

Analyse der  
Anisotropieeigenschaften  
magnetischer Partikelsysteme  
zur Entwicklung  
neuartiger Bauelemente

Dissertation

**Anna-Kristina Regtmeier**

Universität Bielefeld

November 2011



*Niklas, Etienne  
& Alex*



## **Erklärung**

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

Bielefeld, 07. November 2011

(Anna-Kristina Regtmeier)

## **Gutachter:**

Prof. Dr. Andreas Hütten

Prof. Dr. Dario Anselmetti



## Veröffentlichungen:

- A. Weddemann, I. Ennen, A. Regtmeier, C. Albon, A. Wolff, K. Eckstädt, N. Mill, M. K.-H. Peter, J. Mattay, C. Plattner, N. Sewald, A. Hütten, *Review and outlook: from single nanoparticles to self-assembled monolayers and granular GMR sensors*, Beilstein J. Nanotechnol. 2010, 1, 75–93
- A. Regtmeier, F. Wittbracht, I. Dück, T. Rempel, A. Weddemann, A. Hütten, *A new route to control the enhancement of structural and anisotropy ordering in two-dimensional particle arrays*, Nanotech Conference 2011, Boston
- A. Weddemann, M. Zahn, I. Ennen, A. Regtmeier, A. Hütten, *Magnetic nanoparticles as components of magnetoresistance sensors: the gGMR-sensor*, Nanotech Conference 2011, Boston
- A. Regtmeier, A. Weddemann, I. Ennen, A. Hütten, *Magnetic Nanoparticles for Novel Granular Spintronic Devices - the gGMR sensor*, COMSOL Conference 2011, Boston
- I. Ennen, C. Albon, A. Weddemann, A. Auge, P. Hedwig, F. Wittbracht, A. Regtmeier, D. Arkemeier, A. Dreyer, M. Peter, P. Jutzi, J. Mattay, N. Mitzel, N. Mill, A. Hütten, *From Magnetic Nanoparticles to Magnetoresistive Biosensors*, accepted for Acta Physica Polonica A
- K. Theis-Bröhl, D. Mishra, B. P. Toperverg, H. Zabel, B. Vogel, A. Regtmeier, A. Hütten, *Self organization and coupling of magnetic nanoparticles: a polarized GISANS and GISAXS study*, accepted for J. Appl. Phys.
- A. Weddemann, A. Regtmeier, I. Janzen, D. Akemeier, A. Hütten, *Hydrogen induced magnetocrystalline anisotropy ordering in self-assembled magnetic monolayers*, submitted

---

**Beiträge auf Konferenzen und Workshops:**

- Nanomagnets for Self-Assembly, Eisenerz, 2006  
Vortrag: *Improvement of MR-Images by magnetic nanostructures*
- Nanotech Conference, Boston, 2011  
Poster: *A new route to control the enhancement of structural and anisotropy ordering in two-dimensional particle arrays*
- COMSOL Conference, Boston, 2011  
Poster: *Magnetic Nanoparticles for Novel Granular Spintronic Devices - the gGMR sensor*
- Workshop unter dem Titel *Chancen und Risiken der Nanotechnologie*,  
Fachhochschule Bremerhaven, 2011  
Vortrag: *Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Mikromagnetismus</b>	<b>5</b>
2.1. Kontinuumstheorie des Ferromagnetismus . . . . .	6
2.2. Magnetismus magnetischer Nanopartikel . . . . .	11
2.3. Superparamagnetismus . . . . .	13
2.4. Kopplungseffekte zwischen magnetischen Nanopartikeln . . .	15
<b>3. Synthese magnetischer Co-Nanopartikel</b>	<b>17</b>
3.1. Das Thermolyseverfahren nach Puentes . . . . .	18
3.2. Die Dynamik des Partikelwachstums . . . . .	20
3.3. Stabilisierung der Nanopartikel und der Einfluss der Liganden	23
<b>4. Self-Assembly</b>	<b>31</b>
4.1. Treibende Kräfte am Beispiel von sphärischen Nanopartikeln .	32
4.2. Einfluss der Morphologie der Nanokristalle . . . . .	43
4.2.1. Scheibenförmige Nanokristalle . . . . .	43
4.2.2. Kubische Nanokristalle . . . . .	50
4.3. Design zweidimensionaler hoch geordneter Partikelmonolagen	52
4.3.1. Erzeugung hochgeordneter Bead-Arrays . . . . .	53
4.3.2. Mechanismus der Clusterbildung im magnetischen Ro- tationsfeld . . . . .	54
4.3.3. Übertragung dieser Ergebnisse auf die Nanoskala . . . .	55
<b>5. Magnetische Eigenschaften und Oxidationsstabilität</b>	<b>63</b>
5.1. Magnetisierungskurven . . . . .	63

5.2. Magnetische Eigenschaften . . . . .	64
5.2.1. Magnetismus sphärischer Nanopartikel . . . . .	65
5.2.2. Magnetismus scheibenförmiger Nanopartikel . . . . .	69
5.2.3. Magnetismus kubischer Nanopartikel . . . . .	73
5.3. Oxidationsstabilität . . . . .	78
<b>6. Aufbereitung der magnetischen Nanopartikel</b>	<b>79</b>
6.1. Entfernung der Liganden und Reduktion . . . . .	80
6.2. Partikel mit uniaxialer Anisotropie . . . . .	82
6.2.1. Experimentelle Charakterisierung . . . . .	82
6.2.2. Mikromagnetische Simulationen . . . . .	88
6.3. Partikel mit kubischer Anisotropie . . . . .	94
<b>7. Transportmessungen</b>	<b>99</b>
7.1. Der Ursprung des GMR-Effekts . . . . .	102
7.2. Eigenschaften verschiedener Gleichgewichtszustände . . . . .	104
7.3. Einfluss auf die Mikrostruktur . . . . .	106
7.3.1. Einfluss der Symmetrie des Partikelensembles . . . . .	108
7.3.2. Einfluss der Sättigungsmagnetisierung und der magne- tokristallinen Anisotropie . . . . .	111
7.3.3. Einfluss induzierter Vakanzen . . . . .	113
<b>8. Ausblick</b>	<b>121</b>
8.1. Konstruktion und Inbetriebnahme der MBE . . . . .	122
8.1.1. Grundlegende Planung . . . . .	122
8.1.2. Erste Weiterentwicklungen . . . . .	125
8.2. Co-Nanopartikel aus der Gas-Phase . . . . .	126
8.3. Molekulare Spintronic . . . . .	128
<b>9. Zusammenfassung</b>	<b>135</b>
<b>Danksagung</b>	<b>139</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>

<b>A. Anhang</b>	<b>157</b>
A.1. Präparative Synthese der Co-Nanopartikel . . . . .	157
A.1.1. Synthese der Co-Sphären CW137 . . . . .	157
A.1.2. Synthese der Co-Sphären NM90 . . . . .	157
A.1.3. Synthese der Co-Sphären NC156 . . . . .	158
A.1.4. Synthese der Co-Sphären MP35-10-P4 . . . . .	158
A.1.5. Synthese der Co-Scheiben KE48 . . . . .	159
A.1.6. Synthese der Co-Kuben BR020 . . . . .	159
A.2. Analyseverfahren . . . . .	159
A.2.1. Grundlagen der Elektronenmikroskopie . . . . .	159
A.2.2. Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	169
A.2.3. Selected Area (Electron) Diffraction (SA(E)D) . . . . .	171
A.2.4. Das Alternating Gradient Magnetometer (AGM) . . . . .	172
A.3. Entfernung der Liganden und Reduktion . . . . .	174
A.4. Schichtherstellungsverfahren . . . . .	175
A.4.1. Sputterdeposition . . . . .	176
A.4.2. Molekularstrahlepitaxie . . . . .	177
A.5. Magnetowiderstandsmessungen . . . . .	180
A.6. Charakteristische XRD-Peaks . . . . .	181



# 1. Einleitung

Das Interesse an magnetischen Nanopartikeln ist in den letzten Jahren kontinuierlich gestiegen. Materialien auf der Nanoskala weisen ein sehr großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf. In Folge dessen erlangen die Oberflächeneffekte einen immer stärkeren Einfluss auf die Materialeigenschaften und führen zu neuartigen magnetischen, elektrischen und optischen Eigenschaften. Diese Eigenschaften sind nicht nur aus Sicht der Grundlagenforschung, sondern auch für die industrielle Entwicklung *neuartiger nanostrukturierter Spintronic-Devices* [1], wie beispielsweise *granulare magnetoresistive Sensoren* [2] oder *Datenspeicher* [3] von großem Interesse.

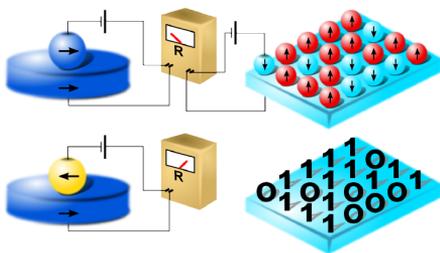


Abb. 1.1.: Schematische Darstellung eines granularen magnetoresistiven Spintronic-Devices. [4]

Letztere Anwendung wird durch Abbildung 1.1 schematisch dargestellt. Der elektrische Widerstand eines Partikel-Schicht-Systems hängt von der relativen Orientierung des magnetischen Partikelmoments gegenüber der magnetischen Ausrichtung einer Referenzelektrode ab. Hypothetisch kann jedes Partikel eines solchen Arrays als ein Bit Information eines granularen magnetoresistiven Datenspeichers genutzt werden, wobei der Bit-Wert durch den elektrischen Widerstand definiert ist [4]. Damit können theoretisch Datenspeicherdichten von bis zu 10 000 Gigabit/in<sup>2</sup> erreicht werden, was deutlich mehr ist, als die momentan erreichten Speicherdichten (Seagate, bis zu 625 Gigabit/in<sup>2</sup>, 2011).

## 1. Einleitung

---

Um eine gute Funktionalität solcher nanostrukturierten Bauelemente garantieren zu können, müssen zwei grundlegende Voraussetzungen erfüllt sein: einerseits müssen die Partikel in großflächigen hoch-geordneten Monolagen vorliegen und andererseits ist eine große Stabilität der magnetischen Zustände gegen thermische Einflüsse notwendig.

Die funktionsspezifische Anpassung der Nanopartikel-Eigenschaften setzt ein umfassendes Verständnis vieler einzelner Teilgebiete, angefangen bei der *Partikel-Synthese*, voraus. Ein weit verbreitetes Syntheseverfahren ist die Thermolyse von Metallsalzen in Gegenwart stabilisierender Tenside. Der Kenntnisstand auf diesem Gebiet ermöglicht bereits eine auf vielfältige Anwendungen zugeschnittene Herstellung von Partikeln verschiedener Morphologie. Im Vergleich zu Sphären weisen beispielsweise Nanokristalle in Form von Kuben oder Scheiben zusätzliche Freiheitsgrade auf, die das Spektrum der Einflussmöglichkeiten auf die Eigenschaften granularer Systeme beeinflussen können.

Im Anschluss an die Synthese müssen die Nanokristalle auf einem Substrat deponiert werden. Dieser *Selbstorganisationsprozess* ist durch ein komplexes Wechselspiel von interpartikulären Kopplungen und externen Kräften dominiert. Die Analyse der Selbstorganisation magnetischer Nanopartikel sowie die Entwicklung neuartiger Depositionsverfahren stehen daher im Fokus aktueller Forschung.

Da die Partikel in Gegenwart stabilisierender Tenside synthetisiert werden, wird dabei, unabhängig vom Depositionsverfahren, das aus metallischem Kern und anorganischen Liganden bestehende System auf der Substratoberfläche aufgebracht. Die Liganden stellen dabei auf Grund ihrer isolierenden Eigenschaft einen starken Störeinfluss für technologische Anwendungen dar, was ihre Entfernung von der Partikeloberfläche, beispielsweise durch eine Plasmabehandlung, notwendig macht. Auf Grund der möglicherweise rauen Bedingungen dieser Methode können Einflüsse auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Partikel nicht ausgeschlossen werden.

Durch Einbetten magnetischer Nanopartikel in eine nicht-magnetische Matrix, bilden sie die Komponenten eines granularen Systems, das *spin-abhängige Transporteigenschaften* der Elektronen zeigt. Abhängig vom Matrixmaterial kön-

---

nen dabei verschiedene Effekte auftreten: während die Wahl einer leitenden Matrix in einem *Riesenmagnetowiderstandseffekt* (engl. *Giant Magneto Resistance - GMR*) resultiert, tritt für isolierende Matrixmaterialien der *Tunnelmagnetowiderstandseffekt* (engl. *Tunneling Magneto resistance - TMR*) auf. Die Untersuchung dieser Effekte bildet die Grundlage neuartiger Spintronic-Devices. Eine zentrale Bedeutung kommt daher der Frage zu, wie die Eigenschaften eines Partikel-Ensembles, ausgehend von der Modifikation der Nanokomponenten beeinflusst werden können, um eine funktionsspezifische Anpassung zu ermöglichen.

Ein tiefgehendes Verständnis des Magnetismus der Nanopartikel spielt eine entscheidende Rolle für die Realisierbarkeit jedes einzelnen Teilschrittes. Eine Analyse der magnetischen Eigenschaften ist daher für das Fortschreiten technologischer Entwicklungen sehr hilfreich.

Die Dynamik von Systemen im Größenbereich weniger Nanometer ist schwer zu beobachten. Daher stützt sich die Entwicklung neuartiger nanostrukturierter Bauelemente nicht unwesentlich auf die Resultate numerischer Simulationen.

Die vorliegende Arbeit greift jeden dieser Entwicklungsschritte, angefangen bei der Synthese bis hin zur funktionsspezifischen Modifikation der Nanopartikel zur Realisierung neuartiger granularer Spintronic-Devices auf. Im Ausblick wird auf eine alternative Methode zur Herstellung der Nanopartikel eingegangen, bei der Störeinflüsse durch stabilisierende Liganden vermieden werden. Des Weiteren werden erste Resultate auf dem Gebiet der molekularen Spintronic vorgestellt. Molekulare Systeme sind auf Grund ihrer geringeren Dimension als konsequente Weiterentwicklung der granularen Systeme anzusehen.



## 2. Mikromagnetismus

Die magnetischen Eigenschaften eines Atoms oder Moleküls werden durch den *Bewegungszustand seiner Elektronen* hervorgerufen. Aus klassischer Sicht lässt sich die Bewegung eines Elektrons wie folgt visualisieren. Das Elektron bewegt sich auf einer Kreisbahn um den Atomkern und präzediert dabei um seine eigene Achse. Damit besitzt es einen *Bahndrehimpuls*  $L$  sowie ein *Spinmoment*  $S$ . Diese Drehimpulse können nach den Regeln der Quantenmechanik zu einem *Gesamtdrehimpuls* bzw. *Gesamtspin*  $J$  zusammengefasst werden. Auf der Mikroskala kann ein Festkörper als perfekt geordnetes periodisches Ensemble angesehen werden. Um den Magnetismus eines solchen Systems zu beschreiben, lässt sich jedes Atom folglich durch eine definierte Position  $R_i$  und einen Spin  $S_i$  beschreiben. Ein Modell eines solchen *Spingitters* ist in Abbildung 2.1 dargestellt [5]. Der Magnetismus wird durch die Spins der Atome und ihre Kopplung untereinander bestimmt. In Abhängigkeit der auftretenden Kopplung lassen sich verschiedene magnetische Verhaltensweisen beobachten. Der Schwerpunkt dieser Arbeit sind magnetischer Nanopartikel, die durch die Theorie des Mikromagnetismus beschrieben werden können. Dazu soll zunächst von einem makroskopischen ferromagnetischen Festkörper ausgegangen werden (Kapitel 2.1). Danach wird erläutert in welcher Weise die Kontinuumstheorie auf nanopartikuläre Probleme anwendbar ist (Kapitel 2.2). Anschließend wird das Phänomen des Superparamagnetismus erörtert (Kapitel 2.3) und auf verschiedene Kopplungseffekte zwischen magnetischen Nanopartikeln eingegangen (Kapitel 2.4).

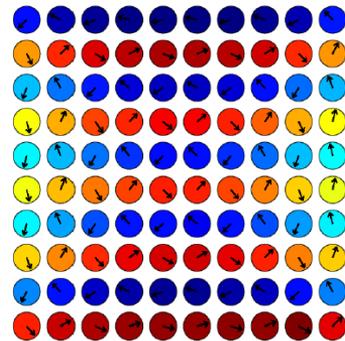


Abb. 2.1.: Die Modellierung eines Festkörpers ist durch ein Spingitter möglich, wobei die Spinpositionen sich an den Orten der Knotenpunkte des Gitters befinden. [5]

### 2.1. Kontinuumstheorie des Ferromagnetismus

Zur Beschreibung eines makroskopischen ferromagnetischen Volumens kann das Objekt in vielen Fällen als Kontinuum angesehen werden. Anstelle eines einzelnen Ortspunktes betrachtet man dabei ein makroskopisch kleines Volumenelement um diesen Punkt herum, das mikroskopisch gesehen jedoch groß ist d.h. eine große Anzahl mikroskopischer Freiheitsgrade enthält. Die Eigenschaften von Objekten an einem Ort werden in solchen Systemen durch die zugehörigen Dichten beschrieben. Bei der Betrachtung magnetischer Körper handelt es sich dabei um die magnetische Dichte, die *Magnetisierung* genannt wird. Die Magnetisierung greift Eigenschaften der Mikroskala auf, und ist durch die Anzahl an atomaren magnetischen Momenten pro Volumeneinheit definiert. Da diese Momente aber stark an den periodisch aufgebauten Festkörper gebunden sind, ist es nicht verwunderlich, dass der Absolutbetrag, also die Gesamtmenge aller Momente pro Volumen, eine Konstante bzw. ein Materialparameter ist, der als *Sättigungsmagnetisierung*  $M_S$  bezeichnet wird. Ob ein Objekt, bestehend aus einem magnetischen Material, ein von Null verschiedenes Gesamtmoment aufweist, hängt von der Orientierungsverteilung der Magnetisierung an jeder Stelle ab. Daher kann man sich solche Objekte auch formal als Vektorfeld mit Vektorlänge  $M_S$  und Ausrichtung  $\hat{m}$  vorstellen. Ein Beispiel für den Fall eines dünnen magnetischen Films ist in Abbildung 2.2 (a) gezeigt. Der Farbcode gibt die Magnetisierungskomponente innerhalb der Filmebene in der Weise an, dass jede Farbe der zugehörigen Richtung

auf der kreisförmigen Skala entspricht. Die orthogonale Komponente ist nicht dargestellt, da eine genauere Betrachtung zeigen würde, dass diese im gegebenen Beispiel vernachlässigbar gering ist. Es stellt sich daher die Frage, welche Effekte den Gleichgewichtszustand einer solchen Magnetisierungsverteilung beeinflussen.

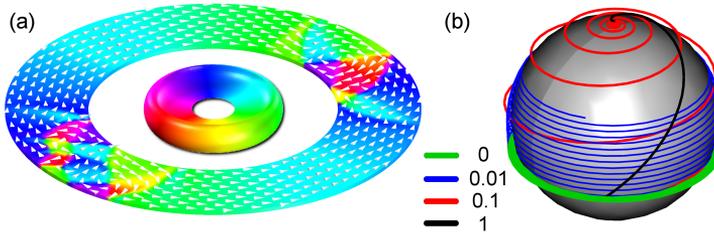


Abb. 2.2.: (a) Möglicher magnetischer Grundzustand eines ringförmigen dünnen Films mit Innen- und Außenradius von 300 nm bzw. 500 nm. (b) Präzessionsbewegung eines magnetischen Moments in einem Magnetfeld  $\mathbf{H} \parallel \hat{z}$  für verschiedene Werte der Dämpfungskonstante  $\alpha$ .

Um die Dynamik eines solchen Systems etwas genauer verstehen zu können, sei zunächst ein einzelnes magnetisches Moment  $\mathbf{m}$  betrachtet. Wird dieses in ein äußeres Magnetfeld  $\mathbf{H}$  gebracht, so erfährt es ein resultierendes Drehmoment  $\boldsymbol{\tau}$

$$\boldsymbol{\tau} = \mu_0 \mathbf{m} \times \mathbf{H}, \quad (2.1)$$

wobei  $\mu_0$  die Permeabilität des Vakuums beschreibt. Der Momentenvektor beginnt mit der *Lamor Frequenz*  $\omega_{\text{Lamor}} = \gamma |\mathbf{H}|$  um die Achse des Feldes zu präzidieren. Seine Bewegung ist durch die Gleichung

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma \mathbf{m} \times \mathbf{H} \quad (2.2)$$

gegeben, wobei  $\gamma$  das *gyromagnetische Moment* bezeichnet. Die Energie des Systems bleibt dabei unverändert. Da diese durch

$$E = -\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 |\mathbf{m}| |\mathbf{H}| \cos(\angle(\mathbf{m}, \mathbf{H})) \quad (2.3)$$

## 2. Mikromagnetismus

---

gegeben ist, bleibt somit auch der Winkel zwischen Moment und Feld konstant. Eine Lösung von Gleichung 2.2 ist in Abbildung 2.2 (b) durch die grüne Linie dargestellt. Auf der mikroskopischen Ebene finden sich lokal jedoch verschiedene Dämpfungsmechanismen, wie beispielsweise Streuprozesse, wodurch Energie an das Kristallgitter abgegeben wird. Diese Effekte werden in einem zusätzlichen phänomenologischen Dämpfungsterm zusammengefasst. Dadurch geht Gleichung 2.2 in die *Landau-Lifshitz Gleichung*

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma\mathbf{m} \times \mathbf{H} + \alpha\dot{\mathbf{m}} \times \frac{d\mathbf{m}}{dt} \quad (2.4)$$

über. Der dimensionslose Parameter  $\alpha$  wird als *Dämpfungskonstante* bezeichnet. Sein genauer Wert ist in der Praxis meist nicht bekannt, liegt aber im Bereich von 0,001 bis 0,1. Der Einfluss von  $\alpha$  auf das Lösungsverhalten ist in Abbildung 2.2 (b) dargestellt. Im Wesentlichen beschreibt diese Gleichung bereits das Verhalten von magnetischen Materialien. Allerdings ist sie in dieser Form noch nicht auf kontinuierliche Systeme anwendbar. Um die Eigenschaften der Mikrostruktur mit einzubeziehen, ersetzt man das magnetische Feld durch ein effektives Feld  $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H}_{\text{eff}}$ . Hierbei wird für gewöhnlich die nachfolgende Zerlegung gewählt

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \frac{2A}{\mu_0 M_S} \Delta\hat{\mathbf{m}} - \frac{1}{\mu_0 M_S} \frac{\delta f_{\text{ani}}(\hat{\mathbf{m}})}{\delta\hat{\mathbf{m}}} + \mathbf{H}_{\text{demag}} + \mathbf{H}_{\text{ext}}. \quad (2.5)$$

Die einzelnen Beiträge sind zunächst nicht ohne Weiteres als Beiträge eines magnetischen Feldes zu erkennen, sie führen jedoch alle zu Drehimpulsdichten der Form  $\boldsymbol{\tau} \sim \mathbf{M} \times \mathbf{H}$ . Im Folgenden soll eine kurze Übersicht der mikroskopischen Ursachen der einzelnen Terme, sowie ihrer makroskopischen Wirkung gegeben werden.

**Austauschkopplung:** Betrachtet sei zunächst der erste Term. Von einem phänomenologischen Standpunkt aus lässt sich ein ferromagnetischer Körper durch seine Tendenz beschreiben, benachbarte atomare magnetische Momente parallel zu halten. Die mikroskopische Ursache dafür liegt in einem starken Überlapp bestimmter Atomorbitale (z.B. 3d-Orbitale für Eisen). Auf der makroskopischen Ebene führt dies zu einer Mini-

mierung der Krümmung einzelner Magnetisierungskomponenten. Die *Austauschkonstante*  $A$  kann deswegen auch als Maß für die magnetische Steifigkeit eines Materials angesehen werden. Typische Werte liegen zwischen  $1 \text{ pJ/m}$  und  $10 \text{ pJ/m}$ . Dieser Einfluss wird bei Betrachtung des Übergangs von Teilgraphik 2.3 (a) nach 2.3 (b) deutlich.

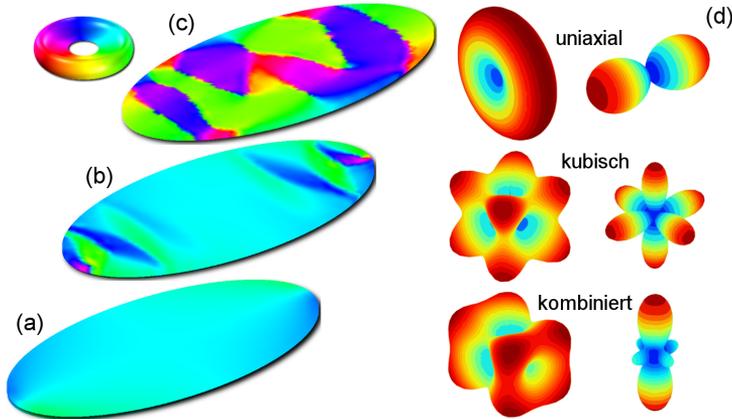


Abb. 2.3.: Einfluss verschiedener Parameter auf den magnetischen Grundzustand einer dünnen Ellipse. Mit abnehmender Austauschkonstante (a)  $\rightarrow$  (b, c) nimmt die Domänenstruktur zu. (c) Einfluss einer uniaxialen Anisotropie. (d) Verschiedene polare Energieplots verschiedener magnetokristalliner Anisotropieszenarien.

**Demagnetisierungsfeld:** Betrachte man nun zunächst den dritten Term der das *demagnetisierende Feld* darstellt. Eine Magnetisierungsverteilung erzeugt im gesamten Raum ein magnetisches Feld, das, sofern keine äußeren Stromdichten vorhanden sind, durch die Maxwellgleichungen der Magnetostatik beschrieben werden kann

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{0}, \quad (2.7)$$

wobei magnetisches Feld  $\mathbf{H}$  und die magnetische Flussdichte über  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{M} + \mathbf{H})$  miteinander verknüpft sind. Dieser Beitrag resultiert in

einer Tendenz der magnetischen Momente sich antiparallel zueinander zu orientieren, da hierdurch die Energie des magnetischen Streufeldes minimiert wird. Dies ist auch der Grund, weshalb bei sehr dünnen Filmen die Magnetisierung meist parallel zur Filmebene orientiert ist. Da das Streufeld unter anderem mit der makroskopischen Geometrie des Objektes verknüpft ist, spricht man in diesem Zusammenhang auch häufig von *geometrischer Anisotropie*. Die treibende Kraft liegt jedoch in der Minimierung des Streufeldes, die der Austauschenergie entgegenwirkt.

**Magnetokristalline Anisotropie:** Im Gegensatz zu dieser globalen Anisotropie beschreibt der zweite Summand die lokale Anisotropie, die aus der Mikrostruktur der Probe resultiert. Je nach Kristallstruktur und Basis können verschiedene kristalline Richtungen energetisch günstig, oder auch ungünstig sein. Man spricht daher in diesem Zusammenhang von *leichten* bzw. *schweren Achsen*. Das *Anisotropiefunktional*  $f_{\text{ani}}$  hängt dabei vom Typ der Anisotropie ab. Besonders wichtige Fälle stellen die *uniaxiale* und die *kubische Anisotropie* dar, deren funktionale Form in erster Ordnung durch

$$f_{\text{ani}}^{\text{uni}} = K_{\text{u}} \left( 1 - (\hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\mathbf{k}})^2 \right) \quad (2.8)$$

$$f_{\text{ani}}^{\text{cub}} = K_{\text{c}} \left( m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_z^2 m_x^2 \right) \quad (2.9)$$

mit den Anisotropiekonstanten  $K_{\text{u}}$  und  $K_{\text{c}}$  und  $\hat{\mathbf{k}}$  der Richtung der leichten Achse gegeben sind. Die obigen Ausdrücke hängen dabei nur von den polaren Koordinaten des Vektor  $\hat{\mathbf{m}}$  ab. Abbildung 2.3 (d) zeigt verschiedene Anisotropieenergieoberflächen. Blaue Bereiche geben energetische Minima, rote energetische Maxima an. Der Einfluss einer uniaxialen Anisotropie parallel zur kurzen Ellipsenachse ist in Abbildung 2.3 (c) dargestellt.

**Externe Feldbeiträge:** Der letzte Summand entspricht im Wesentlichen dem Magnetfeld, um das der ursprüngliche Dipol präzidierte. Alle externen Felder werden in  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  zusammengefasst.

An dieser Stelle soll auf den weiteren Hintergrund dieser Gleichungen nicht eingegangen werden. Für zusätzliche Informationen wird daher auf Standardliteratur [6, 7] oder auch die Originalarbeit von Landau und Lifshitz [8] verwiesen.

## 2.2. Magnetismus magnetischer Nanopartikel

Im Rahmen dieser Arbeit werden zumeist magnetische Nanopartikel mit einem Durchmesser im Größenordnungsbereich von 10 nm betrachtet. Bei sehr kleinen magnetischen Objekten dominiert die Austauschwechselwirkung, die die magnetischen Momente entlang des magnetischen Volumens parallel ausrichtet. In erster Näherung kann daher ein Nanopartikel als homogen magnetisiert angesehen werden, was zu einigen Vereinfachungen führt. Da die Magnetisierungsrichtung  $\hat{m}$  entlang eines einzelnen Partikels konstant ist, verschwinden alle räumlichen Ableitungen in Gleichung 2.4. Des Weiteren ist das magnetische Streufeld durch den folgenden Dipolausdruck

$$\mathbf{H}_{\text{dip}} = \frac{M_S V_P}{4\mu_0} \left( \frac{(\hat{m} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\hat{m}}{r^3} \right) \quad (2.10)$$

gegeben [9]. Dabei bezeichnet  $V_P$  das Partikelvolumen und  $\mathbf{r}$  den Abstandsvektor vom Partikelzentrum. Eine schematische Darstellung eines solchen Streufeldes findet sich in Abbildung 2.4 (a). Verwendet man weiter, dass innerhalb einer homogen magnetisierten Kugel das demagnetisierende Feld durch  $\mathbf{H}_{\text{demag}} = -\frac{1}{3}\mathbf{M}$  gegeben ist, so folgt direkt, dass wegen  $\hat{m} \times \mathbf{H}_{\text{demag}} = \mathbf{0}$  lediglich Anisotropie- und externe Feldeffekte berücksichtigt werden müssen.

Im Weiteren sei von einem Ensemble von  $N$  Teilchen ausgegangen. Diese können beispielsweise in Form einer geordneten Monolage magnetischer Nanopartikel vorliegen. Das externe Feld am Ort des  $i$ -ten Teilchens ist dann durch eine Summe der Dipolfelder seiner Nachbarn und einem eventuellen zusätzlichen Beitrag gegeben, der beispielsweise durch ein extern angelegtes Magnetfeld verursacht werden kann und in vielen Anwendungen homogen

## 2. Mikromagnetismus

---

über die gesamte Struktur ist

$$\mathbf{H}_{\text{ext}}^i = \sum_j \mathbf{H}_{\text{part},j}^i + \mathbf{H}_{\text{hom}}. \quad (2.11)$$

Die Summation über die Nachbarn  $j$  kann dabei auf die Umgebung eines jeden Partikels beschränkt werden. Der Abschneideparameter ist dabei umso höher zu wählen, je weniger Partikel im Nachbarbereich liegen. Der Grund dafür ist, dass viele Nachbarn viele stabile Magnetisierungslagen nachsichziehen, wodurch der Einfluss weiter entfernter Partikel schnell verringert wird [10]. Gleichung 2.4 kann damit in Matrixform gemäß [11, 12]

$$(\text{Id} - \alpha \mathbf{M}) \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = \gamma \mathbf{M} \mathbf{H}_{\text{eff}} \quad (2.12)$$

geschrieben werden, wobei  $\text{Id}$  die Identitätsabbildung auf  $\mathbb{R}^{3N \times 3N}$ ,  $\mathbf{M}$  eine Blockdiagonalmatrix der Form

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{M}_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \mathbf{M}_N \end{pmatrix}$$

mit den Blöcken  $\mathbf{M}_{n,ij} = \epsilon_{ijk} \hat{m}_{n,k}$ ,  $n = 1, \dots, N$  und schließlich

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} (\hat{m}_{x,1}, \hat{m}_{y,1}, \dots, \hat{m}_{x,2}, \dots)^T \\ \mathbf{H}_{\text{eff}} &= \left( H_{\text{eff},x,1}, H_{\text{eff},y,1}, \dots, H_{\text{eff},x,2}, \dots \right)^T \end{aligned}$$

bezeichnen. Eine Lösung für  $15 \times 15$  hexagonal angeordnete isomorphe Partikel ist in Abbildung 2.4 (b) gezeigt. Im Vergleich zu den Zuständen bei dünnen Filmen findet man auch hier eine verschwindene out-of-plane Komponente. Die räumliche Trennung einzelner Nanopartikel hebt jedoch die Austauschkopplung zwischen ihnen auf, so dass sich, im Vergleich zu kontinuierlichen Festkörpern auf gleichen Größenskalen, erheblich strukturierte magnetische Domänenkonfigurationen ausbilden können.

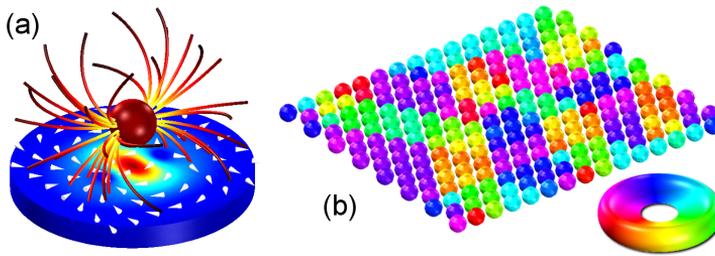


Abb. 2.4.: Magnetische Nanopartikel als Bausteine granularer Systeme. (a) Magnetisches Streufeld eines homogen magnetisierten Partikels. (b) Magnetischer Grundzustand einer hexagonal geordneten Partikelschicht.

## 2.3. Superparamagnetismus

Wie in Kapitel 2.1 geschildert, bilden sich in einem ferromagnetischen Festkörper, auf Grund des Wechselspiels zwischen der Streufeldenergie und der Austauschenergie, magnetische Domänen aus. Wenn die Größe eines ferromagnetischen Objektes stetig verkleinert wird, überwiegt ab einem bestimmten Durchmesser  $D_{SD}$  der Einfluss der Austauschenergie, die eine parallele Ausrichtung der magnetischen Spins nach sich zieht. Dies führt dazu, dass ein solches System nur noch aus einer einzelnen Domäne besteht. Resultierend wird das Verhalten durch die effektive Anisotropie und externe Einflüsse bestimmt. Das Verhalten solcher *Ein-Domänen-Teilchen* lässt sich unter anderem durch die *Stoner-Wohlfahrt Theorie* beschreiben [13]. Danach ist die Energie  $\Delta E$ , die zur Ummagnetisierung eines eindomänigen Teilchens aufgebracht werden muss nach  $\Delta E \sim K_{\text{eff}}V$  proportional zur effektiven Anisotropiekonstante  $K_{\text{eff}}$  und dem Partikelvolumen  $V$  [14]. Diese Energiebarriere kann, nach Unterschreiten eines kritischen Partikeldurchmessers, dem *superparamagnetischen Limit*  $D_{SP}$ , durch die thermische Energie  $k_B T$  aufgebracht werden, wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur beschreibt. Für ein sphärisches Partikel mit kubischer Anisotropie lässt sich der kritische

## 2. Mikromagnetismus

Tab. 2.1.: Sättigungsmagnetisierungen und superparamagnetische Limits verschiedener Materialien und Phasen.

Phase	$M_S$ in kA/m	$D_{SP}$ in nm
bcc-Fe	1714	16,0
fcc-Co	1420	15,8
Fe <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	1910	23,6
Fe <sub>3</sub> CO	1993	17,0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	415	28,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	34,9

Durchmesser  $D_{SP}$ , unterhalb dessen thermischen Fluktuationen auftreten, aus

$$\frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_{SP}}{2}\right)^3 = \frac{25k_B T}{K_C} \quad (2.13)$$

ableiten, wobei  $K_C$  die erste kubische Anisotropiekonstante beschreibt [15, 5]. Auf Grund der thermisch angeregten Konfigurationsänderung der Magnetisierung verlieren die ferromagnetischen Materialien unterhalb dieses kritischen Durchmessers  $D_{SP}$  ihr Gedächtnis: sie zeigen paramagnetisches Verhalten, was sich durch eine Koerzitivität von Null manifestiert. Da die Magnetisierung in diesem Fall allerdings viel größer als die paramagnetischer Objekte ist, spricht man von *Superparamagnetismus*. Diese Abhängigkeit der Koerzitivität  $H_C$  vom Durchmesser  $D$  eines ferromagnetischen Objektes wird durch Abbildung 2.5 verdeutlicht. Die Verringerung der Objektgröße resultiert in einer Abnahme der Domänen im Festkörper. Bei einem Durchmesser  $D_{SP}$  ist die Ausbildung einer Domänenwand energetisch ungünstiger als die Erzeugung des Streufeldes des eindomänigen Zustandes. Die Koerzitivität erreicht an diesem Übergang, der bei Co-Nanopartikeln in der Größenordnung von 70 nm liegt, ihr Maximum [13]. Bei weiterer Verkleinerung der Objektgröße nimmt auch die Anzahl an wechselwirkenden Spins ab, was in einer Abnahme der Steifigkeit resultiert, die sich in einer verringerten Koerzitivität manifestiert. Unterhalb des superparamagnetischen Limits geht die Koerzitivität auf Null zurück und es zeigt sich superparamagnetisches Verhalten. Tabelle 2.1 führt die Magnetisierungen und superparamagnetischen Limits der häufigsten Materialien auf.

Zu bemerken ist an dieser Stelle sicherlich noch, dass der Superparamagne-

## 2.4. Kopplungseffekte zwischen magnetischen Nanopartikeln

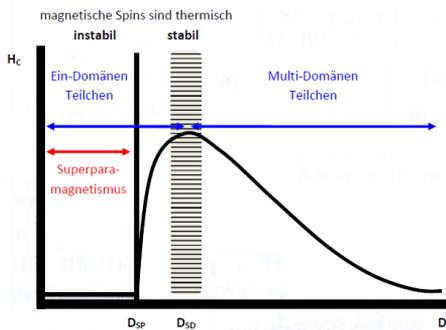


Abb. 2.5.: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Koerzitivität  $H_C$  vom Durchmesser  $D$  eines ferromagnetischen Objektes. (In Anlehnung an [13])

tismus in erster Linie eine Eigenschaft eines isolierten Teilchens ist. Betrachtet man ein Ensemble, bestehend aus  $N$  Teilchen, so verhält sich dieses nur dann superparamagnetisch, wenn die dipolaren Kopplungen zwischen den Partikeln ebenfalls durch die thermische Energie aufgebrochen werden können.

## 2.4. Kopplungseffekte zwischen magnetischen Nanopartikeln

Bis jetzt wurde das grundlegende magnetische Verhalten ferromagnetischer Systeme beschrieben. Für technologische Anwendungen wie beispielsweise Spintronic-Devices werden die Partikel in einem Matrixmaterial eingebettet, das, in Analogie zu magnetischen Schichtsystemen, als Zwischenschicht angesehen werden kann. Ferromagnetische Materialien können je nach Material dieser Zwischenschicht indirekt oder direkt gekoppelt sein. Im Folgenden soll daher kurz auf die für diese Arbeit relevanten Kopplungsphänomene eingegangen werden.

**Ferromagnetische Kopplung:** Die ferromagnetische Kopplung tritt auf, wenn benachbarte ferromagnetische Schichten in direktem Kontakt zueinander stehen. Dabei richtet sich die Magnetisierung beider Schichten parallel zueinander aus, was unter anderem in einem gemeinsamen Schalten der Magnetisierungen beider Schichten unter einem externen Feldeinfluss resultiert. Bei ligandenstabilisierten Nanopartikeln kann eine solche

## 2. Mikromagnetismus

---

Kopplung beispielsweise aus altersbedingter Agglomeration der Partikel resultiert.

**Dipolare Kopplung:** Die dipolare Kopplung wird durch das Streufeld magnetischer Nanopartikel hervorgerufen. Ein einzelnes Nanopartikel erzeugt ein dipolares Streufeld am Ort aller benachbarten Partikel. Dadurch wird ein Drehmoment hervorgerufen, das zu einer Ausrichtung ihrer Momente führt. Abbildung 2.6 zeigt dieses Verhalten exemplarisch.

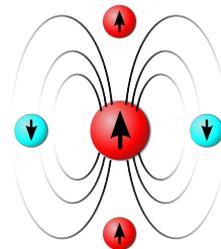


Abb. 2.6.: Schematische Darstellung der dipolaren Kopplung von fünf Nanopartikeln.

**Zwischenschichtaustauschkopplung:** Die Zwischenschichtaustauschkopplung tritt auf, wenn ferromagnetische Schichten durch eine nichtmagnetische, metallische Zwischenschicht voneinander getrennt sind. Diese Kopplung wurde 1986 von Grünberg et al. an Fe/Cr/Fe-Schichtsystemen beschrieben [16] und wird über die Leitungselektronen der metallischen Zwischenschicht vermittelt. Charakteristisch für diese Wechselwirkung ist ihr oszillierender Charakter, der 1990 von Parkin et al. [17] dargestellt wurde. Dabei kommt es in Abhängigkeit der Schichtdicke der Zwischenschicht zu einer ferro- bzw. antiferromagnetischen Kopplung der Schichten. Auf die physikalische Ursache der Oszillationen soll an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen werden. Für eine detailliertere Beschreibung sei auf Standardliteratur [18, 19] verwiesen.

**Néel-Kopplung:** Die Néel-Kopplung wird durch Grenzflächenrauigkeiten hervorgerufen. Unter der Annahme, dass diese Rauigkeiten korreliert sind, kann es zur Ausbildung eines oszillierenden Dipolfeldes an den Grenzflächen kommen, was in einer parallelen Ausrichtung der magnetischen Schichten resultiert [13].

### 3. Synthese magnetischer Co-Nanopartikel

Ferromagnetische Nanopartikel sind über die Jahre hinweg immer mehr in den Fokus aktueller Forschung gerückt. Es gibt aber nur wenige Elemente die ferromagnetische Eigenschaften aufweisen. Eisen, Cobalt, Nickel, Gadolinium und Dysprosium können auch ohne den Einfluss eines äußeren Magnetfeldes eine von Null verschiedene Magnetisierung zeigen. Die sich hieraus ergebenden Eigenschaften, insbesondere ihr superparamagnetisches Verhalten unterhalb einer kritischen Größe, eröffnen ein großes Spektrum möglicher Anwendungen. Viele davon basieren darauf, dass die Partikel auf Grund ihres magnetischen Moments durch externe Felder manipuliert werden können. Da die dafür nötige Kraft eines Magnetfeldes auf ein Objekt proportional zu dessen magnetischem Moment ist, ist es wesentlich mit Materialien zu arbeiten, die eine hohe Magnetisierung aufweisen. Diese Voraussetzung ist bei der Verwendung von *Eisen (Fe)* oder *Cobalt (Co)* erfüllt. Cobalt zeichnet sich im Vergleich zu Eisen zusätzlich durch seine geringe Kristallanisotropie aus. Das bietet den Vorteil, dass weitere Einflussmöglichkeiten wie die Geometrie der Partikel besser genutzt werden können, um das Verhalten der Nanopartikel der jeweiligen Anwendung anzupassen. Die funktionsspezifische Anpassung von Eigenschaften setzt natürlich ein umfassendes Verständnis der Synthese voraus. Daher soll das folgende Kapitel einen Einblick in die Grundlagen der Partikelsynthese, der Keimbildung und des Wachstums der Nanopartikel bieten. Auszüge dieses Kapitels wurden in Kooperation mit der *Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld* in [2] veröffentlicht.

