymorphen Co-Nanopartikeln. Zur Stabilisierung der Partikel ist ein Tensidgemisch aus Ölsäure und TOPO (a) bzw. Ölämin und TOPO (b) verwendet worden.

die energetisch bevorzugten Flächen „aussuchen“ können. In der Literatur werden in diesem Zusammenhang neben Aminen auch Phosphine bzw. Phosphinoxide als Form bestimmend bei der Synthese verschiedener Partikelsysteme diskutiert [35, 165, 164, 166].

In Abb. 4.5 ist eine Gitterabbildung eines scheibenförmigen Partikels, das mit Ölämin stabi-

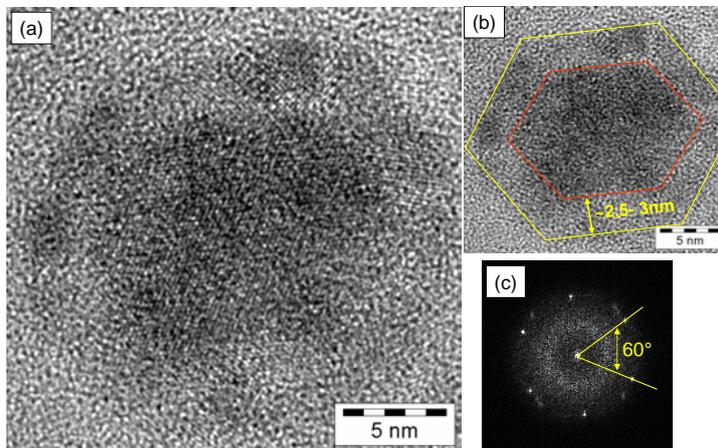


Abbildung 4.5: (a) HRTEM-Aufnahme einer Co-Scheibe mit deutlich sichtbarer polykristalliner Oxidhülle. (b) Zur besseren Sichtbarkeit markieren Hilfslinien den sechseckigen Umriss des Partikelkerns (rot) und der Oxidhülle (gelb). (c) zeigt das zugehörige FFT-Muster, das aus der Überlagerung der Gitterstrukturen der Oxidhülle und des metallischen Kerns entsteht.

liert worden ist, dargestellt. Die sechseckige Form der Scheibe mit den leicht abgerundeten Ecken wird in Abb. 4.5 (b) verdeutlicht, wobei die lange Achse des Sechsecks etwa 18,3 nm beträgt. Besonders auffällig ist die zwischen 2,5 nm und 3 nm dicke Oxidhülle zu sehen, die eine polykristalline Struktur aufweist. Das zugehörige FFT-Muster des Partikels (Abb. 4.5 (c)) zeigt eine 60°-Symmetrie der sechs deutlichen Reflexe welches ein Hinweis auf eine fcc-Co (111)-Orientierung sein kann. Aufgrund der fortgeschrittenen Oxidation und einer typischen Scheibendicke von etwa 6 nm (siehe Kap. 5.1) kann der für fcc-Co sehr große, im Bereich des Kerns gemessene, Gitterebenenabstand von $d_{hkl} = (0,215 \pm 0,006)$ nm durch eine fcc-CoO Struktur hervorgerufen werden und einer (200)-Orientierung entsprechen ($\text{CoO } d_{200} = 0,213$ nm [167]).

In der Literatur wird jedoch bei scheibenförmigen Co-Partikeln meist von einer hcp-Struktur berichtet [168, 163, 35]. *Puntes et al.* geht dabei von einer selektiven Adsorption der Amine

an die (100)-Netzebene des hcp-Co Kristallits aus, so dass diese Richtung für weitere Anlagerung von Co blockiert wird und Scheiben entstehen [163]. Darüber hinaus wird davon berichtet, dass bei einer weiteren thermischen Behandlung eine Umorganisation in sphärische Nanopartikel stattfindet [35]. Eine solche Reorganisation von ausschließlich in Scheibenform kristallisierten und mit Ölämin stabilisierten Co-Nanopartikeln in die Kugelform ist kürzlich von *K. Eckstädt* nach wenigen Tagen der Lagerung der Suspension bei Raumtemperatur beobachtet worden [169]. Dies zeigt die große Dynamik des Systems, die durch die Beweglichkeit der Liganden gefördert wird. Daher können die in Abb. 4.4 gezeigten TEM-Bilder vermutlich als eine Art „Momentaufnahmen“ betrachtet werden.

4.2 Mikrostrukturelle Charakterisierung von FeCo-Nanopartikeln

4.2.1 Kinetisches Modell zur Legierungsbildung

Mit Hilfe des von *K. WojcZYkowski* erweiterten La Mer-Modells, das in Kap. 2.1.1 beschrieben worden ist und auf rein kinetischen Betrachtungen basiert, lässt sich auf die chemische Zusammensetzung der resultierenden binären Nanopartikel schließen [32, 29]. Als Inputparameter für das Modell dienen das eingesetzte Verhältnis von Fe- zu Co-Atomen sowie die Zerfallsraten der verwendeten Metallcarbonylprecursoren. Letztere sind für die in dieser Arbeit verwendeten Precursoren Dicobaltoctacarbonyl, Eisenpentacarbonyl bzw. dem Eisentetracarbonyl-TOPO-Komplex experimentell ermittelt worden³ und betragen [32]:

- $k(\text{Co}_4(\text{CO})_{12})^4 = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ 1/s}$
- $k(\text{Fe}(\text{CO})_5) = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$
- $k(\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{TOPO})) = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ 1/s}$.

Ein Vergleich dieser Zerfallskonstanten zeigt, dass sich das $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ fast doppelt so schnell zersetzt wie das $\text{Fe}(\text{CO})_5$, aber verglichen mit $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{TOPO})$ etwas langsamer zerfällt. Hieraus resultieren nach dem Modell von La Mer verschiedene Wachstumsraten für Eisen und Kobalt. In Abb. 4.6 ist ein Beispiel hierfür gezeigt, bei dem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Precursoren eingesetzt worden sind, so dass für die resultierenden Partikel nominell eine chemische Zusammensetzung von Fe/Co = 1:1 erwartet werden kann. Für die Geschwindigkeitskonstante der Nanopartikelbildung k_3 ist ein Wert von 0,01 1/s angenommen worden [38]. Da die Konzentrationen der zum Aufbau von Partikeln vorhandenen Co- und Fe-Monomere, d.h. der „freien“ Co- und Fe-Atome in der Lösung, in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Reaktion unterschiedlich sind, müssten sich experimentell zwei Folgen beobachten lassen: Erstens, eine Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von der Partikelgröße und zweitens, eine Änderung der Komposition innerhalb eines einzelnen Partikels.

³Die Untersuchung der Kinetik des Precursorzerfalls während der Partikelsynthese geschieht über die Auswertung von FT-IR-Absorptionsspektren. Diese sind an Proben der Reaktionslösung gemessen worden, die zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion entnommen worden sind, wobei die Abnahme der gemessenen Absorption bei den für die jeweiligen Precursoren charakteristischen CO-Banden direkt proportional zur Konzentration des absorbierenden Komplexes ist. Aus dem beobachteten exponentiellen Abfall der Absorption, ist mittels $k = \ln 2 / t_{1/2}$ die Zerfallsrate k ermittelt worden. Eine genauere Beschreibung ist in [32] zu finden.

⁴Das $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ stellt eine stabilere Zwischenstufe beim Zerfall des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dar und ist somit bei der Zerfallskinetik geschwindigkeitsbestimmend [32].

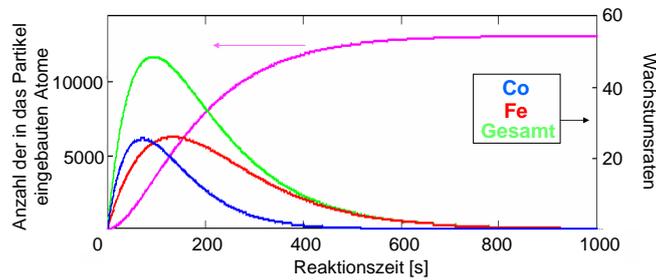


Abbildung 4.6: Zeitliche Entwicklung der Größe (linke Skala) und der Wachstumsrate eines Nanopartikels (rechte Skala, grüne Kurve), das mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ synthetisiert wird. Die rote bzw. die blaue Kurve gibt die aus den Zerfallskonstanten folgenden Wachstumsraten für Eisen bzw. Kobalt an [38].

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Größe resultiert aus der Annahme, dass kleinere Partikel erst zu einem späteren Zeitpunkt der Nukleationsphase entstehen und so, verglichen mit den großen, aus der Anfangsphase stammenden, Partikeln ein anderes Verhältnis der Fe- und Co-Monomere als Ausgangslage haben. Bei der Verwendung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Precursoren im Verhältnis 1:2, wird aus Abb. 4.6 beispielsweise für kleine Partikel eine eisenreichere Zusammensetzung erwartet als für die größeren Nanopartikel des gleichen Ansatzes. Dieser Zusammenhang ist bereits durch EDX-Analysen an Nanopartikeln mit verschiedenen Durchmessern gezeigt worden [29, 112, 30].

Die im folgenden vorgestellte Untersuchung der Mikrostruktur von FeCo-Nanopartikeln erlaubt es, Rückschlüsse auf die Zusammensetzung innerhalb eines Nanopartikels zu ziehen. Um die experimentell ermittelte Komposition mit der Vorhersage des Modells vergleichen zu können, sind die entlang des Partikelquerschnitts zu erwartenden Änderungen in der Zusammensetzung am Beispiel eines 6,6 nm großen Nanopartikels für die beiden möglichen Precursormischungen und einem Eisen zu Kobalt Verhältnis von 1:1 berechnet worden. Abbildung 4.7 (a) zeigt die erwartete Materialzusammensetzung als Funktion des Partikelradius für ein FeCo-Nanopartikel, das mit den Precursoren $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ synthetisiert worden ist. Deutlich ist zu erkennen, dass für diese Partikel aufgrund der langsamen Zersetzung des Eisenpentacarbonyls eine eisenreiche Oberfläche erwartet werden kann. Dagegen kann im Fall einer Verwendung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und dem schneller zerfallendem $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{TOPO})$ -Komplex dieses Verhältnis umgekehrt und es kann eine mit Kobalt angereicherte Partikeloberfläche vermutet werden.

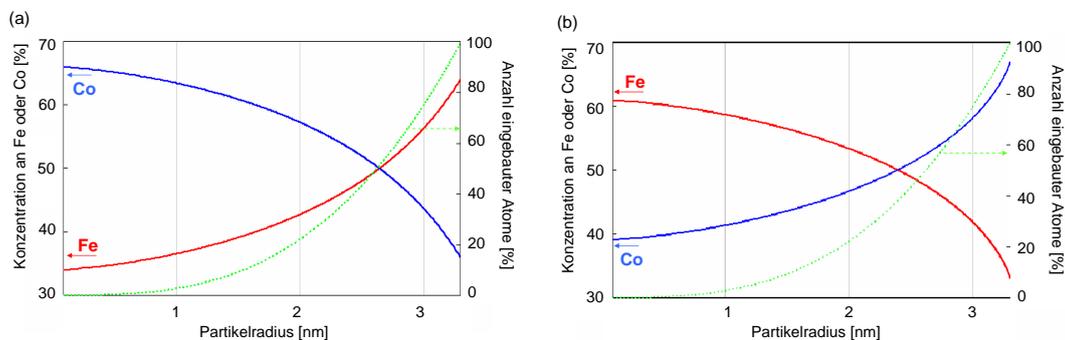


Abbildung 4.7: Aus dem kinetischen Modell erwartete elementare Zusammensetzung eines 6,6 nm großen FeCo-Partikels als Funktion des Partikelradius. (a) zeigt den Konzentrationsgradienten für ein Partikel präpariert mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und (b) zeigt den Fall einer Mischung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{TOPO})$. Die grüne Linie gibt als Kontrolle die Anzahl der in die Partikel eingebauten Atome an. Für k_3 ist ein Wert von 0,01 1/s angenommen worden [38].

4.2.2 Legierungszusammensetzung und Strukturanalyse

Zunächst sind FeCo-Nanopartikel untersucht worden, die mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Precursoren synthetisiert worden sind. Nach dem zuvor vorgestellten kinetischen Modell werden für solche Partikel eine eisenreichere Hülle und ein kobaltreicher Kern erwartet.

Um die Komposition von FeCo-Nanopartikeln zu bestimmen und evt. einen Hinweis auf eine inhomogene Materialzusammensetzung zu bekommen, sind EDX-Analysen durchgeführt worden. Hierfür sind mit TOPO stabilisierte FeCo-Nanopartikel mit einem nominellen Verhältnis von $\text{Fe}/\text{Co} = 1:1$ hergestellt worden. Diese kolloidale Lösung ist aufgeteilt und jeweils ein Drittel ist einem Ligandenaustausch, entsprechend der Beschreibung in Kap.3.1.1, unterzogen worden. Auf diese Weise konnten die FeCo-Partikel nachträglich mit Ölämin, Dodecanthiol (DDT) oder Ölsäure stabilisiert werden. Die Ergebnisse der TEM- und EDX-Untersuchungen an diesen Partikeln sind in Abb. 4.8 dargestellt.

Ein Vergleich der gezeigten Größenstatistiken zeigt, dass die mit Ölämin und DDT stabili-

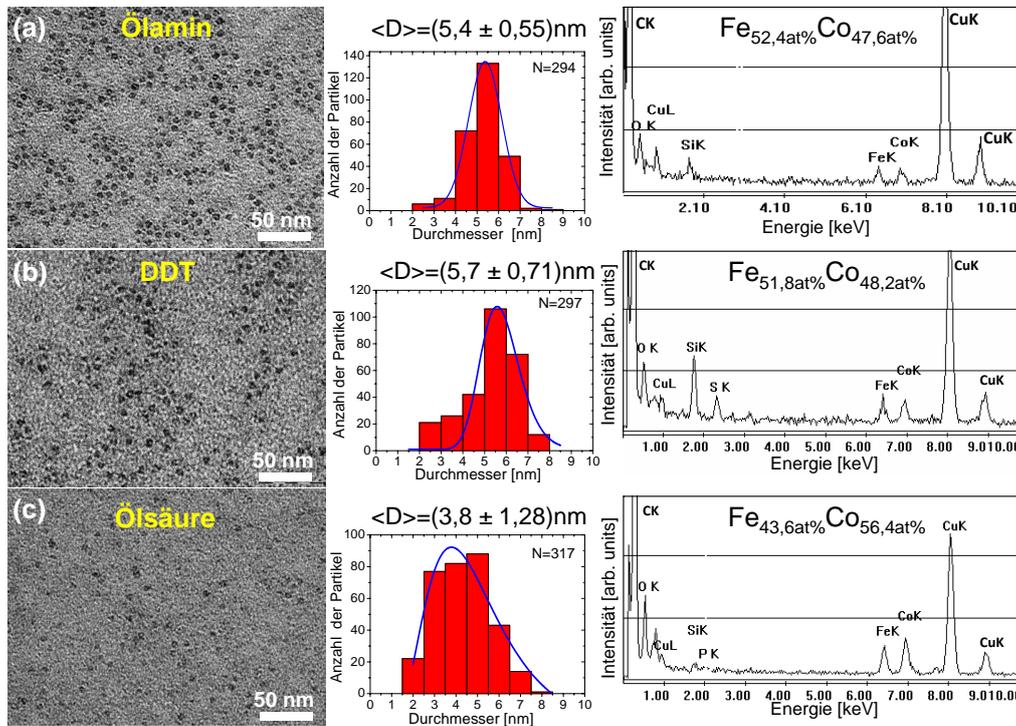


Abbildung 4.8: TEM-Hellfeld Aufnahmen, die dazugehörigen Durchmesserverteilungen und EDX-Spektren von FeCo-Nanopartikeln, die über einen Ligandenaustausch nachträglich mit Ölämin (a), Dodecanthiol (b) und Ölsäure (c) stabilisiert worden sind. In den Größenstatistiken beschreibt N die Anzahl der bei der Auswertung berücksichtigten Nanopartikel.

sierten Partikel etwa vergleichbare mittlere Durchmesser um 5,5 nm haben, während die mit Ölsäure umhüllten Nanopartikel mit $\langle D \rangle = (3,8 \pm 1,28) \text{ nm}$ einen deutlich kleineren Durchmesser aufweisen. Diese verkleinernde Wirkung der Ölsäure lässt sich durch die Bildung von Co- bzw. Fe-Oleat Komplexen erklären, durch die Metallatome aus dem Partikelkern herausgelöst werden, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem an die Partikel angebondenen Oleat und den freien Metall-Oleat Komplexen eingestellt hat [32]. Da die Prozedur des Ligandenaustausches sowie die anschließende Reinigung mehrfach erfolgte, kann hier davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche der Nanopartikel abgebaut worden ist.

Die an diesen Partikeln aufgenommenen EDX-Spektren sind ebenfalls in Abb. 4.8 gegeben⁵. Die in den Messungen neben den Signalen von Fe und Co gefundenen zusätzlichen Peaks für C, O, Si oder Cu werden durch den Probenhalter, das TEM-Netz oder durch Reste des Lösungsmittels bzw. die Liganden verursacht. Da in keinem Spektrum ein für TOPO charakteristischer Phosphor-Peak gefunden worden ist, kann von einem erfolgreichen Ligandenaustausch ausgegangen werden. Ein Nachweis für die angebondenen neuen Liganden, ist aus den EDX-Spektren nur für das Dodecanthiol, durch dessen Schwefel-Komponente möglich (siehe mittleres EDX-Spektrum).

Betrachtet man ausschließlich das Verhältnis von Fe zu Co, lässt sich zunächst feststellen, dass die Ölam- und DDT stabilisierten Partikel mit einer Zusammensetzung von Fe_{52at%}-Co_{48at%} insgesamt eisenreicher sind als das eingesetzte nominelle Verhältnis von Fe₅₀Co₅₀, was darauf hindeutet, dass bei der Synthese nicht alle Metallatome der Precursoren in Partikel umgesetzt worden sind. Im Vergleich dazu ist mittels EDX für die nachträglich verkleinerten, mit Ölsäure stabilisierten Partikel eine kobaltreichere Fe_{43,6at%}Co_{56,4at%} Komposition ermittelt worden. Da für den Fall einer homogenen Legierung ebenfalls ein Verhältnis von Fe_{52at%}Co_{48at%} hätte gemessen werden müssen, kann bei diesen Partikeln, in Übereinstimmung mit der Vorhersage des kinetischen Modells, von einem Gradienten in der Zusammensetzung ausgegangen werden. Aufgrund der Zunahme der Kobalt-Komponente lässt sich vermuten, dass das Kobalt im Partikelkern angereichert ist, während an der Partikeloberfläche eine eisenreiche Komposition vorliegt.

Um mit diesen Precursoren eine homogenere Zusammensetzung der Nanopartikel zu erreichen, sind Partikel über eine sukzessive Precursorenzugabe bei einem eingesetzten Verhältnis von Fe/Co = 1:2 präpariert worden. In diesem Fall liegen im Mittel Monomere beider Komponenten über einen längeren Zeitraum in der Lösung vor, so dass der Gradient in der Komposition der resultierenden Legierung nicht so ausgeprägt sein dürfte.

In Abb. 4.9 (a) ist eine Hellfeld-Aufnahme der mit Ölsäure und TOPO stabilisierten FeCo-

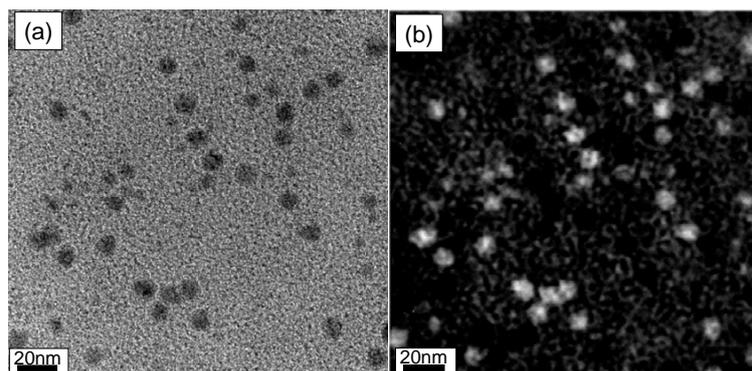


Abbildung 4.9: (a) Hellfeld-Aufnahme von Fe_{47at%}Co_{53at%} Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von $(10,3 \pm 1,17)$ nm. (b) zeigt denselben Bildausschnitt, wobei zur Aufnahme ein Co-Energiefilter verwendet worden ist.

Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von $\langle D \rangle = (10,3 \pm 1,17)$ nm gezeigt. Aus

⁵Die EDX-Analysen sind im TEM mit einer Spotsgröße von 125 nm an verschiedenen Stellen der Proben aufgenommen worden, um einen repräsentativen Eindruck zu bekommen. Die beobachteten Schwankungen zwischen den verschiedenen Messungen in der aus den Peakhöhen der jeweiligen Elemente ermittelten Zusammensetzung betragen etwa 4%. Die in Abb. 4.8 gezeigten Spektren stellen Beispiele typischer Messungen dar.

EDX-Messungen an den Nanopartikeln ist eine mittlere Komposition von $\text{Fe}_{38\text{at}\%}\text{Co}_{62\text{at}\%}$ bestimmt worden. Bei Betrachtung der in Abb. 4.9 (b) gezeigten EF-STEM Aufnahme, die das Co-Signal zeigt, fällt auf, dass das Co nicht gleichmäßig über die Partikel verteilt ist, wie es für homogen legierte Partikel erwartet werden würde. Aus der Aufnahme ist jedoch keine eindeutige Aussage zu treffen, ob das Co vermehrt im Partikelkern angereichert ist oder nicht. Durch den ungleichmässigen Kontrast erscheint eine Agglomeration von kleineren Kristalliten während der Synthese für möglich, was insbesondere aufgrund der in diesem Fall längeren Reaktionszeit von zwei Stunden, nicht ausgeschlossen werden kann. Für eine Analyse der Gitterstruktur ist daher ein Partikel mit einheitlichem Kontrast verwendet worden.

Eine HRTEM-Hellfeld Aufnahme von einem dieser Teilchen mit einem Durchmesser von $(9,88 \pm 0,33)$ nm ist in Abb. 4.10 (a) gegeben. Die EDX-Analyse von diesem Partikel ergab eine $\text{Fe}_{47\text{at}\%}\text{Co}_{53\text{at}\%}$ Zusammensetzung. Aus dem zugehörigen FFT-SAD-Beugungsbild

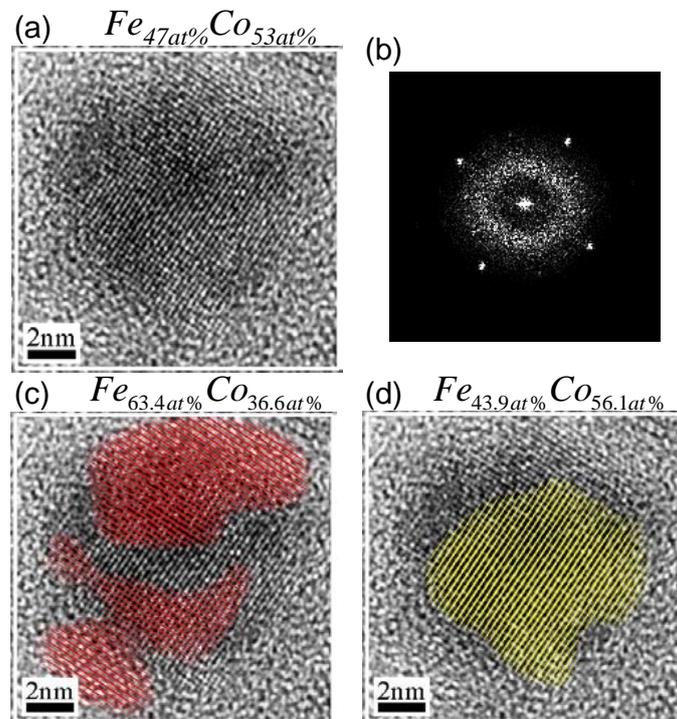


Abbildung 4.10: (a) HRTEM-Aufnahme eines $(9,88 \pm 0,33)$ nm großen $\text{Fe}_{47\text{at}\%}\text{Co}_{53\text{at}\%}$ Nanopartikels in bcc (100) Orientierung und das zugehörige SAD-Beugungsbild (b). (c) und (d) zeigen das Partikel aus (a) mit eingefärbten Gitterebenen die den angegebenen Materialzusammensetzungen entsprechen.

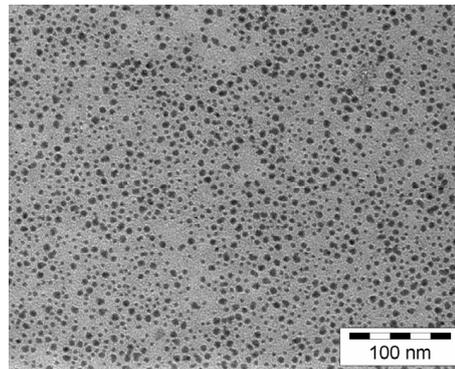
dieses Partikels (Abb. 4.10 (b)), konnte eine bcc-Struktur des Kristalls in der (100)-Orientierung identifiziert werden. Bei genauer Betrachtung der Gitterabbildung fällt auf, dass die Gitterebenen auch außerhalb der Partikelgrenzen zu sehen sind. Dieser Abbildungsartefakt, der einen *Delokalisierungs-Effekt* darstellt, ist eine Folge der sphärischen Aberration der Objektivlinse des TEMs und ist häufig bei periodischen Strukturen zu beobachten [170]. Darüber hinaus sind in der Gitterabbildung zwei Untergitter zu erkennen, die zur besseren Sichtbarkeit in Abb. 4.10 (c) und (d) farblich markiert dargestellt sind. Diese können aufgrund ihrer leicht unterschiedlichen Gitterebenenabstände einer eisenreicheren $\text{Fe}_{63,4\text{at}\%}\text{Co}_{36,6\text{at}\%}$ -Legierung (rotes Gitter, c) bzw. einer kobaltreichen $\text{Fe}_{43,9\text{at}\%}\text{Co}_{56,1\text{at}\%}$ -

Komposition (gelbes Gitter, d) zugeordnet werden. Daraus lässt sich schließen, dass auch bei der sukzessiven Precursorenzugabe, für die eine homogenere Materialzusammensetzung erwartet worden ist, ein Co-reicher Kern entsteht, während die äußere Schicht des Partikels aufgrund der langsamen Zersetzung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eisenhaltiger ist.

Dagegen sind zur Synthese der in Abb. 4.11 gezeigten $(6,6 \pm 0,9)$ nm großen $\text{Fe}_{48,1\text{at}\%}\text{-Co}_{51,9\text{at}\%}$ -Nanopartikel, Dicobaltoctacarbonyl und der schneller zerfallende Eisencarbonyl-TOPO-Komplex als Precursoren, mit einem nominellen Verhältnis von $\text{Fe}/\text{Co} = 1:1$ eingesetzt worden. Dies entspricht der Situation, die mit dem kinetischen Modell (Abb. 4.7 (b)) betrachtet worden ist, so dass für diese Nanopartikel eine Co-reichere Partikeloberfläche erwartet werden kann.

Eine weitere Möglichkeit den strukturellen Aufbau zu prüfen, bietet die Röntgenabsorpti-

Abbildung 4.11: TEM-Hellfeld Aufnahme der 6,6 nm großen FeCo, die mit $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{TOPO})$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ synthetisiert worden sind.



onsspektroskopie, mit der die FeCo-Partikel in verschiedenen Oxidationszuständen untersucht worden sind. In Abb. 4.12 ist eine Zusammenfassung der XAS-Spektren zu sehen, die im oberflächensensitiven TEY-Modus bei 13 K aufgenommen und hier für die beiden Elemente getrennt aufgetragen worden sind. Zunächst sind die Nanopartikel in ihrem Ausgangszustand nach der Probenpräparation gemessen worden (erste Zeile). Die in diesen Spektren sichtbare Feinstruktur in den Absorptionspeaks (siehe Pfeilmarkierungen) zeigt, dass die Partikel oxidiert vorliegen⁶. Aus einem Vergleich der Form der Peaks an der L_3 - und L_2 -Absorptionskante mit den in der untersten Zeile abgebildeten Referenzspektren [135] kann geschlossen werden, dass das Eisen in den Partikeln hauptsächlich zu Fe_2O_3 oxidiert, wobei auch ein kleiner Anteil von Fe_3O_4 nicht ausgeschlossen werden kann. Dagegen lässt sich die beobachtete Feinstruktur der Co L_3 -Kante eindeutig dem CoO zuordnen.

Diese Oberflächenoxide sind anschließend durch eine Behandlung der Partikel in einem Wasserstoffplasma entfernt worden⁷. Anhand der im Anschluß aufgenommenen XAS-Spektren lässt sich der Erfolg dieser Behandlung prüfen (zweite Zeile). Da sowohl für Fe als

⁶Eine natürliche Oxidation der metallischen Nanopartikel kann bei einem Kontakt mit der Luft nicht verhindert werden. Die Auswirkungen der Oxidation auf die magnetischen Eigenschaften ist in Kap. 6.3 näher untersucht worden.

⁷Hierfür sind zunächst die Liganden der Partikel durch eine zehnmündige Behandlung in einem Sauerstoffplasma entfernt worden, bevor die verbliebenen Metalloxid-Partikelkerne für 20 min in einem Wasserstoffplasma reduziert worden sind [171]. Weitere Informationen zu der Behandlung von Nanopartikeln im Wasserstoffplasma sind z.B. in [172, 173] zu finden.

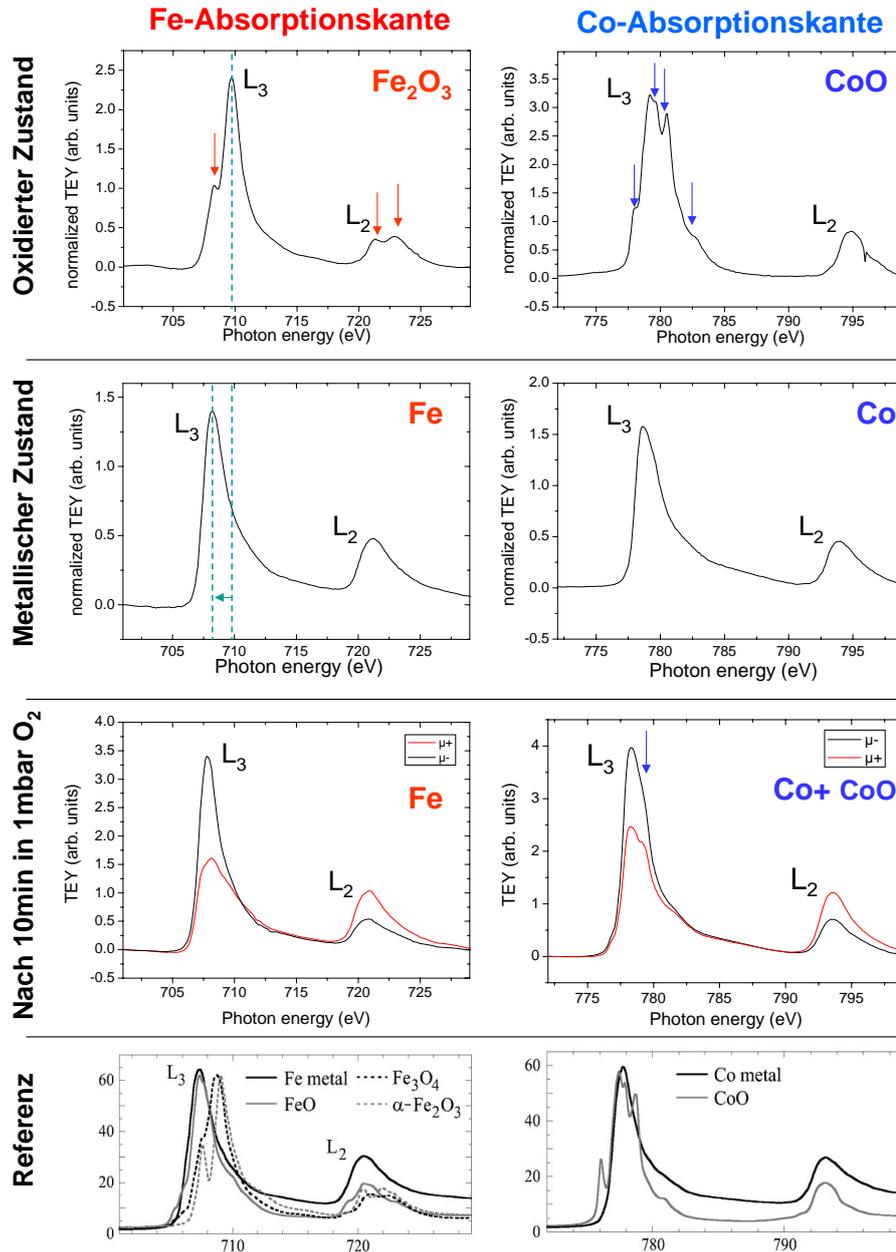


Abbildung 4.12: XAS-Spektren gemessen an der Fe-Absorptionskante (linke Spalte) und an der Co-Absorptionskante (rechte Spalte) für die in Abb. 4.11 dargestellten FeCo-Nanopartikel in verschiedenen Oxidationszuständen. Die unten dargestellten Referenzspektren sind aus [135] entnommen worden.

auch für Co keine Feinstruktur mehr in den Peaks an den Absorptionskanten zu sehen ist, kann von einem rein metallischen Zustand der Partikel ausgegangen werden (vgl. Referenzspektren). Dies wird ebenfalls durch die beobachtete Verschiebung der L_3 -Kante für Fe um 1,6 eV zu kleineren Energien (von 709,7 eV nach 708,1 eV) bestätigt, da nach Ref. [133] für einen Übergang von Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 nach Fe eine Verschiebung der L_3 -Intensität von 1,7 eV bzw. 1,4 eV erwartet werden kann.

Ausgehend von den Partikeln im metallischen Zustand sind diese schrittweise wieder oxidiert worden. Die Spektren in der dritten Zeile zeigen den Zustand der Partikel nach einer zehnminütigen Lagerung bei 1 mbar Sauerstoff. Während sich im XAS-Spektrum von Fe keine Änderung, wie z.B. eine L_3 -Peakverschiebung zu höheren Energien beobachten lässt, ist an den Co-Absorptionskanten bereits ein Ansatz von einem CoO-Beitrag zur Messung zu erkennen. Dieser zeigt sich bei der L_3 -Kante an zusätzlichen Schultern und an einem schmaleren L_2 -Absorptionspeak. Da zunächst die Oberfläche der Nanopartikel oxidiert, ist aus diesen Messungen zu schließen, dass die untersuchten FeCo-Partikel, in Übereinstimmung mit der Vorhersage des kinetischen Modells, eine Co-reiche Oberfläche besitzen.

Bei dieser Betrachtung ist jedoch zu beachten das noch nicht geklärt ist, ob die Plasmabehandlung eine Änderung der Kristallinen Struktur der FeCo Partikel bewirken kann. Um dieses ausschließen zu können erscheinen zusätzlich weitere HRTEM-Untersuchungen der Nanopartikel ohne und mit Plasmabehandlung sinnvoll.

4.3 Fazit

Die Mikrostruktur und elementare Zusammensetzung von Co- und FeCo-Nanopartikeln ist mittels (HR-)TEM, EDX und XAS untersucht worden.

Hierbei zeigte sich, dass bei der verwendeten Syntheseroutine sowohl ein- als auch polykristalline Partikel entstehen können. Abweichend von der sphärischen Partikelform lassen sich auch Co-Nanopartikel in Scheibenform mit drei-, sechs- oder achteckigem Umriss präparieren, wobei die Entstehung dieser verschiedenen Morphologien durch die Verwendung geeigneter Verhältnisse aus Liganden und Lösungsmittel gefördert werden kann. Die kristallographische Analyse der Mikrostruktur einer Partikelscheibe ergab eine fcc-CoO Struktur. Durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung von FeCo Nanopartikeln in der kubischen Phase konnte gezeigt werden, dass die Komposition der Nanopartikel von den Zerfallskinetiken der zur Synthese eingesetzten Metallcarbonylprecursoren abhängt. Hierfür sind FeCo-Nanopartikel, die mit zwei verschiedenen Precursormischungen hergestellt worden sind, untersucht worden. Die bislang präparierten FeCo-Nanopartikel zeigen einen Gradienten in der elementaren Zusammensetzung, wobei je nach Schnelligkeit des Zerfalls des Fe-Precursors verglichen mit der Zersetzung des Co-Precursors, eine mit Eisen bzw. mit Kobalt angereicherte Partikeloberfläche beobachtet werden konnte. Daher konnten die gezeigten Untersuchungen die Vorhersage des kinetischen Wachstumsmodells, das auf dem Modell von La Mer basiert, insgesamt bestätigen. Hierdurch können ebenfalls die bislang vermuteten nachträglichen Umordnungsprozesse in der Reifungsphase der Partikel, die zu homogen legierten Partikel führen könnten [41, 174], weitestgehend ausgeschlossen werden. Interessant wäre, ob und in welcher Form eine Umordnung der Komposition dieser Gradienten-Partikel durch eine nachträgliche physikalische Modifikation der Partikel mittels eines Heizschrittes oder durch einen Ionenbeschuss erreicht werden kann.

Um auf chemischen Wege eine über den gesamten Partikeldurchmesser homogene Legierungszusammensetzung einstellen zu können und auf diese Weise die Präparation von Par-

tikeln mit definierten, maßgeschneiderten magnetischen Eigenschaften zu ermöglichen, erscheint daher das Design von Fe- und Co-Precursoren mit identischen Zerfallskinetiken notwendig.

Kapitel 5

Selbstorganisation und Manipulation von Nanopartikelanordnungen

Besonders im Hinblick auf technologische Anwendungen ist die Möglichkeit, magnetische Nanopartikel in der Trägerflüssigkeit zu steuern oder die Selbstorganisation auf Substraten gezielt beeinflussen zu können, von hoher Wichtigkeit. Letzteres ist besonders durch die Idee, einzelne Partikel als Bits auf Festplatten einzusetzen, um die Speicherdichte zu erhöhen, in das Bewußtsein der Forscher und Entwickler gedrungen [9]. Hierbei ist besonders eine gezielte und gleichmäßige Anordnung von Interesse. Dagegen ist im Fall biotechnologischer Anwendungen häufig eine kontrollierte Konzentration von Partikeln an bestimmten Stellen, wie z.B. oberhalb eines Sensors oder im Körper innerhalb eines Tumors, wünschenswert (siehe z.B. [11, 175]). Aber auch bei grundlegenden Fragestellungen wie z.B. der Messung der elektrischen Transporteigenschaften von Partikelmonolagen, wie im Kapitel 7 beschrieben, ist eine gezielte Anordnung von Partikeln zwischen Kontakten notwendig. Daher sollen im folgenden Kapitel einige Aspekte, die bei der Selbstorganisation von Nanopartikeln eine Rolle spielen sowie Konzepte zur gezielten Manipulation der Anordnung von Nanopartikeln auf Substraten vorgestellt werden.

5.1 Einfluss der Partikelgrößenverteilung und Partikelform

Die mit Liganden stabilisierten sphärischen Co-Nanopartikel ordnen sich auf Substraten zu meist in hexagonalen Strukturen an. Hierbei hängt die Ausdehnung der geordneten Bereiche stark von der Breite der Durchmesserverteilung der Partikel ab. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 5.1 verdeutlicht, in der charakteristische Anordnungen von Ölsäure stabilisierten Co-Nanopartikeln für verschiedene Standardabweichungen σ des mittleren Durchmessers abgebildet sind.

Während die hexagonale Anordnung der im Mittel 8,82 nm großen Nanopartikel in Abb. 5.1 (a) bei einer Standardabweichung von $\sigma = 1,38$ durch die verschieden großen Partikel sehr unregelmäßig ist, ist bei einer Standardabweichung von $\sigma = 0,71$ (Abb. 5.1 (c)) für die im Mittel 8,84 nm großen Nanopartikel eine langreichweitigere hexagonale Ordnung möglich.

Diese experimentellen Beobachtungen wurden von *D. Sudfeld* bei theoretischen Betrachtungen mit einem Spielalgorithmus bestätigt [41]. In der Literatur wird ebenfalls die Standardabweichung der Partikeldurchmesserverteilung als ein Schlüsselparameter für geordnete Überstrukturen von Nanokristalliten angesehen, wobei i.A. langreichweitige hexagonale

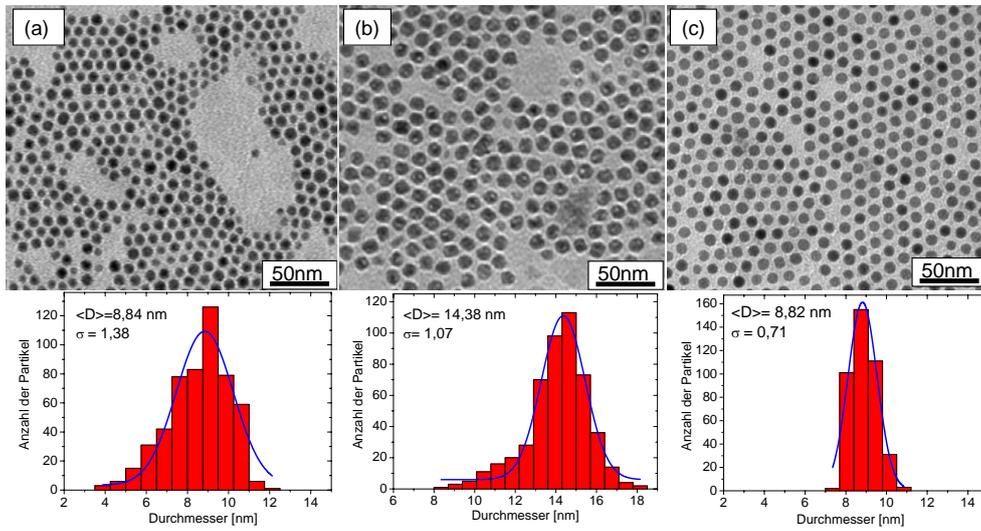


Abbildung 5.1: TEM-Hellfeld Aufnahmen von Bereichen hexagonaler Anordnungen von sphärischen Co-Nanopartikeln. Die Standardabweichung der jeweiligen Durchmesserverteilung nimmt von $\sigma = 1,38$ (a), über $\sigma = 1,07$ in (b) nach $\sigma = 0,71$ in (c) ab, während die Ausdehnung der geordneten Bereiche zunimmt.

Anordnungen für $\sigma < 10\%$ erwartet werden [48, 176, 47].

Neben der Durchmesserverteilung kann auch die Morphologie der Partikel die Art der

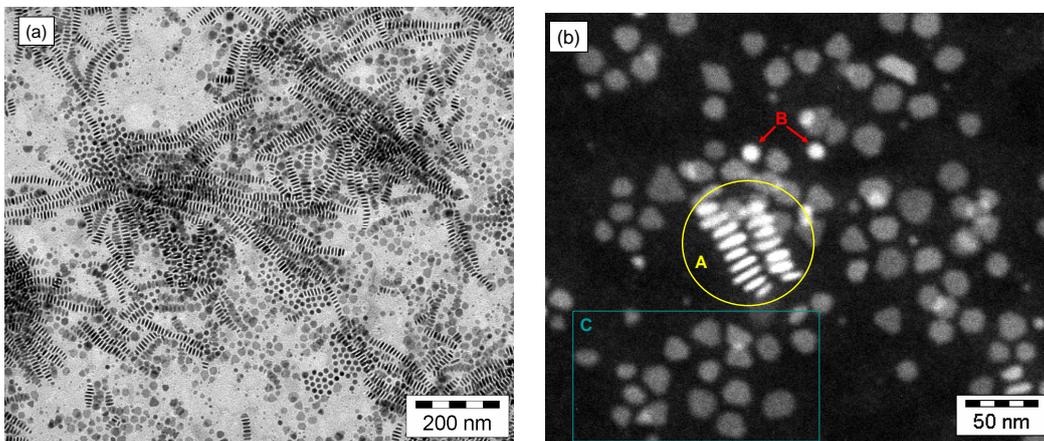


Abbildung 5.2: (a) TEM-Hellfeld Aufnahme von einer Anordnung aus scheibenförmigen, sphärischen und dreieckigen Co-Nanokristalliten. Die Nanopartikel sind mit Ölammin stabilisiert worden. Die STEM-Dunkelfeld Aufnahme in (b) zeigt einen deutlichen Kontrastunterschied zwischen stehenden Scheiben (A), sphärischen Nanopartikeln (B) und liegenden Scheiben oder Dreiecken (C). (STEM-Aufnahme von H. Rösner, FZ Karlsruhe)

Anordnung bestimmen. Die in Abb. 5.2 gezeigten Co-Partikel sind vorwiegend in Scheibenform kristallisiert, wobei die Scheiben einen mittleren Durchmesser von $\langle D \rangle = (17,94 \pm 2,84)$ nm bei einer mittleren Dicke von $(6,40 \pm 0,54)$ nm aufweisen¹. Im Gegensatz zur hexagonalen Anordnung von sphärischen Partikeln, ordnen sich diese scheibenförmigen Partikel bevorzugt in Ketten an, wobei sie dabei auf ihrer schmalen Seite stehen und im

¹Die Ursache für die Entstehung von Scheibenformen während der Synthese sind in Kap. 4.1 beschrieben.

TEM-Bild wie Stäbchen erscheinen. Einen Hinweis darauf, dass in diesem Fall „stehende“ Co-Scheiben vorliegen, könnte z.B. der starke Kontrastunterschied liefern, der besonders in der STEM-Dunkelfeld Aufnahme in Abb. 5.2 (b) gut zu sehen ist. Die stehenden Scheiben (Bereich A) liefern verglichen mit den sphärischen Nanopartikeln (B) und den liegenden Scheiben bzw. Dreiecken (z.B. in Bereich C) in dem Dunkelfeld-Bild die höchste Intensität. Da es sich bei allen Fällen um Co-Kristallite handelt, d.h. kein verschiedener Materialkontrast vorliegen kann, kann der Kontrastunterschied entweder durch Braggbeugung, die je nach Orientierung der Gitterebenen der Nanokristallite zum Elektronenstrahl verschieden stark ist, oder durch unterschiedliche Dicken des Materials entstehen. Da senkrecht stehende Scheiben für den senkrecht einfallenden Elektronenstrahl die dickste Materialschicht darstellen würden, wäre die Streuwahrscheinlichkeit für die Elektronen in diesem Fall am größten und damit die Intensität in der Dunkelfeldabbildung am höchsten. Die stellenweise hohe Intensität bei den liegenden Scheiben kann durch eine (partielle) Überlappung von mehreren Partikelscheiben verursacht werden.

Darüber hinaus konnte bei einer Verkipfung des TEM-Halters entlang der schmalen Seite der Scheiben keine deutliche Änderung des Durchmessers beobachtet werden, während die Scheiben, die entlang der langen Seite verkippt wurden, breiter erschienen. In dem Fall vorliegender Stäbchen hätte dagegen eine Verkleinerung des „Durchmessers“, bzw. bei Verkipfung entlang der langen Achse, keine Änderung der Breite festgestellt werden dürfen [163]. Diese Anordnung der Scheiben wird durch die attraktiven Wechselwirkungen bereits in der Suspension verursacht. Wenn die Scheiben in hcp Co kristallisiert sind, wie es von vielen Gruppen beobachtet worden ist [168, 163, 35], kann die leichte Richtung der Magnetisierung aufgrund der magnetokristallinen Anisotropie entlang der (0001)-Richtung und damit senkrecht zur Scheibenebene liegen (siehe Kap. 2.3). Analog zu den sphärischen Co-Partikeln (siehe Kap. 2.4.2 und 5.4) würde hierdurch eine Anordnung in Ketten mit gleicher Ausrichtung des magnetischen Moments bevorzugt, weshalb sich die Scheiben mit ihren langen Seiten parallel zueinander anordnen würden. Von *Puntes et al.* ist jedoch eine beobachtete senkrechte Anordnung von hcp Co-Scheiben durch eine antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente der benachbarten Scheiben und somit durch die Minimierung des magnetischen Streufelds begründet worden, wobei aufgrund der Formanisotropie ein in der Scheibenebene liegendes, magnetisches Moment angenommen worden ist [163]. Um diese Frage zu klären, könnten magnetische Messungen helfen, da in dem Fall sich addierender Streufelder ein deutliches Koerzitivfeld zu beobachten wäre, während in dem Fall einer antiparallelen Ausrichtung der Momente benachbarter Scheiben ein weichmagnetisches Verhalten erwartet werden könnte². Einen weiteren Hinweis auf die Ausrichtung der magnetischen Momente könnte die Untersuchung der Anordnung unter Einfluss eines (nicht zu starken) äußeren Magnetfelds erbringen. Im Gegensatz zu einer erwarteten parallelen Ausrichtung der Scheibenketten in Richtung des äußeren Feldes für den Fall der senkrecht zur Scheibenebene orientierten magnetischen Momente, dürfte das äußere Magnetfeld auf die Anordnung der „antiferromagnetischen“ Konfiguration der magnetischen Momente kaum einen Einfluss ausüben.

Eine weitere mögliche Ursache für die beobachtete parallele Anordnung der Scheiben liegt in der van-der-Waals-Wechselwirkung die maximal wird, wenn die langen Scheibenseiten parallel zueinander stehen. Wie in Abb. 5.2 zu sehen ist, liegen einzelne, d.h. nicht in ei-

²Hierfür sind Proben notwendig, die ausschließlich in der Scheibenform kristallisiert sind, um einen Beitrag von sphärischen Partikeln zur Hysterese ausschließen zu können.

ner Kette gekoppelte Scheiben stets flach auf der Substratoberfläche³, da dies, aufgrund der vdW-Anziehung zwischen Substrat und Scheibe, die energetisch günstigste Lage ist.

Ein Einfluss der vdW-Wechselwirkung wird ebenfalls bei der Anordnung von facettierten Partikelkernen deutlich. Diese ordnen sich bei der Bildung von Doppellagen häufig nicht in die für ein Kugelmodell erwartete, energetisch günstige Lage in der Mitte zwischen drei Partikeln der unteren Schicht an, sondern nur zwischen zwei Partikeln. Diese Anordnung wird favorisiert, da dadurch die Anzahl der parallel zueinander angeordneten Ebenen der facettierten Partikelkerne und somit die vdW-Wechselwirkung maximiert wird [47].

Ein Beispiel für eine solche Anordnung ist in der TEM-Aufnahme der im Durchschnitt

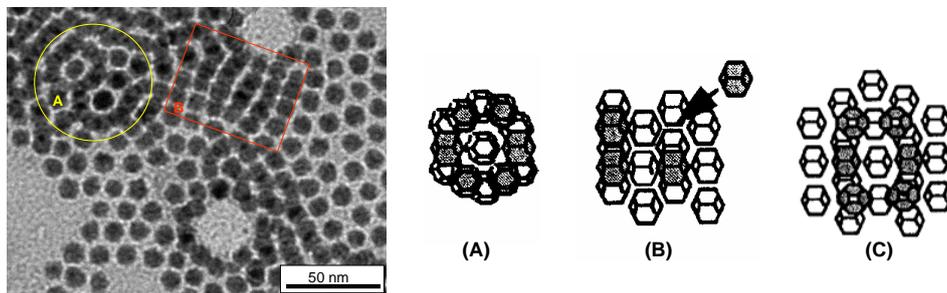


Abbildung 5.3: Einfluss der Facettierung von kristallinen Partikelkernen auf die Anordnung: TEM-Aufnahme einer Anordnung von Co-Nanopartikeln in einem Bereich partieller Mono- und Doppellagen-Bedeckung. (A), (B) und (C) zeigen schematische Darstellungen möglicher Partikelarrangements in Doppellagen unter dem Einfluss von vdW-Wechselwirkungen zwischen den Kristallflächen (entnommen aus [47]).

($9,41 \pm 0,77$) nm großen Co-Nanopartikel in Abb. 5.3 gegeben. Bei vielen Partikeln ist eine sechseckige Form zu sehen. Die in gelb und rot markierten Bereiche im TEM-Bild entsprechen den in Abb. 5.3 (A) und (B) schematisch dargestellten 2D Partikelanordnungen. Diese skizzierten Anordnungen können nach Ref. [47] für eine abgeschliffene ikosaedrische Form von Nanopartikelkernen unter dem Einfluss von vdW-Wechselwirkungen zwischen den Kristallflächen der facettierten Partikel erwartet werden. Die Art der Anordnung in der zweiten Lage hängt dabei von der Orientierung der Nanokristalle in der unteren Monolage ab. Bei einer dichtest gepackten Monolagenanordnung von facettierten Partikeln kann die vdW-Wechselwirkung dazu führen, dass ein großer Teil der Partikel in einer bestimmten Kristallrichtung auf dem Substrat liegt, durch die sowohl die Anziehung zwischen Substrat und den Partikelkernen als auch zwischen den Partikeln untereinander optimiert wird [47].

5.2 Einfluss des verwendeten Lösungsmittels

Lösungsmittel, die als Trägerflüssigkeit für die Suspension von Nanopartikeln dienen, können den Anordnungsprozess der Partikel auf Substraten z.B. durch unterschiedliche Verdampfungsraten und Benetzungseigenschaften stark beeinflussen.

Um großflächige, hexagonale Anordnungen von monodispersen Nanopartikeln zu erreichen, sind lange Verdampfungszeiten vorteilhaft. Bei sehr hohen Verdampfungsraten, wie sie bei Lösungsmitteln mit niedrigem Siedepunkt vorliegen, können sich auch monodisperse Nanopartikel nicht langreichweitig ordnen, da die Diffusion der Partikel zu den ener-

³Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Scheibenform, da im Fall von Stäbchen diese auch vereinzelt anzutreffen sein müssten.

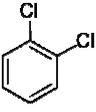
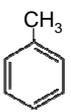
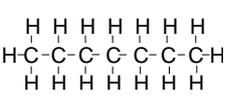
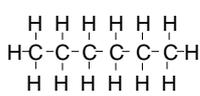
	ODCB	Toluol	Heptan	Hexan
Formel	$C_6H_4Cl_2$	C_7H_8	C_7H_{16}	C_6H_{14}
Struktur				
T_S [°C]	180	110,63	93,64	63,48
γ [mN/m]	33,60	28,40	20,14	18,43
$\Delta_{vap}H$ [kJ/mol]	50,21	39,01	35,49	30,61
ρ [g/cm ³]	1,0855	0,8669	0,6836	0,6554

Tabelle 5.1: Übersicht über die Struktur, Siedepunkt T_S , Oberflächenspannung γ , Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H$ (gemessen bei 25°C) und Dichte ρ der in dieser Arbeit am häufigsten verwendeten Lösungsmittel. Die angegebenen Dichten und Oberflächenspannungen gelten für reine Lösungsmittel bei 20°C. Die Oberflächenspannungen der Lösungsmittel bei Verwendung als Trägerflüssigkeit für Nanopartikeln können abweichen. (Daten entnommen aus [177, 178]).

getisch günstigen Plätzen im Gitter nicht möglich ist [48]. Daher sind Lösungsmittel wie Ortho-Dichlorbenzol (ODCB) gegenüber z.B. Hexan aufgrund des höheren Siedepunktes zu bevorzugen, wenn eine gleichmäßige Anordnung oder eine Beeinflussung der Anordnung z.B. durch äußere Magnetfelder (siehe Kap. 5.5.1) erwünscht ist. In Tab. 5.1 ist ein Überblick über einige Eigenschaften der in dieser Arbeit am häufigsten verwendeten Lösungsmittel gegeben.

Darüber hinaus müssen für eine homogene Anordnung von Nanopartikeln die Oberflächenspannungen von Lösungsmittel und Substrat zueinander passen, um eine gleichmäßige Benetzung des Substrats zu gewährleisten. Dieses ist der Fall, wenn der Ausbreitungsbeiwert S positiv ist [179].

$$S = \gamma_{S,L} - (\gamma_{S,NP} + \gamma_{NP,NP}) \quad (5.1)$$

Hierbei bezeichnen $\gamma_{S,L}$, $\gamma_{S,NP}$ und $\gamma_{NP,NP}$ die Substrat-Lösungsmittel, Substrat-Nanopartikel und Nanopartikel-Nanopartikel Oberflächenspannungen.

Ein Beispiel, in dem ein ungünstiges Oberflächenspannungsverhältnis zwischen Substrat

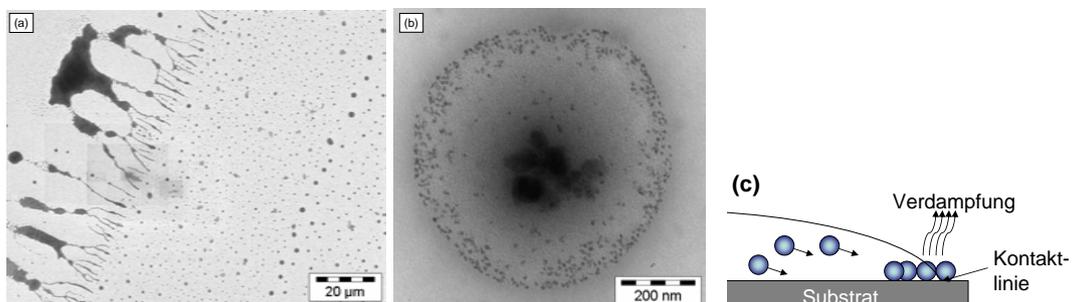


Abbildung 5.4: (a) REM-Aufnahme aus dem Randbereich eines Tropfens einer Suspension von Co-Nanopartikeln in Heptan auf einer Al_2O_3 Oberfläche. (b) TEM-Hellfeld Aufnahme von Ölsäure stabilisierten Fe-Nanopartikeln. Die Partikel können sich nur innerhalb des Hexan Tröpfchens anordnen. (c) Schematische Darstellung des, durch die starke Verdampfung am Rand eines Lösungsmittelstropfens dominierten Organisationsprozesses von Nanopartikeln (angelehnt an Skizze aus [180]).

und Lösungsmittel zu einer inhomogenen Bedeckung mit Nanopartikeln führt, ist in Abb.

5.4 (a) gezeigt. In der REM-Aufnahme ist der Randbereich eines Tropfens einer Suspension von Co-Nanopartikeln in Heptan auf einer Al_2O_3 Oberfläche zu sehen. Es ist deutlich sichtbar, dass der Lösungsmittelfilm während des Eintrocknens instabil war und sich einzelne Tropfen gebildet haben. Da sich die Partikel nur innerhalb dieser Lösungsmitteltröpfchen anordnen können, wird die Ausbildung eines großflächigen Übergitters unmöglich. Der entscheidende Faktor für die Anordnung der Partikel ist in diesem Fall die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Substrat. Daher kann die Anordnung der Partikel als eine Art Abbildung des Lösungsmittelflusses auf der Oberfläche verstanden und zur Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens verwendet werden [48].

Abbildung 5.4 (b) zeigt eine TEM-Aufnahme einer Nanopartikelanordnung innerhalb eines solchen Tröpfchens, wobei es sich in diesem Beispiel um Fe-Partikel dispergiert in Hexan auf der amorphen C-Oberfläche eines TEM-Netzchens handelt. Die etwa 4 nm großen Nanopartikel sind vermehrt am Rand des Tropfens angehäuft, während größere Agglomerate sich in der Tropfenmitte angesammelt haben. Solche ringartigen Anordnungen entlang der Kontaktlinie des Lösungsmittels zum Substrat können nach Ref. [48] typischerweise bei schnellflüchtigen Lösungsmitteln beobachtet und durch eine Konvektionsströmung innerhalb der Tropfen erklärt werden, die stark genug ist, um die kleinen Partikel zu beeinflussen. Bei gut benetzenden und schnell verdampfenden Lösungsmitteln können die Strömungen

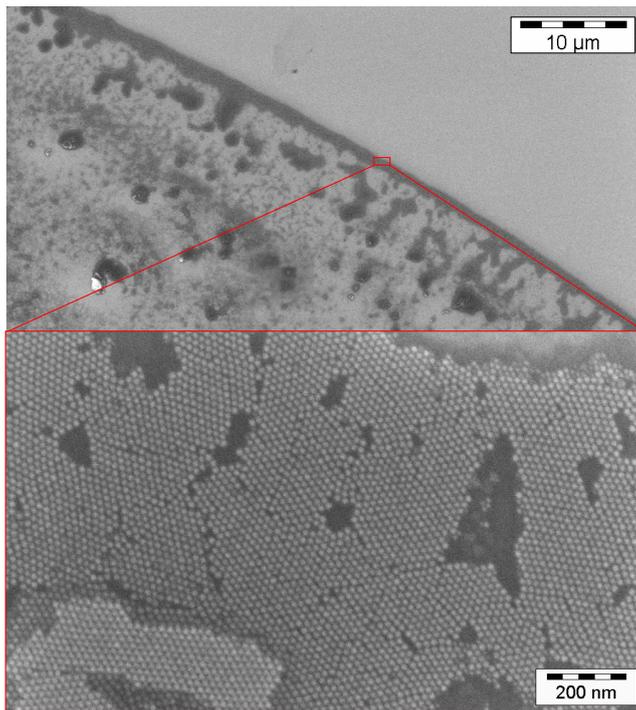


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen der Nanopartikelanordnung am Rand eines Tropfens. Die $\langle D \rangle = (14,9 \pm 0,43)$ nm großen Co-Nanopartikel waren in Heptan dispergiert.