### 3.1. Das Thermolyseverfahren nach Puentes

Es gibt zwei grundlegend verschiedene Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln [20]:

**Top-Down:** Bei der *top-down* Methode handelt es sich um eine Nanostrukturierung ausgehend von einer Makrostruktur. Dabei wird ein makroskopisches Material beispielsweise mit einer Kugelmühle kontinuierlich zerkleinert. Diese Methode wird zumeist für Oxide oder salzartige Strukturen verwendet. Die resultierenden Partikel haben häufig einen Durchmesser von einigen hundert Nanometern und zeichnen sich durch eine breite Größenverteilung aus. Da die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln aber stark mit deren Volumen korreliert sind, findet dieses Verfahren wenig Anwendung zur Herstellung metallischer Nanopartikel.

**Bottom-Up:** Bei der *bottom-up* Methode handelt es sich um die Herstellung nanostrukturierter Materialien, ausgehend von der atomaren Struktur. Auf Grund einer besseren Kontrolle über den Wachstumsprozess während des Verfahrens eignet es sich gut zur Herstellung metallischer Nanopartikel. Dieser Prozess basiert auf der Reduzierung von Metallsalzen oder (Organo-)Metallkomplexen durch thermische oder photochemische Verfahren.

Eine Methode, die sich in diesem Zusammenhang sehr bewährt hat, ist das in 2001 von Puentes et al. [21, 22] eingeführte *Thermolyseverfahren*. Dabei werden *Tenside* wie z.B. Ölsäure, Ölämin, Tri-n-Octylphosphin Oxid (TOPO) unter Schutzgasatmosphäre einem wasserfreien organischen Lösungsmittel zugefügt. Das Tensid-Lösungsmittel-Gemisch wird anschließend auf Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels erhitzt. Durch Zugabe von *Precursoren*, wie (organo-)metallischen Verbindungen oder Metallcarbonylen wird der Nukleationsprozess initiiert. Durch die Zersetzung der *Precursoren* entstehen nicht-flüchtige Nebenprodukte, die durch *Fällung* und *Redispergierung* herausgewaschen werden können. Die verwendete Syntheseeinrichtung ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die auf diese Weise synthetisierten Nanopartikel können sowohl *mono-* als auch *polykristalliner* Natur sein.

### 3.1. Das Thermolyseverfahren nach Pantes

---

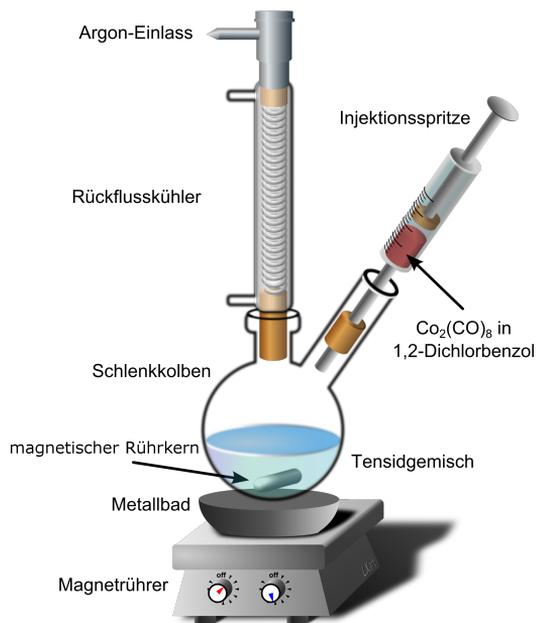


Abb. 3.1.: Schematische Abbildung der verwendeten Syntheseapparatur.

### 3. Synthese magnetischer Co-Nanopartikel

---

Diese mikrostrukturelle Beschaffenheit lässt sich durch elektronenmikroskopische Untersuchungen analysieren und wird durch Abbildung 3.2 verdeutlicht: während sich die polykristallinen Partikel (gelb hervorgehoben) durch einen inhomogenen Kontrastverlauf innerhalb jedes einzelnen Partikels auszeichnen, weisen die monokristallinen Partikel (rot hervorgehoben) einen homogenen Kontrast auf.

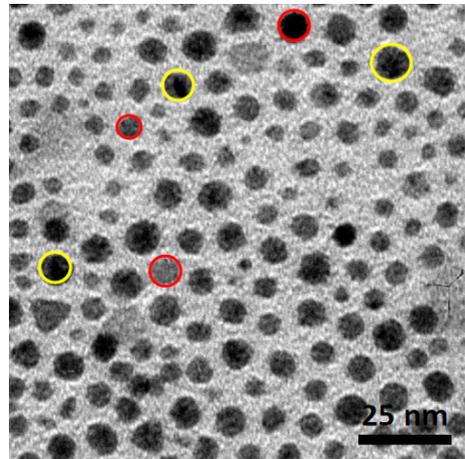


Abb. 3.2.: Transmissionselektronenmikroskopie-Abbildung von Co-Nanopartikeln verschiedener Größe und Kristallinität. Die in rot hervorgehobenen monokristallinen Partikel weisen im Vergleich zu den in gelb hervorgehobenen polykristallinen Partikeln einen homogenen Kontrast auf.

## 3.2. Die Dynamik des Partikelwachstums

Es existieren zwei verschiedene Ansätze, die zur Beschreibung der Dynamik des Partikelwachstums herangezogen werden können:

**Kinetisch:** Das *LaMer-Modell* basiert auf einem kinetischen Ansatz und wird an Hand von Abbildung 3.3 im Folgenden näher beschrieben [2, 15, 23]. Zur Beschreibung betrachte man zunächst nur die blaue Kurve.

Nach einer schnellen Injektion der Precursoren steigt die Konzentration der freien Monomere stark an. Das Überschreiten der Nukleationsgrenze führt zum Beginn des *Keimbildungsprozesses*, wodurch die Anzahl an freien Monomeren reduziert wird. Nach Unterschreiten der Nukleationsgrenze beginnen die existierenden Keime zu wachsen. Das

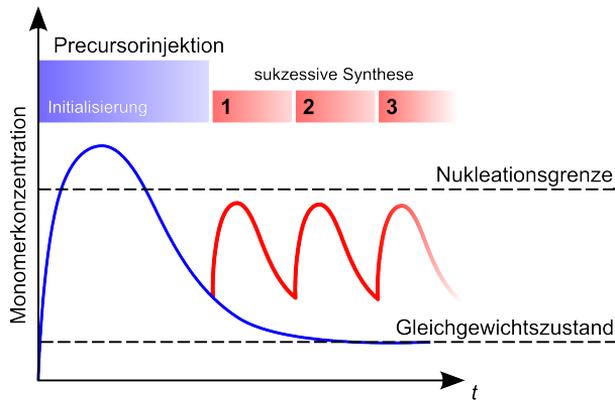


Abb. 3.3.: Schematische Abbildung der Reaktionskinetik auf der Basis des LaMer-Modells. Die blaue Linie repräsentiert die Situation einer einmaligen schnellen Precursor-Injektion. Die rote Linie beschreibt die Weiterentwicklung des Modells zu einer sukzessiven Thermolyse. Diese ermöglicht eine Vergrößerung des resultierenden Partikeldurchmessers. [2]

Zeitintervall, in dem sich die Keime bilden, wird als *Nukleationsphase* bezeichnet. Der anschließende Wachstumsprozess wird einerseits durch die Anlagerung freier Monomere an die gebildeten Partikelkeime getrieben und andererseits durch Ostwaldreifung, bei der kleinere Partikel von größeren absorbiert werden. Zur Herstellung präzise definierter Devices ist es wesentlich, Partikel zu synthetisieren, die eine möglichst enge Größenverteilung ihrer Durchmesser aufweisen. Man spricht dabei von einer *monodispersen* Verteilung, wenn die Standardabweichung  $\sigma$  kleiner als 10% ist [15, 24, 25, 26]. Da die Breite der Größenverteilung der synthetisierten Nanopartikel von der Dauer der Nukleationsphase abhängt, muss diese möglichst kurz gehalten werden. Die durch die soeben beschriebene *schnelle Injektion* hergestellten Partikel weisen einen Durchmesser auf, der für die jeweilig durchgeführte exakte Synthesevorschrift charakteristisch ist. Soll der Durchmesser der Partikel für eben diese Synthesevorschrift erhöht werden, so muss das LaMer-Modell angepasst werden. Dieses durch K. Wojczykowski vorgeschlagene er-

### 3. Synthese magnetischer Co-Nanopartikel

---

weiterte LaMer-Modell [23] wird durch die rote Kurve aus Abbildung 3.3 beschrieben. Hierbei wird nur ein geringer Anteil der Precursoren schnell injiziert. Nach einer definierten Zeit werden die restlichen Precursoren mit einem Perfusor sukzessiv dem Tensidgemisch zugegeben. Um eine schmale Größenverteilung zu gewährleisten, ist darauf zu achten, dass die Nukleationsgrenze nicht erneut überschritten wird.

**Thermodynamisch:** Die thermodynamische Beschreibung des Syntheseprozesses [2, 27, 28] basiert auf der Betrachtung der freien Enthalpie  $\Delta G$  und wurde [2] entnommen. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kann es nur zur Keimbildung kommen, wenn  $\Delta G < 0$  ist. Die freie Enthalpie setzt sich aus der Oberflächenenergie  $G_S$  der neu entstehenden Grenzfläche und der Volumenenergie des Bulkmaterials  $G_V$  zusammen:

$$\Delta G = G_S + G_V = 4\pi R^2\gamma + \frac{4}{3}\pi R^3\Delta G_V, \quad (3.1)$$

wobei  $R$  den Partikelradius beschreibt. Die durch den ersten Term beschriebenen Oberflächeneffekte werden durch die spezifische freie Oberflächenenergie  $\gamma$  charakterisiert, die stets positiv ist. Der zweite Term beschreibt Volumeneffekte. Dabei steht  $\Delta G_V$  für die Differenz der freien Enthalpie der Monomere in der Lösung und im Einheitsvolumen des Kristalls. Wenn  $\Delta G_V > 0$ , ist werden aus thermodynamischer Sicht freie Monomere favorisiert, wodurch eine Keimbildung verhindert wird. Daher ist es für die Synthese der Nanopartikel notwendig, dass  $\Delta G_V < 0$  ist, woraus  $G_S < |G_V|$  folgt. Bezieht man den Grad der Übersättigung  $S$  mit ein, so lässt sich Gleichung 3.1 auch in folgender Form schreiben:

$$\Delta G = -\frac{C_R T \ln S}{V_m} \quad (3.2)$$

mit Rydbergkonstante  $C_R$ , der absoluten Temperatur  $T$  und dem molaren Volumen der Kristalle  $V_m$ . Für eine gesättigte Lösung nimmt  $S$  den Wert 1 an. Damit  $\Delta G < 0$  sein kann, muss nach Gleichung 3.2  $S$  einen Wert  $> 1$  annehmen. Man spricht dann von einer *Übersättigung* der Lösung.

Eine Analyse der freien Enthalpie in Bezug auf den Partikeldurchmesser  $R$  zeigt ein Maximum bei

$$R_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} = \frac{2\gamma V_m}{C_R T \ln S}. \quad (3.3)$$

Unterhalb dieses kritischen Radius  $R_c$  können sich Nukleationskeime bilden, die jedoch wieder in kleinere Objekte zerfallen, welche energetisch günstiger sind. Die bei der Nukleation gebildeten Keime können folglich nur dann wachsen, wenn ihr Radius diesen kritischen Wert überschreitet.

Zu bemerken ist in diesem Zusammenhang, dass die oben beschriebenen Gleichungen die Annahme voraussetzen, dass sowohl die Enthalpiedifferenz  $\Delta G_V$  als auch die spezifische Oberflächenenergie konstant sind. Diese Annahme ist allerdings für den Fall der Nanopartikel nicht mehr erfüllt, da beide Werte stark von der Größe der Nanopartikel abhängen. Des Weiteren kann es innerhalb der Nanopartikel zu einer Rekonfiguration der Kristallstruktur kommen, was zu einer Absenkung der Gitterenergie führt. Diese Reorganisationsprozesse gehen in Gleichung 3.1 nicht mit ein. Daher ist der hier beschriebene thermodynamische Ansatz lediglich als Näherung zu verstehen.

### 3.3. Stabilisierung der Nanopartikel und der Einfluss der Liganden

Im Vergleich zu makroskopischen Festkörpern sind Nanopartikel auf Grund ihrer hohen Oberflächenenergie *metastabil*, wodurch die Bildung einer kompakten Phase favorisiert wird. Um Agglomerationen und Koagulationen zu vermeiden, muss eine *Stabilisation* der Partikel während der Synthese erfolgen. Um dies zu erreichen gibt es zwei grundlegende Ansätze [15, 20]:

**Elektrostatische Stabilisation:** Die *elektrostatische Stabilisation* basiert auf der Ausbildung von Oberflächenladungen auf Grund induzierter Ladungsinhomogenitäten im Partikel. Dies kann durch Oxidation der Oberfläche

oder durch Anbinden geladener Moleküle erreicht werden.

**Sterische Stabilisation:** Eine *sterische Stabilisation* kann durch die Anbindung amphiphiler Moleküle – den *Tensiden* – an die Partikeloberfläche erfolgen. Dabei bindet die Kopfgruppe an die Partikeloberfläche, während die organischen Reste – die *Alkylketten* – zum Lösungsmittel weisen.

Da die in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel mit Tensiden stabilisiert wurden, wird diese Methode im Folgenden näher erläutert. Die Tenside können auf viele verschiedene Arten wie dipolare Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder van der Waals Wechselwirkungen an die Partikeloberfläche binden. Die Wechselwirkungen der Liganden mit den Partikeln führen dabei zu diversen Modifikationsmöglichkeiten der Partikeleigenschaften.

Wesentlich für das Wachstum der Nanokristallite ist die Stärke dieser Wechselwirkung. Die Adsorption freier Metallatome und somit auch das Partikelwachstum findet bevorzugt in den Regionen statt, in denen die Liganden leicht durch die Metallatome verdrängt werden können. Daher führt eine starke Bindung zu einem reduzierten Partikelwachstum, während ein schwach bindender Ligand die Bildung größerer Nanopartikel begünstigt.

Tenside können an Hand ihrer Kopfgruppen charakterisiert werden, die mit den Metallatomen an der Oberfläche der Nanopartikel interagieren. Man unterscheidet zwischen Tensiden wie TOPO, die eine Phosphinoxid Kopfgruppe aufweisen, die nur ein Bindungsmotiv ausbilden kann (Abbildung 3.4 (a)) und Tensiden wie Ölsäure, bei denen verschiedene Bindungsmotive möglich sind (Abbildung 3.4 (b)): In der monodendrat Struktur bindet nur eines der Acetat-Sauerstoffatome an die Partikeloberfläche. Wenn beide Sauerstoffatome an dem Bindungsprozess beteiligt sind, formen sie entweder einen Komplex mit einem oder mit zwei Metallatomen. Diese Bindungsmotive werden als *überbrückend* bzw. *chelatbildend* bezeichnet. Welches der Bindungsmotive dominiert, hängt von den Eigenschaften, wie der metallischen Oberfläche, dem Gitterparameter und der Geometrie der Kopfgruppe der adsorbierten Tenside ab. Daher spielen Gitterkonstanten und kristallographische Ebenen eine entscheidende Rolle.

### 3.3. Stabilisierung der Nanopartikel und der Einfluss der Liganden

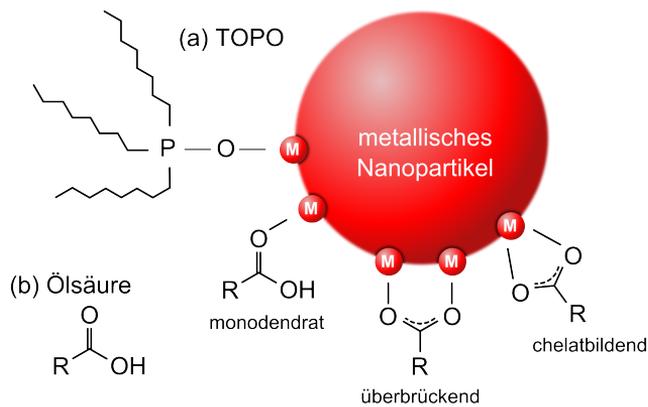


Abb. 3.4.: Schematische Abbildung der Interaktion verschiedener Ligandensysteme mit der Oberfläche der Nanopartikel. Während es für Liganden wie TOPO (a) nur eine Möglichkeit gibt an die Partikeloberfläche zu binden, weisen Liganden wie Ölsäure (b) einen mehrfach koordinierenden Charakter auf. [2]

### 3. Synthese magnetischer Co-Nanopartikel

---

Die Bindung der Liganden an die Partikeloberfläche hat somit nicht nur einen Einfluss auf die Größe der Partikel, sondern auch auf deren Morphologie. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer selektiven Adsorption. Binden die Liganden beispielsweise bevorzugt an die  $[001]$ -Richtung einer hexagonalen Symmetrie, so wird das Wachstum entlang dieser Richtung unterdrückt und das Wachstum entlang der  $[100]$ - und  $[110]$ -Richtung beschleunigt, was zu einer Bildung von scheibenförmigen Objekten führt (Abbildung 3.5) [28, 29]. Der genaue Mechanismus der selektiven Adsorption ist noch nicht bekannt und steht im Fokus aktueller Forschung [30]. Er lässt sich allerdings ansatzweise wie folgt beschreiben:

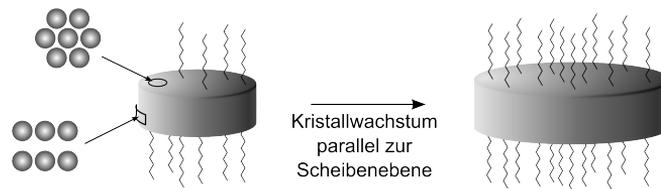


Abb. 3.5.: Schematische Abbildung des anisotropen Wachstums innerhalb einer Vorzugsfläche. (In Anlehnung an [21])

Die treibende Kraft ergibt sich aus dem Wechselspiel zwischen Oberflächen- und Volumenenergie. Finden sich keine weiteren Einflüsse, so führt die Bildung sphärischer Objekte zum energetischen Minimum. Durch die Wahl der Liganden kann dieses Wachstum beeinflusst werden. Man betrachte dazu Abbildung 3.4. Da TOPO beispielsweise, unabhängig von der Gitterstruktur, nur an ein einzelnes Metallatom der Partikeloberfläche bindet (Abbildung 3.4 (a)), verläuft das Wachstum isotrop. Die resultierenden Partikel weisen folglich eine sphärische Morphologie auf. Ölsäure hingegen kann drei verschiedene Bindungsmotive ausbilden (Abbildung 3.4 (b)):

**Monodendrate Bindung:** Die monodendrate Bindung ist schwächer als die überbrückende oder chelatbildende. In Folge der geringeren Bindungsenergie ist die Verdrängung von Liganden in diesem Bereich wahrscheinlicher und das Wachstum findet orthogonal zu diesen Flächen

statt.

**Überbrückende Bindung:** Die überbrückende Bindung koordiniert simultan an zwei verschiedene Atome des Partikelkeims. Damit sich diese Bindung ausbilden kann muss der Gitterparameter der Oberfläche zu der Bindungslänge der Kopfgruppe passen. Auf Grund dieser Bindung kann es folglich auch zu leichten Gitterdeformationen kommen, wodurch wiederum das Verhältnis von Volumen- zu Oberflächenenergie beeinflusst wird. Da die Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit der Oberflächenenergie korreliert ist, führt dieser Effekt also zu einer veränderten Wachstumsgeschwindigkeit für Flächen, an denen eine überbrückende Bindung vorliegt.

**Chelatbildende Bindung:** Die chelatbildende Bindung koordiniert zwar nur an ein einzelnes Atom, ist aber dennoch stärker als die monodendrate, was sich in einem vergleichsweise langsameren Wachstum manifestiert.

Diese Effekte werden durch Abbildung 3.6 zusammengefasst. Die Teilgraphiken zeigen Partikel, die in 1,2-Dichlorbenzol synthetisiert wurden. Dazu wurde Dicobaltoctacarbonyl als Precursor eingesetzt. Der Unterschied liegt in dem jeweiligen Ligandensystem: In Teilgraphik (a) wurde TOPO, in (b) ein Gemisch aus Ölsäure und Ölämin und (c) ein Gemisch aus TOPO und Dendrimeren der ersten Generation [31] zur Stabilisation verwendet. Die Einzelbindung von TOPO resultiert in einem isotropen Wachstum und führt somit zur Ausbildung sphärischer Partikel. Der spezifische Bindungscharakter des in (b) verwendeten Ligandengemisches führt zu unterschiedlichen Bindungsaffinitäten entlang verschiedener kristallographischer Ebenen. Daher wird das Wachstum in einer ausgezeichneten Ebene unterstützt, was in diesem Fall in der Ausbildung scheibenförmiger Strukturen resultiert. In Abbildung (c) ist eine bimodale Größenverteilung gezeigt. Die zugehörigen Histogramme sind Abbildung (d) zu entnehmen. Sie resultieren aus den verschiedenen Bindungsstärken der unterschiedlichen Tenside an die Metalloberflächen: die kleineren Partikel sind vorwiegend durch stark bindende Dendrimere stabilisiert, die größeren durch TOPO.

### 3. Synthese magnetischer Co-Nanopartikel

---

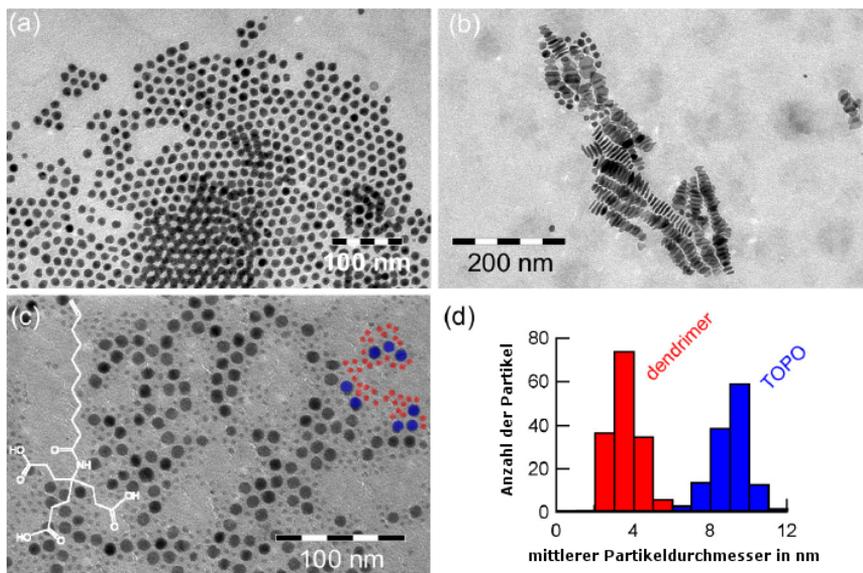


Abb. 3.6.: Transmissionselektronenmikroskopie-Abbildungen von Co-Nanopartikeln verschiedener Größe und Morphologie, die unter dem Einfluss von (a) TOPO, (b) Ölsäure und Ölämin und (c) Dendrimer und TOPO stabilisiert wurden. Letzteres Ligandengemisch resultiert in einer bimodalen Größencharakteristik, die in (d) dargestellt ist. [2]

### 3.3. Stabilisierung der Nanopartikel und der Einfluss der Liganden

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Liganden einen starken Einfluss auf Größe und Morphologie der Nanopartikel ausüben. Um die Frage nach der Stabilisation der Nanopartikel gegen Agglomeration zu beantworten, muss das Verhalten der Partikel in Lösung betrachtet werden. Ein sterisch stabilisiertes Nanopartikel ist in Abbildung 3.7 (a) dargestellt. Betrachtet man zwei dieser Partikel, so können die Alkylketten in diversen Konformationen vorliegen, solange der Abstand zwischen ihnen ausreichend groß ist (Abbildung 3.7 (b)). Nähern sich die Partikel einander an (Abbildung 3.7 (c)), so wird die Beweglichkeit der Alkylketten stark eingeschränkt, was zu einer Abnahme der Entropie und somit zu einer Erhöhung der potentiellen Energie des Systems führt, was in einer *entropischen* Abstoßung der Partikel resultiert. Des Weiteren führt das Verschränken der Alkylketten zu einer lokalen Verringerung der Lösungsmittelkonzentration zwischen den Nanopartikeln. Auf Grund des osmotischen Drucks entsteht ein Lösungsmitteleffekte, das zu einem Lösungsmittelfluss in den Partikelzwischenraum führt. Dieser *osmotische Effekt* führt daher zu einer weiteren Vergrößerung des Zwischenpartikelabstandes [20].

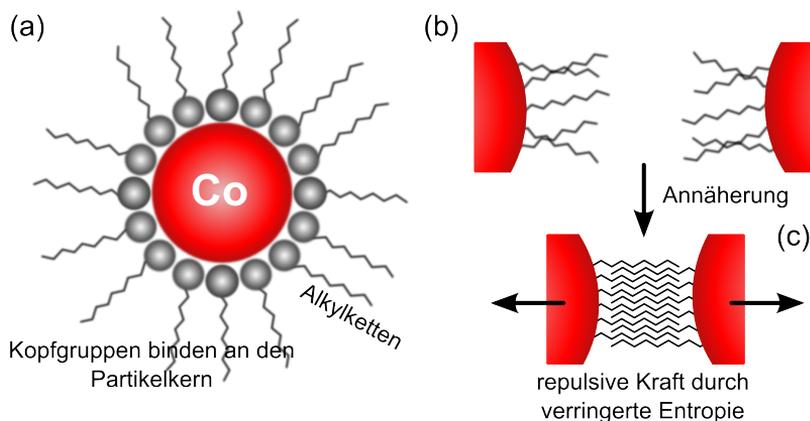


Abb. 3.7.: Teilgraphik (a) zeigt eine schematische Abbildung eines sterisch stabilisierten Co-Nanopartikels. In den Teilgraphiken (b) und (c) wird der entropische und der osmotische Effekt dargestellt. (In Anlehnung an [32, 20])



## 4. Self-Assembly

Der *Selbstorganisationsprozess* magnetischer Nanopartikel öffnet eine Tür in ein neues und faszinierendes Gebiet der Nanotechnologie [24, 33, 34]. Dieser Prozess entlang einer Oberfläche ist durch ein komplexes Wechselspiel von interpartikulären Kopplungen und externen Kräften dominiert, das immer noch nicht vollständig verstanden ist. Es ist bekannt, dass anorganische Nanokristalle in der Lage sind, komplexe hexagonale Netzwerke, Ringe, Linien, Streifen, Röhren und labyrinth-ähnliche Strukturen zu bilden. Bei Kristallen der fcc-Struktur wurde auch die Bildung großer Supra-Kristalle beobachtet. Die physikalischen Eigenschaften dieser mesoskopischen granularen Strukturen unterscheiden sich sowohl von denen isolierter Nanokristalle, als auch von denen der Bulk-Phase. Daher lässt sich die Bildung einer mesoskopischen Überstruktur als einer der Schlüsselschritte ansehen, um Spintronic-Devices bauen und ihre physikalischen Eigenschaften kontrollieren und entwickeln zu können [24]. Für die Herstellung selbstgeordneter Mono- und Multilagen gibt es verschiedene Verfahren. Etablierte Methoden sind beispielsweise das *Auftropfen* einer Suspension ohne, oder unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes, oder gleichmäßiges Auftragen der Partikelsuspension durch Rotation der Probe während des Depositionsverfahrens, was als *Spin-Coating* bezeichnet wird. Letzteres findet auch in der Herstellung großflächiger Beschichtungen Anwendung. Im Folgenden sollen zunächst die grundlegenden Kräfte, die an dem Selbstorganisationsprozess beteiligt sind, eingeführt und an Hand von experimentellen Ergebnissen diskutiert werden (Kapitel 4.1). Anschließend werden die Resultate des Selbstorganisationsprozesses von Nanopartikeln verschiedener Morphologie dargestellt (Kapitel 4.2)

## 4.1. Treibende Kräfte am Beispiel von sphärischen Nanopartikeln

An dieser Stelle soll vorausgeschickt werden, dass unabhängig von allen treibenden Kräften die Monodispersität der Partikel eine beachtliche Rolle für die Ausbildung langreichweitig geordneter Monolagen spielt [13, 15, 35]. Dabei spricht man von einer monodispersen Größenverteilung, wenn die Standardabweichung kleiner als 10 % ist [15, 24, 25, 26]. Der eigentliche Organisationsprozess ist durch eine Superposition interpartikulärer Wechselwirkungen und externer Kräfte getrieben [24, 33, 34, 36]. Die Kopplung einzelner Nanopartikel durch interpartikuläre Kräfte findet sich sowohl in der flüssigen Phase, als auch während des Selbstorganisationsprozesses auf dem Substrat. Es gibt zwei grundlegende Kräfte, die einen bedeutenden Einfluss auf das resultierende Ensemble haben können.

### Attraktives Potential

Ein attraktives Potential ist durch die *van der Waals Wechselwirkung* gegeben, deren Ursache in den induzierten elektrischen Dipolen liegt und entlang der Verbindungslinie zwischen den Partikeln wirkt. Für zwei wechselwirkende Sphären ist das zugehörige Wechselwirkungspotential, in Abhängigkeit des Zwischenpartikelabstandes  $\delta$ , durch die von Hamaker aufgestellte Gleichung beschrieben [2, 24, 34, 36]:

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{A}{12} \left( \frac{4R^2}{(\delta + 2R)^2 - 4R^2} + \frac{4R^2}{(\delta + 2R)^2} + 2 \ln \frac{(\delta + 2R)^2 - 4R^2}{(\delta + 2R)^2} \right), \quad (4.1)$$

wobei  $A$  die Hamaker Konstante und  $R$  den Partikelradius kennzeichnen (Abbildung 4.1 (a)).

### Repulsives Potential

Repulsive Beiträge können, je nach Art der Stabilisierung (siehe auch Kapitel 3.3), sowohl von elektrischen *Coulombkräften*, als auch von *sterischer Repulsion* hervorgerufen werden. Für Nanopartikel, die durch Liganden stabilisiert sind,

die keine polaren Endgruppen aufweisen, lässt sich das Wechselwirkungspotential durch die Gleichung von de Gennes ausdrücken [37]

$$E_{\text{steric}} = \frac{100RL^3}{\delta\pi s^3} k_B T_{\text{prep}} \exp\left(-\frac{\pi\delta}{L}\right), \quad (4.2)$$

wobei  $L$  die Dicke der Ligandenhülle ist,  $s$  der Abstand zwischen zwei benachbarten Kopfgruppen,  $T_{\text{prep}}$  die absolute Temperatur während der Synthese und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante bezeichnet. Dieses kurzreichweitige repulsive Potential hängt stark von den Eigenschaften der stabilisierenden Liganden ab. Daher spielen die Liganden nicht nur für die Eigenschaften eines einzelnen Partikels bezüglich seiner resultierenden Größe und Form eine wichtige Rolle (siehe Kapitel 3.3), sondern auch für den Organisationsprozess eines Partikelensembles in Überstrukturen.

Abbildung 4.1 (b) zeigt die verschiedenen Wechselwirkungspotentiale in Bezug auf die Gleichungen 4.1 und 4.2 für zwei 3,3 nm große Co-Partikel. Die Partikel wurden in Ölsäure stabilisiert, wodurch sich für die Dicke der Ligandenhülle  $L$  ein Wert von 1,17 nm und für den Abstand zweier benachbarter Kopfgruppen ein Wert von  $s = 0,51$  nm ergibt. Der Zwischenpartikelabstand wurde an Hand von TEM-Aufnahmen bestimmt und beträgt  $\delta = 4,3$  nm. Das totale Wechselwirkungspotential bei Raumtemperatur ergibt sich aus der Superposition des attraktiven und des repulsiven Beitrags. Das globale Minimum beschreibt den Zwischenpartikelabstand der Nanokristalle auf dem Substrat.

Für magnetische Nanopartikel, die einen Durchmesser oberhalb des superparamagnetischen Limits aufweisen, kann die magnetische *dipolare Wechselwirkung* zwischen benachbarten Partikeln eine große Rolle spielen. Ein einzelnes Nanopartikel erzeugt ein magnetisches dipolares Streufeld am Ort aller benachbarten Partikel. Durch die Inhomogenität des magnetischen Streufeldes wirkt ein Drehmoment auf die magnetischen Momente der angrenzender Partikel, die zu einer Ausrichtung ihrer magnetischen Momente führt und eine attraktive Kraft induziert, die wiederum zur Ausbildung von *Überstrukturen* führt (Abbildung 4.2) [38, 39]. Es lässt sich des Weiteren an Abbildung 4.2 (c) erkennen, dass die Ordnung der Partikel von der Größe der Nanokristal-

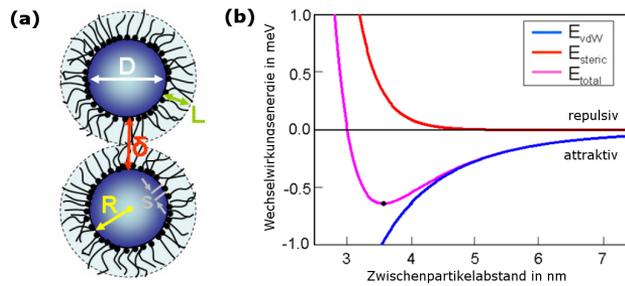


Abb. 4.1.: (a) Schematische Abbildung zweier Partikel mit einem metallischen Kern mit Radius  $R$  und einer Ligandenhülle der Dicke  $L$ . Der Abstand zweier Kopfgruppen wird mit  $s$  gekennzeichnet. Der sich daraus ergebende Zwischenpartikelabstand wird mit  $\delta$  bezeichnet. (b) Totales Wechselwirkungspotential, das sich aus den Beiträgen der repulsiven sterischen Wechselwirkung (rot) und der attraktiven van der Waals Wechselwirkung (blau) zusammensetzt. Für die Berechnung wurden mit Ölsäure stabilisierte ( $L = 1,7 \text{ nm}$ ,  $s = 0,51 \text{ nm}$ ) Partikel mit einem Durchmesser von  $3,3 \text{ nm}$  angesetzt. Der schwarze Punkt markiert den effektiven Abstand den diese Partikel zu einander einnehmen. [2]

le abhängt: während die kleinen ca.  $4,5 \text{ nm}$  großen superparamagnetischen Partikel die hexagonale Ordnung bevorzugen, zeigen die ca.  $12,5 \text{ nm}$  großen ferromagnetischen Partikel eine Ordnung in kettenartigen Überstrukturen.

Aber auch eine Reihe *externer Kräfte* kann Einfluss auf den Selbstorganisationsprozess der Nanopartikel ausüben. Hier sollen die Wesentlichsten vorgestellt werden. Dazu sei zunächst die Aufbringung der Partikelsuspension auf ein Substrat betrachtet.

Die einfachste Methode eine Partikelsuspension auf ein Substrat aufzubringen ist das *Dropping* bzw. *Auftropfen*. Dabei wird eine definierte Menge der Suspension mit einer Eppendorff-Pipette auf dem Substrat deponiert und unter Umgebungsbedingungen trocknen gelassen. Wenn ein Tropfen der Partikelsuspension auf ein Substrat gebracht wird, so fließt dieser unter dem Einfluss des hydrostatischen Drucks auseinander. Das dadurch hervorgerufene *hydrodynamische Geschwindigkeitsfeld* im Inneren des Tropfens resultiert in einem konvektiven Partikelfluss, der zu einer Agglomeration der Partikel nahe der Luft/Flüssigkeitsgrenzlinie führt. Das erlaubt eine kontrollierte Posi-

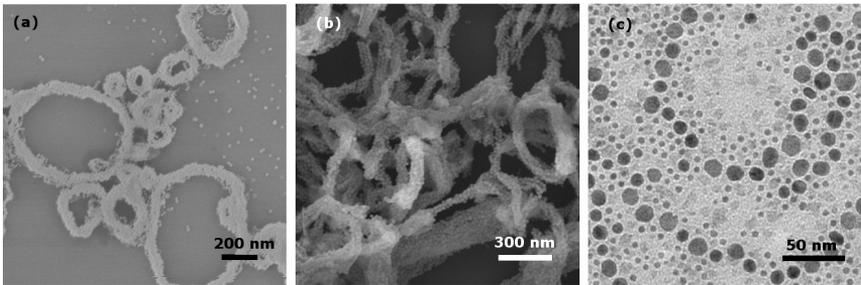


Abb. 4.2.: Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen von selbstgeordneten sphärischen Nanopartikeln. Die ferromagnetische Nanopartikel bilden (a) ring- und (b) netzwerkartige Strukturen. Abbildung (c) verdeutlicht den Einfluss der Partikelgröße auf den Selbstordnungsprozess [2]: während superparamagnetische Partikel sich in hexagonalen Strukturen anordnen, formen die ferromagnetischen Nanopartikel kettenartige Überstrukturen.

tionierung eines Partikelmonolayers in einer bestimmten Zielregion [2, 13], beispielsweise zwischen den Kontakten eines magnetoresistiven GMR-Sensors. Darüber hinaus kann die Trägerflüssigkeit noch weitere funktionelle Aufgaben übernehmen. Da der Zwischenpartikelabstand nur wenige Nanometer beträgt, kommt es zur Ausbildung von *Kapillarkräften*, die die Ordnung in diesem Randbereich verstärken. Diese entstehen durch den *Laplace-Druck*, der auftritt wenn ein gebogener Meniskus zwischen zwei benachbarten Partikeln geformt wird (Abbildung 4.3). Da die Kapillarkraft  $F$  nach Gleichung 4.3 linear vom Partikeldurchmesser  $d$  abhängt, ist der Effekt für große Partikel stärker als für kleine [24]. Bezeichnet  $\Phi$  den Kontaktwinkel zwischen Partikeloberfläche und Lösungsmittel, so gilt:

$$F = 2\pi d\gamma \cos \Phi \quad (4.3)$$

Es existieren aber auch Kräfte, die die Ordnung zwischen den Partikeln stören. *Scher-* und *Reibungskräfte* können sowohl zwischen benachbarten Partikeln als auch zwischen Partikeln und Substrat auftreten [40, 41]. In letzterem Fall hängen die Kräfte stark von den Oberflächenbegebenheiten wie Struktur und Rauigkeit des Substrates ab. Solche Kräfte können unter anderem auch zum Reißen der Monolage während der Eintrocknungsphase führen. Daher

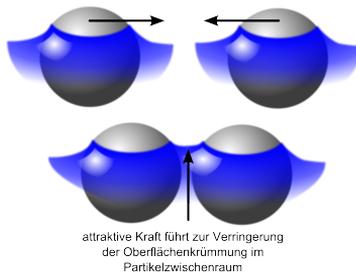


Abb. 4.3.: Schematische Darstellung der Kapillarkräfte zwischen zwei benachbarten sphärischen Nanopartikeln.

ist die Wahl des passenden Substrates ein weiterer wichtiger Aspekt zur Erzeugung großflächiger, hochgeordneter Überstrukturen.

Abbildung 4.4 zeigt Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen einer dreidimensionalen Anordnung von ungefähr 6 nm großen Co-Nanopartikeln, die durch Dropping auf dem Substrat deponiert wurden. Die Synthesevorschrift dieser überwiegend monokristallinen Partikel ist in Kapitel A.1.4 aufgeführt. In Folge von Scher- und Reibungskräften während des Eintrocknungsprozesses haben sich Risse in der Nanopartikelanordnung gebildet. Diese führen zu einer säulenartigen Struktur der Probe. Aus der in (b) dargestellten Aufsicht auf eine der Säulen lässt sich klar erkennen, dass die Partikel in einer hexagonalen Struktur angeordnet sind. Auffällig sind die Höhenunterschiede zwischen einzelnen Partikeln, die daher rühren, dass die obere Schicht nicht vollständig ausgebildet ist. Die Teilgraphiken (c) und (d) bieten einen Einblick in die Anordnung der Randbereiche zwischen den Säulen. Eine hochgeordnete hcp-Symmetrie in vertikaler Richtung wird sichtbar. Eine solche Anordnung ist nur bei Nanokristallen mit enger Größenverteilung zu erwarten. Dies wurde durch eine transmissionselektronenmikroskopische Analyse nachgewiesen. Global ergab sich eine Standardabweichung von 18,7%, die durch einen geringen Anteil größerer Partikel hervorgerufen wird. Lokal werden allerdings weitaus geringere Werte erzielt. So ergab sich aus der in Abbildung 4.5 (a) dargestellten Transmissionselektronenmikroskopie-Abbildung, eine Standardabweichung von lediglich 9%.

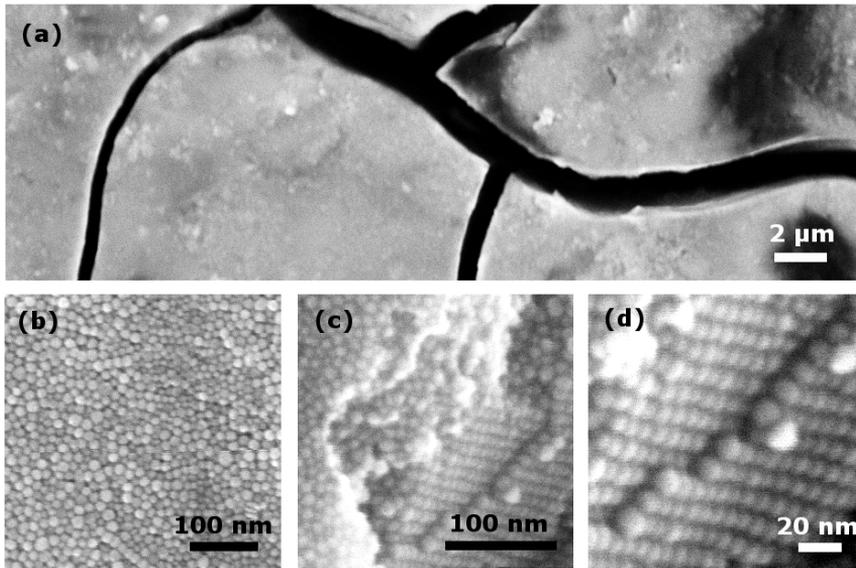


Abb. 4.4.: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen einer dreidimensionalen Anordnung von ca. 9 nm großen Co-Nanopartikeln, die durch das Auftropf-Verfahren auf dem Substrat deponiert wurden. In Folge von Scherkräften während des Eintrocknungsprozesses haben sich Risse in der Nanopartikelanordnung gebildet. Die in (b) dargestellte Aufsicht auf eine der Säulen lässt die Partikel klar erkennen, die eine hexagonale Struktur aufweisen. Auffällig sind die Höhenunterschiede. Die Teilabbildungen (c) und (d) bieten einen Einblick in die Anordnung der Randbereiche zwischen den Säulen. Eine hochgeordnete hcp-Symmetrie wird sichtbar.

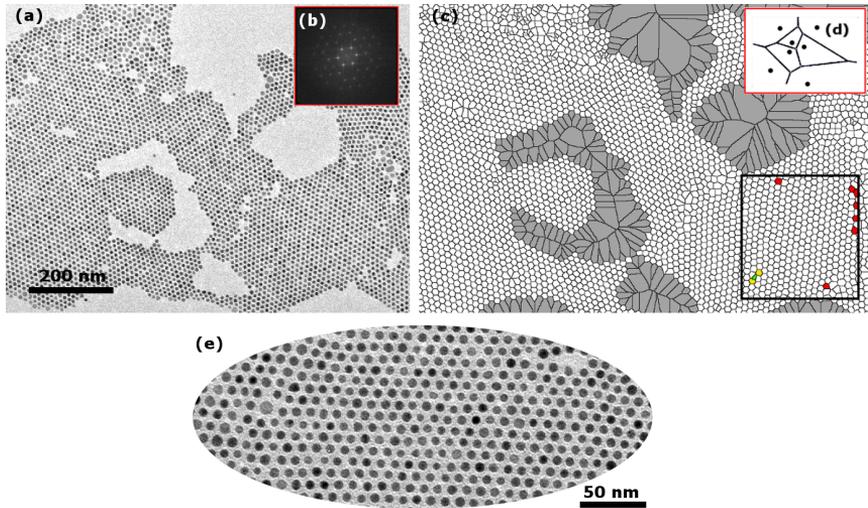


Abb. 4.5.: Abbildung (a) zeigt eine Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme der Partikel. Teilabbildung (e) zeigt die Partikel vergrößert. Um die Struktur der Anordnung besser erkennen zu können wurde ein Voronoi-Plot (c) der TEM-Aufnahme angefertigt. Das FFT-Bild (b) wurde von dem im Voronoi-Plot gekennzeichneten Bereich erstellt (schwarzer Rahmen). Abbildung (d) bezieht sich auf die Erklärung des Voronoi-Plots.

Abbildung 4.5 (a) zeigt eine Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme einer Monolage der Partikel, die in Teilgraphik (e) bei höherer Auflösung gezeigt sind. Um die Nachbarschaftsrelationen einzelner Nanopartikel besser erkennen zu können, wurde ein *Voronoi-Plot* oder auch *Thiessen-Diagramm* (c) der TEM-Aufnahme erstellt. Darunter versteht man eine *Dirichlet-Zerlegung* des Raumes, die aus einem Satz von Punkten erzeugt wird, der in diesem Fall durch die Partikelmittelpunkte gegeben wird. Berechnet man die Mittelsenkrechten von einem Punkt  $P_0$  zu allen benachbarten Punkten  $P_i$ , so bilden die Schnittpunkte der Mittelsenkrechten die sogenannten *Thiessen-Scheitelpunkte*. Werden diese miteinander verbunden, so bildet sich ein Polygon, dessen Zentrum  $P_0$  ist. Durch Ausführen der Konstruktion für alle Punkte des Ensembles erhält man den Voronoi-Plot. In drei Dimensionen entspricht seine Konstruktion daher der einer Wigner-Seitz-Zelle. Aus dem in Abbildung

4.5 (c) dargestellten Voronoi-Plot lässt sich eine langreichweitige Ordnung in hexagonaler Symmetrie erkennen. Das Bild der Fast Fourier Transformation (FFT) wurde von dem im Voronoi-Plot gekennzeichneten Bereich des Mikroskopiebildes erstellt (schwarzer Rahmen). Es dient als Manifestation der hochgeordneten hexagonalen Struktur. Die farblich markierten Bereiche deuten auf Fehlstellen in der Ordnung hin, da dort statt 6 nächster Nachbarn nur drei (gelb) bis fünf (rot) zu erkennen sind.

Um magnetisch strukturierte Proben herzustellen, können die Partikel unter dem Einfluss externer Magnetfelder auf dem Substrat deponiert werden. Während zur Herstellung von Monolagen ein homogenes Magnetfeld angelegt werden kann, führen inhomogene Magnetfelder zu einer Ansammlung der Partikel entlang des Gebietes des höchsten Feldgradienten [13, 42]. Abbildung 4.6 (a) zeigt ein Beispiel von Nanopartikeln, die in einem homogenen Magnetfeld parallel (in-plane) zur Substratoberfläche präpariert wurden. Die analog zu Kapitel A.1.1 synthetisierten Partikel ordnen sich entlang langer Linien parallel zu dem extern angelegten Magnetfeld an. Die magnetische Orientierung der Partikel ist dabei vom externen Feld dominiert, was zu einer Störung der hexagonalen Symmetrie führt, die durch repulsive Kräfte zwischen benachbarten Linien senkrecht zur Feldrichtung hervorgerufen wird.

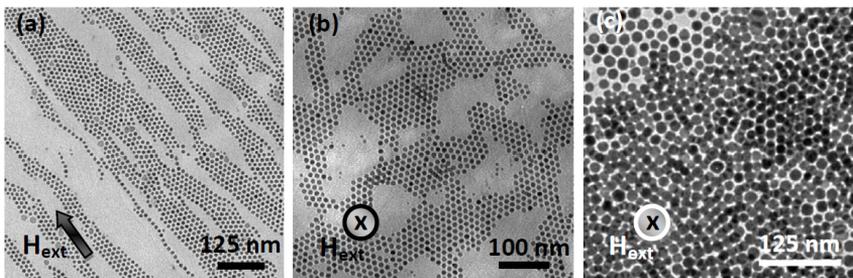


Abb. 4.6.: Transmissionselektronenmikroskopie Aufnahmen von ungefähr 10 nm großen Co-Nanopartikeln, die in einem externen Magnetfeld der Stärke 2 kOe getropft wurden. Während sich im in-plane Feld (a) eine klare Ausrichtung der Partikel parallel zu den Feldlinien ergibt, sieht man für das out-of-plane Feld (b) eine inselartige Objekte. Auch kann die Bildung von Multilagen (c) beobachtet werden.

In Abbildung 4.6 (b) wurde das homogene Magnetfeld senkrecht (out-of-plane) zur Substratoberfläche angelegt. Es lässt sich erkennen, dass die Partikel inselartige Strukturen mit hochgeordneter hexagonalen Strukturen ausbilden. Aus dem Vergleich der beiden Bilder lassen sich zwei wesentliche Erkenntnisse ableiten:

1. Die *Nahordnung* der Nanopartikel in einer hexagonalen Symmetrie ist von van der Waals- und sterischen Kräften dominiert. Dipolare Kräfte scheinen nur den minimalen Einfluss einer leichten Gitterdeformation hervorzurufen: für Proben, die in einem in-plane Magnetfeld präpariert wurden, treten auf Grund repulsiver Kräfte Störungen der hexagonalen Symmetrie auf.
2. Die dipolare Wechselwirkung zwischen den einzelnen Partikeln führt jedoch zu einer erhöhten *Fernordnung*. Diese ist von dem Einfluss des externen Magnetfeldes abhängig: während Partikel, die in einem in-plane Magnetfeld präpariert wurden eine sichtbare Orientierung entlang der Feldlinien aufweisen, ist die Fernordnung der Proben, die unter dem Einfluss eines externen out-of-plane Magnetfeldes präpariert wurden, eher inselartiger Natur. Der Einfluss eines extern angelegten Magnetfeldes kann dementsprechend für das Design magnetischer granularer Strukturen herangezogen werden.

Vorobiev et al. [43] nutzten diesen Effekt, um hochgeordnete Multilagen magnetischer Nanopartikel zu erzeugen. Dazu ließen sie die Partikel in einem schwachen out-of-plane Magnetfeld kontrolliert ausfällen. Ist das Feld zu stark, so haben die Partikel nicht ausreichend Zeit um sich zu ordnen. Eine weitere Voraussetzung ist, dass ein großes, gering konzentriertes Volumen verwendet wird, um die Bildung von Überstrukturen in der Lösung zu unterbinden.

Neben dem Auftropfen der Partikel unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes gibt es noch weitere Depositionsverfahren, die zur Aufbringung der kolloidalen Partikellösungen auf ein Substrat herangezogen werden können.

Eine weit verbreitete Methode ist das *Spin-Coating Verfahren*. Dazu wird das Substrat auf einer Scheibe befestigt, die mit definierter Winkelgeschwindigkeit

rotiert. Eine definierte Menge der Suspension wird vor Beginn der Rotation mit einer Eppendorff-Pipette aufgebracht. Eine schematische Abbildung des Prozesses wird durch Abbildung 4.7 gegeben.

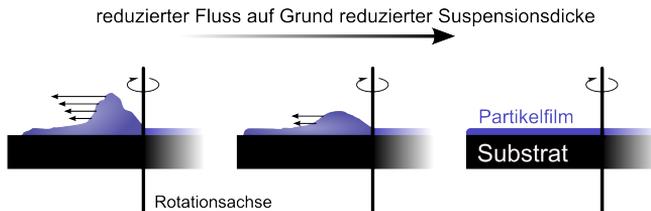


Abb. 4.7.: Schematische Darstellung des Spin-Coating Prozesses. (in Anlehnung an [44])

Auf Grund der Rotation kommt es zu einem Fluss der Suspension, der zum Rand des Substrats hin gerichtet ist. Überschüssige Suspension wird heruntergeschleudert. Nach Ausbildung eines homogenen Films reduziert sich nach kurzer Zeit der Fluss der Suspension. Die mögliche Rotationsdauer wird von der Verdampfungsrate des verwendeten Lösungsmittels und dem aufgetropften Volumen bestimmt. Um eine homogene Bedeckung des Substrats zu erreichen, sind stark flüchtige Lösungsmittel wie Hexan nicht geeignet, da diese verdunsten, bevor sich ein homogener Film ausbilden kann. Langsam verdampfende Lösungsmittel wie 1,2-Dichlorbenzol ermöglichen hingegen eine gleichmäßige Bedeckung.

Des Weiteren lässt sich über verschiedene *Dipp-Verfahren* eine zweidimensionale Monolage erzeugen. Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Verfahren sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Das Substrat kann mit Hilfe einer Pinzette manuell in die Suspension gedippt werden. Wie in Kooperation mit I. Dück [45] gezeigt werden konnte, sollte dabei ein Winkel von ungefähr  $30^\circ$  bis  $45^\circ$  eingehalten werden, um eine optimale Verteilung der Partikel auf dem Substrat zu gewährleisten. Die Neigung des Substrates führt dazu, dass sich dreidimensionale Überstrukturen an der unteren Kante des Wafers anlagern und sich die Partikel in zweidimensionalen Arrays hexagonaler Struktur anordnen. Um den Winkel möglichst gut zu kontrollieren, kann das

#### 4. Self-Assembly

---

Gefäß wie in Abbildung 4.8 (a) dargestellt geneigt werden. Das dazu benötigte Probenvolumen ist allerdings mit ungefähr 3 ml bis 6 ml sehr groß, da das bei der Synthese erzeugte Volumen teilweise unter 3 ml liegt.

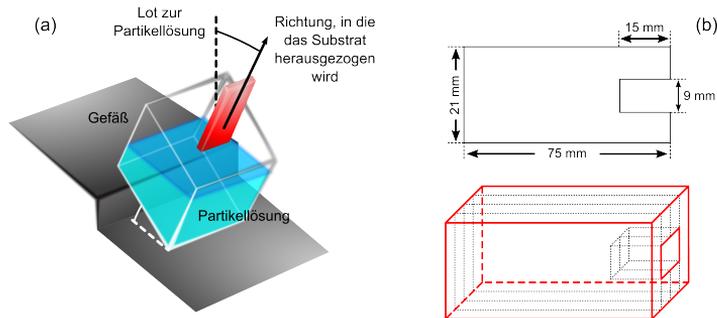


Abb. 4.8.: Schematische Darstellung des Dipp-Prozesses: Um einen definierten Winkel einzuhalten, kann das Becherglas wie in Abbildung (a) gezeigt schräg gestellt werden. Da das Volumen sehr groß ist, wurde eine Kuvette nach den in Abbildung (b) dargestellten Vorgaben realisiert. (In Anlehnung an [32])

Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine Glaskuvette geringen Fassungsvermögens entworfen und realisiert. Hierzu werden zwei Objektträger gemäß Abbildung 4.8 (b) zurechtgeschnitten und zwischen zwei ganzen Objektträgern eingefasst. Dazu wird die Konstruktion zwischen den Klemmen eines Stativs angebracht. Das resultierende Volumen von wenigen Mikrolitern kann zum Dippen genutzt werden. Diese Dippvorrichtung lässt sich mit Hilfe der Stativhalterung so justieren, dass der geforderte Winkelbereich eingehalten wird. Im Anschluss können die Proben unter Raumbedingungen und unter Einhalten des geforderten Winkels trocknen.

Welches Verfahren am besten zur jeweiligen Präparation geeignet ist, hängt von verschiedenen Einflüssen wie von der Konzentration der Nanopartikel in der Suspension, dem gewählten Lösungsmittel, den Oberflächenbeschaffenheiten des Substrates, dem Magnetismus der Partikel sowie gegebenenfalls des Substrates und den stabilisierenden Liganden ab, und muss in Voruntersuchungen analysiert werden. Da das reine Auftropfen der Suspension nur zu

einer Monolagenbildung auf sehr kleinen Raumbereichen führen kann, wird diese Technik vorwiegend zur Präparation der Proben für Magnetometrie-Messungen mit dem Alternating Gradient Magnetometer (AGM) und der Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet. Bei der Präparation der TEM-Proben ist darauf zu achten, dass gegebenenfalls das Lösungsmittel mit Löschpapier abgesogen werden muss, da die Lösungsmittel- und die darin enthaltenen Ligandenreste den Kontrast beeinflussen. Vergleicht man das Dipp-Verfahren mit dem Spin-Coating Prozess, so zeigt sich, dass beide Verfahren zur Monolagenpräparation geeignet sind. Der Vorteil des Spin-Coating Prozesses ist, dass ein geringes Suspensionsvolumen ausreicht und das Verfahren sich ohne weitere Modifikationen auf die Herstellung ausgedehnter Flächen erweitern lässt. Alle Verfahren haben aber gemein, dass die resultierenden Monolagen eine unzureichende Ordnung aufweisen um Anwendungen im Datenspeicher- oder Sensorbereich zu realisieren, was eine Weiterentwicklung der Verfahren notwendig macht.

## 4.2. Einfluss der Morphologie der Nanokristalle

Wie in Kapitel 3 beschrieben kann die Morphologie der Nanopartikel durch bestimmte Liganden beeinflusst werden. Im Vergleich zu Sphären weisen Nanokristalle in Form von (trunkierten) Dreiecken, facettierten Partikeln, Kuben oder hexagonalen Scheiben zusätzliche Freiheitsgrade auf. Unterschiedliche Morphologien können bereits in der Suspension koexistieren, unter anderem wurden sogar Rekristallisationsprozesse von Scheiben oder Kuben zu Sphären beobachtet [46, 47, 48]. Die treibenden Kräfte dieser Prozesse werden allerdings noch diskutiert.

### 4.2.1. Scheibenförmige Nanokristalle

Abbildung 4.9 (a) zeigt ein Ensemble von Co-Nanopartikeln mit einer breiten Verteilung verschiedener Morphologien. Die Synthesevorschrift ist Kapitel A.1.5 zu entnehmen. Da eine Auswertung in Bezug auf die unterschiedlichen Formen einen 70-prozentigen Anteil an Scheiben aufzeigte, wird diese Probe

im Folgenden als Beispiel für scheibenförmige Nanokristalle angeführt. Eine TEM-Analyse der Bilder ergibt einen mittleren Durchmesser der Scheiben von ungefähr 16 nm und eine Dicke von ca. 5 nm. Liegende Scheiben lassen sich von sphärischen Nanopartikeln einerseits auf Grund ihres verminderten Kontrastes unterscheiden und andererseits dadurch, dass sie einen doppelt so großen Durchmesser aufweisen. Solche Scheiben zeigen ein interessantes Verhalten: sie sind größtenteils in langen Ketten angeordnet, die aus bis zu 40 Scheiben bestehen. In diesen Ketten stehen die Scheiben auf der Kante, so dass ihre größten Oberflächen parallel zueinander stehen. In einem zweidimensionalen Transmissionselektronenmikroskopie-Bild sehen die scheibenförmigen Objekte eher stabförmig aus. Die Morphologie lässt sich durch Verkippen des Probenhalters genauer untersuchen [21, 49]: eine Scheibe muss unter Verkipfung einen veränderten Durchmesser aufweisen. Eine detailliertere Analyse der Ketten zeigt, dass sich ein Gradient entlang der Überstruktur ausbildet: während sich große Scheiben im Zentrum anlagern, werden sie zu den Enden der Kette immer kleiner [36]. Einzelne liegende Reihen breiten sich in diverse Richtungen aus, während benachbarte Reihen, die in Gebieten großer Konzentration auftreten, zu einer parallelen Ausrichtung tendieren [21, 50]. Das Selbstorganisationsverhalten der Scheiben ist bis jetzt noch nicht vollständig verstanden. Es wird aber angenommen, dass die Minimierung der van der Waals Energie und ihre Größenabhängigkeit die treibenden Kräfte für die räumliche Anordnung der Scheiben [36, 49] und ihrer Größenverteilung entlang der Ketten [36] sind.

Bao et al. erklären die Formation der Scheiben in Ketten durch eine hydrophobische Interaktion zwischen den Ligandenresten: die Scheiben minimieren ihren Kontakt zum umgebenden Medium durch Maximierung des Kontaktes zwischen den Ligandenketten [50]. Hervorgerufen durch die magnetische Natur der Co-Scheiben, existieren auch Erklärungsansätze, die einen magnetischen Ursprung postulieren. Unter dem Einfluss einer starken geometrischen Anisotropie, bedingt durch die Form der Scheiben, liegt die Magnetisierungsrichtung in der Scheibenebene. Dies kann auf Grund der Streufeldminimierung zu einer antiparallelen Ausrichtung der magnetischen Momente führen [49, 51]. In 2006 haben Gao et al. Elektronen-Holographie-Experimente an magnetischen Co-Scheiben durchgeführt. Diese wiesen auf

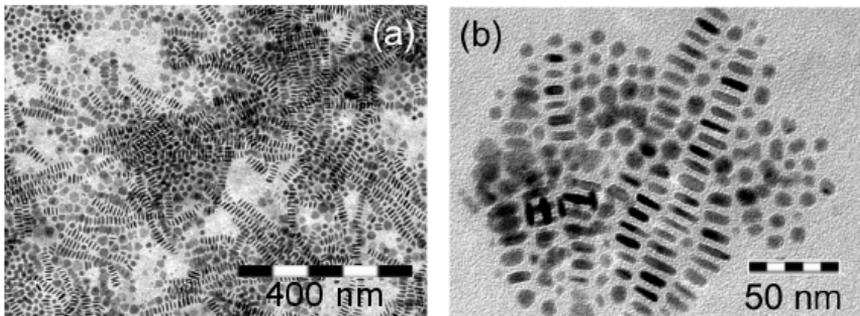


Abb. 4.9.: Transmissionselektronenmikroskopie-Abbildungen selbstorganisierter Co-Nanopartikel mit verschiedenen Morphologien. Nanoscheiben weisen ein typisches Dicken-zu-Durchmesserverhältnis von 1:3 auf und organisieren sich vorwiegend in Ketten stehender Scheiben. Dreidimensionale Überstrukturen können beobachtet werden, in denen sich verschiedene Ketten kreuzen (a). Abbildung (b) zeigt eine Vergrößerung. [2]

einen spiralförmigen Charakter der Momente der Scheiben des Ensembles entlang der Fortpflanzungsrichtung der Kette hin (Abbildung 4.10) [52].

Für den Fall, dass die Scheiben in der hcp-Co Phase kristallisiert sind, kann die leichte Achse entlang der  $[001]$ -Richtung auf Grund der magnetokristallinen Anisotropie senkrecht auf der Scheibenoberfläche liegen. Bei bevorzugter gleicher Ausrichtung des magnetischen Moments würden die Scheiben Ketten bilden, wobei eine parallele Ausrichtung der Flächen favorisiert würde [13, 51].

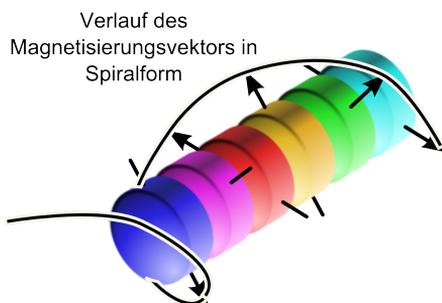


Abb. 4.10.: Spiralförmige Ausbreitung der magnetischen Momente in einer Anordnung von stehenden Scheiben.

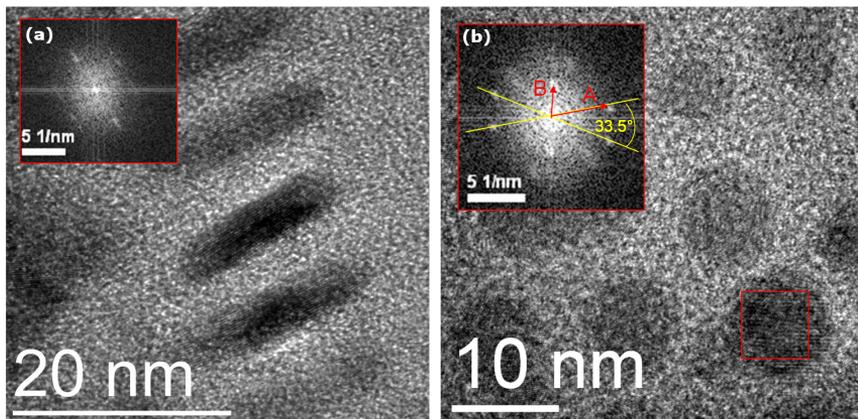


Abb. 4.11.: Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Abbildung von (a) stehenden Scheiben und (b) einigen sphärischen Nanopartikeln, die neben den Scheiben in der Lösung existieren. Die Teilabbildungen zeigen die zugehörigen Fouriertransformationen.

Um einen tieferen Einblick in den Selbstorganisationsprozess der Scheiben zu erlangen, wurden in Kooperation mit dem *Institute of Solid State Physics* der TU Wien, hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (HR-TEM) angefertigt. Abbildung 4.11 zeigt die Abbildungen für (a) stehende Scheiben und (b) sphärische Nanopartikel, die neben den Scheiben in der Suspension existieren. Das Beugungsbild aus Abbildung 4.11 (a) lässt eine fcc-Co Struktur, mit Blick auf die [1 1 1]-Ebene, erkennen. Auch die sphärischen Partikel wurden auf diese Weise analysiert. Wie Abbildung 4.11 (b) zeigt, sind diese ebenfalls in der fcc-Co Phase kristallisiert. Der Winkel zwischen den Reflexen beträgt  $33,5^\circ$  und für die Abstände  $A$  und  $B$  der Reflexe vom Zentrum konnte ein Verhältnis von  $A/B = 1,7$  bestimmt werden. Diese Daten sind in guter Übereinstimmung mit denen die aus der Literatur für die fcc-[1 1 3] Zonenachse bekannt sind [53]. Dort wird ein Verhältnis von  $A/B = 1,732$  und ein Winkel von  $33,56^\circ$  angegeben. Diese Untersuchungen wurden an einer weiteren Scheibenproben wiederholt. Die zweite Probe ergab nur eine leichte Abweichung der Resultate dahingehend, dass für einige Sphären zusätzlich die  $\epsilon$ -Co Phase nachgewiesen werden konnte.

Zur Verifikation dieser Ergebnisse wurden Selected Area (Electron) Dif-

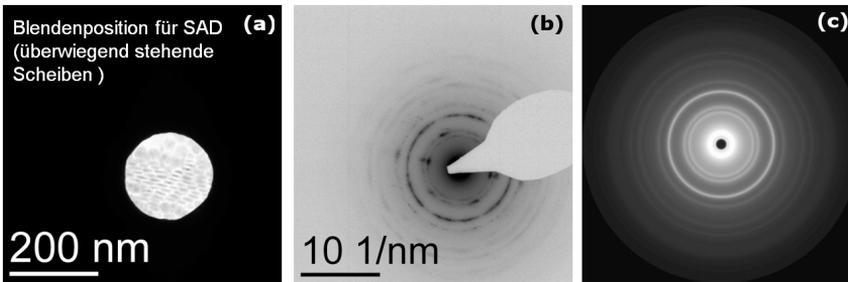


Abb. 4.12.: In (a) ist die Position der Blende dargestellt. Abbildung (b) zeigt die SAD Messung, deren integrierte Intensität in Abbildung (c) dargestellt ist.

fraction (SAD)-Messungen an den Scheiben durchgeführt. Abbildung 4.12 (a) zeigt die gewählte Blendenposition für die SAD-Messung. Eingebledet ist die in Abbildung 4.14 (b) dargestellte Scheibenanordnung. In Abbildung 4.12 (b) ist die eigentliche SAD-Messung dargestellt. Diese wurde bei paralleler Beleuchtung mit einer SA-Blende von 200 nm Durchmesser aufgenommen. Man erkennt etliche Beugungsringe, die sich größtenteils fcc-Co und CoO zuordnen lassen. Zur besseren Verdeutlichung ist die integrierte Intensität über verschiedene Ringe in Abbildung 4.12 (c) gezeigt. Wird das so erhaltene Intensitätsprofil entlang einer Linie radial zu den Ringen geplottet, erhält man das in Abbildung 4.13 dargestellte Diagramm. Dabei entspricht Null dem Zentrum der Ringe. Aus den Messungen geht hervor, dass die Nanokristalle in der fcc-Co Phase kristallisiert sind. Tabelle 4.1 fasst die gewonnenen Daten zusammen. Die Häufigkeit der CoO-Peaks ist durch den Grad der Oxidation der Partikel zu Beginn der Messung erklärbar. Eine weitere SAD-Messung an scheibenförmigen Co-Nanopartikeln ergab die in Tabelle 4.2 zusammengefassten Daten.

Ähnlich der Situation sphärischer Nanopartikel kann die Orientierung der Scheiben durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes während der Deposition beeinflusst werden [49]. Durch das Anlegen eines homogenen externen Feldes von 2 kOe erhält man die in Abbildung 4.14 dargestellten Anordnungen. Während ein in-plane Magnetfeld dazu führt, dass die Scheiben flach auf dem Substrat liegen (Abbildung 4.14 (a)), können für das Anlegen eines

#### 4. Self-Assembly

$d_{hkl}$	Phase	hkl
0,247	fcc CoO	111
0,217	fcc CoO	200
0,151	fcc CoO	220
0,128	fcc CoO	311
0,109	fcc CoO	311
0,0998	evtl. fcc CoO	-
0,088	fcc CoO	004

Tab. 4.1.: Zusammenfassung der aus der ersten SAD-Messung bestimmten Daten.

$d_{hkl}$	Phase	hkl
0,247	fcc CoO	111
0,216	fcc CoO	200
0,206	fcc Co	111
0,194	$\epsilon$ -Co	310
0,153	fcc CoO	220
0,126	fcc CoO	311
-	fcc Co	220
0,107	fcc Co	311

Tab. 4.2.: Zusammenfassung der aus der zweiten SAD-Messung bestimmten Daten.

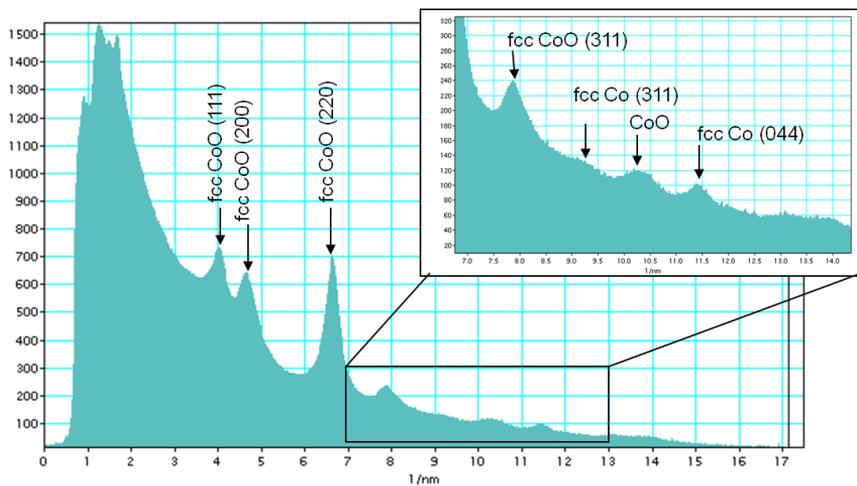


Abb. 4.13.: Wird die integrierte Intensität entlang des Radius durch die Ringe geplottet, erhält man das hier dargestellte Intensitätsprofil.

out-of-plane Feldes vermehrt stehende Scheiben beobachtet werden. Diese Beobachtungen implizieren die folgenden beiden Schlüsse:

1. Die treibende Kraft, auf der der Selbstorganisationsprozess beruht, wird durch die magnetischen Wechselwirkungen bestimmt.
2. Die Scheibenebene stimmt mit der magnetischen leichten Ebene der Nanokristalle überein.

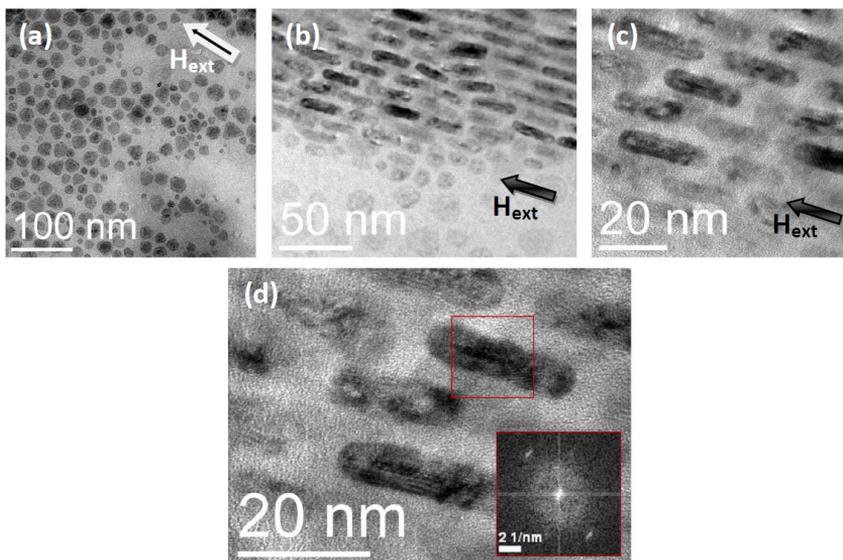


Abb. 4.14.: Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen von scheibenförmigen Nanokristallen, die in einem externen in-plane Magnetfeld von 2 kOe getropft wurden. Während die meisten Scheiben auf dem Substrat liegen, finden sich aufrecht stehende Scheiben-Ensemble. Diese liegen vorwiegend in Agglomeraten vor. Auffällig ist die zu Abbildung 4.9 unterschiedliche strukturelle Ordnung der Scheibenketten.

Bezieht man nun die in Abbildung 4.14 (b) bis (d) dargestellten in-plane Resultate für Probe I mit ein, so stellt man fest, dass nicht alle Scheiben flach auf dem Substrat liegen. Es lassen sich auch einzelne Ensemble finden, in denen die Scheiben nach wie vor stehen. Allerdings hat sich die strukturelle

Anordnung innerhalb der Ketten zu der in Abbildung 4.9 dargestellten verändert. Die Scheiben stehen nicht mehr parallel mit ihren Flächen aneinander, sondern in Ketten entlang der Längsachse der Scheiben. Diese Achsen wiederum liegen parallel zur Feldrichtung. Die Scheiben benachbarter Ketten liegen auf Lücke. Daraus lassen sich zwei grundlegende Aussagen ableiten:

1. Die magnetischen Momente der Scheiben liegen, wie schon vermutet, in der Scheibenebene. Die Scheiben ordnen sich auf Grund der Streufeldminimierung in Ketten an, wobei ihre Momente auf der Längsachse der Kette orientiert sind.
2. Die van der Waals Wechselwirkung kann hier nicht die treibende Kraft für die Anordnung darstellen, da sie eine Anordnung der Scheiben induzieren würde, bei der die Scheiben mit ihren Flächen aneinander liegen. Die van der Waals Kraft muss daher von magnetischen Wechselwirkungen überlagert werden.

#### 4.2.2. Kubische Nanokristalle

Wie bereits erwähnt, können über geeignete Syntheseparameter magnetische Kuben aus Cobalt synthetisiert werden. Auf Grund ihrer Größe weisen diese ein thermisch stabiles magnetisches Dipolmoment auf. Es ist nicht weiter verwunderlich, dass der Selbstordnungsprozess von magnetischen Nanokuben sich von dem dipolarer Sphären unterscheidet. Während sich monodisperse Sphären in hexagonalen Arrays anordnen, wird im Fall der Kuben in den meisten Fällen von einer zweidimensionalen rechteckigen Anordnung berichtet [1, 54, 55]. Die in Abbildung 4.15 dargestellten Anordnungen zeigen ca. 60 nm große Kuben. Es lassen sich sowohl sheet-artige Ensemble erkennen (Abbildung 4.15 (a)) als auch auf größere Flächenbereiche ausgedehnte Anordnungen (Abbildung 4.15 (b)). Eine hohe Ordnung wird vorwiegend durch die fehlende Formreinheit der Probe unterdrückt. In Abbildung 4.15 (c) ist der Magnetfeldeinfluss eines homogenen externen Feldes mit einer Stärke von 2 kOe untersucht worden, das parallel zur Probenebene orientiert war. Man erkennt die Ausbildung langer Ketten. Von einem wesentlichen Einfluss eines

out-of-plane Feldes konnte an dieser Stelle nicht berichtet werden. Es wird aber in Kapitel 5.2.3 noch darauf eingegangen.

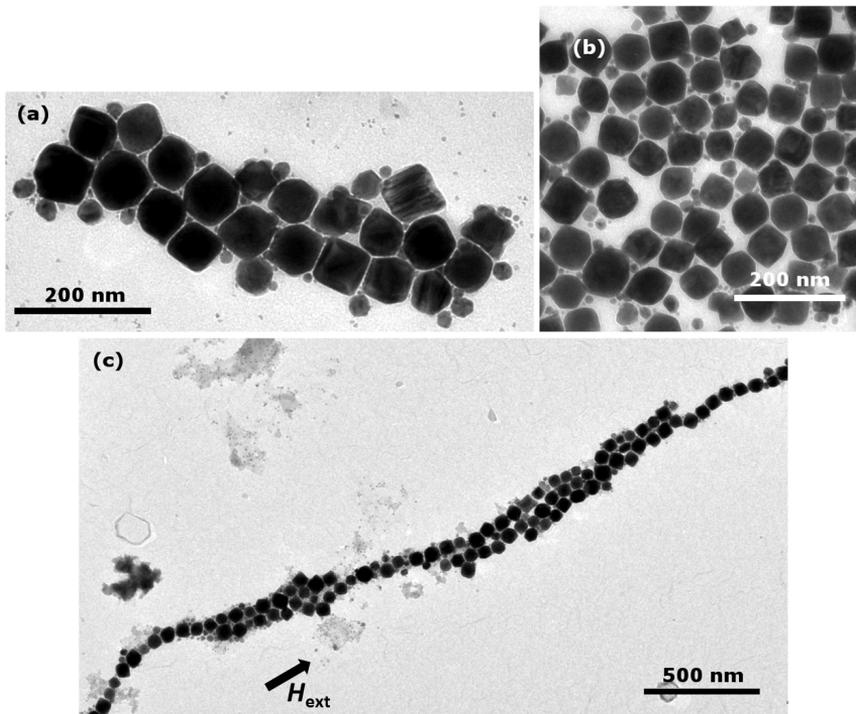
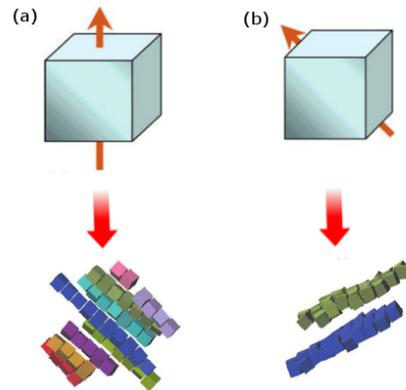


Abb. 4.15.: Verschiedene Anordnungen ungefähr 60 nm großer Kuben. Eine langreichweitige Ordnung wird vorwiegend durch die fehlende Formreinheit unterdrückt.

Um tieferen Einblick in den Selbstordnungsprozess der Kuben zu erlangen haben Zhang et al. [54] Simulationen des dipol-induzierten Selbstorganisationsprozesses von Kuben durchgeführt. Dazu modellierten sie die beiden in Abbildung 4.16 dargestellten Ausrichtungen der Dipolmomente.

Bei ihren Untersuchungen fanden sie heraus, dass sich Kuben mit einer [100]-Orientierung der magnetischen Momente (Abbildung 4.16 (a)) in geraden Linien organisieren, während die Nanokuben, deren magnetisches Moment entlang der [110]-Richtung orientiert ist, zu einer Ausbildung flä-

Abb. 4.16.: Die oberen Abbildungen zeigen das Modell-System zweier Kuben mit unterschiedlicher Ausrichtung der magnetischen Momente. Während die magnetischen Momente aus (a) entlang der  $[100]$  ausgerichtet ist liegt im Fall (b) eine Orientierung in  $[110]$ -Richtung vor. Die unteren Abbildungen zeigen die entsprechend zu erwartenden Ensemble. (In Anlehnung an [54])



chenartiger Strukturen tendieren (Abbildung 4.16 (b)). Die Simulationen stimmen gut mit den in Abbildung 4.15 dargestellten Resultaten überein.

Zu bemerken ist allerdings, dass die Kuben auch eine Tendenz zur Ausbildung großflächiger Agglomerate zeigen. Auf Grund ihrer Größe zeigen sie im Vergleich zu den betrachteten sphärischen Partikeln eine ferromagnetische Charakteristik. Eine Agglomeration ist daher wahrscheinlich und wurde ebenfalls durch andere Gruppen beobachtet [48, 56]. Dies kann auf eine mangelnde Stabilisierung hindeuten.

### 4.3. Design zweidimensionaler hoch geordneter Partikelmonolagen

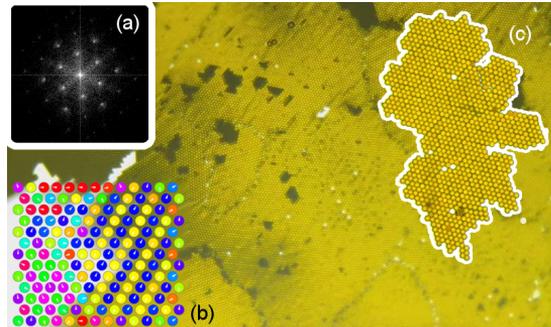
Die zuvor beschriebenen Methoden ermöglichen keine gezielte Kontrolle über den Grad der magnetischen und strukturellen Ordnung in einem Partikel-Ensemble. Da aber hochgeordnete Assemblies die Voraussetzung für viele Anwendungen bilden, gerieten in den letzten Jahren mögliche Depositionsverfahren und ihre Weiterentwicklungen in den Fokus aktueller Forschung [57, 58, 59, 60].

### 4.3.1. Erzeugung hochgeordneter Bead-Arrays im magnetischen Rotationsfeld

Kürzlich wurde durch unsere Arbeitsgruppe eine Methode zur Realisierung zweidimensionaler selbstgeordneter Monolagen von Mikrometer großen superparamagnetischen Partikeln, sogenannten Beads vorgestellt. Eine ausführliche Analyse der entstandenen Ergebnisse wurde in [61] veröffentlicht und soll hier nur in Auszügen referiert werden, um einen Einblick in den Stand aktueller Forschung zu bieten. Die Untersuchungen an Multikern-Beads zeigten, dass das Anlegen eines rotierenden homogenen Magnetfeldes die Ausbildung hochgeordneter zweidimensionaler Bead-Arrays hexagonaler Symmetrie unterstützt. Ein resultierendes Ensemble, das sich durch seine langreichweitige hohe Ordnung auszeichnet, ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Der Grad der Symmetrie manifestiert sich in der zugehörigen Fouriertransformation, die in Teilgraphik 4.17 (a) dargestellt ist. Um die Ordnung und Struktur der Monolagen besser analysieren zu können, wurde ein Teil der Monolage in Abbildung 4.17 (c) hervorgehoben dargestellt. Auffällig ist die Ausbildung von kornartigen Strukturen, die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in der Schicht entstanden sind. Einzelne Körner werden durch rissartige Gitterstörungen voneinander separiert. Um eine Erklärung dafür zu finden, wurden die experimentellen Daten mit numerischen Simulationen verglichen. Dadurch konnten viele magnetische Eigenschaften der resultierenden Ensemble entsprechend ihrer innermagnetischen Struktur erklärt werden. Die Simulationen wurden an einem  $13 \times 13$  hexagonalen Gitter durchgeführt. Abbildung 4.17 (b) zeigt die Konfiguration des magnetischen Gleichgewichtszustandes eines solchen Systems. Die Winkelverteilung der magnetischen Momente in der Ebene des Partikel-Ensembles wird durch den Farbcode veranschaulicht.

Auf der Basis dieser Simulationen konnte das Auftreten der Körner durch ein Wechselspiel zwischen der Oberflächenspannung und der innermagnetischen Struktur des Partikel-Ensembles erklärt werden. Die Formation räumlicher Domänen mit antiparalleler Ausrichtung der magnetischen Momente führt zu einer geringen Kopplung zwischen benachbarten Partikel-Ketten antiparalleler Magnetisierungskonfiguration. Als Konsequenz bricht das Assembly unter extern zugefügter Spannung entlang dieser Linien. Die Kraft, die

Abb. 4.17.: Magnetische Beads, die in einer hochgeordneten hexagonalen-Struktur geordnet sind. (a) zeigt die zugehörige Fourier Transformation, (b) den Gleichgewichtszustand und die Ausbildung antiparalleler Domänen eines solchen Arrays und (c) hebt einen Teil des Arrays hervor, um die kornartige Struktur zu verdeutlichen. [62]



diese Spannung induziert, setzt sich aus Scher- und Reibungskräften zusammen. Des Weiteren konnte für die Mikrometer großen Beads gezeigt werden, dass die Frequenz des Rotationsfeldes keinen Einfluss auf die Clustergröße hat. Die Defektkonzentration innerhalb eines Clusters zeigt jedoch eine solche Abhängigkeit.