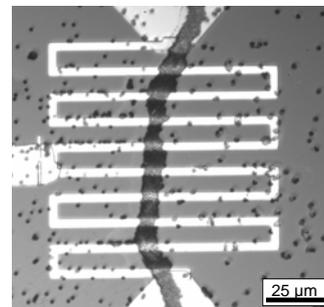


Abbildung 5.6: Abbildung eines strukturierten GMR Sensors zur Detektion von magnetischen Partikeln. Der Rand des Wassertropfens mit den darin verteilten magnetischen Beads wurde auf der Mitte des Sensors positioniert.

innerhalb der Lösungsmitteltropfen genutzt werden, um lateral ausgedehnte, hexagonal geordnete Partikelmonolagen zu präparieren, wie sie beispielsweise in Kap. 7.1 bei der Messung der elektrischen Transporteigenschaften notwendig sind. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 5.5 gezeigt. Die verwendeten etwa 15 nm großen Co-Nanopartikel waren in Heptan dispergiert und wurden auf ein Si/SiO_2 -Substrat getropft. Entlang des Tropfenrandes hat sich eine Monolage von hexagonal angeordneten Nanopartikeln gebildet, wie in der Vergrößerung deutlich zu sehen ist. Diese vermehrte Anordnung von Partikeln am Tropfenrand wird durch eine Kapillarströmung hervorgerufen, die durch unterschiedliche Verdampfungsra-

ten an verschiedenen Stellen des Tropfens verursacht wird [180]. Entlang der Kontaktlinie zwischen dem Lösungsmittel und dem Substrat verdampft das Lösungsmittel, aufgrund der größeren Oberfläche durch die dort abgelagerten Partikel, am schnellsten. Dies resultiert in einer Strömung von Lösungsmittel aus dem Inneren zum Rand des Tropfens, wodurch weitere Partikel zum Rand transportiert werden (siehe Skizze 5.4 (c)). Aufgrund der starken, attraktiven Kapillarkräfte, die bei der Verdampfung zwischen den Partikeln wirken (Gl. 2.6), wird die Ordnung in diesem Bereich zusätzlich verstärkt.

Je nach Tropfvolumen und Substratgröße lassen sich auf diese Weise zusammenhängende Monolagenanordnungen mit Längen im cm-Bereich herstellen.

Des Weiteren wird mittels dieser Methode bei bekannter Abhängigkeit des Durchmessers des Tropfens vom Tropfvolumen eine gezielte Positionierung einer Partikelmonolage ermöglicht. Ein Anwendungsbeispiel ist in Abb. 5.6 gezeigt. In diesem Fall sind Magnetit Beads⁴ mittig auf einem mäanderförmigen GMR-Sensor (helle Linien) positioniert und durch Auswertung des elektrischen Signals des Sensors nachgewiesen worden.

5.3 Einfluss der Substratoberfläche

Substrate können durch ihre Oberflächeneigenschaften die Anordnung von Nanopartikeln mitbestimmen. Dies kann z.B. wie bereits beschrieben in Kombination mit dem Lösungsmittel durch die Benetzung oder durch die Wechselwirkung zwischen Substrat und Liganden geschehen, die eine Anlagerung der Partikel begünstigen kann.

In der Literatur sind zahlreiche Studien zu finden, in denen vordefinierte Oberflächenstrukturen zur Anordnung von Nanopartikeln verwendet werden. Die hierfür verwendeten Template reichen von Protein-Strukturen („S-Layer“) [181, 182] über Vertiefungen im Substrat [183, 184, 180] bis hin zu durch Ionenbeschuss elektrisch geladenen Lackmasken, durch deren elektrische Felder ladungsstabilisierte Nanopartikel positioniert werden können [185]. In Ref. [48] wird berichtet, dass durch die Verwendung von hochgeordneten Substraten wie z.B. HOPG („highly oriented pyrolytic graphite“) die Ordnung der Partikel verbessert und so im Gegensatz zu den lückenhaften, lokalen Anordnungen von Nanopartikeln auf den amorphen C-Filmen der TEM-Netzchen ein geschlossenes, hexagonales Übergitter erreicht werden kann.

Eine bevorzugte Anordnung von Nanopartikeln in bestimmten Bereichen eines Substrats kann durch eine Modifikation der Oberfläche beispielsweise durch die Verwendung von Photolacken erreicht werden. Dies ist in Abb. 5.7 am Beispiel einer Anordnung von etwa 12 nm großen Co-Nanopartikeln auf einer Ta-Oberfläche zu sehen. Hierfür ist mittels Laserlithographie auf einer Probe eine Lackmaske aus periodisch angeordneten, 2,5 μm breiten Streifen hergestellt worden⁵. Nach einer Lagerungszeit von 5 Monaten ist die Lackschicht entfernt worden und die Probe ist in die Suspension der mit Ölämin stabilisierten Nanopartikel gedippt worden. In der REM-Aufnahme in Abb. 5.7 (a) ist eine Übersicht über sechs der für längere Zeit belackten Streifen gezeigt. Die Ausmaße der Streifen sind aufgrund der bevorzugten Anordnung der Partikel in diesen Bereichen deutlich zu sehen (dunkle Bereiche). Die Vergrößerung (Abb. 5.7 (b)) zeigt die hexagonale Anordnung der Partikel in den Streifen, wohingegen auf der während der Lagerung nicht mit Lack bedeckten Oberfläche

⁴Hier: Dynabeads MyOne, $\langle D \rangle = (1,04 \pm 0,07) \mu\text{m}$

⁵Die Probe wurde von V. Höink durch Kathodenerstäubung hergestellt und hat folgenden Schichtaufbau $\text{SiO}_2/\text{Py}_{5\text{nm}}/\text{MnIr}_{15\text{nm}}/\text{Co}_{1,5\text{nm}}/\text{Cu}_{4\text{nm}}/\text{Co}_{5\text{nm}}/\text{Ta}_{4\text{nm}}$. Für die Strukturierung wurde der positiv Lack AR-P-5350 für 30 s bei 4000 U/min aufgeschleudert und anschließend für 25 min bei 95°C geheizt. Die Lackdicke entspricht bei diesen Parametern etwa 1 μm [186].

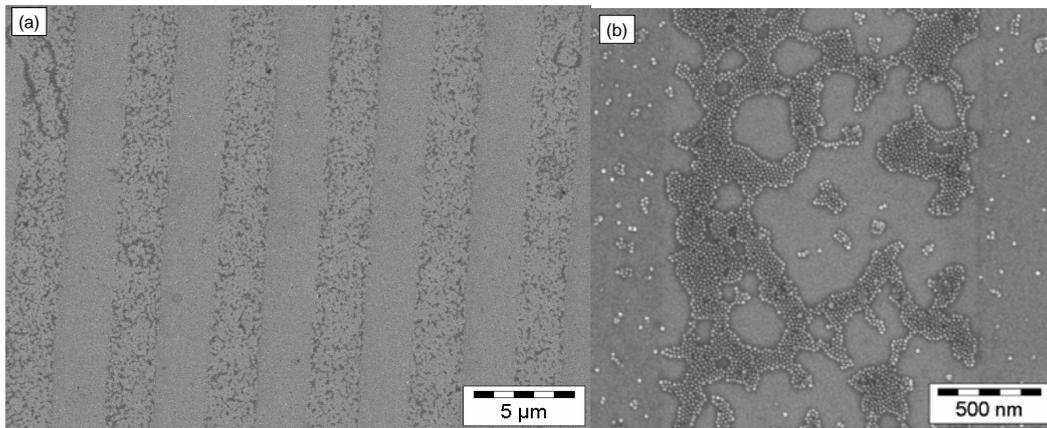


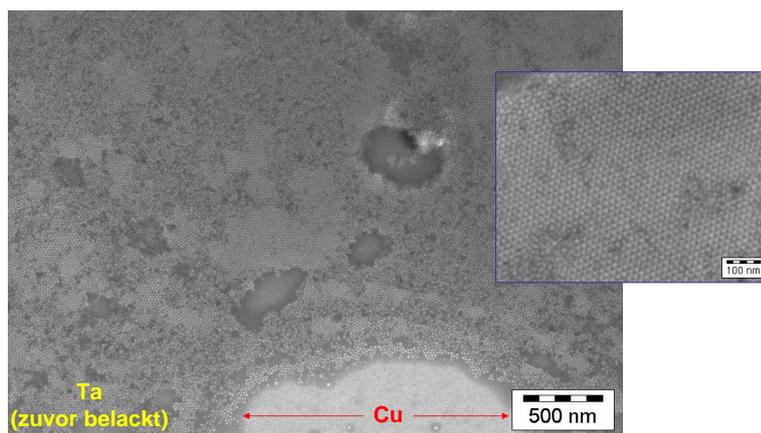
Abbildung 5.7: (a) Überblick über die Anordnung von Co-Nanopartikeln (dunkle Bereiche) auf einer Ta-Oberfläche. Die Partikel ordnen sich überwiegend in den Streifen an, die für fünf Monate mit Lack bedeckt waren. Die REM-Aufnahme in (b) zeigt eine detailliertere Abbildung der Monolagenanordnung auf einem der Streifen.

(linker und rechter Bildrand), nur vereinzelte Partikel zu beobachten sind.

Eine mögliche Ursache dieser bevorzugten Anordnung auf den zeitlich länger belackten Streifen können Lackreste sein. Da Lackschichten mit zunehmender Lagerungszeit schwerer zu entfernen sind als frische Lackmasken, ist es möglich, dass der Lack im Bereich der Streifen nicht vollständig abgelöst wurde. Diese Lackreste können den Liganden wie in diesem Falle Ölämin, eine gute Haftung ermöglichen. Darüber hinaus ist auch eine Veränderung der Oberflächenenergien z.B. durch eine stärkere Oxidation in den nichtbelackten Zwischenräumen denkbar. Diese könnte zu einer hydrophileren Oberfläche führen, so dass für die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der Liganden der Kontakt ungünstiger wäre.

Diese auffällige Abhängigkeit der Anordnung von Nanopartikeln von der Beschaffenheit

Abbildung 5.8: REM-Aufnahme einer Co-Nanopartikel Anordnung auf einer Probenoberfläche, die teilweise aus Ta oder Cu besteht (siehe Markierung). Auf der zuvor belackten Ta-Oberfläche sind die Partikel stellenweise in hexagonalen Übergittern angeordnet. In dem Inset ist eine Vergrößerung dieser wohlgeordneten Bereiche abgebildet.



der Substratoberfläche lässt sich ebenfalls beobachten, wenn z.B. anstatt einer TaO- eine Cu-Oberfläche angeboten wird (siehe Abb. 5.8). Um präparative Einflüsse, z.B. aufgrund unterschiedlicher Benetzung, auf die Anordnung der Partikel zu vermeiden, ist die Probe in diesem Fall in die Suspension der bereits oben verwendeten Co-Nanopartikel gelegt und das Lösungsmittel langsam verdampfen gelassen worden. Während auf der zuvor belackten Ta-Oberfläche eine fast lückenlose Bedeckung mit den Co-Partikeln zu sehen ist, lassen sich

auf dem Bereich der Probe mit einer Cu-Oberfläche kaum Nanopartikel finden⁶. Wie in der Vergrößerung im Inset in Abb. 5.8 deutlich wird, sind die Co-Nanopartikel auf der ehemals belackten Ta-Oberfläche teilweise hochgeordnet in Übergittern angeordnet.

5.4 Einfluss von magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln

Während bei kleinen Nanopartikeln mit Durchmessern unterhalb des superparamagnetischen Limits die oben genannten Einflüsse wesentlich für die Anordnung auf Substraten sind, kommt bei ferromagnetischen Partikeln auch ohne ein externes Magnetfeld die attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkung hinzu. Diese bevorzugt bei einer geringen Konzentration von Partikeln auf einem Substrat eine Bildung von Partikelketten mit ausgerichteten Momenten entlang der Kette, wie in Monte Carlo Simulationen gezeigt worden ist [187, 188]. Ein Beispiel für diese bevorzugte Kettenbildung bei ferromagnetischen Partikeln ist in Abb. 5.9 gezeigt. In der TEM-Aufnahme ist eine Anordnung von Co-Nanopartikeln mit bimodaler Größenverteilung abgebildet, wobei die kleinen Nanopartikel einen mittleren Durchmesser von $\langle D_{\text{klein}} \rangle = (4,55 \pm 0,55)$ nm und die großen Partikel einen Durchmesser von $\langle D_{\text{groß}} \rangle = (12,30 \pm 1,31)$ nm aufweisen. Während die ferromagnetischen Nanopartikel in Ketten arrangiert sind, liegen die kleinen, superparamagnetischen Nanopartikel vereinzelt oder in hexagonalen Anordnungen vor.

Des Weiteren sorgt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung als zusätzliche attraktive Wechselwir-

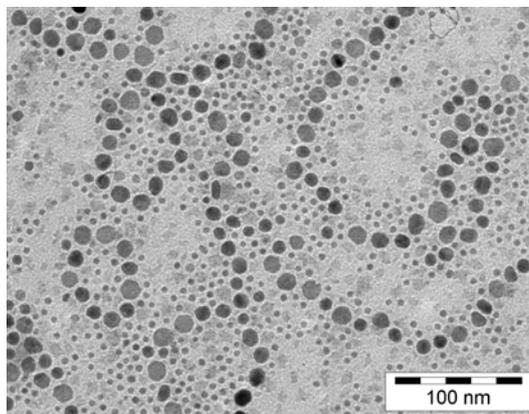


Abbildung 5.9: TEM-Aufnahme einer Anordnung von im Mittel etwa 12,3 nm bzw. 4,5 nm großen Co-Nanopartikeln.

kung für eine schnellere Agglomeration der ferromagnetischen Nanopartikel, verglichen mit superparamagnetischen Partikeln bei gleicher Stabilisierung. Ein Zwischenschritt zur vollständigen Koagulation kann hierbei die Formation von dreidimensionalen Kristallstrukturen innerhalb der Suspension sein. Ein Beispiel für solche 3D Überstrukturen ist in Abb. 5.10 gezeigt.

Zur Präparation der Probe sind 4 μ l einer sechs Monate alten, unter Schutzgas gelagerten Suspension von Ölsäure stabilisierten Co-Nanopartikeln in ODCB auf ein Si/SiO₂-Substrat getropft worden. Durch die langsame Verdampfung des Lösungsmittels und die hierbei entstehenden Verspannungen ist der 3D Partikelfilm aufgebrochen worden. Die so entstandene

⁶Ein ähnliches Verhalten ließ sich auch bei der Verwendung von Au anstelle von Cu beobachten.

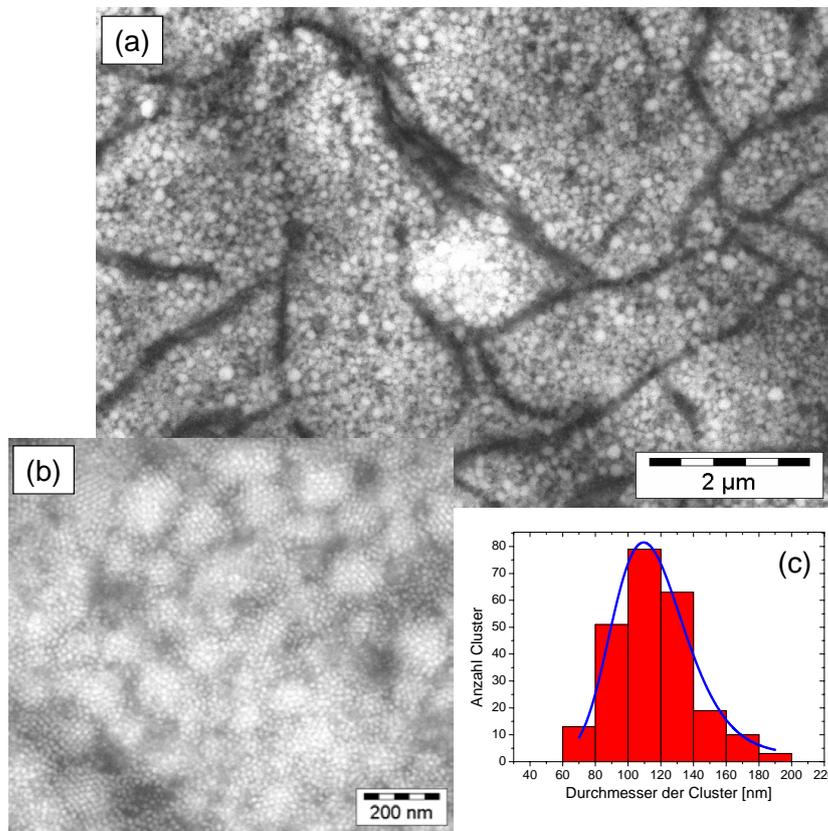


Abbildung 5.10: (a) REM-Übersichtsaufnahme von einer dreidimensionalen Anordnung von Partikelclustern. Die Vergrößerung in (b) verdeutlicht, dass die einzelnen Cluster aus Nanopartikeln aufgebaut sind. (c) zeigt, dass die Durchmesser-Verteilung der 240 ausgewerteten Cluster einer LogNormal Funktion folgt.

nen Risse sind in Abb. 5.10 (a) als dunkle Linien sichtbar⁷. Die Nanopartikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von $\langle D_{Partikel} \rangle = (13,92 \pm 0,56)$ nm aufweisen, haben sich zu Clustern mit einem mittleren Durchmesser von $\langle D_{Cluster} \rangle = (113,9 \pm 23,2)$ nm zusammengeschlossen (siehe Abb. 5.10 (b) und (c)). Dies entspricht einem Zusammenschluß von im Mittel etwa 360 Partikeln, bei angenommener sphärischer Form der Cluster. Möglicherweise wird die beobachtete Clustergröße favorisiert, da diese Anordnung eine Minimierung der Energie aufgrund der magnetischen Streufelder ermöglicht⁸.

In diesen 3D Kristallstrukturen lassen sich sowohl hexagonal als auch kubisch geordnete Bereiche beobachten. Dies ist beispielsweise in der TEM-Aufnahme eines Clusters aus Co-Nanopartikeln in Abb. 5.11 zu sehen. Solche Phasenübergänge innerhalb der 3D-Partikelkristalle können analog zum Kristallgitter in Festkörpern durch Stapelfehler entstehen, die in dem Fall von Partikelclustern z.B. aufgrund unterschiedlicher Partikeldurchmesser auftreten können.

Neben minimalen Unterschieden in der Größe oder der Art der Stabilisierung der Partikel, kann auch die Lagerungsumgebung sowie die Konzentration der Partikel in der Suspension die Bildung von Überstrukturen beeinflussen. Dies wird bei Betrachtung von Abb. 5.12 im Vergleich mit Abb. 5.10 besonders deutlich. Im Gegensatz zu der in Abb. 5.10 beobachteten Clusterbildung zeigen die in Abb. 5.12 dargestellten Partikel vorzugsweise eine Anordnung in Ketten. Diese Ketten bestehen aus einer Aneinanderreihung von hexagonal angeordneten

⁷Über ein vergleichbares Verhalten wird in der Literatur bei der 3D Anordnung von Fe_2O_3 und Ag-Partikeln berichtet [189, 190] und lässt sich in der Natur häufig z.B. in ausgetrockneten Flussbetten beobachten.

⁸Die Auswirkungen von 3D Überstrukturen auf die magnetischen Eigenschaften wird in Kap. 5.4 untersucht.

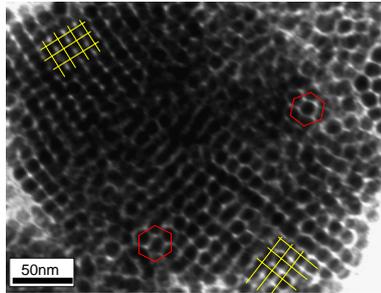


Abbildung 5.11: TEM-Aufnahme einer dreidimensionalen Überstruktur aus Co-Nanopartikeln, die hexagonale und kubische Ordnung aufweist. Die farbigen Hilfsgitter dienen zur besseren Sichtbarkeit.

Partikeln und haben eine Breite von etwa 25 nm für zweireihige, bzw. 45 nm für dreireihige Ketten (siehe Abb. 5.12 (c)) und Längen von bis zu $1,4 \mu\text{m}$. In dem in Abb. 5.12 (b) abgebildeten Randbereich des Tropfens sieht man, dass im Übergangsbereich zwischen zwei Ketten noch vereinzelte Partikel vorhanden sind (gelbe Kreise). Die Abstände der vereinzelten Partikel betragen etwa $\delta=3 \text{ nm}$, während sich die in den Ketten angeordneten Partikel teilweise zu berühren scheinen, was auf die beginnende Agglomeration hindeutet.

Bei den in Abb. 5.10 und Abb. 5.12 gezeigten Partikel handelt es sich um die gleichen etwa 14 nm großen Co-Nanopartikel, die mit Ölsäure stabilisiert worden sind. Im Gegensatz zu den Cluster bildenden Partikeln, sind die in Abb. 5.12 gezeigten Nanopartikel kurz nach der Herstellung aus der Reaktionslösung entnommen und im Verhältnis 1:3 mit Heptan verdünnt worden. Die überwiegende Anordnung in Ketten ist durch Auftropfen der verdünnten Suspension nach fünfmonatiger Lagerung unter Umgebungsbedingungen hergestellt worden.

Durch die Lagerung unter Umgebungsbedingungen über den langen Zeitraum, d.h. durch den Kontakt der Suspension mit Luft, ist eine oberflächliche Oxidation der Partikel wahrscheinlich. Da hierdurch das magnetische Moment und damit auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung abnimmt (siehe Kap. 6.3), ist das attraktive Potenzial für diese Partikel schwächer als jenes der permanent unter Schutzgas aufbewahrten Partikel, welches ein Grund für die verschiedenen Überstrukturen sein kann. Ein starker Einfluss des Substrats auf die verschiedenen Anordnungen der Partikel ist in diesen Fällen unwahrscheinlich, da es sich bei beiden Proben um eine SiO_2 -Oberfläche handelt. Darüber hinaus wird in den gezeigten REM-Aufnahmen deutlich, dass die Anordnung in 3D vorliegen, wodurch die obersten Partikel keinen Kontakt mit dem Substrat haben. Ein andere Ursache für die andersartige Anordnung könnte die unterschiedliche Konzentration der Partikel in den Suspensionen sein, die $23,8 \text{ mg Co pro ml}$ im Fall der Reaktionslösung bzw. $7,9 \text{ mg Co pro ml}$ für die mit Heptan verdünnte Suspension betragen. In Ref. [187] wurde in Monte Carlo Simulationen eine Abhängigkeit der Partikelanordnung von der Konzentration der über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen interagierenden Partikel auf einer Oberfläche gefunden. Während für geringe Partikelbedeckungen auf einer Oberfläche die Anordnung in Ketten bevorzugt wird, bildeten sich bei höheren Konzentrationen vermehrt ring- oder spiralförmige Anordnungen aus.

Ein Beispiel für solche Ringformationen aufgrund der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist in Abb. 5.13 dargestellt. Die Konzentration in der Lösung beträgt $15,5 \text{ mg}$

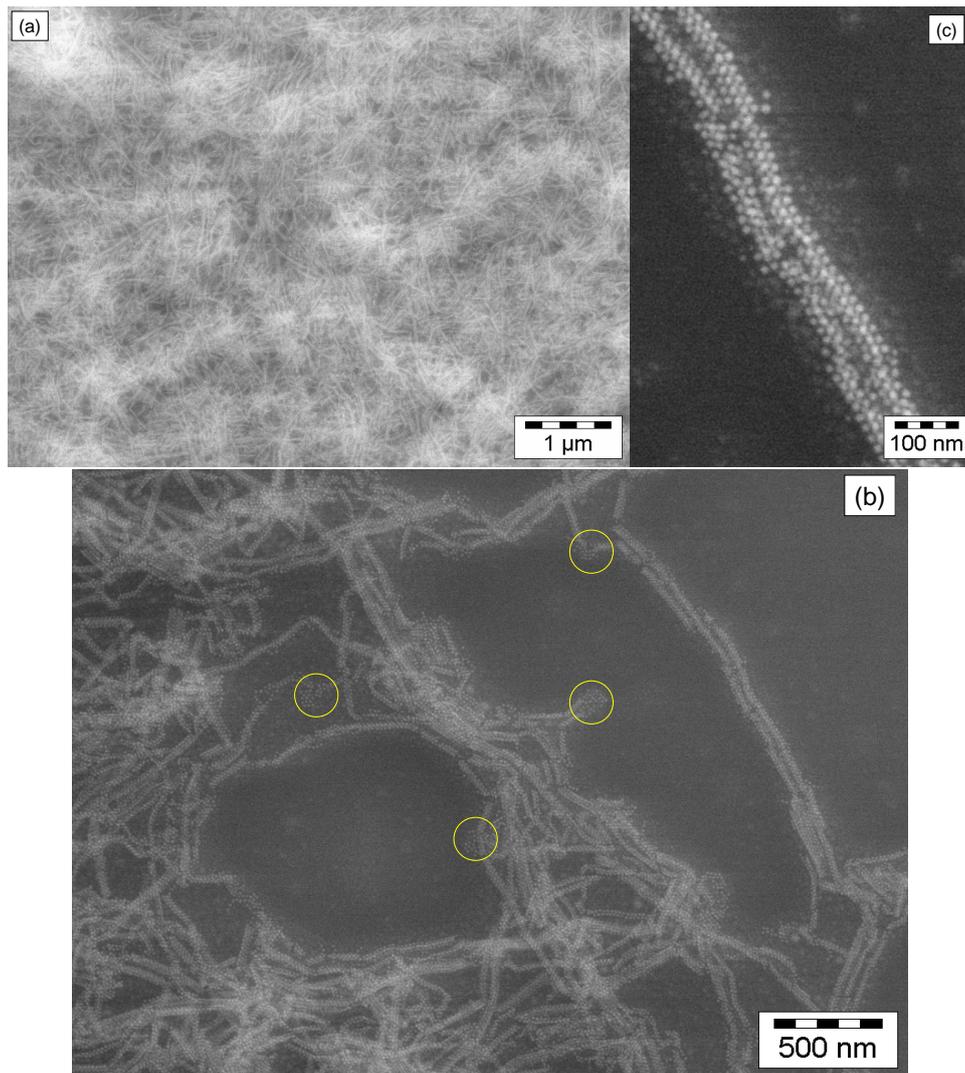


Abbildung 5.12: (a) Überblick über eine Anordnung von 14 nm großen Co-Nanopartikeln in Ketten. (b) REM-Aufnahme aus dem Randbereich des Tropfens. Die Kreise markieren die Stellen gestörter Kettenanordnung. (c) Detaillierte Abbildung zweier Nanopartikelketten.

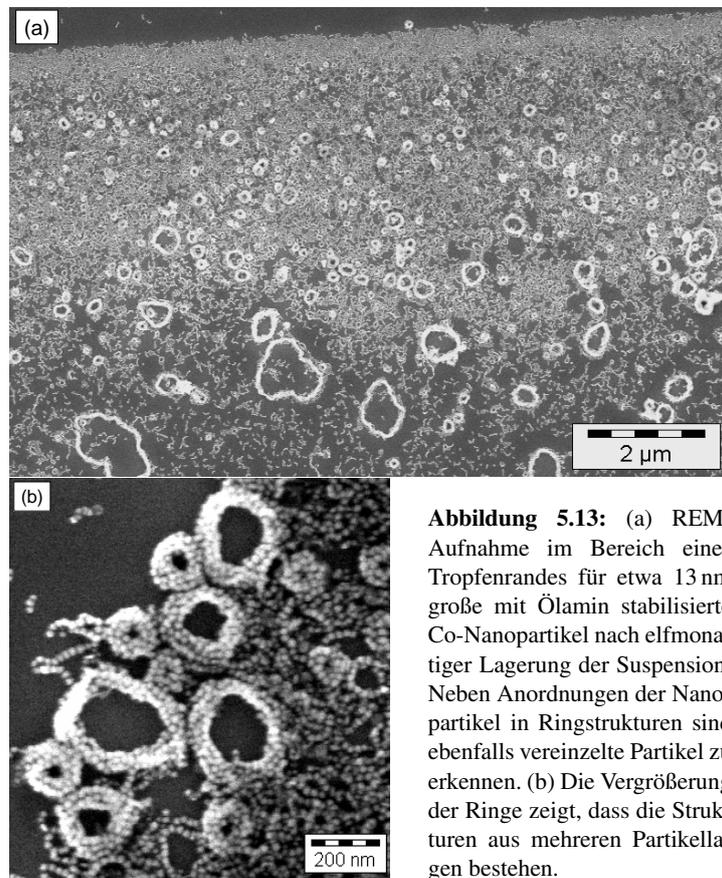


Abbildung 5.13: (a) REM-Aufnahme im Bereich eines Tropfenrandes für etwa 13 nm große mit Ölämin stabilisierte Co-Nanopartikel nach elfmonatiger Lagerung der Suspension. Neben Anordnungen der Nanopartikel in Ringstrukturen sind ebenfalls vereinzelte Partikel zu erkennen. (b) Die Vergrößerung der Ringe zeigt, dass die Strukturen aus mehreren Partikellagen bestehen.

Co pro ml und liegt damit zwischen den Konzentrationen der bereits beschriebenen Fälle. Die Ringe können entweder durch Alterungsprozesse oder bereits während der Synthese aufgrund eines Magnetfeldeinflusses entstehen, wie bereits in der Diplomarbeit gezeigt worden ist [37]. In dem in Abb. 5.13 dargestellten Fall wurden die mit Ölämin stabilisierten Co-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von $(13,21 \pm 1,81)$ nm über elf Monate unter Umgebungsbedingungen in ODCB gelagert. Die Partikelsuspension ist auf das Si/SiO₂-Substrat aufgeschleudert worden, woraus die größenabhängige Anordnung der Ringstrukturen in Abb. 5.13 (a) resultiert. Am Rand des Tropfens (oberer Bildrand) haben sich kurze Partikelketten und kleinere Ringe angesammelt. In Richtung Zentrum des Tropfens (unterer Bildrand) werden die Ringe zunehmend größer. In Abb. 5.13 (b) sind die verschiedenen Entwicklungsstadien der Ringformationen zu beobachten: neben großen Ringen, bei denen teilweise keine Partikelstruktur mehr zu erkennen ist, d.h., die in diesen Bereichen vollständig agglomeriert sind und kleineren Ringen mit jeweils einer Partikelreihe, sind ebenfalls kurzkettenartige Anordnungen von Nanopartikeln, die stellenweise im Begriff sind, sich zu Ringen zusammenzulagern, zu finden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich die Partikel bei längerer Lagerung in der Suspension in zunehmenden Maße in Ringen arrangieren werden.

5.5 Einfluss von äußeren Magnetfeldern

Neben den bereits gezeigten Einflüssen bieten magnetische Nanopartikel zusätzlich die Möglichkeit, die Anordnung von außen z.B. durch Anlegen von Magnetfeldern zu manipulieren.

5.5.1 Einfluss eines homogenen Magnetfeldes

Befindet sich ein Partikel mit dem magnetischen Dipolmoment \vec{m} in einem homogenen externen Magnetfeld \vec{H} , wird das Partikel versuchen, sich entsprechend der Magnetfeldrichtung auszurichten. Dabei hängt das Drehmoment $\vec{\tau}$ von dem magnetischen Moment \vec{m} des Partikels und der magnetischen Flußdichte \vec{B} ab:

$$\vec{\tau} = \vec{m} \times \vec{B} \quad (5.2)$$

Experimente zur Anordnung von Co-Nanopartikeln in homogenen Magnetfeldern wurden bereits in der Diplomarbeit [37] beschrieben. Hierbei wurde ein Tropfen der Nanopartikel-suspension unter Einfluss eines homogenen Magnetfeldes der Stärke 1500 Oe auf einem Substrat eintrocknen gelassen. Die Partikel ordnen sich vorzugsweise in Ketten in Richtung des externen Magnetfeldes an (siehe Abb. 5.5.1), wobei der Abstand der Partikelketten untereinander von deren relativer Orientierung zur äußeren Feldrichtung abhängt. Während der minimale Zwischenpartikelabstand parallel zur Richtung des angelegten Feldes gemessen wird, findet man bei Messung der Zwischenpartikelabstände senkrecht zur Richtung des Feldes einen relativ dazu um 4 Prozent vergrößerten Wert. Dieses wurde auf die zusätzlich wirkende Zeeman-Energie zurückgeführt. Diese spielt eine Rolle, da sich während der Eintrocknungsphase alle magnetischen Momente der Partikel in Feldrichtung orientiert hatten. Einen weiteren Hinweis auf diese Ausrichtung der Momente wurde in magnetischen Messungen einer so präparierten Probe gefunden, die eine deutliche uniaxiale Anisotropie aufwies [37].

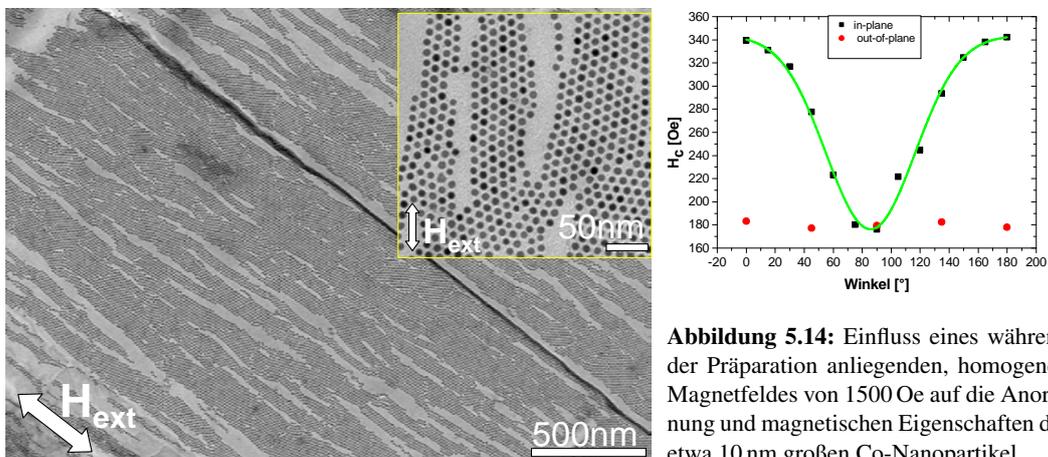


Abbildung 5.14: Einfluss eines während der Präparation anliegenden, homogenen Magnetfeldes von 1500 Oe auf die Anordnung und magnetischen Eigenschaften der etwa 10 nm großen Co-Nanopartikel.

5.5.2 Einfluss eines inhomogenen Magnetfeldes

In einem inhomogenen Magnetfeld wirkt auf ein Partikel eine Kraft \vec{F}_m , die eine Translationsbewegung verursacht. Nimmt man das Partikel als punktförmiges Teilchen an gilt:

$$\vec{F}_m = (\vec{m} \cdot \nabla) \vec{B} \quad (5.3)$$

Das Dipolmoment \vec{m} wird dabei durch die Volumenmagnetisierung \vec{M} und das Gesamtvolumen des magnetischen Materials V_m bestimmt: $\vec{m} = V_m \vec{M}$. Unter der Annahme, dass sich das Partikel in einem schwach diamagnetischen Lösungsmittel bewegt, ist die durch das äußere Feld \vec{H} induzierte Magnetisierung $\vec{M} = \Delta\chi \vec{H}$, wobei $\Delta\chi$ die effektive Suszeptibilität des Partikels relativ zum Lösungsmittel ist. Näherungsweise gilt für schwach diamagnetische Lösungsmittel $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, womit man aus Gleichung 5.3 folgendes erhält [17]:

$$\vec{F}_m = (V_m \cdot \vec{M} \cdot \nabla) \vec{B} = \frac{V_m \Delta\chi}{\mu_0} (\vec{B} \cdot \nabla) \vec{B} \quad (5.4)$$

Für den Fall, dass es sich um statische Magnetfelder handelt und keine Induktionsströme vorliegen, lässt sich das Magnetfeld aus einem skalaren Potenzial ϕ bestimmen durch $\vec{H} = -\vec{\nabla}\phi$. Außerdem gilt in diesem Fall die Vektoridentität $\nabla(\vec{B} \cdot \vec{B}) = 2(\vec{B} \cdot \nabla)\vec{B}$ [18, 37]. Man erhält damit für die magnetische Kraft [20, 17]:

$$\vec{F}_m = \frac{V_m}{2\mu_0} \Delta\chi \nabla \vec{B}^2 \quad \text{bzw.} \quad \vec{F}_m = \frac{\mu_0 m_S}{2 |\vec{H}|} \nabla \vec{H}^2 \quad (5.5)$$

Damit wirkt die magnetische Kraft in Richtung der größten Zunahme der magnetischen Flußdichte.

Das Experiment

Um mit dem Einfluss eines inhomogenen Streufeldes die Anordnung von Co-Nanopartikeln gezielt zu manipulieren, wurde eine von V. Höink über DC und RF Magnetron Sputtern hergestellte Probe verwendet⁹. Die Probe besteht aus folgendem Schichtstapel: 30 nm Cu/ 15 nm Mn₈₃Ir₁₇/ 3 nm Co₇₀Fe₃₀/ 1,4 nm Al (+ 100 s electron cyclotron resonance plasma oxidation). Das Exchange Bias zwischen dem antiferromagnetischen MnIr und dem ferromagnetischen CoFe wurde durch Abkühlen in einem externen Magnetfeld von $\vec{H}_{FC} = 1500$ Oe homogen in der Probe initialisiert. Mittels Elektronenstrahlithographie wurde eine ionenbeständige Lackmaske mit 1,6 μm breiten unbelackten Linien, die parallel zu \vec{H}_{FC} verlaufen, mit einer Periodizität von 5 μm hergestellt. Die Probe wurde anschließend von T.

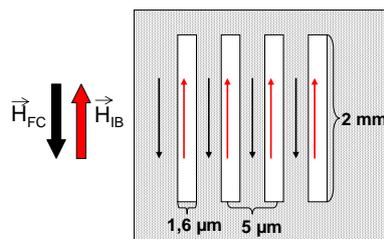


Abbildung 5.15: Vereinfachte Skizze der verwendeten magnetischen Struktur. Der grau unterlegte Bereich stellt die Lackmaske dar, während die weißen Rechtecke, die durch den Ionenbeschuss beeinflussten Bereiche markieren. Die Pfeile symbolisieren die jeweilige Ausrichtung der Magnetisierung.

Weis (Universität Kassel) mit 10 keV He-Ionen bei einer Ionendosis von $1 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm²

⁹Eine genaue Beschreibung der Probe und der zur Präparation verwendeten Methoden sind in [75] zu finden.

beschossen. Während des Beschusses wurde ein externes Magnetfeld \vec{H}_{IB} antiparallel zu \vec{H}_{FC} angelegt (vgl. Abb. 5.15). In den Gebieten ohne schützende Lackschicht kann aufgrund der lokalen Erwärmung durch die Ionen die Richtung der Exchange-Bias Kopplung umgedreht werden [191, 192, 193, 194, 195]. Auf diese Weise erhält man nach der Entfernung der Lackmaske eine rein magnetische Struktur ohne topographische Unterschiede. Dieses wurde mittels magnetischer Rasterkraft-Mikroskopie (MFM) Messungen von V. Höink getestet [196, 192]. In Abb. 5.16 (b) ist ein MFM-Bild eines solchen Streifens zu sehen. Während bei der dazugehörigen AFM-Messung (Abb. 5.16 (a)), die den gleichen Probenausschnitt zeigt, keine topographischen Streifenstrukturen zu erkennen sind, zeigt das MFM-Signal deutlich das magnetische Streufeld der Néel-Wände entlang der Seitenlinien der beschossenen Streifen. Dadurch kann eine Beeinflussung der Partikelanordnung

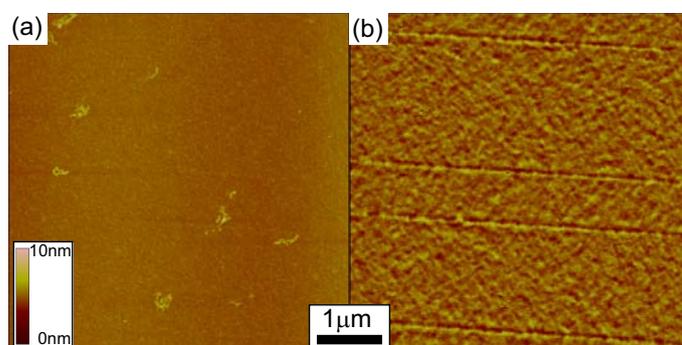


Abbildung 5.16: (a) AFM-Messung an einer teilweise beschossenen Fläche der Probe. Die beschossenen, etwa $1 \mu\text{m}$ breiten Streifen verlaufen von links nach rechts. (b) die zugehörige MFM-Messung zeigt deutliche Kontraste entlang der Streifenseiten aufgrund des Streufeldes der Néel-Wände.

durch vorhandene topographische Strukturen an dieser Stelle der Probe ausgeschlossen, und eine Anpassung der Partikelanordnung an die Form der beschossenen Flächen der Existenz magnetischer Streufelder zugeordnet werden.

Um die auf Partikel wirkenden Kräfte, die durch die Streufelder der magnetischen Struktur erzeugt werden, darstellen zu können, sind von A. Weddemann numerische Berechnungen mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode mit dem Softwarepaket FemLab der Comsol AB ausgeführt worden. Hierfür ist das aus Gl. 5.5 resultierende Vektorfeld

$$F_i \sim \frac{1}{|\vec{H}|} \left(\sum_j H_j \partial_j \right) H_i. \quad (5.6)$$

eingesetzt worden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abb. 5.17 gezeigt.

Die Pfeile in Abb. 5.17 (a), die die lokale Richtung der Kraft in der x-y Ebene parallel zur Probenoberfläche andeuten, zeigen in Richtung Ende des beschossenen Streifens. Die Stärke der Kraft in z-Richtung, die durch den Farbverlauf dargestellt wird, nimmt mit abnehmendem Abstand zur Quelle des Streufelds sehr stark zu. Auffällig ist, dass der große Feldgradient nur in einem sehr kleinem Bereich beobachtet werden kann. Hierdurch wird der Bereich, aus dem die Partikel durch die Streufeldquelle angezogen werden können, begrenzt. Aus diesem Grund wird eine deutliche Abhängigkeit der Anzahl der angeordneten Partikel von der Zeit, die diese sich im Lösungsmittel durch die Brownsche-Bewegung über der magnetischen Struktur bewegen können, erwartet.

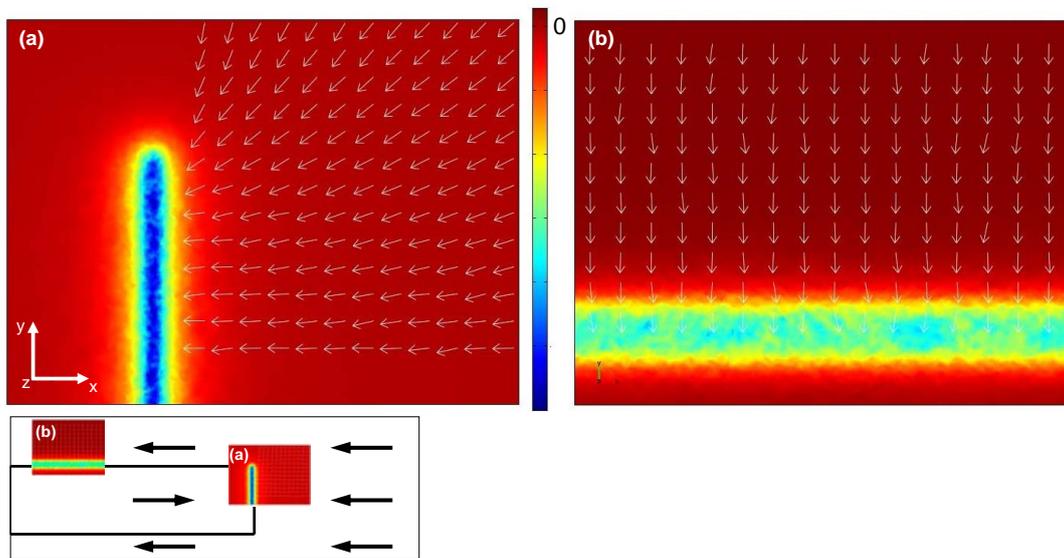


Abbildung 5.17: Simulation der Kraft die auf ein punktförmiges Partikel in dem Streufeld (a) der senkrecht aufeinanderstehenden Magnetisierungsrichtungen am Ende einer beschossenen Linie und (b) der Néel-Wände an den Seiten der Streifen wirkt. Die weißen Pfeile symbolisieren die Richtung der Kraft parallel zur Oberfläche. Die Stärke der Kraft in z-Richtung senkrecht zur Oberfläche wird durch den Farbverlauf dargestellt, wobei die Skala in beliebigen Einheiten und nicht für beide Fälle vergleichbar ist. Leichte Fluktuationen sind durch numerische Artefakte entstanden. Die Skizze veranschaulicht die simulierten Bereiche sowie die Richtung der lokalen Remanenzmagnetisierung durch die schwarzen Pfeile.

Ein ebenfalls attraktives, jedoch schwächeres Vektorfeld wird durch das Streufeld der Néel-Wände an den Seiten der beschossenen Streifen erzeugt und ist in Abb. 5.17 (b) dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die Skala des Farbverlaufs, die in (b) verwendet wird, nicht direkt vergleichbar mit der in (a) ist. Ein ähnliches Verhalten des Vektorfeldes ist auch in Simulationen mit Bloch-Wänden gezeigt worden.

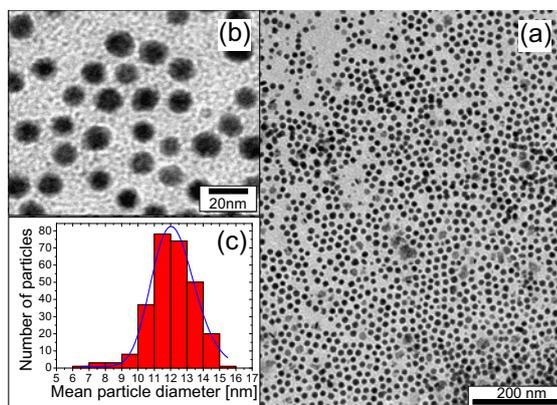


Abbildung 5.18: (a) TEM-Hellfeld Aufnahme der im Durchschnitt 12 nm großen Co-Nanokristalle, (b) zeigt eine Vergrößerung der Partikel in der sich die Oxidschicht an der Partikeloberfläche erkennen lässt und (c) die zugehörige Durchmesserverteilung.

Auf die magnetische Struktur sind die in Abb. 5.18 (siehe Kap. 6.1) gezeigten Co-Nanopartikel aufgebracht worden. Die Nanokristalle sind mit Ölämin stabilisiert und haben einen mittleren Durchmesser von 12,14 nm ($\sigma=1,34$).

Die Partikel sind auf drei verschiedene Arten auf die Struktur aufgebracht worden, um

einen Eindruck von dem präparativen Einfluss auf die Partikelanordnung zu bekommen¹⁰:

1. Dippen: die Probe wurde in die Suspension getaucht und langsam herausgezogen.
2. Tropfen: 1 μl der Suspension wurde auf die Struktur getropft und das Lösungsmittel verdampfen gelassen.
3. Eintrocknen: die Probe wurde in ungefähr 0,5 ml der Suspension gelegt und es wurde gewartet bis das Lösungsmittel verdampft ist.

Die Anordnung der Nanopartikel wurde jeweils im REM bei einer Elektronenenergie von 5 keV untersucht.

Untersuchung der Partikelanordnung im inhomogenen Magnetfeld

In Abb. 5.19 ist ein Beispiel für die durch ein langsames Dippen der Probe in die Suspension entstandene Anordnung der Nanopartikel zu sehen. Die Abbildung zeigt einen Teil der Probe mit einem 1,6 μm breiten beschossenen Streifen, der von oben in das Bild kommt und etwa 250 nm oberhalb des unteren Bildrandes endet. Am Rand des Streifens haben sich ver-

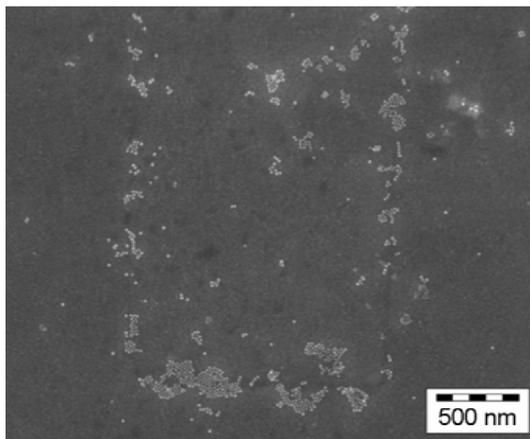


Abbildung 5.19: REM-Aufnahme der Nanopartikelanordnung nach dem langsamen Eintauchen der magnetisch strukturierten Probe in die Co-Nanopartikelsuspension: Anhand der Anordnung der Nanokristallite lässt sich der Rand des beschossenen Streifens deutlich erkennen.

mehrt Nanopartikel angesammelt. Besonders viele Partikelcluster haben sich am Ende des Streifens, wo die Magnetisierungsrichtungen senkrecht aufeinander stehen, angesammelt. Dies entspricht den Erwartungen, welche aus den theoretischen Berechnungen (Abb. 5.17) für diese Struktur resultieren. Diese Verteilung der Partikel ist ein weiterer Hinweis dafür, dass eine deutliche Beeinflussung der Partikelanordnung durch topographische Strukturen unwahrscheinlich ist, da in diesem Fall die Anzahl und Größe der Partikelcluster unabhängig davon sein sollte, ob sie an den Seiten oder am Ende des Streifens platziert sind.

Darüber hinaus lässt sich ein topographischer Einfluss durch die Untersuchung der Partikelanordnung auf einem Probenbereich, der durch eine zusätzliche Schicht abgedeckt ist, ausschließen. Abbildung 5.20 zeigt einen Überblick über einen teilweise mit Kohlenstoff abgedeckten Bereich der magnetischen Struktur. Die C-Schicht die in der linken, unteren Hälfte (dunkler Bereich) zu sehen ist, ist während Röntgenbeugungsexperimenten an dieser

¹⁰Vor jedem Präparationsschritt ist die Probe im Ultraschallbad mit 1,2-Propanol abgewaschen worden, um einen vergleichbaren Ausgangszustand der Struktur herzustellen. Die vollständige Ablösung der vorherigen Partikelanordnung von der Probenoberfläche infolge dieser Behandlung ist vor erneuter Aufbringung von Nanopartikeln im REM überprüft worden.

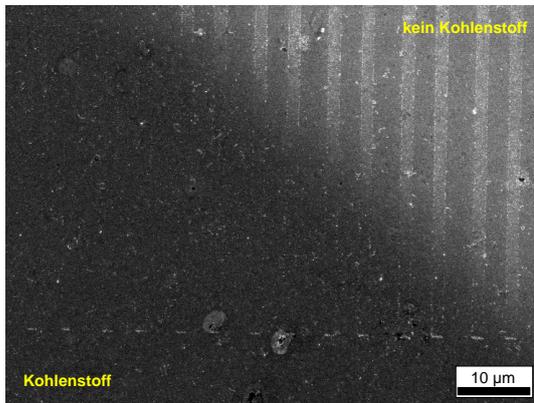


Abbildung 5.20: REM-Aufnahme der Nanopartikelanordnung auf der gedippten Probe: Der Bereich der Probe der hier gezeigt ist, weist unten links eine Kohlenstoffbeschichtung auf (dunkler Bereich), während der helle Bereich oben keine zusätzliche Deckschicht hat. Kleine horizontale Ketten aus Nanopartikeln markieren das Ende der beschossenen Streifen (etwa $7 \mu\text{m}$ oberhalb des unteren Bildrandes).

Probe entstanden. Die genaue Schichtdicke kann daher nicht bestimmt werden. Die beschossenen Streifen kommen von oben ins Bild und enden ca. $7 \mu\text{m}$ oberhalb des unteren Bildrandes¹¹. Die Enden der Streifen sind durch die horizontalen Ketten von Partikelclustern gut sichtbar.

Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Partikel bevorzugt an Stellen stärkeren Streufelds anlagern, obwohl eventuell vorhandene topographische Strukturen durch die C-Schicht abgedeckt worden sind. Ein Vergleich der Anzahl der angeordneten Partikel an den Seiten der Streifen auf der C-Schicht und daneben zeigt, dass in dem Bereich der Abdeckung weniger Partikel an den Seiten der Streifen angeordnet sind als in dem Bereich ohne Beschichtung. Dieses lässt sich durch das schwächere Streufeld erklären, das die Partikel auf dem Kohlenstofffilm aufgrund des größeren Abstands zur ferromagnetischen Schicht spüren.

Um einen Wert für die Kraft abschätzen zu können, die auf die Co-Partikel in dem Streufeld der magnetischen Struktur wirkt, sind von A. Weddemann Simulationen über einen kleinen Bereich mit antiparallelen Magnetisierungsrichtungen durchgeführt worden. Dabei sind die folgenden Randbedingungen angenommen worden (vgl. Inset in Abb. 5.21 (a)): das mit finiten Elementen berechnete Volumen wird von infiniten Elementen umrandet. Diese simulieren eine magnetische Isolation in dem oberen Bereich ($\hat{n}\vec{B} = 0$), während ein konstantes Potenzial, das während der Simulation gleich Null gesetzt worden ist, an den Seiten ober- und unterhalb der Probe angenommen worden ist. Davon ausgenommen ist der Bereich der Verlängerung der magnetischen Schicht, in dem eine eintretende magnetische Flussdichte ($\hat{n}\vec{B} = -\mu_0 M$) angenommen worden ist.

Für einen Querschnitt der Probe ist der Verlauf der magnetischen Feldlinien in Abb. 5.21 (a) dargestellt. Um aus dem Feldgradienten die magnetische Kraft zu berechnen kann aufgrund der lokal sehr großen Unterschiede, nicht mehr die Näherung eines punktförmigen Teilchens angenommen werden. Da die Kraft nicht über das gesamte Partikelvolumen als konstant angesehen werden kann, ist sie über das Partikelvolumen integriert worden. Aus Gl. 5.5 erhält man damit:

$$\vec{F} = \mu_0 M_S \int_{\text{Partikel}} \frac{\vec{H}\vec{\nabla}}{|\vec{H}|} \vec{H} dV \quad (5.7)$$

¹¹Der Kontrastunterschied zwischen den beschossenen Streifen und der Umgebung in dem nicht mit C bedeckten Bereich der Probe, könnte auf den Einbau von z.B. C-Atomen in die Oberfläche oder eine Durchmischung infolge des Ionenbeschusses oder eine unterschiedlich starke Oxidation der Oberfläche zurückzuführen sein und lässt sich bei mittels Ionenbeschuss modifizierten Proben stellenweise beobachten [186]. Der Unterschied im Kontrast in diesem Fall besonders deutlich zu sehen, da diese Abbildung zur besseren Sichtbarkeit der Partikel auf der C-Schicht Kontrast verstärkt dargestellt ist.

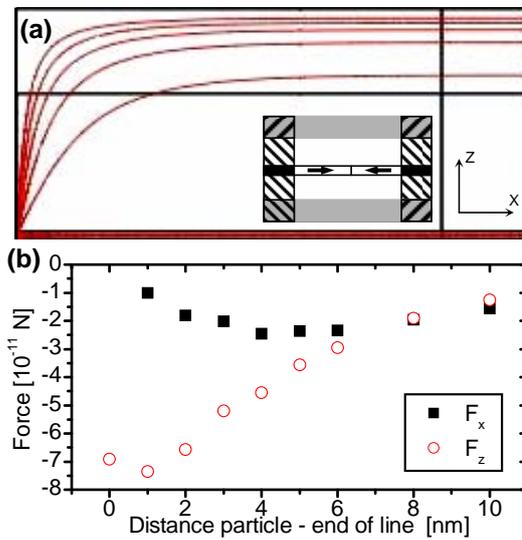


Abbildung 5.21: (a) Querschnitt durch die ferromagnetische Schicht mit eingezeichneten Linien des magnetischen Flusses des Streufeldes in der x - z Ebene. Der Inset zeigt eine zweidimensionale Skizze der angenommenen Randbedingungen (weißer Bereich: finite Elemente, grau: magnetische Isolation ($\hat{n}\vec{B} = 0$), schraffierter Bereich: konstantes Potenzial ($\phi = konst.$), schwarz: eintretende magnetische Flussdichte ($\hat{n}\vec{B} = -\mu_0 M$)) (b) Kraft, die auf ein Partikel in x - und z - Richtung wirkt, in Abhängigkeit vom Abstand zwischen dem Partikelzentrum und dem Ende des beschossenen Streifens. Die Berechnungen wurden mit Gl. 5.7 durchgeführt.

In Abb. 5.21 (b) ist die Kraft, die auf ein 12 nm großes Co-Nanopartikel in x - und z -Richtung wirkt, in Abhängigkeit vom Abstand zwischen dem Zentrum des Partikels und dem Ende des beschossenen Streifens gezeigt. Die leichten Schwankungen in dem Verlauf entstehen durch die unvollkommene Anpassung der sphärischen Partikelform durch die finiten Elemente. Die Werte für die Kraft, die die Partikel in Richtung der antiparallelen Magnetisierungskonfiguration zieht, liegen im Bereich von 10^{-11} N. Die attraktive Kraft auf die Partikel, die durch das Streufeld der Néel-Wände an den Streifenseiten erzeugt wird, hängt von der Dicke der Néel-Wand ab. Grob gerundet ist sie um einen Faktor 10 kleiner als die oben beschriebenen Kräfte. Dieses Ergebnis ist in sehr guter qualitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, dass sich weniger Partikel an den Seiten als am Ende des Streifens anordnen und, dass die Partikelanhäufung bei den mit Kohlenstoff abgedeckten Bereichen nur am Ende der Streifen auftritt.

Bei der Anordnung der Nanopartikel im inhomogenen magnetischen Streufeld spielen nicht nur die Eigenschaften der Probe, wie Stärke und Form des Streufelds, sondern auch die Art der Präparation eine wichtige Rolle. Kritische Parameter sind hierbei u.a. die Zeit während der sich die Partikel unter Einfluss des Streufelds bewegen können und dabei die Möglichkeit haben so nah an die Streufeldquelle zu kommen, dass sie angezogen werden. In dem Fall eines sich auf dem Substrat bewegenden Lösungsmittels ist zudem die Strömungsgeschwindigkeit ein wichtiger Parameter.

Abbildung 5.22 (a) zeigt ein Beispiel für den Einfluss der Strömung des Lösungsmittels bei einer durch Dippen präparierten Probe. In dem Überblick über vier der beschossenen Streifen ist deutlich sichtbar, dass sich ein Großteil der Nanopartikel oberhalb des Endes der beschossenen Streifen befindet, während sich unterhalb der Enden der beschossenen Streifen und entlang der Streifenseiten kaum Partikel angesammelt haben. Diese Anordnung ist vermutlich durch die Einwirkung der Strömung des Lösungsmittels verursacht worden, die während des Herausziehens der Probe aus der Suspension mit einer Geschwindigkeit von etwa 0.1 cm/s, entstand. In diesem Fall wird durch die Reibung zwischen Partikeln und Lösungsmittel eine Zugkraft auf die Partikel ausgeübt, die in entgegengesetzter Richtung zur Bewegung der Probe wirkt. Durch diese können Nanopartikel, die sich aufgrund des Streufelds am Ende des Streifens angesammelt haben abgewaschen werden. Für höhere

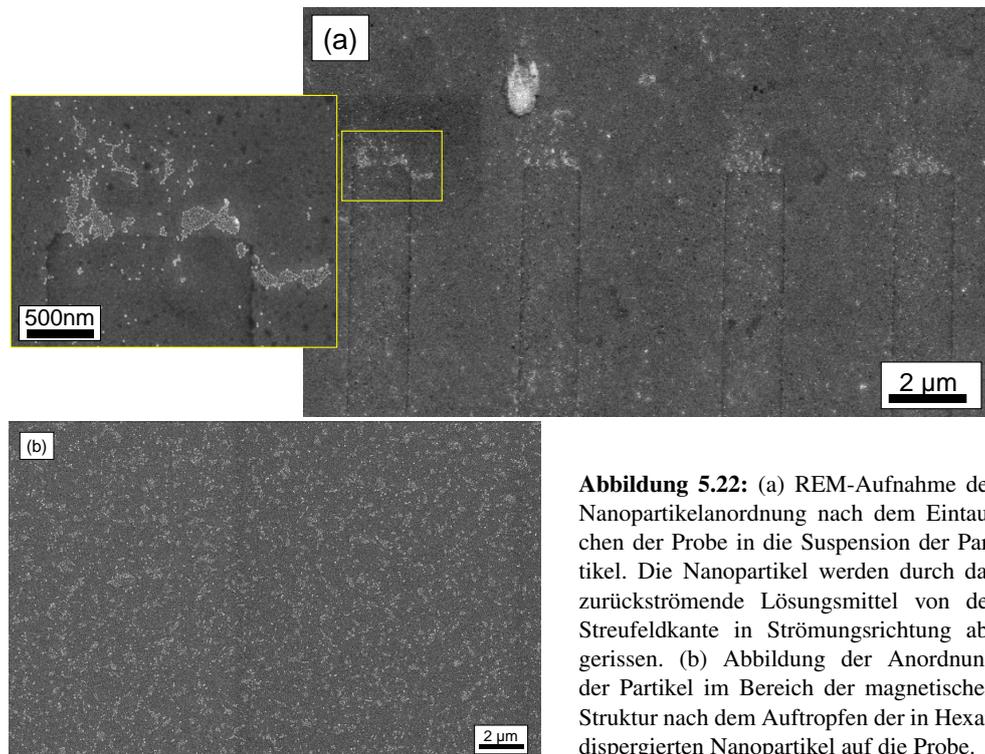


Abbildung 5.22: (a) REM-Aufnahme der Nanopartikelanordnung nach dem Eintauchen der Probe in die Suspension der Partikel. Die Nanopartikel werden durch das zurückströmende Lösungsmittel von der Streufeldkante in Strömungsrichtung abgerissen. (b) Abbildung der Anordnung der Partikel im Bereich der magnetischen Struktur nach dem Auftropfen der in Hexan dispergierten Nanopartikel auf die Probe.

Geschwindigkeiten beim Herausziehen der Probe aus der Suspension kann daher erwartet werden, dass keine Partikelanordnung bezüglich der Streufelder beobachtet werden kann, da die zuvor angesammelten Partikel vollständig abgewaschen werden.

Ein ähnlicher Effekt tritt auf, wenn anstatt die Probe in die kolloidale Suspension zu dippen, etwa $1 \mu\text{l}$ der in Heptan dispergierten Nanopartikel auf die Probe getropft wird. Der Heptan-Tropfen verteilt sich auf der Probe bis zu einem Durchmesser von etwa 9 mm in 3,5 s und befördert so die meisten Partikel zum Rand des Tropfens (siehe Kap. 5.2), weshalb sich keine Anordnung bezüglich der Streufelder beobachten lässt.