#### 4.3.2. Mechanismus der Clusterbildung im magnetischen Rotationsfeld

Der Mechanismus, der zu der eben beschriebenen Clusterbildung führt, lässt sich wie folgt verstehen (Abbildung 4.18). Zunächst stelle man sich superparamagnetische Nanopartikel vor. Solange kein externes Magnetfeld anliegt, fluktuieren die magnetischen Momente thermisch angeregt zwischen den leichten Achsen (Abbildung 4.18 (a)). Das Anlegen eines homogenen Magnetfeldes in Probenebene führt zu einer Ausrichtung der magnetischen Momente entlang der Feldrichtung. Das dadurch induzierte Streufeld der Nanopartikel ist inhomogen (Abbildung 4.18 (b)). Dies ruft eine Kraft hervor, die zur Anordnung der Partikel in Ketten führt (Abbildung 4.18 (c)). Die Rotation des Feldvektors führt zu einer Rotation der Partikelketten. Nach [61] tritt eine stabile Kettenrotation für geringe Rotationsfrequenzen des externen Magnetfeldes auf (Abbildung 4.18 (d)), während ein Zerfall der Ketten für hohe Rotationsfrequenzen beobachtet wurde (Abbildung 4.18 (e)). Immer wieder kommt es, auf Grund von dipolarer Partikelkopplung, zur Absorption ein-

mensionaler Partikelketten an die bereits bestehenden Agglomerate. Dabei zerbrechen die Ketten in Fragmente, die sich rund um das Cluster anlagern. Auch einzelne Cluster können sich aneinander anlagern. Im Moment der Anlagerung ist die Symmetrie an der Grenzfläche der Agglomerate gebrochen und es bilden sich Korngrenzen (Abbildung 4.17). In den Randbereichen kann es mit der Zeit zu einem Umordnungsprozess kommen, der durch das externe Magnetfeld induziert wird. In Folge dessen heilen die Korngrenzen aus und es bleiben maximal einzelne Vakanzen zurück, wodurch das resultierende Cluster eine homogene strukturelle Ordnung aufweist.

### 4.3.3. Übertragung dieser Ergebnisse auf die Nanoskala

Ziel dieser Arbeit ist die Übertragung der zuvor geschilderten Ergebnisse auf die Nanoskala. Die Resultate wurden in [62] veröffentlicht. Eine detaillierte Beschreibung der Voruntersuchungen findet sich in [63].

Auf der Nanoskala finden sich, im Vergleich zur Mikroskala, andere treibende physikalische Kräfte. Thermische Brownsche Bewegung und van der Waals Kräfte müssen berücksichtigt werden, da sie starken Einfluss auf die Partikeldynamik haben. Die grundlegende Frage ist daher, ob dieser Ansatz auf die Nanoskala transferiert werden kann oder nicht. Um eine experimentelle Verifikation zu ermöglichen, wurden ungefähr 6 nm große Co-Nanopartikel synthetisiert (Abbildung 4.19), die eine nur geringe Standardabweichung von 1,14 nm aufweisen. Eine XRD-Analyse zeigt, dass die Partikel in der  $\epsilon$ -Co Phase kristallisiert sind. Als Lösungsmittel wurde 1,2-Dichlorbenzol (ODCB) verwendet. Die exakte Synthesevorschrift ist Kapitel A.1.4 zu entnehmen. Der Einfluss eines rotierenden homogenen Magnetfeldes auf die Bildung von Monolagen soll für verschiedene Konzentrationen und Rotationsfrequenzen untersucht werden. Dazu wurde jeweils 1  $\mu$ l der Suspension mit einer Eppendorff-Pipette auf ein  $\text{SiO}_2$ -Substrat getropft. Die Substrate wurden bis zur Eintrocknung einem rotierenden homogenen Magnetfeld ausgesetzt. Dabei ist der Feldvektor parallel zur Substratebene ausgerichtet und rotiert um die senkrecht darauf stehende Achse mit einer definierten Frequenz. Zur Erzeugung des Rotationsfeldes wurde ein Magnetrührer (RTC basic IKAMAG safety control) verwendet, der das Feld durch einen rotie-

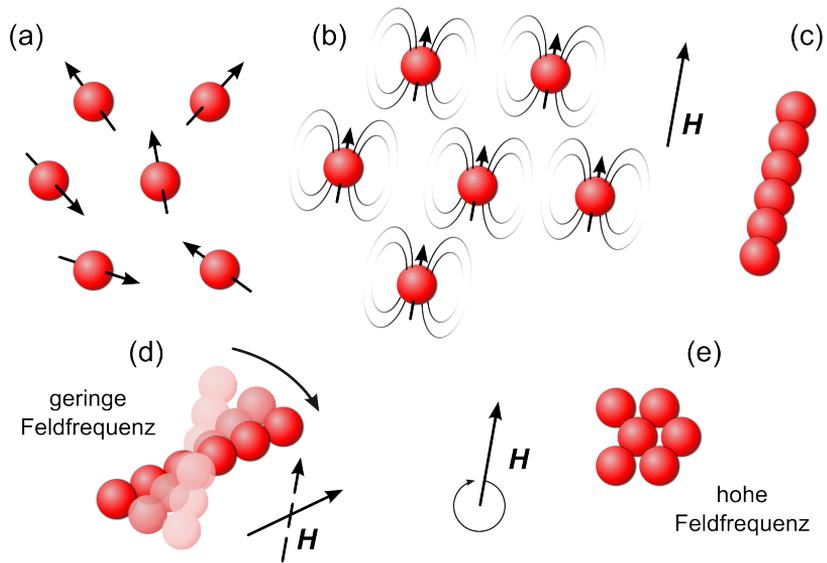


Abb. 4.18.: Schematische Abbildung des Bildungsmechanismus der Monolagen in einem homogenen Magnetfeld, dessen Feldvektor mit definierter Winkelgeschwindigkeit um die Achse senkrecht zur Substratebene rotiert. Man geht zunächst von superparamagnetischen Partikeln aus (a). Ein extern angelegtes Magnetfeld induziert ein Streufeld um die Partikel, das inhomogen ist (b). Auf Grund dieser Inhomogenität wirkt eine Kraft, die zur Ausbildung der Partikel in kettenartigen Überstrukturen resultiert (c). Eine Rotation des Feldvektors induziert eine Rotation der Ketten. Eine stabile Kettenrotation konnte für niedrige Rotationsfrequenzen beobachtet werden (d), während für hohe Frequenzen die Ketten zerfallen, wodurch ein Clusterwachstum hervorgerufen wird (e).

renden Permanentmagneten erzeugt. Auf diese Weise können Feldstärken von 500 Oe an der Probenposition generiert werden. Zur Analyse der strukturellen Eigenschaften der auf diese Weise erzeugten Monolagen wurde ein Rasterelektronenmikroskop verwendet. Ein charakteristisches Beispiel eines resultierenden Partikel-Ensembles ist in Abbildung 4.19 dargestellt.

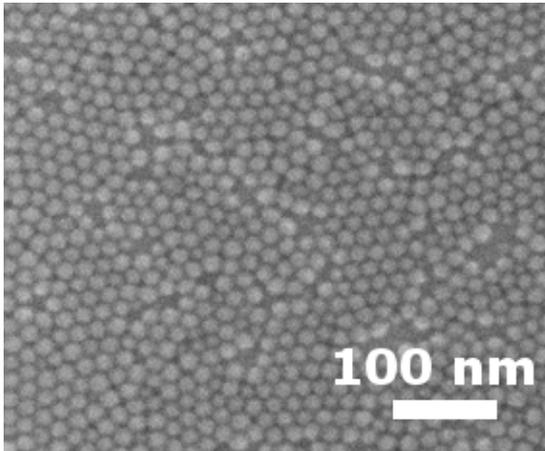


Abb. 4.19.: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme von hochgeordneten Co-Nanopartikeln, die in der  $\epsilon$ -Co Phase kristallisiert sind. Analog zu den Beobachtungen der Beads zeigt sich auch hier eine lokal sehr hoch geordnete Monolage hexagonaler Symmetrie, sowie die Ausbildung einer kornartigen Struktur. Einzelne Körner sind durch Vakanzen getrennt. [62]

Analog zu den Beobachtungen der Beads zeigt sich auch hier eine lokal sehr hoch geordnete Monolage hexagonaler Symmetrie, sowie die Ausbildung einer kornartigen Struktur. Einzelne Körner sind durch Vakanzen oder Gitterfehler getrennt. Verglichen mit den Ergebnissen der Beads ist die Konzentrationen an Störstellen für die Nanopartikellagen viel größer, was durch die deutlich breitere Größenverteilung der Nanopartikel im Vergleich zu den Beads hervorgerufen wird: während die Beads eine Standardabweichung von weniger als 2% aufweisen [64], ist die der Nanopartikel mit 18,7% sehr viel größer. Des Weiteren können, bedingt durch das Syntheseverfahren, bei den Nanopartikeln Störstellen durch chemische Rückstände auf der Probe auftreten, wodurch eine langreichweitige Ordnung gestört wird. Hinzu kommt, dass je nach Oberflächenspannung des verwendeten Lösungsmittels unterschiedlich starke Scherkräfte entlang der Partikellage erzeugt werden. Da die Filme auf Grund der Oberflächenspannung beim Eintrocknungsprozess reißen können [24], wird die Qualität der Monolagen durch die Wahl des

Lösungsmittels beeinflusst. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wurden Aufnahmen der bei verschiedenen Rotationsfrequenzen deponierten Proben gemacht. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der verschiedenen Proben zu gewährleisten, wurde darauf geachtet, dass die aufgenommenen Bilder den Querschnitt eines Tropfens widerspiegeln.

Eine quantitative Analyse erfolgte unter der Verwendung des Programms *Image J* mit dem Plug-In *Cell-Counter*. Die Resultate sind in Abbildung 4.20 zusammengefasst.

Die x-Achse gibt die Anzahl der Partikel pro Cluster in Klassen von  $[1]$ ,  $[2]$ ,  $[3;4]$ ,  $[5;8]$ ,  $\dots$ ,  $[2^{x-1} + 1; 2^x]$ , die y-Achse die normierte Anzahl an Partikeln pro Klasse an. Die dargestellten Experimente in Teilgraphik (b) weisen dabei die 10-fache Partikelkonzentration im Vergleich zu (a) auf. Der Verlauf der Referenzkurve (schwarz, gepunktet) ist durch die verschiedenen Konzentrationen näherungsweise unbeeinflusst. Man kann eventuell beim Übergang von (a) nach (b) eine leichte Verschiebung zu größeren Clusterklassen erkennen. Diese ist allerdings so gering, dass sie für den Einfluss der lokalen sterischen- und van der Waals Wechselwirkungen auf das Clusterwachstum angesehen werden können: lokale Fluktuationen der anfänglichen Partikelverteilung führen zu größeren Agglomeraten an Orten hoher Partikeldichten, während Bereiche geringer Dichte zu einem hohen Maß an isolierten Nanopartikeln führen.

Betrachtet man das Verhalten der Cluster unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes, so findet sich bei kleinen Konzentrationen (Abbildung 4.20 (a)) eine starke Verschmälerung der Verteilung: die maximal besetzte Klasse bleibt unverändert, während die Standardabweichung jedoch stark abnimmt. Dabei zeichnet sich die folgende Tendenz ab: je geringer die Feldfrequenz ist, desto mehr Partikel können in größeren Strukturen gefunden werden. Insbesondere zeigt sich eine starke Abnahme der Partikelanzahl in kleinen Klassen. Aus dieser Beobachtung kann bereits auf den unterstützenden Einfluss des magnetischen Feldes geschlossen werden. Der Einfluss der Rotation scheint allerdings zunächst eher entgegenwirkend zu sein. Es besteht die Möglichkeit, dass der Ordnungseffekt eines stationären Feldes, wie in Abbildung 4.6 (a) gezeigt, den maximalen Größenzuwachs darstellt.

Dies widerlegen jedoch die Ergebnisse, die bei hohen Partikelkonzentrationen

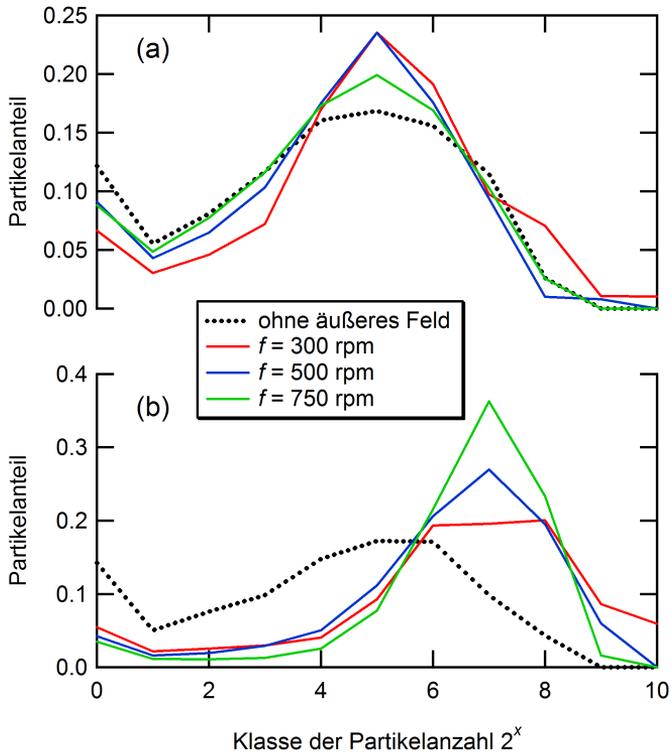


Abb. 4.20.: Klasse der Partikelanzahl in Abhängigkeit der angelegten Feldfrequenz für die Frequenzen 0, 300, 500 und 750 rpm. Teilgraphik (a) repräsentiert eine Konzentration, die um einen Faktor 10 geringer ist als die Konzentration in (b). Der Verlauf der Referenzkurve (schwarz, gepunktet) ist durch die verschiedenen Konzentrationen näherungsweise unbeeinflusst. Bei kleinen Konzentrationen (Abbildung 1.20 (a)) findet sich eine starke Verschmälerung der Verteilung. Des Weiteren zeichnet sich für diesen Fall die folgende Tendenz ab: je geringer die Feldfrequenz ist, desto größere Cluster werden gebildet. Für die in Teilgraphik (b) dargestellten hohen Partikeldichten kehrt sich diese Tendenz um. [62]

nen gefunden wurden (Abbildung 4.20 (b)): unabhängig von der Frequenz ist das Maximum zu höheren Klassen verschoben. Die Abweichungen in den Verteilung nehmen hier, umgekehrt zu den Ergebnissen aus Teilgraphik (a), zu hohen Frequenzen hin ab.

Diese Ergebnisse lassen sich wie folgt verstehen. Wie bereits in Kapitel 4.1 erläutert, trägt die dipolare Kopplung zwischen einzelnen Partikeln zu einer erhöhten Fernordnung bei. Eine solche Fernordnung kann sich jedoch nur dann ausbilden, wenn die Bewegung eines Partikels oder einer Clusterstruktur in der Größenordnung des mittleren Abstandes zwischen zwei Objekten liegt. Diese Bewegung nimmt dabei weiter ab, sobald sich erste Cluster ausgebildet haben. Zu diesem Verhalten führen zwei wesentliche Aspekte:

1. Die erhöhte Trägheit führt zu einer verminderten Beweglichkeit.
2. Die magnetischen Eigenschaften innerhalb eines Partikelagglomerats sind darauf ausgerichtet das Streufeld des gesamten Clusters zu minimieren. Die effektive Reichweite der magnetischen Wechselwirkungen werden daher verringert, wodurch lokale sterische- und van der Waals Einflüsse dominieren.

Der grundlegende Mechanismus, auf dem die Frequenzabhängigkeit basiert, lässt sich dann wie folgt erklären:

**hohe Frequenz ( $f_{\text{high}}$ ):** Hohe Frequenzen führen zu einer Oszillation der Partikel um ihre Ruhelage. Sie können auf Grund ihrer Trägheit den schnellen Frequenzänderungen nicht folgen. Daher agglomerieren lediglich die Partikel, die bereits im Ausgangszustand nahe aneinander lagen, auf Grund von sterischen- oder van der Waals Wechselwirkungen. In Folge dessen ist kein großer Unterschied zur Referenzmessung zu erwarten, was durch die Messdaten bestätigt wird.

**mittlere Frequenz ( $f_{\text{crit}}$ ):** Wird die Frequenz reduziert, so finden magnetische und nicht-magnetische Wechselwirkungen auf der gleichen Zeitskala statt, wodurch die Beweglichkeit der Partikel erhöht wird. Je größer die Fläche ist, auf der sich die Partikel bewegen können, desto weniger wird das Clusterwachstum von lokalen sterischen Effekten dominiert.

Dies führt zu einer sehr schmalen Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit der Agglomerate und somit zu einer schärferen Verteilung der Clustergrößen.

**geringe Frequenz ( $f_{\text{low}}$ ):** Bei sehr niedrigen Frequenzen dominiert hingegen die dipolare Kopplung zwischen den Partikeln, was zu einer erhöhten Fernwirkung führt (Kapitel 4.1). Der Einfluss der Frequenz wird somit unterdrückt, was in einem kleineren Clusterwachstum resultiert.

Zusammenfassend lässt sich also formulieren, dass es einen kritischen Frequenzbereich um ( $f_{\text{crit}}$ ) geben muss, der sich dadurch auszeichnet, dass magnetische und nicht-magnetische Wechselwirkungen auf der gleichen Zeitskala ablaufen. Dies resultiert in einer erhöhten Beweglichkeit der Partikel, was wiederum zu einem homogeneren Clusterwachstum führt, da sich lokale Inhomogenitäten herausmitteln. In Folge dessen tritt eine Verschmälerung der Verteilung der Clustergröße auf. Von diesem Frequenzbereich ausgehend führt sowohl eine Erhöhung als auch eine Reduzierung der Frequenz und einer Verbreiterung der Verteilung.

Die Unterschiede in dem beobachteten Verhalten für geringe und hohe Konzentrationen lassen sich dadurch veranschaulichen, dass es bei hohen Partikeldichten zu einer Art Keimbildungsprozess, ähnlich dem LaMer-Modell (Kapitel 3.2) kommt: nicht-magnetische Wechselwirkungen führen zu einer verstärkten Ausbildung kleiner Cluster, vergleichbar zu den Partikelkeimen, die die umliegenden Partikel absorbieren. Da diese Keime von kurzreichweitigen sterischen- und van der Waals Wechselwirkungen dominiert werden, und magnetische Wechselwirkungen nur einen sehr geringen Einfluss haben, können die gebildeten Cluster nicht weiter wachsen. Zu beachten ist, dass im Fall hoher Partikeldichten, im Vergleich zu geringen, die nicht-magnetischen Wechselwirkungen sehr schnell ablaufen. Daher ist zu erwarten, dass die Frequenzbereiche, in denen das Rotationsfeld zur Bildung großer Cluster führt, zueinander verschoben sind. Die unterschiedlichen Tendenzen der Teilgraphiken (a) und (b) lassen sich daher wie folgt deuten: während Teilabbildung (a) den Übergang  $f_{\text{high}} \rightarrow f_{\text{crit}}$  zeigt, ist in Teilabbildung (a) der Übergang  $f_{\text{crit}} \rightarrow f_{\text{low}}$  zu erkennen. Es ist also für die Resultate aus (b) zu erwarten, dass eine weitere Erhöhung der Frequenz über einen kritischen Wert hinaus,

ähnlich wie im Fall (a), eine Verbreiterung der Verteilung nach sich zieht, wenn die magnetische Zeitskala unter die nicht-magnetische fällt. Dies ist jedoch noch nicht nachgewiesen und bleibt als Fragestellung für zukünftige Experimente offen. Die absoluten Werte der Frequenzbereiche hängen in diesem Fall von der gegebenen Partikeldichte ab.

Abschließend bleibt zu klären, warum die gefundenen Tendenzen nicht auch für die Microbeads festgestellt wurden. Der Unterschied liegt darin, dass auf der Mikroskala die dominierende Wechselwirkung dipolarer Natur ist. Van der Waals Beiträge sind daher vernachlässigbar klein. Aber gerade das Wechselspiel zwischen diesen nicht-magnetischen und magnetischen Beiträgen führt zu der gefundenen Frequenzabhängigkeit.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass die Übertragung der Methode auf die Nanometerskala erfolgreich war: die Clustergröße konnte nachweislich durch das Anlegen eines Rotationsfeldes erhöht werden. Die Schärfe der Verteilung der Clustergröße kann über die Frequenz gesteuert werden.

# 5. Magnetische Eigenschaften und Oxidationsstabilität

Magnetische Nanopartikel weisen eine Vielzahl von möglichen Anwendungen auf. Dabei spielt ihr Magnetismus nicht nur für Ordnungsprozesse (Kapitel 4) oder die gezielte Manipulation eine entscheidende Rolle, sondern bildet auch die Grundlage für spinabhängige Transportphänomene (Kapitel 7), und eröffnet dadurch die Grundlage der Sensor- und Datenspeichertechnik. Ein grundlegendes Verständnis des Verhaltens magnetischer Nanopartikel in einem externen Magnetfeld ist daher essentiell. Nachdem kurz die grundlegenden Begrifflichkeiten eingeführt wurden (Kapitel 5.1), sollen in den folgenden Kapiteln die magnetischen Eigenschaften von Sphären (Kapitel 5.2.1), Scheiben (Kapitel 5.2.2) und Kuben (Kapitel 5.2.3) diskutiert und ein kurzer Überblick über das Oxidationsverhalten ligandenstabilisierter Nanopartikel gegeben werden (Kapitel 5.3).

## 5.1. Magnetisierungskurven

Der Magnetismus von Objekten lässt sich mit Hilfe von Magnetisierungskurven untersuchen [15]. Diese können beispielsweise mit einem *Alternating Gradient Magnetometer (AGM)* aufgenommen werden. Die Kurven beschreiben die Änderung der Magnetisierung gegenüber dem externen Magnetfeld. Die in Abbildung 5.1 dargestellte *Magnetisierungskurve* weist ein deutliches *Hystereseverhalten* auf. Wird ein nichtmagnetisierter Ferromagnet einem externen Magnetfeld  $H_{\text{ext}}$  zunehmender Feldstärke ausgesetzt, so nimmt die Magnetisierung des Materials bis zum Erreichen eines Sättigungswertes  $M_S$  zu. Dieser Zustand zeichnet sich auf mikroskopischer Ebene dadurch aus,

dass alle magnetischen Momente parallel zum externen Feld ausgerichtet sind, was am Punkt  $P$  erreicht ist (Abbildung 5.1).

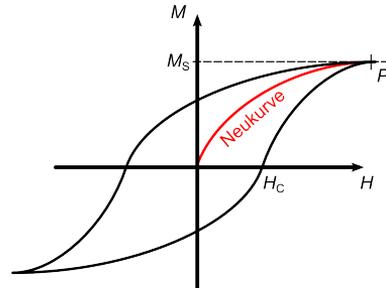


Abb. 5.1.: Beispiel einer Magnetisierungs- bzw. Hysteresekurve eines ferromagnetischen Materials. Die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  ist am Punkt  $P$  erreicht.

Eine Kurve, die für  $H = 0$  bei  $M = 0$  startet, wird als *Neukurve* bezeichnet. Wird das externe Feld reduziert, bleibt bei  $H = 0$  zunächst eine Restmagnetisierung bestehen, die als *Remanenzmagnetisierung*  $M_R$  bezeichnet wird. Um eine Entmagnetisierung des Materials zu erreichen, muss ein entgegengesetztes Feld der Stärke  $H_C$  angelegt werden, das als *Koerzitivfeld* bzw. *Koerzitivität* bezeichnet wird. Wird die Feldstärke des externen Feldes über diesen Wert hinaus erhöht, so richtet sich die Magnetisierung der Probe in entgegengesetzter Richtung aus. Das zusätzliche Durchfahren des Magnetfeldes in umgekehrter Richtung ergibt eine, wie in Abbildung 5.1 dargestellte geschlossene Hystereseschleife. Das Verhältnis von Remanenz zu Sättigungsmagnetisierung gibt Aufschluss über die Form der Kurve und wird als *Squareness*  $S$  bezeichnet [32]:

$$S = \frac{M_R}{M_S} \quad (5.1)$$

## 5.2. Magnetische Eigenschaften

Zur Analyse der magnetischen Eigenschaften der Partikel wurden stets  $2 \mu\text{l}$  der Suspension auf ein  $3 \times 3 \text{ mm}$  großes Stück Si-Wafer aufgetropft. Der anschließende Eintrocknungsprozess ist auf drei verschiedene Arten erfolgt:

1. Unter Umgebungsbedingungen, ohne den Einfluss eines externen Fel-

des.

2. In einem magnetischen in-plane Feld der Stärke 2 kOe.

3. In einem magnetischen out-of-plane Feld der Stärke 2 kOe.

Im Folgenden werden die während der Präparation angelegten Felder als *Präparationsfelder* bezeichnet. Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurde ein externes Magnetfeld in unterschiedlichen Messrichtungen angelegt, das im Folgenden als *Messfeld* bezeichnet wird.

**In-plane:** Das Messfeld wird parallel zur Probenebene angelegt. Sofern bei der Präparation ebenfalls ein in-plane Feld verwendet wird, sind die Feldachsen parallel zueinander gewählt.

**In-plane, 90°:** Auf Grund der anisotropen Struktur bei der Herstellung in einem in-plane Magnetfeld wird zusätzlich zur Messrichtung parallel zum Präparationsfeld die Antwort auf ein hierzu orthogonales Feld untersucht. Da die Struktur der Proben bei der feldfreien und im out-of-plane Feld erfolgten Präparation unabhängig von der gewählten in-plane Richtung ist, wird in diesen Fällen keine Messung vorgenommen.

**Out-of-plane:** Bei der out-of-plane Messung steht das Messfeld senkrecht auf der Probenebene.

### 5.2.1. Magnetismus sphärischer Nanopartikel

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von sphärischen Co-Nanopartikeln wurden AGM-Messungen von den in Abbildung 4.5 dargestellten Partikeln durchgeführt. Durch XRD-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die ungefähr 6 nm großen Partikel in der  $\epsilon$ -Co Phase kristallisiert sind. Die Resultate der AGM-Messungen sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Messwerte sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

In Teilgraphik (a) sind die Messungen der in-plane präparierten Proben in Abhängigkeit der Messrichtung abgebildet. Es lässt sich erkennen, dass sowohl die Koerzivität als auch die Suszeptibilität der Proben sehr unterschiedlich sind. Die in-plane Messung zeigt im Vergleich zu den anderen

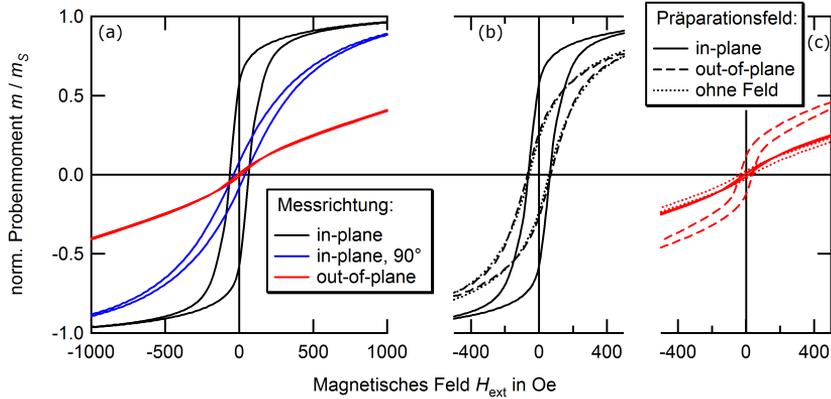


Abb. 5.2.: AGM-Messungen sphärischer Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 6 nm, die in der  $\epsilon$ -Co Phase kristallisiert sind. Teilgraphik (a) zeigt die Messungen der in-plane präparierten Proben. In Teilgraphik (b) sind die in-plane Messungen und in (c) die out-of plane Messungen in Abhängigkeit des Präparationsfeldes dargestellt.

Tab. 5.1.: Messdaten für Koerzivität  $H_C$  und Squareness  $S$  sphärischer Nanopartikel.

Präparationsfeld	Messfeld	$H_C$ in Oe	$S$
feldfrei	in-plane	57,91	0,2293
feldfrei	out-of-plane	38,23	0,0252
in-plane	in-plane	63,85	0,5796
in-plane	in-plane, 90°	38,94	0,0811
in-plane	out-of-plane	12,40	0,0097
out-of-plane	in-plane	69,10	0,2628
out-of-plane	out-of-plane	36,53	0,1198

beiden Messrichtungen die größten Werte. Das ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, in welcher Weise die Partikel auf dem Substrat angeordnet sind: das in-plane Präparationsfeld induziert eine Vorzugsrichtung der Partikel entlang der Feldlinien. Das hat zur Folge, dass sich streifenförmige Anordnungen der Partikel entlang dieser Richtung ausbilden (Abbildung 5.3). Diese strukturelle Ordnung resultiert in der Ausbildung einer globalen Vorzugsrichtung der Magnetisierung der Probe, die sich durch zwei stabile Zustände zum angelegten Präparationsfeld auszeichnet. Es ist also zu erwarten, dass der Einfluss der strukturellen Anisotropie der Probe auf Grund dipolarer Partikelkopplung im Vergleich zu dem der magnetokristallinen Anisotropie zunimmt.

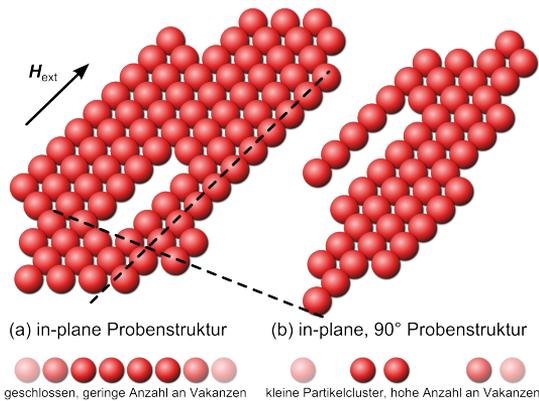


Abb. 5.3.: Schematische Darstellung der Partikelanordnung von magnetischen Sphären, die in einem in-plane Magnetfeld auf einem Substrat deponiert wurden. Die schwarz gestrichelten Linien stellen die in-plane (a) und die um  $90^\circ$  gedrehte in-plane Messrichtung (b) dar. Die Teilgraphiken verdeutlichen die Partikelanordnung entlang dieser Messrichtungen.

Durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes entlang dieser Achse, nehmen die magnetischen Momente der Partikel eine sehr stabile Konfiguration parallel zur strukturellen Anordnung der Partikel ein. Wird nun das externe Messfeld entlang der gleichen Achse von  $-H_{\text{ext}}$  nach  $+H_{\text{ext}}$  und wieder zurück durchgeführt, bleiben die Partikel zunächst in dieser stabilen Konfiguration. An dem starken Abfall der Kurve bei einem Feldwert von  $H = H_C$  lässt sich erkennen, dass die Partikel gemeinsam schalten.

Die out-of-plane Messungen zeigen erheblich verringerte Werte für Koerzitivität und Suszeptibilität, was sich durch das sehr große Verhältnis zwischen lateraler und orthogonaler Probenausdehnung erklären lässt. Ähnlich wie

im vorherigen Fall nehmen die magnetischen Momente im Grundzustand eine Konfiguration parallel zur geometrischen Struktur der Probe ein und liegen damit innerhalb der Probenebene. Die Ausrichtung der Momente in die out-of-plane Richtung benötigt eine sehr große magnetische Energie, die nur durch große Felder erreicht wird. Mit anderen Worten findet sich in dem Fall eine geringe Suszeptibilität. Da es keine Effekte gibt, die eine Stabilisierung der Momente orthogonal zur Probe hervorrufen, ist die Antwort auf das externe Feld in guter Näherung hysteresefrei bzw. superparamagnetisch. Kleine Abweichungen von  $H_C \neq 0$  lassen sich beispielsweise durch die Breite der Größenverteilung erklären.

Für die um  $90^\circ$  gekippte in-plane Messung (Abbildung 5.2) findet sich eine Überlagerung der beiden oben erläuterten Szenarien. In-plane Komponenten sind energetisch günstig und stabil, weshalb sich größere Werte für Koerzitivität und Suszeptibilität als für die out-of-plane Messung finden. Hinsichtlich ihrer Stabilität profitiert die gedrehte Messkonfiguration allerdings nicht mehr von der geometrischen in-plane Ordnung des Partikelensembles. Daher ergeben sich im Vergleich zur Messung parallel zum Präparationsfeld geringere Werte für das magnetische Antwortverhalten.

Teilabbildung (b) zeigt einen Vergleich der in-plane Messungen der Proben, die in unterschiedlichen Präparationsfeldern deponiert wurden. Die Messung der in-plane präparierten Probe wurde bereits für Teilgraphik (a) beschrieben.

Es fällt auf, dass die feldfrei und im out-of-plane Feld präparierten Proben ähnliches Verhalten zeigen. Hinsichtlich der in-plane Anordnungen ähneln sich die Partikelsysteme: die Partikel sind in beiden Fällen homogen verteilt und weisen daher keine Vorzugsrichtung innerhalb der Probenebene auf. Wie bereits zuvor erwähnt, zeichnen sich beide Proben durch ein großes Verhältnis von lateraler zu orthogonaler Probenausdehnung aus, weshalb es keinerlei stabilisierende Effekte für die out-of-plane Komponente gibt. Dies zieht geringere Werte für die Suszeptibilität und Koerzitivität nach sich.

In Teilgraphik (c) finden sich die out-of-plane Messungen für die unterschiedlich präparierten Partikelanordnungen. Proben, die im out-of-plane Feld präpariert wurden, weisen einen erhöhten Anteil an Multilagen auf. Durch die zusätzlichen Partikelschichten finden sich magnetisch stabile Konfigurationen, mit von Null verschiedenen out-of-plane Komponenten.

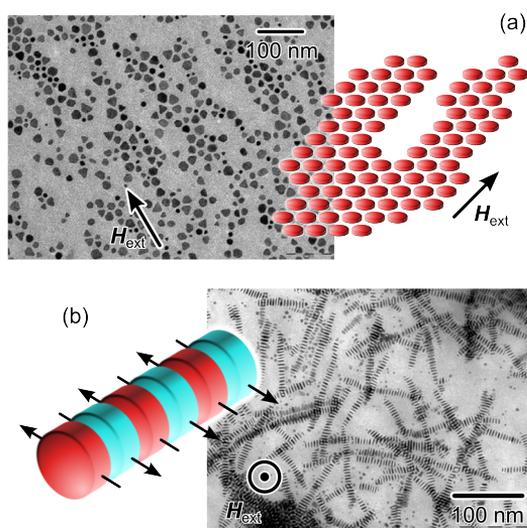
Vergleicht man die einzelnen Teilgraphiken untereinander, so fällt auf, dass die out-of-plane Messungen generell eine kleinere Suszeptibilität als auch Koerzitivität aufzeigen. Der Grund hierfür liegt in den geometrischen Probenabmessungen, die eine magnetische Konfiguration parallel zur Probenebene begünstigen. Die auftretenden Effekte sind daher viel stärker ausgeprägt.

### 5.2.2. Magnetismus scheibenförmiger Nanopartikel

Im Gegensatz zu sphärischen Nanopartikeln besitzen nicht-sphärische Objekte zusätzliche Freiheitsgrade hinsichtlich ihrer räumlichen Lage. Einerseits kann diese Lage während des Selbstorganisationsprozesses durch äußere Einflüsse gesteuert werden und umgekehrt hat die letztendliche geometrische Konfiguration starke Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften des Ensembles. In diesem Abschnitt seien magnetische Scheiben betrachtet, die auf Grund ihrer geometrischen Abmessungen eine starke Formanisotropie aufweisen, die eine Momentausrichtung parallel zur Scheibenebene begünstigt. Werden solche Scheiben ohne weitere magnetische Felder auf ein Substrat gebracht, so formen sie in Lösung Ketten von Scheiben, deren Kanten auf dem Substrat stehen und deren runde Oberflächen aneinander grenzen (Abbildung 5.4). Der Grund dieser Anordnung findet sich in einer starken van der Waals Wechselwirkung, was in Einklang mit den Beobachtungen von [49, 51, 52] steht. Zwingt man hingegen die Momentkonfiguration durch ein starkes äußeres in-plane Magnetfeld in eine feste Richtung, so zeigt sich ein anderes mikrostrukturelles Bild: die Scheiben liegen in Monolagen parallel zum Substrat und bilden ähnlich weitgeordnete Strukturen wie die entsprechenden Sphärensysteme. Die dipolare Kopplung wird vom äußeren Feld dominiert und die Lage einzelner Partikel ergibt sich aus der sterischen Wechselwirkung mit dem Substrat (Abbildung 5.4).

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von solchen Partikel-Arrays wurden AGM-Messungen von den dargestellten Partikeln durchgeführt. Durch TEM-Untersuchungen ist bekannt, dass es sich nicht um eine formreine Scheibenprobe handelt, sondern die Probe auch einen kleinen Anteil sphärischer Partikel enthält. Die Scheiben weisen einen mittleren Durchmesser von ungefähr 16 nm und eine Dicke von durchschnittlich 5 nm auf, während

Abb. 5.4.: Teilabbildung (a) zeigt eine TEM-Abbildung einer Anordnung liegender Scheiben, wie sie aus der Deposition in einem in-plane Magnetfeld resultiert. Die Struktur wird durch das nebenstehende Schema verdeutlicht. In Teilgraphik (b) ist die strukturelle Ordnung und magnetische Momentausrichtung der Scheiben für die Präparation in einem out-of-plane Magnetfeld dargestellt.



der mittlere Durchmesser der Sphären ungefähr 8 nm beträgt. Durch SAD-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Scheiben vorwiegend in der fcc-Co Phase kristallisiert sind. Die Resultate der AGM-Messungen sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Messwerte werden in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

In Teilgraphik (a) sind wieder die Messungen der in-plane präparierten Proben in Abhängigkeit der drei Messrichtungen abgebildet. Die Suszeptibilität verhält sich in gleicher Weise wie es schon für die sphärischen Partikel beobachtet wurde: sie nimmt von der in-plane Messrichtung über die um  $90^\circ$  gekippte in-plane Messung zur out-of-plane Messung ab. Auch in diesem Fall ist der Grund in der strukturellen Ordnung der Partikel in einem externen in-plane Feld zu suchen. Er soll daher an dieser Stelle nicht erneut diskutiert werden.

Betrachtet man den Durchmesser der Scheiben, so fällt auf, dass es sich um sehr große Objekte handelt, von denen man erwarten würde, dass sie oberhalb des superparamagnetischen Limits liegen. Daher ist auf den ersten Blick verwunderlich, dass eine verstärkte Hysterese ausschließlich für die

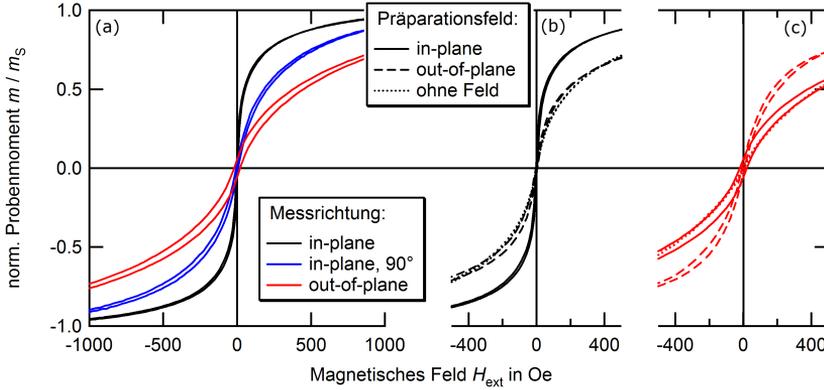


Abb. 5.5.: AGM-Messungen scheibenförmiger Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 16 nm. Ihre Dicke beträgt ca. 5 nm. Aus einer SAD-Analyse ist bekannt, dass die Scheiben zumeist in der fcc-Phase kristallisiert sind. Teilgraphik (a) zeigt die Messungen der in-plane präparierten Proben. In Teilgraphik (b) sind die in-plane Messungen und in (c) die out-of plane Messungen in Abhängigkeit des Präparationsfeldes dargestellt.

Tab. 5.2.: Messdaten für Koerzivität  $H_C$  und Squareness  $S$  scheibenförmiger Nanopartikel.

Präparationsfeld	Messfeld	$H_C$ in Oe	$S$
feldfrei	in-plane	1,406	0,0076
feldfrei	out-of-plane	4,286	0,0087
in-plane	in-plane	2,960	0,0583
in-plane	in-plane, 90°	6,948	0,0341
in-plane	out-of-plane	20,36	0,0563
out-of-plane	in-plane	4,208	0,0258
out-of-plane	out-of-plane	6,912	0,0298

out-of-plane Messung zu beobachten ist. Eingangs wurde erklärt, dass die Scheiben sich in einem in-plane Präparationsfeld vorwiegend in einer Monolage anordnen, wobei sie flach auf dem Substrat liegen (Abbildung 5.4). Des Weiteren zeigen sie ebenfalls eine Vorzugsrichtung entlang der Achse, in der das Präparationsfeld angelegt wurde. Hinzu kommt, dass die Scheiben, bedingt durch ihre Geometrie statt einer leichten Richtung eine leichte Ebene aufweisen, die mit der Scheibenebene übereinstimmt. Innerhalb dieser Ebene können die magnetischen Momente leicht Zustände verschiedener Richtungen einnehmen. Daher zeigen die Scheiben ein sehr weiches Schaltverhalten bei in-plane Messungen. Allerdings würde man dann auch erwarten, dass keine Hysterese für die out-of-plane Messung detektiert werden kann, da diese Richtung doch eigentlich magnetisch instabil sein sollte. Um das magnetische Moment aus der Scheibenebene herauszudrehen muss viel mehr Energie aufgebracht werden, als für eine Ummagnetisierung innerhalb der Probenebene. Hieraus kann man einige Folgerungen über die innere Struktur der Scheiben ableiten:

Denkt man an den in Kapitel 3 beschriebenen anisotropen Wachstumsprozess, bei dem die scheibenförmigen Partikel gebildet werden, so folgt aus Symmetriegründen, dass Scheiben, die in einer kubischen Phase kristallisiert sind, stets die gleiche kristallographische Ebene entlang der runden Oberflächensegmente aufweisen. Wenn diese mit der leichten Achse der magnetokristallinen Anisotropie übereinstimmt, so ist zu erwarten, dass eine Ausrichtung der magnetischen Momente entlang dieser Achsen unterstützt wird, was zu einer vergrößerten Hysterese führt.

In Teilabbildung (b) sind die in-plane Messungen für die verschiedenen Präparationsfelder dargestellt. Diese Messungen zeigen ein zu den Sphären analoges Verhalten. Auf das Verhalten der in-plane präparierten Probe wurde bereits eingegangen. Die anderen beiden Präparationsarten unterscheiden sich kaum in ihrer strukturellen Anordnung. Ein wesentlicher Unterschied ist, dass bei der im out-of-plane Feld präparierten Probe mehr Scheiben auf der Kante stehen, als im Fall der feldfreien Präparation (Abbildung 5.4). Durch die vermehrte Lage der leichten Ebenen parallel zur out-of-plane Achse ist weniger magnetische Energie nötig um die Partikel in diese Richtung zu magnetisieren. Dies spiegelt sich in einer erhöhten Suszeptibilität für die

out-of-plane Messungen wieder, was durch Teilgraphik (c) bestätigt wird.

Es tritt für ein out-of-plane Präparationsfeld ein weicherer Schaltverhalten mit einer erhöhten Suszeptibilität auf. Da die Deposition der Partikel in einem solchen Feld ein höheres Maß an stehenden Scheiben zur Folge hat, liegen mehr leichte Ebenen entlang der Messrichtung. Dies führt zu dem beobachteten weichen Schaltverhalten und der Zunahme der Suszeptibilität. Im Unterschied dazu muss für die liegenden Scheiben, die aus der in-plane Präparation folgen, viel mehr Energie aufgebracht werden, um die magnetischen Momente aus der Ebene herauszubewegen, was zu einer Abnahme der Suszeptibilität führt. Die Erhöhung der Koerzitivität kann wie für Teilabbildung (a) durch die Ausrichtung der leichten magnetokristallinen Achse senkrecht zur Scheibenebene erklärt werden.