Des Weiteren ist die Verwendung eines schnell verdampfenden Lösungsmittels wie Hexan als Trägerflüssigkeit für die Nanopartikel nicht geeignet, um bei einem Auftropfen der Nanopartikelsuspension auf die Probe eine Anordnung der Partikel entsprechend der magnetischen Streufelder zu erhalten. Dies ist deutlich in Abb. 5.22 (b) zu sehen, in der ein Überblick über die Anordnung der Partikel im Bereich der magnetischen Struktur gezeigt ist. Die Partikel sind statistisch auf der Oberfläche verteilt, da die Zeit in der sich die Partikel unter Einfluss des Streufelds bewegen konnten, nicht für eine entsprechende Anordnung ausreichte.

Um den Partikeln genügend Zeit für die Anordnung zu geben und hydrodynamische Einflüsse möglichst zu minimieren, ist die Probe in etwa 0,5 ml der Suspension gelegt, und gewartet worden bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Das Resultat dieser Präparationsmethode ist in Abb. 5.23 gezeigt. Der Bereich der Probe, der in Abb. 5.23 (a) zu sehen ist, ist nahezu vergleichbar mit dem in Abb. 5.20 gezeigten Ausschnitt, d.h. ein Teil der Probe (unten links) ist mit einem Kohlenstofffilm bedeckt. Die Enden der beschossenen Linien sind durch große Nanopartikelcluster, die in der REM-Aufnahme als helle Punkte erscheinen deutlich sichtbar. Die Ränder der Streifen, die nicht von der C-Schicht bedeckt

sind, lassen sich durch die hohe Anzahl der kleineren Cluster, die in parallelen Linien angeordnet sind nachvollziehen. Diese Linien der angeordneten Cluster fehlen im Bereich der C-Schicht. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass bei dieser Probe das Streufeld der Néel-Wände an den Seiten der beschossenen Linien nicht stark genug ist die Partikel anzuziehen sobald der Abstand zwischen den Partikeln und der Streufeldquelle durch eine zusätzliche Deckschicht minimal vergrößert wird.

Die größere Anzahl der Partikel die sich an den Kanten der beschossenen Streifen ange-

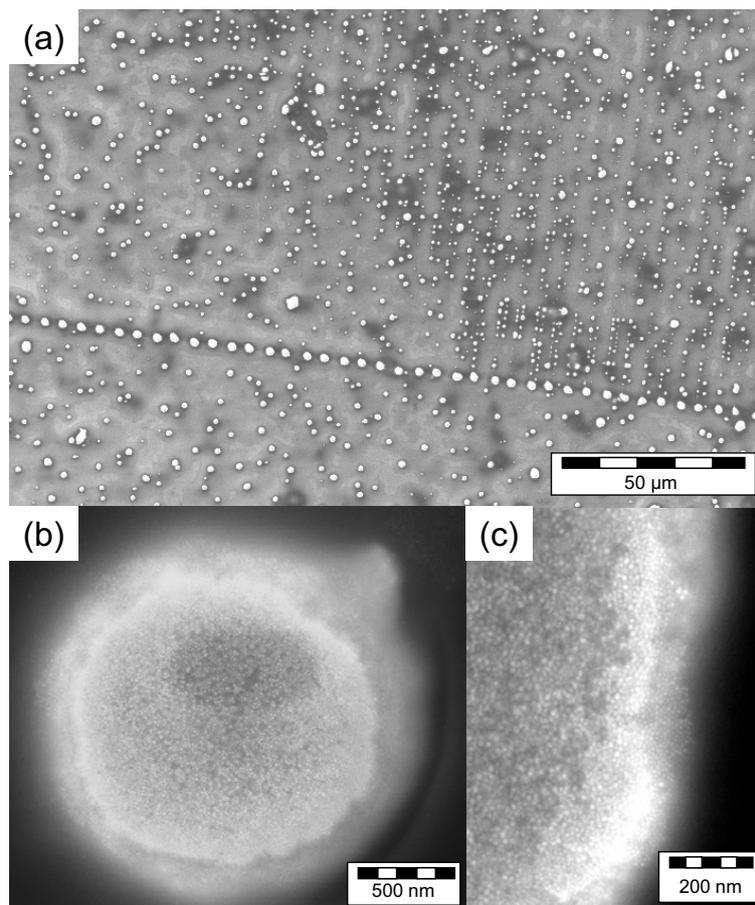


Abbildung 5.23: REM-Aufnahmen der Co-Nanokristallite nach langsamer Verdampfung des Lösungsmittels: (a) Überblick über einen teilweise mit Kohlenstoff bedeckten Teil der Probe. Der gezeigte Ausschnitt ist vergleichbar mit Abb. 5.20. (b) zeigt einen der Cluster aufgebaut aus Nanopartikeln, die sich am Ende der beschossenen Streifen gebildet haben und (c) eine Vergrößerung des Clusterrandes.

lagert haben, verglichen mit der Messung an der gedippten Probe, kann durch die längere Zeit erklärt werden, die den Partikeln zur Anordnung zu Verfügung stand. Die Tatsache, dass mehr Partikel an den Enden der Streifen in den großen Clustern liegen, ist wiederum eine Folge des stärkeren und langreichweitigeren Streufelds an diesen Stellen. Ein detaillierteres Bild der großen Partikelcluster ist in Abb. 5.23 (b) und (c) gezeigt.

Die Größe der Partikelcluster lässt sich somit durch die Dauer des Kontakts der magnetisch strukturierten Probe mit der Partikellösung, bzw. der Breite der durch magnetische Strukturierung erzeugten Streifen einstellen.

5.6 Fazit

Die Anordnung von Co-Nanopartikeln auf Substraten ist unter dem Gesichtspunkt verschiedener dominierender Einflüsse betrachtet worden. Hierbei wurde neben den Einflüssen der Partikeleigenschaften wie Form, Größenverteilung und interpartikuläre magnetische Wechselwirkungen, ebenfalls die Bedeutung der Oberflächenenergien der Substrat-Lösungsmittel Kombination und der Wahl der präparativen Methodik für die Ordnung der Partikel deutlich. Letztere bietet ebenfalls die Möglichkeit die Anordnung der Partikel gezielt zu steuern. Dabei kann einerseits unter Ausnutzung der Selbstorganisation, z.B. bei der Verwendung von Heptan als Lösungsmittel auf einer Si-Oberfläche, eine lateral ausgedehnte, hexagonal dichtest gepackte Monolagenanordnung erzeugt und positioniert werden. Andererseits kann durch Nutzung der magnetischen Natur der Partikel durch von außen angelegte homogene Magnetfelder eine zweidimensionale Anordnung von ferromagnetischen Partikeln mit ausgerichteten magnetischen Momenten auf einer Fläche von bis zu $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ [29, 37] oder im Falle inhomogener Magnetfelder eine Anhäufung von Partikeln an vordefinierten Stellen erreicht werden. Die für die Erzeugung der inhomogenen Felder verwendete Methode der durch Ionenbeschuss induzierten magnetischen Strukturierung ferromagnetischer Schichten erlaubt prinzipiell eine gezielte Positionierung von magnetischen Partikeln bis in den Bereich der nm-Skala¹² und bietet damit eine weitere Möglichkeit magnetische Nanopartikel z.B. für die Charakterisierung ihrer elektrischer Eigenschaften zwischen Kontakten anzuordnen. Dies ist insbesondere von Interesse, da, wie gezeigt worden ist, die Anzahl der angeordneten Partikel von einer Monolage bis hin zu dreidimensionalen Clustern durch Anpassung der Präparationsmethode eingestellt werden kann.

Darüber hinaus ist diese Technik im Hinblick auf die Anwendung magnetischer Partikel als Marker für magnetoresistive Biosensoren sehr interessant, weil sie eine Integration der streufelderzeugenden Elemente in die zur Detektion der Partikel notwendigen Sensoren erlaubt¹³ [75]. Bei einer Verwendung eines magnetisch strukturierten GMR-Spinventil Sensors können die magnetischen Partikel direkt von den sensitiven Schichten angezogen und magnetisch ausgerichtet werden, so dass verglichen mit den „normalen“ GMR-Sensoren kein zusätzliches, senkrecht zur Schichtebene angelegtes Magnetfeld zur Erzeugung und Ausrichtung des magnetischen Momentes der Partikel benötigt wird.

¹²In Ref. [195] ist gezeigt worden, dass durch den He-Ionen Beschuss eine magnetische Strukturierung bis in den Größenbereich um 20 nm möglich ist.

¹³Zur Leitung und Positionierung von magnetischen Markern auf die Oberfläche von z.B. GMR-Sensoren werden üblicherweise die inhomogenen Magnetfelder stromdurchflossener Leiterbahnen verwendet (siehe z.B. [197, 23, 24, 22]).

Kapitel 6

Magnetische Eigenschaften von Co- und FeCo-Nanopartikeln

Viele Anwendungskonzepte in der Biotechnologie und Magnetosensorik basieren auf der Nutzung der magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln (siehe z.B. [2, 11, 23]). Da diese Eigenschaften, neben dem in Kap. 5 beschriebenen Einfluss auf die Anordnung der Partikel auf Substraten, ebenfalls die in Kap. 7 untersuchten spinabhängigen Transportphänomene bestimmen, ist eine Untersuchung des magnetischen Verhaltens der Nanopartikel für ein Verständnis der elektrischen Transportmessungen essentiell.

Im folgenden Abschnitt sollen daher die magnetischen Eigenschaften von Co- und FeCo-Nanopartikeln in Abhängigkeit von z.B. der Partikelgröße, der Stabilisierung und Zwischenpartikelwechselwirkungen näher betrachtet werden. Dabei sind zur magnetischen Charakterisierung neben AGM- und SQUID-Messungen bei verschiedenen Temperaturen ebenfalls XMCD-Untersuchungen eingesetzt worden, die einen Zugang zur elementspezifischen Bestimmung der Spin- und Bahnmomente bieten.

6.1 Vom Superparamagnetismus zum Ferromagnetismus

Das magnetische Verhalten von Co- und FeCo-Nanopartikeln hängt, wie bereits in Kap. 2.3 beschrieben, stark von der Größe der Kristallite ab. Bei kleinen Nanokristallgrößen führen thermische Fluktuationen der magnetischen Momente zu einem superparamagnetischen (SPM) Verhalten bei Raumtemperatur. Dieses Verhalten kann z.B. an Co-Nanopartikeln, die nach der Synthesevorschrift von *Puntes et al.* dargestellt worden sind, typischerweise beobachtet werden [198, 199]. Ein Beispiel für auf diese Weise synthetisierte, im Durchschnitt ($4,9 \pm 0,43$) nm Co-Nanopartikel ist in Abb. 6.1 (a) gezeigt. Die zugehörige AGM-Messung bei Raumtemperatur Abb. 6.1 (b) (blaue Kurve) zeigt das für diese Partikelgröße erwartete Langevin-Verhalten, mit einem kleinen Koerzitivfeld von $H_c = 2,1 \text{ Oe}^1$. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch für etwa 6,5 nm große $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{52}$ -Nanopartikel beobachten (Abb. 6.1 (c) und rote Kurve in (b)), die ebenfalls über eine einmalige und schnelle Injektion der Precursoren dargestellt worden sind.

Bei einer Vergrößerung des Durchmessers der Partikel auf etwa 10 nm durch eine suk-

¹Dieses kleine Koerzitivfeld kann z.B. durch vorhandene Agglomerationen hervorgerufen werden, die bei der TEM-Untersuchung nicht beobachtet worden sind. Da bei einer AGM-Messung über Signale aller auf der Probe vorliegenden Partikel integriert, während bei der elektronenmikroskopischen Analyse die Partikelgrößenverteilung nur lokal untersucht wird, sind Abweichungen von dem erwarteten Verhalten möglich.

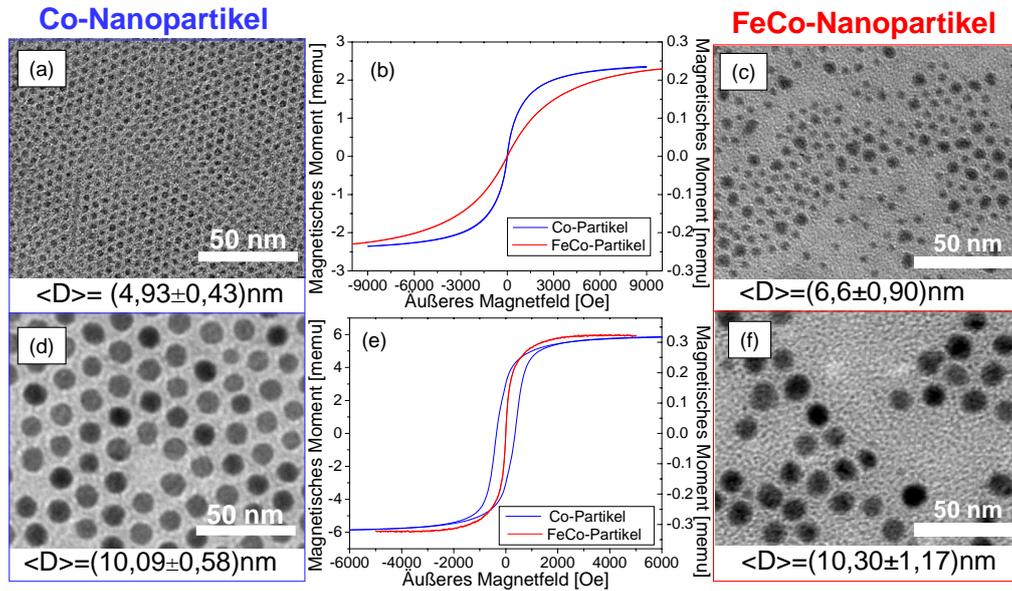


Abbildung 6.1: TEM-Aufnahmen von Co-Nanopartikeln (a) und (d) sowie von $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{52}$ - (c) und $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{61}$ -Nanopartikeln (f) und die entsprechenden Messungen der magnetischen Momente in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfeldes bei Raumtemperatur (b) und (e). Bei den magnetischen Messungen sind die Skalen auf der linken Seite den Co-Partikeln und die auf der rechten Seite den jeweiligen FeCo-Partikeln zugeordnet.

zessive Zugabe der Metallcarbonyle während der Synthese (siehe Kap. 3.1 und Ref. [32]), lässt sich im Fall der Co-Partikel bei Raumtemperatur eine deutliche Hysterese messen, wohingegen für die vergleichbar großen $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{61}$ -Nanopartikel weiterhin ein SPM Verhalten beobachtet wird (Abb. 6.1 (d)-(f)). Der Grund hierfür liegt in einer, verglichen mit hcp Co, geringeren magnetokristallinen Anisotropie für FeCo, die nach Gl. 2.12 zu einem größeren Durchmesser führt, bei dem der Übergang zwischen superpara- und ferromagnetischem Verhalten erwartet werden kann². Der größere Durchmesser der FeCo-Partikel in Abb. 6.1 (f) ist in der magnetischen Messung an einem kleineren Sättigungsfeld von etwa $H_{sat}=3500$ Oe zu sehen, verglichen mit dem $H_{sat}=11000$ Oe für die 6 nm großen FeCo-Nanopartikeln aus Abb. 6.1 (c).

Für ferromagnetische Partikel lässt sich der Verlauf der Magnetisierungskurve mit der von *Stearns* und *Cheng* vorgestellten Formel anpassen [200]:

$$\frac{M(H_{ext})}{M_S} = \frac{2}{\pi} \cdot \arctan \left[\frac{\mu_0 H_{ext} \pm \mu_0 H_c}{\mu_0 H_c} \tan \left(\frac{\pi \cdot S}{2} \right) \right] \quad (6.1)$$

(Hierbei wird die Squareness S durch das Verhältnis der Remanenz zur Sättigungsmagnetisierung bestimmt $S = M_R/M_S$.)

Das Resultat einer Anpassung von Gl. 6.1 an die normierte Magnetisierungskurve der 10 nm großen hcp Co-Partikel ist in Abb. 6.2 (a) gezeigt. Aus der besten Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messkurve ergibt sich ein Koerzitivfeld von 321 Oe und eine Squareness von $S=0,54$.

Zum Vergleich ist in Abb. 6.2 (b) eine AGM-Messung bei Raumtemperatur für $(12,14 \pm 1,34)$ nm große Co-Nanopartikel dargestellt, die in der fcc Co-Phase kristallisiert sind³.

²In Tab. 2.2 ist eine Übersicht über die Anisotropiekonstanten und die daraus resultierenden kritischen Partikeldurchmesser für den SPM-FM Übergang gegeben.

³Eine TEM-Aufnahme dieser Co-Partikel ist bereits in Abb. 5.18 gezeigt worden.

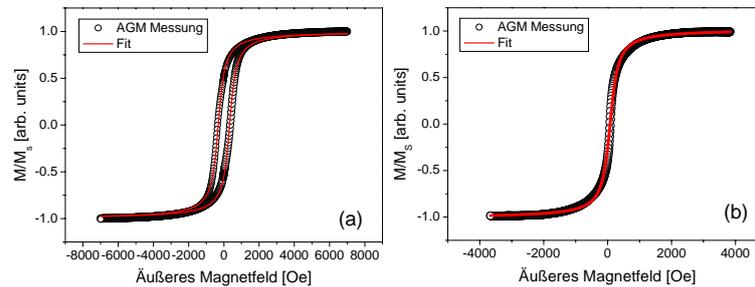


Abbildung 6.2: (a) Fit der normierten AGM-Messung der in Abb. 6.1 (d) gezeigten ferromagnetischen hcp Co-Partikel mit Gl. 6.1. (b) Anpassung der Langevin-Funktion (Gl. 2.10) an die normierte AGM-Messung bei Raumtemperatur für die in Abb. 5.18 gezeigten fcc Co-Partikel.

Durch die kleinere Anisotropiekonstante von $K_1(\text{fcc Co}) = 2,7 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [64] verglichen mit $K_1(\text{hcp Co}) = 4,1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [62] lässt sich auch für diese großen Co-Partikel ein größtenteils SPM Verhalten beobachten. Die gemessene Abhängigkeit des magnetischen Momentes vom äußeren Feld lässt sich daher am besten mit der in Kap. 2.3 vorgestellten Langevin-Funktion (Gl. 2.10) beschreiben (rote Kurve in Abb. 6.2 (b)), wobei zur Anpassung die in Abb. 5.18 (c) gezeigte Gauss'sche Verteilung der Partikeldurchmesser berücksichtigt worden ist.

Bei Nanopartikeln, deren Durchmesser in dem Bereich des superparamagnetischen Limits liegen, lassen sich in dem gemessenen magnetischen Verhalten häufig Überlagerungen eines SPM und eines FM Beitrages erkennen. Solche Magnetisierungskurven lassen sich durch eine gewichtete Anpassung der FM (Gl. 6.1) und SPM (Gl. 2.10) Beiträge entsprechend der Durchmesserverteilung fiten. Beispiele hierfür sind in [41] zu finden.

Geht man von bei Raumtemperatur SPM Nanopartikeln aus und kühlt diese ab, werden die thermischen Fluktuationen der magnetischen Momente zunehmend unterdrückt bis sich unterhalb der Blockingtemperatur ein FM Verhalten beobachten lässt (analog zu Gl. 2.12). In Abb. 6.3 sind SQUID-Messungen bei Raumtemperatur sowie bei 5 K an $(4,87 \pm 1,00) \text{ nm}$ großen in Toluol dispergierten Co-Nanopartikeln gezeigt⁴. Durch das Abkühlen steigt das Koerzitivfeld um drei Größenordnungen von 2,7 Oe auf 2690 Oe bei 5 K an.

Zusätzlich zu den SQUID-Messungen an 0,2 ml der Nanopartikelsuspension in der flüssi-

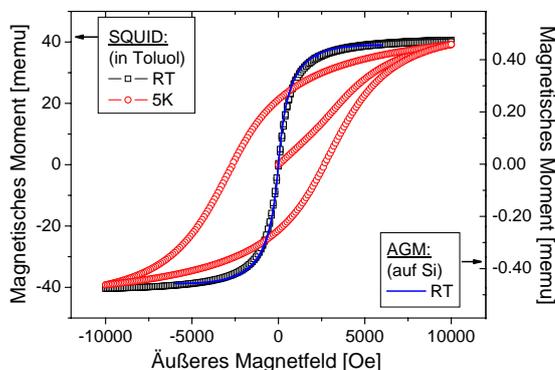


Abbildung 6.3: SQUID-Messungen bei Raumtemperatur (schwarze Rechtecke) und 5 K (rote Kreise) an 0,2 ml einer Suspension aus $(4,87 \pm 1,00) \text{ nm}$ großen Co-Nanopartikeln dispergiert in Toluol (Skala links). Die blaue Linie zeigt zum Vergleich die entsprechende AGM-Messung bei Raumtemperatur nach dem Auftropfen von $2 \mu\text{l}$ der Suspension auf ein Si-Substrat (Skala rechts).

⁴Zur Präparation wurde 0,2 ml der Suspension unter Schutzgas in ein NMR-Probenröhrchen eingeschweißt [201].

gen Phase ist in Abb. 6.3 eine AGM-Messung bei Raumtemperatur an den durch Auftropfen auf ein Si-Substrat immobilisierten Nanopartikeln gezeigt (blaue Kurve). Der Verlauf beider Messungen ist nahezu identisch, wodurch der SPM Charakter dieser Teilchen bei Raumtemperatur nochmals verdeutlicht wird⁵. Die gemessenen absoluten Werte für die Sättigungsmomente liegen bei $m_s(\text{SQUID})=40,6 \text{ memu}$, bzw. $m_s(\text{AGM})=448 \mu\text{emu}$ und unterscheiden sich um den Faktor 91, welches in etwa den um den Faktor 100 verschiedenen, zur Präparation verwendeten Flüssigkeitsvolumina entspricht⁶.

Um die Blockingtemperatur von Nanopartikeln zu bestimmen, lässt sich das magnetische Moment in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Ausgangszustände einer gefrorenen Nanopartikelsuspension messen. Dies ist in Abb. 6.4 am Beispiel von $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{48}$ -Nanopartikeln, die einen mittleren Durchmesser von $(5,7 \pm 0,71) \text{ nm}$ aufweisen und in $0,1 \text{ ml}$ ODCB dispergiert sind, gezeigt⁷. Um die verschiedenen Ausgangszustände zu präparieren, sind die Nanopartikel zunächst ohne ein angelegtes Magnetfeld („zero-field-cooling“-ZFC) bis unterhalb des Schmelzpunktes des Lösungsmittels gekühlt worden⁸, um eine statistische Verteilung der leichten Achsen in dem gefrorenen Ferrofluid zu erhalten. Ab 200 K ist entweder unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes von $H_{PHFC} = 20000 \text{ Oe}$ („positive-high-field-cooling“-PHFC) oder ohne Magnetfeldeinfluss weiter bis auf 5 K gekühlt worden. Während des Auftauens wurde ein kleines positives Magnetfeld von 500 Oe angelegt und das magnetische Moment jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen [145]. Die beiden Kurven laufen bei einer Blockingtemperatur von etwa $T_B=(35 \pm 5) \text{ K}$ zusam-

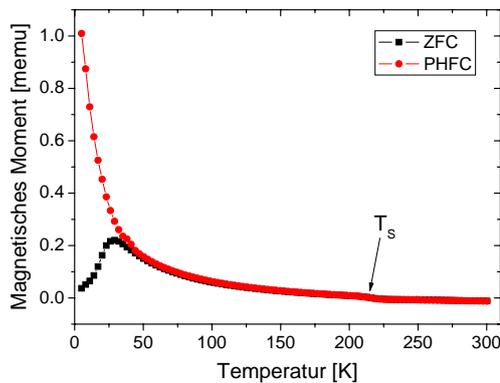


Abbildung 6.4: Messung des magnetischen Momentes als Funktion der Temperatur während des Auftauens bei angelegtem Magnetfeld von $H_{FW}=500 \text{ Oe}$ für verschiedene Ausgangszustände der in ODCB dispergierten $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{48}$ -Nanopartikel. Der Pfeil markiert den Schmelzpunkt des Lösungsmittels.

men, oberhalb derer der unterschiedliche Ausgangszustand „vergessen“ ist und die Partikel sich superparamagnetisch verhalten. Aus Gl. 2.12 erhält man somit für diese Nanopartikel unter Berücksichtigung des mittleren Partikelradius eine effektive Anisotropiekonstante von

$$K_{eff} = \frac{25 \cdot k_B T}{4/3 \cdot \pi r^3} = (1,06 \cdot 10^5 \pm 1,76 \cdot 10^4) \text{ J/m}^3. \quad (6.2)$$

Verglichen mit der aus der Literatur erwarteten Anisotropiekonstanten für ungeordnete $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -Systeme von $1,5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ (vgl. Abb. 2.8) ist das experimentell bestimmte K_{eff} etwa um einen Faktor 7 größer. Diese Abweichung wird vermutlich durch die herstellungsbedingte Variation des Legierungsverhältnisses in Abhängigkeit von dem Durchmesser der

⁵Bei ferromagnetischen Partikeln können die beobachteten magnetischen Eigenschaften von der Anordnung der Partikel auf dem Substrat abhängen, da die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vom Abstand der Partikel abhängen [202]. Die Einflüsse dieser dipolaren Wechselwirkungen werden in Abschnitt 6.4 näher beschrieben.

⁶Die Abweichungen könnten z.B. durch Ungenauigkeiten beim Abmessen der Flüssigkeiten entstanden sein.

⁷Eine TEM-Aufnahme dieser Nanopartikel ist in Abb. 4.8 (b) zu sehen.

⁸Der Schmelzpunkt von ODCB liegt bei 255 K .

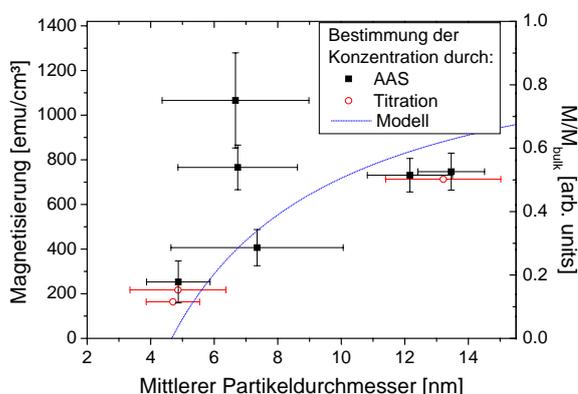


Abbildung 6.5: Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur für Co-Nanopartikel in Abhängigkeit von dem mittleren Partikeldurchmesser. Die angegebenen Fehler in x-Richtung entsprechen der Standardabweichung der Durchmesserverteilung, die Fehler in y-Richtung wurden aus den Schwankungen bei Wiederholungsmessungen bestimmt. Die blaue Linie gibt den nach Gl. 6.4 (mit $c=1$) für Co-Partikel erwarteten Verlauf der $M_S(D)$ -Abhängigkeit wieder, wobei hierfür die rechte Skala gilt. Für die Normierung wurde der Bulk-Wert von fcc Co ($M_S=1420 \text{ emu/cm}^3$) verwendet.

Nanopartikel verursacht, die bereits in Kap. 4.2.2 diskutiert worden ist.

Zusätzlich lässt sich aus den in Abb. 6.4 gezeigten Messungen der Schmelzpunkt des Lösungsmittels bestimmen. Bei dieser Temperatur lässt sich im Fall zuvor statistisch verteilter leichter Achsen ein Anstieg des magnetischen Momentes beobachten, da sich an diesem Punkt die Partikel mit ihren in Richtung des äußeren Feldes drehen können. Für zuvor vollständig ausgerichtete Partikel kann eine Abnahme des Moments an diesem Punkt erwartet werden, da die Partikel im Mittel ihre Orientierung verlieren [53]. Der so bestimmte Schmelzpunkt von $T_S=215 \pm 5 \text{ K}$ ist kleiner als der erwartete Wert für ODCB von 255 K [177], was durch eine Verunreinigung des ODCB z.B. durch in der Suspension vorhandene überschüssige Liganden oder auch durch die Partikel selbst verursacht werden kann.

6.2 Bestimmung der Magnetisierung

Die Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung von magnetischen Nanopartikeln kann nicht direkt aus dem gemessenen magnetischen Sättigungsmoment bestimmt werden, da das magnetische Volumen der Partikel zunächst nicht bekannt ist. Der Grund hierfür liegt darin, dass die bei der Synthese eingesetzte Menge der Metallcarbonyle nicht vollständig in die Partikel umgesetzt wird⁹. Die Konzentration des Kobalts, das in den Partikeln der Suspension vorliegt, lässt sich physikalisch mittels AAS-Messungen oder chemisch durch eine Titration ermitteln, wenn die Suspension zuvor aufbereitet, d.h. die Reaktionsrückstände durch Reinigungsschritte entfernt worden sind. Bei bekannter Konzentration c_{Co} lässt sich aus dem gemessenen Sättigungsmoment m_S und dem Tropfvolumen V_{sus} , das zur Präparation der AGM-Probe verwendet wurde, auf die Sättigungsmagnetisierung M_S schließen.

$$M_S = \frac{m_S}{V_{mag}} = \frac{m_S \rho_{Co}}{c_{Co} V_{sus}} \quad (6.3)$$

Hierbei wird als Näherung für die Dichte der Metallatome in den Partikeln der Bulk-Wert für Co angenommen ($\rho_{Co}=8,9 \text{ g/cm}^3$).

In Abb. 6.5 sind auf diese Weise ermittelte Werte für die Sättigungsmagnetisierung von Co-Nanopartikeln bei Raumtemperatur als Funktion des Partikeldurchmessers dargestellt. Während für Co-Partikel mit Durchmessern zwischen 4 und 5 nm bzw. 12 bis 14 nm mehrfach eine Sättigungsmagnetisierung in dem Bereich von $180 \text{ bis } 250 \text{ emu/cm}^3$ bzw. um

⁹Ein Teil der Metallatome bildet mit den Liganden lösliche Komplexe, wie z.B. ein Co-Oleat-Komplex bei der Stabilisierung mit Ölsäure [32, 203].

730 emu/cm³ bestimmt worden ist, sind die Werte der Magnetisierung für die 6-8 nm großen Partikel starken Schwankungen unterlegen, die u.a. in diesen Fällen auch durch die teilweise sehr breiten Durchmesserverteilungen verursacht werden können. Generell ist zu beachten, dass der in Abb. 6.5 angegebene Fehler für die Magnetisierung aus den Abweichungen bei Wiederholungsmessungen ermittelt worden ist¹⁰. Um den tatsächlichen Fehler bei der Bestimmung der Magnetisierung möglichst gering zu halten, ist darauf geachtet worden, dass neben der sorgfältigen Aufbereitung der Suspensionen, auch die Messung des magnetischen Momentes direkt im Anschluss an die Präparation der Probe erfolgte, um eine starke Oxidation der Partikeloberfläche zu vermeiden. Eine Oxidation der Oberfläche würde, genau wie noch vorhandene paramagnetische Reaktionsrückstände in der Suspension, zu einer Unterschätzung der Sättigungsmagnetisierung führen. Dies geschieht dadurch, dass die antiferromagnetische CoO-Hülle nicht zum gemessenen Sättigungsmoment beiträgt, aber bei der Bestimmung der Co-Konzentration in der Lösung mit berücksichtigt wird, woraus eine Überschätzung des magnetisch effektiven Volumens resultiert.

Insgesamt lässt sich in Abb. 6.5 jedoch erkennen, dass die Sättigungsmagnetisierung mit abnehmendem Partikeldurchmesser kleiner wird. Die Größenabhängigkeit der Magnetisierung lässt sich ebenfalls bei Schichtsystemen beobachten (siehe Abb. 6.6) und wird vermutlich durch den zunehmenden Einfluss ungeordneter Spinstrukturen an der Oberfläche verursacht.

In der Literatur wird dieses Verhalten seit Ende der Sechziger Jahre für verschiedene magnetische Systeme beobachtet und diskutiert (siehe z.B. [204, 205, 206]). In Ref. [206] ist ein Ansatz zur Berechnung der Abnahme der Magnetisierung vorgestellt worden, der basierend auf einem Modell der von der Größe des Systems abhängigen Austauschenergie beruht, dass von *Zhong et al.* entwickelt worden ist [207, 208]. Da von *H. M. Lu* und *Q. Jiang* dieses Modell auf Betrachtungen bei Raumtemperatur eingeschränkt worden ist, wird eine Vorhersage des Verlaufs der auf den Bulk-Wert normierten Magnetisierung in Abhängigkeit von dem Partikeldurchmesser durch das Einsetzen einiger elementspezifischer Konstanten in die folgende Gleichung erlaubt¹¹:

$$\frac{M_S(D)}{M_{Bulk}} = 4 \cdot \left[1 - \frac{1}{2D/(ch) - 1} \right] \cdot \exp \left[-\frac{2S_b}{3R} \cdot \frac{1}{2D/(ch) - 1} \right] - 3 \quad (6.4)$$

Hierbei bezeichnet $S_b = H_v/T_b$ ($S_b=117,2 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}\text{atom}^{-1}$ für Co) die Entropie des Festkörper-Gas Übergangs von Kristallen (mit H_v (T_b): Enthalpie für den Festkörper-Gas Übergang (Übergangstemperatur)), $R=8,3144 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ die ideale Gaskonstante, h den Atomdurchmesser ($h=0,2506 \text{ nm}$ für Co) und c ist eine Konstante zwischen 0 und 1, die die normierte Oberflächenfläche beschreibt, wobei für niederdimensionale Systeme mit freien Oberflächen $c=1$ gilt¹² [206].

Die mit diesen Werten aus Gl. 6.4 erwartete Abhängigkeit der Magnetisierung vom Partikeldurchmesser ist ebenfalls in Abb. 6.5 gezeigt (blaue Linie), um einen möglichen Verlauf der Magnetisierung zu skizzieren. Hierbei muß beachtet werden, dass in dem Modell die Zwischenpartikel-, Substrat-Partikel-Wechselwirkungen und eine möglicherweise unterschiedliche Kristallstruktur der Partikel, die im Festkörper zu verschiedenen Werten von M_S führt (siehe Tab. 2.2), hier nicht berücksichtigt werden. Darüber hinaus wäre ein $c<1$

¹⁰Die Schwankungen der Werte für die Sättigungsmagnetisierung betragen bei Wiederholung der Messungen i.A. um die 20% .

¹¹Für eine Herleitung von Gl. 6.4 und weiteren Details zum Modell siehe Ref. [206].

¹²Für den Fall von Schichtsystemen wird aufgrund der starken Substrat-Schicht Wechselwirkung ein c von 0,5 angenommen [206].

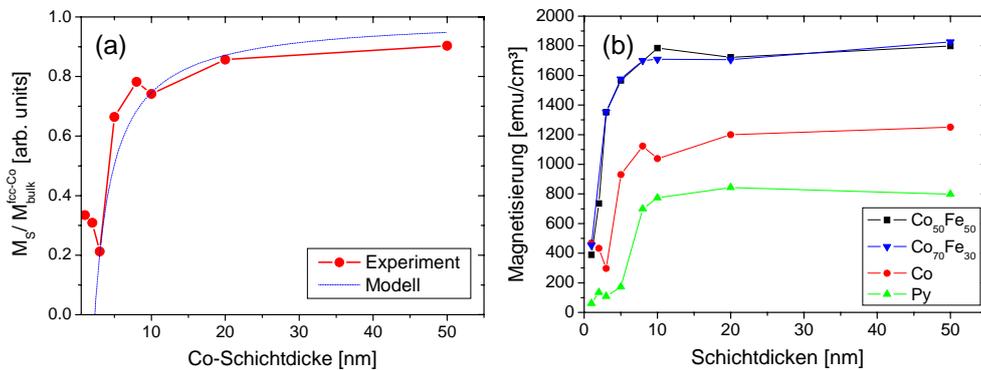


Abbildung 6.6: (a) Vergleich der Abhängigkeit der normierten Sättigungsmagnetisierung von der Co-Schichtdicke für experimentell bestimmte Werte (Symbole) und dem aus Gl. 6.4 mit $c=0,5$ erwarteten Verlauf für Co-Schichten. (b) Gemessene Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur als Funktion der Schichtdicke für Co, $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ und Py.

für dieses System wahrscheinlich eine bessere Annahme, da die untersuchten Partikel eine Ligandenhülle aufweisen, die das Potenzial der bei der Anbindung der Tensidmoleküle beteiligten Oberflächenatome vermutlich verändern. Da die Anzahl der Messpunkte für die Sättigungsmagnetisierung nicht ausreicht, um genauere Aussagen über die Größenabhängigkeit der Magnetisierung zu treffen, soll an dieser Stelle nur der Trend aufgezeigt und auf eine weitere Anpassung verzichtet werden.

Der aus dem einfachen Modell erwartete Verlauf der Magnetisierung für verschiedene Schichtdicken ist mittels gesputterter Co-Schichten überprüft worden. Der Vergleich der experimentell bestimmten Sättigungsmagnetisierung und dem Ergebnis des Modells ist in Abb. 6.6 (a) gezeigt. Im Rahmen der Schwankungen der experimentellen Daten wird die $M(D)$ -Abhängigkeit durch Gl. 6.4 sehr gut beschrieben.

In Abb. 6.6 (b) sind neben den Ergebnissen für die Co-Schichten ebenfalls die ermittelten Daten der Sättigungsmagnetisierung für gesputterte $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ und $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$ Schichten als Funktion der Schichtdicke abgebildet. Das magnetische Volumen ist hierbei aus der beim Herstellungsprozess eingestellten Schichtdicke und einer digitalen Ausmessung der Fläche der bei Raumtemperatur gemessenen AGM-Proben bestimmt worden. Wie in Abb. 6.6 (b) deutlich zu sehen, zeigen die FeCo-Legierungen die höchsten Werte für die Magnetisierung, wobei bei einer Schichtdicke von 50 nm zu 95% der für $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -Festkörper erwartete Wert von 1910 emu/cm^3 erreicht wird. Bei Schichtdicken unterhalb von 10 nm lässt sich für alle untersuchten Materialien ein steiler Abfall der Magnetisierung beobachten. Dieses ist besonders für theoretische Betrachtungen im Kap. 7.2 von Bedeutung, da die dort untersuchten Schichtsysteme Schichtdicken unterhalb von 10 nm aufweisen.

6.3 Einfluss der Oxidation

Wie bereits bei der Untersuchung der Mikrostruktur gesehen worden ist (Kap. 4.1), lassen sich natürliche Oxidationsprozesse metallischer Partikel trotz einer stabilisierenden Ligandenhülle nicht verhindern. Im Falle der Ölsäure wird bereits durch die Bindung zwischen der Ligandenkopfgruppe und dem metallischen Kern 1 bis 2 Monolagen einer Oxidschicht verursacht. Durch die antiferromagnetischen Eigenschaften vieler Oxide der Übergangsmetalle

talle wie z.B. CoO, FeO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und NiO [68], verändert sich das magnetische Verhalten solcher Kern-Hülle Partikel verglichen mit demjenigen reiner metallischer Nanopartikel.

6.3.1 Untersuchung der Oxidationsstabilität

Bei einer zunehmenden Oxidation von magnetischen Nanopartikeln lässt sich eine Abnahme des Sättigungsmoments beobachten, da die antiparallele Konfiguration der Spins in der antiferromagnetischen Oxidhülle im Idealfall kein Streufeld erzeugen und somit das magnetisch effektive Volumen der Partikel kleiner wird.

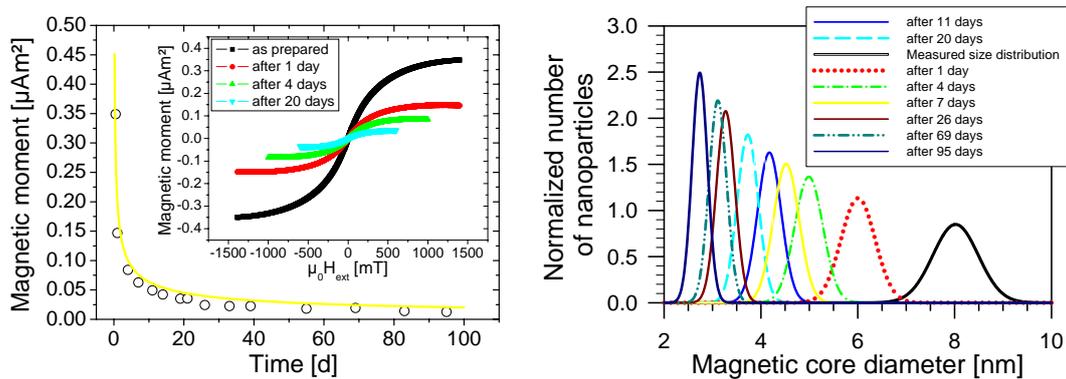


Abbildung 6.7: Links: Magnetisches Moment als Funktion der Zeit der Lagerung unter Umgebungsbedingungen für eine AGM-Probe mit im Durchschnitt $(8,02 \pm 0,21)$ nm großen Co-Nanopartikeln. Der Inset zeigt exemplarisch vier der zugrundeliegenden AGM-Messungen bei Raumtemperatur. Rechts: Aus dem Verlauf des magnetischen Moments berechnete Durchmessererverteilung des durch die Oxidationsprozesse schrumpfenden magnetisch effektiven Partikelkerns.

In Abb.6.7 ist die oxidationsbedingte Abnahme des magnetischen Momentes für Ölsäure stabilisierte etwa 8 nm große Co-Nanopartikel in Abhängigkeit der Zeit der Lagerung unter normaler Atmosphäre gezeigt. Innerhalb des ersten Tages nimmt das Moment von $349 \mu\text{emu}$ um etwa 58% nach $146 \mu\text{emu}$ ab, während es nach etwa 80 Tagen bei einem nahezu konstanten Wert von etwa $20 \mu\text{emu}$ verbleibt. Diese Resistenz gegenüber weiterer Oxidation, die sich nach ca. 11 Wochen einstellt ist auf die passivierende Wirkung einer ausreichend dicken Oxidschicht zurückzuführen [29].

Um die Dicke der entstehenden CoO-Schicht abzuschätzen, wird die Abnahme des Momentes mit einer Abnahme des magnetischen Volumens gleichgesetzt. Damit ergibt sich für die Zunahme der Oxidschicht x_{CoO} :

$$x_{\text{CoO}} = \frac{1}{2}D \left[1 - \left(\frac{m}{m_0} \right)^{1/3} \right] + x_{ML} \quad (6.5)$$

wobei D der Durchmesser, m das gemessene magnetische Moment, m_0 das ursprüngliche magnetische Moment und x_{ML} die Dicke einer Monolage CoO ist, die im Falle der Ölsäure stabilisierter Partikel mitberücksichtigt werden muß.

Auf diese Weise lässt sich die Oxidschichtdicke bzw. der verbleibende Kerndurchmesser bestimmen. Ausgehend von den gezeigten magnetischen Messungen und der gemessenen Durchmessererverteilung ist in Abb. 6.7 ebenfalls die zeitliche Entwicklung des Durchmessers des verbleibenden, magnetisch effektiven Kerns gezeigt. Für die Berechnung wurde die gemessene Partikelverteilung (schwarze Kurve) auf eins normiert und eine konstante

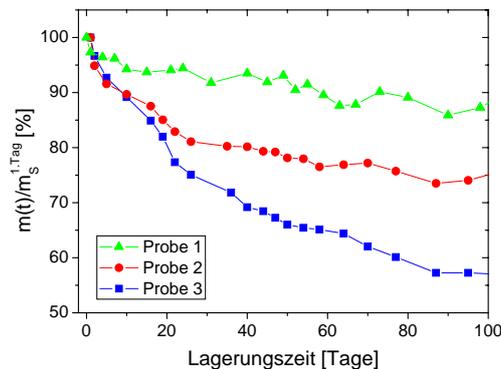


Abbildung 6.8: Abnahme des magnetischen Sättigungsmoments als Funktion der Lagerungszeit unter Umgebungsbedingungen für mit Ölämin stabilisierte Co-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von $\langle D \rangle = (13,46 \pm 1,05)$ nm. Zur Präparation der AGM-Proben sind $14 \mu\text{l}$ (Probe 1), $8 \mu\text{l}$ (Probe 2) bzw. $2 \mu\text{l}$ (Probe 3) der Suspension auf Si-Substrate getropft worden.

Standardabweichung angenommen. Nach 10 Wochen ist der effektive Durchmesser von ursprünglich $(8,02 \pm 0,21)$ nm auf $(3,2 \pm 0,21)$ nm geschrumpft.

Dies bedeutet, dass die Dicke der stabilisierenden Oxidhülle etwa 2,4 nm beträgt. Diese durch magnetische Untersuchungen gefundene CoO-Hüllendicke ist in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur gefundenen elektronenmikroskopischen Analysen der Oxidhüllendicke für Ölsäure stabilisierte Co-Nanopartikel [209, 210].

Einfluss der Partikelanordnung auf die Oxidationsstabilität

Die Geschwindigkeit der Oxidation hängt von verschiedenen Einflüssen ab. Zunächst soll der Einfluss der Dicke der Partikelschicht untersucht werden. Hierfür sind drei Proben durch Auftropfen von 14, 8 bzw. $2 \mu\text{l}$ einer Suspension von im Durchschnitt $(13,46 \pm 1,05)$ nm großen und mit Ölämin stabilisierten Co-Nanopartikeln präpariert worden¹³. Bei bekannter Co-Konzentration ($c_{Co} = 1,14$ mg/ml) und Fläche der Substrate ($A_{Substrat} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ m²) kann unter der Annahme einer idealen hexagonalen Anordnung der Partikel auf dem Substrat aus der aufgetropften Menge der Suspension die Anzahl der Partikellagen auf 16 im Fall von Probe 1, auf 9 Lagen für Probe 2 sowie etwas mehr als eine Doppellage für Probe 3 abgeschätzt werden.

Das magnetische Verhalten dieser Proben ist mittels AGM-Messungen bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von etwa 100 Tagen beobachtet worden (siehe Abb. 6.8). Da die magnetischen Momente aufgrund des verschiedenen magnetischen Volumens für die drei Proben variieren¹⁴, ist für den gezeigten Vergleich der Abhängigkeit von der Lagerungszeit das jeweilige magnetische Sättigungsmoment, das in der ersten Messung ermittelt worden ist, auf 100% gesetzt worden.

Der Vergleich zeigt deutlich, dass der Oxidationsprozess für die dünnste Partikelschicht (Probe 3) am schnellsten ist, so dass nach 100 Tagen nur noch 57% des Ausgangswertes des Sättigungsmoments messbar sind, während für Probe 1 mit etwa 16 Partikellagen nach dieser Zeit noch etwa 87% des Ausgangswertes beobachtet werden können¹⁵. Diese Un-

¹³Die Suspension der Nanopartikel ist jeweils in $2 \mu\text{l}$ Schritten auf die Si-Substrate aufgetropft worden. Für die Proben 1 und 2 wurde jeweils gewartet, bis das Lösungsmittel verdampft war, bevor das nächste mal aufgetropft worden ist.

¹⁴Die magnetischen Sättigungsmomente am Tag der Probenpräparation betragen: $m_S(\text{Probe1}, 14 \mu\text{l}) = 1,48$ memu, $m_S(\text{Probe2}, 8 \mu\text{l}) = 800 \mu\text{emu}$, $m_S(\text{Probe3}, 2 \mu\text{l}) = 192 \mu\text{emu}$.

¹⁵Hierbei ist zu beachten, dass die aufgrund der längeren Präparationszeit von Probe 1 und 2, durch das mehrmalige Auftropfen und Verdampfen lassen des Lösungsmittels, die bei diesen Proben verwendeten Partikel vor der AGM-Messung länger der Umgebungsluft ausgesetzt waren, als diejenigen auf Probe 3. Dieses wird bei dem Vergleich in Abb. 6.8 nicht berücksichtigt.

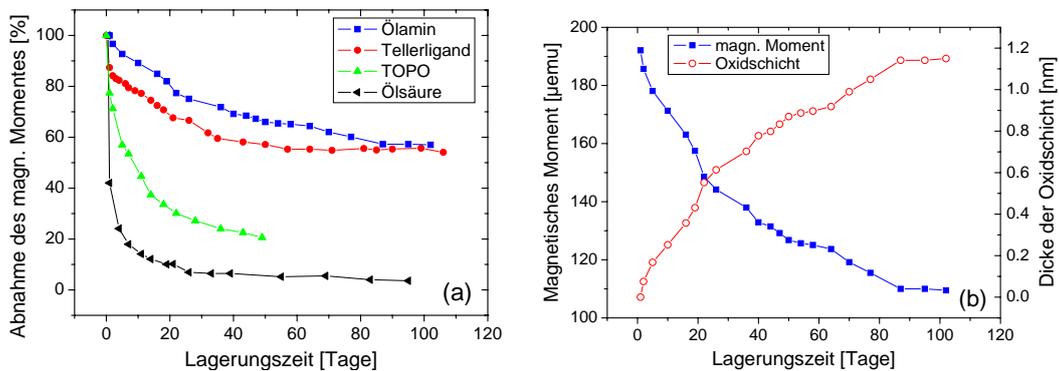


Abbildung 6.9: (a) Änderung des magnetischen Moments als Funktion der Zeit der Lagerung bei Umgebungsbedingungen für Co-Nanopartikel, die mit TOPO, Ölsäure und Ölammin bzw. dem Tellerliganden stabilisiert worden sind. Die Messungen sind auf das jeweilige Ausgangsmoment normiert worden. (b) Abnahme des magnetischen Moments und die mit Gl. 6.5 ermittelte, entsprechende Zunahme der Dicke der Oxidschicht für die mit Ölammin stabilisierten Partikel.

terschiede in der Oxidationsgeschwindigkeit sind darauf zurückzuführen, dass die unteren Partikellagen durch die darüber liegenden Partikel von einem direkten Kontakt mit der Umgebungsluft abgeschirmt werden. Deshalb verläuft der Oxidationsprozess umso langsamer, je größer der Anteil der eingeschlossenen Partikel ist.

Einfluss der Liganden auf die Oxidationsstabilität

Da die magnetischen Partikelkerne von einer Ligandenhülle stabilisiert werden, ist ein Einfluss dieser Moleküle auf die Stabilität der Partikel gegenüber Oxidation wahrscheinlich. Um den Einfluss der zuvor beschriebenen Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von einer unterschiedlichen Packungsdichte der Partikel auf dem Substrat, bei einem Vergleich der Oxidationsstabilität von Co-Nanopartikeln, die mit TOPO, Ölammin, Ölsäure bzw. dem Tellerliganden stabilisiert worden sind, minimieren zu können, sind Suspensionen mit möglichst vergleichbaren Co-Konzentrationen verwendet worden. Von den Suspensionen sind jeweils $2 \mu\text{l}$ auf Si-Substrate ähnlicher Größe getropft worden. Die Ergebnisse der Untersuchung sind für die verschiedenen Partikelsysteme in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Abbildung 6.9 (a) zeigt den Verlauf der Sättigungsmomente als Funktion der Lagerungszeit unter Umgebungsbedingungen. Deutlich ist zu sehen, dass die zeitliche Abnahme des magnetischen Moments für die verschiedenen Partikelsysteme unterschiedlich ist. Die stärkste Abnahme wird für die bereits zuvor gezeigten mit Ölsäure stabilisierten Co-Nanopartikel beobachtet, während das magnetische Moment für die mit Ölammin umhüllten Nanopartikel nach 12 Wochen nur auf etwa 57% reduziert ist. Für diese Teilchen ist die mit Gl. 6.5 bestimmte Zunahme der Oxidhüllendicke in Abb. 6.9 (b) gegeben. Die nach 14 Wochen erreichte Dicke der Oxidschicht von 1,15 nm ist durch Streuexperimente mit polarisierten Neutronen („grazing incidence small angle neutron scattering“-GISANS) an diesen Partikeln bestätigt worden (siehe Ref. [211]).

Bei einem Vergleich der in Abb. 6.9 (a) dargestellten Abhängigkeiten des magnetischen Moments von der Lagerungszeit für die verschiedenen Liganden ist zu beachten, dass die verwendeten Nanopartikel unterschiedliche Durchmesser aufweisen (siehe Tab. 6.1). Da aus Kap. 6.2 bereits bekannt ist, dass die Magnetisierung nicht linear mit dem Partikeldurchmesser abnimmt, kann erwartet werden, dass sich die oxidationsbedingte Verkleinerung des

Liganden	$\langle D \rangle$ [nm]	c_{Co} [mg/ml]	$m_S^{1.Tag}$ [μemu]	$\frac{m_S^{50.Tag}}{m_S^{1.Tag}}$ [%]
Ölamin	$13,46 \pm 1,05$	1,14	192	66
Ölsäure	$8,02 \pm 0,21$	1,96	349	6
Tellerligand	$6,74 \pm 1,88$	1,85	432	57
TOPO	$9,35 \pm 0,83$	1,06	297	17

Tabelle 6.1: Übersicht über die Ergebnisse der Untersuchungen der Suspensionen von Co-Nanopartikeln mit unterschiedlicher Stabilisierung. Die angegebenen Kobalt-Konzentrationen c_{Co} für die Ölamin, Tellerligand und TOPO stabilisierten Nanopartikel sind mittels AAS bestimmt worden, während die angegebene Konzentration der Ölsäure stabilisierten Partikel aus der eingewogenen Menge des Co-Precursors ermittelt worden ist (die tatsächliche Co-Konzentration in den Partikeln ist durch die bei der Synthese entstehenden löslichen Co-Oleate, kleiner als der angegebene Wert.). [201].

magnetisch effektiven Partikelkerns bei kleineren Nanopartikeln in einer stärkeren Abnahme des magnetischen Moments widerspiegelt als bei großen Teilchen. Berücksichtigt man dies bei der Betrachtung von Abb. 6.9 (a), ist es umso auffälliger, dass die mit dem Tellerligand stabilisierten und mit einem mittleren Durchmesser von knapp 7 nm kleinsten der verwendeten Co-Nanopartikel, nach einer Lagerungszeit von 100 Tagen mit 55% eine nahezu vergleichbare Abnahme des magnetischen Moments verglichen mit den etwa 13,5 nm großen Ölamin stabilisierten Co-Partikeln zeigen. Möglicherweise kann die gute Stabilisierungsfähigkeit gegenüber einer Oxidation durch die tellerförmige Struktur der Pyrenringe verursacht werden, die sich wie ein Dach über die Partikel legen könnten. Andererseits sind bei einer dichten Anordnung der Tellerligand-Moleküle ebenfalls $\pi - \pi$ Bindungen zwischen den Pyrenringen denkbar, die zu einer Bündelung der Moleküle führen könnten, in deren Folge einzelne Kanäle der Partikeloberfläche ungeschützt vorliegen würden. In diesem Fall könnte jedoch eine höhere Oxidationsgeschwindigkeit erwartet werden.

Eine mögliche Ursache für den besseren Oxidationsschutz von Ölamin verglichen mit Ölsäure liegt an der Art der Bindung. Während Ölsäure kovalent an die Partikeloberfläche bindet, kann sich das durch Physisorption angebundene Ölamin auf der Partikeloberfläche bewegen, während die Partikel im Lösungsmittel vorliegen. Auf diese Weise könnte im Fall von Ölamin eine dichtere Packung der Tenside auf der Partikeloberfläche erlaubt werden, da Fehlarrangements ausgeglichen werden könnten. Andererseits kann ebenfalls ein Einfluss der Beweglichkeit der Kohlenwasserstoffketten der Liganden auf die Oxidationsstabilität der Partikel nicht ausgeschlossen werden.

Da die gezeigten Messungen jedoch nicht frei von weiteren Einflüssen wie z.B. verschiedenen Kristallstrukturen¹⁶ sowie leicht unterschiedlichen Packungsdichten der Partikel infolge der Schwankungen in der Partikelgröße und Konzentration sind und insbesondere die Konzentration von Reaktionsrückständen¹⁷ in den verwendeten Suspensionen nicht bekannt ist, kann aus den vorgestellten Messungen keine abschließende Aussage über den Einfluss der Liganden auf die Oxidationsprozesse getroffen werden.

Idealerweise müßten für eine solche Untersuchung, bis auf den stabilisierenden Liganden, identische Nanopartikelsuspensionen, d.h. Partikel gleicher Größe, Morphologie, Kristallstruktur und Konzentration in der Suspension vorliegen, um weitere Einflüsse ausschließen

¹⁶Beispielsweise kann für polykristalline Partikel aufgrund der Korngrenzen eine schnellere Oxidation erwartet werden.

¹⁷Hier kann vermutet werden, dass z.B. überschüssige Liganden, die nicht an die Partikel angebunden sind bei der Untersuchung der Oxidationsstabilität eine Rolle spielen, da sie eine zusätzliche Schutzschicht über den Partikeln bilden könnten.

zu können.

6.3.2 Exchange-bias

Das Vorhandensein einer antiferromagnetischen Oxidhülle lässt sich ebenfalls indirekt durch Beobachtung eines Exchange-bias (EB) Effektes nachweisen. In Abb. 6.10 sind Hystereseschleifen gemessen an $(3,2 \pm 0,46)$ nm großen in ODCB dispergierten Co-Nanopartikeln bei 5 K, nach einem Abkühlen der Probe ohne (ZFC) und mit dem Einfluss externer Magnetfeldern, gezeigt. Die äußeren Felder von +50 kOe (PHFC) bzw. -50 kOe (NHFC) wurden ab einer Temperatur von $T \leq 150$ K angelegt, wobei diese und das Magnetfeld während der Messung parallel zueinander orientiert waren [146]. Während die Messung im Fall der ZFC symmetrisch zum Ursprung ist, lässt sich nach einem PHFC bzw. NHFC die für den EB Effekt typische Verschiebung der Hysteresekurve in die entgegengesetzte Richtung, verglichen mit der Orientierung des während der Abkühlung anliegenden Magnetfelds, beobachten. Aus den Verschiebungen der Hysteresekurven in positive und negative Magnetfeld-

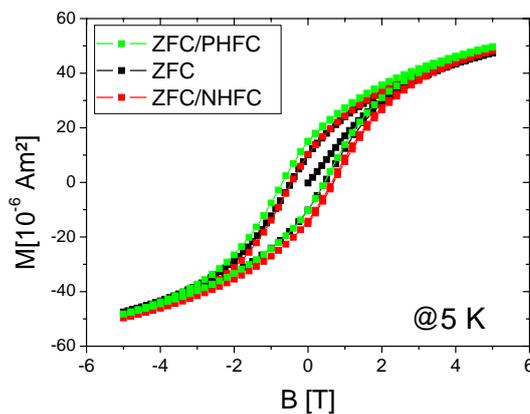


Abbildung 6.10: Hysteresekurven gemessen bei 5 K an etwa 3 nm großen Co-Nanopartikeln dispergiert in ODCB. Die Probe ist zunächst ohne Einfluss eines Feldes auf 100 K abgekühlt, bevor bei einer weiteren Abkühlung auf 5 K äußere Magnetfelder von 0 (ZFC), +50 kOe (PHFC) bzw. -50 kOe (NHFC) angelegt worden sind [53].

richtung lässt sich ein mittleres EB Feld von $H_{EB} = (2254 \pm 200)$ Oe ermitteln, welches auf eine starke unidirektionale Austauschisotropie in dieser Probe hinweist. Gleichzeitig ist in den Messungen nach einer Abkühlung im Magnetfeld ein größeres Koerzitivfeld von $H_c^{HFC} = (6882 \pm 25)$ Oe¹⁸ zu sehen, verglichen mit dem Koerzitivfeld von $H_c^{ZFC} = 4350$ Oe der symmetrischen Messung. In der Literatur ist für 13 nm große Co/CoO-Nanopartikel von einer Verdoppelung des Koerzitivfeldes als eine Folge der Austauschisotropie berichtet worden [210, 212].

6.4 Einfluss magnetischer Wechselwirkungen

Die zwischen magnetischen Nanopartikeln auftretenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen können einen deutlichen Einfluss auf das beobachtete magnetische Verhalten haben. Dieser kann z.B. eine Erhöhung der mittels SQUID bestimmten Blockingtemperatur T_B bewirken, wie in Abb. 6.11 (a) durch den Vergleich verschiedener Abkühlungsprozeduren einer von 0,2 ml einer Suspension von $(3,2 \pm 0,46)$ nm großen Co-Nanopartikeln dispergiert in ODCB deutlich wird. Bei einer statistischen Orientierung der leichten Achsen der Nanopartikel in der gefrorenen Suspension (siehe Abb. 6.11 (b), Skizze ZFC/P(N)HFC) weisen auch

¹⁸ H_c^{HFC} ist aus der Mittelung der gemessenen Koerzitivfelder nach PHFC ($H_c^{PHFC} = 6909$ Oe) und NHFC ($H_c^{NHFC} = 6856$ Oe) erhalten worden.

die Dipolfelder der Partikel bei angelegtem Magnetfeld eine statistische Verteilung auf, so dass sie sich im Mittel abschwächen [53]. Dagegen kann es im Fall ausgerichteter Dipole, die durch Abkühlen der Suspension unter Einfluss eines Magnetfeldes von ± 50 kOe (siehe Skizze 6.11 (b), PHFC und NHFC) erzeugt werden können, zu einer verstärkenden Überlagerung bzw. zu der Bildung von Partikelketten kommen¹⁹. Während des Auftauens in einem äußeren Magnetfeld von 1000 Oe führt diese Ausrichtung unterhalb des Schmelzpunktes des Lösungsmittels ($T_S=215\pm 5$ K) zu einem erhöhten magnetischen Moment sowie zu einer Verschiebung der Blockingtemperatur von $T_B^1=70$ K nach $T_B^2=80$ K.

Die Ausprägung der Verschiebung hängt dabei von der Konzentration der Nanopartikel in

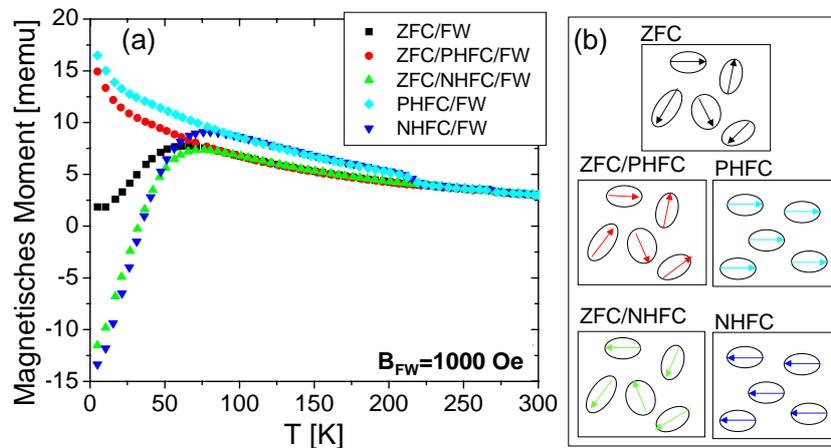


Abbildung 6.11: (a) Messung des magnetischen Momentes während des Auftauens in Abhängigkeit der Temperatur bei einem angelegtem Magnetfeld von $H_{FW}=1000$ Oe für verschiedene Ausgangszustände der gefrorenen Co-Nanopartikelsuspension. (b) Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der verschiedenen Ausgangszustände. Hierbei deuten die Pfeile die Ausrichtung der magnetischen Momente der nichtwechselwirkenden Partikel und die langen Achsen der Ellipsen die leichte Richtung der Magnetisierung an. (ZFC: zero-field-cooling, P(N)HFC: positive- (negative)-high-field-cooling, FW: field-warming)

der Suspension ab. Bei höheren Konzentrationen sind die mittleren Partikelabstände kleiner und somit die Wahrscheinlichkeit einer Kettenbildung aufgrund dipolarer Wechselwirkungen größer, so dass eine größere Verschiebung beobachtet werden kann [53]. In [202] ist dieser Zusammenhang mittels Monte-Carlo Simulationen bestätigt worden, wobei für die Blockingtemperatur eine $T_B \sim \delta^{-3}$ Abhängigkeit vom Zwischenpartikelabstand erwartet wird.

Neben dem Einfluss auf die Blockingtemperatur spielen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen insbesondere bei AGM-Messungen eine Rolle, da die Partikel hier durch Auftropfen einer definierten Menge der Partikelsuspension auf ein Si-Substrat präpariert werden, wodurch je nach Konzentration der Suspension, dicht gepackte Mono- oder Multilagen auf dem Substrat entstehen. Durch den kleineren Abstand der Partikel auf dem Substrat verglichen mit dem mittleren Zwischenpartikelabstand in den Suspensionen im flüssigen Zustand, der bei den SQUID-Messungen vorliegt, wird eine starke Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den Partikeln begünstigt.

In Abb. 6.12 ist ein Vergleich von AGM-Messungen bei Raumtemperatur in einer paral-

¹⁹Eine TEM-Aufnahme von durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entstandenen Partikelketten ist in Abb. 5.9 gezeigt worden.

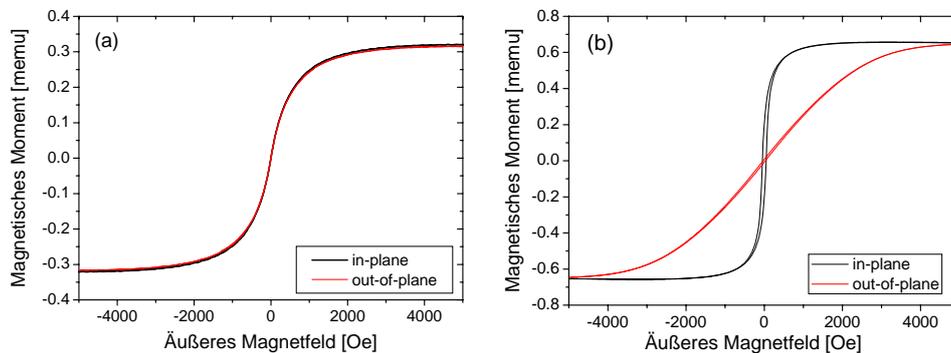


Abbildung 6.12: AGM-Messungen bei Raumtemperatur in senkrechter (rot) und paralleler (schwarz) Orientierung des äußeren Magnetfelds zur Substratebene für (a) superparamagnetische, etwa 4 nm große und (b) 13 nm große, ferromagnetische Co-Nanopartikel.

len („in-plane“) und senkrechten („out-of-plane“) Orientierung von äußerem Magnetfeld und Substratebene für superparamagnetische (a) und ferromagnetische (b) Co-Nanopartikel gezeigt. Für die $(4,23 \pm 0,67)$ nm großen, SPM Nanopartikel macht die Orientierung von Messfeld zu Substratebene entsprechend den Erwartungen für sphärische und nicht-wechselwirkende Partikel keinen Unterschied. Dagegen ist für die Probe der $(13,46 \pm 1,05)$ nm großen und mit einem Koerzitivfeld von 52 Oe schwach ferromagnetische Nanopartikel eine deutliche Anisotropie mit einer leichten Achse in der Substratebene zu beobachten. Diese kann durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung hervorgerufen werden, die, wie bereits in Kap. 5.4 gesehen, zu einer bevorzugten Anordnung der Partikel in Ketten oder Ringen führt mit Ausrichtung des magnetischen Moments entlang der Formation. Dadurch liegt keine statistische Verteilung der leichten Achsen der magnetokristallinen Anisotropie mehr vor, sondern ein Großteil der magnetischen Momente der Partikel ist bevorzugt parallel zur Substratebene ausgerichtet.

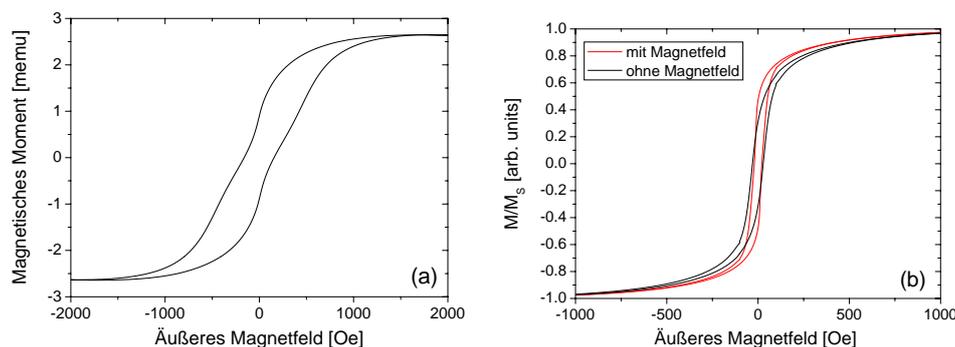


Abbildung 6.13: (a) AGM-Messung bei Raumtemperatur an einer Probe mit 3D Überstrukturen. (b) Einfluss eines äußeren Magnetfeldes während der Probenpräparation auf die magnetische Messung.

Bei in der Suspension vorliegenden 3D Überstrukturen, die aufgrund der starken dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Partikeln entstanden sind (siehe Kap. 5.4), lässt sich häufig eine andere Form der Hystereseschleife beobachten. Ein Beispiel einer solchen AGM-Messung ist in Abb. 6.13 (a) gezeigt. Bei kleinen äußeren Feldern sind abweichend von einer typischen Hystereseurve deutliche Auswölbungen zu sehen.

Dieser Verlauf des Ummagnetisierungsprozesses entsteht aus einer Überlagerung der Beiträge von einzeln vorliegenden, ungekoppelten Nanopartikeln und dem kollektiven Verhalten der in den Überstrukturen angeordneten, wechselwirkenden Partikel. Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, ist in Abb. 6.13 (b) ein Vergleich zweier Magnetisierungsmessungen an ferromagnetischen, jedoch nicht in 3D Überstrukturen vorliegenden, Nanopartikeln gezeigt. Während die schwarze Messkurve den Verlauf der idealerweise ungekoppelten Partikel darstellt, ist zur Verstärkung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln während der Präparation der zweiten Probe (rote Messung) ein äußeres Magnetfeld von 1500 Oe angelegt worden. Auf diese Weise lässt sich der Einfluss eines kollektiven Verhaltens der Partikel auf die Hysteresekurve demonstrieren. Der Vergleich beider Messungen zeigt, dass die im Magnetfeld präparierte Probe eine höhere Squareness aufweist²⁰. Dies bedeutet, dass durch eine starke dipolare Kopplung ein magnetisch stabilerer Zustand erzeugt wird, für dessen Ummagnetisierung eine höhere Energie aufgebracht werden muß. Überträgt man dieses Ergebnis auf die in Abb. 6.13 (a) gezeigte Messung, können die beobachteten Auswölbungen bei kleinen äußeren Magnetfeldern durch das spätere, gemeinsame „Schalten“ der in den Überstrukturen vorliegenden Partikel erklärt werden.

Die in Abb. 6.14 (a) dargestellte AGM-Messung bei Raumtemperatur (schwarze Kurve) zeigt ein für $(6,86 \pm 0,75)$ nm große FeCo-Nanopartikel sehr ungewöhnliches, aber reproduzierbares Verhalten. Die untersuchten FeCo-Nanopartikel sind mit TOPO stabilisiert und direkt nach der Präparation der Probe gemessen worden. Der Ummagnetisierungsprozess lässt sich grob in vier Bereiche einteilen, die für positive und negative Felder symmetrisch sind. Im Bereich I ist das für diese Partikelgröße erwartete SPM Verhalten mit einem kleinen Koerzitivfeld von $H_c^I = 1,4$ Oe zu sehen. Im Bereich II (und II') sind für Hin- und Rückweg der Messung leicht unterschiedliche magnetische Momente zu messen. Dagegen ist im Bereich III (und III') eine deutliche Hysterese zu beobachten, bevor die Probe bei äußeren Magnetfeldern ab ± 5800 Oe in die magnetische Sättigung übergeht (Bereich IV und IV'). Die Hysteresen in den Bereichen III und III' entsprechen mit einem Hub von $37 \mu\text{emu}$ einem in etwa 28%igen Anteil am gesamten Sättigungsmoment. Sie weisen bei einem Schaltfeld von ca. ± 4750 Oe ein Koerzitivfeld von $H_c^{III} \approx 317$ Oe auf.

Nach 18 stündiger Lagerung der Probe unter Umgebungsbedingungen ist dieser zusätzliche Schaltprozess nur noch ansatzweise zu erkennen (siehe Abb. 6.14 (a), rote Kurve).

Ein möglicher Grund für den weiteren Schaltvorgang in der Messung ist eine antiferromagnetische Kopplung, deren antiparallele Konfiguration der Spins erst bei größeren Feldern aufgebrochen werden kann, so dass diese Spins zusätzlich in Richtung des äußeren Feldes ausgerichtet werden können und zum Gesamtmoment beitragen. Dieses wäre möglich, ohne dass im Bereich I der Messung eine Hysterese zu erwarten wäre.

In Abb. 6.14 (b) und (c) sind eine TEM Aufnahme der Anordnung der Partikel auf einem TEM-Netzchen und eine REM-Aufnahme der gemessenen AGM-Probe gezeigt. Die Nanopartikel liegen auf beiden Substraten ungeordnet vor. Bei den in der REM-Aufnahme zu sehenden, hell erscheinenden, ca. 20 nm großen „Klumpen“, handelt es sich vermutlich um Reaktionsrückstände, weil in diesem Fall die Reaktionslösung direkt aufgetropft worden ist²¹.

²⁰Bei der AGM-Messung lag eine parallele Orientierung zwischen dem Magnetfeld der Messung und dem der Probenpräparation vor.

²¹D.h. vor der Entnahme der Suspension zur Präparation der AGM-Probe sind keine weiteren chemischen Reinigungsschritte erfolgt, um beispielsweise überschüssige Liganden oder nicht vollständig in Partikel umgesetzte Precursoren zu entfernen. Bei der Verwendung von ausschließlich TOPO zur Synthese und Stabilisierung von Co-Partikeln ist mittels Massenspektroskopie der Reaktionsrückstand untersucht und z.B. ein $\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{TOPO}_4$ -Komplex nachgewiesen worden [213]. Solche Rückstände besitzen i.A. paramagnetische

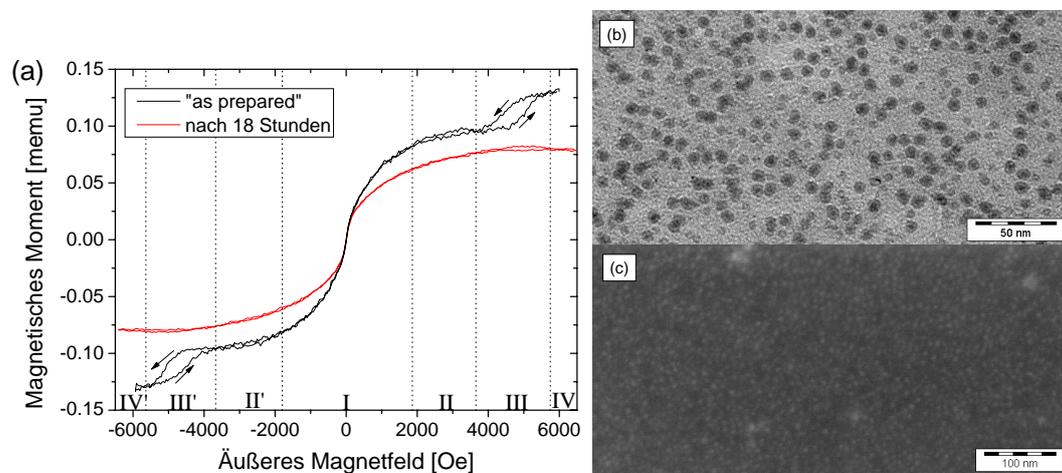


Abbildung 6.14: (a) Magnetisches Verhalten bei Raumtemperatur mit TOPO stabilisierten FeCo-Nanopartikeln direkt nach der Präparation der Probe und nach einer Lagerungszeit von 18 Stunden. (b) zeigt eine TEM-Hellfeld Abbildung der FeCo-Nanopartikel, die einen mittleren Durchmesser von $(6,86 \pm 0,75)$ nm aufweisen. (c) REM-Aufnahme von der Oberfläche der AGM-Probe, deren magnetische Messungen in (a) gezeigt sind.

Da bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen keine ungewöhnlichen Partikelformen oder Anordnungen beobachtet werden konnten, die auf eine magnetische Wechselwirkung zwischen den Partikeln schließen lassen, erscheint eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den Partikeln, die zu Schaltfeldern von fast 5000 Oe führt, als sehr unwahrscheinlich. Die zudem beobachtete starke Abhängigkeit des Effektes von einer Oxidation der Partikel, deutet darauf hin, dass die Ursache des zusätzlichen Schaltprozesses an der Oberfläche der Partikelkerne liegt. Möglicherweise ist dieser Effekt, der bislang ausschließlich an TOPO stabilisierten Nanopartikeln beobachtet worden ist, eine Folge der Anbindung der Liganden an die Partikeloberfläche. Dieser erste experimentelle Hinweis auf eine solche Wechselwirkung zwischen Ligand und Spinstruktur muß näher untersucht werden.

6.5 Untersuchung der magnetischen Eigenschaften mit XMCD

Eine Untersuchung von magnetischen Nanopartikeln auf ihre Spin- und Bahnmomente ist durch die Analyse von XMCD-Spektren möglich. Hierfür sind zunächst fcc Co-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $\langle D \rangle = (13,46 \pm 1,05)$ nm verwendet worden²². Zur Präparation ist die Suspension der Partikel auf eine mit 10 nm Ru beschichtete Siliciumnitrit Membran aufgetropft worden, um neben der Messungen in dem TEY-Modus auch Messungen in Transmission zu erlauben.

In Abb. 6.15 ist ein XAS-Spektrum gemessen an diesen Partikeln bei Raumtemperatur im TEY-Detektionsmodus gezeigt. Da die präparierte Probe vor der Messung etwa für 14 Tage unter Umgebungsbedingungen aufbewahrt worden ist, ist in dem Spektrum erwartungsgemäß ein Beitrag von CoO zu sehen, der sich in der deutlich erkennbaren Feinstruktur an der Co L_3 -Kante zeigt (siehe Pfeile)²³.

In Abb. 6.16 (a) ist das zugehörige XMCD-Differenzspektrum an den Co $L_{3,2}$ -Kanten er-

Eigenschaften [32].

²²Eine TEM-Aufnahme dieser Partikel ist in Abb. 7.13 gegeben.

²³Entsprechende Referenzspektren aus [135] sind bereits in Abb. 4.12 gezeigt worden.

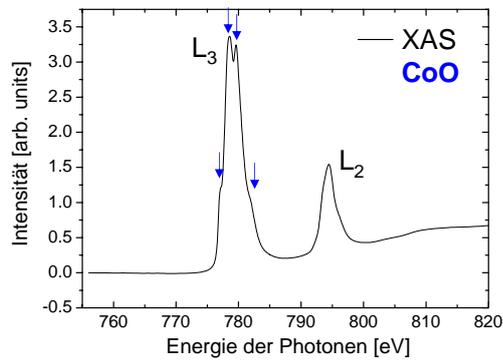


Abbildung 6.15: XAS-Spektrum von etwa 13 nm großen Co-Nanopartikeln. Die Pfeile markieren die Lage der für CoO erwarteten Peaks an der L_3 -Kante.

mittelt aus den Messungen bei Raumtemperatur und 90 K dargestellt. Innerhalb der Schwankungen der Daten ist keine Temperaturabhängigkeit des Dichroismussignals zu beobachten. Aus der durch Integration ermittelten Fläche unter der Kurve (siehe Inset) lässt mit den bestimmten Parametern $p=-0,071$ und $q=-0,027$ aus Gl. 3.6 auf ein Verhältnis von Bahn- zu Spinnmoment von $\mu_L/\mu_S=0,113$ schließen. Verglichen mit dem Bulk-Wert für fcc Co von $\mu_L/\mu_S=0,08$ [214] ist das gemessene Verhältnis um etwa 41% zu groß.

In der Literatur ist an verschiedenen Stellen berichtet worden, dass das μ_L/μ_S Verhältnis bei an der Oberfläche oxidierten Co-Nanopartikeln, verglichen mit den für ausgedehnte, nicht oxidierte Festkörper erwarteten Werten um bis zu 300% erhöht ist (siehe z.B. [214, 210, 70]). Als Ursache für diese Zunahme wird ein Einfluss des Kobaltoxids vermutet. Da i.A. ein Antiferromagnet durch die antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente kein XMCD-Differenzsignal verursachen kann, kann ein Einfluss der CoO-Schicht nur durch „Defekte“ in der Spinstruktur, die z.B. durch Korngrenzen in der Oxidhülle oder nicht perfekt orientierte Spins an der gekrümmten Grenzfläche zwischen metallischem Kern und antiferromagnetischer Hülle verursacht werden können, begründet werden. Von *U. Wiedwald* ist durch Untersuchung der Differenz von XMCD-Spektren, gemessen an denselben ligandenfreien Co-Nanopartikeln im oxidierten sowie im metallischen Zustand, nachgewiesen worden, dass die CoO-Hülle in Nanopartikeln einen kleinen Beitrag zum gesam-

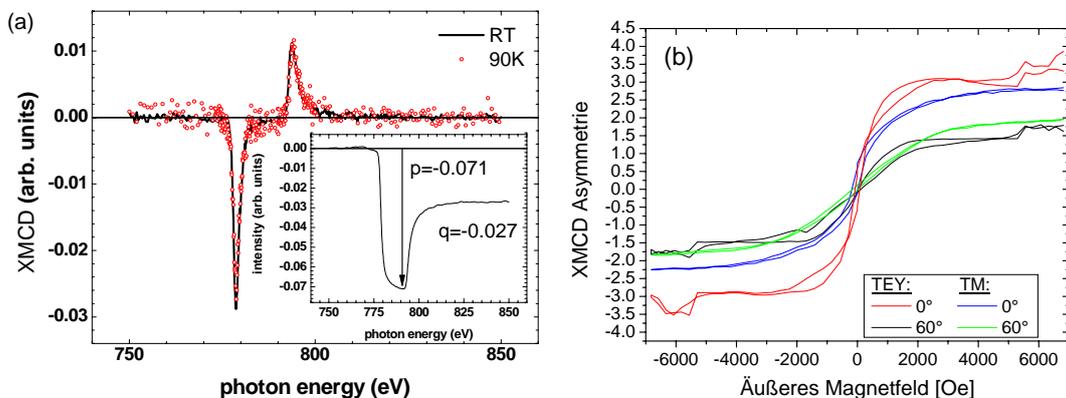


Abbildung 6.16: (a) XMCD-Differenzspektren für die etwa 13 nm großen Co/CoO-Nanopartikel bestimmt aus den XAS-Minoritäts- und Majoritätsspektren gemessen bei Raumtemperatur und 90 K. Der Inset zeigt das Integral über das XMCD-Signal bei Raumtemperatur aus dem die Parameter p und q ermittelt worden sind. (b) Hystereseschleifen gemessen bei 15 K bei der Energie der Co L_3 -Kante im TEY- und TM-Modus. Die Winkel des einfallenden Lichtes betragen 0° und 60° bezogen auf die Probennormale.

ten XMCD-Signal liefert²⁴ [70]. Da die Co-Atome in der Oxidhülle aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs, einzeln betrachtet als Co^{2+} -Ionen vorliegen, weisen sie verglichen mit den Co-Atomen in der metallischen Umgebung ein höheres magnetisches Moment von $4 \mu_B$ (Co_{Bulk} : $1,72 \mu_B/\text{Atom}$ [177]) und ein höheres Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment von $\mu_L/\mu_S=0,6$ auf [215, 214]. Eine zusätzliche Ausrichtung eines kleinen Anteils der Momente der Co^{2+} -Ionen aus der CoO-Hülle in Richtung des magnetischen Moments des Partikelkerns kann daher insgesamt zu einer Überhöhung von μ_L/μ_S führen. Hierbei ist zu beachten, dass der Anteil der Co^{2+} -Ionen an den XMCD-Spektren besonders bei Messungen im TEY-Modus auffällt, da diese sehr oberflächensensitiv sind. Bei dieser Detektionsmethode wird das Signal typischerweise von den oberen 2-3 nm einer Probe erzeugt, da die Anzahl der herausgelösten Sekundärelektronen exponentiell mit zunehmender Probentiefe abnimmt. Bei Betrachtung von der in Abb. 6.7 gezeigten Abnahme des Durchmessers des ferromagnetischen Partikelkerns, aufgrund der wachsenden Oxiddicke bei einer Lagerung der Probe wird deutlich, dass der Beitrag des ferromagnetischen Partikelkerns zu den XAS-Messungen klein ist. Daher spielen bei dieser Methode Effekte, die z.B. durch die Spinstruktur in der Oxidhülle verursacht werden können, eine größere Rolle als bei Messmethoden die über das gesamte magnetische Volumen integrieren, wie es z.B. bei AGM- und SQUID-Messungen der Fall ist.

In Abb. 6.16 (b) sind Hysteresemessungen gezeigt, die für die Co-Nanopartikel sowohl im TEY- als auch im TM-Modus bei einer Temperatur von 15 K für die Photonenenergie der Co L_3 -Kante durchgeführt worden sind. Die unterschiedlichen Winkel beziehen sich auf den Winkel zwischen dem einfallenden Röntgenlicht und der Normalen der Substratebene²⁵. Für beide Detektionsmethoden ist eine Abhängigkeit von diesem Winkel zu beobachten, was auf eine dipolare Wechselwirkung zwischen den Partikeln hindeutet. Eine Anisotropie mit Vorzugsrichtung in der Substratebene, ist für diese Nanopartikel auch mittels AGM-Messungen bei Raumtemperatur gefunden worden (vgl. Abb. 6.12 (b)).

Neben den oben gezeigten XMCD-Untersuchungen an Co-Nanopartikeln, sind in Zusammenarbeit mit *U. Wiedwald* (Universität Ulm) ebenfalls die magnetischen Eigenschaften von FeCo-Nanopartikeln mittels XMCD im TEY-Modus charakterisiert worden. Hierbei handelt es sich um die im Durchschnitt $(6,6 \pm 0,9)$ nm großen FeCo-Partikel, deren strukturelle Untersuchung mittels XAS bereits in Abschnitt 4.2.2 vorgestellt worden ist.

In Abb. 6.17 (a und b) ist ein Vergleich von elementspezifischen Messungen der Hysterese für die FeCo-Partikel im metallischen Zustand²⁶ (a) und nach einer 30 stündigen Oxidation (b) gezeigt. Die Messungen sind jeweils bei 12 K durchgeführt worden, wobei für Co eine Photonenenergie von 778 eV (Co L_3) und für Fe eine Energie von 708 eV (Fe L_3) verwendet worden ist. Der Einfallswinkel entsprach dabei der Normalen auf der Substratebene.

Der Einfluss der Oxidhülle auf die Hysteresekurven ist deutlich zu sehen. Während im metallischen Zustand ein Koerzitivfeld von 300 Oe zu messen ist, steigt dieses durch die Oxidation auf etwa 500 Oe an. Dieses magnetisch härtere Verhalten ist bereits in Abschnitt 6.3.2 beobachtet worden. Ein unterschiedliches Verhalten für die beiden Elemente aufgrund der

²⁴Dieser Beitrag entsteht vermutlich an der Co/CoO-Grenzfläche, wenn ein Teil der magnetischen Momente der Co-Atome in der Oxidhülle zusätzlich parallel zum magnetischen Moment des metallischen Kerns ausgerichtet ist.

²⁵ 0° entspricht nach dieser Definition der out-of-plane Messgeometrie im AGM.

²⁶Wie in Kap. 4.2.2 beschrieben worden ist, wurde hierfür das Oxid an der Partikeloberfläche durch die Behandlung der Partikel in einem Wasserstoffplasma entfernt.

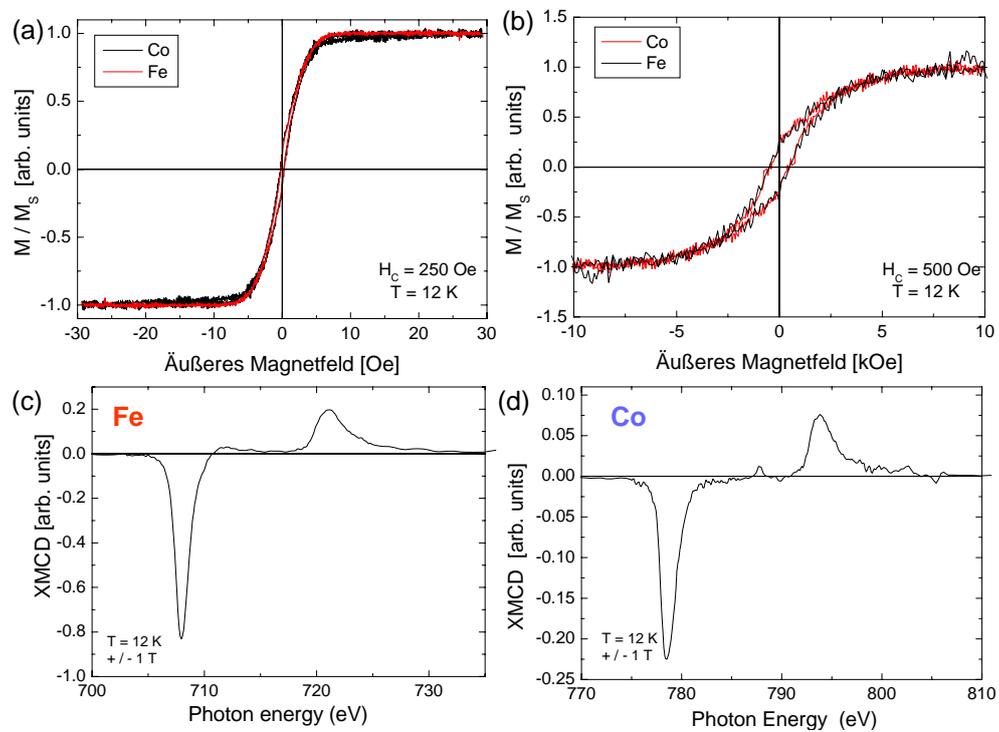


Abbildung 6.17: Normierte Hysteresekurven gemessen bei 12 K an den jeweiligen L_3 -Kanten für Fe (rot) und Co (schwarz) im metallischen Zustand der Partikel (a) sowie nach einer 30 stündigen Oxidation unter Umgebungsbedingungen (b). Die XMCD-Differenzspektren für diese Partikel im metallischen Zustand sind in (c) für Fe und in (d) für Co gezeigt.

Oxidation ist aus diesen Messungen nicht zu erkennen.

Abb. 6.17 (c und d) zeigen die im metallischen Zustand der Partikel ermittelten XMCD-Spektren. Eine erste Abschätzung des Bahn- zu Spinmoment Verhältnisses aus diesen Spektren der FeCo-Partikel ergab für Fe und Co in etwa mit den Bulk-Daten vergleichbare Werte [171].

6.6 Fazit

Die magnetischen Eigenschaften von Co- und FeCo-Nanopartikeln sind in Abhängigkeit von der Partikelgröße, der Kristallstruktur und der Messtemperatur sowohl in der flüssigen Phase als auch in dem festen Zustand einer Anordnung von Nanopartikeln auf einem Substrat mittels SQUID und AGM untersucht worden. Hierbei wurde ebenfalls der Einfluss dipolarer Wechselwirkungen zwischen den Partikeln deutlich, die zu einem kollektiven Verhalten der magnetischen Partikel und einer Anisotropie mit Vorzugsrichtung in der Substratebene führen können. Ein erster experimenteller Hinweis auf einen direkten Einfluss der angebotenen Liganden auf das magnetische Verhalten von FeCo-Partikeln ist bei der Verwendung von TOPO beobachtet worden. Hierbei zeigten sich bei superparamagnetischen Partikeln zusätzliche Hysteresen bei hohen äußeren Magnetfeldern, die auf eine antiferromagnetische Kopplung schließen lassen. Der genaue Einfluss der TOPO-Moleküle auf die Spinstruktur an der Oberfläche der Partikelkerne soll zukünftig analysiert werden.

Aufgrund der natürlichen Oxidation an der Nanopartikeloberfläche und den antiferromagnetischen Eigenschaften des Kobaltoxids lässt sich bei tiefen Temperaturen ein Exchange Bias Effekt beobachten. Die Geschwindigkeit des Oxidationsprozesses hängt dabei von der Anzahl der Partikellagen auf dem Substrat sowie von der Wahl der stabilisierenden Liganden ab. In einem ersten Experiment zeigte besonders der Tellerligand gute Stabilisierungseigenschaften. Die aufgrund der Oxidation beobachtete sehr starke Abnahme des magnetischen Sättigungsmoments von bis zu 58% innerhalb des ersten Tages verdeutlicht, dass bei den im folgenden Kapitel vorgestellten Experimenten immer von einer oxidischen Hülle um die metallischen Partikelkerne ausgegangen werden muß und zeigt besonders im Hinblick auf mögliche Anwendungen magnetischer Nanopartikel die Notwendigkeit eines geeigneten Oxidationsschutzes. Von besonderem Interesse sind hierbei Umhüllungen der Nanopartikel mit Edelmetallen wie z.B. Au oder Ru [216].

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus AGM- und AAS-Messungen einen experimentellen Zugang zur quantitativen Bestimmung der Magnetisierung von Nanopartikeln bietet, wobei bei dieser Methode die schnelle Oxidation der Partikeloberfläche als ein kritischer Parameter betrachtet werden muß. Da die bislang auf diese Weise bestimmten Werte der Sättigungsmagnetisierung teilweise große Schwankungen aufweisen, erscheint eine größere Statistik notwendig, um einen generellen Verlauf der Magnetisierungsabnahme mit kleiner werdendem Durchmesser bestimmen und mit einem Modell korrelieren zu können.

Mittels XMCD wurde das Verhältnis aus Spin- und Bahnmoment für Co- und FeCo-Partikel bestimmt. Hierbei ist besonders die Möglichkeit nach einer Entfernung der Oberflächenoxide, durch eine Behandlung der Partikel im Wasserstoffplasma, die magnetischen Eigenschaften der Partikel im metallischen Zustand untersuchen zu können reizvoll. Durch die Oberflächensensitivität erscheint XMCD im TEY-Modus eine interessante Ergänzung zu den bislang verwendeten Bulk-Methoden wie AGM und SQUID zu sein, um weitere Aspekte des Magnetismus von Co- und FeCo-Nanopartikeln analysieren zu können.

Kapitel 7

Transportmessungen

Eine physikalisch besonders interessante Anwendung ligandenstabilisierter, magnetischer Nanopartikel liegt in der Herstellung granularer Systeme. Solche granularen Materialien bestehend aus magnetischen Partikeln in einer nichtmagnetischen Matrix können TMR- oder GMR-Effekte zeigen, je nachdem ob das Matrixmaterial isolierend oder leitend ist. Bereits 1992 sind GMR-Effekte in granularen CoCu-Systemen von *Xiao et al.* und *Berkowitz et al.* beschrieben worden [86, 87]. Hierbei findet die spinabhängige Streuung von Leitungselektronen an den statistisch verteilten Orientierungen der Magnetisierungen der magnetischen Partikel statt. Daher ist im Unterschied zu GMR-Effekten in Schichtproben der granulare GMR isotrop [217, 218].

Aus theoretischen Betrachtungen ist bekannt, dass die Effektamplitude in granularen Systemen von der Dichte der magnetischen Körner, der Größe und Größenverteilung, deren Abstand sowie der Reinheit des nichtmagnetischen Materials abhängt [219, 220, 221]. Daher sind für hohe Effekte wohl definierte Proben nötig.

Trotz der intensiven Forschung an granularen Systemen und deren technisches Potenzial sind systematische Untersuchungen sowohl im Hinblick auf die Anwendungen als auch vom fundamentalen Standpunkt aus rar. Der Grund dafür liegt in der Thermodynamik, die den meisten der bisher verwendeten Herstellungsverfahren zugrunde liegt:

Bei der Verwendung von Sputtertechniken bei der Herstellung wie z.B. das Co-Sputtern oder Verdampfen der magnetischen und nichtmagnetischen Komponente, werden die magnetischen Partikel über Phasensegregation durch z.B. Oberflächenmigration erzeugt [106, 222, 223]. Durch dieses Verfahren sind Partikelgröße, Zwischenpartikelabstand und der Volumenanteil magnetischer Partikel im Matrixmaterial korreliert, so dass eine systematische Variation einzelner Größen schwierig ist. Darüber hinaus stellen diese Systeme nur metastabile Zustände dar, die zwar relativ hohe GMR-Effektamplituden aufweisen können [224, 217, 225, 226], aber schon bei geringen Erwärmungen degradieren und somit uninteressant für Anwendungen werden.

Bei Benutzung von metallurgischen Verfahren wie z.B. einer schnellen Abkühlung aus der Schmelze liegen die magnetischen Partikel zwar feinverteilt in einer gut leitenden Matrix vor, allerdings sind die experimentell realisierbaren Matrixmaterialien nie phasenrein. Damit ist der beobachtete GMR-Effekt immer einer Überlagerung von spinabhängiger Streuung an den magnetischen Partikeln sowie der spinabhängigen Streuung an paramagnetischen Verunreinigungen innerhalb der Matrix [227]. Des Weiteren resultieren diese Verfahren meist in breiten Größenverteilungen der magnetischen Partikel. Wie von theoretischen Betrachtungen her bekannt ist, führt dies zu einer Verkleinerung der möglichen Effektamplitude [220, 228, 223].

Eine physikalische Methode, bei der paramagnetische Verunreinigungen der Matrix während der Herstellung der granularen Systeme vermieden wird, basiert auf der gleichzeitigen Deposition des Matrixmaterials und in der Gasphase vorgefertigter Partikel auf kalte Substrate. In Studien über TMR- [229] und GMR-Effekte [230, 231] an auf diese Weise gefertigten granularen Systemen konnte bereits gezeigt werden, dass Partikelgröße und Volumenbruchteil unabhängig voneinander variiert werden können. Allerdings ist auch hier eine gezielte Einstellung des Zwischenpartikelabstandes nicht möglich.

Dagegen erlaubt die Verwendung von auf chemischem Wege präparierter, magnetischer Nanopartikel als Bausteine für eine bottom-up Herstellung granularer Strukturen einen kristallographisch wohl definierten Aufbau dieser Systeme, da aufgrund der Selbstorganisation dieser Partikel auf Substraten eine gleichmäßige Verteilung in einer dicht gepackten Monolage erreicht werden kann [232]. Wie bereits gezeigt worden ist, lassen sich die magnetischen Nanopartikel für unterschiedliche Materialien in verschiedenen Größen monodispers herstellen und die Zwischenpartikelabstände durch Wahl der Liganden einstellen.

Vor Kurzem sind von der Gruppe von *B. Chaudret* erstmals TMR-Effekte in Systemen aus ligandenstabilisierten FeCo-Nanopartikeln nachgewiesen worden, wobei die isolierende Ligandenhülle als Tunnelbarriere genutzt wurde [233, 234]. Diese Untersuchungen zeigen das große Potenzial dieser auf chemischem Wege synthetisierten, magnetischen Nanopartikel für systematische Studien spinabhängiger Transportprozesse.

Im Folgenden soll zunächst ein geeignetes Präparationsverfahren für die Herstellung granularer GMR-Strukturen aus den in dieser Arbeit verwendeten magnetischen Nanopartikeln vorgestellt werden. Anschließend werden Untersuchungen von Magnetowiderstandseffekten in granularen Modellsystemen bestehend aus Co-Partikeln in metallischer sowie isolierender Umgebung vorgestellt. Des Weiteren wurden zwei neue, interessante Kombinationen aus Nanostrukturen elektrisch charakterisiert: Heterostrukturen bestehend aus dünnen Co/Ru-Schichten und Co-Partikeln sowie eine Kombination aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit angebundenen Co-Nanokristalliten.

7.1 Untersuchung des spinabhängigen Transports in granularen Systemen

7.1.1 Präparation

Die Voruntersuchungen für die Herstellung granularer Strukturen mit ligandenstabilisierten Nanopartikeln sind bereits in der Diplomarbeit¹ vorgestellt worden und sollen daher im Folgenden nur kurz zusammengefasst werden. Die Präparation eines granularen GMR-Systems kann generell in drei Arbeitsschritte unterteilt werden:

- Aufbringung einer Partikelmonolage auf ein Substrat: Um eine möglichst großflächige, geschlossene Monolage zu erhalten, werden die Nanopartikel üblicherweise durch Aufschleudern² oder Dippen auf das Substrat übertragen (siehe Kap. 3.2).
- Entfernung der organischen Hülle: Die organische Ligandenhülle der Partikel ist isolierend und damit störend bei der Messung von GMR-Effekten. Die Entfernung der Hülle kann durch eine Erwärmung der Partikelanordnung in einem Vakuumofen mit gleichzeitigem Einlass eines reduzierenden Gases geschehen. In dieser Arbeit wurde dazu wasserstoffhaltiges Formiergas (95% N₂, 5% H₂) verwendet. Die Auswirkungen des Heizschrittes auf die Co-Nanopartikel ist in der Diplomarbeit [37] ausführlich diskutiert worden und wird in Abschnitt 7.2.2 nochmals aufgegriffen. Grundsätzlich ist, wie in Kap. 4.2.2 beschrieben wurde, zur Entfernung der organischen Hülle auch eine Behandlung der Partikel im Wasserstoffplasma möglich.
- Abdeckung der magnetischen Partikelkerne mit einer dünnen Metallschicht: Zum Schutz der metallischen Partikelkerne vor weiterer Oxidation und als Kontaktvermittler bei der elektrischen Charakterisierung wird anschließend bei Raumtemperatur eine dünne Metallschicht aufgebracht. In dieser Arbeit wurde dazu ein 3-6 nm dicker Cu-Film aufgedampft.

7.1.2 Granularer GMR

Zur Herstellung eines granularen Modellsystems sind Co-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von $(8,02 \pm 0,21)$ nm verwendet worden. In Abb. 7.1 (a) ist eine REM-Aufnahme der auf ein Si-Substrat³ aufgeschleuderten Partikel und deren Durchmesserverteilung gezeigt. Wie auf dem 730×540 nm² großen Ausschnitt deutlich zu sehen ist, sind die Partikel in einer Monolage mit einem mittleren Zwischenpartikelabstand von etwa 3,2 nm angeordnet. Da die Partikel zum Zeitpunkt der Präparation des granularen Systems bereits 20 Tage alt waren, muß von einer Kobaltoxidschicht an der Partikeloberfläche ausgegangen werden. Die Messung des magnetischen Moments der 20 Tage alten Nanopartikel in Abhängigkeit des äußeren Feldes bei Raumtemperatur ist in Abb. 7.1 (b) dargestellt⁴. Die Partikel zeigen das für ihre Größe zu erwartende superparamagnetische Verhalten mit

¹Für weitere Details siehe [37] Kap. 4.3.

²Typische Parameter sind hierfür 300 U/min für 180 s. Je nach Lösungsmittel und Konzentration der Partikel in der Suspension können die idealen Parameter jedoch abweichen.

³Si (100) mit 50 nm thermisches SiO an der Oberfläche.

⁴AGM-Messungen als Funktion der Lagerungszeit sind für diese Partikel bereits detailliert in Kap. 6.3 beschrieben worden (siehe Abb. 6.7).

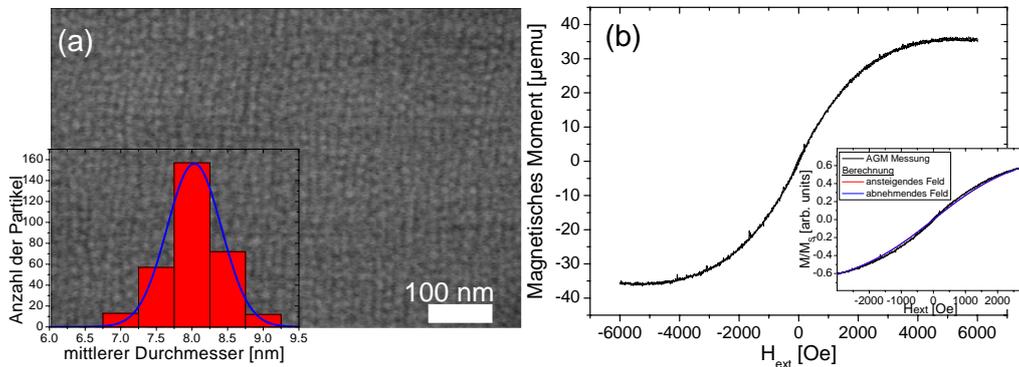


Abbildung 7.1: (a) REM-Aufnahme der aufgeschleuderten, etwa 8 nm großen Co-Nanopartikel mit zugehöriger Durchmesserverteilung. (b) AGM-Messung der 20 Tage alten Co-Nanopartikel bei Raumtemperatur. Der Inset zeigt einen Vergleich zwischen der normierten Messung und dem mit Gl. 2.10 bestimmten, erwarteten magnetischen Verhalten. Für die Berechnung wurde die Durchmesserverteilung des in Kap. 6.3 ermittelten magnetisch effektiven Co-Kerns für 20 Tage alte Partikel verwendet.

einem kleinen Koerzitivfeld von $H_c = 8 \text{ Oe}^5$ und gehen bei einem äußeren Feld von ungefähr 5000 Oe in Sättigung. Die Magnetisierungskurve lässt sich durch eine Langevin-Funktion (Gl. 2.10) beschreiben (Inset in Abb. 7.1 (b)), wobei für die Berechnung die Durchmesserverteilung des verbliebenen, magnetisch effektiven Partikelkerns verwendet worden ist. Diese Partikelmonolage ist wie in vorherigem Abschnitt beschrieben, für 5 h bei 400°C in reduzierender Atmosphäre geheizt⁶ und anschließend bei Raumtemperatur mit einer etwa 4 nm dicken Cu-Schicht bedeckt worden.

Das Ergebnis einer Vier-Punkt Messung bei Raumtemperatur an dieser granularen Struktur ist in Abb. 7.2 gezeigt. Hierfür wurde ein Probenstrom von 5 mA in der Probenebene parallel zum äußeren Magnetfeld angelegt. Es ist ein deutlicher GMR-Effekt mit einer Amplitude von etwa 4% zu erkennen⁷. Die Messung ist bei dem äußeren Magnetfeld von 3000 Oe noch nicht vollständig gesättigt, was in Übereinstimmung mit der Magnetisierungsmessung der Partikel ist. Der Verlauf der Magnetowiderstandskurve ist glockenförmig und fast hysteresefrei, was aufgrund der hier verwendeten superparamagnetischen Partikel erwartet werden konnte. Das vorhandene geringe H_c lässt sich leider nicht näher verifizieren, da das Rauschen der Messung zu stark ist. Dieses Rauschen des Signals wird vermutlich durch Kontaktschwierigkeiten aufgrund der dünnen und durch die darunter liegende Partikelschicht, sehr rauhen Cu-Schicht hervorgerufen. Nach *Chien et al.* lässt sich die Abhängigkeit des Widerstandes von einem äußeren Magnetfeld in granularen Strukturen für wechselwirkungsfreie Partikel durch

$$\Delta R/R_0 = -A \cdot \left(\frac{M}{M_s} \right)^2 \quad (7.1)$$

⁵Das Koerzitivfeld nimmt mit steigendem Oxidationsgrad zu, da das antiferromagnetische CoO eine Ausrichtung der Spins an der Oberfläche des verbliebenen Co-Kerns bewirkt, weshalb oxidierte Partikel magnetisch „härter“ erscheinen.

⁶Basisdruck: $1,5 \cdot 10^{-7}$ mbar, mit Formiergas: $1 \cdot 10^{-2}$ mbar

⁷Zur Berechnung des GMR-Effektes ist die in der Literatur für granulare Systeme üblicherweise verwendete Definition $\text{GMR} = \frac{R_{\text{min}} - R_{\text{max}}}{R_{\text{max}}}$ angewandt worden, weshalb die relative Änderung des Widerstandes negative Werte annimmt.

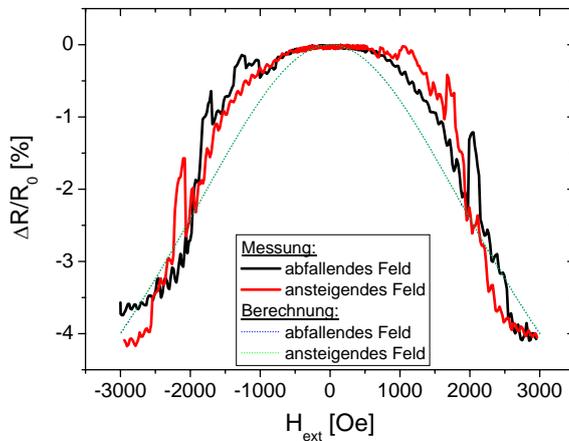


Abbildung 7.2: GMR-Messung bei Raumtemperatur an einem granularen System bestehend aus etwa 8 nm großen Co-Nanopartikeln in einer Cu-Matrix in der in-plane Messgeometrie. Die gepunktete blaue/grüne Kurve zeigt die aus dem magnetischen Verhalten (Abb. 7.1 (b)) erwartete Magnetowiderstandsabhängigkeit vom äußeren Feld (berechnet mit Gleichung 7.1).

darstellen [217, 226], wobei A durch die Effektamplitude gegeben ist. Mittels dieser Beziehung ist für $A = 4\%$ aus der im Inset in Abb. 7.1 (b) gezeigten, aber auf $M/M(3000 \text{ Oe})$ normierten Magnetisierungskurve der für dieses System zu erwartende Verlauf des Magnetowiderstandes bestimmt worden. Zum direkten Vergleich mit dem Messergebnis ist auch der berechnete Magnetowiderstand in Abb. 7.2 abgebildet. Wie deutlich zu sehen ist, kann die beobachtete breite Glockenkurve nicht mit diesem einfachen Modell beschrieben werden. Als ein möglicher Grund wäre z. B. ein Beitrag wechselwirkender Partikel denkbar. Die Wechselwirkung könnte während des Heizens entstanden sein, wenn statt räumlich getrennter Partikel in der Monolage, Partikeldoppel- oder Multilagenvorliegen. In diesem Fall könnten Agglomerate bestehend aus mehreren Partikeln entstehen. Insbesondere lassen sich die auffälligen, sprunghaften Vergrößerungen des Magnetowiderstandes sowohl auf dem Hin- als auch auf dem Rückweg der Messung (bei etwa $\pm 2200 \text{ Oe}$, $\pm 1700 \text{ Oe}$ und $\pm 1100 \text{ Oe}$) nicht mit dem Modell nachvollziehen. Durch die Symmetrie dieser „Peaks“ können die Auffälligkeiten nicht als Kontaktschwierigkeiten bei dieser Messung gedeutet werden. Die genaue physikalische Ursache der Erhöhungen ist bislang nicht eindeutig verifiziert worden.

Möglicherweise spielen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Nanopartikel untereinander, während des Heizens entstandene Agglomerate oder das vorhandene, isolierende CoO an der Partikeloberfläche eine Rolle, wodurch ein Tunnelmagnetowiderstand zu der Messung beitragen könnte. Über die genaue Dicke der Oxidschicht nach der Präparation der granularen Struktur kann leider keine Aussage getroffen werden, weil unbekannt ist inwieweit die CoO-Schicht an der Partikeloberfläche durch das reaktive N_2 - H_2 -Gasgemisch reduziert worden ist. Bei der Aufklärung dieser Frage könnte eine Probenpräparation im Plasma helfen, da ausgehend vom metallischen Zustand die Partikel kontrolliert oxidiert werden können, in dem sie einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt werden. Auf diese Weise ließe sich feststellen, ob und ab welcher Oxiddicke messbare Beiträge eines Tunnelmagnetowiderstandes auftreten.

Bei Wiederholungsmessungen der granularen Struktur lassen sich ebenfalls solche symmetrischen Auffälligkeiten beobachten, wobei die Höhe der Peaks von Messung zu Messung variieren kann. Dies ist besonders deutlich in Abb. 7.4 zu sehen, in der mehrere Magnetowiderstandsmessungen einer granularen Struktur gezeigt sind, für die Co-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von $\langle D \rangle = (14,9 \pm 0,43) \text{ nm}$ verwendet wurden. Die zugehörigen AGM-Messungen bei Raumtemperatur in der in-plane und out-of-plane Orientierung

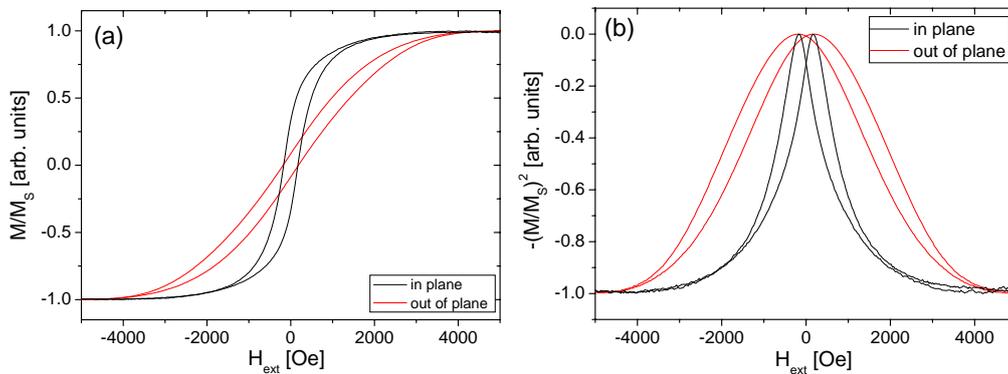


Abbildung 7.3: (a) AGM-Messungen bei Raumtemperatur der bei 400°C getemperten Co-Nanopartikel. Die Messungen wurden dabei in paralleler (schwarz) sowie senkrechter (rot) Orientierung der Substratebene zum äußeren Magnetfeld durchgeführt. (b) Aus den AGM-Messungen bestimmte $-(M/M_s)^2$ Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

der Probe zu dem externen Magnetfeld, für die bei 400°C getemperten Nanopartikel sind in Abb. 7.3 (a) zu sehen. Aufgrund der Größe der Nanopartikel ist ein deutliches Koerzitivfeld von 170 Oe für beide Messgeometrien zu erkennen. Da das Sättigungsfeld der out-of-plane Messung mit $H_{sat}=4200$ Oe um 1200 Oe größer ist als das Sättigungsfeld der in-plane Messung, kann von einer geringen Anisotropie mit einer leichten Richtung in der Substratebene ausgegangen werden. In Abb. 7.3 (b) ist der aus dem magnetischen Verhalten zu erwartende Magnetowiderstandsverlauf dargestellt.

Eine REM-Aufnahme dieser Nanopartikel ist bereits in Kap. 5 in Abb. 5.5 gezeigt worden. Die Kontaktierung der granularen Struktur erfolgte auf dem Rand des Tropfens in dem wie bereits in Kap. 5 gezeigt, diese Partikel vorzugsweise in Monolagen mit Zwischenpartikelabständen von $(4,5 \pm 0,9)$ nm angeordnet sind. Die in Abb. 7.4 abgebildeten GMR-Messungen wurden bei Raumtemperatur in der angegebenen Reihenfolge (a - f) nacheinander an gleicher Stelle auf dem Tropfenrand durchgeführt. Im Gegensatz zu Schichtproben bei denen bei Wiederholungsmessungen normalerweise kaum ein Unterschied gesehen wird, ist in diesem Fall eine deutliche Entwicklung des Effektes von Messung zu Messung zu beobachten:

Die GMR-Effektamplitude steigt im Laufe der sechs Messungen von etwa 0,6% auf 1,6% an und ist damit deutlich kleiner als der beobachtete GMR-Effekt für die 8 nm großen Nanopartikel. Dies kann eine Folge des größeren Durchmessers und Zwischenpartikelabstandes der hier verwendeten Nanopartikelprobe sein, da eine Abnahme des Magnetowiderstandseffektes mit zunehmenden Größen und Abständen der Partikel, aufgrund einer kleineren Streuwahrscheinlichkeit der Leitungselektronen, erwartet werden kann [228, 220]. Während der Verlauf des Magnetowiderstands für die ersten beiden Messungen (Abb. 7.4 (a und b)) noch dem aus den AGM-Messungen erwarteten Verlauf (vgl. 7.3 (b)) folgen, wird ab der dritten Messung (Abb. 7.4 (c)) bei hohem Widerstand ein deutliches Plateau sichtbar, das sich in den folgenden Messungen noch weiter ausprägt. Aus der ersten Messung (Abb. 7.4 (a)) ist ein Koerzitivfeld von etwa 180 Oe ermittelt worden, welches vergleichbar mit dem aus der AGM-Messung bestimmten Wert ist. Für die weiteren Messungen ist aufgrund des Plateaus eine genaue Bestimmung von H_c nicht möglich.

Ein möglicher Grund für die Veränderungen des Effektes liegt in einer Änderung des magnetischen Schaltverhaltens der Partikel. Durch Anlegen eines Magnetfeldes könnten sich

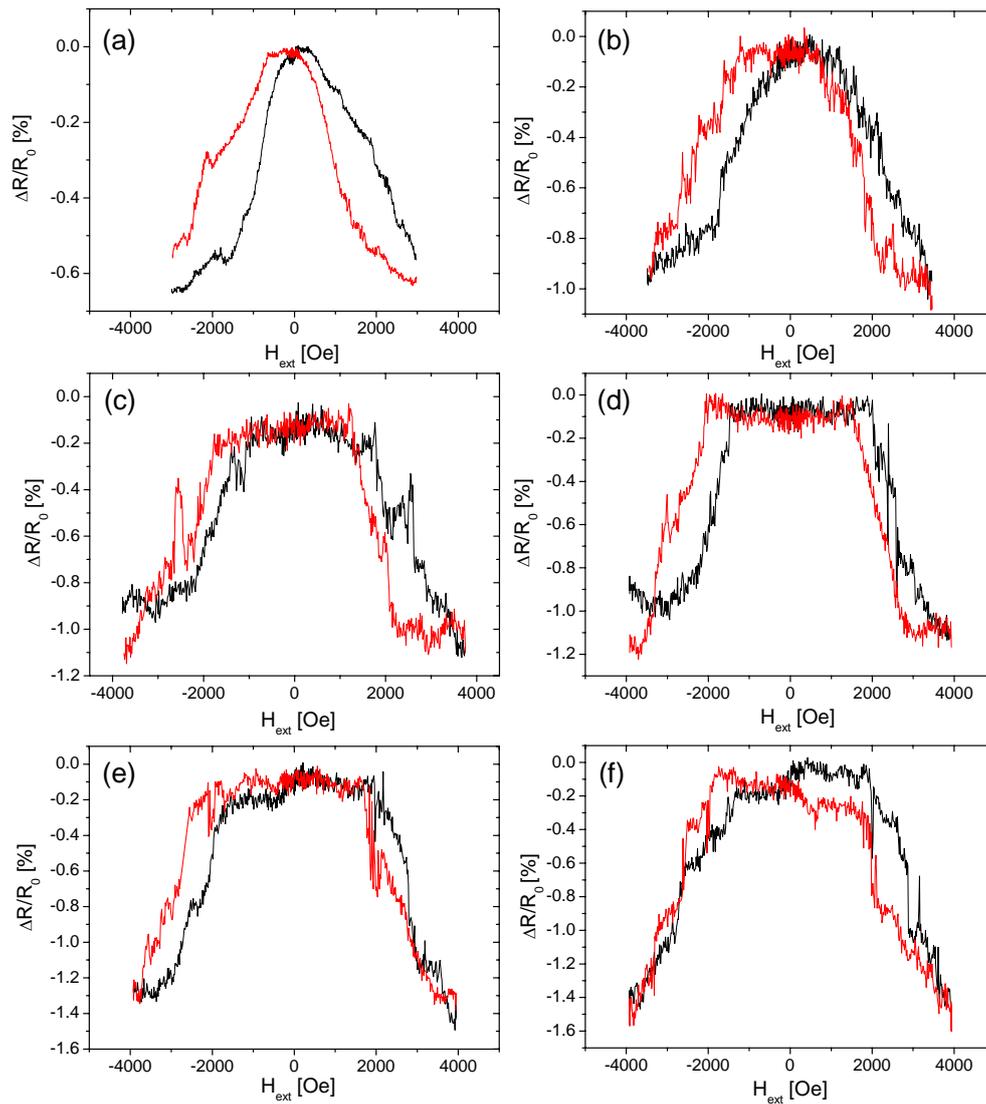


Abbildung 7.4: GMR-Messungen bei Raumtemperatur an einem granularen System bestehend aus etwa 15 nm großen Co-Nanopartikeln mit einer 5 nm dicken Cu-Abdeckung. Die Reihenfolge (a)-(f) entspricht der Reihenfolge der Messungen bei einem Probenstrom von 1 mA.

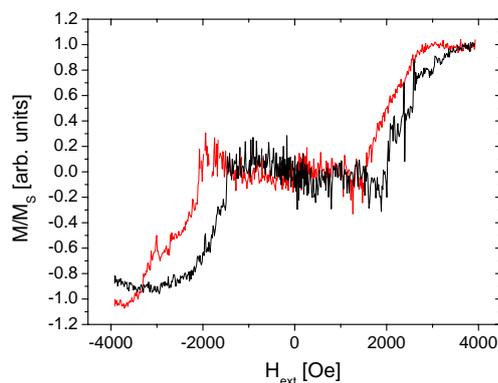


Abbildung 7.5: Mittels Gl. 7.1 aus der GMR-Messung in Abb. 7.4 (d) rückgerechnetes magnetisches Verhalten.

die Partikel, deren leichte Achsen der magnetokristallinen Anisotropie vorher statistisch verteilt waren, magnetisch „sehen“. Die Wechselwirkung könnte hierbei entweder direkt durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder indirekt über sich zwischen den Partikeln befindliche paramagnetische Reaktionsrückstände⁸ geschehen. Hierdurch würde ein kollektives Verhalten der Partikel in bestimmten Bereichen verursacht. Durch die Wechselwirkung untereinander wären die Partikel leichter zu sättigen als wechselwirkungsfreie, superparamagnetische Teilchen, wodurch die gesamte Messkurve mit zunehmender Dipolkopplung schmaler wird. Da das zu Verfügung stehende Magnetfeld nicht zur Sättigung der Probe ausreicht, ist ein immer größerer Teil der schmaler werdenden Messung im „Messfenster“ zu sehen, weshalb insgesamt der Effekt zuzunehmen scheint. Daher erscheint es möglich, dass bei diesen Messungen ein Übergang von überwiegend unabhängig schaltenden (Messung a) zu größtenteils magnetostatisch gekoppelten Nanopartikeln (Messung f) beobachtet werden kann. In diesem Fall wäre in Abb. 7.4 (a) nur die oberste Spitze der Magnetowiderstandsmessung für die magnetisch noch nicht stark gekoppelten Partikel dargestellt. Ein Hinweis für das kollektive Verhalten der Partikel ist in Abb. 7.4 (f) in Form der deutlich sichtbaren und nahezu spiegelsymmetrischen Stufen in der Messung gegeben, die durch das individuelle Schalten der magnetisch wie ein großes Partikel wirkenden Partikelcluster hervorgerufen werden könnte. Das breite Plateau der Messungen (c) bis (f) könnte in diesem Modell durch eine antiparallele Ausrichtung benachbarter „Partikeldomänen“ verstanden werden. In Abb. 7.5 ist das mittels Gl. 7.1, für die in Abb. 7.4 (d) gezeigte GMR-Messung, berechnete Um-magnetisierungsverhalten abgebildet. Die bis zu einem äußeren Feld von etwa ± 2000 Oe um Null schwankende Magnetisierung, verdeutlicht die Stärke der zwischen den Domänen vorliegenden antiferromagnetischen Kopplung, die das äußere Streufeld minimiert.