Aus dem ähnlichen Verhalten der im in-plane Feld und der feldfrei präparierten Probe lassen sich weitere Eigenschaften der Scheiben bzw. Scheiben-Arrays folgern: der identische Verlauf lässt darauf schließen, dass die dipolare Kopplung entlang der entstehenden Scheibenketten ein sehr steifes magnetisches Verhalten zur Folge hat. Leider lässt sich daraus keine definitive Aussage ableiten, da die auftretenden Effekte stark von den Systemparameter, insbesondere der Sättigungsmagnetisierung abhängen. Allerdings kann daraus gefolgert werden, dass der starke Anstieg der Suszeptibilität der out-of-plane präparierten Probe im out-of-plane Feld wieder auf die sphärischen Objekte in Multilagen zurückgeführt werden kann.

### 5.2.3. Magnetismus kubischer Nanopartikel

Der Magnetismus kubischer Nanokristallite ist im Vergleich zu den zuvor betrachteten Geometrien erheblich komplexer, da diese würfelförmigen Objekte nur noch reduzierte Symmetrieeigenschaften aufweisen. Auch sind sie nur schwer einer theoretischen Untersuchung zugänglich, da keine analytische Lösung des magnetischen Streufeldes für eine beliebige Momentausrichtung bekannt ist. In diesem Abschnitt soll dennoch der Versuch unternommen werden, wichtige Einflüsse für ihr Verhalten zu identifizieren und das Wechselspiel zwischen verschiedenen Typen von Anisotropien und der magnetischen Partikelkopplung zu analysieren.

## 5. Magnetische Eigenschaften und Oxidationsstabilität

Tab. 5.3.: Messdaten für Koerzivität  $H_C$  und Squareness  $S$  kubischer Nanopartikel.

Präparationsfeld	Messfeld	$H_C$ in Oe	$S$
feldfrei	in-plane	102,1	0,2172
feldfrei	out-of-plane	156,0	0,0302
in-plane	in-plane	111,0	0,3806
in-plane	in-plane, 90°	122,4	0,2345
in-plane	out-of-plane	129,9	0,0753
out-of-plane	in-plane	100,8	0,1541
out-of-plane	out-of-plane	117,9	0,3252

Als Testsystem wurden die in Abbildung 4.15 dargestellten Partikel ausgewählt. Man beachte hierbei, dass sie mit einer mittleren Kantenlänge von 60 nm ohne Zweifel oberhalb des superparamagnetischen Limits von Cobalt liegen. Auf Grund des schnellen Abfalls magnetischer Felder nimmt in diesen Systemen der relative Einfluss der dipolaren Kopplung zwischen einzelnen Objekten ab und Anisotropiebeiträge dominieren im Vergleich dazu zunehmend das magnetische Verhalten. Um sinnvolle Annahmen über die kristalline Struktur machen zu können, wurden XRD-Messungen durchgeführt, die zeigen, dass sich das Probenmaterial aus einer Mischung von hcp- und  $\epsilon$ -Co zusammensetzt.

Die Resultate der AGM-Messungen sind in Abbildung 5.6 dargestellt, die Messwerte finden sich in Tabelle 5.3. Wie Teilgraphik (a) entnommen werden kann, findet sich auch für kubische Nanopartikel eine Abnahme der Suszeptibilität, wenn die Messrichtung von der in-plane- in die 90° gekippte in-plane- und schließlich in die out-of-plane-Orientierung gedreht wird. Der Effekt begründet sich wieder durch eine stark anisotrope geometrische Partikelanordnung in kettenförmigen Strukturen wie bereits in Kapitel 4.2.2 berichtet. Für die zugehörigen Koerzitivfeldstärken kann von einer Zunahme berichtet werden. Dies deutet darauf hin, dass in der entsprechenden Messrichtung die relative Stärke der dipolaren Kopplung, die in  $H_C \rightarrow 0$  resultiert, gegenüber der effektiven Anisotropie, die auf Grund der nicht superparamagnetischen Objekte ein großes  $H_C$  mit sich bringt, abnimmt.

Um diese und weitere Effekte zu verstehen ist ein genauerer Blick auf die

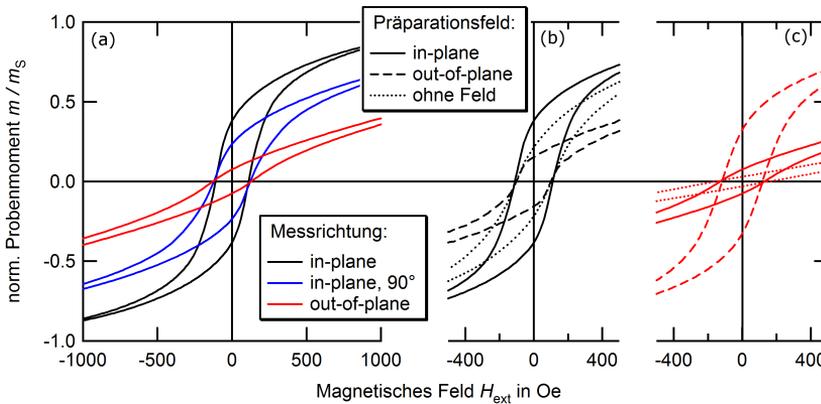


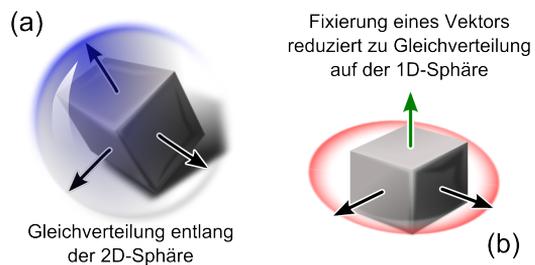
Abb. 5.6.: AGM-Messungen kubischer Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 60 nm, die in einer Mischphase aus hcp- und  $\epsilon$ -Co kristallisiert sind. Teilgraphik (a) zeigt die Messungen der in-plane präparierten Proben. In Teilgraphik (b) sind die in-plane Messungen und in (c) die out-of plane Messungen in Abhängigkeit des Präparationsfeldes dargestellt.

auftretenden Symmetrietypen nötig. Die hcp-Phase von Cobalt besitzt mit  $K_u = 5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  eine stark ausgeprägte uniaxiale Anisotropie, die die Formanisotropie in guter Näherung dominiert. Auf Grund des ferromagnetischen Partikelcharakters kann man die Annahme machen, dass die magnetischen Partikelmomente während des Selbstorganisationsprozesses parallel zur leichten Achse weisen. Insbesondere fixiert daher ein äußeres Magnetfeld die leichte Achse parallel zur Feldrichtung. Um die AGM-Messungen zu verstehen, sei jedoch vereinfacht von einer reinen  $\epsilon$ -Co-Probe ausgegangen. Die Überlagerung der kubischen Kristall- und der kubischen geometrischen Anisotropie führt zu einer ebenfalls kubischen Gesamtanisotropie. Wie gerade erklärt, führt die Probenpräparation unter Einfluss eines externen Feldes zur Ausrichtung des *effektiven* Anisotropievektors zum Feld. Im Vergleich zu den hcp-Co Partikeln kann es hier allerdings nur zu einer Fixierung einer der drei Feldachsen kommen, während die beiden anderen als frei rotierbar angenommen seien.

Bei der Ausrichtung einer leichten Achse beobachtet man hier aber einen

interessanten Effekt. Seien die paarweise orthogonalen Achsen durch  $\mathbf{k}_i, i = 1, 2, 3$  gegeben und bezeichne  $\langle \mathbf{k}^2 \rangle_{x,y,z}$  den Erwartungswert des Gesamtbeitrages in die entsprechende Richtung, so führt die Fixierung einer Achse entlang der z-Richtung zu einer Erhöhung von  $\langle \mathbf{k}^2 \rangle_x$  und  $\langle \mathbf{k}^2 \rangle_y$ , da die Komponenten innerhalb der Ebene liegen müssen, dies ist in Abbildung 5.7 verdeutlicht. Durch das Fixieren einer Achse wird also auch automatisch die Ebene festgelegt, in der sich die beiden verbleibenden Vektoren befinden. Man beachte aber, dass sich die Art der Anisotropie innerhalb der Ebene vollkommen von der Situation der leichten Ebene im Falle der Scheiben unterscheidet, da die beiden leichten Achsen durch ein energetisches Maximum getrennt werden, die ebenfalls innerhalb der Ebene liegt.

Abb. 5.7.: Schematische Abbildung der Verteilung der Gleichgewichtszustände der magnetokristallinen leichten Achsen eines magnetischen Kubus. Die Fixierung einer Achse entlang der z-Richtung führt zu einer Erhöhung der Erwartungswerte  $\langle \mathbf{k}^2 \rangle_x$  und  $\langle \mathbf{k}^2 \rangle_y$ , da die Komponenten innerhalb der Ebene liegen müssen.



Betrachtet man Abbildung 5.6 (b), so sieht man genau diesen Effekt. Die Messung der in-plane präparierten Probe zeigt das gewohnte harte Schalten auf Grund einer Überlagerung von magnetokristalliner und Probenanisotropie. Hingegen resultiert ein Präparationsfeld entlang der out-of-plane Komponente darin, dass zwei leichte und auch zwei ausgeprägte energetische Maxima (das entlang der Verbindungslinie der beiden harten Achsen liegt) innerhalb der Partikelebene liegen. Die harten Achsen bilden erhebliche Energiebarrieren, sodass deutlich größere Felder benötigt werden, um die Momentrichtung zu drehen. Die frei präparierte Probe liegt zwischen diesen beiden Extremfällen.

Ähnliche Effekte treten bei den out-of-plane Messungen auf. Die feldfrei präparierte Probe hat den geringsten Erwartungswert für Beiträge der leichten Achsen in out-of-plane Richtung. Die effektive Kubenanisotropie wird daher deutlich von der geringen lateralen Ausdehnung bzw. der damit einhergehen-

den bevorzugten schichtparallelen Momentausrichtung überlagert. Dies ist ebenfalls der Grund, warum die Messung der in-plane präparierten Probe noch Werte sehr geringer Suszeptibilität liefert.

Interessant ist an dieser Stelle, dass die Koerzitivität für den feldfreien Fall dennoch am größten ist und zur out-of-plane Präparation hin abnimmt. Dieser Widerspruch löst sich aber auf, da es durch die out-of-plane Ausrichtung zwar zu einer starken Stabilisierung ( $\rightarrow$  Suszeptibilität) kommt, die Anzahl der stabilen Zustände aber auf genau einen beschränkt ist. Insbesondere ist dieser Zustand auch nicht mit der dipolaren Kopplung zu vereinbaren. Eine höhere Anzahl an Achsen, die eine out-of-plane Komponente besitzen erhöht die Menge an stabilen Konfigurationen und somit die Koerzitivität, was gerade für die beiden anderen Präparationsmethoden zutrifft.

Diese ersten heuristischen Überlegungen zum Verhalten der magnetischen Würfel zeigen bereits, wie komplex die magnetische Dynamik solcher Ensemble werden kann. Ob die gegebene Interpretation der Messdaten korrekt ist, kann nur ein Vergleich mit numerischen Daten zeigen, die im Moment durch die Berechnung des Würfelfeldes sehr erschwert wird, aber hoffentlich in naher Zukunft erfolgen kann. Man beachte aber, dass diese Anschauung auch dahingehend schlüssig, dass sich die feldfrei und die im out-of-plane Feld präparierten Proben optisch nicht unterscheiden (Kapitel 4.15).

Interessant ist an dieser Stelle noch eine Eigenschaft der out-of-plane präparierten Probe in der in-plane Messung. Das Magnetisierungsverhalten zeigt zwischen  $H = 0$  und  $H = H_C$  einen Knick im Verlauf. Solche sprunghaften Kurvenverläufe weisen für gewöhnlich auf einen Wechsel zwischen dominierenden Energiebeiträgen hin. Welche Effekte hierfür genau in Frage kommen, muss noch geklärt werden.

Dieses abschließende System liefert insbesondere auch ein gutes Beispiel dafür, wie die Größe der Partikel nutzbar gemacht werden kann, um bestimmte Objekteigenschaften besonders hervorzuheben.

### 5.3. Oxidationsstabilität

Die in dieser Arbeit untersuchten Co-Nanopartikel wurden alle durch Liganden stabilisiert. Diese dienen unter anderem zum Schutz der Partikel vor Oxidation, welche sie allerdings nicht vollkommen unterbinden können. Da das Oxidationsverhalten in dieser Arbeit nicht explizit untersucht wurde, soll hier der Vollständigkeit halber lediglich ein kurzer Einblick gegeben werden [46].

Prinzipiell gilt, dass Co-Nanopartikel verschiedener Größe, Form und Kristallinität ein unterschiedliches Oxidationsverhalten zeigen. Um den Einfluss der Liganden auf das Oxidationsverhalten untersuchen zu können, müssen also alle anderen Parameter konstant gehalten werden. Realisiert wurde dies experimentell durch einen Ligandenaustausch im Anschluss an die Synthese. Dazu wurden 14 verschiedene Liganden ausgewählt, die sich durch die Kopfgruppe, die Bindungsstärke an die metallische Oberfläche, die Länge und die Anzahl der Kohlenstoffketten unterscheiden.

Es konnte gezeigt werden, dass ein Großteil der Oxidation innerhalb der ersten 30 Minuten nach der Probenpräparation stattfindet. Die Geschwindigkeit hängt dabei unter anderem von der Lagerungstemperatur der Partikelproben ab: je größer diese ist, desto schneller oxidieren die Partikel. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass gekrümmte Flächen schneller oxidieren als ebene. Es konnte allerdings kein Ligand bestimmt werden, der am Besten geeignet ist um die Partikel vor Oxidation zu schützen. Allerdings zeichnet sich die folgende Tendenz ab: das Oxidationsverhalten der Partikel wird scheinbar anfangs von der Kopfgruppe und danach durch die Kohlenstoffketten dominiert.

Des Weiteren wurde das Oxidationsverhalten von Clustern untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Oxidation kontinuierlich von der Seite, die dem Sauerstoff ausgesetzt ist, in Richtung des Substrates stattfindet. Nach einiger Zeit ist die gesamte Probe oxidiert.

## 6. Aufbereitung der magnetischen Nanopartikel

Unabhängig von dem gewählten Depositionsverfahren wird immer das System, bestehend aus Ligand und metallischem Kern, auf der Substratoberfläche deponiert. Die Liganden stellen allerdings, auf Grund ihrer isolierenden Eigenschaft, einen starken Störeinfluss für technologische Anwendungen dar. Sie müssen daher im Anschluss an das Depositionsverfahren von der Partikeloberfläche entfernt werden.

Ein mögliches Verfahren in diesem Zusammenhang ist die in [13, 65, 66] beschriebene Auslagerung des Partikel-Ensembles in einem Vakuumofen. Die Probe wird dabei, unter zeitgleichem Einlass eines reduzierenden Gases, auf 400 °C erhitzt. Allerdings wird bei diesen Temperaturen ein Phasenübergang in die hcp-Co Phase induziert [67]. Um diesen Phasenübergang zu vermeiden, können die Partikel einem milden Sauerstoff- und anschließendem Wasserstoffplasma ausgesetzt werden.

Untersuchungen von Boyen et al. [68, 69] zeigen, dass dadurch nicht nur die Liganden zersetzt werden, sondern auch bereits oxidierte Partikel wieder reduziert werden, wenn der Zwischenpartikelabstand in der gleichen Größenordnung wie der Partikeldurchmesser liegt. Wiedwald et al. [70] erweiterten diese Aussage dahingehend, dass sie zeigten, dass die gleiche Technik auch für dichte Partikelmonolagen anwendbar ist. Ihre Untersuchungen an 9,5 nm großen Co/CoO core-shell Nanopartikeln wiesen des Weiteren darauf hin, dass die alleinige Anwendung eines Wasserstoffplasmas ausreicht, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Sie konnten auch nachweisen, dass sowohl die Anordnung der Partikel auf dem Substrat sowie die exakte lokale Position der Partikel nicht durch das Plasma beeinflusst wird und auch die Anzahl an Co-Atomen pro Nanopartikel konstant bleibt.

Bislang ist jedoch ungeklärt, ob das Plasma einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat. Dieses Wissen ist allerdings essentiell für das Verständnis magneto-resistiver Transportphänomene in zweidimensionalen granularen Strukturen, die die Grundlage für Datenspeicher- oder Sensorelemente bilden.

Im Folgenden wird der Prozess der Plasmabehandlung näher erläutert (Kapitel 6.1). Anschließend folgt eine genaue Analyse über den Einfluss dieses Plasmas auf die magnetischen und strukturellen Eigenschaften des Partikel-Ensembles (Kapitel 6.2 und Kapitel 6.3). Eine ausführliche Beschreibung der Voruntersuchungen ist [45, 32] zu entnehmen. Die Resultate wurden in [62, 71] veröffentlicht.

### 6.1. Entfernung der Liganden und Reduktion

Die zur Entfernung der Liganden und Reduktion verwendete Hochvakuum-Anlage ist in Kapitel A.3 ausführlich beschrieben. Die Vorarbeiten zur Bestimmung der optimalen Parameter des Plasmas sind in [45] ausgeführt. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit nur genannt, aber nicht näher erläutert. Die Hauptkammer des Gerätes, in der die Wasserstoffplasmabehandlung durchgeführt wird, wird bis zu einem Druck von  $1,5 \times 10^{-5}$  mbar evakuiert. Anschließend wird Wasserstoff in gasförmigem Zustand eingelassen und der Druck auf  $1,7 \times 10^{-3}$  mbar reguliert und das Plasma gezündet. Dabei hat sich eine Leistung von 100 W als optimal erwiesen. Die Zersetzung der Liganden wird im Folgenden für die im Rahmen dieser Arbeit zur Stabilisation verwendeten Systeme Ölämin und Ölsäure erörtert.

Ölämin ( $C_{18}H_{35}NH_2O$ ) wird in Methan ( $CH_4$ ) und Ammoniak ( $NH_3$ ) umgewandelt. Beide Stoffe sind flüchtig und können abgepumpt werden [45, 32]. Ölsäure wird in Methan, Wasser ( $H_2O$ ) und Kohlenmonoxid ( $CO$ ) umgewandelt und kann somit auch abgepumpt werden [32].

Durch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffplasmas gewinnt man aus dem antiferromagnetischen CoO ferromagnetisches Co hinzu. Resultierend steigt das magnetische Moment einer bereits oxidierten Partikelprobe durch die Wasserstoffbehandlung solange an, bis entweder kein Oxid mehr vorhan-

den ist, oder das Plasma nicht mehr tief genug in die Partikel eindringen kann um weiteres Material zu reduzieren [70, 72, 73].

Für die zur Untersuchung verwendeten ( $13,8 \pm 2,6$ ) nm großen Nanopartikel ist das Dipp-Verfahren (Kapitel 4) sehr gut geeignet um möglichst geschlossene zweidimensionale Monolagen herzustellen [45]. Ein Beispiel für ein resultierendes Array dieser Partikel ist in Abbildung 6.1 (a) dargestellt. Die genaue Synthesevorschrift ist in A.1.1 zu finden. Eine Analyse der Magnetisierungskurven hat ergeben, dass nach 20 minütiger Wasserstoffbehandlung kein weiterer Anstieg des magnetischen Momentes beobachtet werden kann. Daher kann davon ausgegangen werden, dass ab diesem Zeitpunkt die Liganden zersetzt und die Partikel reduziert sind. In Abbildung 6.1 (b) ist sowohl die Magnetisierungskurve des Partikel-Ensembles vor (as prep.) als auch nach 20 Minuten der Wasserstoffbehandlung (H-treated) gezeigt. Auffällig ist die Vergrößerung der Koerzivität durch die Wasserstoffbehandlung. Auf diese Vergrößerung wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

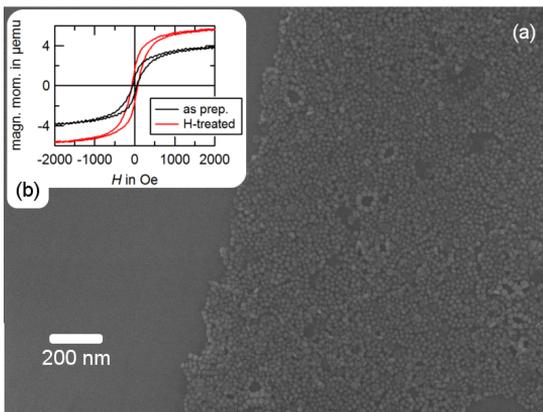


Abb. 6.1.: Monolage der ungefähr 13,8 nm großen Co-Nanopartikel. (a) REM Abbildung eines zweidimensionalen Partikel Assemblies. (b) AGM Messungen vor und nach 20 Minuten der Plasmabehandlung.

## 6.2. Einfluss des Wasserstoffplasmas auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln mit uniaxialer Anisotropie

### 6.2.1. Experimentelle Charakterisierung

Zweidimensionale Monolagen der zuvor beschriebenen Nanopartikel werden im Folgenden in Hinblick auf die erwähnte Vergrößerung der Koerzitivität untersucht. Dazu wird die Zeit der Plasmabehandlung in 20-Minuten-Intervallen zwischen 0 und 60 Minuten variiert. Die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel-Ensemble werden jeweils vor und nach der Wasserstoffplasmaabehandlung mit dem AGM gemessen. Da sich bereits nach sehr kurzer Zeit eine signifikante Oxidschicht um die Partikel bildet [46, 74], werden diese im Anschluss an die Plasmabehandlung in-situ mit einer 10 nm dicken Iridiumschicht geschützt.

In Abbildung 6.2 sind Auszüge aus den resultierenden Magnetisierungskurven für die (a) in-plane und (b) out-of-plane Messungen gezeigt. Als Maß für die magnetischen Eigenschaften wurden die Remanenzmagnetisierung  $M_R$ , das Koerzitivfeld  $H_C$  und die Änderung  $\chi_N$  der normalisierten Magnetisierung  $M/M_S$  bei einem Magnetfeld von  $H = H_C$

$$\chi_N = \frac{1}{M_S} \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=H_C} \quad (6.1)$$

herangezogen. Die Resultate dieser Evaluierung sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Sowohl die in-plane als auch die out-of-plane Messungen ergeben mit steigender Einwirkungsdauer des Wasserstoffplasmas steigende Werte für die Remanenzmagnetisierung  $M_R$  und das Koerzitivfeld  $H_C$ . Diese Erhöhung der Anisotropie muss durch das Plasma hervorgerufen werden. Für  $\chi_N$  ist keine klare Tendenz erkennbar. Der Grund dafür kann sein, dass eine exakte Ermittlung dieses Wertes durch das Rauschen der Messkurven verhindert wird.

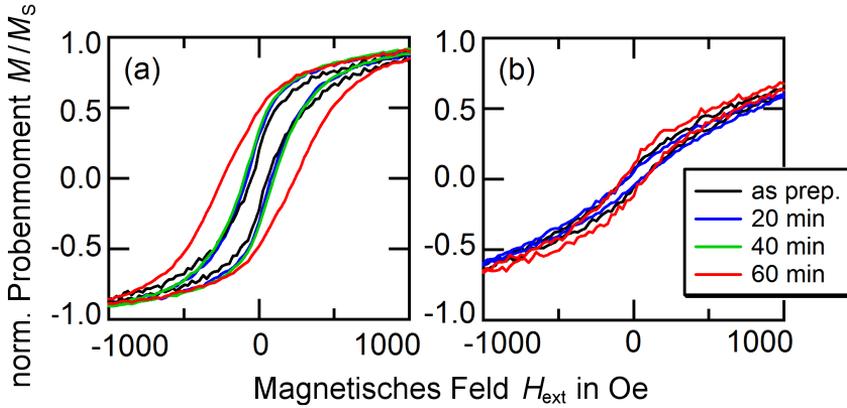


Abb. 6.2.: AGM-Messungen zweidimensionaler Nanopartikel-Ensemble in Abhängigkeit der Behandlungsdauer mit einem Wasserstoffplasma. In (a) sind die in-plane Messungen und in (b) die out-of-plane Messungen dargestellt.

Tab. 6.1.: Charakteristische Daten der AGM-Messungen für verschiedene Behandlungszeiten der Proben im Wasserstoffplasma.

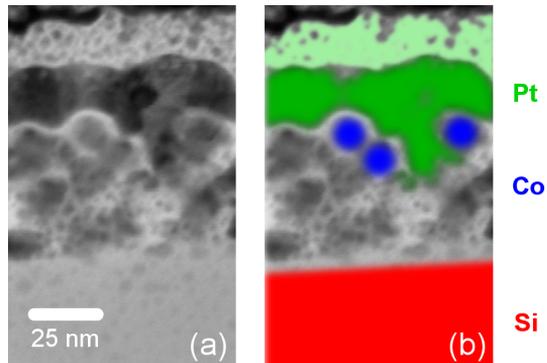
Behandlungszeit	$M_{R,\parallel}/M_{R,\perp}$ in $M_S$	$H_{C,\parallel}/H_{C,\perp}$ in Oe	$\chi_{N,\parallel}/\chi_{N,\perp}$ in $\text{mOe}^{-1}$
as prep.	0,200 / 0,059	56,72 / 44,40	2,95 / 1,43
20 min	0,297 / 0,039	84,63 / 56,60	3,30 / 0,80
40 min	0,333 / 0,067	100,51 / 63,17	3,38 / 0,82
60 min	0,478 / 0,096	242,60 / 73,99	2,17 / 1,38

## 6. Aufbereitung der magnetischen Nanopartikel

---

Eine mögliche Ursache für die Erhöhung der Koerzivität kann eine erhöhte Anisotropie, bedingt durch eine Abtragung der Partikeloberfläche in Folge zu harter Plasmabedingungen sein. Um solche morphologischen Änderungen auszuschließen, wurde ein Querschnitt eines entsprechenden Partikel-Ensembles nach 3 h der Wasserstoffplasmabehandlung untersucht. Zur Darstellung des Querschnitts entlang der out-of-plane Achse der Probe wird aus einem geeigneten Partikel-Ensemble mit der FIB eine dünne Lamelle herausgeschnitten. Diese Lamelle wird auf eine Dicke von 20 nm ausgedünnt. Um die Partikel vor Kontamination und Ablation durch die zum Schneiden verwendeten Galliumionen zu schützen, wird zu Beginn der Präparation eine dünne Schutzschicht aus Platin abgeschieden. Eine REM-Abbildung des Querschnittes ist in Abbildung 6.3 (a) dargestellt. Dieses kann mit der FIB in-situ aufgenommen werden. Die verschiedenen Materialien wurden zur besseren Übersichtlichkeit in Abbildung 6.3 (b) farblich hervorgehoben.

Abb. 6.3.: (a) REM-Abbildung eines Querschnitts einer plasma-behandelten Probe. (b) Wie farblich hervorgehoben (blau) bleibt die sphärische Form der Partikel unverändert.



In Rot ist der Si-Wafer dargestellt. Die Partikel die auf dem Substrat deponiert wurden sind in Blau dargestellt und werden von der in Grün dargestellten Platin Schutzschicht überzogen. Erkennbar ist, dass die Partikel auch nach der Wasserstoffplasmabehandlung sphärische Form aufweisen. Die Änderungen in der Hysterese können daher nicht auf morphologische Änderungen zurückgeführt werden. Dies stimmt mit den Resultaten von Wiedwald et al. überein, die zeigen konnten, dass die Anzahl der Co-Atome pro Nanopartikel konstant bleibt [70].

Durch Erwärmen von nasschemisch hergestellten FePt-Nanopartikeln auf eine Temperatur von 600 °C für 30 Minuten haben Antoniak et al. [65] Hinweise auf einen Phasenübergang in die chemisch geordnete  $L1_0$ -Phase gefunden, die mit einer signifikanten Erhöhung der Koerzivität um einen Faktor 6 einhergeht. Da in dieser Arbeit nur reine Co-Nanopartikel untersucht werden, kann der hier beobachtete Effekt natürlich nicht von lokalen Kompositionsänderungen in den Partikeln herrühren. Allerdings kann Cobalt in verschiedenen kristallographischen Phasen vorliegen. Diese zeichnen sich durch unterschiedliche Anisotropien aus. Während die hcp-Co Phase eine uniaxiale Anisotropie aufweist, ist die Anisotropie der fcc- und  $\epsilon$ -Co Phase eine kubische [67]. Es ist bekannt, dass die verschiedenen Co-Phasen durch einen Heizschritt ineinander überführt werden können [66, 67]. Falls die Energie des Plasmas ausreicht um einen Phasenübergang zu induzieren, könnte die Anisotropieänderung dadurch erklärt werden.

Um dies näher zu untersuchen, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Dazu wurden 140  $\mu$ l der Partikellösung auf ein 1 x 1 cm großes Si-Substrat aufgetropft und in einem Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 6.4 (a) dargestellt.

Die scharf ausgebildeten Reflexe lassen sich den charakteristischen Peaks des verwendeten Si-Wafers zuordnen. Da das Integral unter einem Peak von dem kristallinen Volumen im Messbereich abhängt, erzeugen Nanopartikel, im Vergleich zu einer Schicht, ein Signal deutlich verringerter Intensität. Weiter findet sich auch, auf Grund geringer Korngröße, ein verbreitertes Signal. Eine weitere Analyse lässt die drei charakteristischen hcp-Co Peaks bei 41,685°, 44,763° und 47,569° erkennen, die allerdings stark ineinander übergehen. Der Grund hierfür wird klar, wenn man beachtet, dass die Partikel bereits oxidiert sind. Dies lässt sich an dem stark ausgeprägten CoO(1 1 1) Peak erkennen und kann dadurch begründet werden, dass die Liganden die Partikel nicht über einen langen Zeitraum gegen Oxidation schützen können [46, 74]. Da der CoO(2 0 0) Peak zwischen dem hcp-Co(1 0 0) und dem hcp-Co(0 0 2) Peak liegt, lassen sich die Peaks nicht mehr sauber voneinander trennen. Des Weiteren ist zu beachten, dass sich zwei Peaks der  $\epsilon$ -Co Phase mit denen der hcp-Co Phase überlagern. Folglich muss eine Beimischung dieser Phase in Betracht gezogen werden. Da allerdings kein weiterer der charakteristischen  $\epsilon$ -Peaks beobachtet

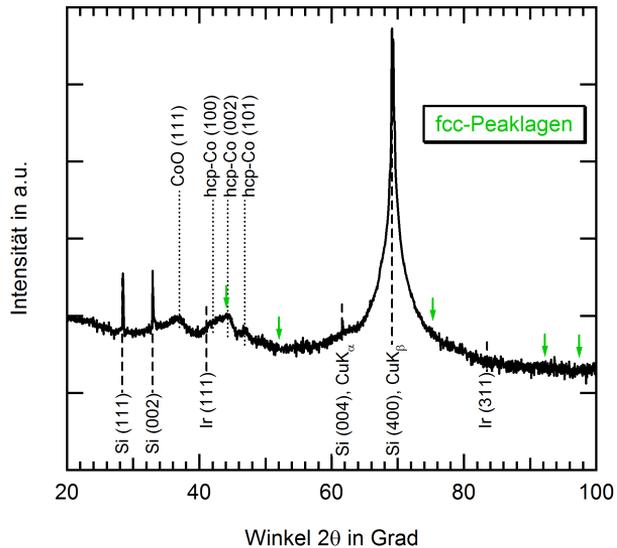


Abb. 6.4.: XRD-Diagramm der im Mittel 13,8 nm großen Co-Nanopartikel vor der Wasserstoffbehandlung. Die Partikel sind in der hcp-Co Phase kristallisiert.

werden konnten, lässt sich die  $\epsilon$ -Co Phase ausschließen. Zu bemerken ist noch, dass die fcc-Co Phase vollständig ausgeschlossen werden kann, da keine Peaks dieser Phase zugeordnet werden können (vgl. Lage der Pfeile in Abbildung 6.4).

Aus dieser Analyse lässt sich folgern, dass die verwendeten Co-Nanopartikel in der hcp-Co Phase kristallisiert sind und bereits eine Oxidhülle aufweisen. Zu beachten ist an dieser Stelle, dass nicht nur die Oxidhülle zu dem beobachteten CoO Peak beiträgt, sondern auch Co-Rückstände, die trotz Aufreinigung der Partikel in der Suspension vorhanden sind. Daher kann über die genaue Dicke der Oxidschicht an dieser Stelle keine exakte Aussage getroffen werden.

Dieses Resultat macht einen Phasenübergang bereits unwahrscheinlich. Während die hcp-Phase eine uniaxiale Anisotropie aufweist, ist die der fcc- und der  $\epsilon$ -Co Phase eine kubische. Da es im kubischen Fall mehr leichte Achsen gibt als im uniaxialen Fall, lässt sich ein solches Material leichter ummagnetisieren. Ein Phasenübergang würde also in diesem Fall, abhängig von den genauen Materialparametern, mit hoher Wahrscheinlichkeit, zu einer

Verringerung der Koerzivität führen. Des Weiteren ist bekannt, dass ein Phasenübergang von  $\epsilon$ - zu hcp-Co bei 300 °C und von hcp- zu fcc-Co bei 500 °C auftritt [67, 75]. Auch ist bekannt, dass das verwendete Plasma bei einer Temperatur unter 100 °C brennt, welche zu gering ist, um einen Phasenübergang zu induzieren. Um aber sicher zu gehen, wurde die Probe im Anschluss an die XRD-Messung für 60 Minuten einem Wasserstoffplasma ausgesetzt, mit einer Iridium Schutzschicht bedeckt und erneut charakterisiert. Der Vergleich der beiden Messungen ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt die Messung vor der Plasmabehandlung, während die Resultate der Messung im Anschluss an das Plasma in Rot dargestellt sind.

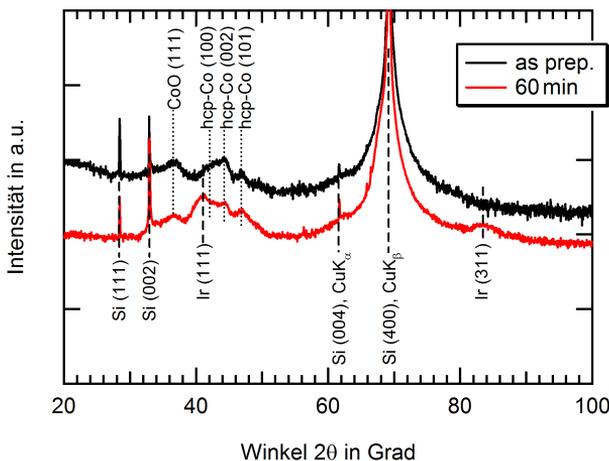


Abb. 6.5.: XRD-Diagramm der ungefähr 13,8nm großen Co-Nanopartikel vor (schwarz) und nach (rot) der Wasserstoffbehandlung. Ein Phasenübergang kann auf Grund dieser Messung ausgeschlossen werden.

Alle Peaks stimmen exakt überein. Der Ir(111) sowie der Ir(222) Peak werden durch die Schutzschicht hervorgerufen. Der CoO(111) Peak hat sich in Folge der Reduktion deutlich verringert. Allerdings ist er nicht vollständig ausgelöscht, was darauf hinweist, dass das Plasma nicht tief genug in die Partikel eindringen kann. In Folge der Reduktion wurde auch der CoO(200) Peak abgeschwächt, wodurch die charakteristischen hcp-Co Peaks eindeutig zu trennen sind. Da die XRD-Messung im Anschluss an die Wasserstoffbehandlung weder die charakteristischen  $\epsilon$ -Co Peaks, noch die der fcc-Co Phase zeigt, können beide Phasen ausgeschlossen werden. Wie erwartet, induziert

das Plasma keinen Phasenübergang.

### 6.2.2. Mikromagnetische Simulationen

Um ein qualitatives Verständnis der experimentell beobachteten Prozesse zu erlangen, werden mikromagnetische Simulationen durchgeführt. Als Modellsystem wurde ein zweidimensionales  $10 \times 10$  Array sphärischer Partikel hexagonaler Symmetrie simuliert. Die gewählte Gitterkonstante von 18 nm berücksichtigt den durch die organische Ligandenhülle hervorgerufenen Zwischenpartikelabstand. Des Weiteren wurden uniaxiale Partikel mit einem Durchmesser von 13 nm sowie eine Sättigungsmagnetisierung von 900 kA/m angenommen [13]. Für die an den Rändern gelegenen Partikel wurden periodische Randbedingungen angesetzt.

Bevor die genauen Daten der Simulationen analysiert werden, soll Abbildung 6.6 eine anschauliche Vorstellung verschiedener Gleichgewichtszustände geben. Die Teilgraphiken zeigen Gleichgewichtszustände für verschiedene magnetokristalline Anisotropien:

- (a) amorph,
- (b) uniaxial, mit einer Anisotropiekonstante von  $K_u = 50 \text{ kJ/m}^3$ ,
- (c) kubisch, mit einer Anisotropiekonstante von  $K_c = 30 \text{ kJ/m}^3$ .

Die oberen Teilabbildungen zeigen die in-plane Komponenten (Farbskala: Ring) der magnetischen Momente einzelner Nanopartikel, während die unteren Teilgraphiken die out-of-plane Komponenten (Farbskala: Ellipsoid) visualisieren. Die Oberflächen in den oberen rechten Ecken von Teilgraphik (b) und (c) zeigen die Winkelabhängigkeit des Anisotropiefunktionalis der jeweils zugehörigen Anisotropieenergie, wobei blaue Flächen ein Energieminimum (leichte Achse) und rote Flächen ein Energiemaximum (schwere Achse) beschreiben.

Die in Abbildung 6.6 (a) dargestellten *amorphen Partikel* weisen keinerlei magnetokristalline Anisotropie auf. Ihre magnetischen Momente sind statistisch verteilt und können zwischen allen, durch die Einheitssphäre gegebenen Richtungen, fluktuieren. Betrachtet man Abbildung 6.6 (a) etwas genauer,

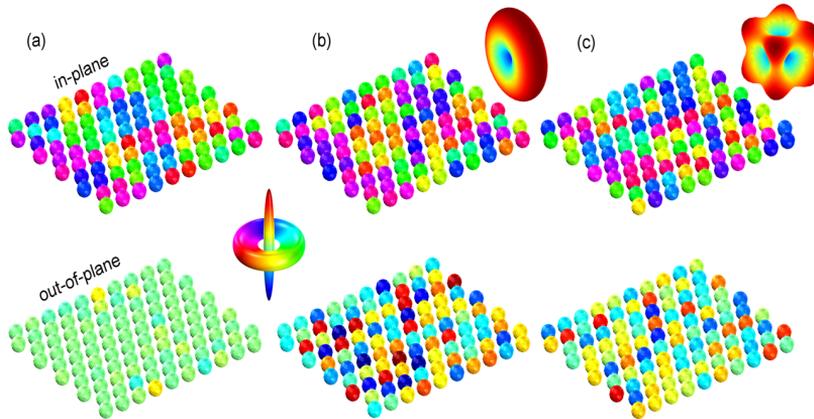


Abb. 6.6.: Gleichgewichtszustände eines Modellsystems aus  $10 \times 10$  Partikeln. Für die 13 nm großen hexagonal angeordneten Partikel wurde eine Gitterkonstante von 18 nm angenommen. Die Sättigungsmagnetisierung wurde auf 900 kA/m festgesetzt. Die Teilgraphiken zeigen je einen Gleichgewichtszustand für verschiedene magnetokristalline Anisotropieannahmen: (a) amorph, (b) uniaxial ( $K_u = 50 \text{ kJ/m}^3$ ) und (c) kubisch ( $K_c = 30 \text{ kJ/m}^3$ ). Die Oberflächen in den oberen rechten Ecken der Teilgraphiken (b) und (c) zeigen die Winkelabhängigkeit des Anisotropiefunktional der jeweiligen Anisotropieenergie, wobei blaue Flächen ein Energieminimum (leichte Achse) und rote Flächen ein Energiemaximum (schwere Achse) beschreiben. Die oberen Graphiken repräsentieren die in-plane Komponente der magnetischen Momente (Farbskala: Ring) und die unteren die out-of-plane Komponente (Farbskala: Ellipsoid).

so lässt sich für die in-plane Komponente das Auftreten kleiner Domänen erkennen. Die effektive Magnetisierung der einzelnen Domänen weist wiederum in verschiedene Richtungen, wodurch die globale Magnetisierung des gesamten Arrays im Gleichgewichtszustand den Wert Null annimmt. Bei der Betrachtung der out-of-plane Komponente des Systems fällt auf, dass diese fast überall Null ist, was sich in der vorwiegend grünen Einfärbung der Partikel manifestiert. Diese Eigenschaft wurde bereits für die AGM-Messungen aus Kapitel 5 gezeigt und geht auch aus den Rechnungen hervor.

Wird eine Anisotropie angenommen, so schreibt man jedem einzelnen Partikel eine oder mehrere Vorzugsrichtungen entlang definierter Kristallachsen zu. Die Anisotropieenergie wird für eine Ausrichtung der magnetischen Momente entlang dieser Vorzugsrichtungen, die durch den magnetokristallinen Anisotropievektor  $\hat{\mathbf{k}}$  beschrieben werden, minimal.

Im Fall der uniaxialen Anisotropie, dargestellt in Abbildung 6.6 (b), existiert für jedes Partikel genau eine leichte Achse  $\hat{\mathbf{k}}$ . Für die hier dargestellten Simulationen der Gleichgewichtszustände wurde eine Anisotropiekonstante  $K_u = 50 \text{ kJ/m}^3$  angenommen. Im Gleichgewichtszustand liegen diese leichten Achsen gleichmäßig verteilt in alle Raumrichtungen vor. Betrachtet man ein einzelnes, wechselwirkungsfreies Partikel, so stimmen auf Grund der Energieminimierung die Richtungen von magnetischem Moment und leichter Achse überein. Bringt man ein solches Partikel in ein Ensemble ein, so muss zusätzlich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung berücksichtigt werden, die zu einer Auslenkung aus dieser Position führt. Auf Grund dieser Vorzugsrichtungen ergibt sich auch eine signifikant höhere  $z$ -Komponente als im amorphen Fall auf, sobald leichte Achsen  $\hat{\mathbf{k}}$  existieren, die in  $z$ -Richtung, also senkrecht zur Array-Ebene, stehen.

Die kubische Anisotropie hingegen zeichnet sich durch das Auftreten mehrerer leichter Achsen aus. Für die Simulation des in Abbildung 6.6 (c) dargestellten Gleichgewichtszustandes wurde eine Anisotropiekonstante von  $K_c = 30 \text{ kJ/m}^3$  angenommen. Mit steigender Anzahl leichter Achsen, nimmt, im Vergleich zum uniaxialen Fall, auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten energetisch günstiger Orientierungen in der  $xy$ -Ebene zu. Als Konsequenz ist das Auftreten einer  $z$ -Komponente wahrscheinlicher als im amorphen Fall,

aber unwahrscheinlicher als im uniaxialen.