Fazit

Insgesamt lässt sich sagen, dass der granulare GMR-Effekt in den hier untersuchten Systemen sehr empfindlich auf leichte Veränderungen der magnetischen Konfiguration reagiert. Um bei Wiederholungsmessungen reproduzierbare GMR-Effekte sowie Sättigungsfelder zu erhalten, und hierdurch diese granularen Systeme auch interessant für industrielle Anwendungen zu machen, müssten kleinere, superparamagnetische und damit wechselwirkungsfreie Nanopartikel verwendet werden. Darüber hinaus müßte die Oxidationsstabilität der Nanopartikel verbessert werden, um zusätzliche Tunnelbarrieren aufgrund von Oberflä-

⁸Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Reste dieser Verunreinigungen (z.B. Co-Oleat Komplexe) auch nach Reinigungsschritten der Partikel im Anschluß an die Synthese noch vorhanden sein können.

chenoxiden zu vermeiden. Dies könnte beispielsweise durch die Verwendung von oxidationsstabilen Kern/Hülle Partikeln geschehen, wobei das äußere Material ein Edelmetall sein könnte. Ebenfalls viel versprechend bei der Klärung offener Fragen und für die Vermeidung von Metalloxiden erscheint die Präparation des granularen Systems durch die Verwendung eines Wasserstoffplasmas.

Dennoch lässt sich aufgrund der Ergebnisse sagen, dass die hier vorgestellte bottom-up Präparationsmethode für die Herstellung von granularen Strukturen basierend auf den ligandenstabilisierten, magnetischen Nanopartikeln geeignet für die Untersuchung der Transporteigenschaften dieser Systeme erscheint. Die bislang beobachtete maximale Effektamplitude von etwa 4% bei Raumtemperatur, liegt im Größenbereich der in der Literatur beschriebenen GMR-Effekte für granuläre CoCu-Systeme [223, 225, 222]⁹ und ließe sich noch verbessern durch eine Reduktion des Zwischenpartikelabstandes, durch die Stabilisation mit kurzkettingen Liganden, die Verwendung kleinerer, monodisperser Partikel sowie durch eine Optimierung der Partikelanordnung in Monolagen.

7.1.3 Granularer TMR

Da die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel durch eine organische und damit isolierende Ligandenhülle stabilisiert sind, können bei Messungen des elektrischen Transports an diesem Metall/Isolatorsystem Tunnelmagnetowiderstandseffekte erwartet werden. In Abb. 7.6 sind die mit TOPO stabilisierten FeCo-Nanopartikel dargestellt, die für die Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften verwendet worden sind. Durch die Analyse der TEM-Abbildung der Partikel (Abb. 7.6 (a)) ist ein mittlerer Durchmesser von $\langle D \rangle = (9,35 \pm 0,83)$ nm sowie ein minimaler Zwischenpartikelabstand von etwa 1,6 nm aufgrund der Stabilisierung mit TOPO bekannt. Aufgrund des mittleren Durchmessers ist ein superparamagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur zu erwarten, welches mittels einer AGM-Messung (Abb. 7.6 (b), schwarze Kurve) bestätigt worden ist. Bei Messung des magnetischen Moments der Probe bei 20 K, d.h. unterhalb der Blockingtemperatur dieser Partikel ist ein Koerzitivfeld von 43 Oe zu erkennen (rote Kurve). Das Sättigungsmoment der beiden Messungen ist nicht vergleichbar, da die Tieftemperaturmessung erst 50 Tage später erfolgte, d.h. die Partikel zu diesem Zeitpunkt bereits eine Oxidschicht aufwiesen.

Um die Transporteigenschaften der Partikel vermessen zu können, wurden durch einen „Lift-off“ Prozess¹⁰ mittels Elektronenstrahlolithographie Au-Elektroden auf einem Si/SiO₂-Substrat¹¹ hergestellt. Die Elektroden sind bei einer Schichtdicke von 5 nm Ta sowie 35 nm Au entweder 10, 20 oder 25 μm breit. Der Abstand zwischen den Elektroden wurde zwischen 2 μm und 15 μm variiert. Berücksichtigt man den Partikeldurchmesser von etwa 9,3 nm erhält man für eine Monolagenanordnung der Partikel zwischen den Elektroden eine Serienschaltung von etwa 200 bis 1500 FeCo-Nanopartikeln je nach Elektrodenabstand. Eine Übersicht der mit Au-Drähten auf einem IC-Sockel gebondeten Probe ist in Abb. 7.7 (a) gezeigt. Bevor die Nanopartikel aufgebracht wurden, ist die Struktur auf elektrische Leitfähigkeit durch z.B. nicht vollständig abgelöste Au-Reste zwischen den Kontakten geprüft worden. Die in Heptan gelösten Partikel sind durch Auftropfen von 0,2 μl der kolloidalen Lösung auf die strukturierte Probe aufgebracht worden. Der Tropfen wurde dabei so ge-

⁹Ein direkter Vergleich mit Literaturdaten nicht möglich ist, da herstellungsbedingt die Volumenanteile der magnetischen Cluster in der Matrix sowie Größen, Größenverteilungen und Formen der magnetischen Partikel stark variieren.

¹⁰Dieses Verfahren ist nötig, da durch den notwendigen Ätzschritt des positiv Lackes Au-Atome in das SiO₂ eindringen und auf diese Weise das Substrat leitfähig machen können [235].

¹¹100 nm Oxid, thermisch oxidiert.

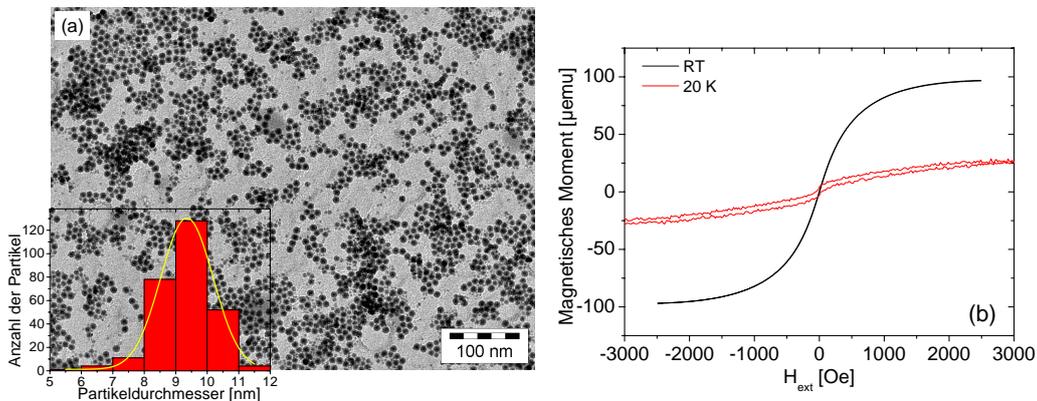


Abbildung 7.6: (a) Hellfeld-TEM-Aufnahme einer Monolage der verwendeten FeCo-Nanopartikel. Inset: mit einem mittleren Durchmesser von $\langle D \rangle = (9,35 \pm 0,83)$ nm. (b) AGM-Messungen der FeCo-Partikel direkt nach der Probenpräparation bei Raumtemperatur (schwarz) sowie nach einer Lagerungszeit von 50 Tagen bei 20 K (rot).

setzt, dass der Tropfenrand zwischen den Kontakten verläuft, wie in Abb. 7.7 (b) zu sehen ist. Eine Vergrößerung der interessanten Gebiete zeigt, dass sich in diesem Fall nicht wie in Kapitel 5 für Ölsäure stabilisierte Partikel gezeigt, Monolagen, sondern Doppel- bzw. Multilagen ausgebildet haben. Dieses wird vermutlich durch den geringen Zwischenpartikelabstand, der aus der Stabilisation mit TOPO resultiert verursacht, wodurch sich häufig bereits in dem Lösungsmittel Partikelgruppen bilden. Nichtsdestotrotz kann an diesen Stellen der elektrische Transport durch das Partikelübergitter untersucht werden.

Um eine Oxidation der FeCo-Nanopartikel möglichst zu vermeiden, ist die Zeit in der die Partikel normaler Luft ausgesetzt sind, d.h. während des Eintrocknens des Tropfens und dem Einbau der Probe in den Kryostaten auf wenige Minuten minimiert worden.

Bei drei Elektrodenpaaren wurde bei Raumtemperatur ein messbarer Widerstand gefunden. Die UI-Kennlinien bei Raumtemperatur der im Folgenden A, B und C genannten Elektroden sind in Abb. 7.8 (a) dargestellt. Auffällig ist, dass die Kennlinie von Elektrode

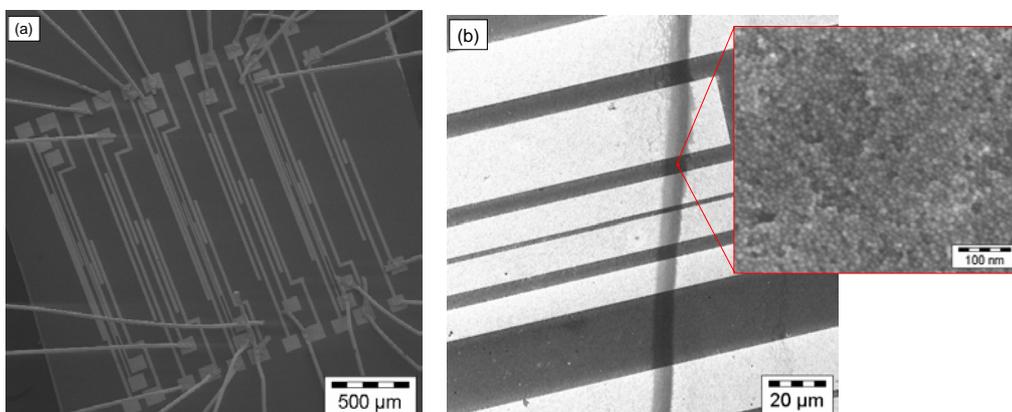


Abbildung 7.7: (a) Übersicht über die mit Au-Drähten gebundene Probe. (b) REM-Aufnahme von Elektroden zwischen denen der Tropfenrand verläuft. Die Vergrößerung zeigt die Anordnung der FeCo Nanopartikel zwischen den Kontakten.

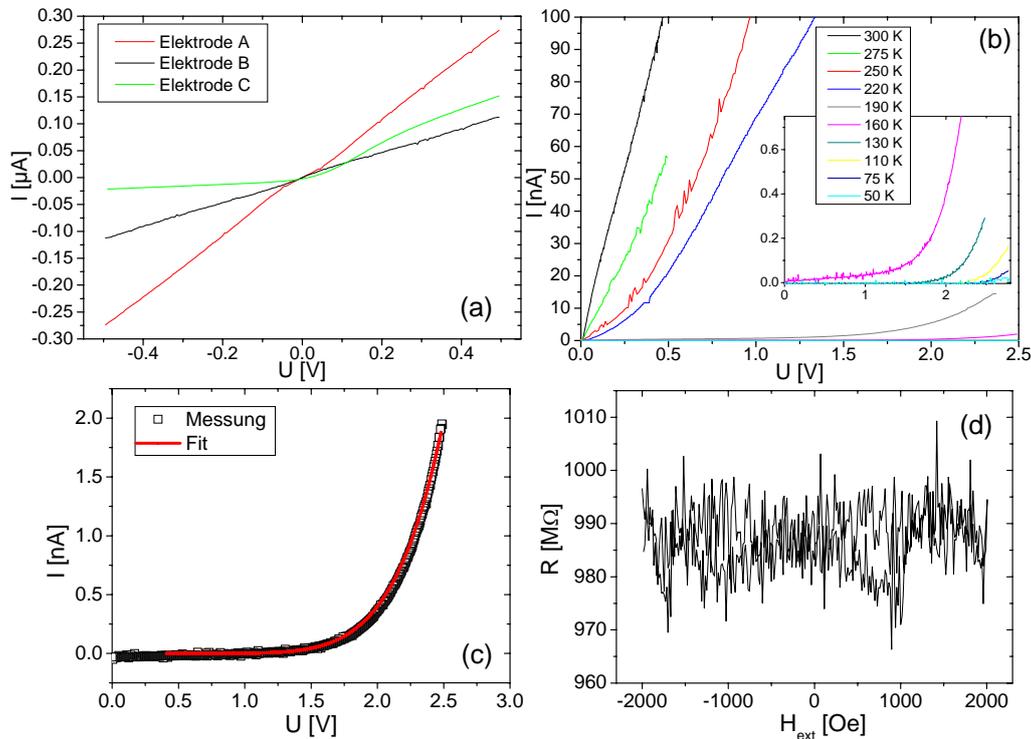


Abbildung 7.8: (a) UI-Kennlinien bei Raumtemperatur gemessen an verschiedenen Elektroden (b) UI-Kennlinien gemessen an Elektrode B bei verschiedenen Temperaturen. Inset: Zur besseren Sichtbarkeit sind bei gleicher Achsenbeschriftung die Kennlinien zwischen 50 und 160 K vergrößert abgebildet. (c) Vergleich der bei 130 K an Elektrode A gemessenen UI-Kennlinie und dem Fitergebnis mit Gleichung 7.2. (d) Messung des Widerstandes in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes für Elektrode B bei 190 K.

C sehr unsymmetrisch ist, wohingegen die beiden anderen Elektroden ein nahezu ohmsches Verhalten zeigen. Auf mögliche Gründe für das auffällige Verhalten von Element C wird am Ende des Abschnitts eingegangen. Die bei einer angelegten Spannung von 400 mV gemessenen Widerstände liegen bei 1,8 $\text{M}\Omega$ für Element A, 4,4 $\text{M}\Omega$ für B und 3,1 $\text{M}\Omega$ für C (bzw. etwa 21 $\text{M}\Omega$ bei $U = -400 \text{ mV}$). Die gemessenen Widerstände sind nicht vergleichbar, da sowohl die Elektroden verschiedene Abstände und Breiten aufweisen¹² als auch die Transporteigenschaften in granularen Systemen von der Ordnung der Partikel abhängen. Daher sind auch bei identischen Elektroden unterschiedliche Widerstände möglich, die durch Inhomogenitäten in der Partikelanordnung z.B. Anzahl der Partikellagen, Löcher etc. verursacht werden.

In Abb. 7.8 (b) sind die an Elektrode B gemessenen UI-Kennlinien für verschiedene Temperaturen gezeigt. Bei einer Kühlung der Probe steigt der Widerstand an und die UI-Kennlinie wird zunehmend nicht linear, was auf mögliche Tunneleffekte durch die metallischen Partikel hindeutet. Bei Temperaturen unter 130 K (siehe Inset in Abb. 7.8 (b)) ähnelt das Verhalten einer Coulomb-Blockade. Da die Ströme in diesem Temperaturbereich für das gemessene System so klein werden, dass sie außerhalb des zu Verfügung stehenden Messbereichs liegen, kann die theoretisch erwartete exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit von $T^{-1/2}$ (siehe Gl. 2.19) für Systeme aus ungeordneten, metallischen Nanopartikelanordnungen im Bereich der Coulomb-Blockade nicht überprüft werden [236]. Aus der Gruppe

¹²Abstände (Breite): Elektrode A: 3 (10) μm ; Elektrode B: 6 (20) μm ; Elektrode C: 15 (25) μm

von *B. Chaudret* sind vor kurzem vergleichbare Messungen für Anordnungen von ligandenstabilisierten, etwa 15 nm großen FeCo-Nanopartikeln vorgestellt worden [233, 234]. Die an diesen Strukturen bei Raumtemperatur gemessenen Widerstände weisen ein vergleichbares Verhalten auf, wie die in dieser Arbeit beobachteten. Durch die höhere Empfindlichkeit des dort verwendeten Messaufbaus konnte in Ref. [233] die bei tiefen Temperaturen erwartete Widerstandsabhängigkeit von der Temperatur für die ligandenstabilisierten FeCo-Nanopartikel bestätigt werden.

In dem Temperaturbereich der Coulomb-Blockade lassen sich die UI-Kennlinien in Anordnungen von Partikeln durch die Beziehung

$$I \propto [(U - U_G)/U_G]^\zeta \quad (7.2)$$

charakterisieren, wobei U_G die Grenzspannung ist oberhalb derer eine elektrische Leitung möglich wird [237]. Der Exponent ζ ist hierbei von der Dimension des Systems abhängig. In Ref. [238, 237] wurde $\zeta=1$ für eine 1D Anordnung und $\zeta=5/3$ für eine 2D Anordnung von metallischen Nanopartikeln berechnet. Für eine 3D Anordnung ist bislang theoretisch kein Wert ermittelt worden, es werden aber größere Exponenten erwartet. Experimentell ist an einer aus FeCo-Partikeln aufgebauten 3D Übergitterstruktur ein Exponent von $\zeta=3,75$ bestimmt worden [234].

Um abschätzen zu können, ob es sich bei dem hier untersuchten System um elektrischen Transport in 2 oder 3D handelt, sind die bei 130 K gemessenen UI-Kennlinien der Elektroden A und B mit der Beziehung 7.2 gefittet worden. In Abb. 7.8 (c) ist ein Beispiel für einen Fit des bei 130 K beobachteten Strom-Spannungsverhalten von Elektrode A gezeigt. Für die Fitparameter $U_G=(0,4 \pm 0,1)$ V und $\zeta=2,6 \pm 0,2$ lässt sich der gemessene Verlauf mit der Beziehung 7.2 sehr gut beschreiben. Aus einer entsprechenden Anpassung der Beziehung 7.2 an die Messung von Elektrode B ist ein Exponent von $1,6 \pm 0,05$ ermittelt worden [$U_G=(0,1 \pm 0,03)$ V]. Die bestimmten Werte für den Exponenten sind deutlich kleiner als der in der Literatur gefundene Wert für die 3D Überstruktur ($\zeta=3,75$ [234]) und vergleichbar mit Werten die in anderen experimentellen Arbeiten für 2D Anordnungen metallischer Partikel gefunden worden sind [239, 240, 241]. Dies spricht für einen zweidimensionalen Charakter des elektrischen Transports in der hier untersuchten Struktur.

Aus der Theorie wird ein Anstieg der Grenzspannung mit steigender Partikelanzahl sowie sinkender Temperatur erwartet [238, 237]. Die hier gefundenen niedrigen Werte von $U_G=0,4$ bzw. $0,1$ V würden daher vermutlich bei kleineren Temperaturen stark ansteigen. Beispielsweise ist für die 3D Übergitterstruktur aus FeCo-Partikeln in Ref. [234] bei einer Temperatur von 1,7 K eine Grenzspannung von 24 V gefunden worden.

Ein Magnetowiderstand konnte an diesen Strukturen leider nicht beobachtet werden. Eine typische Messung bei einer Temperatur von 190 K ist für Elektrode B in Abb. 7.8 (d) gezeigt. Ein möglicher Grund hierfür könnte darin liegen, dass das im Kryostaten zu Verfügung stehende Magnetfeld auf 2000 Oe begrenzt ist. Kürzlich ist von sehr hohen Magnetowiderstandseffekten (bis zu 3000%) in vergleichbaren Strukturen aus 15 nm großen ligandenstabilisierten FeCo-Nanopartikeln berichtet worden [239, 234]. Die bei diesen Messungen angelegten äußeren Magnetfelder zwischen 4 und 10 T reichten bei tiefen Temperaturen nicht zur Sättigung des Systems aus. Des Weiteren ist im vorherigen Abschnitt am granularen GMR beobachtet worden, dass der Magnetowiderstand bei hohen äußeren Magnetfeldern abrupt abnimmt und im Bereich kleiner Felder häufig ein Plateau beobachtet werden kann. Daher ist es möglich, dass die hier untersuchten Partikelsysteme ebenfalls einen Magnetowiderstand zeigen und in Abb. 7.8 (d) einen Teil des Plateaus sichtbar ist. Für eine Untersuchung des granularen TMR-Effektes erscheinen daher deutlich größere Magnetfel-

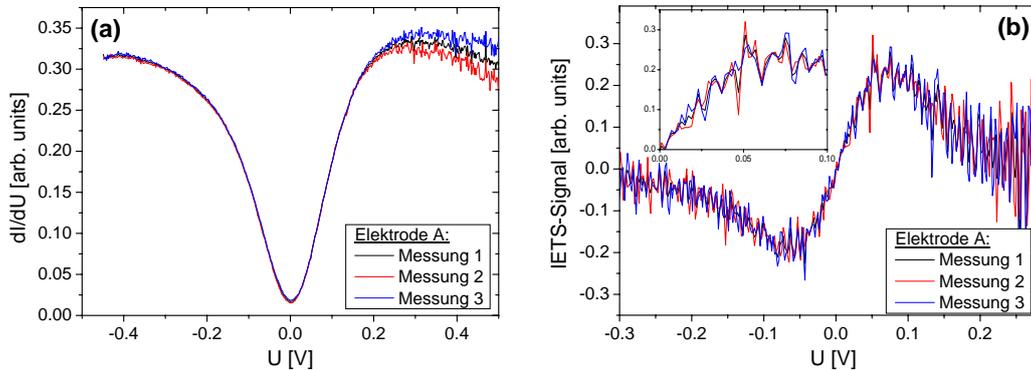


Abbildung 7.9: (a) dI/dU -Messungen an Elektrode A bei Raumtemperatur. (b) Aus der Ableitung der dI/dU -Messungen erhaltene IETS-Spektren. Das Inset zeigt einen vergrößerten Bereich.

der notwendig.

Darüber hinaus sind IETS-Messungen durchgeführt worden. In Abb. 7.9 sind jeweils drei dI/dU -Messungen bei Raumtemperatur an Elektrode A (a) sowie das durch Ableiten erhaltene IETS-Signal (b) gezeigt. Während bei hohen Spannungen, vermutlich aufgrund der hohen Temperatur, kleine Abweichungen sichtbar sind, sind die Messungen bei niedrigen Spannungen vergleichbar. Daher sind nähere Betrachtungen der IETS-Spektren nur im niedrigen Spannungsbereich sinnvoll. Dieser Bereich ist für positive Spannungen in dem Inset in Abb. 7.9 (b) nochmals vergrößert dargestellt. Hierin ist deutlich sichtbar, dass die wesentlichen Details der Messung reproduzierbar sind. Die große Anzahl der Peaks lässt sich dadurch verstehen, dass der Tunnelprozess durch viele Barrieren stattfindet, die zudem aufgrund der Abstandsverteilung verschieden groß sein können. Daraus ergibt sich für den elektrischen Transport eine Vielzahl an möglichen Wegen. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, die vorhandenen Inhomogenitäten der Probe, wie z.B. die Anzahl der Partikellagen, die Partikelgrößenverteilung, die in einer Verteilung der magnetischen Momente resultiert sowie verschieden stark ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln einen starken Einfluss auf das Spektrum haben. In Kap. 7.3.4 werden die Details der Messung nochmals aufgegriffen. Mehrere Messungen der UI-Kennlinie für Elektrode C bei 130 K sind in Abb. 7.10 gezeigt. Die bereits bei Raumtemperatur zu einer unsymmetrischen Messung führende Anordnung zeigt bei tiefen Temperaturen ein stark anisotropes Verhalten, das nicht durch Bandstruktureffekte erklärt werden kann. Die Form der Kennli-

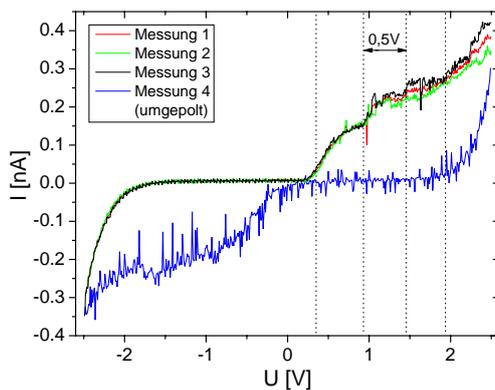


Abbildung 7.10: UI-Kennlinien für beide Polungsrichtungen gemessen an Elektrode C bei 130 K.

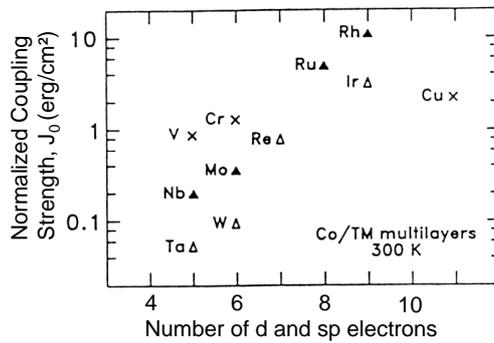


Abbildung 7.11: Logarithmische Auftragung der Kopplungsstärke, hier als J_0 dargestellt mit $J_0=J_L+J_Q$, in Abhängigkeit von der Anzahl der Elektronen in den nichtabgeschlossenen Schalen für Zwischenschichtmaterialien bestehend aus 3d, 4d, und 5d Elementen für Schichtungen mit Co. (aus [65])

nie ähnelt dem Verhalten einer Diode. Besonders auffällig ist der stufenartigen Anstieg des Stromes bei positiven Spannungen (für Messung 1-4) bei einem regelmäßigen Abstand von etwa 0,5 V. Dieser erinnert zunächst an die erwartete $I(U)$ -Abhängigkeit bei Einzelelektronen Tunnelprozessen durch Quantum Dots im Bereich der Coulomb-Blockade. Hierfür wird eine Stufenweite von $e/2C$ erwartet [96], wobei C die Kapazität des Clusters ist. Eine theoretische Abschätzung der Kapazität [242] durch $C = N\pi\epsilon_0\epsilon_r D \ln(1+D/s)$, wobei $N=12$ die Anzahl der nächsten Nachbarn, ϵ_r die dielektrische Konstante der organischen Hülle (hier: $\epsilon_r=2,2$ [233]), D der Durchmesser der Partikel und s der Zwischenpartikelabstand ist, erlaubt die erwartete Stufenweite auf etwa 9,1 mV abzuschätzen, welche deutlich kleiner ist als der beobachtete Stufenabstand. Als mögliche Ursache wäre ein leitender Kontakt mit dem Si-Substrat denkbar. Dieser könnte durch einen bereits vor der Strukturierung vorliegenden Kratzer entstanden sein, der nun unterhalb der Au-Kontakte verläuft. Da die Elektroden vor dem Aufbringen der Nanopartikel auf ihre Leitfähigkeit getestet worden sind und in diesem Fall kein messbarer Strom bei Raumtemperatur gefunden worden ist, erscheint es möglich, dass erst die Partikel einen leitenden Schottky-Kontakt zwischen den Au-Elektroden und dem darunter liegendem Si hergestellt haben. Damit wären die hier beobachteten Kennlinien aus einer Mischung des elektrischen Transports durch die metallischen Partikel und dem halbleitenden Si entstanden. Es sind jedoch auch andere Ursachen denkbar.

7.2 Untersuchung des spinabhängigen Transports in Heterostrukturen aus dünnen Co/Ru-Schichten und Co-Nanopartikeln

7.2.1 Das System Kobalt - Ruthenium

Der GMR-Effekt in Schichtsystemen aus Co/Ru/Co-Dreilagern wurde bereits 1990 von *S. P. Parkin et al.* nachgewiesen [79]. Ru als Zwischenschichtmaterial hat sich dabei als besonders technologisch interessant erwiesen, da es zu einer sehr starken Zwischenschichtaustauschkopplung führt. Dies ist deutlich in Abb. 7.11 zu erkennen, in der ein Vergleich von experimentell bestimmten Kopplungskonstanten für verschiedene metallische Zwischenschichtmaterialien bestehend aus den 3d, 4d und 5d Elementen in Kombination mit Co als magnetische Schicht dargestellt ist.

Als Konsequenz der großen Kopplungskonstanten sind Dreilager mit Ru als Zwischenschichtmaterial in der Technologie besonders interessant bei der Herstellung künstlicher Ferrimagnete z.B. in Spin-Ventil Strukturen [243, 78, 244, 75]. Ebenso erscheint Co/Ru für diese Arbeit ein vielversprechendes Modellsystem zu sein, um die Kopplung zwischen einer magnetischen Co-Schicht und Co-Nanopartikeln sowie den spinabhängigen Elektro-

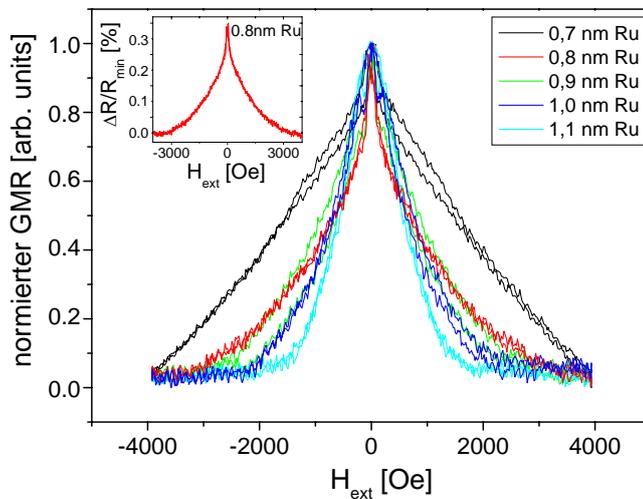


Abbildung 7.12: Normierte GMR-Messungen bei Raumtemperatur an $\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_x/\text{Co}_{4nm}$ -Dreilagern für verschiedene Ru-Schichtdicken zwischen 0,7 nm und 1,1 nm. Der Inset zeigt die GMR-Messung mit einer Effektamplitude von 0,37% für den Co/Ru/Co-Dreilager mit einer 0,8 nm dicken Ru-Zwischenschicht.

nenstransport in einer solchen Dünnschicht-Nanopartikel Heterostruktur zu untersuchen.

In Abb. 7.12 sind GMR-Messungen bei Raumtemperatur an Dreilagern bestehend aus $\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_x/\text{Co}_{4nm}$ für verschiedene Ru-Schichtdicken gezeigt. Die Schichten sind über DC- und RF-Sputtern auf einem Si-Wafer hergestellt worden. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Messungen normiert dargestellt.

An den Messungen sieht man die Abhängigkeit des Sättigungsfeldes, welches nach Gleichung 2.16 ein Maß für die Kopplungsstärke ist, von der Ru-Schichtdicke. Während die Probe mit einer 0,7 nm dicken Ru-Schicht mit dem maximal möglichem Magnetfeld von 3900 Oe nicht mehr zu sättigen ist, nimmt H_{sat} mit zunehmender Schichtdicke bis auf 1830 Oe bei einer Ru-Dicke von 1,1 nm ab. Dieses Verhalten stimmt für den hier gezeigten Schichtdickenbereich gut mit den in der Literatur zu findenden Abhängigkeiten von H_{sat} , bzw. der Kopplung von der Ru-Schichtdicke überein (siehe z.B. [245, 79, 246]). Aus den gemessenen Sättigungsfeldern sowie den experimentell bestimmten Magnetisierungen einer 3 nm bzw. 4 nm dicken Co-Schicht¹³ sind mittels Gleichung 2.16 näherungsweise, d.h. unter Vernachlässigung der biquadratischen Kopplung, die zugehörigen bilinearen Kopplungskonstanten bestimmt worden. Damit liegen die Kopplungskonstanten zwischen $-0,119 \text{ mJ/m}^2$ für die dickste und kleiner als $-0,259 \text{ mJ/m}^2$ im Falle der dünnsten Ru-Schicht. Die gemessenen GMR-Amplituden zwischen 0,3% und 0,6% sind in etwa vergleichbar mit den in der Literatur angegebenen Effektamplituden für Co/Ru/Co-Dreilager ohne optimierte Wachstumsschicht (siehe Tab. 7.2). Bei geeigneter Wachstumsschicht, wie z.B. $\text{Fe}_{5nm}/\text{Co}_{0,5nm}/\text{Cu}_{3nm}$ kann der GMR-Effekt z. B. durch Verbesserung der Schichtrauigkeit auf etwa 1,7% bei Raumtemperatur erhöht werden, wie in [245] an diesem System gezeigt worden ist¹⁴.

In Tabelle 7.1 ist ein Überblick über die gemessenen GMR-Effekte, die Sättigungsfelder

¹³Aus Kap. 6.2 ist bekannt: $M_{3nmCo} = 297 \text{ emu/cm}^3 (= 297 \text{ kA/m})$ und $M_{4nmCo} = 593 \text{ emu/cm}^3 (= 593 \text{ kA/m})$.

¹⁴Ein möglicher Grund für diese insgesamt recht niedrigen GMR-Effekte kann eine Durchmischung von Co und Ru an der Grenzfläche sein [77, 245]. Dies erscheint plausibel, da aus dem binären Phasendiagramm (siehe Anhang) der Elemente Co und Ru ersichtlich ist, dass dieses System über einen großen Zusammensetzungs- und Temperaturbereich mischbar ist [247]. Die Co-Atome in der Durchmischungszone sind nur schwach gekoppelt und bilden somit Streuzentren mit gleichen Streuwahrscheinlichkeiten für beide Spintypen, wodurch die Effektamplitude abnimmt [77, 94].

Ru-Dicke [nm]	GMR [%]	H_{sat} [kOe]	H_{sat} [kA/m]	J_{AF} [mJ/m ²]
0,7	>0,62	>4	>318,31	<- 0,26
0,8	0,37	3,5	278,52	-0,23
0,9	0,42	3,3	262,61	-0,21
1,0	0,35	2,25	179,05	-0,15
1,1	0,34	1,83	145,63	-0,12

Tabelle 7.1: Übersicht über Effektamplituden, Sättigungsfelder und die mittels Gl. 2.16 berechneten, bilinearen Kopplungskonstanten der in Abb. 7.12 dargestellten GMR-Messungen an $\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_x/\text{Co}_{4nm}$ -Dreilagern für verschiedene Ru-Schichtdicken. Die angegebene GMR-Amplitude für die Ru-Dicke von 0,7 nm bezieht sich auf die Widerstandsänderung zwischen Nullfeld und maximalen Magnetfeld, da das anlegbare Magnetfeld nicht zur vollständigen Sättigung ausreichte.

sowie die berechneten Kopplungskonstanten für die verschiedenen Ru-Schichtdicken gegeben. Ein direkter Vergleich mit den in Tab. 7.2 gegebenen Literaturwerten ist jedoch nicht möglich, da unterschiedliche Herstellungsmethoden zu verschiedenen Aufwuchsbedingungen der Schichten führen und somit die Kopplung und die Effektamplitude beeinflussen. Es wird jedoch deutlich, dass sowohl die hier gefundenen GMR-Effekte als auch die Kopplungskonstanten in dem Größenbereich der in der Literatur zu findenden Werte liegen.

Für die weiteren Experimente wurde eine Ru-Dicke von 0,8 nm gewählt, da bei dieser Schichtdicke der Dreilager die größtmögliche Kopplungskonstante aufweist und gleichzeitig noch vollständig zu sättigen ist¹⁵. Die Messung an diesem Schichtsystem ist daher zur Verdeutlichung in dem Inset in Abb. 7.12 nochmals abgebildet.

7.2.2 Untersuchung der Heterostruktur

Um den elektrischen Transport in einer Dünnschicht-Nanopartikel Heterostruktur untersuchen zu können, wurde die obere Co-Schicht des $\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_{0,8nm}/\text{Co}_{4nm}$ -Dreilagern durch

¹⁵Bei dünneren Zwischenschichtdicken, d.h. bei $t_{Ru} < 0,6$ nm überwiegt die biquadratische Kopplung. Bei Ru-Dicken unter 0,4 nm wird eine ferromagnetische Kopplung beobachtet [77].

Schichtsystem	GMR [%]	H_{sat} [kOe]	J [mJ/m ²]	Quelle
$\text{Ru}_{10nm}[\text{Co}_{1,8nm}/\text{Ru}_{0,8nm}]_{20}/\text{Ru}_{5nm}$	2,3	<10		Par90
$\text{Ru}_{10nm}[\text{Co}_{1,8nm}/\text{Ru}_{1,1nm}]_{20}/\text{Ru}_{5nm}$	0,18	4		Par90
$\text{Ru}_{10nm}[\text{Co}_{1,8nm}/\text{Ru}_{1,9nm}]_{20}/\text{Ru}_{5nm}$	0,73	3		Par90
$\text{Ru}_{15nm}/\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_{0,6nm}/\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_{4nm}$	0,08	3,5	-0,7	Col00
$\text{Fe}_{10nm}/\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_{0,5nm}/\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_{5nm}$	0,25	5	-1,1	Col00
$\text{Fe}_{5nm}/\text{Co}_{0,5nm}/\text{Cu}_{3nm}/\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_{0,5nm}/\text{Co}_{3nm}/\text{Cu}_{2nm}/\text{Cr}_{2nm}$	1,7	8	-1,7	Col00
$\text{Co}_{3,2nm}/\text{Ru}_{1,2nm}/\text{Co}_{1,2}$		20	-1,4	vdB99
$\text{Co}_{3,2nm}/\text{Ru}_{1,2nm}/\text{Co}_{1,5}$		13	-1,3	vdB99
$\text{Co}_{3,2nm}/\text{Ru}_{1,2nm}/\text{Co}_{1,8}$		9	-1,0	vdB99
$\text{Co}_{3,2nm}/\text{Ru}_{1,2nm}/\text{Co}_{3,2}$		10	-1,4	vdB99

Tabelle 7.2: Übersicht über einige Literaturwerte für GMR, Sättigungsfelder und Zwischenschichtaustauschkopplung. Details zur entsprechenden Probenpräparation und Messung sind in den jeweiligen Referenzen zu finden (Par90: [79], Col00: [245], vdB99: [77]).

die in Abb. 7.13 (a) gezeigten Co-Nanopartikel ausgetauscht. Die Co-Nanokristalle haben einen mittleren Durchmesser von 12,01 nm bei einer Standardabweichung von 1,04 nm und sind mit Ölsäure und Ölämin als Liganden stabilisiert. Sie wurden durch Aufschleudern auf die Co/Ru-Schichten aufgebracht¹⁶. Dieses System ist anschließend wie in Kap. 7.1.1 beschrieben, für 5 h bei 400°C in reduzierender Atmosphäre geheizt¹⁷ und anschließend bei Raumtemperatur mit einer dünnen Cu-Schicht als Kontaktvermittler und Oxidationsschutz bedeckt worden.

Der Einfluss des Heizschrittes auf die magnetischen und strukturellen Eigenschaften von Co-Nanopartikeln ist bereits in der Diplomarbeit ausführlich diskutiert worden und soll hier daher nur kurz behandelt werden (für weitere Details siehe [37] Kap. 4.3). Analog zu den dort gezeigten Experimenten ist hier für die verwendeten Co-Partikel eine AGM-Probe der Partikel direkt nach dem Auftropfen der Partikellösung sowie nach einer Auslagerung bei 400°C für 5 h gemessen worden. Ein Vergleich der normierten AGM-Messungen ist in Abb. 7.13 (b) zu sehen. Deutlich ist die Erhöhung des Koerzitivfeldes von 36 Oe auf 149 Oe nach dem Heizen zu erkennen, während das Sättigungsfeld bei etwa $H_{sat} = 3000$ Oe nahezu unverändert bleibt. Dieser Anstieg des Koerzitivfeldes ist in [37] auf eine Änderung der Kristallstruktur von der fcc nach hcp Co-Phase zurückgeführt worden. Die Kristallisation der Partikel in der hcp Co-Phase nach dem Heizen ist hier ebenfalls durch eine Röntgenreflektometrie-Messung bestätigt worden (hier nicht gezeigt, vgl. [37, 29]). Ähnlich wie in Kap. 6.4 beschrieben, lässt sich auch an dieser Probe eine deutliche Anisotropie mit einer Vorzugsrichtung parallel zu der Probenoberfläche beobachten, die durch starke dipolare Wechselwirkungen zwischen den Partikeln bzw. eine mögliche leichte Abflachung der Partikeln während der Auslagerung [37] verursacht werden kann. Ein Vergleich der AGM-Messungen in der in-plane und out-of-plane Geometrie ist in dem Inset in Abb. 7.13 (b) abgebildet. Aus der Magnetisierungskurve in der schweren Richtung lässt sich ein Anisotropiefeld von $H_a = (8000 \pm 300)$ Oe ablesen. Unter der Voraussetzung der uniaxialen Kristallstruktur von hcp Co lässt sich mittels der Beziehung $K_{uniaxial} = \frac{M_S H_a}{2}$ eine Anisotropiekonstante von $K_{uniaxial} \approx (3 \pm 0,52) \cdot 10^6$ erg/cm³ abschätzen, wobei für die Berechnung die experimentell bestimmte Sättigungsmagnetisierung der Partikel von $M_S = 747$ emu/cm³ verwendet wurde (siehe Kap. 6.2). Dieser Wert ist etwas kleiner als der Literaturwert für die Bulk-Anisotropiekonstante von hcp Co von $K_{Lit} = 4,1 \cdot 10^6$ erg/cm³ [62], liegt aber in der gleichen Größenordnung.

Zur Untersuchung des Einflusses des Heizschrittes auf die magnetischen Eigenschaften der Co/Ru-Zweilagere sind AGM-Messungen an einem 4×4 mm² großen Stückchen der unbedeckten Co/Ru-Schicht vor und nach der Auslagerung bei 400°C für 5 h durchgeführt worden (siehe Abb. 7.14). Das Koerzitivfeld bleibt konstant bei 21 Oe, während das Sättigungsmoment um etwa 7% von 33,9 μ emu auf 31,5 μ emu abnimmt. Diese leichte Abnahme des Sättigungsmoments ist wahrscheinlich auf die Messgenauigkeit zurückzuführen¹⁸. Alternativ wäre auch eine Interdiffusion an der Co/Ru-Grenzfläche denkbar, welche zu einer Abnahme des magnetischen Moments führen könnte. Da es sich in dem hier untersuchten Fall um nur zwei dünne Schichten handelt, war eine direkte Untersuchung der Diffusion mittels Röntgenreflektometrie an diesem System nicht möglich. Im Falle von Multilagen kann über die Abnahme der Intensität an den Satelliten Peaks die Stärke der Interdiffusion

¹⁶Bei dieser Präparation wurde besonders darauf geachtet eine Oxidation der Partikeloberfläche zu vermeiden. Die Nanopartikel hatten nur während der Zeit des Aufschleuderns Kontakt mit Luft.

¹⁷Basisdruck: $1,5 \cdot 10^{-7}$ mbar, mit Formiergas: $1 \cdot 10^{-2}$ mbar

¹⁸Durch die weitere Probenhandhabung kann beispielsweise ein Abrieb von magnetischem Material verursacht werden.

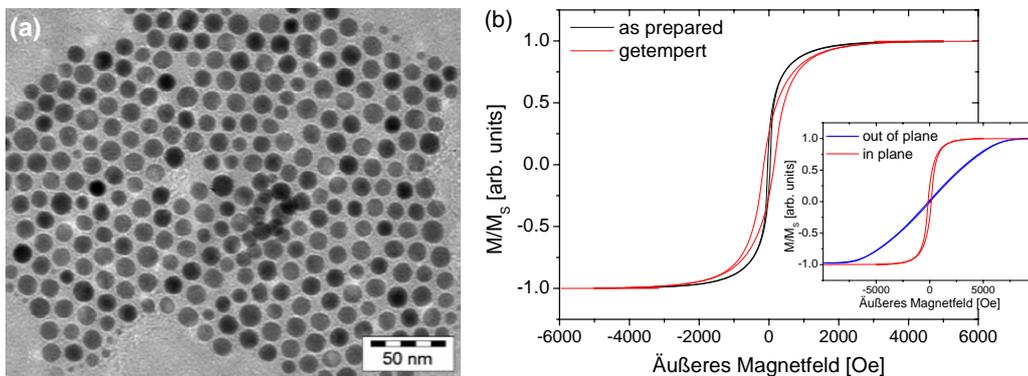


Abbildung 7.13: (a) Hellfeld-TEM-Aufnahme einer Monolage der verwendeten Co-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von $\langle D \rangle = (12,01 \pm 1,04)$ nm. (b) AGM-Messungen der Co-Partikel bei Raumtemperatur im „as prepared“-Zustand nach der Probenpräparation (schwarz) sowie nach einer Auslagerung der Probe für 5 h bei 400°C (rot). Der Inset zeigt einen Vergleich der AGM-Messungen der getemperten Probe in der in-plane (rot) und out-of-plane (blau) Orientierung zum äußeren Magnetfeld.

zwischen benachbarten Schichten bestimmt werden [248]. Eine solche Untersuchung an polykristallinen $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}(2\text{ nm})/\text{Ru}(1\text{ nm})$ -Multilagensystemen ist von *Svedberg et al.* in einem Temperaturbereich von 450°C - 540°C durchgeführt worden [248]. Die dort gefundene hohe Aktivierungsenergie für Bulk-Diffusion von $E_a = 4,95\text{ eV}$ ¹⁹ und die Abwesenheit von Diffusion entlang von Korngrenzen in dem untersuchten Temperaturbereich ist zumindest ein Hinweis darauf, dass eine starke Interdiffusion in den hier untersuchten Co/Ru-Lagen bei Heiztemperaturen von 400°C unwahrscheinlich ist. Im Falle einer Interdiffusion würde ebenfalls ein Anstieg des Koerzitivfeldes erwartet, was hier nicht beobachtet werden konnte.

In Abb. 7.15 ist die Magnetowiderstandsmessung bei Raumtemperatur an der Dünnschicht-Nanopartikel Heterostruktur gezeigt. Verglichen mit den Referenzmessungen²⁰ ist ein deut-

¹⁹Der effektive Interdiffusionskoeffizient D ist definiert durch $D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$. Der in [248] gefundene Vorfaktor D_0 beträgt $6,43 \cdot 10^{-9}\text{ m}^2/\text{s}^2$.

²⁰Als Referenzproben dienten Systeme aus einerseits $\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_{0,8nm}/\text{Cu}$ ohne Partikelmonolage und andererseits $\text{Ru}_{0,8nm}/\text{Co}$ -Nanopartikel/ Cu ohne untere Co-Schicht, die auf identische Art und Weise behandelt worden sind. Hierdurch kann als Ursache des gemessenen GMR-Effektes eine Überlagerung von Beiträgen die aus der antiferromagnetischen Zwischenschichtaustauschkopplung und granularen Effekten herrühren, die entweder durch das Co-Nanopartikel/ Cu -System oder durch eine Vermischung von Co und Ru an der Grenzfläche entstehen könnten, ausgeschlossen werden.

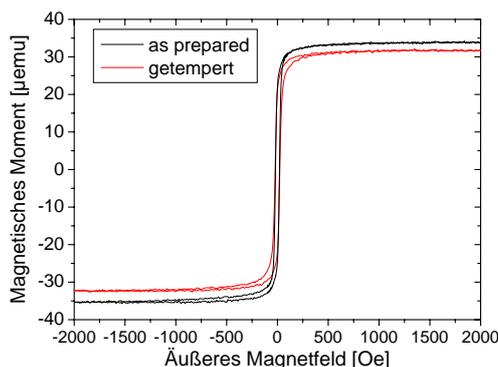


Abbildung 7.14: AGM-Messung des $\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_{0,8nm}$ -Schichtsystems bei Raumtemperatur im „as prepared“-Zustand (schwarz) sowie nach einer Auslagerung der Probe für 5 h bei 400°C (rot).

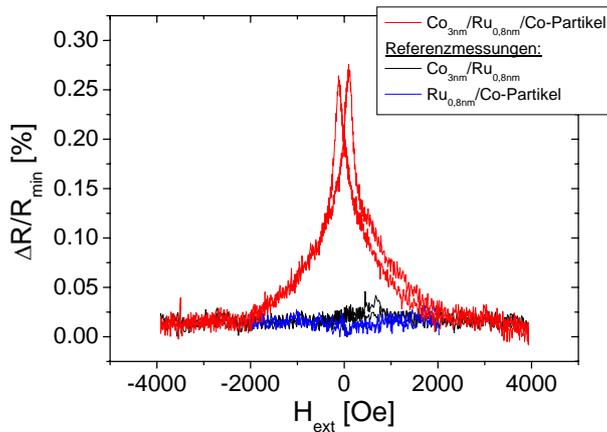


Abbildung 7.15: GMR-Messung bei Raumtemperatur an einer $\text{Co}_{3\text{nm}}/\text{Ru}_{0,8\text{nm}}/\text{Co}$ -Nanopartikel Heterostruktur (rot). Die schwarze (blaue) Linie zeigt die Messung an einer identisch behandelten $\text{Co}_{3\text{nm}}/\text{Ru}_{0,8\text{nm}}$ - ($\text{Ru}_{0,8\text{nm}}/\text{Co}$ -Nanopartikel-) Referenzprobe. Alle Proben sind mit einer dünnen Cu-Schicht abgedeckt.

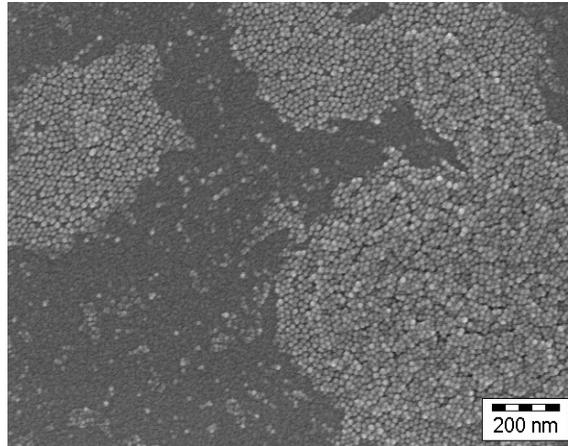
licher GMR-Effekt mit einer Effektamplitude von 0,27% zu beobachten. Das Koerzitivfeld der Messung ist mit etwa 120 Oe deutlich größer als das Koerzitivfeld des vergleichbaren $\text{Co}/\text{Ru}/\text{Co}$ -Dreilagere von $H_c = 40$ Oe und wird daher hauptsächlich durch die Co-Nanopartikel bestimmt²¹. Das Sättigungsfeld der GMR-Messung liegt zwischen 2000 und 3000 Oe und ist damit erheblich kleiner als das $H_{\text{sat}} = 3900$ Oe des Dreilagere vergleichbarer Ru-Dicke. Dies könnte auf eine kleinere antiferromagnetische Zwischenschichtaustauschkopplung in der Heterostruktur deuten verglichen mit dem entsprechendem Schichtsystem. Bei einem Vergleich der beiden Systeme muß jedoch berücksichtigt werden, dass die Zeeman-Energie im Falle der Heterostruktur größer und daher das Sättigungsfeld bei angenommener gleicher Kopplungsstärke kleiner ist. Der Grund hierfür ist das größere magnetische Moment der Partikel verglichen mit der 4 nm dicken Co-Schicht in dem Schichtsystem.

Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt behandelten Schichtproben kann die bilineare Kopplungskonstante in diesem Fall nicht über Gl. 2.16 abgeschätzt werden, da hier die Dicke der Partikelschicht variiert. Die Änderung der Schichtdicke wird einerseits direkt durch die Durchmesser- und die Verteilung der Partikel hervorgerufen. Andererseits kann der ideale Fall einer geschlossenen Partikelmonolage ohne weiteren äußeren Einfluss wie z.B. angelegte Magnetfelder, chemische Modifikation der Probenoberfläche, oder geeignete Template nur in einem Größenbereich von einigen μm^2 erreicht werden (vgl. Kap. 5). Da die äußeren Kontakte bei der verwendeten vier-Punkt Messung 1,1 cm und die inneren Kontakte ca. 0,4 cm voneinander entfernt sind, kann nicht von einer gleichmäßigen Monolagenbedeckung der gesamten zum GMR-Effekt beitragenden Probenfläche ausgegangen werden. Dass dies auch bei der untersuchten Probe zutrifft, zeigt die REM-Aufnahme in Abb. 7.16. Neben Bereichen mit Partikelmonolagen sind in dem gezeigten Ausschnitt vom Rand der Probe auch Bereiche mit einer Partikelanordnung in Doppellagen sowie Gebiete ohne Partikel zu erkennen.

Daher kann bei dieser Transportmessung vermutlich von einer Überlagerung der Beiträge unabhängiger Gebiete mit verschieden starker Kopplung, aufgrund lateraler Inhomogenität

²¹Das durch die AGM-Messung bestimmte Koerzitivfeld ist etwas größer als das Koerzitivfeld welches in der GMR-Messung gefunden wurde. Dieser Unterschied lässt sich durch zwei Unterschiede zwischen den Proben erklären: Erstens handelt es sich einmal um eine Partikelmonolage und im Fall der AGM-Probe um eine getropfte Multilage, wodurch die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln verstärkt werden können. Zweitens wurde die AGM-Probe zeitlich erst später präpariert, wodurch die Partikel bereits eine dickere Oxidschicht aufweisen dürften, womit eine Erhöhung des Koerzitivfeldes einhergeht.

Abbildung 7.16: REM-Aufnahme von einem Teil der Probenoberfläche. Deutlich sind die unterschiedlichen Bereiche der Partikelanordnung in Mono- und Doppellagen sowie Gebiete ohne Partikelbedeckung zu erkennen.



ten und daraus resultierender unterschiedlicher magnetischer Momente ausgegangen werden. Dass Gebiete unterschiedlicher Kopplung vorliegen, zeigt sich ebenfalls bei der Untersuchung des Ummagnetisierungsprozesses. In Abb. 7.17 ist eine AGM-Messung von einem Teilstück der Probe gezeigt, wobei das angelegte Magnetfeld parallel zur Probenoberfläche orientiert war.

Legt man die Vorstellung eines Ummagnetisierungsprozesses in idealen austauschgekoppelten Schichtsystemen zugrunde, lässt sich das beobachtete magnetische Verhalten der Heterostruktur bei der Magnetisierungsumkehr (schwarze Kurve, Abb. 7.17) wie folgt vorstellen: Bei magnetischen Feldern größer als 3000 Oe sind sowohl die magnetischen Momente der unteren Co-Schicht als auch die der Partikel parallel zur Feldrichtung orientiert (Abb. 7.17, Bereich I). Bei Verkleinerung des Feldes drehen sich zunächst die antiferromagnetisch gekoppelten Bereiche die das kleinere magnetische Moment aufweisen. Weil in dieser Probe die Partikel das größere magnetische Moment aufweisen²², wird vermutlich zuerst die untere Co-Schicht drehen um die energetisch günstigere antiparallele Konfiguration zu der Orientierung der Partikelmomente zu erhalten (Bereich II). Die Hysterese beim Nulldurchgang im Bereich III resultiert aus einem Drehen des Nettomoments der gekoppelten Bereiche. Hier dreht die Magnetisierungsrichtung der Partikel und die der gekoppelten Schicht, so dass die antiparallele Einstellung bestehen bleibt. In Abschnitt IV dreht sich die Magnetisierungsrichtung der Co-Schicht bei wachsendem negativen Magnetfeld wieder in die Feldrichtung bis im Abschnitt V die Sättigung in negativer Feldrichtung erfolgt ist. Zusätzlich ist in Abb. 7.17 der nach Gl. 7.1 aus der Magnetisierungskurve zu erwartende Verlauf des Magnetowiderstands gezeigt (rote Kurve). Dieser berechnete GMR-Effekt weist deutliche Unterschiede zu dem gemessenen Verhalten auf (vgl. Abb. 7.15). Diese können vermutlich auf einen Anteil ungekoppelter, oder ferromagnetisch²³ an die Schicht gekop-

²²Aus der AGM-Messung in Abb. 7.14 ist für $\text{Co}_{3nm}/\text{Ru}_{0,8nm}$ -Schichten einer vergleichbaren Probengröße ein Sättigungsmoment von $31,5 \mu\text{emu}$ bekannt. Das Sättigungsmoment der gemessenen Heterostruktur beträgt hingegen $1,2 \text{ memu}$ und wird größtenteils durch das große magnetische Moment der Co-Partikel bestimmt. Bei der AGM-Messung der Partikelprobe ist ein Sättigungsmoment von $1,26 \text{ memu}$ gefunden worden.

²³Eine ferromagnetische Kopplung zwischen der Co-Schicht und den Partikeln ist denkbar, da eine erhöhte Rauigkeit der Schichten infolge der Auslagerung nicht ausgeschlossen werden kann. Hierdurch könnte es teilweise zu einer Néel-Kopplung, oder in Bereichen sehr dünner Ru-Dicke sogar zu einer direkten Kopplung kommen. Des Weiteren wären unvollständig entfernte Ligandenhüllen denkbar, deren Rückstände die Dicke der Zwischenschicht erhöhen und so aufgrund der oszillierenden Natur der Zwischenschichtaustauschkopplung

pelter Partikel zurückgeführt werden. Diese Partikel würden zu der AGM-Messung, die eine absolute Messung gesamten magnetischen Volumens darstellt, aber nicht zwangsweise zu der GMR-Messung beitragen.

Um dennoch einen Vergleich der Kopplung zwischen dem reinen Schichtsystem und der Schicht-Nanopartikel-Heterostruktur zu ermöglichen, wird der Ummagnetisierungsprozess, der dem jeweiligen beobachteten GMR-Effekt zugrunde liegt, untersucht. Dieser ist mit Gl. 7.1 aus den Magnetowiderstandsmessungen berechnet worden und in Abb. 7.19 dargestellt.

Für austauschgekoppelte Schichten lässt sich solch ein Ummagnetisierungsprozess durch Betrachtung des Minimums der Gesamtenergie, die sich aus den Energiebeiträgen der verschiedenen Wechselwirkungen der Schichten untereinander sowie dem Einfluss des äußeren Magnetfeldes zusammensetzt, theoretisch beschreiben. Eine Näherung für die Gesamtenergie ist durch den folgenden Ausdruck gegeben [75]:

$$\begin{aligned}
 E_{gesamt} = & -J_L \cos(\Delta\phi) - J_Q(\cos(\Delta\phi))^2 \\
 & - \mu_0 H (M_1 d_1 \cos\phi_1 + M_2 d_2 \cos\phi_2) \\
 & + K_1 d_1 (\sin(\phi_1 - \phi_{easy}))^2 + K_2 d_2 (\sin(\phi_2 - \phi_{easy}))^2 \quad (7.3)
 \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnet J_L (J_Q) die bilineare (biquadratische) Zwischenschichtaustauschkopplungskonstante, $\Delta\phi$ die relative Orientierung der Magnetisierungen der beiden ferromagnetischen Schichten zueinander, H das äußere Magnetfeld, M_i die Sättigungsmagnetisierung der i ten magnetischen Schicht der Dicke d_i , K_i die uniaxiale Anisotropiekonstante der Schicht i und ϕ_{easy} beschreibt den Winkel der leichten Richtung relativ zum äußeren Feld. Die beiden ersten Terme beschreiben die Energiedichte pro Einheitsfläche der bilinearen sowie biquadratischen Zwischenschichtaustauschkopplung (siehe Gl. 2.15) [77], der dritte und vierte Term die Beiträge der Zeeman-Energie und die letzten beiden Terme sind Ausdrücke für den Energiebeitrag der uniaxialen Anisotropie. Diese sind in dieser Form nur gültig für den Fall hexagonaler oder tetragonaler Kristalle [249].

Dieses für dünne Schichten geltende Modell ist als eine Näherung sowohl auf das reine Co/Ru/Co-Schichtsystem (Abb. 7.19 (a)) als auch auf die untersuchte Heterostruktur (Abb. 7.19 (b)) angewendet worden. Die Berechnung des Ummagnetisierungsprozesses, welche aus der Energieminimierung von Gl. 7.3 bezüglich der Winkel ϕ_1 und ϕ_2 folgt sowie der daraus folgenden Magnetowiderstandsverlauf, sind ebenfalls in Abb. 7.19 gezeigt.

Hierfür sind für die Co-Schichten die gesputterten Schichtdicken von $d_1 = 3$ nm und $d_2 = 4$ nm sowie die aus der Literatur bekannten Werte für die Magnetisierung und die Anisotropiekonstante eingesetzt worden (siehe Tab. 2.2). Im Fall der Heterostruktur wurde anstelle der oberen 4 nm dicken Co-Schicht der Partikeldurchmesser von $d_2 = 12$ nm sowie die experimentell ermittelte Anisotropiekonstante von $K_{uniaxial} \approx (3 \pm 0,52) \cdot 10^6$ erg/cm³ und eine reduzierte Magnetisierung von $M_2 = 500$ emu/cm³ verwendet [38]. Bei der Berechnung ist die für das Schichtsystem ermittelte Kopplungskonstante $J_L = -0,23$ mJ/m² (Tab. 7.1) als Startparameter eingesetzt und die Stärke der biquadratischen Kopplung als freier Parameter variiert worden. Das mit diesen Parametern berechnete Ummagnetisierungsverhalten und die daraus folgenden Verläufe der Magnetowiderstandseffekte sind ebenfalls in Abb. 7.19 dargestellt.

Sowohl der GMR-Effekt des Schichtsystems als auch der Magnetowiderstand des Schicht-Nanopartikel-Systems lassen sich im Rahmen des einfachen Modells gut beschreiben. Dies

in Abhängigkeit von der Dicke der Zwischenschicht (siehe Abb. 2.12) in die Bereiche der ferromagnetischen Kopplung gelangen bzw. als Verunreinigungen die antiferromagnetische Kopplung stören.

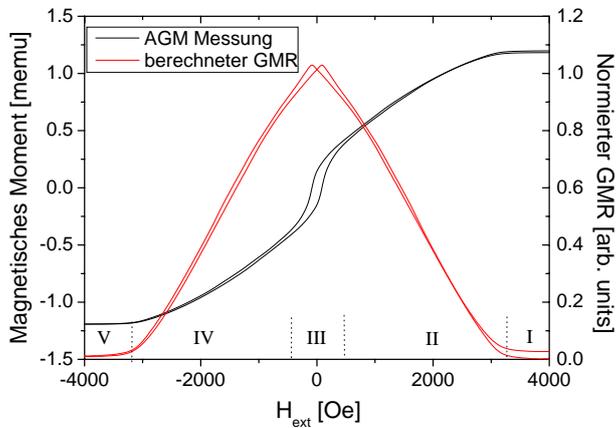


Abbildung 7.17: AGM-Messung bei Raumtemperatur an einem $3 \times 3 \text{ mm}^2$ Stück der oben gezeigten Heterostruktur (schwarze Kurve). Die rote Kurve zeigt den aus diesem Ummagnetisierungsprozess mittels Gl. 7.1 erwarteten Magnetowiderstandsverlauf.

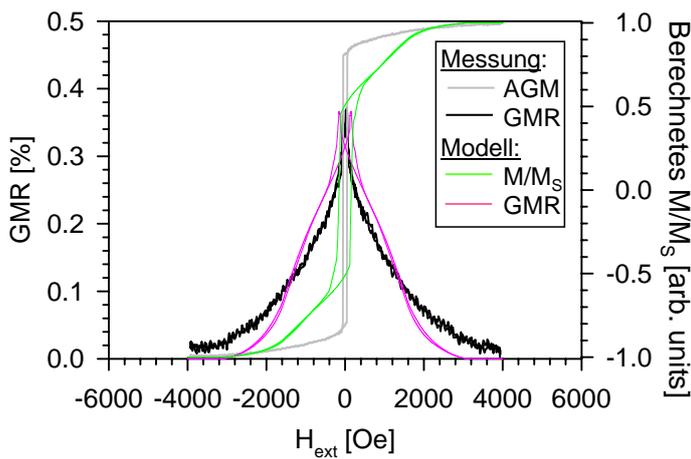


Abbildung 7.18: GMR-Messung des $\text{Co}_{3\text{nm}}/\text{Ru}_{0,8\text{nm}}/\text{Co}_{4\text{nm}}$ -Schichtsystems (schwarz), AGM-Messung bei Raumtemperatur (grau), der mittels Minimierung von Gl. 7.3 bestimmte Ummagnetisierungsprozess (grün) und der daraus folgende Magnetowiderstandsverlauf. Für die Minimierung sind die Kopplungskonstanten $J_L = -0,23 \text{ mJ/m}^2$ und $J_Q = -0,175 \text{ mJ/m}^2$ verwendet worden [38].

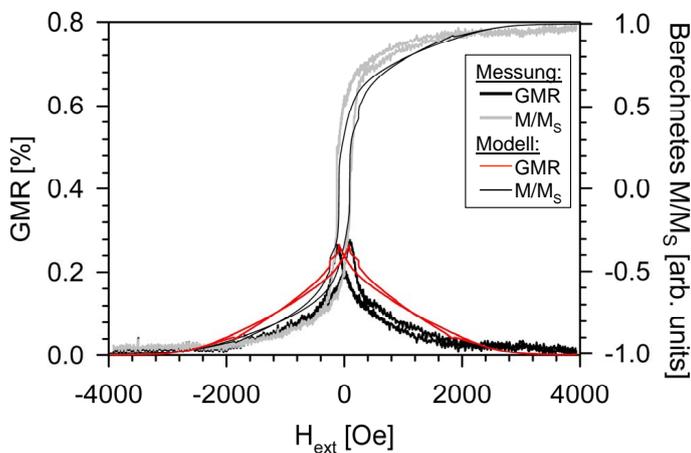


Abbildung 7.19: GMR-Messung (dicke schwarze Linie) der Dünnschicht-Nanopartikel Heterostruktur und der mittels Gl. 7.1 berechnete Ummagnetisierungsprozess (graue Kurve). Die dünne schwarze Linie zeigt den mittels Minimierung von Gl. 7.3 bestimmten Ummagnetisierungsprozess für die Kopplungskonstanten $J_L = -0,23 \text{ mJ/m}^2$ und $J_Q = -0,2 \text{ mJ/m}^2$ und die rote Linie den daraus zu erwartenden GMR-Effekt [38].

verdeutlicht, dass sich die antiferromagnetisch gekoppelten Nanopartikel ähnlich einer Schicht verhalten. Aus der besten Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Berechnung und den Messungen wurde für das Schichtsystem eine biquadratische Kopplungskonstante von $J_Q = -0,175 \text{ mJ/m}^2$ und für die Heterostruktur eine Kopplung von $J_Q = -0,2 \text{ mJ/m}^2$ ermittelt (siehe Abb. 7.19) [38], weshalb im Fall der Schicht-Partikel Heterostruktur insgesamt von einem höheren biquadratischen Anteil zur gesamten Kopplungskonstante ausgegangen werden muß.

7.2.3 Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine antiferromagnetische Zwischenschichtaustauschkopplung zwischen einer Co-Schicht und Co-Nanopartikeln möglich ist, wie es hier am Beispiel von Ruthenium als Zwischenschichtmaterial gezeigt worden ist. Die gekoppelten Partikel verhalten sich innerhalb dieser Heterostruktur ähnlich einer Schicht, wobei die beobachtete GMR-Amplitude nahezu mit derjenigen eines reinen Schichtsystems vergleichbar ist. Dies ist besonders bemerkenswert, weil die Fläche über die die Kopplung vermittelt werden kann, im Fall der näherungsweise sphärischen Partikel nur durch einen Bruchteil der Oberfläche gegeben ist, während bei den Schichtsystemen die gesamte Probenfläche eine Rolle spielen kann. Der Beitrag der biquadratischen Kopplung zu den GMR-Messungen ist über eine Energieminimierung bestimmt worden und im Fall der Heterostruktur etwas größer als im reinen Schichtsystem. Die beobachtete Ummagnetisierungskurve spiegelt sowohl die antiferromagnetische Kopplung zwischen Partikeln und Schicht, als auch das individuelle Verhalten einzelner nicht, oder ferromagnetisch gekoppelter Partikel wieder. Um Einflüsse von Fehlanordnungen der Nanopartikel wie z.B. Multilagenn oder Lücken in Partikelmonolagen auf die Transportmessungen zu vermeiden, müssten die Abstände zwischen den Kontakten auf wenige μm reduziert werden. Dadurch könnten vermutlich höhere GMR-Effektamplituden erreicht werden. Des Weiteren erscheint es sinnvoll zur Entfernung der Ligandenhüllen anstatt des hier verwendeten Heizschrittes mit dem in Kap. 4.2.2 vorgestellten Plasma-Verfahren zu arbeiten, da auf diese Weise die durch das Heizen vermutlich entstandene, erhöhte Rauigkeit der Schichten vermieden sowie eine Reduktion der Oberflächenoxide an den Partikelkernen durchgeführt werden kann.

Grundsätzlich erscheint es durch die gezeigten Experimente jedoch möglich, eine antiferromagnetische Zwischenschichtaustauschkopplung zwischen Co/Ru Kern-Hülle Nanopartikeln und einer Co-Schicht zu erreichen, indem die Ru-Hülle der Partikel als elektronischer Vermittler zwischen den magnetischen Momenten der Co-Schicht und dem Co-Kern der Partikel dient.

7.3 Elektrische Transporteigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhrchen dekoriert mit Co-Nanopartikeln

7.3.1 Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Kohlenstoff-Nanoröhrchen („carbon nanotubes“ - CNT) stellen neben Graphit, Diamant und den Fullerenen²⁴ eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs dar, die durch dessen flexible Elektronenkonfiguration ermöglicht wird. Die sechs Elektronen des Kohlenstoffs, verteilt auf das 2s Orbital und zwei bis drei 2p Orbitale, können sowohl sp^2 als auch sp^3 Hybridisierungen bilden [252]. Das sp^3 Hybrid erzeugt die tetraedrische Struktur des Diamants, während durch die sp^2 Hybridisierung eine hexagonale Struktur mit starken Bindungen in der Ebene aber nur schwachen p-Orbital Bindungen zwischen den Schichten, wie es beim Graphit vorliegt, hervorgerufen wird. CNT besitzen die Form eines Hohlzylinders und sind damit quasi eindimensionale Kristalle. Die Wand des Zylinders besteht entweder aus einer eingerollten Graphit Schicht, wie das bei einwandigen („single-walled“ - SW) CNT der Fall ist, oder aus mehreren, d.h. („multi-walled“ - MW) CNT, konzentrisch angeordneten Graphit-Schichten. Die Längen der CNT liegen typischerweise im μm bis mm-Bereich, während der Durchmesser der Röhrchen zwischen 0,4 und 30 nm liegen [253].

Je nachdem ob die Graphit-Schicht gerade oder versetzt eingerollt worden ist, verhalten

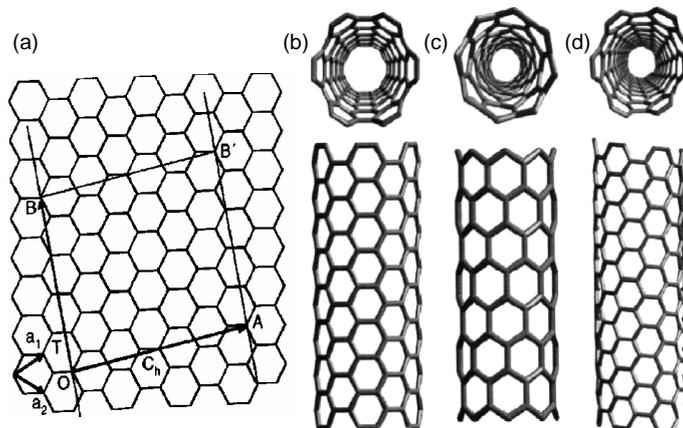


Abbildung 7.20: (a) Konstruktion eines Nanoröhrchens mit dem chiralen Vektor $\vec{C}_h = (4,2)$ aus einer Graphit-Schicht. Zusammen mit dem Translationsvektor \vec{T} spannt \vec{C}_h die entrollte Einheitszelle des Röhrchens auf. Schematische Darstellung der armchair (b), der zigzag (c) sowie der chiralen Struktur (d) einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhrchen (entnommen aus [254]).

sich SW-CNT halbleitend oder metallisch. Die Rollrichtung und damit die Struktur der Nanoröhrchen wird durch den chiralen Vektor C_h bestimmt, der eine Linearkombination der Einheitsvektoren eines Graphitblattes ist $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m)$ (siehe Abb. 7.20 (a)) [254]. Dabei sind n und m ganze Zahlen. In dem Fall $n=m$ wird die Struktur als „armchair“ (Lehnstuhl), bei $m=0$ als „zigzag“ und in den anderen Formen als „chiral“ bezeichnet (siehe Abb. 7.20 (b-d)). Allgemein betrachtet sind Nanoröhrchen metallisch wenn $(n - m)/3$ eine ganze Zahl ist²⁵. Daher sind alle armchair CNT metallisch, wohingegen 2/3 aller zigzag und chiralen CNTs halbleitend sind [254].

Die Bandlücke von halbleitenden Nanoröhrchen hängt dabei invers von deren Durchmesser

²⁴Fullerene sind sphärische Moleküle die aus fünf- und sechseckigen Anordnungen von C-Atomen gebildet werden. Die bekannteste Form ist das C_{60} , das aufgrund seiner Struktur auch „Bucky-Ball“ genannt wird. Für die Entdeckung der Fullerene bekamen R. F. Curl jr., R. E. Smalley und H. W. Kroto 1996 den Nobelpreis für Chemie [250, 251].

²⁵Dies folgt aus der Bedingung, dass die erlaubten Wellenvektoren den Rand der ersten Brillouin Zone beinhalten müssen, d.h. $\vec{C}_h \cdot \vec{k}_k = 2\pi$ (wobei \vec{k}_k einen der Wellenvektoren darstellt, der einen Randpunkt beinhaltet) erfüllt sein muss, um metallisches Verhalten zu zeigen [254].

ab [253, 255], weshalb CNTs mit großen Durchmessern hauptsächlich metallisch sind. Bei sehr dünnen metallischen CNTs kann aufgrund zunehmender $\sigma - \pi$ Rehybridisierung die Bandstruktur soweit beeinflusst werden, dass eine krümmungsbedingte Bandlücke entsteht und ein halbleitendes Verhalten beobachtet wird [252].

Die Anzahl möglicher Anwendungen von Kohlenstoff-Nanoröhrchen wächst aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften stetig. CNTs weisen eine große mechanische Stabilität auf, können Stromdichten von bis zu 10^9 A/cm^2 leiten und besitzen eine bessere Wärmeleitfähigkeit als Diamant [254, 256, 257]. Mit diesen Eigenschaften sind sie besonders interessant für Anwendungen in der Mikroelektronik wo z.B. der Ersatz von auf Cu basierenden Leitungen in vertikalen Kontakten durch metallische CNTs hohe Stromdichten und einen guten Wärmeabtransport ermöglichen kann. Des Weiteren lassen sich halbleitende SW-CNT mit kleinen Durchmessern und großer Bandlücke als Nano-Transistoren verwenden [256, 253, 255].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von magnetischen Nanopartikeln auf die elektrischen Transporteigenschaften von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen untersucht, wobei hierfür die Nanopartikel mit einem geeigneten Liganden an die Nanoröhrchen angebunden worden sind. Dieses System erscheint als besonders interessant, da einerseits einwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen sehr empfindlich gegenüber Veränderungen der elektronischen Konfiguration sind und andererseits durch die Funktionalisierung mit metallischen Nanopartikeln möglicherweise zusätzliche Leitungskanäle entstehen können. Die Untersuchungen wurden in enger Zusammenarbeit mit der Gruppe von *R. Krupke* vom Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Die dabei verwendeten Systeme sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

7.3.2 Stabilisierung von Co-Nanopartikeln mit dem „Tellerliganden“

Bei dem „Tellerliganden“ handelt es sich um die 4-Pyren-1-yl-Buttersäure, die in Abb. 7.21 schematisch dargestellt ist. Die Pyrenringe bilden eine tellerförmige Struktur, die über $\pi - \pi$

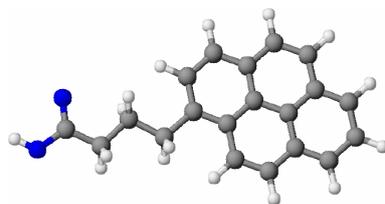


Abbildung 7.21: Schematische Darstellung des 4-Pyren-1-yl-Buttersäure Moleküls (blau: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff, grau: Kohlenstoff) [115].

Bindungen z.B. an der Graphitstruktur eines Kohlenstoff-Nanoröhrchens haften bleiben. Die $\pi - \pi$ Bindungen liegen auch zwischen den Molekülen selbst vor, weshalb der Tellerligand in aromatischen Lösungsmitteln lösbar ist [115]. Darüber hinaus erlaubt die Carboxylgruppe eine feste Bindung des Liganden an die Oberfläche metallischer Partikel. Damit ermöglicht dieser Ligand eine Anbindung magnetischer Nanopartikel an Kohlenstoff-Nanoröhrchen [258, 259].

In Abb. 7.22 (a) sind Co-Nanopartikel gezeigt die mit dem Tellerliganden stabilisiert worden sind und einen mittleren Durchmesser von $(6,67 \pm 1,88) \text{ nm}$ aufweisen. Die dazugehörige AGM-Messung zeigt bei Raumtemperatur das erwartete superparamagnetische Verhalten (Abb. 7.22 (b)). Aufgrund der geringen Temperaturstabilität des Tellerliganden, wurde während der Synthese TOPO zur Stabilisierung der Partikel eingesetzt, um die Entstehung

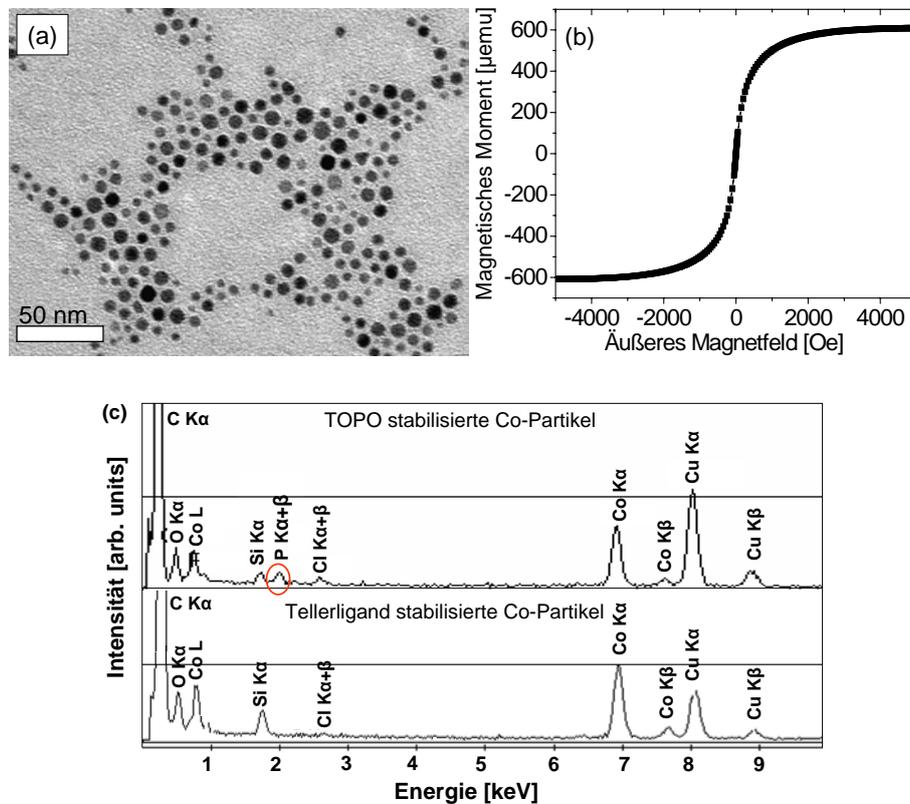


Abbildung 7.22: (a) TEM-Hellfeld-Abbildung von Co-Nanopartikeln, die mit dem Tellerliganden stabilisiert worden sind. (b) zeigt die dazugehörige AGM-Messung der etwa 6,7 nm großen Co-Partikel bei Raumtemperatur. (c) EDX-Spektren gemessen im HR-TEM an den vorgelegten Co-Nanopartikeln mit TOPO Stabilisierung (oberes Spektrum) und an den mit dem Tellerliganden stabilisierten Co-Partikeln nach dem Ligandenaustausch (unteres Spektrum). Der rote Kreis markiert die Lage des P-Peaks.

kristalliner Partikelkerne zu ermöglichen. Der Tellerligand wurde anschließend über einen Ligandenaustausch auf die Partikel gebracht (vgl. Kap. 3.1.1).

Der Erfolg der Austauschreaktion ist mit EDX-Messungen überprüft worden. In Abb. 7.22 (c) sind typische EDX-Spektren gemessen an den Co-Nanopartikeln vor (oberes Spektrum) und nach dem Ligandenaustausch (unteres Spektrum) gezeigt, die im HR-TEM²⁶ aufgenommen worden sind. Während das obere Spektrum für die TOPO stabilisierten Nanopartikel einen deutlichen P-Peak zeigt (roter Kreis), ist dieser Peak im unteren Spektrum, gemessen nach dem Austausch von TOPO gegen den Tellerliganden, nicht mehr vorhanden und damit die TOPO-Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze.

Einen weiteren Hinweis auf einen erfolgreichen Ligandenaustausch liefert ein Vergleich der minimalen Zwischenpartikelabstände δ : Für die TOPO stabilisierten Nanopartikel wurde ein Abstand von $\delta=(1,62\pm 0,41)$ nm bestimmt, während nach dem Ligandenaustausch $\delta=(2,59\pm 0,51)$ nm gemessen worden ist. Diese Vergrößerung des Abstandes kann nur durch einen Austausch der Liganden erklärt werden. Der Zwischenpartikelabstand der mit dem Tellerliganden stabilisierten Partikel ist damit in etwa vergleichbar mit dem beobachteten Abstand von Ölsäure stabilisierten Partikeln [37].

Der Einfluss dieses Liganden auf die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel ist be-

²⁶Die Spotsizes betrug 125 nm.

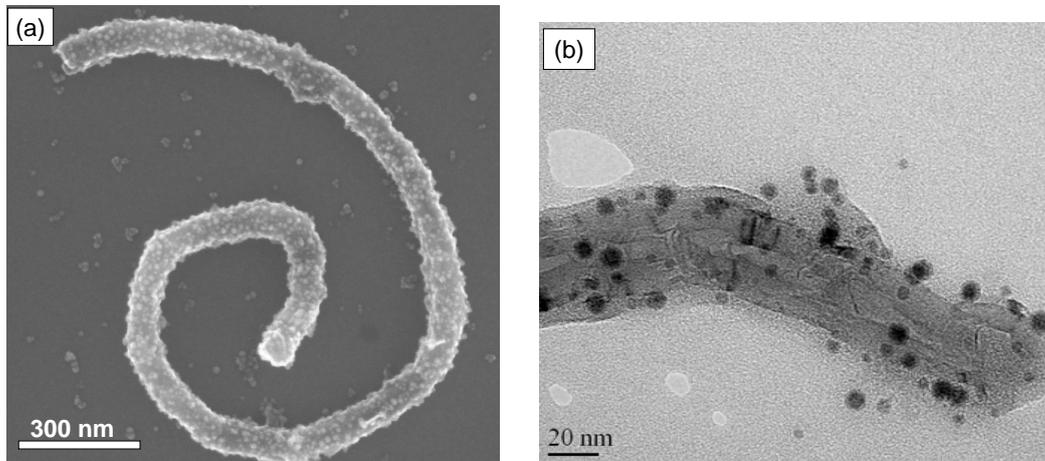


Abbildung 7.23: (a) REM-Aufnahme eines mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchens mit angeordneten Co-Nanopartikeln. (b) zeigt eine detailreichere TEM-Hellfeld-Aufnahme (aufgenommen von H. Rösner).

reits in Kap. 6.3 diskutiert worden.

Das Resultat einer Anbindung von Co-Nanopartikeln an mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen ist in Abb. 7.23 gezeigt. Hierfür wurden die in trockener Form vorliegenden CNTs in ODCB aufgeschlämmt und zur Suspension der Nanopartikel dazugegeben. Dass die Anbindung der Nanopartikel an die CNTs durch den Tellerliganden möglich ist, ist in der REM-Aufnahme in Abb. 7.23 (a) deutlich zu sehen. In der TEM-Aufnahme in Abb. 7.23 (b) sind weitere Details der an ein MW-CNT angeordneten Partikel zu erkennen.

7.3.3 Die Strukturen

Die in dieser Arbeit verwendeten Strukturen wurden von A. Vijayaraghavan (Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe) hergestellt. In Abb. 7.24 sind REM-Aufnahmen einer solchen Struktur, bei der sich mehrere Nanoröhrchen zwischen den Elektroden befinden, gezeigt. Die sechzig Elemente haben je eine einzelne sowie eine gemeinsame, $100 \mu\text{m}^2$ große Elektrode (siehe Abb. 7.24 (a)). Auf diese Weise muß nur eine Elektrode sowie ein Grundkontakt kontaktiert werden, um eine Transportmessung zu erlauben. Die Elektroden wurden aus einer Pd-Schicht²⁷ auf einem SiO_2 -Substrat durch Elektronenstrahl-lithographie hergestellt und weisen eine Lücke von 800 nm auf. Der Widerstand zwischen den beiden Grundkontakten betrug je nach Struktur und Kontaktierungsart zwischen 5 und 20Ω .

Die verwendeten SW-CNT haben einen Durchmesser von bis zu 2 nm sowie Längen zwischen 200 nm und $2 \mu\text{m}$. Zur Anordnung wird die AC-Dielektrophorese²⁸ angewandt,

²⁷Pd ist aus der Literatur als eins der am besten geeignetsten Materialien zur Kontaktierung von CNTs bekannt [260, 261, 262].

²⁸Bei der Wechselstrom Dielektrophorese wird an die Elektroden ein RF Signal mit einer Frequenz von typischerweise $>100 \text{ kHz}$ angelegt. Die dielektrophoretische Kraft die durch das inhomogene elektrische Feld mit Feldstärken der Größenordnung 10^6 bis 10^7 V/m zwischen den beiden Elektroden erzeugt wird, wirkt attraktiv auf das im Nanoröhrchen induzierte Dipolmoment [263, 262]. Die Röhrchen werden so direkt aus der Flüssigkeit zwischen die Kontakte gezogen. Sobald sie an die Kontakte gebunden sind, ändern sie lokal das elektrische Potenzial, wodurch eine Änderung des dielektrophoretischen Kraftfeldes hervorgerufen wird. Die nun wirkenden Kräfte um das kontaktierte CNT herum, verhindern die Anlagerung weiterer Röhrchen [262]. Die Anzahl der sich zwischen den Kontakten befindlichen Röhrchen lässt sich von einzelnen bis hin zu einer

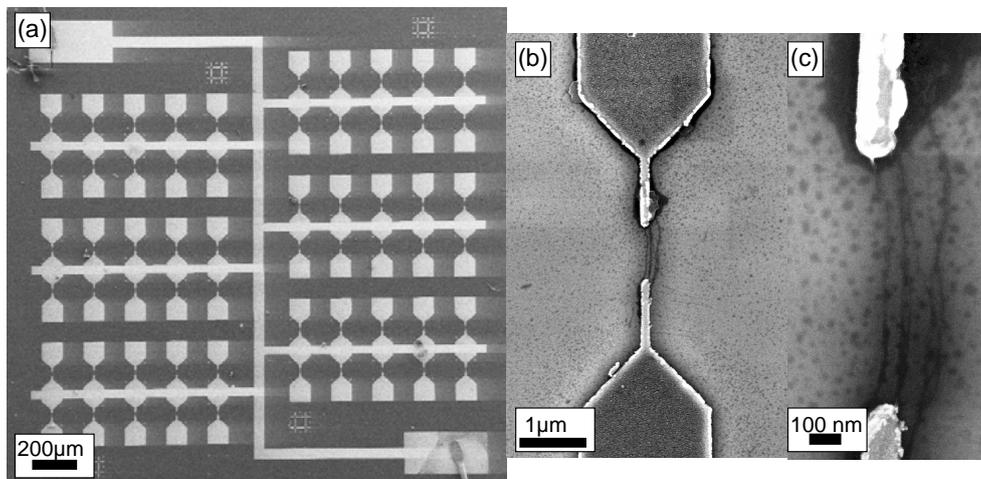


Abbildung 7.24: REM-Aufnahmen einer Struktur zur Kontaktierung von Kohlenstoff-Nanoröhren: (a) Überblick über die 60 Pd-Elektroden (b) und (c) Vergrößerungen einer Elektrode mit kontaktierten Kohlenstoff-Nanoröhren.

wobei hier sowohl metallische als auch halbleitende Nanoröhren kontaktiert werden. Anschließend werden die Strukturen bei 200°C für 2 h ausgelagert, um den Metall-Nanoröhren Kontaktwiderstand durch die Verbesserung der Grenzschicht zwischen dem Metall und den Nanoröhren zu verringern [268].

Um zunächst einen Eindruck über die elektrischen Eigenschaften der Nanoröhren zu erlangen, wurden die Elektroden mit Au-Spitzen kontaktiert und Strom-Spannungskennlinien aufgenommen. Die Messungen wurden erst ohne und anschließend mit dem Einfluss magnetischer Nanopartikel durchgeführt, um Änderungen feststellen zu können.

7.3.4 Messung der elektrischen Transporteigenschaften

Messungen bei Raumtemperatur

In Abb. 7.25 sind Messungen des Stromes in Abhängigkeit von der Spannung bei Raumtemperatur für eine repräsentative Auswahl verschiedener SW-CNT dargestellt. Die abgebildeten Kennlinien sind aus Mittelungen über jeweils vier Messungen entstanden, um Rauschen zu minimieren. Neben metallischen befinden sich auch halbleitende Nanoröhren zwischen den Kontakten, was an den unterschiedlichen Verläufen der Kennlinien zu sehen ist. Die Absolutwerte der Widerstände sind nicht vergleichbar, da die elektrischen Eigenschaften, die Längen und die Anzahl der strukturellen Defekte innerhalb der Nanoröhren sowie die Qualität des Kontaktes zu den Elektroden variiert. Sie liegen zwischen etwa $80\text{ k}\Omega$ im Falle von Element 10 und $8,7\text{ M}\Omega$ für Element 8. Zur Anbindung von Tellerligand stabilisierten Co-Nanopartikeln an diese Nanoröhren, wurde die Struktur vorsichtig in die Suspension der in Abb. 7.22 (a) gezeigten, knapp 7 nm großen, Co-Partikel getaucht und nach kurzer Zeit wieder herausgezogen. Das Ergebnis eines Vergleichs der gemessenen Widerstände vor und nach der Anbindung der Nanopartikel an die CNT ist in Abb. 7.26 für die bereits in Abb. 7.25 gezeigten zehn Elemente dargestellt. Da die Widerstandsänderung span-

geschlossenen Nanoröhren Schicht durch Variation der Konzentration der CNT-Suspension, der Feldstärke und Frequenz des Wechselfeldes einstellen [262, 264]. Detaillierte Beschreibungen des Verfahrens sind in den Referenzen [265, 264, 262, 266, 267] zu finden.

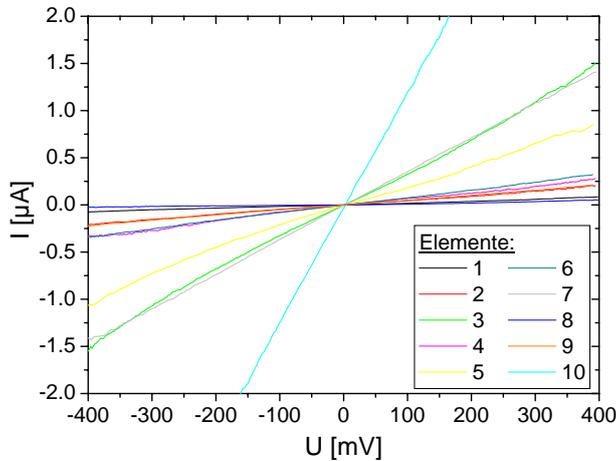


Abbildung 7.25: Strom-Spannungskennlinien für verschiedene einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren gemessen bei Raumtemperatur.

nungsabhängig ist, sind alle Messungen bei 300 mV ausgewertet worden. Die angegebenen Fehler wurden über Fehlerfortpflanzung aus den Abweichungen der Einzelmessungen von dem Mittelwert berechnet.

Bei 80% der Nanoröhren steigt der Widerstand durch Anbindung der Nanopartikel an. Diese Widerstandszunahme deutet daraufhin, dass das Nanopartikel-Liganden-System als ein Elektronenakzeptor wirkt. Dies kann dadurch verstanden werden, dass durch die $\pi - \pi$ Bindung zwischen dem Tellerliganden und dem Röhren das zuvor sehr bewegliche Elektron im p-Orbital des Nanoröhrens stark lokalisiert wird, wodurch der Widerstand ansteigt. Die vorherige sp^2 Hybridisierung des C-Atoms im Nanoröhren, wird daher durch die Bindung des Liganden in eine sp^3 Struktur umgewandelt. Um einen Vergleich der Widerstandszunahme zwischen den Elementen trotz der stark unterschiedlichen Ausgangswerte für den Widerstand zu erlauben, ist in Abb. 7.26 ebenfalls die prozentuale Änderung gegeben. Diese ist sehr unterschiedlich aufgrund der unterschiedlichen Anzahl von angebondenen Partikeln sowie der verschiedenen Struktur der CNTs und liegt zwischen 16% (Element 10) und 90% (Element 2). In Abb. 7.27 ist eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Partikelbedeckungen für die hier näher beschriebenen Elemente zu sehen.

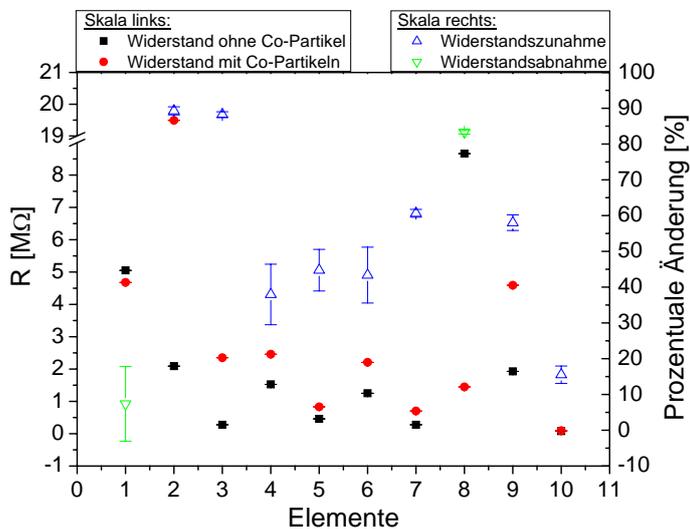
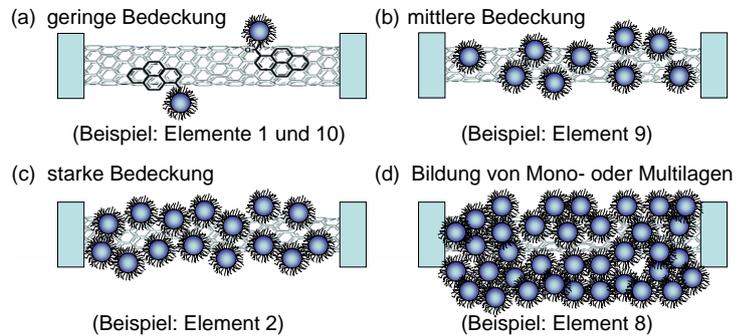


Abbildung 7.26: Vergleich der absoluten Widerstandswerte der in Abb. 7.25 gezeigten Elemente vor (schwarze Quadrate) und nach der Anbindung (rote Kreise) von Co-Nanokristallen an die Nanoröhren gemessen bei 300 mV. Die hieraus folgende prozentuale Änderung des Widerstands, relativ zum Widerstand gemessen ohne Nanopartikel, ist für positive (negative) Änderungen, entsprechend einer Zunahme (Abnahme) des Widerstands in Folge der Anbindung der Partikel durch blaue (grüne) Dreiecke gegeben.

Abbildung 7.27: Skizzen der SW-CNT mit unterschiedlicher Anzahl angebundener Nanopartikel und möglichen Beispielen (schematische Darstellung des Nanoröhrchens entnommen aus [259]).



Die zu den Elementen 2 und 10 gehörigen UI-Kennlinien gemessen vor und nach der Anbindung der Co-Partikel sind in Abb. 7.28 (a) und (b) gegeben. Während bei Element 10 nur eine geringfügige Änderung des Verlaufs der Strom-Spannungsabhängigkeit zu sehen ist, ändert sich bei Element 2 die zuvor typische Kennlinie eines metallischen CNTs in das Verhalten eines halbleitenden Nanoröhrchens. In diesem Fall scheint die Anzahl der delokalisierten Elektronen soweit reduziert worden zu sein, dass eine Bandlücke auftritt und das Nanoröhrchen sich wie ein Halbleiter verhält. Dieses beobachtete Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen sowie theoretischen Studien in denen die Auswirkungen verschiedener kovalent angebundener Moleküle auf die Eigenschaften von einwandigen Nanoröhrchen untersucht worden ist [254].

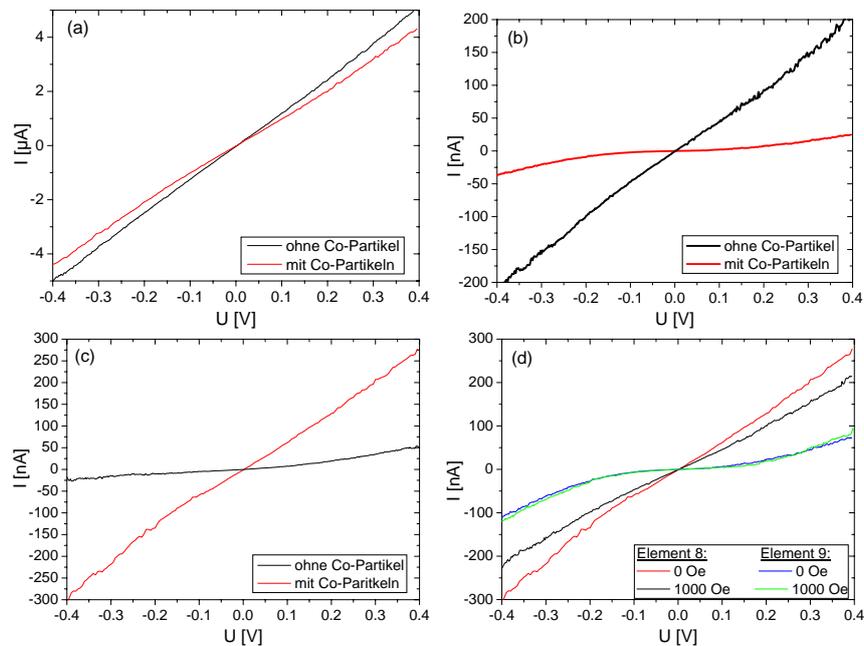


Abbildung 7.28: Vergleich der bei Raumtemperatur gemessenen UI-Kennlinien von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen ohne (schwarz) und mit dem Einfluss (rot) von angebundener Co-Nanokristalliten für die in Abb. 7.26 gezeigten Elemente 10 (a), 2 (b) und 8 (c). (d) Vergleich der an mit angebundener Partikeln gemessenen Abhängigkeit des Stromes von der Spannung an Elementen 8 und 9 ohne und mit einem Biasfeld von 1000 Oe.

Ebenfalls auffällig sind die beiden Elemente 1 und 8, die mit angebondenen Nanopartikeln einen kleineren Widerstand zeigen. Da Element 1 keine deutliche Änderung zeigt, kann hier davon ausgegangen werden, dass die Anzahl der angebondenen Partikel nicht für eine Änderung des Verhaltens ausreichte. Möglicherweise wurde die leichte Änderung durch eine Verbesserung des Kontakts bei der Präparation hervorgerufen. Dahingegen ist im Fall von Element 8 eine drastische Abnahme des Widerstandes um 83% bei vorhandenen Partikeln zu verzeichnen. Das zuvor hochohmige, halbleitende Verhalten erscheint nach Anbindung der Partikel metallisch (siehe Abb. 7.28 (c)). Dies könnte auf einen zusätzlichen Leitungskanal durch die Co-Nanopartikel verursacht werden. Aufgrund des Präparationsverfahrens, des Eintauchens der Struktur in die Nanopartikelsuspension, kann die Ausbildung von Partikel Mono- oder Multilagern neben den Kontakten nicht verhindert werden²⁹. Bei einer dichten Anordnung der Partikel zwischen den Kontakten erscheint es daher möglich, dass ein Tunnelprozess durch die Partikel einen geringeren Widerstand aufweist als der elektrische Transport durch das Nanoröhrchen, insbesondere da dieses Element bereits vor der Aufbringung der Co-Nanopartikel den größten Widerstand aller messbaren Elemente zeigte.

Des Weiteren ist Element 8 auffällig, da es verglichen mit den anderen Elementen eine deutliche Änderung des Widerstandes bei angelegtem Magnetfeld zeigt. Dies ist in Abb. 7.28 (d) zu sehen, in dem ein Vergleich der UI-Messungen jeweils mit und ohne ein äußeres Magnetfeld für die Elemente 8 und 9 mit angebondenen Co-Nanopartikeln gezeigt ist. Während für Element 9 ein Anstieg des Widerstandes um etwa 6% bei 400 mV messbar ist, ist für Element 8 eine 25%ige Zunahme sichtbar. Auch bei den anderen Elementen ist durch ein angelegtes Magnetfeld nur eine Änderung zwischen 3 und 6% beobachtet worden. Die starke Abhängigkeit des Ladungstransports durch Element 8 vom äußeren Magnetfeld deutet ebenfalls darauf hin, dass der elektrische Transport bei diesem Element, verglichen mit den anderen Fällen durch einen physikalisch unterschiedlichen Prozess, wie z.B. einem Tunnel- oder Hopping-Prozess durch die Nanopartikel dominiert wird.

Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur

Für einen näheren Einblick in den Mechanismus der vorliegenden Transportprozesse durch die Co-Nanopartikel-C-Nanoröhrchen Strukturen, sind ebenfalls Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt worden. Hierfür sind 17 Kontaktpads einer zweiten Probe, bei der sich mehrere SW-CNT zwischen den Kontakten befinden³⁰ (vgl. Abb. 7.24), mit einem Aludraht vor der Aufbringung der Co-Nanopartikel gebondet worden. Bei dieser Probe sind die in ODCB gelösten Co-Nanopartikel aufgetropft worden, da die gebondete Probe nicht gedippt werden konnte. Durch die Verwendung des langsam verdampfenden Lösungsmittels ist genügend Zeit für eine Anbindung gegeben.

Da bei dieser Struktur Parallelschaltungen mehrerer Nanoröhrchen vorliegen, ist die Leitfähigkeit der Elemente insgesamt besser als im bereits beschriebenen Fall. Die meisten der gemessenen Elemente zeigen bei Raumtemperatur eine lineare Abhängigkeit des Stroms von der Spannung, d.h. ihr Verhalten wird durch die metallischen Nanoröhrchen dominiert. In Abb. 7.29 (a) ist die Abhängigkeit des normierten Widerstandes $R_N = R(T)/R(300\text{ K})$ von

²⁹Auch ein anschließendes „Waschen“ der Struktur in reinem Lösungsmittel löst die auf dem Substrat liegenden Partikel nicht ab. Hierfür wäre eine Behandlung im Ultraschallbad nötig, wodurch in diesem Fall jedoch die Anbindung der Nanoröhrchen an die Kontaktpads zerstört werden könnte.

³⁰Bei der Herstellung dieser Struktur ist bei der Dielektrophorese nicht die optimale Frequenz verwendet worden die notwendig ist, um die Anbindung weiterer CNT zwischen den Kontakten zu verhindern [268].

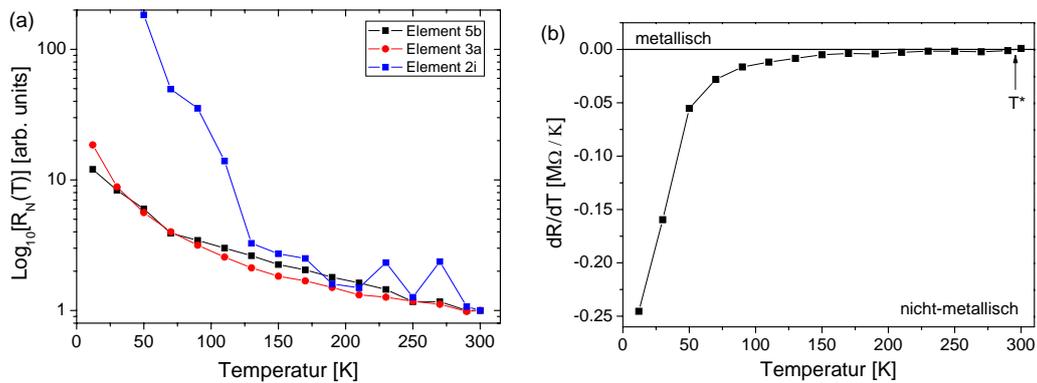


Abbildung 7.29: (a) Vergleich des normierten Widerstandes $R_N = R(T)/R(300\text{ K})$ in Abhängigkeit von der Temperatur für drei verschiedene Elemente. Zur besseren Sichtbarkeit ist R_N logarithmiert dargestellt. (b) dR/dT als Funktion der Temperatur für Element 3a.

der Temperatur für drei verschiedene Elemente ohne angebundene Nanopartikel gezeigt³¹. Deutlich ist zu sehen, daß R_N mit abnehmender Temperatur ansteigt, wobei die Stärke des Anstiegs von Element zu Element unterschiedlich ist. Die auffälligen Sprünge in den Messungen für Element 2i könnten durch einen schlechten Kontakt zwischen Elektrode/CNT oder Elektrode/Bonddraht verursacht werden.

Der zunehmende Widerstand mit abnehmender Temperatur deutet auf einen thermisch aktivierten Transportprozess hin und ist für metallische Leiter untypisch, da für ohmsche Kontakte aufgrund einer geringeren Streuung an Phononen, eine steigende Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur erwartet wird [255]. Die in Abb. 7.29 (b) für Element 3a dargestellte Ableitung dR/dT als Funktion der Temperatur verdeutlicht, dass über einen großen Temperaturbereich ein nicht-metallisches Verhalten, d.h. $dR/dT < 0$ beobachtet wird. Erst ab einer Übergangstemperatur von $T^* \approx 290\text{ K}$ ändert die Ableitung ihr Vorzeichen.

In der Literatur wird über ein ähnliches Verhalten berichtet, wobei die Proben aus einzelnen bis hin zu flächigen Anordnungen von SW-CNTs bestehen [254]. In den Referenzen [269, 270, 271] wurden in Abhängigkeit von der Präparation der Proben, z. B. verschiedene Heiztemperaturen, Übergangstemperaturen im Bereich von $T^* = 150\text{ K}$ bis 350 K beobachtet, welche den hier gefundenen Wert von $T^* \geq 290\text{ K}$ bestätigen. Als mögliche physikalische Ursachen für den starken Anstieg von R bei tiefen Temperaturen werden die schwache Lokalisierung der Leitungselektronen in 1D metallischen Leitern [272, 273], Kondo-Streuung durch Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment einer Verunreinigung³² und dem Spin der Leitungselektronen [274], Hopping- („variable range hopping“-VRH) [275, 102] bzw. Tunnel- oder Co-Tunnelprozesse der Leitungselektronen durch schlechtleitende Abschnitte [269, 102] diskutiert. Als schlecht leitende Abschnitte kommen hierbei sowohl strukturelle Defekte oder Deformationen innerhalb der einzelnen Nanoröhrchen, als auch Kontakte zwischen den einzelnen CNTs innerhalb der Bündel in Frage. Durch die strukturellen Defekte kann die Leitung durch ein Nanoröhrchen als elektrischer Transport durch eine Reihenschaltung aus 1D metallischen Elementen verstanden werden. Analog zu Gl. 2.18 für Coulomb-Blockaden wird für 1D Systeme eine Abhängigkeit von $R(T) \propto \exp(T^{-1})$ erwartet und ist in Ref. [102] mittels Vier-Punkt Messungen

³¹Die Widerstände wurden jeweils bei einer Biasspannung von 10 mV ausgewertet.

³²Magnetische Verunreinigungen innerhalb eines Nanoröhrchens können z. B. durch die Verwendung magnetischer Katalysatoren bei der CNT Herstellung entstehen.

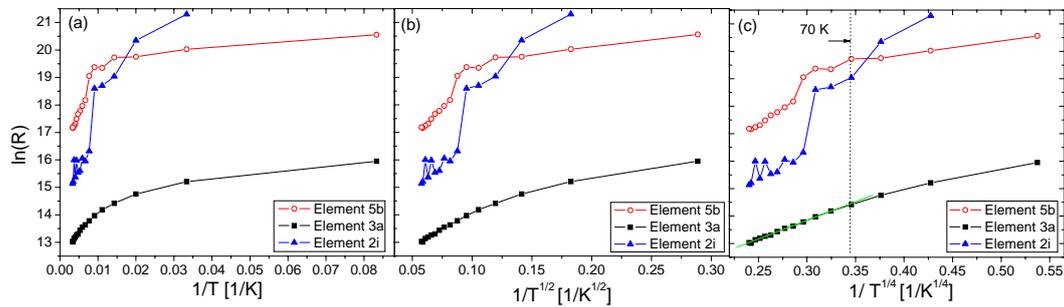


Abbildung 7.30: $\ln(R)$ als Funktion von $1/T$ (a), $1/T^{0,5}$ (b) und $1/T^{0,25}$ (c) für die Elemente 2i, 3a und 5b. Die grüne Linie markiert eine lineare Abhängigkeit für Element 3a.

an einzelnen einwandigen Nanoröhrchen nachgewiesen worden. Für 2D Systeme wird eine Abhängigkeit von $R(T) \propto \exp(T^{-1/2})$ vorhergesagt [238]. Von *Yosida et al.* ist an einer 3D Anordnung von SW-CNT-Bündeln eine Abhängigkeit von $R(T) \propto \exp(T^{-1/4})$ beobachtet und durch einen dreidimensionalen VRH-Prozess innerhalb und zwischen den SW-CNT-Bündeln erklärt worden [275].

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, welcher der Prozesse in den hier untersuchten Strukturen vorliegt, sind in den Diagrammen in Abb. 7.30 $\ln[R(T)]$ gegen $1/T$, $1/T^{0,5}$ sowie $1/T^{0,25}$ für die drei in Abb. 7.29 (a) gezeigten Elemente aufgetragen worden. Es ist deutlich zu sehen, dass durch keine der oben genannten Abhängigkeiten der gesamte Temperaturverlauf beschrieben werden kann. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass mehrere, konkurrierende Prozesse zur hier beobachteten $R(T)$ -Abhängigkeit beitragen. Dies ist insbesondere der Fall, da eine Mischung aus metallischen und halbleitenden CNTs zwischen den Kontakten wahrscheinlich ist. Aufgrund der Reihenschaltung der Metall/Nanoröhrchen Kontaktwiderstände mit dem intrinsischen Widerstand der Nanoröhrchen selbst³³, wird hier das Summensignal der Einzelwiderstände beobachtet. Da nicht zwischen den Einzel-Beiträgen unterschieden werden kann, ist auch ein Einfluss der Schottky-Barriere an der Grenzfläche zwischen der metallischen Elektrode und einem halbleitenden CNT möglich, für die ein thermisch aktiviertes Leitungsverhalten erwartet wird [255, 254]. Eine Kondo-Streuung kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, da die genaue Herstellung der verwendeten CNTs nicht bekannt ist.

Trotzdem lassen sich in einigen Temperaturbereichen nahezu lineare Abhängigkeiten ausmachen, die in Abb. 7.30 gekennzeichnet worden sind. Zum Beispiel ist für Element 3a in dem $1/T^{1/4}$ -Plot (Abb. 7.30 (c)) ein linearer Verlauf für Temperaturen über 70 K zu erkennen. Daher wäre es möglich, dass bei diesem Element zumindest bei hohen Temperaturen Hopping-Prozesse der Leitungselektronen zwischen den einzelnen Nanoröhrchen eine Rolle spielen. Bei Temperaturen unterhalb von 70 K scheinen diese unterdrückt und andere Prozesse dominant zu werden.

Für die Elemente 2i und 5b lässt sich auf der Grundlage der in Abb. 7.30 gezeigten Messungen keine eindeutige Aussage über den physikalischen Ursprung der Temperaturabhängigkeit machen.

Auch nach der Aufbringung der Co-Nanopartikel zeigen die Strom-Spannungskennlinien

³³Der Zuleitungswiderstand liegt bei diesem Element bei etwa 19Ω und kann daher bei der Betrachtung vernachlässigt werden.

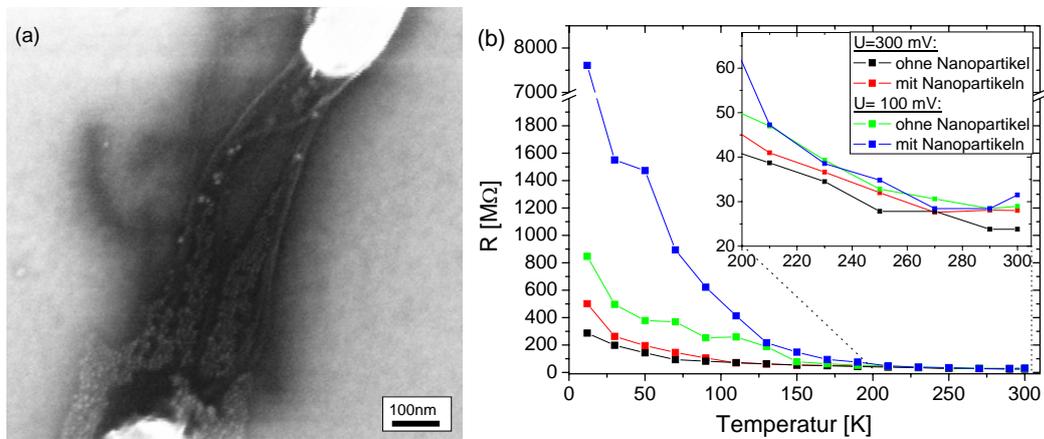


Abbildung 7.31: Element 5b: (a) Die REM-Aufnahme des Elementes nach der Aufbringung der Co-Nanopartikel zeigt kaum angebundene Partikel. (b) Vergleich des bei Bias-Spannungen von $U_1=100$ mV und $U_2=300$ mV gemessenen Widerstandes als Funktion der Temperatur mit und ohne Co-Nanopartikel. Inset: Vergrößerung des Temperaturbereichs zwischen 200 K und Raumtemperatur.

der Elemente ein ohmsches Verhalten bei Raumtemperatur (siehe z.B. Abb. 7.33 (b)). Weil die beobachteten Veränderungen im Widerstandsverlauf in Abhängigkeit von der Anzahl der angebotenen Nanopartikel von Element zu Element sehr verschieden sind, werden die bereits vorgestellten Elemente 5b, 2i und 3a im Folgenden getrennt betrachtet.

Abbildung 7.31 (a) zeigt eine REM-Aufnahme von Element 5b. Man erkennt, dass sich mehrere Bündel von einwandigen Nanoröhrchen zwischen den Kontakten befinden. Kleinere Partikelmonolagen haben sich um die untere Pd-Elektrode herum angeordnet, wobei die kontaktierten CNTs kaum von den Partikeln bedeckt werden (vgl. Skizze 7.27 Fall (a)). Nur im Bereich der oberen Bildhälfte sind wenige an die Nanoröhrchen angebundene Partikel zu sehen.

Aus den gemessenen UI-Kennlinien wurde bei zwei Bias-Spannungen ($U_1=100$ mV und $U_2=300$ mV) der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt und mit dem bereits diskutierten $R(T)$ -Verlauf (vgl. Abb. 7.29 (a), Element 5b) des Elementes ohne Nanopartikeleinfluss verglichen. Das Ergebnis ist in dem Diagramm in Abb. 7.31 (b) dargestellt. Bei höheren Temperaturen ist im Rahmen der Schwankungen kein Einfluss der Partikel zu sehen (siehe Inset). Bei tiefen Temperaturen ist bei diesem Element nach Aufbringung der Partikel ein stärkerer Anstieg des Widerstandes zu beobachten als vorher, da aufgrund der Anbindung der Liganden die Anzahl der beweglichen π -Elektronen reduziert, d.h. die Defektdichte in der elektrischen Struktur erhöht wird³⁴. Die Temperatur T_0 bei der der deutliche Anstieg des Widerstandes beobachtet werden kann, ist dabei von der Bias-Spannung abhängig. Für U_2 ist $T_0 = 110$ K, während für U_1 ein T_0 von etwa 200 K bestimmt worden ist. Diese Verschiebung zu höheren Temperaturen bei kleineren Spannungen, kann durch eine erhöhte, spannungsabhängige, effektive Aktivierungsenergie verstanden werden. In Ref. [102] wurde gezeigt, dass sich für den 1D Transport die Abhängigkeit von $R(T)$ von der

³⁴Da die gemessenen Ströme bei $U_1=100$ mV an der Grenze des möglichen Messbereichs liegen, sind die Schwankungen innerhalb des $R(T)$ -Verlaufs bei kleinen Temperaturen stärker.

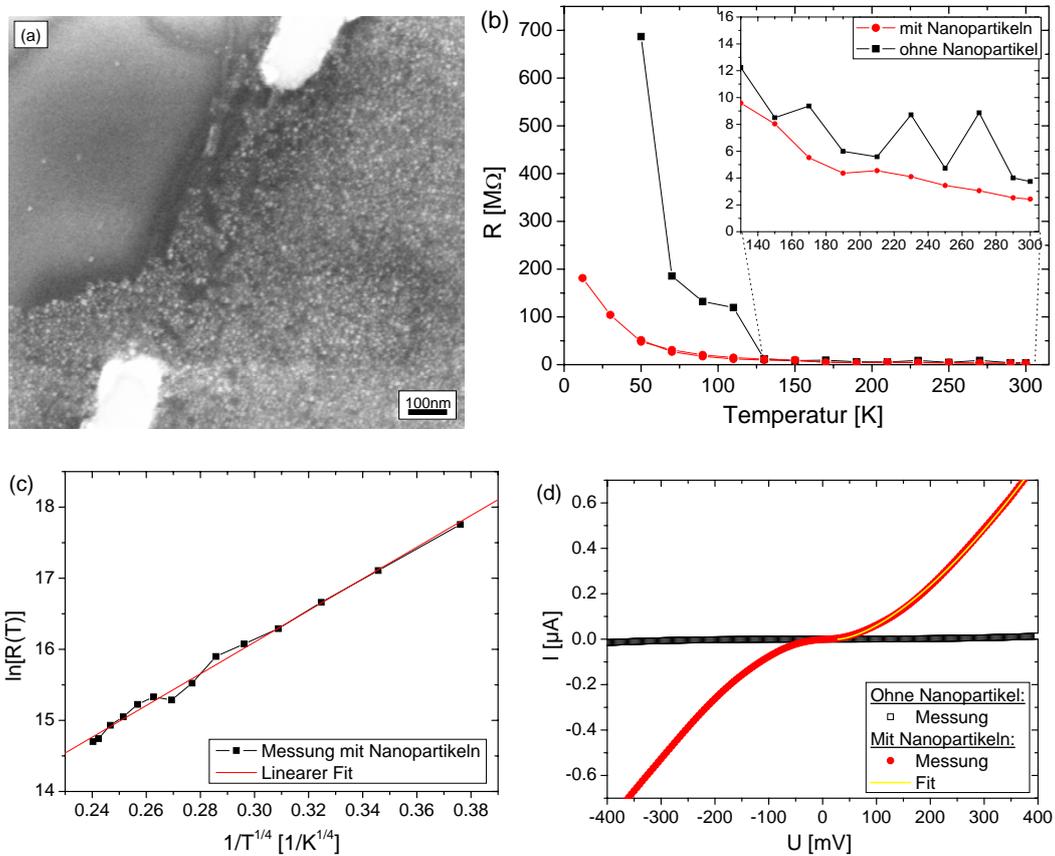


Abbildung 7.32: Element 2i: (a) Die REM-Aufnahme zeigt die ungeordnete Co-Nanopartikelschicht in der rechten Bildhälfte. (b) Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes gemessen bei 10 mV mit und ohne angebundene Co-Nanopartikel. (c) $\ln[R(T)]$ in Abhängigkeit von $1/T^{1/4}$ für die Messung mit Co-Partikeln. (d) Zugehörige Strom-Spannungscharakteristik gemessen bei 30 K. Der Fit der UI-Kennlinie mit Co-Partikeln mit Gleichung 7.2 ergibt einen Exponenten von $(1,56 \pm 0,015)$ bei einer Grenzspannung von etwa $(28,3 \pm 2,1)$ mV.

angelegten Spannung durch

$$R(T, U) = R_0 \cdot \exp\left(\frac{E_0 - \alpha eU/2}{k_B T}\right) \quad (7.4)$$

ausdrücken lässt. Hierbei ist E_0 durch die Aktivierungsenergie, e durch die Elementarladung, k_B durch die Boltzmann-Konstante und $\alpha \approx 1/N$ näherungsweise durch die Anzahl der Defektstellen N gegeben, sofern es sich um identische Barrieren handelt. Durch Gl. 7.4 wird deutlich, dass eine Spannungserhöhung die effektive Aktivierungsenergie absenkt und somit den Widerstand bei gleicher Temperatur verkleinert. Dagegen bewirkt bei gleicher Spannung eine höhere Anzahl an Defekten, d.h. ein kleinerer Faktor α , eine Vergrößerung der effektiven Aktivierungsenergie und damit des Widerstandes, wodurch das beobachtete Verhalten gut beschrieben wird.

Die Ergebnisse für das Element 2i sind in Abb. 7.32 zusammengefasst. Wie in Abb. 7.32 (a) zu sehen ist, ist bei diesem Element im Gegensatz zum vorherigen Fall der Großteil der Fläche der angebondenen CNTs mit Nanopartikeln bedeckt. Darüber hinaus hat sich

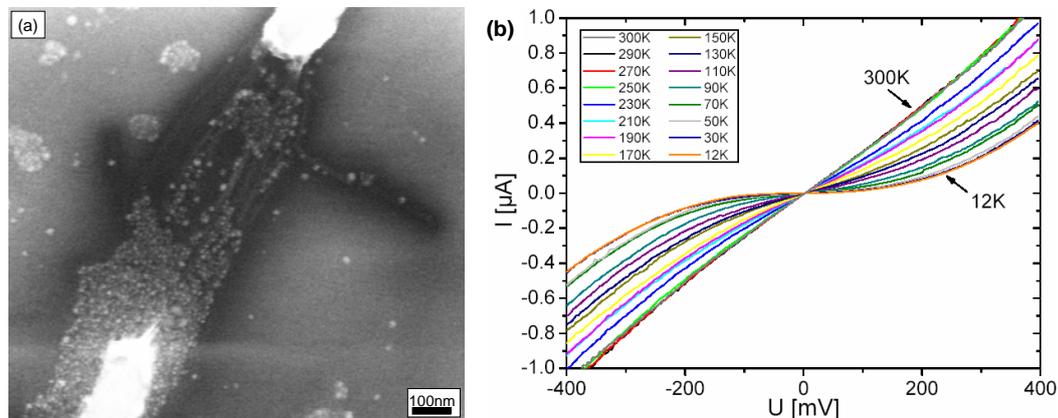


Abbildung 7.33: Element 3a: (a) REM-Aufnahme der teilweise mit Co-Nanopartikeln bedeckten Nanoröhrchen. (b) Zugehörige Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinien gemessen an Element 3a mit angebondenen Co-Nanopartikeln.

durch das Auftropfen der Co-Partikel auf der rechten Seite der Elektrode ein geschlossener Nanopartikelfilm gebildet (vgl. Skizze 7.27 Fall (d)). Daher erscheint es möglich, dass zusätzlich zu dem elektrischen Transport durch die Nanoröhrchen ein Leitungschanal durch die Partikel entsteht und somit das Signal einer Parallelschaltung aus CNTs und Nanopartikeln beobachtet werden kann. Dass dieses vermutlich zutrifft, ist in Abb. 7.32 (b) zu sehen. Der Widerstand des Elements ist nach der Aufbringung der Nanopartikel bei Raumtemperatur um 36% gesunken. Besonders bei tiefen Temperaturen ist er für die Probe mit Co-Nanopartikeln deutlich kleiner, obwohl in diesem Temperaturbereich analog zu der vorherigen Beobachtung eine Vergrößerung des Widerstands durch die Anbindung der Partikel erwartet werden könnte.

Des Weiteren ist im Gegensatz zu dem in Abb. 7.30 (c) gezeigten Verhalten des Elements ohne Partikel der Verlauf von $R(T)$ mit Partikeln über einen großen Temperaturbereich proportional zu $1/T^{\frac{1}{4}}$, welches der erwarteten Temperaturabhängigkeit für einen Hopping dominierten Transportprozess entspricht (siehe Abb. 7.32 (c)).

Ein Vergleich der UI-Kennlinien gemessen bei 30 K mit und ohne Partikeleinfluss ist in dem Diagramm 7.32 (d) abgebildet. Die Messung mit Co-Partikeln lässt sich sehr gut mit Gl. 7.2 beschreiben, wobei sich aus dem Fit ein Exponent von $\zeta = 1,56 \pm 0,015$ sowie eine Grenzspannung von $U_G = (28,3 \pm 2,1)$ mV ergibt. Der ermittelte Exponent entspricht etwa dem Wert, der theoretisch für einen elektrischen Transport durch ungeordnete 2D Anordnungen von Nanopartikeln erwartet wird ($\zeta_{Lit} = 5/3$) [238, 237].

Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass insbesondere im Falle tiefer Temperaturen die Leitfähigkeit durch einen Ladungstransport durch die Partikel dominiert wird. Dieser durch Hopping-Prozesse entstehende Leitungschanal, wird vermutlich durch den sehr großen Widerstand der Nanoröhrchen bei tiefen Temperaturen begünstigt, der möglicherweise durch Kontaktschwierigkeiten verursacht wird. Die genaue Aufteilung der Beiträge der Co-Nanopartikel und der Kohlenstoff-Nanoröhrchen zur Leitfähigkeit im „Hoch-Temperaturbereich“ zwischen 130 K und 300 K, lässt sich aus den vorhandenen Messdaten nicht ermitteln.

In Abb. 7.33 (a) ist eine REM-Aufnahme von Element 3a abgebildet. Im unteren Teil des Bildes sind die Nanoröhrchen im Bereich der Elektrode von einer Partikelmonolage bedeckt, während in der oberen Bildhälfte einige vereinzelt angebondene Co-Nanopartikel zu

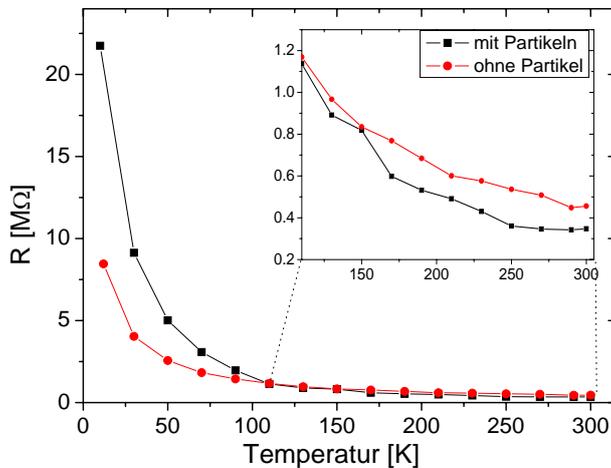


Abbildung 7.34: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes gemessen an Element 3a bei 10 mV mit und ohne angebundene Co-Nanopartikel. Inset: Vergrößerung des Temperaturbereichs zwischen 110 K und Raumtemperatur.

sehen sind. Damit liegt die Anzahl der angebotenen Partikel bei diesem Element zwischen denjenigen der zuvor diskutierten Fälle.

Die für dieses Element bei verschiedenen Temperaturen gemessenen UI-Kennlinien sind in Abb. 7.33 (b) dargestellt. Bei einer Abkühlung für Temperaturen $T \leq 110$ K wird der elektrische Transport bei kleinen Bias-Spannungen zunehmend unterdrückt und in den Kennlinien wird ein Plateau sichtbar, wie es aus der Literatur für Bündel von einwandigen Nanoröhrchen erwartet werden kann [276]. Aus diesen UI-Kennlinien wurde bei einer Bias-Spannung von 10 mV der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Ein Vergleich der $R(T)$ -Messungen mit und ohne Nanopartikel ist in Abb. 7.31 (b) gezeigt. Analog zu den zuvor diskutierten Messungen an Element 2i, ist bei diesem Element unter Einfluss der Co-Nanopartikel eine Abnahme von R bei Raumtemperatur zu beobachten. Wie in dem Inset von Abb. 7.34 (a) deutlich zu sehen ist, bleibt der Widerstand bis zu einer Temperatur von etwa 150 K um $(25 \pm 4,9)\%$ kleiner. Zwischen 150 K und 110 K gleichen sich die Widerstandswerte an, bevor bei $T < 110$ K der Widerstand für die Röhrchen mit angebotenen Nanopartikeln deutlich steiler ansteigt. Die Übergangstemperatur T^* bleibt unter Nanopartikeleinfluss unverändert bei 290 K.

Weil davon ausgegangen werden kann, dass durch die Anbindung der Liganden die Anzahl der Leitungselektronen reduziert worden ist, jedoch die Bedeckung mit Partikeln bei diesem Element nicht ausreicht, um einen zusätzlichen elektrischen Leitungskanal durch die Partikel zu ermöglichen, kann die Widerstandsabnahme vermutlich auf „Zwischen-Röhrchen-Wechselwirkungen“ zurückgeführt werden. Wie bereits für das Element ohne Partikel diskutiert worden ist, können in dem Temperaturbereich oberhalb von 80 K Hopping-Prozesse zwischen den CNTs eine Rolle spielen. Daher ist es möglich, dass aufgrund der Anbindung der Partikel weitere Kontakte zwischen den Röhrchen und damit zusätzliche Wege für Hopping-Prozesse entstehen, bzw. die Distanzen für diese Prozesse verkürzt werden. Dass in diesem Fall ein kleinerer Widerstand bei gleicher Temperatur erwartet werden kann, lässt sich anhand der Gleichung $R = R_0 \cdot \exp(8l_{VRH}(T)/3\xi)$ sehen, die nach Ref. [275] analog zu Gl. 2.21 Hopping-Prozesse beschreibt. Die temperaturabhängige Hopping-Distanz l_{VRH} steht im Zähler der Exponentialfunktion, so dass eine Verkleinerung des Abstandes von Hopping-Zentren zu einer Reduktion von R führt. In dieser Gleichung beschreibt ξ die Lokalisierungslänge, die bei einer Anbindung von Partikeln ebenfalls verändert, d.h. vermutlich verkleinert wird. Daher erscheint eine quantitative Abschätzung der Abstandsänderung aus den $R(T)$ -Abhängigkeiten nicht sinnvoll. Bei Temperaturen unter 110 K scheint

die thermische Energie nicht mehr auszureichen, um ein Hopping der Leitungselektronen zwischen den einzelnen Nanoröhrchen zu ermöglichen. In diesem Temperaturbereich „stören“ die angebondenen Co-Partikel und können als zusätzliche Defekte betrachtet werden, die einen Anstieg von R bewirken.

Inelastische Elektronen Tunnelspektroskopie

Um einen tiefergehenden Einblick in den Transportprozess dieser Systeme zu bekommen, sind bei tiefen Temperaturen inelastische Tunnelspektroskopie (IETS)-Messungen durchgeführt worden. Hierbei wird das dI/dU -Signal in Abhängigkeit von der Biasspannung gemessen und durch Ableiten das IETS-Signal (dI^2/dU^2) ermittelt (siehe Kap. 3.8.2).

Da die Anzahl der kontaktierten CNTs, deren elektrische Eigenschaften, die Anzahl der strukturellen Defekte und angebundene Nanopartikel sowie die Qualität des Kontaktes zur Elektrode von Element zu Element variieren, zeigen die Elemente, wie bereits gesehen worden ist, ein unterschiedliches elektrisches Verhalten. Daher sind auch die Spektren der einzelnen Elemente deutlich verschieden. Für jedes Element einzeln sind die Messungen jedoch reproduzierbar. Die im Folgenden abgebildeten Spektren sind jeweils aus einer Mittelung über drei Messungen erhalten worden.

In Abb. 7.35 sind die Ergebnisse der IETS-Untersuchung für das Element mit der hohen Partikelbedeckung (2i) dargestellt. Der Vergleich der dI/dU -Messungen bei 12 K ohne und mit Nanopartikeln zeigt analog zu den in Abb. 7.32 (d) gezeigten UI-Kennlinien deutliche Änderungen (Abb. 7.35 (a)). Die zuvor typische Kurve halbleitender CNTs, sieht unter Einfluss der Partikel der Ableitung einer Tunnelkennlinie sehr ähnlich.

Die zugehörigen IET-Spektren sind in Abb. 7.35 (b) dargestellt. Erwartungsgemäß sind zwischen den Spektren kaum Ähnlichkeiten auszumachen. Das IET-Spektrum des Elementes mit Nanopartikeln zeigt verglichen mit der Messung ohne Partikeleinfluss deutlich ausgeprägtere Peaks, wobei eine Asymmetrie in den Intensitäten beobachtet wird.

Bei kleinen Spannungen von ± 17 mV kann ein Peak großer Intensität beobachtet werden (I und I'). In Schichtsystemen für Tunnelmagnetowiderstands- (TMR-) Messungen wird ein solcher Peak bei Spannungen im Bereich von ± 18 mV bei 12 K üblicherweise einer „Zero-Bias-Anomalie“ (ZBA) zugeordnet und durch Streuung an magnetischen Verunreinigungen innerhalb der Tunnelbarriere erklärt [277, 75]. Von *Avouris et al.* wurde eine solche Zero-Bias-Anomalie ebenfalls an einzelnen, halbleitenden SW-CNTs bei Temperaturen unterhalb von 0,7 K beobachtet und eine Spin-Bahn- oder Kondo-Streuung an magnetischen Verunreinigungen innerhalb der Röhrchen als Ursache vermutet [273, 278]. In diesem Fall könnte die Streuung direkt durch die magnetischen Partikelkerne verursacht werden, oder durch die nicht auszuschießenden paramagnetischen Verunreinigungen in den Ligandenhüllen entstehen. Bei einem elektrischen Transport durch die Partikelkerne können zusätzlich zu den Peaks der Phononenanregung, noch Magnonenpeaks erwartet werden, wobei die zu erwartende energetische Lage für diese Peaks, in Systemen aus Nanopartikeln, leider nicht bekannt ist. Bei höheren Spannungen lassen sich verglichen mit den Spektren von Element 3a deutlich mehr kleinere Peaks beobachten. Dies lässt sich durch die 2D Anordnung der Partikel begründen, durch die bei höheren Spannungen mehr Möglichkeiten für den Transportprozess zu Verfügung stehen.

Die Form des Spektrums, d.h. die drei in Abb. 7.35 (b) markierten Peaks, sind ähnlich zu dem Spektrum das in Abschnitt 7.1.3 an der reinen Nanopartikelprobe beobachtet wurde. Dies kann als ein weiterer Hinweis auf einen von Nanopartikeln dominierten Transportprozess gedeutet werden. Ein Vergleich der Messungen bei kleineren Spannungen ist in Abb.

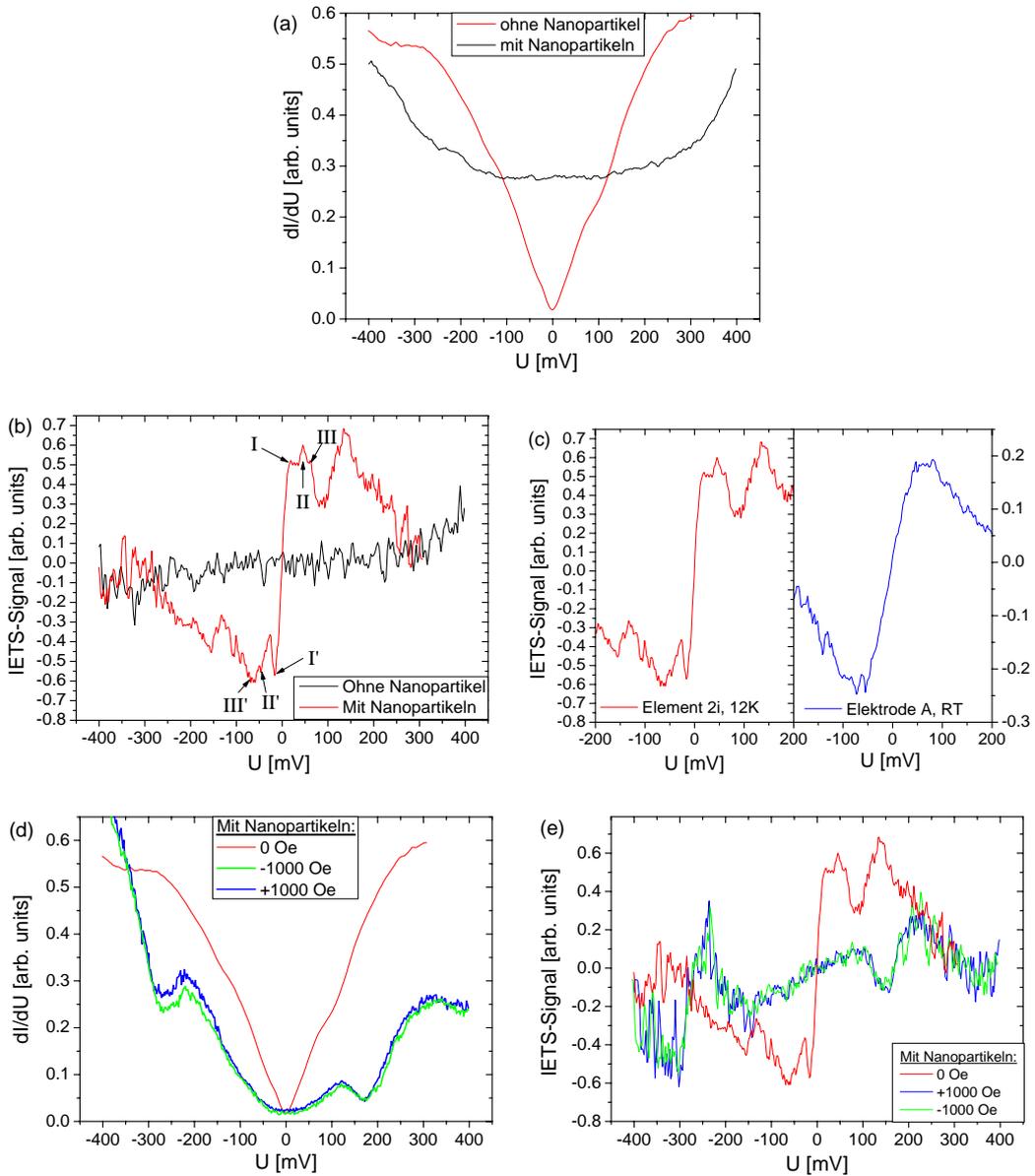


Abbildung 7.35: Element 2i: (a) Vergleich der dI/dU -Messungen mit und ohne angebundene Co-Nanopartikel gemessen bei 12 K. (b) Vergleich der aus (a) bestimmten, zugehörigen IET-Spektren. (c) zeigt einen vergrößerten Bereich des IET-Spektrums gemessen an Element 2i bei 12 K (links) sowie der reinen Nanopartikelprobe bei 300 K (rechts), wobei für eine bessere Übersicht die Mittelung der in Abschnitt 7.1.3 gezeigten Spektren dargestellt ist. (d) dI/dU -Messungen des Elementes mit Co-Nanopartikeln gemessen mit ± 1000 Oe sowie zugehörige IET-Spektren (e). Zur besseren Vergleichbarkeit ist ebenfalls die Messung mit Nanopartikeln, aber ohne Magnetfeldeinfluss gegeben (dünne rote Linien).

7.35 (c) gegeben. Hierbei ist zu beachten, dass die Temperaturen beider Messungen nicht identisch waren, da das IET-Spektrum der reinen Nanopartikelprobe bei Raumtemperatur gemessen wurde. Hierdurch ist ein direkter Vergleich der energetischen Lage der Peaks nicht möglich. Die Lage des ZBA-Peaks ist bei der Messung bei Raumtemperatur, verglichen mit der Messung bei 12 K, zu größeren Spannungen verschoben und die Peakbreite ist größer. Eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit wurde in der Literatur bereits für TMR-Schichtsysteme beschrieben [277, 75].

Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes von ± 1000 Oe hat einen enormen Einfluss auf die dI/dU -Messung und folglich auch auf das IET-Spektrum von Element 2i, wie in den Abb. 7.35 (d) und (e) zu sehen ist. Eine eindeutige Abhängigkeit von der Richtung des angelegten Magnetfeldes kann nicht festgestellt werden. Die zuvor sehr deutlichen Peaks bei kleinen Spannungen verschwinden unter Magnetfeldeinfluss nahezu vollständig, was ebenfalls auf die magnetische Natur dieser Peaks hindeutet. Bei TMR-Schichtsystemen wird für den ZBA-Peak über eine Abhängigkeit der Intensität von der relativen Ausrichtung der Magnetisierungen der ferromagnetischen Elektroden berichtet, wobei i. A. für den parallelen Zustand eine geringere Intensität des Peaks beobachtet wird [75]. Diese Beobachtung stimmt mit dem hier gefundenen Verhalten überein, wobei jedoch berücksichtigt werden muß, dass die Partikel bei einem Magnetfeld von 1000 Oe nicht vollständig ausgerichtet sind (vgl. AGM-Messung in Abb. 7.22 (b)).

In Abb. 7.36 sind die Ergebnisse der IETS-Untersuchung für das Element mit der mittleren Partikelbedeckung (3a) zusammengefasst. Das Diagramm in Abb. 7.36 (a) zeigt das IET-Spektrum der Probe ohne angebundene Nanopartikel. Auffällig ist, dass nicht alle Peaks für beide Stromrichtungen vorhanden sind (siehe Kreise in Abb. 7.36 (a)). Die energetische Lage der sechs Peaks, die für positive sowie negative Spannungen symmetrisch sind, wird durch die Pfeile markiert. Allerdings sind auch für diese Peaks die Intensitäten nicht vergleichbar. Diese Asymmetrie ist ein Hinweis auf Defekte in der Probe, z.B. strukturelle Defekte oder Knicke in den Nanoröhrchen, oder kann durch einen nicht optimalen CNT-Metall Kontakt, wie z.B. durch eine Schottky-Barriere hervorgerufen werden, da für eine ideale Probe ein spiegelsymmetrisches Spektrum erwartet werden kann.

Die symmetrischen Peaks I und I' bei einer niedrigen Spannung von etwa ± 34 mV können einer Phononenanregung zugeordnet werden, da für SW-CNTs bei Energien zwischen 10 und 40 meV die radiale Schwingungsmode („radial breathing mode“ - RBM) erwartet wird [254]. Die genaue energetische Lage dieses Peaks hängt dabei von der Chiralität der Nanoröhrchen ab und verschiebt sich mit größerem Durchmesser der Röhrchen zu kleineren Spannungen (siehe Abb. 7.37 aus Ref. [279]). Die Vergrößerung des Energiebereichs der radialen Schwingungsmode in Abb. 7.36 (b), zeigt, dass neben dem Hauptpeak bei 34 mV zusätzliche Schultern bei 16, 23, 29 und 39 mV vorhanden sind. Diese sind vermutlich durch die Überlagerung der Signale mehrerer CNTs verursacht worden und ein deutlicher Hinweis darauf, dass die hier kontaktierten CNTs verschiedene Strukturen aufweisen. Ein Vergleich dieser Spannungen mit den in der Literatur gefundenen Spektren in Abb. 7.37 liefert, dass die Durchmesser der kontaktierten Nanoröhrchen zwischen 0,8 nm und 2 nm liegen.

Aus Messungen mittels Raman-Spektroskopie lassen sich bei höheren Energien weitere Phononenpeaks erwarten: die tangentielle Schwingungsmode („bend stretch mode“ - G-Mode) bei etwa 185 - 198 meV (entspricht einer Resonanzfrequenz zwischen 1500 - 1600 1/cm), bzw. die D-Mode typischerweise bei Spannungen zwischen 154 - 180 meV (1250 - 1450 1/cm), welche charakteristisch für sp^2 hybridisierte CNTs, in denen Defekte vorliegen, ist [254]. Die Peaks III bei etwa ± 154 mV und IV um ± 200 mV könnten daher der D- bzw. der

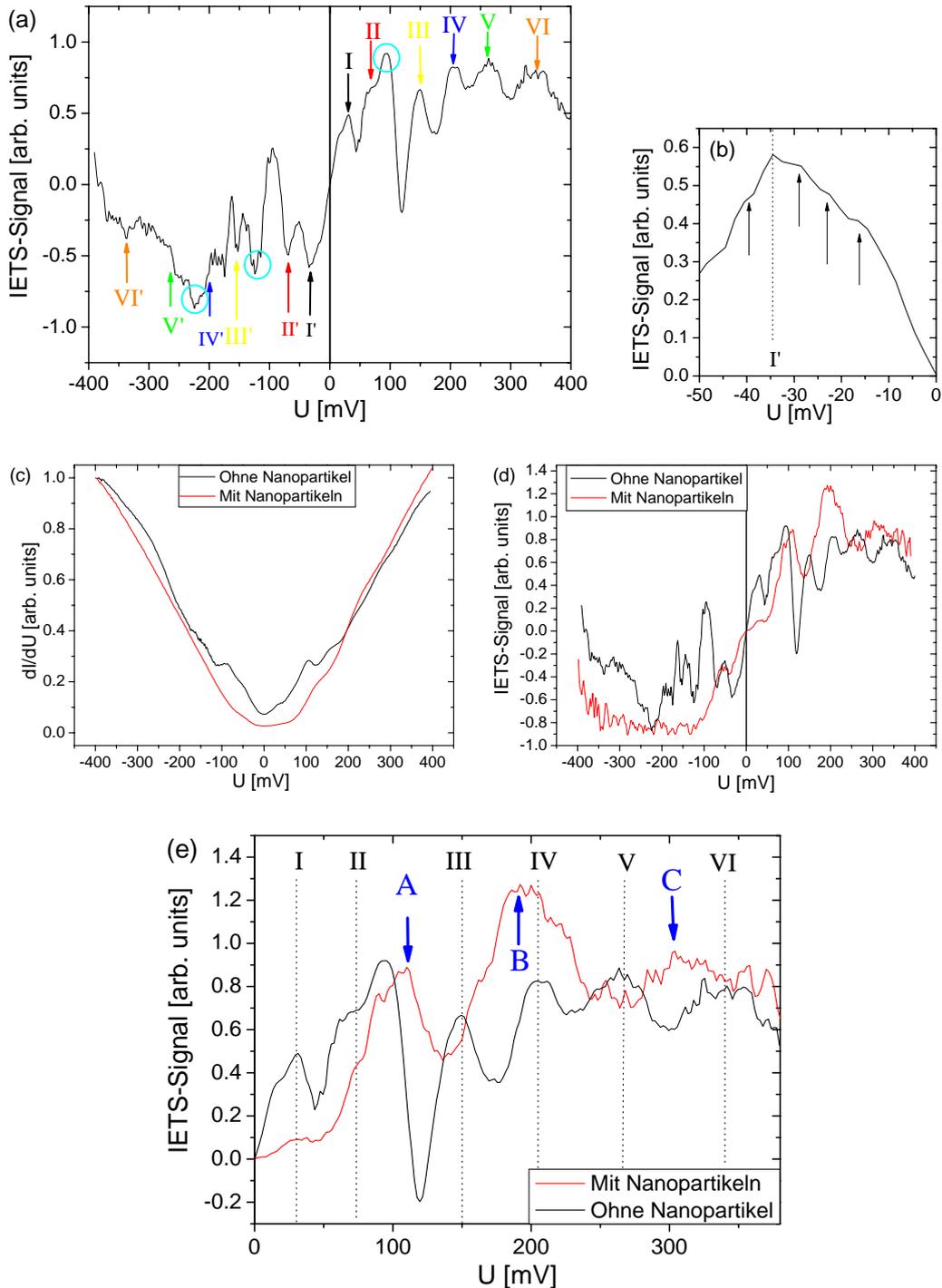


Abbildung 7.36: Element 3a: (a) IET-Spektrum gemessen ohne angebundene Nanopartikel bei 12 K. Die Pfeile markieren die Lage der Peaks, die für beide Stromrichtungen auftreten, während die Kreise die unsymmetrischen Peaks kennzeichnen. (b) zeigt einen vergrößerten Bereich des IET-Spektrums aus (a), der bezüglich IETS-Signal= 0 gespiegelt dargestellt ist. Die Pfeile verdeutlichen die Lage der Schultern um den Peak I'. (c) Vergleich der dI/dU -Messungen mit und ohne angebundene Co-Nanopartikel und der hieraus bestimmten, zugehörigen IET-Spektren (d). (e) Vergrößerter Bereich der IET-Spektren aus (d). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die energetische Lage der Peaks und Schultern aus der Messung ohne Partikeleinfluss. Durch die blauen Pfeile (A-C) sind die durch den Einfluss der Co-Nanopartikel stark veränderten Peaks markiert.

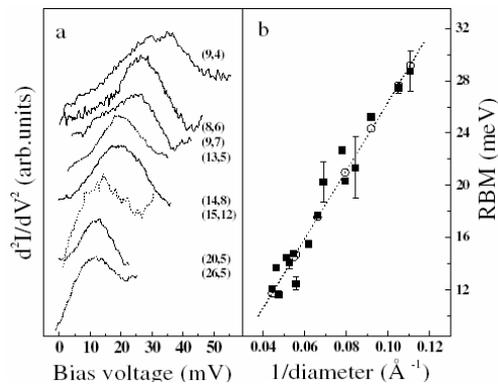


Abbildung 7.37: (a) IET-Spektren gemessen mittels Rastertunnelmikroskopie („scanning tunneling microscope“ - STM) bei 6 K im Energiebereich der radialen Schwingungs-mode (RBM) für acht verschiedene, isolierte, einwandige Nanoröhrchen. Die Spektren sind mit den jeweiligen (n,m) Paar gekennzeichnet und so angeordnet, dass der Durchmesser von oben nach unten betrachtet ansteigt. (b) RBM-Energien für verschiedene SW-CNTs als Funktion des inversen Röhrchendurchmessers (aus Ref. [279]).

G-Mode zugeordnet werden, wobei auch hier jeweils die Überlagerung mehrerer Signale zu sehen ist. Aus der Literatur sind keine weiteren Informationen über Peaks bei höheren Spannungen bekannt. Denkbar wäre, dass diese Peaks (V und VI) durch Wechselwirkungen zwischen den Nanoröhrchen verursacht werden. So könnten z.B. bei höheren Spannungen zusätzliche Transportprozesse wie Elektronen-Hopping oder Tunneln zwischen den Nanoröhrchen ermöglicht werden.

Auf eine weitergehende Zuordnung der Peaks wird aufgrund der Überlagerung der verschiedenen Beiträge sowie der unbekannt Rolle der Schottky-Barriere verzichtet.

Dass topographische Defekte einen Einfluss auf die dI/dU -Spektren haben, ist von *P. Avouris et al.* an einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhrchen auf einer Au(111)-Fläche mittels Rastertunnelmikroskopie eindrucksvoll gezeigt worden [273]. In Abb. 7.38 (b) sind dI/dU -Messungen an verschiedenen Stellen im Endbereich eines halbleitenden Röhrchens mit chiraler Struktur dargestellt, wobei die Messstellen in dem STM-Bild in Abb. 7.38 (a) gekennzeichnet sind [273]. Deutlich ist sichtbar, wie stark die Spektren auch innerhalb eines Nanoröhrchens aufgrund lokal unterschiedlicher Zustandsdichten variieren. Deshalb sind die hier beobachteten Spektren nicht nur das Resultat einer Überlagerung der Spektren der verschiedenen Nanoröhrchen, sondern resultieren auch aus Mittelungen über die lokal unterschiedlichen Spektren eines Nanoröhrchens.

In Abb. 7.36 (c) und (d) ist ein Vergleich der dI/dU - und der hieraus bestimmten dI^2/dU^2 -

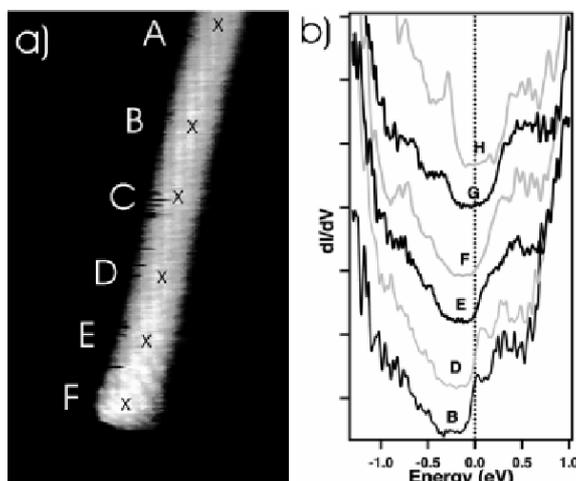


Abbildung 7.38: (a) STM-Aufnahme eines einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhrchens mit chiraler Struktur auf einer Au(111)-Oberfläche. Die Kreuze markieren die Stellen der Tunnelspektroskopiemessungen, die in (b) gezeigt sind (aus Ref. [273]).

Spektren für Element 3a gemessen bei 12 K ohne und mit angebundenen Co-Nanopartikeln gezeigt. Die Messungen mit angebundenen Partikeln sind unter identischen Bedingungen durchgeführt worden, um den Vergleich zu ermöglichen. Die deutlichen Veränderungen der Spektren sind ein Zeichen für einen Ladungstransfer in Folge der Anbindung der Partikel, da bei schwach bindenden organischen Molekülen normalerweise keine Änderung in spektroskopischen Messungen, die über die lokal unterschiedlichen Zustände eines Nanoröhrchens mitteln, gesehen werden können [254]. Wie bereits an den UI-Kennlinien des Elementes mit angebundenen Nanopartikeln gesehen werden konnte, tritt bei tiefen Temperaturen eine Bandlücke auf, die die elektrische Leitung unterdrückt. Dies ist ebenfalls in Abb. 7.36 (c) in Form eines Plateaus bei niedrigen Spannungen (zwischen -10 und 15 mV) sichtbar. Insgesamt erscheint die dI/dU -Messung nach Anbindung der Nanopartikel „glatter“ als zuvor, woraus eine reduzierte Anzahl von Peaks in dem IET-Spektrum Abb. 7.36 (d) folgt. Zur Verdeutlichung der Veränderungen ist in Abb. 7.36 (e) ein vergrößerter Bereich aus (d) gezeigt, wobei die Lage der Peaks I-VI aus Abb. 7.36 (a) durch die gepunkteten Linien angedeutet werden. Der zuvor sehr deutliche Peak I der radialen Phonon-Schwingungsmode, ist nach der Partikelanbindung bei gleicher energetischer Lage (34 mV) nur noch in Form einer Schulter zu sehen. In Ref. [280] wurde ein ähnliches Verhalten bei einer kovalenten Anbindung organischer Moleküle an SW-CNTs mittels Ramanspektroskopie beobachtet. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Bildung neuer σ -Bindungen auf Kosten der schwach lokalisierten π -Elektronen, durch die Anbindung der Moleküle, die radiale Schwingung unterdrückt. Deshalb kann die Abnahme der Intensität dieses Peaks, verglichen mit dem Ursprungszustand, als ein weiterer Nachweis für die tatsächliche Anbindung von Nanopartikeln an die CNTs gewertet werden. Die Stärke der Intensitätsabnahme ist dabei abhängig von der Anzahl der angebundenen Moleküle und kann bis zum vollständigen Verschwinden des Peaks reichen [254, 280].

Darüber hinaus wurde in mehreren Studien mittels Ramanspektroskopie beobachtet, dass eine kovalente Anbindung von Molekülen zu einer Vergrößerung der relativen Intensität des Peaks der D-Mode sowie zu einer Verbreiterung und Verschiebung des Peaks der tangentialen Phononenschwingung führt [281, 282, 280, 254]. Diese Änderungen wurden der gestiegenen Anzahl von sp^3 -Kohlenstoffatomen und damit vermehrten Defektstellen bzw. der Änderung in der strukturellen Symmetrie sowie in der Bandstruktur der Nanoröhrchen zugeordnet. Daher wäre es einerseits möglich, dass die starken Veränderungen im Spektrum, die im Bereich zwischen 150 und 230 mV beobachtet werden können (siehe Pfeil B), durch eine gestiegene Intensität und Verschiebung des Peaks III (D-Mode) um etwa 30 mV zu höheren Spannungen, in Kombination mit einer starken Verbreiterung des Peaks IV der tangentialen Schwingung verursacht werden und somit allein aufgrund der Anbindung der Liganden an die CNTs entstehen. Andererseits erscheinen die hier beobachteten Änderungen sehr drastisch, insbesondere im Verhältnis zu den Änderungen bei Peak I, und sind deutlich stärker als die energetischen Verschiebungen, die in den oben genannten Quellen beschrieben werden. Daher ist es wahrscheinlicher, dass durch die Anbindung der Nanopartikel ein neuer Peak großer Intensität entstanden ist, der die Peaks III und IV überlagert. Die deutlichen Schultern des neuen Peaks könnten durch die um jeweils ca. 20 mV verschobenen Phononen-Peaks III und IV verursacht werden.

Wenn der Peak VI der Messung vor Anbindung der Partikel bei etwa 326 mV durch Zwischen-Nanoröhrchen-Hopping verursacht worden ist, könnte dieser durch die angebundenen Nanopartikel um etwa 20 mV zu niedrigeren Spannungen verschoben worden sein (siehe Pfeil C). Die Ursache hierfür könnte in einer Verkleinerung der Abstände lokalisierter elektrischer Zustände, aufgrund der zwischen den Röhrchen liegenden metallischen Partikelkerne

liegen, so dass kleinere Spannungen für die Aktivierung des Prozesses ausreichen. Des Weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich analog zu den Co-Oleat Komplexen, die bei einer Stabilisierung der Partikel mit Ölsäure entstehen, bei der Herstellung dieser Partikel Co-Tellerligand Komplexe gebildet haben. Diese paramagnetischen Moleküle könnten sich in den Ligandenhüllen befinden, oder ebenfalls an die CNTs gebunden werden und auf diese Weise als lokalisierte Zwischenzustände für Hoppingprozesse dienen und den elektrischen Transport beeinflussen.

Dagegen wird der bisher nicht näher zugeordnete Peak bei 94 mV durch die angebundene Nanopartikel um 16 mV zu größeren Spannungen verschoben (siehe Pfeil A), wobei die Intensität des Peaks nahezu unverändert bleibt. Besonders auffällig ist hierbei, dass der zuvor sehr „glatte“ Peak nach Partikelanbindung in fünf deutliche Schultern bei 89, 98, 104 und 112 mV auffächert. Dies deutet auf einen Prozess hin, der zunächst unabhängig von der Struktur der Nanoröhrchen ist, aber durch die Anwesenheit der magnetischen Partikel für unterschiedliche Nanoröhrchen verschieden stark beeinflusst wird. Deshalb können Phononen als Ursache ausgeschlossen werden. Möglicherweise wird der Peak durch Magnonen verursacht, wobei jedoch auch ein Tunnelprozess durch die Schottky-Barriere denkbar ist, da sich je nach Anzahl der angebundene Nanopartikel bei den CNTs verschieden große Bandlücken entstehen können. Nach Ref. [254, 283] werden jedoch für Schottky-Barrieren in diesen Systemen Barrierenhöhen im Bereich zwischen 0,3 - 0,4 eV erwartet, welche nicht zu der beobachteten energetischen Lage des Peaks passen.

7.3.5 Fazit

Insgesamt lässt sich sagen, dass durch Anbindung magnetischer Nanopartikel die elektrische Konfiguration einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhrchen und damit deren Leitfähigkeit deutlich beeinflusst wird. Die Stärke und Art des Einflusses ist dabei abhängig von dem Typ der Nanoröhrchen sowie von der Anzahl der angebundene Partikel.

Weil in den meisten Fällen bei Systemen einzelner Nanoröhrchen eine relative Zunahme des Widerstandes bei Raumtemperatur von bis zu 90% beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass das Nanopartikel-Ligand System als ein Elektronenakzeptor wirkt. Inwieweit Elektronen auf die metallischen Partikelkerne übergehen, oder ob die beobachteten Veränderungen allein durch die π - π -Bindung der Liganden und der damit verbundenen Beeinträchtigung der Beweglichkeit der zuvor wenig lokalisierten π -Elektronen der Nanoröhrchen verursacht werden, kann aus den Messungen nicht abschließend geklärt werden. Um eine genauere Beurteilung zu ermöglichen, könnten z. B. Messungen an vergleichbaren Nanoröhrchen-System nur unter dem Einfluss der Liganden durchgeführt werden.

Ein ähnliches Verhalten wird in unterschiedlichen Studien bei der kovalenten Anbindung verschiedener Moleküle an einwandige Nanoröhrchen beobachtet [254]. Hier wird von Erhöhungen des Widerstandes von bis zu fünf Größenordnungen berichtet³⁵. Die Größe der Widerstandsänderung hängt dabei stark vom Grad der Funktionalisierung und der Akzeptorstärke der verwendeten Moleküle ab, weshalb nur ein qualitativer Vergleich sinnvoll erscheint.

Da bei den für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes verwendeten Elementen mehrere CNTs kontaktiert waren, ergaben sich in Abhängigkeit von der Anzahl der vorhandenen Nanopartikel sowie der Stärke der Wechselwirkungen der Nanoröhrchen untereinander unterschiedliche Verhaltensmuster. Während bei einer geringen bis mittleren Bedeckung mit Nanopartikeln bei tiefen Temperaturen die erwartete Widerstands-

³⁵Dies ist z.B. der Fall für angebundenes Osmiumtetroxid (OsO₄) [284].

zunahme gefunden wurde, ist bei höheren Temperaturen bei mittlerem Bedeckungsgrad eine Verbesserung der Leitfähigkeit durch die Partikel zu beobachten. Dieses Verhalten wurde auf zusätzliche Kontakte zwischen den Nanoröhrchen zurückgeführt, die ein Elektronen-Hopping erlauben. Dagegen konnte bei einer starken Bedeckung ein vom Tunneln durch die Partikel dominierter Transportprozess beobachtet werden. Bei der Interpretation der gezeigten Messungen sollte man neben der Komplexität dieser Systeme, auch den möglichen Einfluss der Nanopartikel auf den CNT-Metall Kontakt sowie den nicht auszuschließenden Einfluss von Lösungsmittelrückständen beachten.

Des Weiteren sollte in Betracht gezogen werden, dass die angebondenen Co-Partikel oxidieren können und dass sich die Anwesenheit einer Oxidschicht auf die elektrischen Eigenschaften auswirken kann. Zwar wurden die Partikel bis zur Verwendung unter Schutzgas aufbewahrt und für den Tellerliganden durch Untersuchung der Oxidationskinetik (Kap. 6.3) eine gute Stabilisierungsfähigkeit bestimmt, jedoch kann sich das Oxidationsverhalten der Nanopartikel durch Anbindung an die Nanoröhrchen verändern. Von W. Wernsdorfer (Grenoble) wurde versucht mittels Nano-SQUID Messungen³⁶ die Magnetisierung von einzelnen Tellerligand stabilisierten Co-Partikeln zu bestimmen, wobei eine schnelle Oxidation der Co-Partikelkerne beobachtet werden konnte, sobald die Partikel an ein Kohlenstoff-Nanoröhrchen angebonden wurden. Dies könnte durch eine Auffaltung der Liganden verursacht werden, die eine Bindung der Liganden die Röhrchen ermöglicht, wodurch die die Co-Partikelkerne partiell direkt der Umgebungsluft ausgesetzt würden. Idealerweise wären daher Präparation sowie Messung unter einer Schutzatmosphäre oder im Vakuum durchzuführen, um eine solche Oxidation zu vermeiden.

Nichtsdestotrotz konnten durch die aufgenommenen IET-Spektren die Beobachtungen aus den $R(T)$ -Messungen insgesamt bestätigt werden. Die IETS-Messungen erwiesen sich dabei als äußerst sensitiv auf Veränderungen, die durch die angebondenen Nanopartikel induziert werden. Zum Beispiel konnte ein indirekter Nachweis für eine erfolgreiche Anbindung der Nanopartikel durch die Abnahme der Intensität des Phononenpeaks der radialen Schwingung, verglichen mit dem Spektrum gemessen im Ursprungszustand, erbracht werden, da aufgrund der Anbindung die Anzahl der sp^3 hybridisierten C-Atomen zunimmt, die nach Ref. [254] zu einer Versteifung der CNTs führt. Optimal um ein tieferes Verständnis der Einflüsse der magnetischen Nanopartikel zu bekommen, wären orts aufgelöste Tunnelspektroskopie-Messungen im STM, da diese eine Korrelation des lokalen Phononenspektrums mit der Topographie und der elektrischen Struktur erlauben. Auf diese Weise wäre es möglich lokal Informationen über Änderungen aufgrund angebondener Partikel zu detektieren.

³⁶Eine Beschreibung dieser Methode ist in Ref. [285] zu finden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Analyse der strukturellen, magnetischen und elektrischen Transporteigenschaften magnetischer Nanopartikel. Die untersuchten reinen Co- oder binär legierten $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x$ -Nanopartikel sind in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Jutzi (ACIII) der Universität Bielefeld über die Thermolyse von Metallcarbonylen in der Gegenwart stabilisierender Amphiphile dargestellt worden. Zur Charakterisierung sind verschiedene physikalische Methoden angewandt worden, um einen möglichst umfangreichen Einblick in das Nanopartikelsystem zu bekommen. Ein besonderes Augenmerk ist dabei auf die Rolle der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln geworfen worden, die sowohl die Anordnung der Nanopartikel auf Substraten als auch deren magnetisches Verhalten dominieren und somit letztendlich einen starken Einfluss auf die Magnetowiderstandsmessungen ausüben können.

Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der einzelnen Kapitel zusammengefasst und als Ausblick die hieraus resultierenden möglichen Anwendungen sowie Fragestellungen für weiterführende Projekte vorgestellt.

Kapitel 4: Untersuchung der Mikrostruktur von Co- und FeCo-Nanopartikeln

Da die Kristallstruktur, Morphologie, Partikelgröße und im Falle der FeCo-Partikel auch die chemische Zusammensetzung entscheidend für den Magnetismus und die Selbstorganisation der Nanopartikel ist, ist zunächst deren Mikrostruktur und Konstitution mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgen-Absorptionspektroskopie analysiert worden.

Bei der verwendeten Synthese der 3 bis 25 nm großen Co-Nanopartikel können sowohl einkristalline als auch polykristalline sphärische Partikel entstehen. Abweichend davon wurden ebenfalls z.B. drei- oder sechseckige Co-Partikelscheiben beobachtet. Diese entstehen besonders häufig bei einer Verwendung von Ölammin als stabilisierende Komponente und sind vermutlich eine Folge einer bevorzugten Anlagerung des schwach anbindenden Liganden an bestimmte Kristallflächen, wodurch ein anisotropes Wachstum erzeugt wird.

Ein Vergleich der Analysen von FeCo-Nanopartikeln, die mit zwei unterschiedlich schnell zerfallenden Fe-Precursoren dargestellt worden sind, hat eine deutliche Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von der Partikelgröße und den jeweiligen Zerfallsraten der Precursoren ergeben. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass in beiden Fällen die Partikel nicht in einer über den gesamten Durchmesser homogenen Legierung vorliegen, sondern einen Gradienten in der Komposition aufweisen. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen des auf der klassischen Keimbildungstheorie beruhenden *La Mer*-Modells, in das die experimentell bestimmten Zerfallsraten der verschiedenen Precu-

soren als Ausgangsparameter eingesetzt worden sind. Dies bedeutet, dass durch eine Verwendung von Co- und Fe-Precursoren mit identischen Zerfallsraten eine homogen geordnete FeCo-Legierung mit einer definierten Komposition gezielt eingestellt werden könnte. Dies würde es ermöglichen, von der besonders hohen Sättigungsmagnetisierung des Materials profitieren zu können.

Kapitel 5: Selbstorganisation und Manipulation von Nanopartikelanordnungen

Die Untersuchung der Anordnung von Co-Nanopartikeln auf verschiedenen Substraten hat gezeigt, dass diese vorzugsweise in Domänen hexagonaler Packung arrangiert sind, wobei die Größe dieser geordneten Bereiche stark von der Partikelform und Größenverteilung abhängt. Darüber hinaus wurde die Bedeutung der Wechselwirkungen zwischen Partikeln, Substrat und Lösungsmittel diskutiert, die die Möglichkeit bieten, die Anordnung der Partikel gezielt zu steuern. Die attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen ferromagnetischen Nanopartikeln führt bei mehrwöchiger bis -monatiger Lagerung einer Nanopartikelsuspension zu der Bildung dreidimensionaler Überstrukturen. Die Art der Formationen kann von sphärischen Clustern aufgebaut aus mehreren hundert Partikeln, über Ketten unterschiedlicher Länge bis hin zu Ringstrukturen führen und ist abhängig von der Größe und Konzentration der Teilchen innerhalb der Suspension. Des Weiteren ist gezeigt worden, dass durch die Verwendung eines magnetisch strukturierten Schichtsystems als Substrat eine gezielte Positionierung von Co-Nanopartikeln möglich ist, wobei durch die Art der präparativen Methodik die Anzahl der angeordneten Partikel gesteuert werden kann. Das Potenzial dieser interessanten Technik z.B. für die Anwendung in magnetoresistiven Biosensoren ist aufgezeigt worden.

Kapitel 6: Magnetische Eigenschaften von Co- und FeCo-Nanopartikeln

Die magnetischen Eigenschaften von Co- und FeCo-Nanopartikeln sind in Abhängigkeit von der Partikelgröße, der Kristallstruktur und der Messtemperatur sowohl in der flüssigen Phase als auch in dem festen Zustand einer Anordnung von Nanopartikeln auf einem Substrat mittels SQUID und AGM untersucht worden. Während für die Co-Partikel mit Größen unterhalb des superparamagnetischen Limits bei Raumtemperatur nahezu kein Unterschied zwischen der Messung in der Suspension und auf einem Substrat festgestellt werden konnte, kann eine Messung ferromagnetischer Partikel mit zunehmendem Einfluss dipolarer Wechselwirkungen zwischen den Partikeln durch ein kollektives Verhalten dominiert werden. Dies kann sich in einer Verformung der Hystereseschleife sowie einer Anisotropie mit Vorzugsrichtung in der Substratebene zeigen.

Ein erster experimenteller Hinweis auf einen direkten Einfluss der angebundenen Liganden auf das magnetische Verhalten von FeCo-Partikeln ist bei der Verwendung von TOPO gefunden worden. Hierbei konnten bei superparamagnetischen FeCo-Nanopartikeln zusätzliche Hysterese bei hohen äußeren Magnetfeldern beobachtet werden, die auf eine anti-ferromagnetische Kopplung schließen lassen. Der genaue Einfluss der TOPO-Moleküle auf die Spinstruktur an der Oberfläche der Partikelkerne muß detaillierter untersucht werden.

Die Sättigungsmagnetisierung ist für Co-Nanopartikel in Abhängigkeit von dem Partikeldurchmesser ermittelt worden, wobei das magnetische Volumen auf der Probe über die Messung der Co-Konzentration in der Lösung bestimmt worden ist. Dieses Verfahren bietet derzeit den bestmöglichen experimentellen Zugang zur Bestimmung der Magnetisierung von Nanopartikeln, wobei sich die Fehleranfälligkeit der Methode in den teilweise deutlichen Schwankungen der Ergebnisse bei ähnlicher Partikelgröße widerspiegelt. Generell lässt sich jedoch analog zu dem beobachteten Verhalten bei Dünnschichtsystemen feststel-

len, dass die Sättigungsmagnetisierung mit kleiner werdendem Durchmesser deutlich abnimmt. Als Konsequenz hieraus wird bei den Berechnungen im folgenden Kapitel nicht der üblicherweise angenommene Bulk-Wert der Sättigungsmagnetisierung des entsprechenden Materials verwendet, sondern von den gemessenen Daten ausgegangen.

Aufgrund der zunehmenden Oxidation der Nanopartikeloberfläche und den antiferromagnetischen Eigenschaften des Kobaltoxids lässt sich eine Abnahme des magnetischen Sättigungsmoments mit der Zeit der Lagerung bei Umgebungsbedingungen feststellen. Die Geschwindigkeit dieses Alterungsprozesses hängt dabei von der Anzahl der Partikellagen auf dem Substrat ab und wird mit zunehmender Substratbedeckung kleiner. Die ersten Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der zur Stabilisation verwendeten Amphiphile auf die Oxidationsstabilität der Co-Nanopartikel deutet auf gute Stabilisierungseigenschaften des Tellerliganden (4-Pyren-1-yl-Buttersäure) hin. Für alle untersuchten Co-Partikel konnte nach etwa 13 Wochen eine Resistenz gegenüber weiterer Oxidation beobachtet werden. Die oxidierten Co-Nanopartikeln zeigten bei tiefen Temperaturen einen Exchange-bias Effekt, der einen zusätzlichen Nachweis für die Existenz einer antiferromagnetischen Oxidhülle darstellt. Ein Vergleich des mittels XMCD bestimmten Verhältnisses aus Bahn- zu Spinmoment für die Co/CoO-Partikel mit dem für einen Co-Festkörper erwarteten Wert ergab in Übereinstimmung zu bereits publizierten Werten eine leichte Überhöhung, was durch die Oberflächensensitivität der Methode und dem hieraus resultierenden großen Einfluss unkompenzierter Oberflächen- bzw. Grenzflächenspins begründet werden kann.

Durch die in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Partikelproben konnte der tatsächliche Einfluss der stabilisierenden Liganden auf die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel nicht eindeutig geklärt werden. Um Einflüsse der „Nachbarschaft“ ausschließen zu können, müßte diese Fragestellung idealerweise an einzelnen oder einigen wenigen, bis auf den Liganden identischen Nanopartikeln untersucht werden, was eine zukünftige experimentelle Herausforderung darstellt.

Kapitel 7: Transportmessungen

Der Magnetowiderstandseffekt magnetischer Nanopartikel wurde für verschiedene vielversprechende Systeme getestet. Dazu wurden die Partikel sowohl alleine als auch in Kombination mit dünnen Schichten und Kohlenstoffnanoröhrchen elektrisch charakterisiert.

Um die ligandenstabilisierten magnetischen Nanopartikel für die Herstellung von granularen Strukturen zur Untersuchung von Magnetowiderstandseffekten des reinen Nanopartikelsystems nutzen zu können, sind die Ligandenhüllen in einem mehrstündigen Heizschritt unter Einfluss eines reduzierenden Gasmischtes entfernt und die nackten Partikelkerne mit Kupfer bedeckt worden. Bislang ließen sich an diesen Systemen basierend auf den Co-Partikeln GMR-Effekte von etwa 4% bei Raumtemperatur beobachten, wobei der Transportprozess sehr sensitiv auf Änderungen der magnetischen Konfiguration des Partikelsystems reagiert.

Durch die Untersuchung einer Dünnschicht-Nanopartikel-Heterostruktur konnte erstmals gezeigt werden, dass eine antiferromagnetische Zwischenschichtaustauschkopplung zwischen einer Co-Schicht und Co-Nanopartikeln möglich ist, wobei hier Ruthenium als Zwischenschichtmaterial verwendet worden ist. Die gekoppelten Partikel verhalten sich innerhalb dieser Heterostruktur ähnlich einer Schicht. Eine Berechnung des Ummagnetisierungsprozesses hat gezeigt, dass der Anteil der biquadratischen Kopplung zum Schaltverhalten in diesem System größer ist als derjenige in vergleichbaren Schichtsystemen.

Ein Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhrchen ohne und mit, mit Hilfe des Tellerliganden an die Röhrchen angebundenen Co-Nanopartikeln hat ergeben, dass die Stärke und die Art des Einflusses von dem Typ der Nanoröhrchen

sowie von der Anzahl der angebondenen magnetischen Partikel abhängig ist. Bei Systemen einzeln kontaktierter Nanoröhrchen war in den meisten Fällen eine relative Zunahme des Widerstandes zu beobachten, woraus auf eine Beeinträchtigung der Beweglichkeit der zuvor wenig lokalisierten π -Elektronen der Nanoröhrchen infolge der Anbindung des Nanopartikel-Ligand-Systems geschlossen wurde. Durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes für Systeme bestehend aus mehreren kontaktierten Nanoröhrchen konnte gezeigt werden, dass bei einer geringen bis mittleren Bedeckung mit Nanopartikeln bei tiefen Temperaturen die erwartete Widerstandszunahme eintritt, während bei höheren Temperaturen und einem mittlerem Bedeckungsgrad eine Verbesserung der Leitfähigkeit durch die Anbindung der Partikel auftreten kann. Als mögliche Ursache hierfür wurde ein zusätzlicher Elektronen-Hoppingprozess zwischen den Nanoröhrchen durch die weiteren Kontakte aufgrund der zwischengelagerten Nanopartikel genannt. Dagegen konnte bei einer starken Bedeckung ein vom Tunneln durch die Partikel dominierter Transportprozess beobachtet werden. Diese Resultate sind durch die Analyse von IETS-Spektren bestätigt worden, wobei sich die IETS-Messungen als äußerst sensitiv gegenüber Veränderungen, die durch die angebondenen Nanopartikel induziert werden, erwiesen.

Da bei diesen Untersuchungen bislang nicht zwischen dem Einfluss des magnetischen Partikelkerns und dem Tellerliganden unterschieden werden konnte, erscheinen weiterführende Experimente, die den genauen Ligandeneinfluss aufklären, sinnvoll. Optimal geeignet wären hierfür orts aufgelöste Tunnelspektroskopie Messungen im STM, da diese eine Korrelation des lokalen Phononenspektrums mit der Topographie und der elektrischen Struktur erlauben könnten. Da die Möglichkeit einer Funktionalisierung der Enden von Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit Carboxylgruppen bekannt ist [258, 254], erscheint die Herstellung eines Partikel-Nanoröhrchen-Partikel Hantelsystems oder Netzwerks möglich, welches durch die direkte Anbindung der Partikel an die Röhrchen ein viel versprechendes System für zukünftige Untersuchungen elektrischer Transportphänomene sein könnte.

Die für Co-Nanopartikel entwickelte Strategie zur Herstellung granularer Strukturen für Messungen von Magnetowiderstandseffekten kann zukünftig auf andere Nanopartikelsysteme angewendet werden. Sollte die Synthese einer stabilen Suspension mit ausschließlich scheibenförmigen Nanopartikeln gelingen, so wäre die Untersuchung des Magnetowiderstandes in einem reinen granularen GMR-System sowie in einer Heterostruktur basierend auf dünnen Schichten und den Partikelscheiben sehr spannend, da insbesondere die physikalisch interessante Fragestellung nach der Abhängigkeit der Kopplungskonstante von der Morphologie der Partikel bearbeitet werden könnte.

Abschließend betrachtet lässt sich sagen, dass auf der Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Charakterisierung von magnetischen Co- und FeCo-Nanopartikeln eine gezielte Optimierung der Partikeleigenschaften in Hinblick auf Anwendungen der Partikel vielversprechend erscheint, um zukünftig z.B. in der Biotechnologie von hochmomentigen magnetischen Markern profitieren zu können. Des Weiteren könnte bei einer Einbringung dieser Partikel in eine leitende Paste, ein vom Substrat unabhängiger „GMR in der Tube“ realisierbar werden, der der Magnetosensorik, als Ergänzung zu den bisher angewendeten, aber auf ein glattes Substrat angewiesenen Schichtsystemen, neue Anwendungsgebiete ermöglichen würde.

Literaturverzeichnis

- [1] H. F. Krug und T. Fleischer, *Nanotechnologie - Eine Bestandsaufnahme*, umweltmedizin-gesellschaft **20**, 44 (2007).
- [2] G. Reiss und A. Hütten, *Applications beyond data storage*, Nature Materials **4**, 725 (2005).
- [3] N. Watanabe, I. Sasada und N. Asuke, *A new high density magnetic bar code system*, J. Appl. Phys. **85**, 5462 (1999).
- [4] *www.audi.de*, Internetquelle (2008).
- [5] R. Marmodée, Umweltberatung Analytisches Labor, persönliche Mitteilung.
- [6] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley und C. R. Kagan, IBM J. Res. and Dev. **45**, 4325 (2001).
- [7] S. Sun, C. Murray, D. Weller, L. Folks und A. Moser, *Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices*, Science **287**, 1989 (2000).
- [8] H.-G. Boyen, K. Fauth, B. Stahl, P. Ziemann, G. Kästle, F. Weigl, F. Banhart, M. Hessler, G. Schütz, N. S. Gajbhiye, J. Ellrich, H. Hahn, M. Büttner, M. G. Garnier und P. Oelhafen, *Electronic and Magnetic Properties of Ligand-Free FePt Nanoparticles*, Adv. Mater. **17**, 574 (2005).
- [9] S. Sun und D. Weller, *Self Assembling Magnetic Materials*, J. Magn. Soc. Japan **25**, 1434 (2001).
- [10] J. W. M. Bulte, *Magnetic nanoparticles as markers for cellular MR imaging*, J. Magn. Magn. Mat. **289**, 423 (2005).
- [11] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. Jones und J. Dobson, *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, R167 (2003).
- [12] W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura und H. Dai, *FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents*, Nat. Mater. **5**, 971 (2006).
- [13] A. Jordan, P. Wust, R. Scholz, B. Tesche, H. Fahling, T. Mitrovics, T. Vogl, J. Cervos-Navarro und R. Felix, Int. J. Hyperthermia **12**, 51 (1996).

- [14] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Schirra, T. Schiestel, H. Schmidt und R. Felix, *Endocytosis of dextran and silan-coated magnetite nanoparticles and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells*, J. Magn. Magn. Mater. **194**, 185 (1999).
- [15] D.-H. Kim, S.-H. Lee, K.-N. Kim, K.-M. Kim, I.-B. Shim und Y.-K. Lee, *Temperature change of various ferrite particles with alternating magnetic field for hyperthermic application*, J. Magn. Magn. Mat. **293**, 320 (2005).
- [16] C. C. Berry und A. S. G. Curtis, *Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*, J. Phys. D.: Appl. Phys. **36**, R198 (2003).
- [17] M. Zborowski, *Physics of Magnetic Cell Sorting in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers* (Plenum Press, New York, U. Häfeli (Ed.), 1997), Kap. 15.
- [18] G. Hatch und R. Stelter, *Magnetic design considerations for devices and particles used for biological high-gradient magnetic separation (HGMS) systems*, J. Magn. Magn. Mat. **225**, 262 (2001).
- [19] M. Zborowski, L. Sun, L. Moore, P. Williams und J. Chalmers, *Continuous cell separation using novel magnetic quadrupole flow sorter*, J. Magn. Magn. Mat. **194**, 224 (1999).
- [20] J. Chalmers, Y. Zhao, M. Nakamura, K. Melnik, L. Lasky, L. Moore und M. Zborowski, *An instrument to determine the magnetophoretic mobility of labeled, biological cells and paramagnetic particles*, J. Magn. Magn. Mat. **194**, 231 (1999).
- [21] S. Nedelcu und J. Watson, *Magnetic separator with transversally magnetised disk permanent magnets*, Minerals Engineering **15**, 355 (2002).
- [22] D. R. Baselt, G. U. Lee, M. Natesan, S. W. Metger, P. E. Sheehan und R. J. Colton, *A biosensor based on magnetoresistance technology*, Biosensors and Bioelectronics **13**, 731 (1998).
- [23] G. Reiss, H. Brückl, A. Hütten, J. Schotter, M. Brzeska, D. Sudfeld, A. Becker, P. B. Kamp, A. Pühler, K. Wojczykowski und P. Jutzi, *Magnetoresistive Sensors and Magnetic Nanoparticles for Biotechnology*, J. Mater. Res. **20**, 3294 (2005).
- [24] D. L. Graham, H. A. Ferreira und P. P. Freitas, *Magnetoresistive-based biosensors and biochips*, Trends in Biotech. **22**, 455 (2004).
- [25] M. Tondra, M. Porter und R. Lipert, *Model for detection of immobilized superparamagnetic nanosphere assay labels using giant magnetoresistive sensors*, Jour. Vac. Sci. Technol. **18**, 1125 (2000).
- [26] L. Lagae, R. Wirix-Speetjens, J. Das, D. Graham, F. Ferreira, P. Freitas, G. Borghs und J. D. Boeck, *On-chip manipulation and magnetization assessment of magnetic bead ensembles by integrated spin-valve sensors*, J. Appl. Phys. **91**, 7445 (2002).
- [27] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel und U. Richter, *Maghemite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia*, J. Magn. Magn. Mat. **270**, 345 (2004).

- [28] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller und M. Zeisberger, *Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy*, J. Phys.: Condens. Mat. **18**, S2919 (2006).
- [29] A. Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, W. Hachmann, U. Heinzmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly und G. Thomas, *New magnetic particles for biotechnology*, J. Biotech. **112**, 47 (2004).
- [30] A. Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, K. Wojczykowski und P. Jutzi, *Ferromagnetic FeCo nanoparticles for biotechnology*, J. Magn. Magn. Mat. **293**, 93 (2005).
- [31] K. Wojczykowski, D. Meißner, P. Jutzi, I. Ennen, A. Hütten, M. Fricke und D. Volkmer, *Reliable Stabilization and functionalization of nanoparticles through tridentate thiolate ligands*, Chem. Comm. **35**, 3693 (2006).
- [32] K. Wojczykowski, *Untersuchungen zur Synthese und Stabilisierung metallischer Nanopartikel*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2006.
- [33] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase und H. Weller, *Organization of Matter on Different Size Scales: Monodispers Nanocrystals and Their Superstructures*, Adv. Func. Mat. **12**, 653 (2002).
- [34] D. Horn und J. Rieger, *Organische Nanopartikel in wässriger Phase - Theorie, Experiment und Anwendung*, Angewandte Chemie **113**, 4460 (2001).
- [35] V. Puntès, K. Krishnan und A. Alivisatos, *Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt*, Science **291**, 2115 (2001).
- [36] C. Murray, C. Kagan und M. Bawendi, *Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies*, Annual Review of Material Science **30**, 545 (2000).
- [37] I. Ennen, *Charakterisierung von Co Nanopartikeln und Untersuchungen zur Herstellung granularer Strukturen*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2003.
- [38] A. Hütten, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [39] R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science* (Oxford University Press, 1993).
- [40] G. Schmid, *Clusters and Colloids* (Wiley-VCH, 1994).
- [41] D. Sudfeld, *Hochauflösende Mikrostrukturanalyse von magnetischen ((Fe_{1-x}Co_x)_{1-y}Pt_y) Nanopartikeln*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2005.
- [42] H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* (Academic Press, 2000), Kap. 1.
- [43] D. P. Dinega und M. G. Bawendi, *Eine aus der Lösung zugängliche neue Kristallstruktur von Cobalt*, Angewandte Chemie **111**, 1906 (1999).
- [44] S. Sun und C. Murray, *Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices*, J. Appl. Phys. **85**, 4325 (1999).