An Hand dieser Beobachtungen kann eine erste Idee zur Erklärung des beobachteten Verhaltens entwickelt werden. Nach der Deposition der Nanopartikel auf der Probenoberfläche liegt die Richtung der Anisotropievektoren statistisch verteilt vor. Analog zu dem mikroskopischen Ordnungsprozess während eines Heizschrittes [76] könnte sich auch die kristallographische Ausrichtung der leichten Achse unter dem Einfluss des Plasmas ändern. Diese Änderung kann durch die Streufelder benachbarter Partikel beeinflusst werden. Aus Abbildung 6.6 geht hervor, dass die Streufeldenergie ihr Minimum bei einer in-plane Ausrichtung der magnetischen Momente einnimmt. Folglich erwartet man eine Umorientierung der magnetokristallinen leichten Achse in die Probenebene hinein. Dies motiviert die folgenden Annahmen für die drei Verteilungen des uniaxialen Anisotropievektors  $\hat{\mathbf{k}}$ :

1. gleichverteilt auf der Einheitssphäre in drei Dimensionen,
2. gleichverteilt auf einem Abschnitt der Einheitssphäre, die einen Winkel  $\alpha$  zu der  $xy$ -Ebene einnimmt, wobei  $-45^\circ < \alpha < 45^\circ$ ,
3. gleichverteilt auf dem zweidimensionalen Einheitskreis in der  $xy$ -Ebene.

Um das Hystereseverhalten für in- und out-of-plane Messungen zu charakterisieren, wurde ein externes magnetisches Wechselfeld  $H_{\text{eff}}$  angenommen. Alle drei Fälle wurden für je drei verschiedene Anisotropiekonstanten  $K_u$  berechnet:  $50 \text{ kA/m}^3$ ,  $100 \text{ kA/m}^3$  und  $150 \text{ kA/m}^3$ . Die resultierenden Hysteresekurven sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Werte für Koerzitivität  $H_C$ , Remanenzmagnetisierung  $M_R$  und die Änderung der Magnetisierung bei  $H = H_C$  ist in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

An Hand der Ergebnisse der in-plane Simulationen lässt sich erkennen, dass die Remanenzmagnetisierung  $M_R$  und das Koerzitivfeld  $H_C$  mit sinkendem Durchschnitt  $\langle k_z \rangle$  steigen. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Für out-of-plane Simulationen fallen die Werte auf Null zurück. Folglich verhält sich das System wie ein Paramagnet. Das heißt, die effektive

## 6. Aufbereitung der magnetischen Nanopartikel

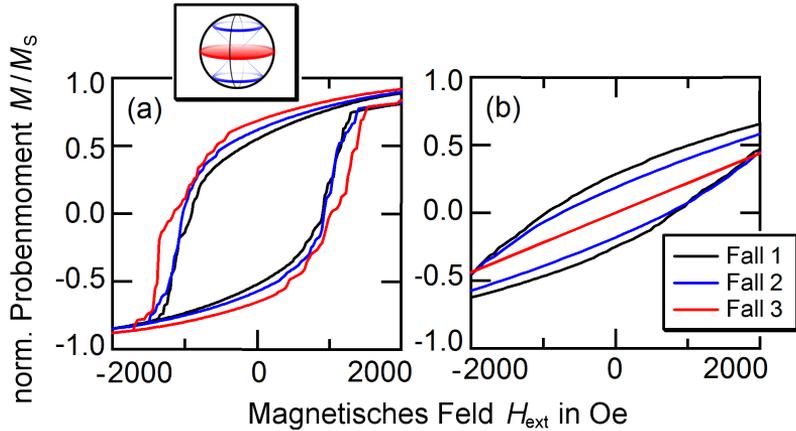


Abb. 6.7.: Simulierte Hysteresekurven eines  $10 \times 10$  Partikel-Arrays. In Abbildung (a) sind die in-plane und in Abbildung (b) die out-of-plane Simulationen für sphärische Partikel uniaxialer Anisotropie mit  $K_u = 10^5 \text{ J/m}^3$  gezeigt. Die Schemazeichnung visualisiert die verschiedenen Verteilungen der leichten Achsen.

Tab. 6.2.: Aus den Simulationen resultierende charakteristische Daten für verschiedene Anisotropiekonstanten  $K$ .

Fall	$K$ in $\text{kJ/m}^3$	$M_{R,\parallel} / M_{R,\perp}$ in $M_S$	$H_{C,\parallel} / H_{C,\perp}$ in Oe	$\chi_{N,\parallel} / \chi_{N,\perp}$ in $\text{mOe}^{-1}$
uniaxial 1	50	0,6485 / 0,1403	408,56 / 370,65	6,26 / 0,47
uniaxial 2	50	0,7084 / 0,1155	427,98 / 348,27	6,88 / 0,35
uniaxial 3	50	0,7095 / $\approx 0$	473,42 / $\approx 0$	3,41 / 0,34
uniaxial 1	100	0,5356 / 0,2673	906,03 / 884,72	2,97 / 0,37
uniaxial 2	100	0,5952 / 0,1841	976,00 / 746,60	3,67 / 0,30
uniaxial 3	100	0,6682 / $\approx 0$	1087,49 / $\approx 0$	1,04 / 0,22
uniaxial 1	150	0,5400 / 0,3366	1527,03 / 1534,88	3,48 / 0,40
uniaxial 2	150	0,6048 / 0,2429	1480,74 / 1210,44	2,60 / 0,23
uniaxial 3	150	0,6198 / $\approx 0$	1661,77 / $\approx 0$	1,36 / 0,17

Anisotropie, bestehend aus geometrischen und magnetokristallinen Beiträgen, hat keine out-of-plane Komponente mehr. Daher verhält sich das System analog dem amorphen System aus Abbildung 6.6 (a). Des Weiteren zeigt  $\chi_{N,\parallel}$  keine klare Tendenz für die in-plane Messungen, was durch die sprunghafte Änderung der Magnetisierung gegenüber dem extern angelegten Magnetfeld begründet werden kann. Das Auftreten dieser Sprünge wird im Anschluss an die Resultate der out-of-plane Messungen diskutiert. Für die out-of-plane Werte kann für fallende  $\langle k_z \rangle$  eine abnehmende Tendenz für  $\chi_{N,\perp}$  beobachtet werden. Auffällig ist allerdings, dass diese Tendenz unabhängig von der gewählten Anisotropiekonstante ist. Es lässt sich jedoch sagen, dass die in- und out-of-plane Daten für größer werdende Anisotropiekonstanten vergleichbare Werte annehmen. Daran lässt sich erkennen, dass die Anisotropieenergie über den Beitrag der dipolaren Wechselwirkung dominiert.

Im Vergleich zu den experimentellen Daten lässt sich feststellen, dass die aus den Simulationen gewonnenen Werte für Remanenz  $M_R$  und Koerzitivität  $H_C$  viel größer sind als die der experimentell bestimmten Daten. Im Unterschied zu den gemessenen Magnetisierungskurven weisen die simulierten Hysteresen eine eher stufenweise Charakteristik auf. Diese Abweichungen können durch eine Vielzahl von Vereinfachungen hervorgerufen werden: (a) die Temperatur wurde nicht mit in Betracht gezogen, was zu einer erhöhten Stabilität führt. Diese würde sich durch eine breitere Hysterese manifestieren, also durch eine größere Koerzitivität. (b) Im Vergleich zum experimentellen System wurde nur eine sehr geringe Anzahl an Partikeln simuliert. Das Auftreten von kleinen Domänen (vgl. Abbildung 6.6), die in ihrer Gesamtheit im externen Magnetfeld schalten führt, zum Auftreten von Schultern in der Magnetisierungscharakteristik. (c) Die Annahme eines perfekt besetzten Gitters führt zu einem anisotropen Antwortverhalten [2]. In der experimentellen Realisierung zeigen die Daten aber auf Grund der statistischen Orientierung der Nanopartikel auf dem Substrat immer einen Durchschnitt über alle Messrichtungen. (d) Des Weiteren ist ein kleiner Teil des Substrates statt mit einer Monolage mit einer Multilage von magnetischen Partikeln beschichtet. Auch wenn diese Bereiche nur einen geringen Flächenanteil ausmachen, findet man in ihnen eine große Anzahl von Partikeln. Resultierend tritt eine Erhö-

hung der  $z$ -Komponente des mittleren Anisotropievektors  $\langle k_z \rangle$  auf und eine Verringerung des beobachteten Effekts.

Durch den Vergleich der experimentellen Daten mit den Simulationen ist es möglich ein Modell vorzuschlagen, dass die Erhöhung der Anisotropie während der Behandlung der Nanopartikel-Ensemble mit Wasserstoffplasma erklärt. Es findet eine Umorientierung der magnetokristallinen leichten Achse in die Probenebene statt. Dabei richtet sie sich entlang des Streufeldes benachbarter Partikel aus. Die dadurch hervorgerufene Erhöhung der Komponenten der magnetokristallinen Anisotropie in der  $xy$ -Ebene führt zu einem harten Schaltverhalten der in-plane Richtung, sowie zu einem weichen Schaltverhalten in der out-of-plane Richtung.

Interessant ist nun die Fragestellung, welche Auswirkungen zu erwarten sind, wenn die verwendeten Nanopartikel nicht in der uniaxialen hcp-Co Phase sondern in einer kubischen Co-Phase vorliegen. Dies soll im Folgenden untersucht werden.

### 6.3. Partikel mit kubischer Anisotropie

Um zu untersuchen in welcher Weise die Kristallanisotropie einen Einfluss auf die Resultate hat, wurden  $(6,09 \pm 1,14)$  nm große Co-Nanopartikel synthetisiert, die in der  $\epsilon$ -Co Phase vorliegen und somit eine kubische Anisotropie aufweisen. Die Synthesevorschrift ist Kapitel A.1.2 zu entnehmen. Da auch hier die Deposition der Nanopartikel durch das Dippverfahren erfolgen konnte, ist eine gute Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet. Die Analyse der Daten erfolgt analog zu Kapitel 6.2, wobei als gegeben angesehen wird, dass das Plasma keinen Einfluss auf die Partikelmorphologie hat. Wie aus Abbildung 6.8 zu erkennen ist, tritt auch bei kubischen Nanopartikeln eine Änderung des Hystereseverlaufes auf, die allerdings kleiner als bei den hcp-Co Partikeln erscheint. Zur besseren Vergleichbarkeit ist in Abbildung 6.8 sowohl die Messungen für kubische Anisotropie als auch die für uniaxiale Anisotropie abgebildet. Tabelle 6.3 stellt die Messdaten beider Phasen gegenüber.

Im Vergleich zu den Messungen der hcp-Co Partikel zeigen die Messungen

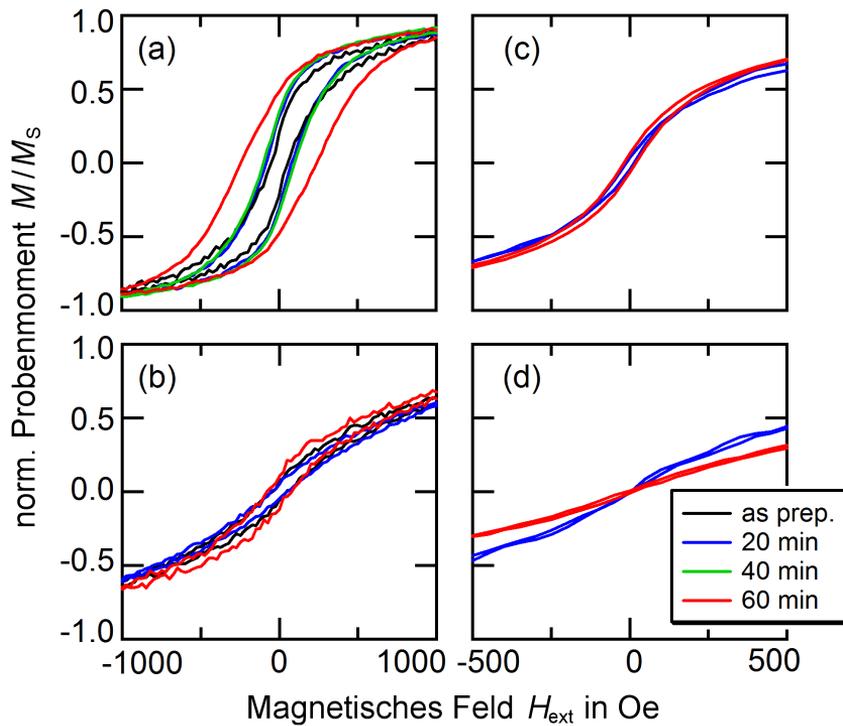


Abb. 6.8.: AGM-Messungen von Monolagen aus Nanopartikeln in Abhängigkeit der Behandlungsdauer mit einem Wasserstoffplasma. (a) und (b) zeigen das Verhalten von Partikeln mit uniaxialer Anisotropie für ein in-plane bzw. out-of-plane gerichtetes Messfeld. (c) und (d) zeigen die analogen Resultate für Partikel, die eine kubische Anisotropie aufweisen.

## 6. Aufbereitung der magnetischen Nanopartikel

Tab. 6.3.: Vergleich der charakteristischen Daten der AGM-Messungen für verschiedene Behandlungszeiten und verschiedene Elementarzellen der Proben im Wasserstoffplasma.

Behandlungszeit	$M_{R,\parallel}/M_{R,\perp}$ in $M_S$	$H_{C,\parallel}/H_{C,\perp}$ in Oe	$\chi_{N,\parallel}/\chi_{N,\perp}$ in $\text{mOe}^{-1}$
hcp-Co, as prep.	0,200 / 0,059	56,72 / 44,40	2,95 / 1,43
hcp-Co, 20 min	0,297 / 0,039	84,63 / 56,60	3,30 / 0,80
hcp-Co, 40 min	0,333 / 0,067	100,51 / 63,17	3,38 / 0,82
hcp-Co, 60 min	0,478 / 0,096	242,60 / 73,99	2,17 / 1,38
$\epsilon$ -Co, as prep.	0,028 / 0,010	10,69 / 10,02	2,65 / 1,01
$\epsilon$ -Co, 20 min	-0,018 / 0,007	-6,27 / 5,76	2,84 / 1,23
$\epsilon$ -Co, 40 min	0,004 / 0,021	1,27 / 20,64	3,01 / 1,02
$\epsilon$ -Co, 60 min	0,060 / 0,010	18,40 / 11,70	3,23 / 0,85

der  $\epsilon$ -Co Partikel keine erkennbare Tendenz der Remanenzmagnetisierung  $M_R$  und der Koerzitivität  $H_C$  in Abhängigkeit der Plasmabehandlungszeit (Tabelle 6.4). Statt dessen lassen sich steigende in-plane und fallende out-of-plane Werte für  $\chi_N$  ablesen, die bei den Messungen an den hcp-Nanopartikeln nicht gefunden wurden. Wodurch dieser Unterschied resultiert, soll im Folgenden analysiert werden.

Um einen Phasenübergang auszuschließen, wurden vor und nach der Plasmabehandlung XRD-Messungen gemacht. Diese sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Messungen zeigen eindeutig, dass die Partikel in der  $\epsilon$ -Co Phase kristallisiert sind. Alle dafür charakteristischen Peaks konnten eindeutig identifiziert werden. Die scharf ausgebildeten Reflexe, die auf sehr hohe Kristallinität hindeuten, entsprechen denen des Si-Substrates. Es liegen keine Peaks der hcp-Co oder der fcc-Co Phase vor. Da die Iridium Peaks sehr nah an denen der  $\epsilon$ -Co Phase liegen, wurde die Probe nach der Plasmabehandlung statt mit Iridium durch eine dünne Platin-Schicht bedeckt. Auch der Pt(1 1 1) Peak ist klar erkennbar. Da die Nanopartikel direkt vor den Messungen synthetisiert wurden, ist keinerlei Oxidation sichtbar. Die Messungen vor und nach der Plasmabehandlung sind identisch, wodurch ein Phasenübergang als mögliche Ursache ausgeschlossen werden kann.

Die folgenden mikromagnetischen Simulationen sollen Aufschluss über die Ursachen der gefundenen Abweichungen geben. Um die Überlegungen

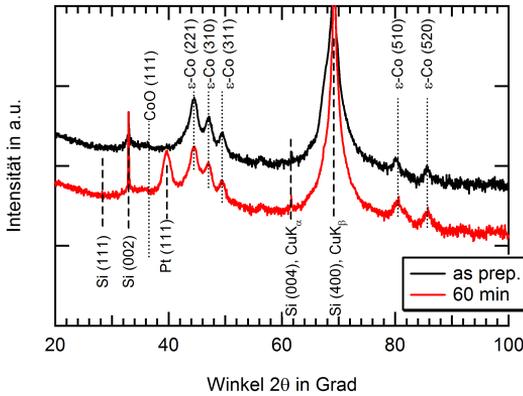


Abb. 6.9.: XRD-Messungen der  $\epsilon$ -Co Nanopartikel vor (schwarz) und nach (rot) der Plasmabehandlung. Auch in diesem Fall konnte der Nachweis erbracht werden, dass das Plasma keinen Phasenübergang induziert.

im Falle der hcp-Co Partikel für die  $\epsilon$ -Phase zu prüfen, wurde das gleiche Partikel-Array mit denselben Parametern verwendet. Allerdings wurde jetzt eine kubische Anisotropie mit Anisotropiekonstante  $K_c = 50 \text{ kJ/m}^3$  angenommen. Des Weiteren wurden für das kubische System zwei verschiedene Verteilungen des Anisotropievektors angenommen, die ebenfalls durch eine erhöhte Ordnung der Anisotropierichtungen bzw. der leichten Richtungen durch den Einfluss des Plasmas motiviert sind:

1. gleichmäßig in alle Raumrichtungen verteilt,
2. eine leichte Achse weist in die  $z$ -Richtung, die senkrecht zur Substratoberfläche angenommen wird.

Die numerischen Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten findet sich eine Zunahme von  $\chi_{N,\parallel}$  und eine Abnahme von  $\chi_{N,\perp}$ . Die sehr schwache Anisotropie führt auf Grund einer erhöhten Anzahl leichter Achsen in der Probenebene im Fall der geordneten leichten Richtungen zu einem weicherem Schaltverhalten. Die verglichen mit den experimentell gewonnenen Daten hohen Koerzivitäten lassen sich wieder auf vernachlässigte thermische Einflüsse zurückführen. Sowohl im uniaxialen als auch im kubischen Fall deutet die Übereinstimmung der experimentellen und numerischen Daten darauf hin, dass das Plasma eine Ordnung kristallographischer Eigenschaften induziert.

## 6. Aufbereitung der magnetischen Nanopartikel

---

Tab. 6.4.: Aus den Simulationen resultierende charakteristische Daten für verschiedene Anisotropiekonstanten  $K$ .

Fall	$K$ in $\text{kJ/m}^3$	$M_{R,\parallel}/M_{R,\perp}$ in $M_S$	$H_{C,\parallel}/H_{C,\perp}$ in Oe	$\chi_{N,\parallel}/\chi_{N,\perp}$ in $\text{mOe}^{-1}$
kubisch 1	50	0,4216 / 0,0573	225,26 / 169,82	1,8716 / 0,3519
kubisch 2	50	0,0470 / 0,1266	20,13 / 404,84	2,3348 / 0,3127

## 7. Transportmessungen

In Kapitel 4 wurden Einflussmöglichkeiten auf die geometrische Struktur der Partikelanordnungen während des Selbstordnungsprozesses dargestellt. Sobald die geometrische Konfiguration ihren Gleichgewichtszustand erreicht hat, wird die Dynamik des Ensembles von Remagnetisierungsprozessen dominiert. Dabei beeinflussen sich benachbarte Partikel durch ihre dipolare Kopplung. Die Wechselwirkungen können dabei so stark sein, dass selbst superparamagnetische Partikel eine Hysterese zeigen. Um die magnetischen Eigenschaften solcher Systeme näher charakterisieren zu können, bietet sich die Möglichkeit *elektrischer Transportmessungen* an. Durch Einbetten magnetischer Nanopartikel in eine nicht-magnetische Matrix bilden sie die Komponenten eines granularen Systems, das *spinabhängige Transporteigenschaften* der Elektronen zeigt. Abhängig vom Matrixmaterial können dabei verschiedene Effekte auftreten: während die Wahl einer leitenden Matrix in einem *Riesenmagnetowiderstandseffekt* (engl. *Giant Magneto Resistance - GMR*) resultiert, tritt für isolierende Matrixmaterialien der *Tunnelmagnetowiderstandseffekt* (engl. *Tunneling Magneto resistance - TMR*) auf. Seit der Entdeckung des granularen GMR-Effekts durch Xiao et al. [77] und Berkowitz et al. [78] an Co/Cu-Systemen wurden diverse Präparationsmethoden zur Herstellung granularer Strukturen untersucht, um die Eigenschaften der Systeme möglichst optimal den Anwendungen anzupassen. Die meisten Verfahren basieren auf top-down Methoden wie co-Sputtern oder co-Verdampfen [79, 80, 81, 82]. Ein erster bottom-up Ansatz zur Herstellung granularer Strukturen basiert auf der simultanen Deposition von Partikeln in der Gasphase [83]. Durch diesen Ansatz können nicht nur Verunreinigungen auf Grund paramagnetischer Einschlüsse im Matrixmaterial vermieden werden, sondern es konnten auch gezielte Untersuchungen diverser Einflussmöglichkeiten wie Partikelgröße oder Volumenverhältnisse für verschiedene Materialien vorgenommen werden [83, 84]. Im Jahr 2007 zeigten

Tan et al., dass auch nasschemisch hergestellte, ligandenstabilisierte Nanopartikel für einen bottom-up Ansatz zur Herstellung granularer TMR-Systeme geeignet sind. Dabei fungiert die isolierende Ligandenhülle als Matrix [85, 86].

In dieser Arbeit werden Transportphänomene an zweidimensionalen Strukturen von Co-Nanopartikeln untersucht, die in einer leitenden Matrix eingeschlossen sind. Die in den Kapiteln 6 und A.3 beschriebene Entfernung der isolierenden Ligandensysteme, beispielsweise mittels eines Wasserstoffplasmas, ist daher zwingend notwendig.

Die Realisierung solcher granularer Devices ist für die Forschung von besonderem Interesse, da sie eine Tür für zahlreiche technologische Anwendungen öffnet, von denen die beiden Wesentlichsten im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen:

**Magnetoresistive Datenspeicherung:** Wie in Abbildung 7.1 (a) gezeigt, hängt der elektrische Widerstand eines Partikel-Schicht-Systems von der relativen Orientierung des magnetischen Partikelmoments gegenüber der magnetischen Ausrichtung einer Referenzelektrode ab. Da die elektronischen Eigenschaften dieser Art von Device durch die quantenmechanische *Spin-Spin-Wechselwirkung* beeinflusst werden, spricht man auch von einem *Spintronic-Device*. Nimmt man an, dass die magnetischen Momente individueller Partikel eines Ensembles entweder parallel oder antiparallel zum magnetischen Moment einer Referenzelektrode ausgerichtet sind, so ließen sich verschiedene Widerstandswerte als Bit-Wert 0 oder 1 interpretieren (Abbildung 7.1 (b)). Daher kann ein solches Ensemble als *magnetischer Datenspeicher* fungieren, bei dem jedes einzelne Partikel als ein Bit von Informationen angesehen wird. Damit können theoretisch Datenspeicherdichten von bis zu 10 000 Gigabit/in<sup>2</sup> erreicht werden. Das ist deutlich mehr als die momentan erreichten Speicherdichten (Seagate, bis zu 625 Gigabit/in<sup>2</sup>, 2011). Die Technologie der Datenspeicherung ist allerdings nur eine mögliche Anwendung granularer magnetischer Strukturen.

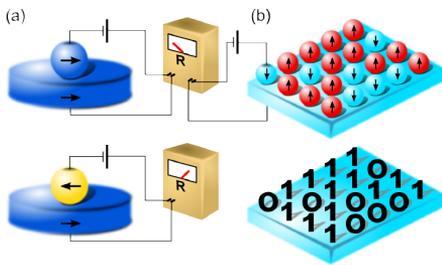


Abb. 7.1.: Schematische Darstellung eines granularen magnetoresistiven Spintronic-Devices. (a) Widerstand eines Partikel-Ensembles in Bezug zu einer Referenzelektrode. Parallele Ausrichtung der magnetischen Momente führt zu einem niedrigeren Widerstand als die antiparallele Ausrichtung. (b) Ein hypothetisches Array magnetischer Nanopartikel. Jedes Partikel fungiert als ein Bit Information, wobei der Bit-Wert durch den elektrischen Widerstand definiert ist. [4]

**Der granulare GMR-Sensor (gGMR-Sensor):** Eine Idee, die in unserer Arbeitsgruppe entstand, ist die Anwendung der granularen Filme zur Entwicklung eines neuartigen magnetischen Feldsensors, dem *granularen GMR-Sensor* [2]. Die konzeptionelle Idee ist die Folgende: eine ungestörte Referenzkonfiguration wird einem externen Störeinfluss ausgesetzt, was in einer Variation der magnetischen Konfiguration resultiert und somit zu einer messbaren Änderung des elektrischen Widerstandes führt. Da das Messsignal des Sensors von dem Magnetfeld entlang des Sensorarrays abhängt, lassen sich daraus Rückschlüsse auf die Eigenschaften der magnetischen Störquelle ziehen. Im Gegensatz zu herkömmlichen magnetischen Sensoren bildet der gGMR-Sensor einen entscheidenden Vorteil. Bei der Verkleinerung der Dimension eines magnetischen Schichtsystems wird auf einer Größenskala von einigen hundert Nanometern die magnetische Austauschkopplung die dominierende Kraft, was in einer großen magnetischen Steifigkeit des Systems resultiert. Das hat zur Folge, dass das Antwortsignal des Sensors unterhalb thermischer Rauschbeiträge fällt und somit nicht mehr detektiert werden kann. Im Fall des gGMR-Sensors wird die Austauschkopplung durch räumliche Trennung der magnetischen Momente aufgehoben. Dadurch wird die Ausrichtung der Momente parallel zu einem externen Störfeld weniger behindert, was zu einer deutlich erhöhten Sensitivität des Sensors gegenüber kleinen Störeinflüssen führt.

Da Systeme im Größenbereich weniger Nanometer allerdings schwer zu

beobachtet sind, stützt sich die Entwicklung neuartiger Devices nicht unwesentlich auf die Resultate numerischer Simulationen. In den folgenden Kapiteln soll zunächst auf den Ursprung des GMR-Effekts eingegangen werden (Kapitel 7.1). Anschließend werden an Hand von Simulationen und ihrer experimentellen Realisierung mögliche Einflüsse auf Spintronic-Devices diskutiert. Die Resultate wurden in [2, 4, 62, 87, 88, 89] veröffentlicht.

### 7.1. Der Ursprung des GMR-Effekts

Der Effekt des *Riesenmagnetowiderstandes* (*GMR*) wurde an magnetischen Multischichtsystemen entdeckt [16]. Da die Streuwahrscheinlichkeit der Leitungselektronen in ferromagnetischen Schichten von der Spinrichtung der Elektronen relativ zur Magnetisierungsrichtung der Schicht abhängt, lässt sich der Widerstand als Summe der einzelnen Beiträge der *spin-up* und *spin-down* Elektronen beschreiben [90]. Dabei streuen die Elektronen mit antiparalleler Ausrichtung stärker als die mit parallelem Spin. Da der Widerstand also von der Magnetisierungsrichtung der Schichten abhängt, kann er durch Anlegen eines externen Magnetfeldes beeinflusst werden. Die GMR-Effektamplitude, oder auch kurz GMR, ist dann als die Differenz des minimalen ( $R_{\min}$ ) und maximalen ( $R_{\max}$ ) Widerstandes definiert, normiert auf das Widerstandsminimum [13]:

$$GMR \equiv \frac{\Delta R}{R_{\min}} = \frac{R_{\min} - R_{\max}}{R_{\min}} \quad (7.1)$$

Sei an dieser Stelle nochmal auf die spinabhängige Streuwahrscheinlichkeit eingegangen, so kann eine phänomenologische Beschreibung dieses Effektes durch das 1964 von Mott et al. vorgestellte *Zwei-Kanal-Modell* gegeben werden [91]. Abbildung 7.2 (a) zeigt eine schematische Darstellung dieses Modells. Zur Vereinfachung sind dort nur Streuprozesse an den Grenzflächen der Schichten dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass bei paralleler Ausrichtung der Magnetisierungen der Schichten, hervorgerufen durch ein starkes magnetisches Feld, Streuung nur für eine Spinrichtung auftritt. Eine antiparallele Ausrichtung führt hingegen zu einer Streuung in beiden Spinkanälen, was zu einem erhöhten Widerstand führt. Dieses Verhalten wird durch die in

Abbildung 7.2 (b) illustrierte Parallelschaltung der Widerstände der beiden Leitungskanäle nochmals verdeutlicht. Diese zeigen in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, dass der Widerstand für eine antiparallele Ausrichtung der ferromagnetischen Schichten höher ist als für eine parallele.

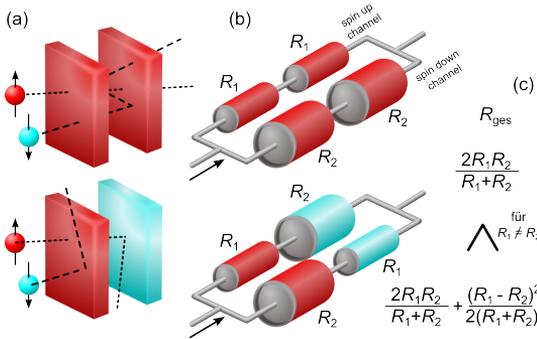


Abb. 7.2.: (a) Schematische Darstellung des Zwei-Kanal-Modells. Die Elektronen werden an den Schichten, deren Magnetisierung antiparallel zum Elektronenspin ausgerichtet ist, gestreut. Teilgraphik (b) zeigt die zugehörigen Parallelschaltungen.

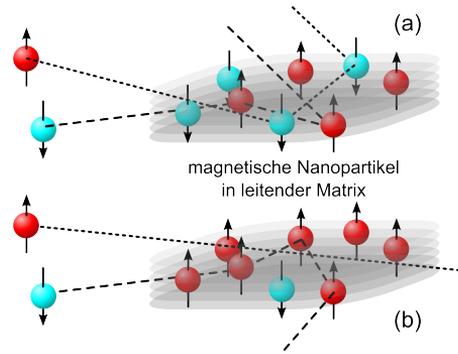
In 1992 haben Berkowitz et al. [78] und unabhängig davon Xiao et al. [77] ähnliche Phänomene an granularen magnetischen Systemen beobachtet, die in einer metallischen Matrix eingebettet sind. Die relative Änderung des Widerstandes einer solchen diskreten Anordnung ist mit den Abweichungen der winkelabhängigen Verteilungen der magnetischen Momente von einer durchschnittlichen Richtung korreliert. Diese lässt sich nach Wisser et al. [92] durch

$$\text{GMR} = 1 - \frac{C}{2} \langle 1 + \cos \theta \rangle^2 \quad (7.2)$$

beschreiben, wobei  $C$  ein Maß für die spinabhängige Elektronenstreuung und  $\theta$  der Winkel zwischen benachbarten magnetischen Momenten ist. Aus Gründen der Vereinfachung wird  $C$  in den Simulationen gleich 1 gesetzt. Das Phänomen der spinabhängigen Streuung lässt sich, in Analogie zu dem von Mott et al. vorgestellten Zwei-Kanal-Modell, skizzieren (Abbildung 7.3).

Das Anlegen eines sehr starken homogenen Magnetfeldes führt zum Aufbrechen der dipolaren Partikelkopplung und somit zur parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente der einzelnen Partikel. Da folglich alle Momente in dieselbe Richtung weisen, ist  $\theta \equiv 0$  und mit  $C = 1$  auch der  $\text{GMR} = 0$ . Eine starke externe Störung resultiert also in einem geringen magnetischen

Abb. 7.3.: Schematische Darstellung für die Elektronenpropagation durch das Matrixmaterial in Abhängigkeit des Elektronenspins in einem granularen System. Wenn kein externes Feld angelegt ist (a) befindet sich das System im Zustand maximaler Unordnung. Dies führt zu einem maximalen Widerstand. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes richten sich die magnetischen Momente der Partikel parallel zu den Feldlinien aus (b). Durch die erhöhte Ordnung des Systems nimmt der Widerstand ab.



Widerstand. Im Fall, dass kein externes Magnetfeld anliegt, ist die Ausrichtung der magnetischen Momente der Nanopartikel durch die gegenseitige dipolare Kopplung dominiert. Sie streben einen Zustand lokaler verschwindender Magnetisierung an und zeigen damit ein hohes Maß an Unordnung. Als Konsequenz dieser maximalen Unordnung ist die GMR-Effektamplitude  $GMR \approx 1$ .

## 7.2. Eigenschaften verschiedener Gleichgewichtszustände und ihr Antwortverhalten auf ein magnetisches Feld

Um ein erstes qualitatives Verständnis des magnetischen Verhaltens interagierender magnetischer Eindomänenteilchen zu erlangen, können unterschiedliche magnetische Gleichgewichtszustände betrachtet werden. In Abbildung 7.4 sind verschiedene Grundzustände für 64 Nanopartikel dargestellt, die als Lösungen des in Kapitel 2 eingeführten Gleichungssystems erhalten wurden. Hierbei wurden die folgenden Konfigurationen angenommen: (a)  $4 \times 4 \times 4$ , (b)  $8 \times 4 \times 2$  and (c)  $8 \times 8 \times 1$ . Die Abbildung zeigt links die in-plane (Farbcode: Scheibe) und rechts die out-of-plane (Farbcode: Ellipsoid) Komponenten des magnetischen Gleichgewichtszustandes.

Im Vergleich zu kontinuierlichen ferromagnetischen Systemen kann an

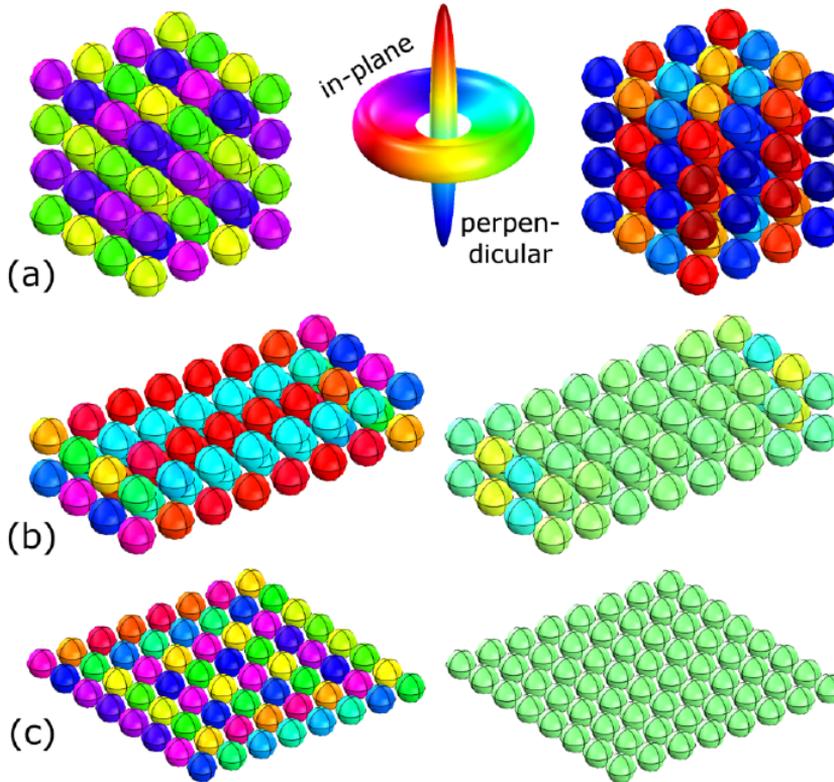


Abb. 7.4.: Berechnete Gleichgewichtszustände verschiedener Ensemble magnetischer Nanopartikel. Für die Berechnung wurden Partikel mit einem Durchmesser von 16 nm und einer Sättigungsmagnetisierung von 1000 kA/m angenommen. Während die linke Seite die  $xy$ -Komponenten darstellt, sind auf der rechten Seite die  $z$ -Komponenten dargestellt. [4]

diesen Systemen keine lokale Ordnung in Form von Domänen beobachtet werden. Das Fehlen der Austauschkopplung auf Grund der räumlichen Trennung einzelner Nanopartikel, resultiert in einem geringeren Grad an Ordnung. Die treibende Kraft in einem granularen System ist also die Minimierung der Streufeldenergie.

Betrachtet man die Entwicklung von (a) nach (c), so sieht man, dass die magnetischen Momente der einzelnen Partikel zunehmend parallel zur  $xy$ -Ebene ausgerichtet werden. Dies deutet bereits an, dass die geometrische Struktur der Ensemble einen starken Einfluss auf dessen magnetischen Gleichgewichtszustand hat.

Dazu wird ein externes homogenes Magnetfeld angelegt, das von 100 kA/m stufenweise bis -100 kA/m und zurück durchgefahen wird, so zeigt das Antwortverhalten eine starke Abhängigkeit von der Feldrichtung. Im kubischen Fall des  $4 \times 4 \times 4$ -Ensembles (Abbildung 7.5 (a)) zeigt sich ein isotropes paramagnetisches Verhalten für ein Feld, das parallel zur  $[1\ 1\ 1]$ -Richtung anliegt (blaue Linie). Im Gegensatz dazu zeigt die planare Geometrie (Abbildung 7.5 (b)) eine stark ferromagnetische Charakteristik für externe Magnetfelder, die in  $[1\ 1\ 0]$ - oder  $[1\ 0\ 0]$ -Richtung, also parallel zur Partikelebene angelegt werden (blaue und rote Kurve), wobei das Verhalten in  $[0\ 0\ 1]$ -Richtung, also der out-of-plane Komponente, dem eines perfekten Paramagneten entspricht (grüne Linie).

### 7.3. Einfluss auf die Mikrostruktur

Um ein Spintronic-Device auf der Nanoskala entwickeln zu können, ist ein umfassendes Verständnis des Parametereinflusses auf das Antwortverhalten der Systeme notwendig. Hier stellt sich die Frage nach den Freiheitsgraden eines granularen Systems die experimentell verändert werden können. Die folgenden Beispiele bieten einen Überblick:

**Magnetismus der Nanopartikel:** Die Sättigungsmagnetisierung der verwendeten Partikel kann durch die Wahl ihrer Materialeigenschaften, wie das Material selbst oder auch die kristalline Phase beeinflusst werden.

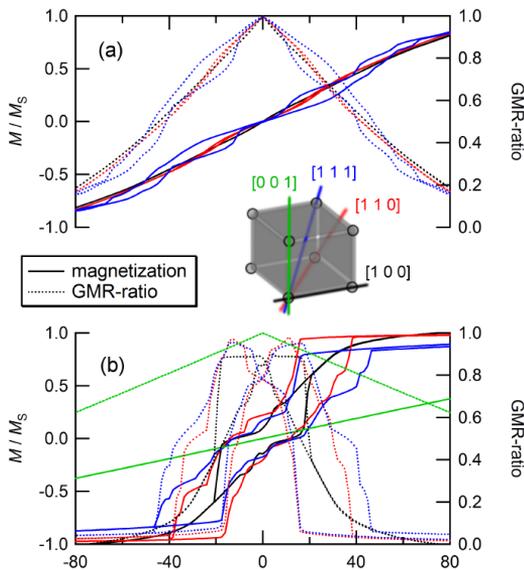


Abb. 7.5.: Berechnetes Antwortverhalten eines Ensembles magnetischer Nanopartikel auf ein externes Magnetfeld. Gezeigt sind die Resultate für verschiedene Ensemble mit jeweils 64 Partikeln, wobei die Messungen entlang der indizierten kristallographischen Richtungen erfolgten. In (a) sind die Ergebnisse für ein  $4 \times 4 \times 4$  Ensemble gezeigt und in (b) die entsprechenden Resultate für ein  $8 \times 8 \times 1$  Array. [4]

**Magnetokristalline Anisotropie:** Die kristallographischen Eigenschaften der Partikel können während oder im Anschluss an die Synthese beeinflusst werden. Verschiedene kristallographische Phasen resultieren in verschiedenen magnetokristallinen Anisotropien.

**Verunreinigungen:** Eine breite Größenverteilung oder das Einbringen von Fremdpartikeln ermöglicht die Einflussnahme auf die Störstellendichte.

**Symmetrie des Ensembles:** Durch geeignete Depositionsverfahren lassen sich neben hexagonalen auch kubische Symmetrien erzeugen.

Um einen ersten Eindruck zu erlangen, welche Auswirkungen diese Einflussmöglichkeiten auf das Antwortverhalten eines Partikel-Ensembles haben, wurden numerische Simulationen an einem  $10 \times 10$  Partikel-Array durchgeführt, das eine hexagonale Ordnung aufweist. Die Gitterkonstante beträgt dabei 20 nm und der Partikelradius 8 nm. Die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  wurde mit 1000 kA/m angesetzt und das Anisotropiefunktional  $f_{\text{ani}} \equiv 0$ . Zur besseren Vergleichbarkeit wird immer nur einer der folgenden Parameter

geändert, die anderen bleiben unverändert:

1. hexagonale und kubische Symmetrie des Ensembles
2.  $M_S = 2000 \text{ kA/m}$
3. uniaxiale magnetokristalline Anisotropie
4. kubische magnetokristalline Anisotropie
5. Einführung von 50 Vakanzen

Zur experimentellen Realisierung wurden im Mittel 6 nm große Co-Nanopartikel synthetisiert, die eine nur geringe Standardabweichung von 1,14 nm aufweisen. Eine XRD-Analyse zeigt, dass die Partikel in der  $\epsilon$ -Co Phase kristallisiert sind. Die exakte Synthesevorschrift ist Kapitel A.1.4 zu entnehmen. Die Partikel wurden an Hand von AGM- und GMR-Messungen charakterisiert. Vorversuche haben gezeigt, dass ein zweistufiger Spin-Coating Prozess zu einer optimalen Bedeckung der Partikel in einer Monolage führt. Dazu werden 25  $\mu\text{l}$  der Suspension auf ein Stück Si-Wafer aufgebracht, das zuvor auf dem Spincoater fixiert wurde. Die Probe wurde für 180 s bei 300 rpm rotiert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Eine resultierende Monolage ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Zur Entfernung der Ligandenhülle und zur Reduzierung oxidierter Bereiche wurden die Proben im Anschluss an den Spin-Coating Prozess für 20 Minuten einem Wasserstoffplasma ausgesetzt und anschließend in-situ mit einer 5 nm dicken Pt-Schicht bedeckt (vgl. auch Kapitel 6). Diese dient einerseits zum Schutz vor erneuter Oxidation und andererseits zur Kontaktierung der Probe im GMR-Messstand.

### 7.3.1. Einfluss der Symmetrie des Partikelensembles

Die magnetischen Momente der einzelnen Nanopartikel in einem Partikelensemble sind über ihre Streufelder gekoppelt. Im Vergleich zur Austauschkopplung bevorzugen solch dipolare Wechselwirkungen eine antiparallele Ausrichtung der Momente, was durch Abbildung 7.7 am Beispiel eines kubischen und eines hexagonalen  $10 \times 10$  Arrays verdeutlicht ist. Die out-of-plane Komponente ist wie in Kapitel 2 gesehen für zweidimensionale Strukturen

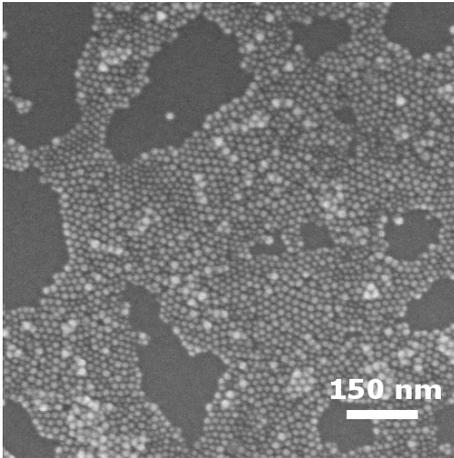


Abb. 7.6.: REM-Aufnahme einer aus einem zweistufigen Spin-Coating Prozess resultierende Monolage ca. 6 nm großer Co-Nanopartikel.

gering und wird in der Visualisierung im Weiteren nicht dargestellt. Der Farbcode beschreibt die Ausrichtung des magnetischen Momentes jedes einzelnen Partikels entlang der  $xy$ -Ebene.

Der Grad der lokalen Ordnung variiert zwischen den beiden gewählten Gittertypen. Die kubische Symmetrie, dargestellt in Abbildung 7.7 (a) favorisiert eine Ordnung der magnetischen Momente in einer vortexartigen Struktur. Diese elementaren Vortices sind sehr stabil gegen externe Störungen, was in einem Hysterese-Verhalten der Partikel resultiert (Abbildung 7.7 (c)). Im Gegensatz dazu zeigen die hexagonalen Ensemble nahezu keine Hysterese, was durch den Unterschied des Gleichgewichtszustandes begründet werden kann. Die Partikel der hexagonalen Symmetrie können ihre magnetischen Momente in verschiedenen Weisen ausrichten. Neben den bereits in Abbildung 2.4 gezeigten Domänen paralleler Ausrichtung finden sich auch, in Abhängigkeit der magnetischen Parameter Domänenstrukturen antiparalleler Ausrichtung. Zur Veranschaulichung wurden diese in Abbildung 7.7 (b) farblich hervorgehoben. Diese antiparallele Korrelation führt zu einer antiparallelen Ausrichtung der magnetischen Momente, wobei die Richtung den Linien benachbarter Partikel folgt. Die geometrische Struktur des Ensembles induziert also wieder eine magnetische Anisotropie. Resultierend kommt es zu einem Hysterese-Effekt im Antwortverhalten des hexagonal angeordneten

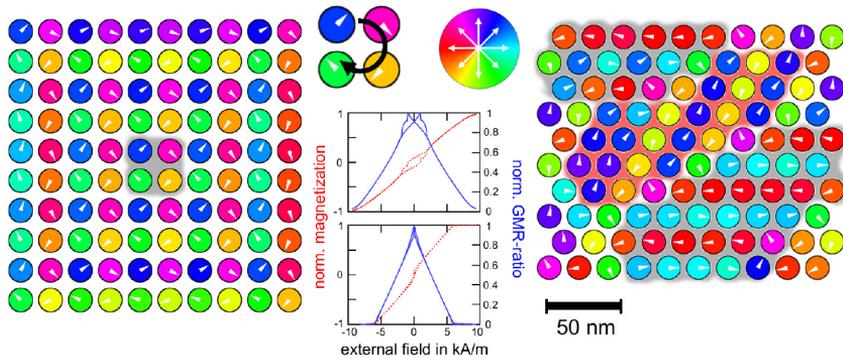


Abb. 7.7.: Berechnete Gleichgewichtszustände von  $10 \times 10$ -Partikel Arrays mit (a) kubischer und (b) hexagonaler Symmetrie. Die magnetischen Momente der kubischen Struktur richten sich in  $2 \times 2$ -Vortices aus, während die der hexagonalen Anordnung Domänen antiparalleler Ausrichtung favorisieren. [2]

Partikel-Arrays.

Die Existenz antiparallel geordneter Bereiche lässt für das Experiment, unter bestimmten Aspekten, ähnliche Eigenschaften wie bei einem ferromagnetischen Material erwarten. Auf Grund der Ordnungseffekte sind die Magnetisierungskurven eines Ferromagneten von der Vorgeschichte des Materials abhängig. Da eine analoge Bildung von Domänen in der hexagonalen Struktur beobachtet werden konnte, kann man erwarten, dass sich ein vergleichbares Verhalten in den Partikelsystemen findet. Iterative Messungen einer Probe unter identischen Bedingungen sollten daher zu abweichenden Resultaten führen. Dieses Verhalten konnte experimentell nachgewiesen werden. Abbildung 7.8 zeigt die GMR-Charakteristik der Startkonfiguration verglichen mit der Messung nach vier Iterationen. Es lässt sich nach iterativer Messung eine Verbreiterung der Kurve im Bereich des Nullfeldes erkennen, die darauf hindeutet, dass die gebildete Magnetisierungskonfiguration stabiler ist als die der Startkonfiguration. Das Anlegen eines externen Magnetfeldes verändert also die Magnetisierungskonfiguration des Partikel-Ensembles: mit der Zeit bilden sich größere Domänen, wodurch eine höhere Ordnung induziert wird. Dadurch wird die Stabilität erhöht und der GMR-Effekt verringert.

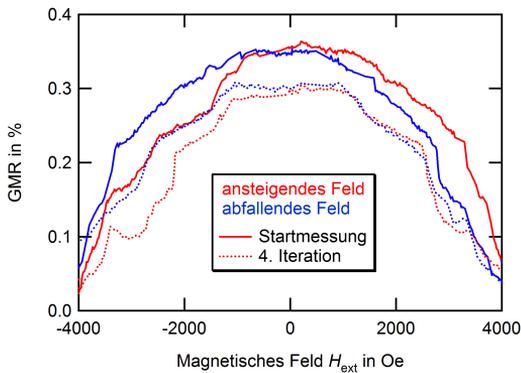


Abb. 7.8.: Iterative GMR-Messungen einer Nanopartikelprobe unter identischen Bedingungen. Die GMR-Charakteristik der vierten Iteration zeigt im Vergleich zu der Messung der Startkonfiguration eine Plateaubildung im Bereich des Nullfeldes, sowie eine Abnahme der GMR-Effektamplitude.

Die GMR-Messung zeigt einen stufenweisen Verlauf, wobei die Stufen symmetrisch zum Nullfeld auftreten. Diese Eigenschaft war erwartet und kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Schaltprozesse einzelner Domänen zurückgeführt werden.

### 7.3.2. Einfluss der Sättigungsmagnetisierung und der magnetokristallinen Anisotropie

In Abbildung 7.9 sind die numerischen Resultate der unter Punkt 2. bis 4. dargestellten Einflussmöglichkeiten zusammen mit der Referenz dargestellt. Ein größeres magnetisches Moment (rote Linie) erhöht das Feld, das zum Aufbrechen der interpartikulären dipolaren Wechselwirkung benötigt wird. Dies resultiert in einer Erhöhung des Sättigungsfeldes. Verschiedene Annahmen der magnetokristallinen Anisotropie zeigen eine Erhöhung der Koerzitivität und des Sättigungsfeldes. Generell gilt dabei, je weniger leichte Achsen vorhanden sind, desto härter ist das Schaltverhalten. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den Simulationen im Übergang von amorphen (alle Richtungen sind leichte Achsen, schwarz), über kubische (grün) zu uniaxialen (blau) Systemen wider.

Zur experimentellen Realisierung wurden zwei Suspensionen von Co-Nanopartikeln synthetisiert, die sich durch ihre kristalline Phase unterscheiden. Die exakten Synthesevorschriften sind in Kapitel A.1.1 und A.1.4 auf-

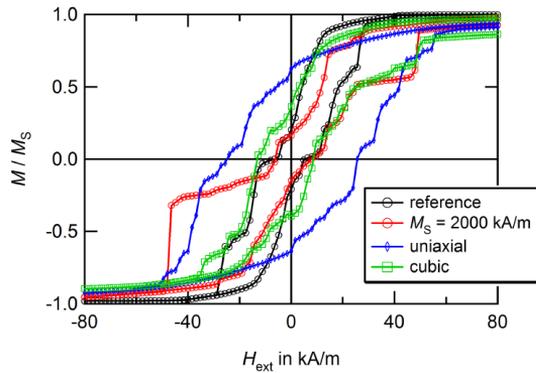


Abb. 7.9.: Berechnetes Hystereseverhalten eines  $10 \times 10$  Arrays magnetischer Nanopartikel für verschiedene Partikeleigenschaften. [4]

geführt. Abbildung 7.10 zeigt eine resultierenden GMR-Messung der  $\epsilon$ -Co Partikel im Vergleich zu der der hcp-Co Partikel.

Die Hin- und Rückrichtung ist durch die jeweiligen Pfeile gekennzeichnet. In Übereinstimmung mit den Simulationen lässt sich sofort erkennen, dass die Koerzivität der hcp-Co Partikel (uniaxial) im Vergleich zu denen, die in der  $\epsilon$ -Co Phase (kubisch) kristallisiert sind, deutlich erhöht ist. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass der mittlere Durchmesser der hcp-Co Partikel mit ca. 13 nm mehr als doppelt so groß ist wie der der ungefähr 6 nm großen  $\epsilon$ -Co Partikel. Auf Grund der Größe der hcp-Co Partikel sind die Messkurven ebenfalls vom ferromagnetischen Charakter überlagert. Allerdings ist auch zu beachten, dass in den Simulationen keinerlei Temperatureinflüsse berücksichtigt werden, was zur Folge hat, dass die simulierten Partikel auch ferromagnetische Eigenschaften zeigen.

Diese vielen Einflüsse lassen keine exakte Aussage darüber zu, ob der beobachtete Effekt einzig und allein durch die magnetokristalline Anisotropie der Partikel hervorgerufen wird. Es kann sich auch um eine Überlagerung mehrerer Effekte handeln. Um einen detaillierteren Einblick zu erlangen, müssten Partikel synthetisiert werden, die sich allein durch ihre kristalline Phase unterscheiden. Die weitergehende Untersuchung dieses Aspekts bleibt daher für künftige Fragestellungen offen.

Betrachtet man aber Abbildung 7.10 erneut, so lässt sich nicht nur eine Än-

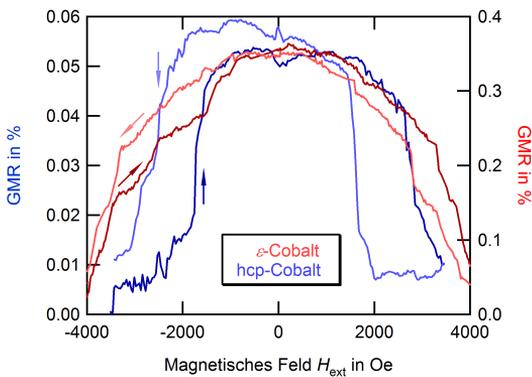


Abb. 7.10.: GMR-Messungen an Co-Nanopartikeln, die in unterschiedlichen Phasen kristallisiert sind. Im Vergleich zu den  $\epsilon$ -Co Partikeln zeigt die Messung der hcp-Co Partikel eine deutlich breitere Hysterese sowie ein direkteres Schaltverhalten, was sich an einem steileren Kurvenanstieg manifestiert.

derung der Hysterese, sondern auch in der Kurvenform beobachten: während die GMR-Charakteristik der Partikel, die in der  $\epsilon$ -Co Phase kristallisiert sind, einen sehr glockenförmigen Verlauf aufweist, zeigt der der hcp-Co Partikel ein deutlich direkteres Schaltverhalten sowie ein stärker ausgeprägtes Plateau im Bereich des Nullfeldes. Dieses Verhalten ist auf Grund der unterschiedlichen magnetokristallinen Anisotropien nicht weiter verwunderlich. Die  $\epsilon$ -Co Partikel zeichnen sich im Vergleich zur uniaxialen hcp-Co Phase auf Grund ihrer kubischen Anisotropie durch eine deutlich größere Anzahl an leichten Achsen aus. Da die Magnetisierung also in der Ebene mehr stabile Zustände einnehmen kann, zeigen sie ein deutlich weiches Schaltverhalten, als die hcp-Co Partikel. Da die hcp-Co Phase sich durch zwei stabile Zustände auszeichnet, ist das Schaltverhalten deutlich direkter: alle Partikel benötigen einen durch ihre magnetokristalline Anisotropie definierten Energiebetrag, um von einem ungeordneten in einen geordneten Zustand überzugehen. Die Form der Kurve enthält also auch Informationen über das Verhalten einzelner Partikel im externen Magnetfeld.

### 7.3.3. Einfluss induzierter Vakanzen

Der berechnete Einfluss der Vakanzen ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Genauso wie die Einführung der uniaxialen Anisotropie zeigt dieses System, verglichen mit dem Referenzsystem, eine viel größere Koerzitivität. Die Vakan-

zen induzieren eine geometrische Anisotropie des Partikel-Systems. Wie in Abbildung 7.11 angedeutet, folgt die magnetische Ordnung der geometrischen Struktur des Ensembles. Resultierend kommt es zu einer Erhöhung der Energiebarriere zwischen zwei leichten Achsen, was wiederum zu einem harten Schaltverhalten führt. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Untersuchung der Gleichgewichtszustände in Abbildung 7.4 für die out-of-plane Komponente gefunden. Im Gegensatz dazu existieren hier lokal jeweils zwei stabile Konfigurationen, die durch die beiden Ausrichtungen der Magnetisierung entlang der mikrostrukturellen Ordnung gegeben sind. Die Energiebarriere zwischen diesen beiden Konfigurationen ist allerdings sehr hoch, was eine vergrößerte Hysterese hervorruft.

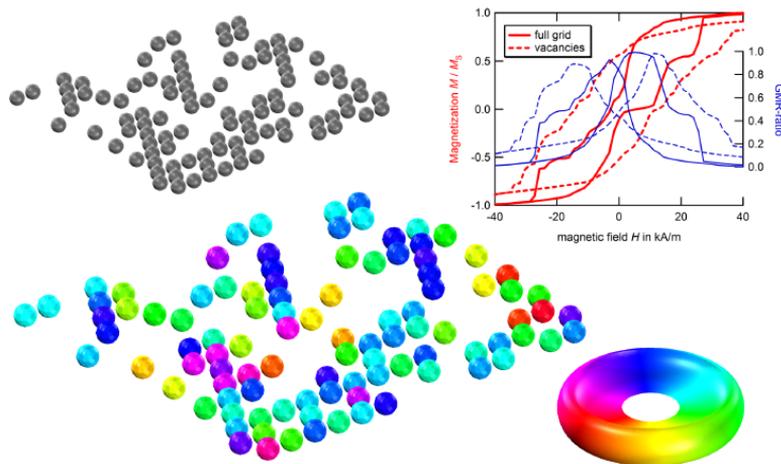


Abb. 7.11.: Dargestellt ist der berechnete Einfluss von Vakanzien. Die magnetischen Momente orientieren sich entlang der geometrischen Struktur des Ensembles. Durch die so induzierte lokale Formanisotropie steigt die Koerzitivität stark an. [4]

Zur experimentellen Realisierung wurde die Suspension der Co-Partikel mit Au-Nanopartikeln angereichert und soweit verdünnt, dass die Partikeldichte der resultierenden Suspension ungefähr der der ursprünglichen Lösung entspricht. Untersucht wurden drei verschiedene Verhältnisse von Cobalt

zu Gold: 1:1, 2:1, 3:1. Des Weiteren wurden die Untersuchungen für unterschiedlich große Au-Partikel der Firma *PlasmaChem* durchgeführt: die kleinen Partikel weisen einen mittleren Durchmesser von 3 nm auf, während der mittlere Durchmesser der großen Au-Partikel bei 6 nm liegt. Es ist zu erwarten, dass diese beiden Größen die Ordnung der Co-Partikel auf dem Substrat in verschiedener Weise beeinflussen, was wiederum zu einem Unterschied in der resultierenden lokalen geometrischen Anisotropie führen kann. Dieser Unterschied kann durch Abbildung 7.12 belegt werden.

Abbildung 7.12 zeigt TEM-Aufnahmen der reinen Co-Partikel (a) sowie Beispiele für Co/Au-Nanopartikel Proben. Dabei beziehen sich die Teilabbildungen (b) bis (e) auf die 3 nm großen Au-Partikel. Der Anteil an Au-Partikeln nimmt mit dem Verlauf von Teilgraphik (b) nach (d) kontinuierlich zu. In Teilabbildung (b) lässt sich erkennen, dass die Co-Partikel annähernd homogen über den gesamten Flächenbereich verteilt sind. Die Au-Partikel finden sich in den Zwischenräumen. Dabei verteilen sie sich vorwiegend um einzelne Co-Partikel. Dieses Verhalten wird durch Teilabbildung (e) verdeutlicht. Die Co-Partikel ordnen zumeist in einer hexagonalen Symmetrie. Im direkten Vergleich mit der in Teilabbildung (a) dargestellten Anordnung des reinen Co-Partikel Systems, finden sich hier allerdings auch erste kettenartige Strukturen, die eine lokale geometrische Anisotropie in dem System induzieren. Des Weiteren haben sich kleine Zwischenräume zwischen einzelnen Partikelagglomeraten gebildet, die eine eher inselartige Struktur hervorrufen, die ihrerseits wieder in einer Erhöhung der lokalen geometrischen Anisotropie des Systems resultiert. Die Au-Partikel ordnen sich an den Randbereichen dieser einzelnen erate an.

Wird der Anteil an Au-Partikeln in der Suspension erhöht (Abbildung 7.12 (c)), so findet sich eine analoge Anordnung, wobei mehr Partikel in den Zwischenräumen zu finden sind. Des Weiteren ist die Flächenbedeckung durch die Co-Partikel nicht mehr so homogen wie in Teilgraphik (b). Durch den erhöhten Anteil an Au-Partikeln lagern sich diese nicht mehr ausschließlich um die Co-Partikel an, sondern bilden selbst kleine Agglomerate, in denen sie in einer hexagonalen Struktur vorliegen. Dadurch finden sich immer mehr inselartige Strukturen in den Anordnungen der Co-Partikel, die durch Partikelketten miteinander verbunden sind. Die Erhöhung des Anteils an Au-Partikeln führt

daher zu einer weiteren Erhöhung der lokalen geometrischen Anisotropie. Bei weiterer Erhöhung des Au-Anteils werden diese Effekte zunehmend verstärkt (Abbildung 7.12 (d)).

Den STEM-Aufnahmen der Teilgraphiken (f) und (g) ist die resultierende Ordnung der Co-Nanopartikel in Anwesenheit der 6 nm großen Au-Partikel zu entnehmen. Als Beispiel wurde die Probe mit der höchsten Au-Konzentration gewählt, da diese den Zustand maximaler lokaler geometrischer Anisotropie beschreibt. In Teilabbildung (f) ist eine Bright-Field-Abbildung (BF) zu sehen. Es lässt sich erkennen, dass die lokale geometrische Anisotropie gegenüber der in Abbildung 7.12 (b) bis (d) gezeigten Proben deutlich erhöht ist. Auf Grund der ähnlichen Größe der Co- und Au-Partikel lassen sich diese nur schwer voneinander unterscheiden. Da die molare Masse von Gold mit 196,967 g/mol aber deutlich höher ist als die von Cobalt mit 58,933 g/mol, erscheinen die Au-Partikel auf der BF-Abbildung deutlich dunkler als die Co-Partikel. Um sicher zu gehen, wurde ein Ausschnitt des Bildes vergrößert und im HAADF-Modus dargestellt (Abbildung 7.12 (g)). Da dieser sensitiv für große Massen ist, erscheinen hier die Au-Nanopartikel deutlich heller als die Co-Partikel.

Für jede dieser Proben wurden AGM-Messungen durchgeführt, deren Werte für die Koerzivität  $H_C$  in Tabelle 7.1 zusammengefasst sind. Es lassen sich sofort zwei entscheidende Aussagen treffen:

1. Betrachtet man die einzelnen Konzentrationsreihen separat voneinander, so lässt sich erkennen, dass die Koerzivität mit steigendem Au-Anteil zunimmt. Wie zu erwarten, tritt also eine Erhöhung der gemessenen Anisotropie mit steigendem Au-Anteil, also einer steigenden Anzahl an Störstellen auf.
2. Vergleicht man nun die Konzentrationsreihen untereinander, so fällt auf, dass diese Zunahme an Anisotropie stärker ist für die Probe, der die großen Au-Partikel zugegeben wurde.

Dieses Verhalten war auf Grund von Abbildung 7.12 zu erwarten und wird durch die Resultate der AGM-Messungen verdeutlicht (Abbildung 7.13). Dargestellt ist die Referenzmessung der reinen Co-Nanopartikel im Vergleich zu Messungen an den Co/Au-Systemen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit

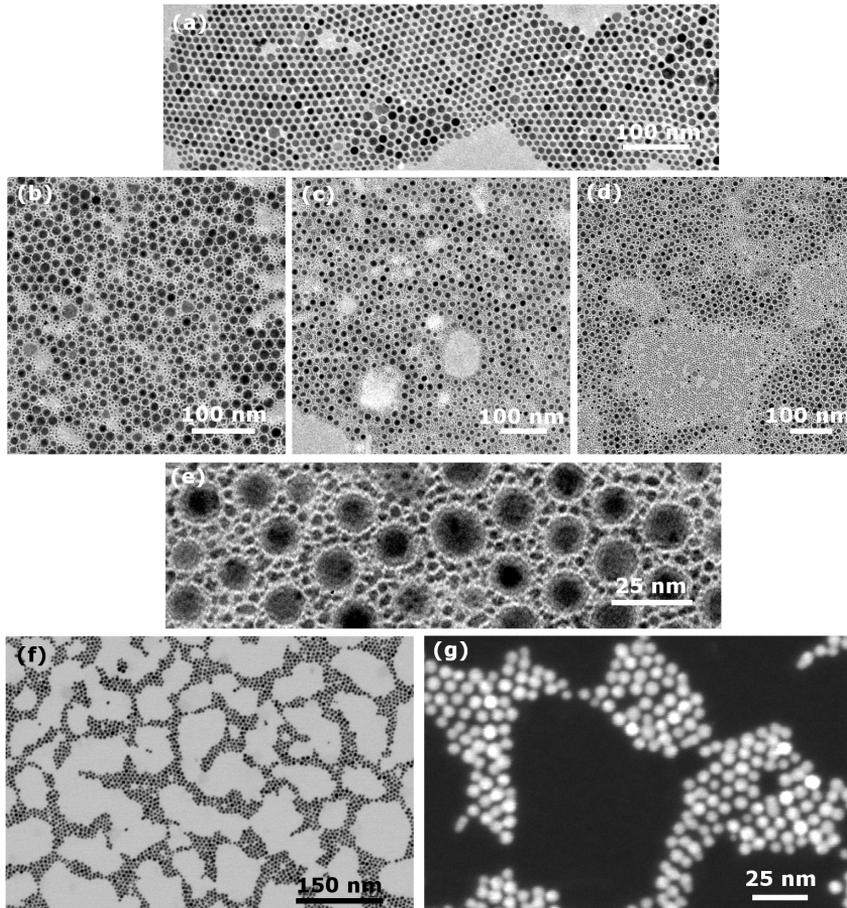


Abb. 7.12.: TEM-Abbildung der reinen Co-Nanopartikel (a) und der drei verschiedenen Co/Au-Mischungen. Der Anteil an Au-Partikeln steigt von Teilgraphik (b)→ (d) kontinuierlich an. Abbildung (e) stellt eine Vergrößerung der in (c) gezeigten Resultate dar. Die 3 nm großen Au-Partikel lagern sich kreisförmig um die ca. 6 nm großen Co-Partikel an.

wurden nur die Messungen der Proben mit maximalem Au-Anteil abgebildet. Deutlich ist die Erhöhung der Koerzitivität, sowie die Abflachung der Kurven zu erkennen.

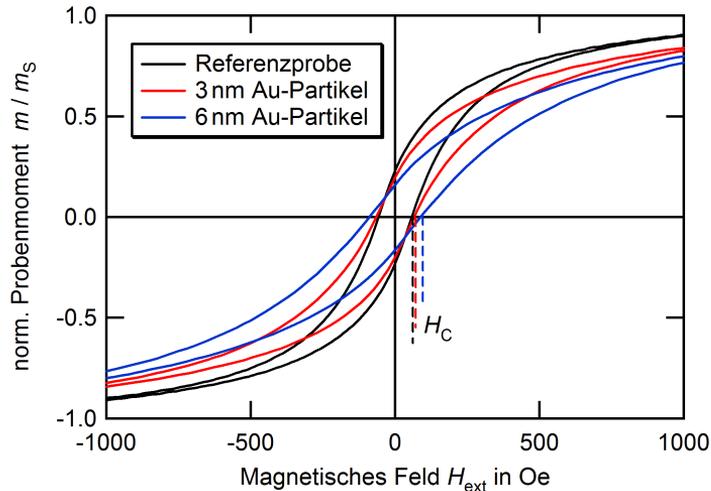


Abb. 7.13.: AGM-Messungen der Referenzprobe der reinen Co-Nanopartikel im Vergleich zu den Messungen der Co/Au-Systeme. Bei der Abbildung wurde sich auf die Darstellung der Proben mit maximalem Au-Anteil beschränkt.

Eine Erhöhung der Koerzitivität konnte auch bei den GMR-Messungen nachgewiesen werden. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten, zeigt Abbildung 7.14 nur den Vergleich der GMR-Charakteristik des reinen Co-Systems im Vergleich zu den Resultaten der Probe mit der maximalen Konzentration an kleinen Au-Nanopartikeln. Auffällig ist die starke Abnahme der GMR-Effektamplitude nach Zugabe der Au-Partikel. Diese ist dadurch zu begründen, dass natürlich auf gleicher Fläche nun viel weniger magnetisches Material vorliegt, dass zu einem GMR-Effekt beitragen kann.

Betrachtet man erneut Abbildung 7.12, so stellt sich eine wesentliche Frage: in Kapitel 7.3.1 wurde gezeigt, dass die Ausbildung von Domänen in einem Partikel-Array hexagonaler Symmetrie dazu führt, dass die GMR-Charakteristik von der Vorgeschichte des Systems abhängt. Durch das Ein-

System	Verhältnis Co:Au	$H_C$ in Oe
reine Co-Partikel	1:0	57,91
Co/Au (3 nm)	3:1	61,66
Co/Au (3 nm)	2:1	62,79
Co/Au (3 nm)	1:1	65,57
Co/Au (6 nm)	3:1	70,15
Co/Au (6 nm)	2:1	79,41
Co/Au (6 nm)	1:1	88,56

Tab. 7.1.: Messwerte für die Koerzitivitäten  $H_C$  der Co/Au-Nanopartikel Systeme.

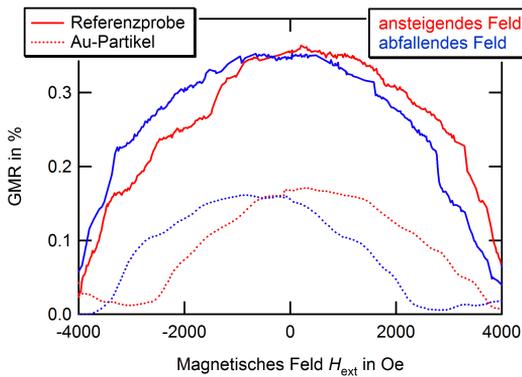
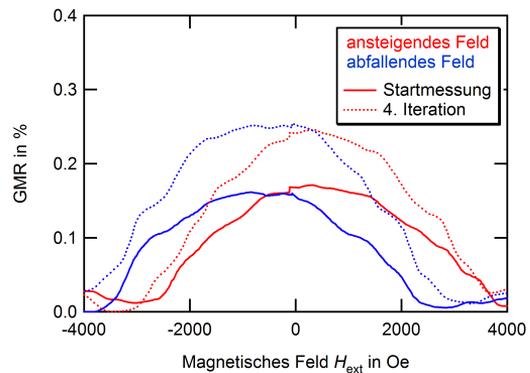


Abb. 7.14.: GMR-Messung des Co-Referenzsystems verglichen mit einer Messung für ein Co/Au-Nanopartikel-Array bei maximaler Au-Konzentration. Dargestellt ist nur die Messung für die ungefähr 3 nm großen Au-Partikel.

bringen der Au-Partikel wird die Ausbildung dieser Domänen allerdings eingeschränkt, was den Effekt deutlich verringern sollte. Interessant ist daher an dieser Stelle, wie sich das System unter iterativer Messung verhält.

Die Resultate dieser GMR-Messungen sind in Abbildung 7.15 dargestellt. Wie erwartet kommt es nicht zur Ausbildung eines Plateaus im Bereich des Nullfeldes. Die Au-Partikel verhindern die Ausbildung großflächiger Domänen in dem Ensemble.

Abb. 7.15.: Iterative GMR-Messungen einer Co/Au-Nanopartikelprobe unter identischen Bedingungen. Die GMR-Charakteristik der vierten Iteration zeigt keinerlei Plateaubildung im Bereich des Nullfeldes. Des Weiteren tritt eine Zunahme der GMR-Effektamplitude auf, die für das reine Co-Partikel System nicht berichtet werden konnte.



Darüber hinaus kommt es hier zu einem interessanten Effekt: iterative Messungen führen in diesem Fall zu einer Zunahme der GMR-Effektamplitude. Dieses Resultat ist gegensätzlich zu dem für reinen Co-Partikel. Dieser Effekt lässt sich durch die lokale Anisotropie der Probe erklären. Da die Ausbildung großflächiger Domänen durch die Au-Partikel unterdrückt wird, führt eine höhere Ordnung innerhalb der anisotropen Strukturen zu einer erhöhten Unordnung des Gesamtsystems und somit zu einer größeren Effektamplitude.

## 8. Ausblick

Nasschemisch synthetisierte Nanopartikel weisen einen wesentlichen Nachteil für elektronische Anwendungen auf: ihre stabilisierende Ligandenhülle wirkt isolierend. Um dieses Problem zu vermeiden bieten sich im Allgemeinen zwei Ansätze: entweder müssen andere Methoden zur Stabilisation gefunden werden, oder die Partikel müssen in einem anderen, reineren Herstellungsprozess präpariert werden. Eine Möglichkeit dafür bietet die Produktion der Partikel in der Gasphase. Dafür stehen eine Reihe von möglichen Verfahren wie Laserablation oder Inertgas-Kondensation zur Verfügung. Diese Verfahren basieren im Allgemeinen darauf, dass die Feststoffkomponenten in einer Hochvakuumanlage sublimiert werden. Im gasförmigen Zustand breiten sie sich durch konvektive Strömungen und Diffusion in die umgebende Inertgas-Atmosphäre aus. In einem Druckbereich von ungefähr  $10^{-3}$  mbar kommt es zu vermehrten Stößen zwischen den Molekülen, wodurch es zu einer Übersättigung kommt. Diese führt zu einer schnellen Nukleation und somit zur Bildung von Partikelkeimen. Das Wachstum der Keime basiert auf Brownscher Koagulation. Die resultierenden Partikel lagern sich auf einem Substrat ab [93].

Statt mit einem System aus Liganden, lassen sich die Partikel nach der Herstellung durch eine kontrollierte Oxidation schützen [94]. Beispielsweise führten Bönnemann et al. eine Methode zur milden Oxidation ein. Durch den Einlass synthetischer Luft bildet sich eine stabile CoO-Schale, die die Nanopartikel vor weiterer Oxidation schützt [95].

Ein großer Teil dieser Arbeit bestand darin, eine solche Vakuumanlage zu konstruieren und aufzubauen, die zur Herstellung der Nanopartikel in der Gasphase genutzt werden kann. Es gibt viele Möglichkeiten dies zu realisieren. Die letztendliche Entscheidung fiel auf eine Molekularstrahlepitaxie-Anlage (MBE), da diese darüber hinaus die Herstellung epitaktischer Schichtsysteme

me ermöglicht. Des Weiteren öffnet diese Anlage eine Tür zur Herstellung *molekularer Spintronic-Devices*.

Die folgenden Kapitel sollen einen Einblick in die grundlegende Planung und Konstruktion der MBE-Anlage bieten (Kapitel 8.1), sowie die ersten Resultate auf dem Gebiet der Nanopartikel-Herstellung (Kapitel 8.2) und der molekularen Spintronic (Kapitel 8.3) zusammenfassen.

## **8.1. Konstruktion und Inbetriebnahme eines Hybrid-Systems aus Molekularstrahlepitaxie- und Sputteranlage**

### **8.1.1. Grundlegende Planung**

Ein großer Teil dieser Arbeit bestand in der Konstruktion und dem Aufbau einer Molekularstrahlepitaxieanlage (MBE), die mit einer bestehenden Sputteranlage (Leybold L560) verbunden werden sollte.

Ziel war es, ein Hybrid-System aus MBE und Sputteranlage aufzubauen, das für zwei verschiedene Anwendungen genutzt werden kann:

1. zur Herstellung magnetischer Nanopartikel
2. zur Erzeugung epitaktischer Schichtsysteme

Dabei war zu beachten, dass für beide Anwendungen sehr verschiedene Druckbereiche benötigt werden. In dem System mussten also mehrere Flansche für verschiedene Vakuummessröhren vorgesehen werden. Wesentlich ist auch, dass zur Herstellung epitaktischer Schichten ein Ultrahochvakuum erforderlich ist. Die Kammer musste daher mit Cu-Dichtungen abgedichtet werden. Um den Druck zwischen  $5 \times 10^{-3}$  und  $1 \times 10^{-9}$  mbar regulieren zu können, werden Ventile benötigt, die die Pumpleistung zu den Pumpen regeln. Dazu wurde ein Bypass an der Kammer angebaut. Dieser bestand aus einer Verbindung zwischen der Hauptkammer der MBE und dem Turbopumpensystem. Der Querschnitt der Zuleitung durch den Bypass ist allerdings um einen Faktor vier kleiner als der des direkten Anschlusses der Pumpen an

die Kammer. Durch Schließen der direkten Zuleitung kann der Druck durch das Bypass-Ventil deutlich präziser reguliert werden. Gaseinlässe wurden eingeplant, die den zeitgleichen Einlass diverser Gase wie Stickstoff oder Argon ermöglichen. Verschieden positionierte Fenster wurden für eine exakte Probenübergabe benötigt. Des Weiteren wurden einige Blindflansche gesetzt um eine spätere Weiterentwicklung der Anlage zu erleichtern. Die Hauptkammer bietet die Möglichkeit zur Aufnahme von sechs Effusionszellen. Davon sind fünf gleichmäßig um die in der Mitte verteilt. Der Winkel der Einlässe für die Effusionszellen musste so gewählt werden, dass der Fokuspunkt auf der Position des Probenhalters liegt. Die Hauptkammer wurde in Kooperation mit der Mechanikwerkstatt der Universität Bielefeld nach diesen Vorgaben angefertigt. Das Gestell der MBE reguliert die Höhe der Anlage zum Anschluss an die Sputteranlage. Zur vereinfachten Weiterbehandlung der Proben wurden die Probenhalter der MBE so konstruiert, dass sie auch in diverse andere Geräte wie Ionenstrahlätzer oder die Plasmaanlage zur Reduktion der Liganden eingeschleust werden können. Da die entstehenden Nanopartikel sehr klein sind empfiehlt sich unter Anderem eine Analyse mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Zwecks dieser Anwendung wurden die Probenhalter die zur Aufnahme von Wafer-Stücken dienen noch dahingehend weiterentwickelt, dass sie auch zur Aufnahme von TEM-Netzchen geeignet sind. Auf Grund der resultierenden Höhe der konstruierten Substrathalter mussten die der Leybold-Sputteranlage neu entworfen werden. Um möglichst effektiv arbeiten zu können, wurden diese so konstruiert, dass sie die gleichzeitige Aufnahme von 5 Proben ermöglichen. In Abbildung 8.1 sind Fotos der Probenhalter gezeigt. Der in Abbildung 8.1 (a) gezeigte Probenhalter der MBE kann in den in Abbildung 8.1 (b) gezeigten Probenhalter der Leybold eingesetzt werden.

Zum Einschleusen konnte die Schleuse der Leybold verwendet werden. Der Substrathalter kann mit einem Wobble-Stick auf eine magnetische Transferstange übergeben werden. Der Probenhalter der MBE Anlage musste die Probe von der Transferstange übernehmen können. Er musste also drehbar und höhenverstellbar sein. Um die Proben in-situ ausheizen zu können, sollte er bis ungefähr 1000 °C beheizbar sein. Der Probenhalter wurde nach diesen Vorgaben von der Firma Createc Fischer & Co. GmbH hergestellt.

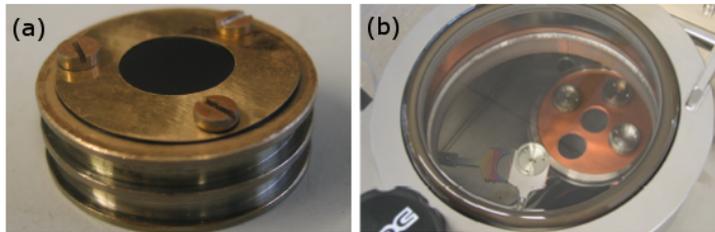


Abb. 8.1.: Abbildung (a) zeigt ein Foto des MBE-Substrathalters. Die Aufnahme der Substrathalter in den der Sputteranlage ist in Abbildung (b) dargestellt. Des Weiteren ist dort ein Ausschnitt der Schleuse abgebildet.

Dort wurde auch eine Hochtemperatureffusionszelle (HTC-40-10-2000-SHM-WK) erworben, die eine Temperatur bis 1700 °C ermöglicht. Die zwei bereits zur Verfügung stehenden Effusionszellen wurden durch drei Zellen erweitert. Diese wurden eigenständig in Kooperation mit Kollegen, der Mechanik- und der Elektronikwerkstatt der Universität Bielefeld konstruiert und gebaut. Zur Steuerung der Zellen dienen Proportional Integral Derivative (PID)-Regler der Firma Eurotherm.

Um die gewünschten Druckbereiche zu erreichen wurde ein mehrstufiges Pumpensystem benötigt: zweistufiges Turbopumpensystem, Pfeiffer TMU 260 (Saugvermögen 230 l/s) und TPU 050 (Saugvermögen 50 l/s), und einer Vorpumpe P.V.R. PHV 20 (Saugvermögen 24 m<sup>3</sup>/h).

Zum Schluss wurde die MBE Anlage mit dem Sputtersystem Leybold 560 verbunden. Die Verbindung erfolgte über ein manuell bedienbaren Ventils der Firma VAT. Damit die Turbopumpen, die Effusions- und Sputterquellen betrieben werden können musste das System an die Kühlwasserversorgung angeschlossen werden. Um die pneumatischen Ventile der Leybold und die Druckluftshutter der MBE bedienen zu können wurde das System an die Druckluftversorgung angeschlossen.

Der schematische Aufbau ist in Abbildung 8.2 (a) dargestellt. Abbildung (b) zeigt ein Foto des Aufbaus. Durch das Ausheizen der kompletten MBE-Kammer über einen Zeitraum von bis zu zwei Wochen bei ca. 120 °C kann bislang ein Basisdruck von  $1 \times 10^{-9}$  mbar erreicht werden.

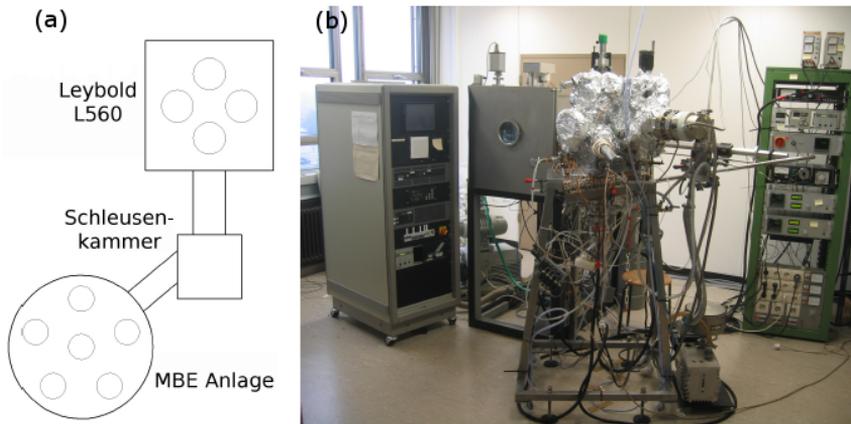


Abb. 8.2.: In (a) ist der schematische Aufbau der MBE Anlage dargestellt. Abbildung (b) zeigt ein Foto der Apparatur. [96]

### 8.1.2. Erste Weiterentwicklungen

Damit die Wartezeit zwischen dem Einschleusen und der Herstellen von neuen Proben deutlich verkürzt wird, wurde die Leybold Turbovac 50 (Saugvermögen 501/s) gegen die leistungstärkere Pfeiffer TMU 260 (Saugvermögen 2301/s) ausgetauscht. Da sich die Hersteller der Pumpen unterscheiden, liegen auch Unterschiede in den Steuer- und Kontrollsignalen vor, was eine Anpassung der Speicher Programmierbaren Steuerung (SPS) zur Folge hat [96]. Diese dient nicht nur zur Steuerung und Regelung, sondern auch zur Alamierung und Aufzeichnung aller Betriebsmeldungen der Anlage. Damit die Pumpe in Betrieb genommen werden konnte, mussten die Signale *Fehler*, *Pumpe einschalten* und *Pumpe ausschalten* in der SP-Steuerung invertiert werden. Auch die Belüftung der Schleuse wurde dahingehend angepasst, dass im Belüftungsvorgang das Belüftungsventil erst dann geöffnet wird, wenn die Turbopumpe nicht mehr Normalbetrieb anzeigt. Das ist gegeben, wenn die Drehzahl bereits 50 % des Maximalwerts unterschritten hat.

Des Weiteren wird die Schleuse mit Stickstoff belüftet. Dieser wird über einen Druckminderer in die Schleuse eingelassen. Diese Maßnahmen sollen

Tab. 8.1.: Prozessparameter (Zelltemperatur  $T_{ev}$ , Argondruck  $p_{Ar}$ , Prozesszeit  $t$  und Substrattemperatur  $T_{Sub}$ ) der Nanopartikelproben A, B und C.

Probe	$T_{ev}$ in °C	$p_{Ar}$ in mbar	$t$ in h	$T_{Sub}$ in °C
Probe A	1200	$5 \times 10^{-3}$	2	-
Probe B	1200	$1 \times 10^{-3}$	2	-
Probe C	1200	$1 \times 10^{-3}$	2	150

die neue Turbopumpe schonen und haben den Druck in der Schleusenkammer von ca.  $10^{-6}$  mbar auf  $10^{-8}$  mbar verbessert. Dies ist auch wichtig zum Schutz der Proben vor Oxidation während des Belüftungsvorgangs.

Des Weiteren wurde ein LabVIEW Programm erstellt, dass die computergesteuerte Steuerung und Überwachung der Anlage dienen soll [97]. Das resultierende Programm beinhaltet als Kernfunktionen das Öffnen und Schließen der Shutter, eine Multilayerautomatik, die die Shutter während der Herstellung von Multilayern automatisch steuert, das Auslesen des Kammerdrucks und der PID Regler, sowie deren Steuerung. Eine detaillierte Beschreibung ist [97] zu entnehmen.

## 8.2. Erste Resultate der Gasphasen gestützten Herstellung magnetischer Co-Nanopartikel

Im Folgenden sollen drei Beispiele von Nanopartikel-Proben gezeigt werden, die mit der MBE-Anlage hergestellt wurden. Diese werden als Probe A, B und C bezeichnet. Tabelle 8.1 fasst die zur Präparation verwendeten Parameter zusammen.

Die in Teilgraphik 8.3 (a) dargestellten  $3,3 \pm 0,7$  nm großen Partikel (Probe A) zeichnen sich durch ihre homogene Verteilung auf dem Substrat aus. Die Zwischenpartikelabstände sind allerdings im Vergleich zu den Monolagen aus nasschemisch synthetisierten Partikeln sehr groß. Die Partikeldichte sollte sich durch eine Erhöhung der Prozessdauer steigern lassen.