- [45] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie* (VCH, Weinheim, 1994).
- [46] B. J. Alder und T. E. Wainwright, *Phase Transition for a Hard Sphere System*, J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957).
- [47] B. Korgel, S. Fullam, S. Connolly und D. Fitzmaurice, *Assembly and Self-Organization of Silver Nanocrystal Superlattices: Ordered Soft Spheres*, J. Phys. Chem. **102**, 8379 (1998).
- [48] L. Motte, A. Courty, A.-T. Ngo, I. Lisiecki und M.-P. Pileni, *Self-Organization of Inorganic Nanocrystals in Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures* (Wiley-VCH Verlag, M.-P. Pileni (Ed.), 2005), Kap. 1.
- [49] P. G. de Gennes, *Polymers at an interface; A simplified view*, Adv. Colloid Interface Sci. **27**, 189 (1987).
- [50] Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan und J. Israelachvili, *The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly*, Nature Materials **7**, 527 (2008).
- [51] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (R. Oldenbourg Verlag, 1999).
- [52] C. J. OConnor, J. Tang und J. H. Zhang, *Nanosized Magnetic Materials in Magnetism: Molecules to Materials III* (J. S. Miller and M. Drillon (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
- [53] O. Michele, *Magnetisierungsexperimente an nanoskaligen Ferromagneten - Rolle der Wechselwirkungen und Anisotropie*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2004.
- [54] B. Murray, S. Sun, H. Doyle und T. Betley, *Monodisperse 3d Transition-Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices*, MRS Bulletin **26**, 985 (2001).
- [55] Bergmann-Schaefer und Experimentalphysik, *Festkörper*, de Gruyter **Bd.6** (1992).
- [56] E. Wohlfarth *Ferromagnetic Materials* Vol. 2 (North-Holland Publishing Company, 1980).
- [57] B. Kalska, J. J. Paggel, P. Fumagalli, M. Hilgendorff und M. Giersig, *Magneto-optics of thin magnetic films composed of Co Nanoparticles*, J. Appl. Phys. **92**, 7481 (2002).
- [58] W. F. Brown, *Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle*, Phys. Rev. **130**, 1677 (1963).
- [59] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller und J. Kötzler, *Anisotropic superparamagnetism of monodisperse cobalt-platinum nanocrystals*, Phys. Rev. B **67**, 224416 (2003).
- [60] X. Battle, M. G. del Muro, J. Tejada, H. Pfeiffer, P. Gönert und E. Sinn, *Magnetic study of M-type doped barium ferrite nanocrystalline powders*, J. Appl. Phys. **74**, 3333 (1993).

- [61] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang und T. Hyeon, *Ultra-Large-Scale syntheses of monodisperse nanocrystals*, Nat. Mater. **72** (2004).
- [62] B. Cullity, *Intruduction to Magnetic Materials* (Addison-Wesley Publishing Company, 1972).
- [63] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca und M. P. Morales, *Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles*, J. Appl. Phys. **94**, 3520 (2003).
- [64] H. Yang, C. M. Sheng, Y. K. Su, T. Z. Yang, H. J. Gao und Y. G. Wang, *Self-assembly and magnetic properties of cobalt nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **82**, 4729 (2003).
- [65] P. Grünberg, *30. Ferienkurs des IFF 1999, Magnetische Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999), Kap. B9, Zwischenschichtaustauschkopplung: Phänomenologische Beschreibung, Materialabhängigkeit.
- [66] W. H. Meiklejohn und C. P. Bean, *New Magnetic Anisotropy*, Phys. Rev. **105**, 904 (1957).
- [67] J. Nogués und I. K. Schuller, *Exchange Bias*, J. . Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1999).
- [68] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz und M. D. Baró, *Exchange bias in nanostructures*, Phys. Rep. **422**, 65 (2005).
- [69] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, S. Doppiu, B. Dieny, J. S. Muñoz, S. Surinach und M. D. Baró, *Exchange bias in ferromagnetic nanoparticles embedded in an antiferromagnetic matrix*, Int. J. Nanotechn. **2**, 23 (2005).
- [70] U. Wiedwald, *Interface magnetism in Co/CoO core-shell nanoparticles and their transformation to pure metallic nanoparticles*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2004.
- [71] A. E. Berkowitz und K. Takano, *Exchange anisotropy - a review*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 552 (1999).
- [72] B. Beschoten, A. Tillmanns, J. Keller, G. Güntherodt, U. Nowak und K. D. Usadel *Advances in Solid State Physics* Vol. 42 (Springer, 2002), Kap. VII, Domain State Model for Exchange Bias: Influence of Structural Defects on Exchange Bias in Co/CoO, Seiten 419–431.
- [73] M. Kiwi, *Exchange bias theory*, J. Magn. Magn. Mat. **23**, 584 (2001).
- [74] M. Beerman, *Dipol Interactions in Super Lattice Assemblies of Cobalt Nanoparticles*, Diplomarbeit, University of Washington, 2002.
- [75] V. Höink, *Ion bombardment induced magnetic patterning and magnetoresistance*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2008.
- [76] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky und H. Sowers, *Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers*, Physical Review Letters **57**, 2442 (1986).

- [77] U. Hartmann, editor, *Magnetic multilayers and giant magneto resistance: fundamentals and industrial applications* (Springer-Verlag, 2000).
- [78] H. A. M. van den Berg, *GMR sensor scheme with artificial antiferromagnetic subsystem*, IEEE Trans. Magn. **32**, 4624 (1996).
- [79] S. S. P. Parkin, N. More und K. P. Koche, *Oscillations in Exchange Coupling and Magnetoresistance in Metallic Superlattice Structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2304 (1990).
- [80] J. Fassbender, F. Nöttemann, R. L. Stamps, R. E. Camley, B. Hillebrands, G. Güntherodt und S. S. P. Parkin, *Oscillatory interlayer exchange coupling of Co/Ru multilayers investigated by Brillouin light scattering*, Phys. Rev. B **46**, 5810 (1992).
- [81] D. E. Bürgler, *30. Ferienkurs des IFF 1999, Magnetische Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999), Kap. B10, Zwischenschichtaustauschkopplung: Abhängigkeit von Schichtaufbau und der Qualität der Grenzfläche.
- [82] J. C. S. Kools und W. Kula, *Effect of finite magnetic film thickness on Neel coupling in spin valves*, Journal of Applied Physics **85**, 4466 (1999).
- [83] S. Tegen, I. Mönch, J. Schumann, H. Vinzelberg und C. M. Schneider, *Effect of Néel coupling on magnetic tunnel junctions*, J. Appl. Phys. **89** (2001).
- [84] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne und G. Creuzet, *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [85] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach und W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [86] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hütten und G. Thomas, *Giant Magnetoresistance in Heterogenous Cu-Co Alloys*, Physical Review Letters **68**, 3745 (1992).
- [87] J. Q. Xiao, J. S. Jiang und C. L. Chien, *Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems*, Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992).
- [88] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, A. B. Gurney, D. R. Wilhoit und D. Mauri, *Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers*, Phys. Rev. B **43**, 1297 (1991).
- [89] G. Reiss, H. Brückl und A. Hütten, *30. Ferienkurs des IFF 1999, Magnetische Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999), Kap. D3, GMR Experimente.
- [90] G. Bayreuther, *30. Ferienkurs des IFF 1999, Magnetische Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999), Kap. D4, Spinvalves.
- [91] N. F. Mott, *Electrons in Transition Metals*, Advances in Physics **13**, 325 (1964).

- [92] R. Coehoorn, *Giant Magnetoresistance in Exchange-biased Spin-Valve Layered Structures and its Applications in Read Heads in Magnetic Multilayers and Giant Magneto Resistance: fundamentals and industrial applications* (Springer series in surface science Vol. 37, U. Hartmann (Ed.), 2000), Kap. 4.
- [93] I. Mertig, *30. Ferienkurs des IFF 1999, Magnetische Schichtsysteme* (Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999), Kap. D2, Theorie des Magnetowiderstandes.
- [94] E. Y. Tsymbal und D. G. Pettifor, *Perspectives of giant magnetoresistance*, Sol. Stat. Phys. **56**, 113 (2001).
- [95] S. Heitmann, *Cobalt/Copper Multilayers: Interplay of Microstructure and GMR and Recrystallization as the Key Towards Temperature Stability*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2004.
- [96] E. Hirota, H. Sakakima und K. Inomato *Giant Magnetoresistance Devices* Vol. 40 (Springer Series in Surface Science, Springer, 2002), Kap. 7.4, Seiten 168–177.
- [97] J. Tang, *Magnetotransport in Nanogranular Materials*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, H. S. Nalwa (Ed.) **5**, 29 (2004).
- [98] P. Sheng, B. Abeles und Y. Arie, *Hopping Conductivity in Granular Metals*, Phys. Rev. Lett. **31**, 44 (1973).
- [99] H. Fujimori, S. Mitani und S. Ohnuma, *Tunnel-type GMR in Co-Al-O insulated granular system-Its oxygen-concentration dependence*, J. Magn. Magn. Mat. **156**, 311 (1996).
- [100] S. Mitani, H. Fujimori und S. Ohnuma, *Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems*, J. Magn. Magn. Mat. **165**, 141 (1997).
- [101] M. Holdenried und H. Micklitz, *Tunneling magnetoresistance in granular films made of well-defined Co clusters embedded in an inert-gas matrix*, Eur. Phys. J. B **13**, 205 (2000).
- [102] B. Gao, D. C. Glatli, B. Placais und A. Bachtold, *Cotunneling and one-dimensional localization in individual disordered single-wall carbon nanotubes: Temperature dependence of the intrinsic resistance*, Phys. Rev. B **74**, 085410 (2006).
- [103] S. Mitani, H. Fujimori, K. Takanashi, J.-G. Ha, S. Takahashi, S. Maekawa, S. Ohnuma, N. Kobayashi, M. Ohnuma und K. Hono, *Tunnel-MR and spin electronics in metal-nonmetal granular systems*, J. Magn. Magn. Mat. **198-199**, 179 (1999).
- [104] J. L. Gittleman, Y. Goldstein und S. Bozowski, *Magnetic Properties of Granular Nickel Films*, Phys. Rev. B **5**, 3609 (1972).
- [105] M. Julliere, *Tunneling between ferromagnetic films*, Phys. Lett. **54A**, 225 (1975).
- [106] A. Milner, A. Gerber, B. Groisman, M. Karpovsky und A. Gladkikh, *Spin dependent electronic transport in granular ferromagnets*, Phys. Rev. Lett. **76**, 475 (1996).
- [107] R. Bručas, M. Hanson, R. Gunnarson, E. Wahlström, M. van Kampen, B. Hjörvarsson, H. Lidbaum und K. Leifer, *Magnetic and transport properties of $Ni_{81}Fe_{19}/Al_2O_3$ granular multilayers approaching the superparamagnetic limit*, J. Appl. Phys. **101**, 073907 (2007).

- [108] L. F. Schelp, A. Fert, F. Fettar, P. Holody, S. F. Lee, J. L. Maurice, F. Petroff und A. Vaurès, *Spin-dependent tunneling with Coulomb blockade*, Phys. Rev. B **56**, R 5747 (1997).
- [109] S. Mitani, S. Takahashi, K. Yakushiji, S. Maekawa und H. Fujimori, *Enhanced Magnetoresistance in Insulating Granular Systems: Evidence for Higher-Order Tunneling*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2799 (1998).
- [110] Y. Xu, D. Ephron und M. R. Beasley, *Directed inelastic hopping of electrons through metal-insulator-metal tunnel junctions*, Phys. Rev. B **52**, 2843 (1995).
- [111] D. Sudfeld, K. Wojczykowski, W. Hachmann, S. Heitmann, K. Rott, T. Hempel, S. Kämmerer, P. Jutzi, A. Hütten und G. Reiss, *Magnetic cobalt nanocrystals organized in patches and chains*, IEEE Trans. Magn. **38**, 2601 (2002).
- [112] D. Sudfeld, I. Ennen, W. Hachmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss und A. Hütten, *Analysis of Monodispersed FeCo Alloyed Nanoparticles by High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, Microscopy and Microanalysis **9(S03)**, 196 (2003).
- [113] I. Ennen, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss und A. Hütten, *Ligand stabilized magnetic nanoparticles for applications in bottom-up granular structures and biotechnology*, FNANO05 Proceedings, Electronic-Only Publication , 135 (2005).
- [114] C. Waltenberg, *Synthese und Charakterisierung von cobalthaltigen, binären, magnetischen Nanopartikeln*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2007.
- [115] D. Meißner, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [116] D. B. Williams und C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science* (Plenum Press, New York, 1996).
- [117] Philips, Manual CM 200 Super Twin (1995).
- [118] A. Hütten, *Vorlesungsskripte*, Universität Bielefeld (2004).
- [119] P. I. Support, *Application Techniques for Transmission Electron Microscopy*, Customer Support, Training Manual **2nd ed.**
- [120] C. H. Lyman, *Encyclopedia of materials characterization* (Butterworth-Heinemann, Stoneham and Manning Publications Co., Greenwich, 1992), Kap. Kap. 3.4: Scanning Electron Transmission Electron Microscopy.
- [121] L. Reimer, *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden* (Springer-Verlag, 2.Auflage, 1967).
- [122] W. Coene, G. Janssen, M. O. de Beeck und D. van Dyck, *Phase retrieval through focus variation for ultra-resolution in field-emission transmission electron microscopy*, Phys. Rev. Lett. **69**, 3743 (1992).
- [123] R. H. Geiss, *Encyclopedia of materials characterization* (Butterworth-Heinemann, Stoneham and Manning Publications Co., Greenwich, 1992), Kap. Kap. 3.1: Energy dispersive x-ray spectroscopy.

- [124] N. J. Zaluzec, *Encyclopedia of materials characterization* (Butterworth-Heinemann, Stoneham and Manning Publications Co., Greenwich, 1992), Kap. Kap. 3.2: Electron Energy-Loss spectroscopy in the Transmission Electron Microscope.
- [125] K. E. Sickafus, *Encyclopedia of materials characterization* (Butterworth-Heinemann, Stoneham and Manning Publications Co., Greenwich, 1992), Kap. Kap. 2.4: Transmission Electron Microscopy.
- [126] S. Amelinckx, D. V. Dyck, J. M. Cowley, C. Colliex, H. Fujita, D. Cherns, J. W. Steeds, R. Vincent, E. Bauer, J. P. Jakubovics und H. Lichte, *Handbook of Microscopy, Methods I* (Wiley-VCH Verlag, S. Amelinckx, D. Van Dyck, J. van Landuyt und G. van Tendeloo (Ed.), 1997), Kap. Electron Microcopy - Stationary Beam Methods, Seite 245.
- [127] C. T. Nottbohm, A. Beyer, A. S. Sologubenko, I. Ennen, A. Hütten, H. Rösner, W. Eck, J. Mayer und A. Gölzhäuser, *Novel carbon nanosheets as support for ultrahigh-resolution structural analysis of nanoparticles*, *Ultramicroscopy* **108**, 885 (2008).
- [128] J. B. Bindell, *Encyclopedia of materials characterization* (Butterworth-Heinemann, Stoneham and Manning Publications Co., Greenwich, 1992), Kap. Kap. 2.2: Scanning electron microscopy.
- [129] J. M. Schmalhorst, *Magnetische, thermische und dielektrische Stabilität von magnetischen Tunnelementen*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2001.
- [130] M. F. Toney, *Encyclopedia of materials characterization* (Butterworth-Heinemann, Stoneham and Manning Publications Co., Greenwich, 1992), Kap. Kap. 4.1: X-ray Diffraction.
- [131] H. Kirschner und B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode. Eine Einführung* (Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 1994).
- [132] A. Scherz, *Spin-dependent X-ray Absorption Spectroscopy of 3d Transition Metals: Systematics and Applications*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2003.
- [133] T. J. Reagan, *X-ray Absorption Spectroscopy and Microscopy Study of Ferro- and Antiferromagnetic Thin Films, with Applications to Exchange Anisotropy*, Dissertation, Stanford University, 2001.
- [134] M. Sacher, *Charakterisierung der Barrieren-Grenzflächen magnetischer Tunnelemente mit halbmetallischen Elektroden*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2007.
- [135] T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr und R. L. White, *Chemical effects at metal'oxide interfaces studied by x-ray-absorption spectroscopy*, *Phys. Rev. B* **64**, 214422 (2001).
- [136] R. Nakajima, *X-Ray Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy in Transition Metal Thin Films*, Dissertation, Stanford University, 1998.
- [137] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin und F. Sette, *Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).

- [138] J. Stöhr und Y. Wu, *New Directions in Research with Third-Generation Soft X-ray Synchrotron Radiation Sources* (Kluwer Academic Publishers, Niederlande, 1994).
- [139] M. Altarelli, *Orbital-magnetization sum rule for x-ray circular dichroism: A simple proof*, Phys. Rev. B **47**, 597 (1993).
- [140] W. L. O'Brien und B. P. Tonner, *Orbital and spin sum rules in x-ray magnetic circular dichroism*, Phys. Rev. B **50**, 672 (1994).
- [141] A. Ankudinov und J. J. Rehr, *Sum rules for polarization-dependent x-ray absorption*, Phys. Rev. B **51**, 1282 (1995).
- [142] T. Funk, A. Deb, S. J. George, H. Wang und S. P. Cramer, *X-ray magnetic circular dichroism - a high energy probe of magnetic properties*, Coordination Chemistry Reviews **249**, 253 (2005).
- [143] J. Stöhr, *X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **75**, 253 (1995).
- [144] *Princeton Measurements Corporation, Instruction Manual MicroMagTM 2900* (, 2002).
- [145] A. Castrup, *The Interplay of Bandstructure, Ordering and TMR Effect in Magnetic Tunnel Junctions Containing Heusler Alloys and Magnetic Properties of FeCo Nanoparticles in Fluids*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2006.
- [146] O. Michele, J. Hesse, H. Bremers, K. Wojczykowski, P. Jutzi, D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten und G. Reiss, *Demagnetization measurements on frozen ferrofluids*, Phys. Stat. Sol. (c) **1**, 3596 (2004).
- [147] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis* (7. Auflage, W. H. Freeman and Company, New York, 2003).
- [148] Philips, *Handbuch zu PYE UNICAM SP 1900/1950* (Philips, 1975).
- [149] D1, *Versuchsbeschreibung zum Biophysik-Praktikum, Versuch 1*, Fortgeschrittenen Praktikum **II**, 3 (2002).
- [150] *Eppendorf AG, Standardanweisung für Pipetten* (, 2002).
- [151] D. Meyners, *Herstellung und Charakterisierung von Logikarrays mit ultrakleinen magnetischen Tunnelementen*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2006.
- [152] A. Thomas, *Preparation and characterisation of magnetic single and double barrier junctions*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2003.
- [153] V. Drewello, *Untersuchung der Spinpolarisation in 3d Ferromagneten in MgO Tunnelssystemen*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2007.
- [154] S. K. Khanna und J. Lambe, *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*, Science **220**, 1345 (1983).
- [155] C. J. Atkins und W. A. Philips, *Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*, J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 1313 (1985).

- [156] E. L. Wolf, *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, 1989).
- [157] A. Dreyer, *Isotrope und anisotrope Zinnpartikel*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2006.
- [158] Z. L. Wang, Y. Ding und J. Li, *Structures of Magnetic Nanoparticles and Their Self-Assembly in Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures* (Wiley-VCH Verlag, M.-P. Pileni (Ed.), 2005), Kap. 2.
- [159] B. Vinet, L. Magnusson, H. Fredriksson und P. J. Desré, *Correlations between Surface and Interface Energies with Respect to Crystal Nucleation*, J. Coll. Inter. Sci. **255**, 363 (2002).
- [160] M. Spasova, T. Radetic, N. S. Sobal, M. Hilgendorff, U. Wiedwald, M. Farle, M. Giersig und U. Dahmen, *Structure and Magnetism of Co and AgCo Nanocrystals*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **721**, 195 (2002).
- [161] D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, U. Golla-Schindler, H. Jaksch, G. Reiss, D. Meißner, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly und G. Thomas, *Microstructural Investigation of Ternary Alloyed Magnetic Nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. **293**, 151 (2005).
- [162] K. Eckstädt, *Untersuchung zur Steuerung des Partikelwachstums stabilisierter Cobalt-Nanopartikel*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2007.
- [163] V. F. Puentes, D. Zanchet, C. Erdonmez und A. P. Alivisatos, *Synthesis of hcp-Co Nanodisks*, J. Amer. Chem. Soc. **124**, 12874 (2002).
- [164] L. Manna, E. Scher und A. Alivisatos, *Synthesis of Soluble and Prozessable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals*, J. Am. Chem. Soc. **122**, 12700 (2000).
- [165] K. Soulantica, A. Maisonnat, F. S. M.-C. Fromen, M.-J. Casanove und B. Chaudret, *Selective Synthesis of Novel In and In₃Sn Nanowires by an Organometallic Route at Room Temperature*, Angew. Chemie **113**, 3071 (2001).
- [166] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich und A. Alivisatos, *Shape control of CdSe nanocrystals*, Nature **404**, 59 (2000).
- [167] W. Jauch, M. Reehuis, H. J. Bleif und F. Kubanek, *Crystallographic symmetry and magnetic structure of CoO*, Phys. Rev. B **64**, 052102 (2001).
- [168] Y. Gao, Y. Bao, M. Beerman, A. Yasuhara, D. Shindo und K. M. Krishnan, *Superstructures of self-assembled cobalt nanocrystals*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3361 (2004).
- [169] K. Eckstädt, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [170] P. Schlossmacher, A. Thesen und G. Benner, *A record-breaking new transmission electron microscope comes close to achieving the theoreticla limit of image resolution*, Carl Zeiss SMT, European Semiconductor **27** (2005).
- [171] U. Wiedwald, Universität Ulm, persönliche Mitteilung.

- [172] O. Dmitrieva, M. Spasova, M. Acet, G. Dumpich, J. Kästner, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen und P. Ziemann, *Magnetic moment of Fe in oxide-free FePt nanoparticles*, Phys. Rev. B **76**, 064414 (2007).
- [173] U. Wiedwald, K. Fauth, M. Heßler, H.-G. Boyen, F. Weigl, M. Hilgendorff, M. Gierzig, G. Schütz, P. Ziemann und M. Farle, *From Colloidal Co/CoO Core/Shell Nanoparticles to Arrays of Metallic Nanomagnets: Surface Modification and Magnetic Properties*, ChemPhysChem **6**, 2522 (2005).
- [174] D. Sudfeld, K. Wojczykowski, W. Hachmann, P. Jutzi, G. Reiss und A. Hütten, *Tailoring magnetic nanocrystal superlattices by chemical engineering*, J. Appl. Phys. **93**, 7328 (2003).
- [175] U. Häfeli, W. Schütt und J. Teller, *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers* (Plenum Press, New York, U. Häfeli (Ed.), 1997).
- [176] P. C. Ohara, D. V. Leff, J. R. Heath und W. M. Gelbart, *Crystallization of opals from polydisperse nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3466 (1995).
- [177] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Inc. (77TH Edition), 1996).
- [178] www.surface tension.de, *Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis*, Internetquelle (2008).
- [179] B. Korgel und D. Fitzmaurice, *Condensation of Ordered Nanocrystal Thin Films*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3531 (1998).
- [180] S. Matsushita und S. Onoue, *Three-Dimensional Self-Assembly of Nanoparticles in Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures* (Wiley-VCH Verlag, M.-P. Pileni (Ed.), 2005), Kap. 5.
- [181] M. Merroun, A. Rossberga, C. Henniga, A. C. Scheinosta und S. Selenska-Pobella, *Spectroscopic characterization of gold nanoparticles formed by cells and S-layer protein of Bacillus sphaericus JG-A12*, Mat. Science and Engineering: C **27**, 188 (2007).
- [182] S. Dieluweit, D. Pum, U. B. Sleytr und W. Kautek, *Monodisperse gold nanoparticles formed on bacterial crystalline surface layers (S-layers) by electroless deposition*, Mat. Science and Engineering: C **25**, 727 (2005).
- [183] Y.-H. Ye, S. Badilescu, V. V. Truong, P. Rochon und A. Natansohn, *Self-assembly of colloidal spheres on patterned substrates*, Appl. Phys. Lett. **79**, 872 (2001).
- [184] Y. Yin und Y. Xia, *Self-Assembly of Monodispersed Spherical Colloids into Complex Aggregates with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures*, Adv. Mat. **13**, 267 (2001).
- [185] H. Kim, J. Kim, H. Yang, J. Suh, T. Kim, B. Han, S. Kim, D. S. Kim, P. V. Pikhitsa und M. Choi, *Parallel patterning of nanoparticles via electrodynamic focusing of charged aerosols*, Nature Nanotechn. **1**, 117 (2006).
- [186] V. Höink, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.

- [187] A. Ghazali und J. Levy, *Two-dimensional arrangements of magnetic nanoparticles*, Physical Review B **67** (2003).
- [188] D. Levesque und J. J. Weis, *Orientalional and structural order in strongly interacting dipolar hard spheres*, Phys. Rev. E **49**, 5131 (1994).
- [189] M.-P. Pileni, *Shrinkage Cracks: a Universal Feature in Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures* (Wiley-VCH Verlag, M.-P. Pileni (Ed.), 2005), Kap. 13.
- [190] I. Lisiecki, P.-A. Albouy und M.-P. Pileni, *"Super" Crystal: Control of the Ordering of Self-Organization of Cobalt Nanocrystals at the Mesoscopic Scale*, J. Phys. Chem. B **108**, 20050 (2004).
- [191] A. Ehresmann, D. Engel, T. Weis, A. Schindler, D. Junk, J. Schmalhorst, V. Höink, M. D. Sacher und G. Reiss, *Fundamentals for magnetic patterning by ion bombardment of exchange bias layer systems*, Phys. Stat. Sol. **243**, 29 (2006).
- [192] V. Höink, M. D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, D. Engel, T. Weis und A. Ehresmann, *Thermal stability of magnetic nanostructures in ion-bombardment-modified exchange-bias systems*, Phys. Rev. B **73**, 224428 (2006).
- [193] V. Höink, M. D. Sacher, J. Schmalhorst, G. Reiss, D. Engel, D. Junk und A. Ehresmann, *Postannealing of magnetic tunnel junctions with ion-bombardment-modified exchange bias*, Applied Physics Letters **86**, 152102 (2005).
- [194] D. Engel, A. Ehresmann, J. Schmalhorst, M. Sacher, V. Höink und G. Reiss, *Initialization of unidirectional anisotropy in a ferromagnet-antiferromagnet bilayer by keV-He ion bombardment*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **293**, 849 (2005).
- [195] J. Fassbender, D. Ravelosona und Y. Samson, *Tailoring magnetism by light-ion irradiation*, Journal of Physics D: Applied Physics **37**, R179 (2004).
- [196] I. Ennen, V. Höink, A. Weddemann, A. Hütten, J. Schmalhorst, G. Reiss, C. Waltenberg, P. Jutzi, T. Weis, D. Engel und A. Ehresmann, *Manipulation of magnetic nanoparticles by the Strayfield of magnetically patterned ferromagnetic layers*, J. Appl. Phys. **1**, 013910 (2007).
- [197] M. Panhorst, P. B. Kamp, G. Reiss und H. Brückl, *Sensitive bondforce measurements of ligand-receptor pairs with magnetic beads*, Biosensors and Bioelectronics **20**, 1685 (2005).
- [198] V. Puentes, K. Krishnan und A. Alivisatos, *Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt*, Science **291**, 2115 (2001).
- [199] V. Puentes, K. Krishnan und A. Alivisatos, *Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal e-Cobalt nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **78** (2001).
- [200] M. B. Stearns und Y. Cheng, *Determination of para- and ferromagnetic component of magnetization and magnetoresistance of granular Co-Ag films*, J. Appl. Phys. **75**, 6894 (1994).

- [201] K. Wojczykowski, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [202] D. Kechrakos und K. Trohidou, *Magnetic properties of self-assembled interacting nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **81**, 4574 (2002).
- [203] R. M. de Silva, V. Palshin, K. M. de Silva, L. Henry und C. S. S. R. Kumar, *A new role for surfactants in the formation of cobalt nanoparticles*, J. Mat. Chem. **18**, 738 (2008).
- [204] A. E. Berkowitz, W. J. Shuele und P. J. Flanders, *Influence of Crystallite Size on the Magnetic Properties of Acicular gamma-Fe₂O₃ Particles*, J. Appl. Phys. **39**, 1261 (1968).
- [205] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff und S. Foner, *Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **77**, 394 (1996).
- [206] H. M. Lu, W. T. Zheng und Q. Jiang, *Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 320 (2007).
- [207] W. H. Zhong, C. Q. Sun, S. Li, H. L. Bai und E. Y. Yiang, *Acta Mater.* **53**, 3207 (2005).
- [208] W. H. Zhong, C. Q. Sun und S. Li, *Size effect on the magnetism of nanocrystalline Ni films at ambient temperature*, Solid State Commun. **130**, 603 (2004).
- [209] M. Spasova, U. Wiedwald, M. Farle, T. Radetic, U. Dahmen, M. Hilgendorff und M. Giersig, *Temperature dependence of exchange anisotropy in monodispers cobalt nanoparticles with cobalt oxide shell*, J. Magn. Magn. Mat. **272-276**, 1508 (2004).
- [210] U. Wiedwald, J. Lindner, M. Spasova, Z. Frait und M. Farle, *Effect of an oxidic overlayer on the magnetism of Co nanoparticles*, Phase Transitions **78**, 85 (2005).
- [211] K. Theis-Bröhl, M. Wolff, I. Ennen, C. D. Dewhurst, A. Hütten und B. P. Toperverg, *Self-ordering of nanoparticles in magneto-organic composite films*, Phys. Rev. B **78**, 134426 (2008).
- [212] J.-K. Lee, M. F. Hundley, J. D. Thompson, R. K. Schulze, H. S. Jung, J. Valdez und M. Nastasi, Appl. Phys. Lett. **89**, 182502 (2006).
- [213] A. Dreyer, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [214] U. Wiedwald, M. Spasova, E. L. Salabas und M. Ulmeanu, *Ratio of orbital-to-spinmagnetic moment in Co core-shell nanoparticles*, Phys. Rev. B **68**, 064424 (2003).
- [215] G. Ghiringhelli, L. H. Tjeng, A. Tanaka, O. Tjernberg, T. Mizokawa, J. L. de Boer und N. B. Brookes, *3d spin-orbit photoemission spectrum of nonferromagnetic materials: The test cases of CoO and Cu*, Phys. Rev. B **66**, 075101 (2002).
- [216] Y. Bao und K. M. Krishnan, *Preparation of functionalized and gold-coated cobalt nanocrystals for biomedical applications*, J. Magn. Magn. Mat. **293**, 15 (2005).

- [217] C. L. Chien, J. Q. Xiao und J. S. Jiang, *Giant negative magnetoresistance in granular ferromagnetic systems*, J. Appl. Phys. **73**, 5309 (1993).
- [218] J. H. Kim, J. Q. Xiao, C. L. Chien und Z. Tešanović, *A model for giant magnetoresistance in magnetic granular solids*, Sol. Stat. Comm. **89**, 157 (1994).
- [219] Y. G. Pogorelov, M. M. P. de Azevedo und J. B. Sousa, *Microscopic theory of magnetoresistance in granular materials*, Phys. Rev. B **58**, 425 (1998).
- [220] S. Zhang und P. M. Levy, *Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films*, J. Appl. Phys. **73**, 5315 (1993).
- [221] R. Yang und W. J. Song, *The shape and size dependence of giant magnetoresistance in magnetic granular films*, Phys. Lett. A **244**, 139 (1998).
- [222] J. Q. Wang, N. Dao, N. H. Kim und S. L. Whittenburg, *Thickness dependence of magneto-transport in Cu-Co granular thin films*, J. Appl. Phys. **95**, 6762 (2004).
- [223] A. M. Mebed und J. M. Howe, *Spinodal induced homogeneous nanostructures in magnetoresistive CoCu granular thin films*, J. Appl. Phys. **100**, 074310 (2006).
- [224] Y. Y. Chen, J. Ding, L. Si, W. Y. Cheung, S. P. Wong, I. H. Wilson und T. Suzuki, *Magnetic domain structures and magnetotransport properties in Co-Ag granular thin films*, Appl. Phys. A **73**, 103 (2001).
- [225] V. V. Hiep, N. Chau, D. M. Hong und N. H. Luong, *High coercivity and giant magnetoresistance of CoAg, CoCu granular films*, J. Magn. Magn. Mat. **310**, 2524 (2007).
- [226] C. L. Chien, *Giant magneto-transport phenomena in granular magnetic systems*, Mat. Sci. Eng. **B31**, 127 (1995).
- [227] A. Hütten, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, P. Jutzi und G. Reiss, *Giant magnetoresistance and magnetic aspects in granular structures*, J. Magn. Magn. Mat. **262**, 23 (2003).
- [228] Y. Asano, A. Oguri, J. Inoue und S. Maekawa, *Giant magnetoresistance in granular alloys: two-band model*, J. Magn. Magn. Mat. **136**, L18P (1994).
- [229] M. Holdenried, B. Hackenbroich und H. Micklitz, *Systematic studies of tunneling magnetoresistance in granular films made from well-defined Co clusters*, J. Magn. Magn. Mat. **231**, L13 (2001).
- [230] V. Dupuis, J. Tuaille, B. Prevel, A. Perez, P. Melinon, G. Guiraud, F. Parent, L. B. Steren, R. Morel, A. Barthelemy, A. Fert, S. Mangin, L. Thomas, W. Wernsdorfer und B. Barbara, *From the superparamagnetic to the magnetically ordered state in systems of transition metal cluster embedded in matrices*, J. Magn. Magn. Mat. **165**, 42 (1997).
- [231] S. Rubin, M. Holdenried und H. Micklitz, *A model system for the GMR in granular systems: well-defined Co-clusters embedded in an Ag matrix*, J. Magn. Magn. Mat. **203**, 97 (1999).

- [232] A. Hütten, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, P. Jutzi und G. Reiss, *Giant magnetoresistance and magnetic aspects in granular structures*, J. Magn. Magn. Mat. **262**, 23 (2003).
- [233] R. P. Tan, J. Carrey, C. Desvaux, J. Grisolia, P. Renaud, B. Chaudret und M. Respaud, *Transport in superlattices of magnetic nanoparticles: Coulomb blockade, hysteresis nad switching induced by a magnetic field*, Phys. Rev. Lett. **99**, 176805 (2007).
- [234] R. P. Tan, J. Carrey, M. Respaud, C. Desvaux, P. Renaud und B. Chaudret, *3000% high-field magnetoresistance in super-lattices of CoFe nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mat. **320**, L55 (2008).
- [235] K. Rott, Universität Bielefeld, persönliche Mitteilung.
- [236] K.-H. Müller, J. Hermann, B. Raguse, G. Baxter und T. Reda, *Percolation model for electron conduction in films of metal nanoparticles linked by organic molecules*, Phys. Rev. B **66**, 075417 (2002).
- [237] A. A. Middleton und N. S. Wingreen, *Collective transport in arrays of small metallic dots*, Phys. Rev. Lett. **71**, 3198 (1993).
- [238] D. M. Kaplan, V. A. Sverdlov und K. K. Likharev, *Coulomb gap, Coulomb blockade, and dynamic activation energy in frustrated single-electron arrays*, Phys. Rev. B **68**, 045321 (2003).
- [239] R. P. Tan, J. Carrey, C. Desvaux, P. Renaud und B. Chaudret, *High-field and low-field magnetoresistances of FeCo nanoparticles elaborated by organometallic chemistry*, J. Appl. Phys. **103**, 07F317 (2008).
- [240] Ç. Kurdak, A. J. Rimberg, T. R. Ho und J. Clarke, *Activated transport and scaling behavior in the current-voltage characteristics and Coulomb-blockade oscillations of two-dimensional arrays of metallic islands*, Phys. Rev. B **57**, R6842 (1998).
- [241] K. Elteto, X. Lin und H. M. Jaeger, *Electronic transport in quasi-one-dimensional arrays of gold nanocrystals*, Phys. Rev. B **71**, 205412 (2005).
- [242] P. Beecher, A. J. Quinn, E. V. Shevchenko, H. Weller und G. Redmond, *Insulator-to-Metal Transition in Nanocrystal Assemblies Driven by in Situ Mild Thermal Annealing*, Nano Lett. **4**, 1289 (2004).
- [243] J. L. Leal und M. H. Kryder, *Spin valves exchange biased by Co/Ru/Co synthetic antiferromagnets*, J. Appl. Phys. **83**, 3720 (1998).
- [244] N. Wiese, *Coupling phenomena and scalability of CoFeB/Ru/CoFeB sandwiches*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2006.
- [245] S. Colis, A. Dinia, D. Deck, G. Schmerber und V. D. Costa, *Influence of the nature of the buffer on the coupling and the transport properties in Co/Ru/Co sandwiches*, J. Appl. Phys. **88**, 1552 (2000).
- [246] E. Girt und H. J. Richter, *Antiferromagnetically Coupled Perpendicular Recording Media*, IEEE Transaction on Magnetics **39**, 2306 (2003).

- [247] T. B. Massalski *Binary Alloyed Phase Diagrams* Vol. 2 (American Society of Metals, Metals Park, OH, 1990), Kap. 2nd ed.
- [248] E. B. Svedberg, K. J. Howard, M. C. Bønsager, B. B. Pant, A. G. Roy und D. E. Laughlin, *Diffusion in Co₉₀Fe₁₀/Ru multilayers*, J. Appl. Phys. **94**, 993 (2003).
- [249] A. Hubert und R. Schäfer, *Magnetic Domains* (Springer-Verlag, 1998).
- [250] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*, Nature **318**, 162 (1985).
- [251] A. Hirsch und M. Brettreich, *Fullerenes - Chemistry and Reactions* (Wiley-VCH, 2005).
- [252] H. Rafii-Tabar, *Computational modelling of thermo-mechanical and transport properties of carbon nanotubes*, Phys. Reports **390**, 235 (2004).
- [253] R. V. Seidel, A. P. Graham, G. S. Duesberg, M. Liebau, E. Unger, F. Kreupl und W. Hoenlein, *Faster and smaller with carbon nanotubes?*, GAAS Symposium-Amsterdam **12th**, 5 (2004).
- [254] M. Burghard, *Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes*, Surface Science Reports **58**, 1 (2005).
- [255] M. P. Anantram und F. Leonard, *Physics of carbon nanotube electronic devices*, Rep. Prog. Phys. **69**, 507 (2006).
- [256] E. Pop, D. A. Mann, K. E. Goodson und H. Dai, *Electrical and thermal transport in metallic single-wall carbon nanotubes on insulating substrates*, J. Appl. Phys. **101**, 093710 1 (2007).
- [257] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar und P. L. McEuen, *Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **87**, 215502 (2001).
- [258] V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. M. Guldie und M. Prato, *Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles*, J. Mater. Chem. **17**, 2679 (2007).
- [259] V. Georgakilas, V. Tzitzios, D. Gournis und D. Petridis, *Attachment of Magnetic Nanoparticles on Carbon Nanotubes and Their Soluble Derivatives*, Chem. Mater. **17**, 1613 (2005).
- [260] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang und H. Dai, *Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts*, Nano Lett. **3**, 1541 (2003).
- [261] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom und H. Dai, *Ballistic carbon nanotube field-effect transistors*, Nature **424**, 654 (2003).
- [262] A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, D. Gerthsen, H. Hahn und R. Krupke, *Ultra-Large-Scale Directed Assembly of Single-Walled Carbon Nanotube Devices*, Nano Letters **7(6)**, 1556 (2007).
- [263] L. X. Benedikt, S. G. Louie und M. L. Cohen, *Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **52**, 8541 (1995).

- [264] R. Krupke, S. Linden, M. Rapp und F. Hennrich, *Thin Films of Metallic Carbon Nanotubes Prepared by Dielectrophoresis*, Adv. Mat. **18**, 1468 (2006).
- [265] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen und M. M. Kappes, *Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes*, Science **301**, 344 (2003).
- [266] R. Krupke, F. Hennrich, H. B. Weber, D. Beckmann, O. Hampe, S. Malik, M. M. Kappes und H. v. Löhneysen, *Contacting single bundles of carbon nanotubes with alternating electric fields*, Applied Physics A **76**, 397 (2003).
- [267] R. Krupke, F. Hennrich, H. B. Weber, M. M. Kappes und H. v. Löhneysen, *Simultaneous Deposition of Metallic Bundles of Single-Walled Carbon Nanotubes Using AC-Dielectrophoresis*, Nano Letters **3**, 1019 (2003).
- [268] A. Vijayaraghavan, Forschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung.
- [269] A. Kaiser, G. Düsberg und S. Roth, *Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **57**, 1418 (1998).
- [270] R. Gaál, J. Salvétat und L. Forró, *Pressure dependence of the resistivity of single-walled carbon nanotube ropes*, Phys. Rev. B **61**, 7320 (2000).
- [271] J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt und R. E. Smalley, *Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films*, Appl. Phys. Lett. **77**, 666 (2000).
- [272] J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. M. Hanjani, D. L. Dehaas und R. E. Smalley, *Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **55**, 4921 (1997).
- [273] P. Avouris, R. Martel, H. Ikeda, M. Hersam, H. R. Shea und A. Rochefort, *Science and Application of Nanotubes* (Kluwer Academic Publishers, 2000), Kap. Electrical Properties of Carbon Nanotubes: Spectroscopy, Localization and Electrical Breakdown, Seiten 223–238.
- [274] L. Grigorian, G. U. Sumanasekera, A. L. Loper, S. L. Fang, J. L. Allen und P. C. Eklund, *Giant thermopower in carbon-nanotubes: A one-dimensional Kondo system*, Phys. Rev. B **60**, R11 309 (1999).
- [275] Y. Yosida und I. Oguro, *Variable range hopping conduction in bulk samples composed of single-walled carbon nanotubes*, J. Appl. Phys. **86**, 999 (1999).
- [276] R. Saito, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998), Kap. 8.2, Seiten 152 – 162.
- [277] R. Matsumoto, Y. Hamada, M. Mizuguchi, M. Shiraishi, H. Maehara, K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, N. Watanabe, Y. Kurosaki, T. Nagahama, A. Fukushima, H. Kubota, S. Yuasa und Y. Suzuki, *Tunneling spectra of sputter deposited Co-FeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions showing giant tunneling magnetoresistance effect*, Solid State Comm. **136**, 611 (2005).

- [278] W. Liang, M. Bockrath und H. Park, *Transport Spectroscopy of Chemical Nanostructures: the Case of Metallic Single-walled Carbon Nanotubes*, Annu. Rev. Phys. Chem. **56**, 475 (2005).
- [279] L. Vitali, M. Burghard, M. A. Schneider, L. Liu, S. Y. Wu, C. S. Jayanthi und K. Kern, *Phonon Spectromicroscopy of Carbon Nanostructures with Atomic Resolution*, Phys. Rev. Lett. **93**, 136103 (2004).
- [280] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. Barone, M. J. Allen, H. W. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour und R. E. Smalley, *Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization*, Science **301**, 1519 (2003).
- [281] N. O. V. Plank, L. D. Jiang und R. Cheung, *Fluorination of carbon nanotubes in CF₄ plasma*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2426 (2003).
- [282] P. Pehrsson, W. Zhao, J. W. B. C. H. Song, J. Liu, S. Kooi und B. Zheng, *Thermal Fluorination and Annealing of Single-Walled Carbon-Nanotubes*, J. Phys. Chem. B **107**, 5690 (2003).
- [283] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff und P. Avouris, *Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **87**, 256805 (2001).
- [284] J. B. Cui, M. Burghard und K. Kern, *Reversible Sidewall Osmylation of Individual Carbon Nanotubes*, Nano Lett. **3**(5), 613 (2003).
- [285] J.-P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarcuhu und M. Monthieux, *Carbon nanotube superconducting quantum interference device*, Nature Nanotechn. **1**, 53 (2006).
- [286] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (Piscataway, NJ: IEEE Press, 1993).

Anhang

A: Einheiten magnetischer Größen

	cgs-System	Faktor	SI-System
magnetische Flussdichte \vec{B}	G	10^{-4}	$T = Vs/m^2$
Feldstärke \vec{H}	Oe	$10^3/4\pi$	A/m
magnetisches Moment \vec{m}	emu	10^{-3}	Am^2
Magnetisierung \vec{M}	$G = emu/cm^3$	10^3	A/m
Suszeptibilität χ	$Oe \cdot emu/cm^3$	4π	dimensionslos
Anisotropiekonstante K	erg/cm^3	10^{-1}	J/m^3

Tabelle 1: Einheiten und Umrechnungsfaktoren charakteristischer Feldgrößen im SI- und cgs-System.

B: Phasendiagramme

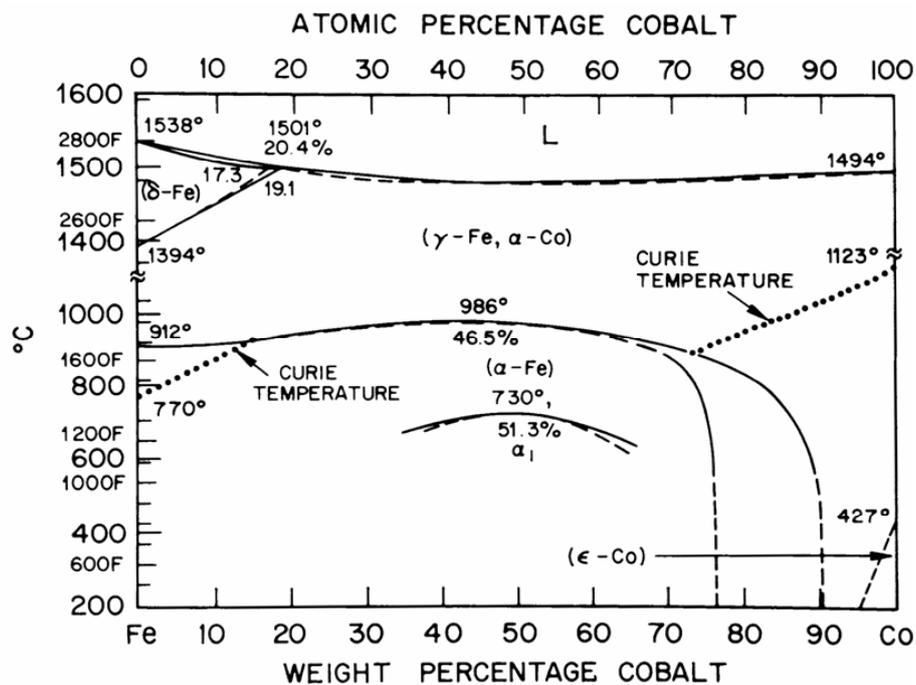


Abbildung 1: Das binäre Phasendiagramm für FeCo-Legierungen zeigt das für einen Konzentrationsbereich von 0...76% Kobalt über einen weiten Temperaturbereich die α -Phase vorliegt, die durch die für Eisen typische kubisch raumzentrierte (bcc)-Kristallstruktur beschrieben wird. Diese geht bei einem Verhältnis von $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ bei etwa 1000°C in die flächenzentrierte γ -Phase über. Für höhere Kobaltkonzentrationen kann eine Mischung aus der α - und der γ -Phase oder die reine γ -Phase vorliegen. (aus [286])

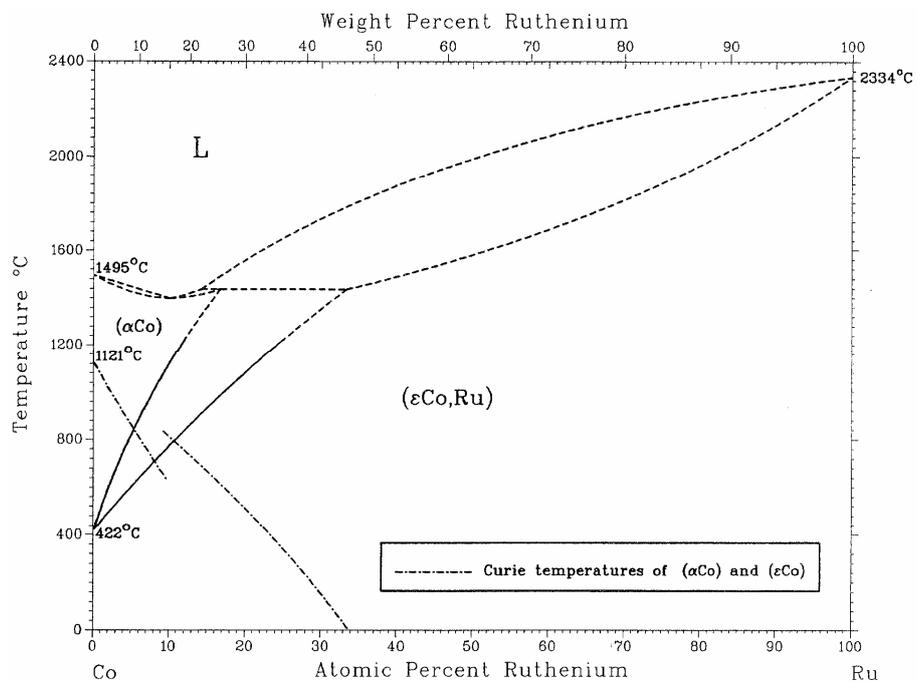


Abbildung 2: Das binäre Phasendiagramm für das System Kobalt-Ruthenium zeigt eine gute Mischbarkeit beider Materialien über einen weiten Zusammensetzungsbereich (aus [247]).

Eigene Veröffentlichungen und Präsentationen

.1 Publikationen

Teile dieser Arbeit und Ergebnisse von Kooperationen sind veröffentlicht in:

1. D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, U. Golla-Schindler, H. Jaksch, G. Reiss, D. Meißner, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly, G. Thomas: *Microstructural Investigation of Ternary Alloyed Magnetic Nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. 2005, 293, 151-161
2. A. Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, K. Wojczykowski, P. Jutzi: *Ferromagnetic FeCo nanoparticles for biotechnology*, J. Magn. Magn. Mater. 2005, 293, 93-101
3. A. Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, W. Hachmann, U. Heinzmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly, G. Thomas: *New Magnetic Nanoparticles for Biotechnology*, J. Biotech. 2004, 112, 47-63
4. D. Sudfeld, I. Ennen, W. Hachmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss, A. Hütten: *Analysis of Monodispersed FeCo Alloyed Nanoparticles by High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, Microscopy and Microanalysis, 2003, 9(S03), 196-197
5. I. Ennen, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss, A. Hütten: *Ligand stabilized magnetic nanoparticles for applications in bottom-up granular structures and biotechnology*, FNANO05 Proceedings, Electronic-Only Publication, FNANO 2005, 135-136
6. O. Michele, J. Hesse, H. Bremers, K. Wojczykowski, P. Jutzi, D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, G. Reiss: *Demagnetization experiments on frozen ferrofluids*, Phys. Stat. Sol. (c) 1, No. 12, 2004, 3596-3602
7. K. Wojczykowski, D. Meißner, P. Jutzi, I. Ennen, A. Hütten, M. Fricke, D. Volkmer: *Reliable Stabilization and functionalization of nanoparticles through tridentate thiolate ligands*, Chemical Communications, 2006, 35, 3693-3695
8. A. Castrup, S. Dasgupta, T. Scherer, H. Rösner, J. Ellrich, R. Kruk, M. Ghafari, H. Hahn, A. Hütten, D. Ebke, N.-N. Liu, I. Ennen, A. Thomas, J. Schmalhorst, G. Reiss: *Half-metallic (Co₂MnSi/Co₂FeSi) multilayered Heusler electrodes in magnetic tunnel junctions*, J. Magn. Magn. Mater. 2007, 310, Issue 2, 2009-2011
9. I. Ennen, V. Höink, A. Weddemann, A. Hütten, J. Schmalhorst, G. Reiss, C. Waltenberg, P. Jutzi, T. Weis, D. Engel, A. Ehresmann: *Manipulation of magnetic nanoparticles by the strayfield of magnetically patterned ferromagnetic layers*, J. Appl. Phys., 2007, 102, 1, 01390-01394

10. C. T. Nottbohm, A. Beyer, A. S. Sologubenko, I. Ennen, A. Hütten, H. Rösner, W. Eck, J. Mayer, A. Götzhäuser: *Novel carbon nanosheets as support for ultrahigh-resolution structural analysis of nanoparticles*, Ultramicroscopy, 2008, 108, 885-892
11. K. Theis-Bröhl, M. Wolff, I. Ennen, C. D. Dewhurst, A. Hütten, B. P. Toperverg: *Self-ordering of nanoparticles in magneto-organic composite films*, Phys. Rev. B, 2008, 78, 134426
12. I. Ennen, V. Höink, A. Hütten: *Magnetoresistance in hetero structures composed of magnetic nanoparticles and thin films*, in Vorbereitung

.2 Konferenzbeiträge

- I. Ennen, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, A. Hütten P. Jutzi und G. Reiss: *Magnetfeld-abhängige Anordnung von Co-Nanopartikeln*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden, 2003 (Poster MA 14.78)
- I. Ennen, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, A. Hütten P. Jutzi und G. Reiss: *Einfluss äußerer Magnetfelder auf mikrostrukturelle und magnetische Eigenschaften von Cobalt-Nanopartikeln*, Deutsche Physikerinnen Tagung in Augsburg, 2003 (Poster)
- I. Ennen, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, K. Rott, G. Reiss, P. Jutzi und A. Hütten: *Untersuchungen zur bottom-up Herstellung granularer Strukturen mittels magnetischer Kobalt-Nanopartikel*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, 2004 (Vortrag MA 6.8)
- I. Ennen, D. Sudfeld, A. Hütten, K. Wojczykowski, G. Reiss, P. Jutzi, O. Michele, H. Bremers und J. Hesse: *Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles from the Ferrofluidic to the Monolayer State*, 7th International Conference on Nanostructured Materials in Wiesbaden, 2004 (Vortrag)
- I. Ennen, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, A. Hütten P. Jutzi und G. Reiss: *Magnetoresistance measurements on granular structures synthesized with magnetic nanoparticles*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin, 2005 (Poster MA 20.45)
- I. Ennen, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss und A. Hütten: *Ligand stabilized magnetic nanoparticles for applications in bottom-up granular structures and biotechnology*, Second Conference on Foundations of Nanoscience: Self-Assembled Architectures and Devices in Snowbird (USA), 2005 (Poster)
- I. Ennen, A. Hütten, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss: *FeCo Alloyed Nanoparticles in Bottom up Granular Structures and Biotechnology*, European Congress on Advanced Materials and Processes in Prag (Tschechien), 2005 (Vortrag)

- I. Ennen, K. Wojczykowski, A. Hütten, G. Reiss: *Ligand stabilized magnetic nanoparticles for applications in bottom up granular structures and biotechnology*, 364. WE-Heraeus-Seminar, Nanoscale Magnets-Top down meets Bottom up in Bad Honnef, 2006 (Vortrag)
- I. Ennen, A. Schüller, A. Castrup, D. Meißner, K. Wojczykowski, P. Jutzi, A. Hütten, G. Reiss: *Magnetic properties of ligand stabilized Co and FeCo nanoparticles*, International Workshop on Nanomagnets by Self-organization in Eisenerz (Österreich), 2006 (Vortrag)
- I. Ennen, A. Weddemann, M. Schilling, V. Höink, D. Meißner, P. Jutzi, J. Schmalhorst, G. Reiss und A. Hütten: *Physikalische Aspekte zur Manipulation und Detektion magnetischer Beads in Biosensoren und Lab-on-Chip Strukturen*, 9. Symposium, Magnetoresistive Sensoren und Magnetische Systeme in Wetzlar, 2007 (eingeladener Vortrag)
- I. Ennen, A. Hütten, C. Albon, N.-N. Liu, A. Weddemann, G. Reiss: *XMR-sensors for the detection of magnetic nanoparticles*, International Bunsen Discussion Meeting, Modern Surface Science: Out of the vacuum - through the liquid - into the cell in Heidelberg, 2007 (Poster)
- I. Ennen: *Von der Festplatte bis zur Medizintechnik - neue Anwendungen magnetischer Nanostrukturen*, FIB Kongress in Bielefeld, 2007 (eingeladener Vortrag)
- I. Ennen, D. Meißner, N.-N. Liu, V. Höink, G. Reiss und A. Hütten: *Physical aspects for the manipulation and detection of magnetic nanoparticles in lab-on-chip structures*, ICFPM, New trends in nanoparticle magnetism in Rom (Italien), 2007 (Poster)
- I. Ennen, A. Hütten, C. Albon, N.-N. Liu, A. Weddemann, G. Reiss: *Magnetic Nanoparticles and XMR: a Combined Tool for Single Molecule Detection*, Particles 2008 Conference, Particle Synthesis, Characterization and Particle-Based Advanced Materials in Orlando (USA), 2008 (eingeladener Vortrag)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit auf vielfältige Art und Weise beigetragen haben.

Dies gilt an erster Stelle meinen Betreuern Prof. Dr. Andreas Hütten und Prof. Dr. Günter Reiss, die es mir ermöglicht haben meine Arbeit über dieses spannende und aktuelle Thema zu schreiben. Ganz besonders möchte ich mich bei Andreas für seine Ideen, Ratschläge, Unterstützung und unerschütterlichen Optimismus während dieser Zeit bedanken.

Speziell bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kollegen Daniel Meißner, Axel Dreyer, Katrin Eckstädt, Dr. Carsten Waltenberg und Dr. Klaus Wojczykowski aus der Chemie für die hilfreichen Diskussionen und ihren großartigen Einsatz beim "Kullernkochen", ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Eine bessere Zusammenarbeit hätte ich mir nicht vorstellen können.

An dieser Stelle möchte ich mich auch ganz herzlich bei Prof. Dr. Peter Jutzi für sein stetes Interesse an der Physik und dem Fortschritt dieser Arbeit bedanken.

Besonderer Dank gilt natürlich allen Kollegen aus der Physik, die Messungen für mich durchgeführt, mir eine Einführung in die verschiedenen Methoden gegeben oder einfach nur zu der netten Atmosphäre beigetragen haben.

Insbesondere danke ich Dr. Jan Schmalhorst, Dr. Andy Thomas und Daniel Ebke für die XMCD Messungen an den Co-Nanopartikeln und Daniel darüber hinaus für seine Tante-Leybold-Wochenend-Nothilfe. Bei Dr. Volker Höink möchte ich mich nicht nur für die gute Zusammenarbeit, das Korrekturlesen einiger Kapitel dieser Arbeit und seine große Hilfsbereitschaft bedanken. Alexander Weddemann danke ich für die theoretische Beratung und seine Simulationen bzgl. der Nanopartikel im Streufeld. Dr. Karsten Rott möchte ich dafür danken, dass er äußerst geduldig jederzeit für alle einen Rat weiß. Dank auch an Dr. Ning-Ning Liu für die Einführung ins Bonden sowie an Oliver Schebaum und Savio Fabretti für die Hilfestellung bei unkooperativen He-Hebern. Ich danke Fabian Schmid-Michels für die AAS-Messungen. Dr. Michael Schilling sage ich danke für die Wiederbelebung von Öfchens Linux-System. Ein großes Danke schön geht an Britta Vogel für die motivierte Übernahme der Organisation des Pea*nuts-Projektes und die bereitwillige Abnahme von AGM und TEM Messungen in der letzten Phase dieser Arbeit sowie Anna Regtmeier und Andrea Niemeyer für die aufbauenden Gespräche, kreativen Bastelstunden und äußerst nette Atmosphäre im „Mädchenbüro“. Danken möchte ich auch Alexander Auge für die engagierte Weiterführung der D2-Mission, Dr. Marc Sacher, Dirk Jupp Brinkmann und Jan Sauerwald für kulturell hochwertige nächtliche Klänge, Marlene Hahn, Anette Panhorst, Karin Wisotzky und Aggi Windmann für ihre Hilfe bei der unvermeidbaren Bürokratie sowie Gerd Ahlers für seine freundliche und unkomplizierte Hilfe bei allen Computerfragen.

Des Weiteren möchte ich Dr. Wiebke Hachmann (D4) für ihre Tipps bei der HR-TEM Be-

dienung, Daniel Wessner (D1) für die Möglichkeit die Langmuir-Waage zu benutzen, Christoph Nottbohm (D0) für die Herstellung der für's TEM hervorragend geeigneten SAMs sowie allen Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt für ihre schnelle, zuverlässige und kompetente Hilfe herzlichst danken.

Diese Arbeit konnte sehr von Kollaborationen mit anderen Universitäten und Instituten profitieren aus denen viele schöne Ergebnisse entstanden sind. Hierfür möchte ich mich besonders bei Dr. Harald Rösner für die schönen HR-TEM und STEM Aufnahmen, bei Dr. Aravind Vijayaraghavan und Dr. Ralph Krupke für die strukturierten Nanoröhrchen, bei Dr. Mario Rubens für die Bereitstellung des Tellerliganden sowie bei Anna Castrup für die SQUID Messungen (alle Forschungszentrum Karlsruhe) bedanken.

Ebenfalls möchte ich Prof. Dr. Katharina Theis-Bröhl (Hochschule Bremerhaven), Dr. Max Wolff (ILL, Grenoble) und Dr. Boris Toperverg (Ruhr-Universität Bochum) für den Einblick in die Welt der Neutronenstreuung und die gute Zusammenarbeit herzlich danken.

Dr. Oliver Michele und Prof. Dr. Jürgen Hesse (Technische Universität Braunschweig) danke ich sehr für die SQUID Untersuchungen an den Ferrofluiden und die interessanten Diskussionen.

Für den Beschuß einiger Proben mit He-Ionen danke ich Tanja Weis, Daniel Lengemann und Prof. Dr. Arno Ehresmann (Universität Kassel).

Bei Dr. Wolfgang Wernsdorfer (Grenoble) möchte ich mich für die Messung der Co-Nanopartikel in seinem NanoSQUID bedanken.

Besonders danke ich auch Dr. Ulf Wiedwald (Universität Ulm) für die XMCD Analyse der FeCo-Nanopartikel.

Für die unermüdliche Unterstützung, großes Verständnis und das „Daumen drücken“ danke ich meiner Familie, meinen Freunden und ganz besonders Volker.

Abschließend sage ich, nochmals allen oben genannten Personen und ganz besonders denjenigen, die ich an dieser Stelle vergessen habe, besonders herzlich