Um den Durchmesser der Partikel zu erhöhen wurde das Substrat während des Depositionsprozesses auf einer Temperatur von 150 °C gehalten. Aus

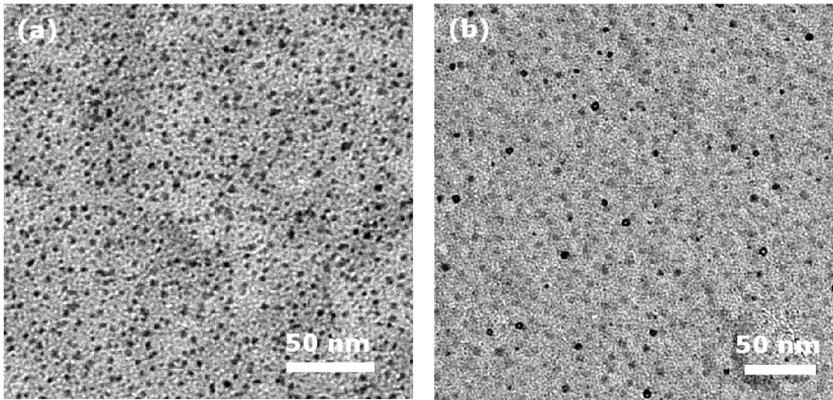


Abb. 8.3.: Beispiele für Co-Nanopartikel, die mit der MBE-Anlage hergestellt wurden. Die in Teilgraphik (a) dargestellten ungefähr 3,3 nm großen Partikel zeichnen sich durch eine homogene, großflächige Verteilung aus. Der Durchmesser der Partikel konnte durch Heizen des Substrats auf ungefähr 8,3 nm vergrößert werden (Teilabbildung (b)).

einer Analyse der in Teilabbildung (b) gezeigten Partikel geht hervor, dass sie sich durch einen mittleren Durchmesser von 8,3 nm, sowie einer Standardabweichung von 3,9 nm auszeichnen. Analog zu den in (a) gezeigten Partikeln muss auch hier die Partikeldichte deutlich erhöht werden. Die Zunahme der Breite der Durchmesser-Verteilung resultiert vermutlich aus der erhöhten Substrattemperatur.

Eine ganz andere Struktur weisen die Partikel, die in Abbildung 8.4 dargestellt sind auf (Probe C). Diese Partikel wurden auf einem Si-Wafer deponiert. Alle Partikel finden sich in einem kreisförmigen Bereich von 120  $\mu\text{m}$  Durchmesser (Teilgraphik (a)). Innerhalb dieses Kreises bilden sie verschiedene Strukturen aus. Im Randbereich (Teilgraphik (b)) liegen die Partikel auf einem konzentrischen Kreis verteilt. Teilgraphik (c) zeigt einzelne Äste von fraktalartigen Strukturen, in denen die Partikel teilweise koaguliert sind. Der in Teilabbildung (d) dargestellte Bereich zeichnet sich durch das Auftreten einzelner Partikel aus, die homogen verteilt sind. Im Zentrum des Kreises

findet sich ein Bereich, der sich wieder durch fraktalartige Strukturen auszeichnet (Teilgraphiken (e), (f)). Er unterscheidet sich aber von dem in (c) dargestellten dadurch, dass sich nicht nur einzelne Verzweigungen, sondern in sich abgeschlossene Überstrukturen gebildet haben, die in ihrem Aussehen an Schneeflocken erinnern. Die Einzelobjekte liegen dabei räumlich getrennt vor. Der mittlere Durchmesser der einzelnen Partikel liegt bei 75 nm. Eine genaue Erklärung, warum sich diese Strukturen ausgebildet haben und warum sie auf diese spezielle Art auf dem Substrat verteilt vorliegen kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

Da sich beispielsweise im Bereich der Nano-Optik ein großes Interesse an metallischen Fraktalen findet und der Bildungsmechanismus ein für die Zukunft herausforderndes Thema ist, sollten diese Strukturen in Zukunft näher untersucht werden [98, 99].

### 8.3. Erste Resultate im Bereich der molekularen Spintronic

Als ein erstes Testsystem wurde an dieser Stelle *Vitamin B<sub>12</sub> (Cobalamin)* verwendet. Cobalamin ist dabei der Oberbegriff über Verbindungen, die sich durch ein Co-Atom auszeichnen, dass von einem porphyrinartigen Ringsystem umgeben ist. Es existieren sechs Unterarten des Cobalamins, von denen hier das *Cyanocobalamin* verwendet wurde, dessen molekulare Struktur in Abbildung 8.5 dargestellt ist. Cyanocobalamin lässt sich in Wasser und Alkohol lösen. Es ist unlöslich in Ether, Aceton und Chloroform und es zersetzt sich bei ungefähr 220 °C, ohne dabei zu schmelzen [100].

Um die Eigenschaften dieses Moleküls zu untersuchen, wurden erste Testsysteme auf einem Stück Si-Wafer deponiert, die im Folgenden mit Probe I und Probe II gekennzeichnet werden. Die Parameter der Deposition sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Anschließend wurden die Proben mit einer dünnen Kupferschicht bedeckt.

Abbildung 8.6 zeigt verschiedene GMR-Messungen, die an diesen Proben durchgeführt wurden. Dabei zeigen die Teilgraphiken (a) bis (c) die Messungen für Probe I, während die Teilabbildungen (d) bis (f) einen Überblick über

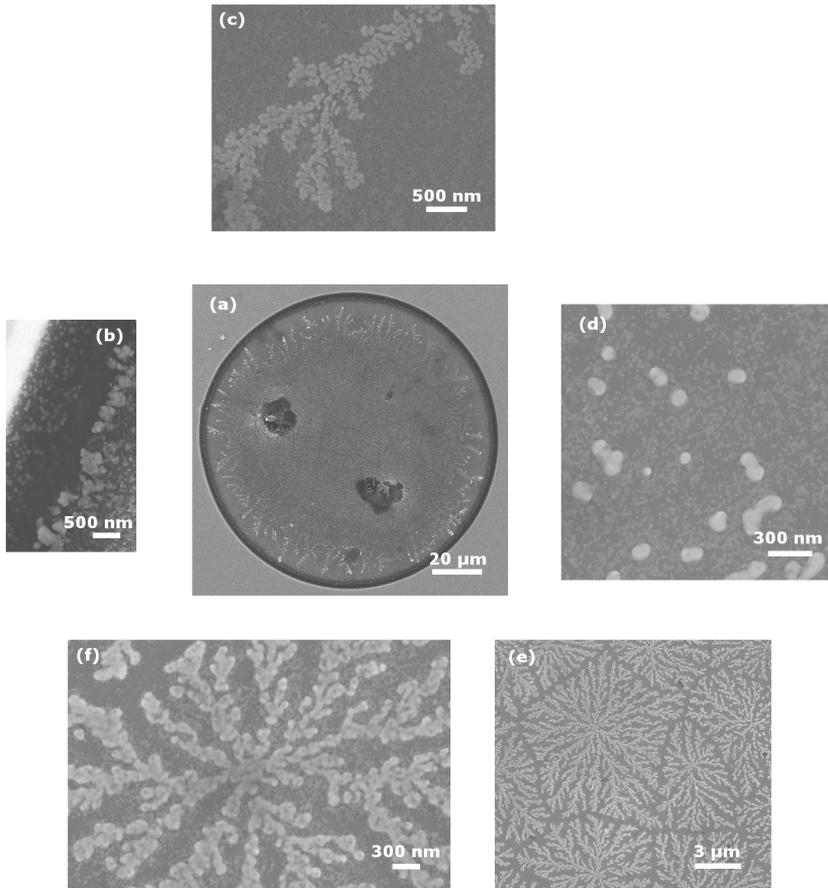


Abb. 8.4.: Das in Teilgraphik (a) dargestellte Gebiet beinhaltet verschiedene Überstrukturen aus Co-Nanopartikeln. Das Teilgebiet, in dem die einzelnen Strukturen zu finden sind wurde farblich hervorgehoben. Der in Teilgraphik (b) dargestellte Randbereich zeichnet sich durch eine konzentrische Verteilung der Partikel auf dem Substrat aus. Etwas weiter zur Mitte hin finden sich die in Abbildung (c) dargestellten fraktalartigen Äste. In dem darauf folgenden Teilgebiet (d) finden sich einzelne Partikel. In der Mitte der in (a) dargestellte Überstruktur haben sich Fraktale gebildet, die in ihrem Aussehen an Schneeflocken erinnern.

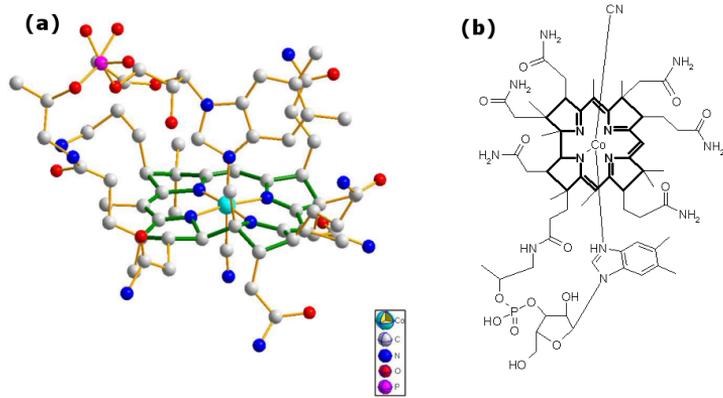


Abb. 8.5.: Molekulare Struktur von Cyanocobalamin. [101]

Tab. 8.2.: Parameter der Probenpräparation der Proben I und II.

Parameter	Probe I	Probe II
Arbeitsdruck in mbar	$4,3 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-8}$
Zelltemperatur in °C	120	70
Prozesszeit in h	2	0,25

die Messungen an Probe II bieten. Es lässt sich sofort erkennen, dass es zu sehr unterschiedlichen Effekten innerhalb einer Probe kommt. Da sich die Effekte allerdings symmetrisch zum Nullfeld verhalten, können Messfehler für alle Kurven ausgeschlossen werden.

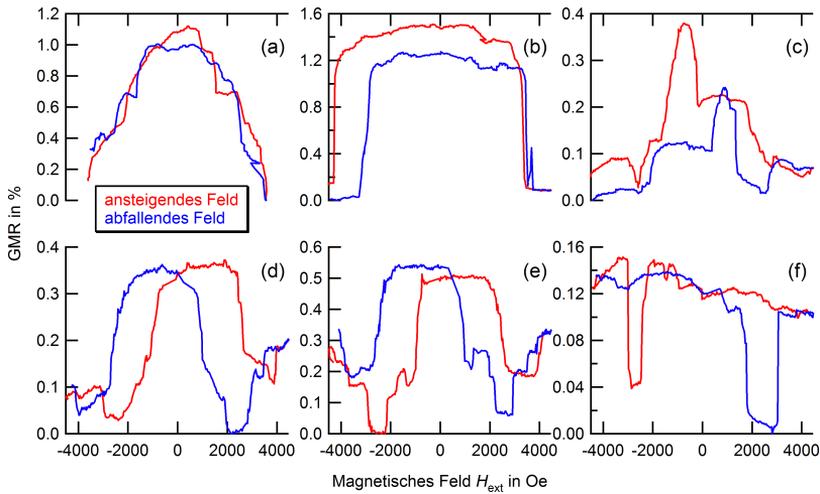


Abb. 8.6.: GMR-Messungen an unterschiedlichen Cobalamin-Systemen. Die Teilgraphiken (a) bis (c) zeigen die Messungen für Probe I und die Abbildungen (d) bis (f) die Messungen an Probe II. Die Präparationsparameter sind Tabelle 8.2 zu entnehmen. Neben den GMR-Charakteristiken, die auch in ähnlicher Weise von den nanopartikulären Systemen bekannt (Teilgraphiken (a) und (b)) sind, findet sich eine Vielzahl weiterer Effekte (Teilabbildungen (c) bis (f)).

Die in Teilgraphik (a) dargestellte Messung zeigt einen GMR-Effekt, wie er auch für die Co-Nanopartikel beobachtet wurde. In nanopartikulären Systemen konnte die stufenartige Charakteristik auf das Schalten einzelner Domänen im externen Magnetfeld zurückgeführt werden (Kapitel 7). Auch die in Teilabbildung (b) dargestellte GMR-Messung lässt sich an nanopartikulären Systemen beobachten. Auf Grund der stark ausgeprägten Plateaubreite im Bereich des Nullfeldes, stellt sie im Vergleich zu der in (a) abgebildeten Messung einen deutlich stabileren Zustand dar. Vergleicht man Hin- und Rückweg der Messung, so fällt auf, dass das Plateau auf dem Rückweg etwas

geringer ausgeprägt ist, was darauf hindeutet, dass eine magnetisch weniger stabile Konfiguration eingenommen wurde. Das kann einerseits dadurch hervorgerufen werden, dass die magnetische Konfiguration durch die Messung verändert wird und andererseits dadurch, dass bei der durchgeführten 4-Punkt-Messung kein definierter Strompfad vorliegt.

Aus den Teilgraphiken (c) bis (f) ist ersichtlich, dass es zu einer Vielzahl von weiteren XMR-Effekten zu kommen scheint. Ohne weitere Analysen ist eine Interpretation dieser Effekte nicht möglich. Um zu untersuchen wodurch diese unterschiedlichen Effekte hervorgerufen werden, wurden Querschnitte der Proben mit einem hochauflösenden TEM (HRTEM) untersucht. Diese Analysen wurden am *Institute of Solid State Physics* der TU Wien durchgeführt. Zur Präparation wurden die Proben mit einer speziellen Drahtsäge mittig durchgeschnitten und mit Methanol gereinigt. Anschließend wurden die Probenhälften mit ihren Kupferflächen aufeinander geklebt und für 8-10 h trocknen gelassen. Von diesem Stack wurde eine ungefähr 300  $\mu\text{m}$  dicke Querschnittsfläche abgesägt, die anschließend solange geschliffen und poliert wurde, bis sie eine Dicke von ca. 10  $\mu\text{m}$  aufwies. Durch Ionenstrahlätzen wurde die Probe auf wenige Nanometer ausgedünnt.

Abbildung 8.7 zeigt eine HRTEM-Aufnahmen, sowie die SAD-Messung von Probe I. Es konnte eine Schichtdicke der Cobalamin-Schicht von 50,7 nm ermittelt werden. Der Kontrast ist sehr gleichmäßig. Innerhalb der Schicht sind keine Co-Cluster zu finden. Sowohl aus den HRTEM-Aufnahmen, als auch aus der SAD-Messung ist ersichtlich, dass das Cobalamin amorph aufgewachsen ist. Es wurden des Weiteren EELS-Messungen an dem Schichtsystem durchgeführt. Allerdings lag der Co-Anteil unterhalb der Nachweisgrenze.

Analoge Messungen sind für Probe II durchgeführt worden. Diese sind in Abbildung 8.8 dargestellt. Es ergab sich eine Schichtdicke von 46 nm. Die Einschlüsse in der Vitamin- und der Si-Schicht bestehen aus Kupfer. Sie wurden wahrscheinlich während des Präparationsprozesses dort abgelagert. Die Cobalaminschicht ist amorph, da man keinerlei kristalline Strukturen erkennen kann. Im Vergleich zu den Messungen an Probe I, zeigt die Kupferschicht von Probe II eine erhöhte Rauigkeit. Dies könnte bedeuten, dass das Cobalamin bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich aufwächst.

Betrachtet man die molekulare Struktur des Vitamins (Abbildung 8.5),

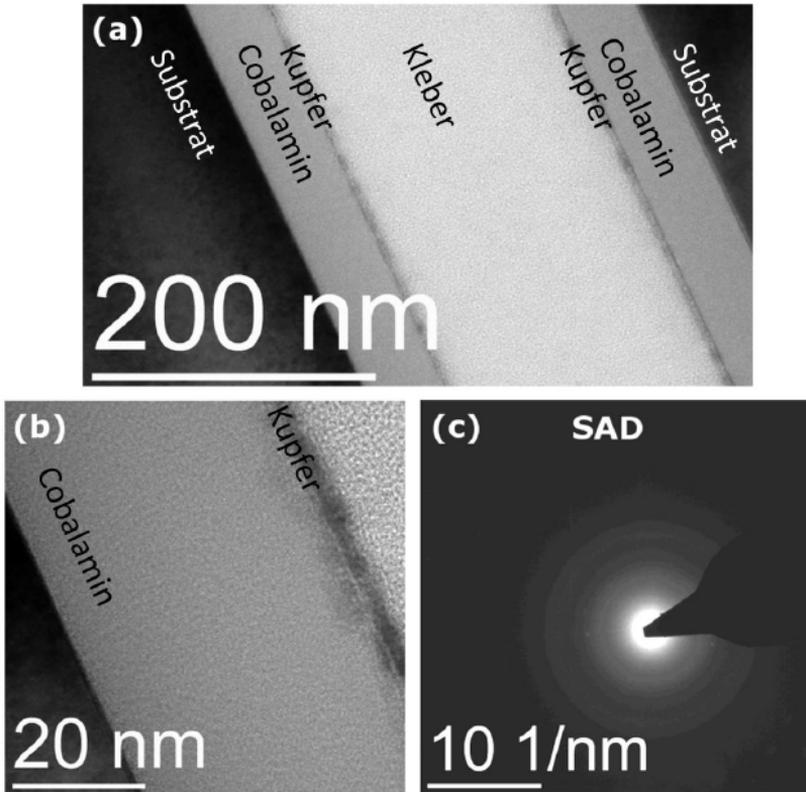


Abb. 8.7.: HRTEM-Aufnahmen, sowie die SAD-Messung an Probe I. Teilabbildung (a) zeigt einen Überblick über die gesamte Probenbreite. In Teilabbildung (b) sind die Cobalamin- und die Kupfer-Schicht vergrößert dargestellt. Sowohl aus den HRTEM-Aufnahmen, als auch aus der SAD-Messung ist ersichtlich, dass das Cobalamin amorph aufgewachsen ist.

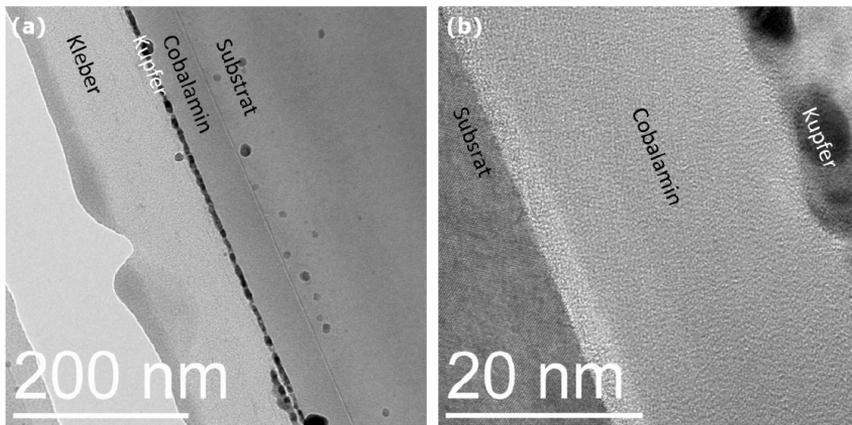


Abb. 8.8.: HRTEM-Aufnahmen von Probe II. Die in Teilgraphik (a) zu sehenden Einschlüsse bestehen aus Kupfer und wurden vermutlich während des Präparationsprozesses der TEM-Proben abgeschieden. Die Cobalamin-Schicht zeichnet sich wieder durch ihren amorphen Charakter aus. Die Kupfer-Schicht weist eine erhöhte Rauigkeit im Vergleich zu der in Abbildung 8.7 dargestellten auf.

so lässt sich ihre dreidimensionale Ausdehnung erkennen. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Rauigkeiten könnte dadurch erklärt werden, dass der aromatische Rest, der an das Co-Atom koordiniert, bei einer Prozesstemperatur von 120 °C abgespalten wird.

Um dies zu untersuchen wurden Proben, die zuvor bei verschiedenen Temperaturen geheizt wurden, mittels IR-Spektroskopie untersucht. Diese Messungen zeigten, dass sich mit steigender Temperatur die molekulare Struktur zunehmend zersetzt. Eine Analyse der Rückstände aus dem Tiegel der MBE-Anlage, der bei einer Temperatur von 120 °C über einen Zeitraum von mehreren Wochen geheizt wurden, konnte gezeigt werden, dass sich sowohl die CN-Gruppe, als auch das aromatische Ringsystem zersetzt haben. Da dieser Teil des Moleküls an das zentrale Co-Atom koordiniert, sind Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften des Moleküls zu erwarten. Eine detaillierte Aussage erfordert allerdings weitere Analysen, die für zukünftige Projekte offen bleiben.

## 9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Eigenschaften von Co-Nanopartikeln untersucht, die durch Thermolyse von Dicobaltoctacarbonyl in Gegenwart stabilisierender Tenside synthetisiert wurden. Bei der Analyse wurde jeder Einzelschritt, angefangen mit dem Self-Assembly Prozess, bis hin zu elektrischen Transportmessungen, die die Grundlage für neuartige Spintronic-Devices bilden, betrachtet. Dabei hat sich eine Vielzahl von Einflussmöglichkeiten ergeben, um die Eigenschaften nanopartikuläre Systeme verschiedener Morphologie der jeweiligen Anwendung anzupassen. Da die Beobachtung von Prozessen auf der Nanometerskala nur begrenzt zugänglich ist, haben sich in diesem Zusammenhang mikromagnetische Simulationen als wertvolle Analyse-methode erwiesen.

Sowohl die Sensor- als auch die Datenspeichertechnik erfordern hoch geordnete Partikelmonolagen. In Kapitel 4 konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Orientierung sphärischer Objekte durch das Anlegen externer Magnetfelder gesteuert werden kann, sondern auch die Ausrichtung von Scheiben und Kuben. Die Scheiben zeigen dabei ein besonders interessantes Verhalten: während sie im externen out-of-plane Magnetfeld vermehrt auf der Kante stehen, können sie durch das Anlegen eines in-plane Magnetfeldes flach auf das Substrat gelegt werden. Aus diesem Verhalten (Kapitel 4.2.1) und den in diesem Zusammenhang untersuchten Magnetisierungskurven (Kapitel 5.2.2) lassen sich vielfältige Aussagen über den Magnetismus dieser Objekte treffen. Des Weiteren wurde in Kapitel 4.3 eine Methode zur Deposition hoch geordneter Monolagen vorgestellt, die auf dem Anlegen eines externen homogenen Magnetfeldes beruht. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der beschriebene Ansatz von der Mikrometerskala auf die Nanometerskala übertragen werden kann: das Anlegen eines rotierenden homogenen Magnet-

feldes resultiert in einer schärferen Verteilung der effektiven Clustergröße der nanopartikulären Ensemble. Die gewonnenen Ergebnisse für verschieden konzentrierte Partikelsuspensionen und unterschiedliche Feldfrequenzen ließen es zu, eine Erklärung für den Bildungsmechanismus zu formulieren.

Der Magnetismus nanopartikulärer Ensemble spielt nicht nur eine entscheidende Rolle während des Self-Assembly Prozesses, sondern bildet auch die Grundlage für spinabhängige Transportphänomene und somit Sensor- und Datenspeicher-Anwendungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht nur das magnetische Verhalten sphärischer Nanopartikel beschrieben, sondern es konnten auch mögliche Erklärungsansätze der magnetischen Eigenschaften scheibenförmiger und kubischer Nanokristalle vorgestellt werden. Diese können eine gezielte Manipulation von Nanopartikeln verschiedener Morphologie ermöglichen.

Bedingt durch ihre Synthese sind die Nanokristallite von Liganden umgeben, die auf Grund ihrer isolierenden Eigenschaften einen starken Störeinfluss für technologische Anwendungen darstellen und daher nach der Aufbringung der Partikel auf ein Substrat, von der Partikeloberfläche entfernt werden müssen. Der Einfluss des dazu verwendeten Wasserstoffplasmas auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften wurde in Kapitel 6 untersucht. Durch den Vergleich experimentell gewonnener Daten mit numerischen Simulationen konnte ein Modell entwickelt werden, das den Einfluss des Plasmas auf die mikroskopische Struktur der Nanopartikel beschreibt.

Werden die so präparierten Nanopartikel-Arrays in eine nicht-magnetische Matrix eingebettet, bilden sie die Komponenten eines granularen Systems, das spinabhängige Transporteigenschaften der Elektronen zeigt. Diese sogenannten Spintronic-Devices sind von besonderem Interesse, da sie die Tür für eine Vielzahl technologischer Anwendungen eröffnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Einflussmöglichkeiten auf die Partikel-Arrays untersucht, so dass eine gezielte Anpassung der Systeme an mögliche Anwendungen erfolgen kann. Die experimentellen Resultate stehen dabei im Einklang mit den durchgeführten mikromagnetischen Simulationen (Kapitel 7).

Es gibt allerdings noch weitere Möglichkeiten, die zu einer Weiterentwick-

---

lung und Verbesserung von Spintronic-Devices herangezogen werden können. Um Störeinflüsse der stabilisierenden Ligandensysteme zu vermeiden, bietet sich die Herstellung der Nanopartikel in der Gas-Phase an. Des Weiteren erfordern die technologischen Weiterentwicklungen immer kleiner dimensionierte Bauelemente. Die molekulare Spintronic stellt somit eine konsequente Weiterentwicklung dar. Die Konstruktion und Inbetriebnahme der zur Realisierung verwendeten Hochvakuumanlage, sowie die ersten experimentellen Resultate der genannten Ansätze wurden im Ausblick erläutert.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die tatkräftig zur Unterstützung dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Dr. Andreas Hütten für die Möglichkeit bedanken, in seiner Arbeitsgruppe an vielen spannenden Projekten mitzuwirken und meine Arbeit verfassen zu dürfen. Des Weiteren möchte ich dir, Andreas für die kontinuierliche Unterstützung deine zahlreichen Ideen und deinen unschlagbaren Optimismus während der letzten Jahre danken.

Auch möchte ich meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Dario Anselmetti an dieser Stelle danken. Ihr immer offenes Ohr und Ihr Verständnis haben mir gerade in der letzten Zeit viel Mut gemacht.

Des Weiteren danke ich der Forschergruppe 945 für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Teilprojektes K3.

Ein großer Dank gilt natürlich an dieser Stelle auch Nadine Mill und meinen Kollegen der Fakultät für Chemie: Daniel Meißner, Carsten Waltenberg, Axel Dreyer, Michael Peter, Katrin Eckstädt und Birte Riechers. Ohne Euch und eure Partikel wäre die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Nadine und Katrin möchte ich für ihren ausgesprochen ehrgeizigen Einsatz beim Scheibenkochen danken, sowie für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Für viele bunte Bilder, zahlreiche Simulationen und jede Menge gewinnbringende Diskussionen möchte ich mich ganz herzlich bei Alexander Weddemann bedanken.

Weiter geht meine Dank an Britta Vogel, Dieter Akemeier und Thomas Weiß für die FIB Messungen, sowie dir, Britta für die sehr angenehme Zusammenarbeit am TEM und AGM.

## 9. Zusammenfassung

---

Markus Meinert und Patrick Thomas möchte ich für zahlreiche XRD-Messungen und Markus auch für die Hilfestellung bei der Interpretation besonders schöner Peaks danken.

Besonders danken möchte ich auch Jan-Philipp Grote für die tatkräftige Unterstützung am AGM und Inga Ennen für die HRTEM-Aufnahmen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Jan-Philip Grote, Christoph Klewe, Fabian Schmid-Michels, Inga Ennen und Andrea Stoll für eine wirklich tolle Büroatmosphäre bedanken. Ich hatte wirklich Glück immer so tolle Kollegen um mich zu haben. Ihr seit toll!

Fabian Schmid-Michels und Jan Rogge möchte ich für ihre Mitarbeit beim Bau der MBE-Anlage danken! Es hat wirklich Spaß gemacht mit euch zusammen zu arbeiten.

Frank Wittbracht und Thomas Rempel möchte ich für die tolle Zusammenarbeit bei der Übertragung des Rotationsfeldansatzes auf die Nanometerskala danken. Dir Frank danke ich darüber hinaus für viele tolle Diskussionen und Gespräche.

Mein Dank gilt natürlich auch Irina Janzen, die mich sowohl während ihrer Bachelor- als auch ihrer Masterarbeit ertragen musste. Ich wünsche dir alles Liebe und Gute für deine Zukunft.

Danken möchte ich auch der Mechanik- und der Elektrik-Werkstatt der Universität Bielefeld für ihre tolle Kooperation und Arbeit beim Bau der MBE-Anlage.

Peter Hedwig, Fabian Schmid-Michels und Markus Meinert danke ich für jede Menge TEX-Unterstützung. Ihr seit super. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch sehr herzlich bei Fabian, Gerhard Ahlers und Matthias Anwander bedanken, die mir durch ihren spontanen und ausdauernden Einsatz immer wieder einen funktionierenden Rechner zur Seite gestellt haben. Puh, ohne euch wär das auch nichts mehr geworden.

Danken möchte ich an dieser Stelle auch denjenigen die diese Arbeit Korrektur gelesen haben. Besonders hervorheben möchte ich Sonja Heitmann und Alexander Weddemann, die tatsächlich die gesamte Arbeit lesen mussten.

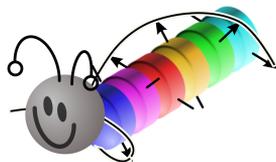
---

Es gibt noch jemanden, den ich besonders hervorheben möchte: Karsten Rott. Dir Karsten kann man immer gar nicht genug danken. Ich hatte immer das Gefühl, dass ich mit Allem zu dir kommen kann und du dich auch noch umgehend darum kümmerst. Ich finde es bemerkenswert mit welcher Ruhe du alles zusammenhältst. Von daher möchte ich dir nicht nur für deine Unterstützung bei der Konstruktion und dem Bau der MBE, sowie technischem Support an fast allen Geräten danken, sondern auch für deine persönliche Unterstützung.

Anita und Herry, euch möchte ich für eure spontane Einsatzbereitschaft und viele viele Dosen danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt aber natürlich meinen Eltern und meiner Oma. Ihr habt alles und zwar wirklich alles dafür getan, um mir die Möglichkeit der Promotion zu bieten. Ihr wart in all den Jahren immer da, wenn ich euch gebraucht habe. Danke!

Abschließend möchte ich mich bei drei ganz besonderen Menschen bedanken, die mein Leben zu einem ganz besonders lebenswerten machen. Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Kindern Niklas und Etienne. Bei euch möchte ich mich nicht nur für euer unerschöpfliches Verständnis für eine angespannte und viel arbeitende Mutter bedanken, sondern auch dafür, dass ihr mir immer wieder aufs Neue gezeigt habt was im Leben wirklich zählt: die Familie. Ich habe euch so unglaublich lieb! Ihr werdet immer das Wichtigste für mich sein! Aber ich habe nicht nur wundervolle Kinder, sondern auch einen wirklich wundervollen Mann an meiner Seite. Alex, du hast sowohl mich als auch die Kinder in einer Art und Weise unterstützt, die ihresgleichen sucht. Du hast immer an mich geglaubt und mir unglaubliche Kraft gegeben. Ich liebe dich über Alles!





# Literaturverzeichnis

- [1] A. Ahniyaz, Y. Sakamoto, and L. Bergstrom: *Magnetic field-induced assembly of oriented superlattices from maghemite nanocubes*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 104(45):17570–17574, 10/2007. <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0704210104>.
- [2] Alexander Weddemann, Inga Ennen, Anna Regtmeier, Camelia Albon, Annalena Wolff, Katrin Eckstädt, Nadine Mill, Michael K-H Peter, Jochen Mattay, Carolin Plattner, Norbert Sewald, and Andreas Hütten: *Review and outlook: from single nanoparticles to self-assembled monolayers and granular GMR sensors*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 1:75–93, 11/2010. <http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/1/1/10>.
- [3] M Acet, C Mayer, O Muth, A Terheiden, and G Dyker: *Formation of extended ordered monolayers of FePt nanoparticles*. Journal of Crystal Growth, 285(3):365–371, 2005. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024805009875>.
- [4] A. Regtmeier, A. Weddemann, I. Ennen, and A. Hütten: *Magnetic nanoparticles for novel granular spintronic devices - the ggm sensor*. COM-SOL Conference 2011 Boston, 2011.
- [5] Alexander Weddemann: *A finite element analysis of a microfluidic lab-on-a-chip system employing magnetic carriers for biomedical applications*. Dissertation, Universität Bielefeld, 2009.
- [6] H. Kronmüller: *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, volume 2. John Wiley & Sons, 2007.

- [7] Alex Hubert and Rudolf Schäfer: *Magnetic domains*. Springer, Berlin [u.a.], 2000.
- [8] L. D. Landau and E. Lifshitz: *On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies*. Phys. Z. Sowjetunion, 8:153–169, 1935.
- [9] John David Jackson: *Classical electrodynamics*. Wiley, New York [u.a.], 1975.
- [10] Vincent Schaller, Göran Wahnström, Anke Sanz-Velasco, Stefan Gustafsson, Eva Olsson, Peter Enoksson, and Christer Johansson: *Effective magnetic moment of magnetic multicore nanoparticles*. Physical Review B, 80(9), 9/2009. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.092406>.
- [11] D. Laroze, P. Vargas, C. Cortes, and G. Gutierrez: *Dynamics of two interacting dipoles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320(8):1440–1448, 4/2008. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885307009882>.
- [12] A. Weddemann, A. Auge, D. Kappe, F. Wittbracht, and A. Hütten: *Dynamic simulations of the dipolar driven demagnetization process of magnetic multi-core nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322(6):643–646, 3/2010. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885309010439>.
- [13] Inga Ennen: *Magnetische Nanopartikel als Bausteine für granulare Systeme: Mikrostruktur, Magnetismus und Transporteigenschaften*. Dissertation, Universität Bielefeld, 2008.
- [14] B. Murray, Shouheng Sun, Hugh Doyle, and T. Betley: *Monodisperse 3d transition-metal (co, ni, fe) nanoparticles and their assembly into nanoparticle superlattices*. MRS Bulletin, 2001. nicht gespeichert.
- [15] Anna Schüller: *Herstellung und Charakterisierung von magnetisch-kolloidalen Nanopartikeln als Kontrastmittel für die magnetische Kernspintomographie*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2006.

- 
- [16] Grünberg, Schreiber, Pang, Brodsky, and Sowers: *Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of fe layers across cr interlayers*. Phys Rev Lett, 57(19):2442–2445, Nov 1986.
- [17] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche: *Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr*. Physical Review Letters, 64:2304–2307, 5/1990. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.64.2304>.
- [18] P. Grünberg: *Zwischenschichtaustauschkopplung: Phänomenologische Beschreibung*. 30. Ferienkurs des IFF, 1999.
- [19] D. E. Bürgler: *Zwischenschichtaustauschkopplung: Abhängigkeit von Schichtaufbau und der Qualität der Grenzfläche*. 30. Ferienkurs des IFF, 1999.
- [20] Daniel Meißner: *Additionsreaktionsreaktionen an 1,1,1-Tris(thiolatomethyl)-dec-9-en-stabilisierten Gold-Nanopartikeln*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2006.
- [21] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, and A. P. Alivisatos: *Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt*. Science, 291(5511):2115–2117, Mar 2001. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1057553>.
- [22] Victor F. Puentes, Kannan M. Krishnan, and Paul Alivisatos: *Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal epsilon-co nanoparticles*. Applied Physics Letters, 78(15):2187, 2001. <http://link.aip.org/link/APPLAB/v78/i15/p2187/s1&Agg=doi>.
- [23] Klaus Wojczykowski: *Untersuchungen zur Synthese und Stabilisierung metallischer Nanopartikel*. Dissertation, Universität Bielefeld, 2006.
- [24] Marie Paule Pileni: *Nanocrystals forming mesoscopic structures*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [25] Ireneusz Weymann and Jozef Barnas: *Negative differential conductance and magnetoresistance oscillations due to spin accumulation in ferromagnetic double-island devices*. Phys Rev B, 73:033409, 2006.

- [26] P. Chen, D. Y. Xing, and Y. W. Du: *Positive magnetoresistance from quantum interference effects in perovskite-type manganites*. *Phys Rev B*, 64:104402, 2001.
- [27] Katrin Eckstädt: *Untersuchung zur Steuerung des Partikelwachstums stabiler Cobalt-Nanopartikel*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2007.
- [28] Jongnam Park, Jin Joo, Soon Gu Kwon, Youngjin Jang, and Taeghan Hyeon: *Synthese monodisperser sphärischer nanokristalle*. *Angewandte Chemie*, 119:4714–4745, 6/2007. <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.200603148>.
- [29] Carsten Waltenberg: *Synthese und Charakterisierung von cobalthaltigen, binären, magnetischen Nanopartikeln*. Dissertation, Universität Bielefeld, 2007.
- [30] A. Dreyer: *Nanoskopische Metalltropfen als Vorstufen in der morphologiekontrollierten Synthese kristalliner Partikel aus Zinn, Germanium und Cobalt*. Dissertation, Universität Bielefeld, 2011.
- [31] Michael Peter: *Funktionalisierung von Cobalt-Nanopartikeln*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2008.
- [32] Irina Janzen: *Untersuchungen der magnetokristallinen Anisotropie sphärischer und kubischer Kobalt-Nanopartikel*. Masterarbeit, Universität Bielefeld, 2011.
- [33] C. Petit and M. P. Pileni: *Cobalt nanosized particles organized in a 2D superlattice: Synthesis, characterization, and magnetic properties*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(11):1805–1810, 3/1999. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp982755m>.
- [34] Brian A. Korgel, Stephen Fullam, Stephen Connolly, and Donald Fitzmaurice: *Assembly and Self-Organization of silver nanocrystal superlattices: Ordered “Soft spheres”*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(43):8379–8388, 10/1998. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp981598o>.

- [35] Daniela Sudfeld: *Hochauflösende Mikrostrukturanalyse von magnetischen (Fe<sub>1-x</sub>Cox)<sub>1-y</sub>Pty-Nanopartikeln*. Dissertation, Universität Bielefeld, 2005.
- [36] Ohara, Leff, Heath, and Gelbart: *Crystallization of opals from polydisperse nanoparticles*. *Phys Rev Lett*, 75(19):3466–3469, Nov 1995.
- [37] P.G. de Gennes: *Polymers at an interface; a simplified view*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 27(3-4):189–209, 7/1987. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001868687850030>.
- [38] Abdelwahab Ghazali and Jean-Claude Lévy: *Two-dimensional arrangements of magnetic nanoparticles*. *Physical Review B*, 67(6), 2003. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.064409>.
- [39] D. Levesque and J. Weis: *Orientalional and structural order in strongly interacting dipolar hard spheres*. *Physical Review E*, 49(6):5131–5140, 6/1994. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.49.5131>.
- [40] R. W. Carpick, N. Agraït, D. F. Ogletree, and M. Salmeron: *Variation of the interfacial shear strength and adhesion of a Nanometer-Sized contact*. *Langmuir*, 12(13):3334–3340, 1/1996. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la9509007>.
- [41] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, and R. J. Colton: *Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture*. *Science*, 248(4954):454–461, 4/1990. <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.248.4954.454>.
- [42] I. Ennen, V. Höink, A. Weddemann, A. Hütten, J. Schmalhorst, and G. Reiss: *Manipulation of magnetic nanoparticles by the strayfield of magnetically patterned ferromagnetic layers*. *J Appl Phys*, 102:013910, 2007.
- [43] A. Vorobiev, J. Major, H. Dosch, G. Gordeev, and D. Orlova: *Magnetic field dependent ordering in ferrofluids at sio<sub>2</sub> interfaces*. *Phys Rev Lett*, 93(26 Pt 1):267203, Dec 2004.

- [44] Annalena Wolff: *Novel approaches to synthesize magnetic nanoparticles characterization of chemically and bioinspired synthesized nanoparticles*. Master's thesis, Universität Bielefeld, 2010.
- [45] Irina Dück: *Untersuchungen magnetischer Eigenschaften und spinabhängiger Transportphänomene von Cobalt-Nanopartikeln*. Bachelorarbeit, Universität Bielefeld, 2009.
- [46] Britta Vogel: *Oxidation of surfactant stabilized magnetic cobalt nanoparticles*. PhD thesis, Universität Bielefeld, 2011.
- [47] Michael Peter, Axel Dreyer, Alexander Auge, Anna Regtmeier, Birte Riechers, Peter Jutzi, Andreas Hütten, and Jochen Mattay: *Morphology controlling of cobalt nanoparticles with external magnetic fields*. in preparation.
- [48] Morgana Scariot, Dagoberto O. Silva, Jackson D. Scholten, Giovanna Machado, Segio R. Teixeira, Miguel A. Novak, Günter Ebeling, and Jairton Dupont: *Cobalt nanocubes in ionic liquids: Synthesis and properties*. *Angew Chem Int Ed*, 47:9075–9078, 2008.
- [49] Victor F. Puentes, Daniela Zanchet, Can K. Erdonmez, and A. Paul Alivisatos: *Synthesis of hcp-co nanodisks*. *J Am Chem Soc*, 124(43):12874, 2002.
- [50] Y Bao: *Controlled self-assembly of colloidal cobalt nanocrystals mediated by magnetic interactions*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276:E1367–E1368, 2004. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885303015488>.
- [51] Youhui Gao, Yuping Bao, Michael Beermann, Akira Yasuhara, Daisuke Shindo, and Kannan M. Krishnan: *Superstructures of self-assembled cobalt nanocrystals*. *Appl Phys Lett*, 84(17):3361, 2004.
- [52] Youhui Gao, Yuping Bao, Alec Pakhomov, Daisuke Shindo, and Kannan Krishnan: *Spiral spin order of Self-Assembled co nanodisk arrays*. *Physical Review Letters*, 96(13):137205, 2006. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.137205>.

- [53] David B. Williams, C. Barry Carter, David B. Williams und C. Barry Carter: *The Transmission Electron Microscope*. In: *Transmission Electron Microscopy*, Seiten 3–22. Springer US, Boston, MA, 2009. [http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-76501-3\\_1](http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-76501-3_1).
- [54] X. Zhang, Z. Zhang, and S.C. Glotzer: *Simulation study of Dipole-Induced Self-Assembly of nanocubes*. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(11):4132–4137, 2007. <http://pubs.acs.org/cgi-bin/doilookup/?10.1021/jp065953j>.
- [55] Haitao Yang, Tomoyuki Ogawa, Daiji Hasegawa, and Migaku Takahashi: *Synthesis and magnetic properties of monodisperse magnetite nanocubes*. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07D526, 2008. <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v103/i7/p07D526/s1&Agg=doi>.
- [56] Christian P. Gräf, Rainer Birringer, and Andreas Michels: *Synthesis and magnetic properties of cobalt nanocubes*. *Phys Rev B*, 73:212401, 2006.
- [57] X Lin and A Samia: *Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 305(1):100–109, 10/2006. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885305011583>.
- [58] Guangjun Cheng, Danilo Romero, Gerald T Fraser, and A. R. Hight Walker: *Magnetic-field-induced assemblies of cobalt nanoparticles*. *Langmuir*, 21(26):12055–12059, Dec 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/la0506473>.
- [59] Myung-Geun Song, Kyle J. M. Bishop, Anatoliy O. Pinchuk, Bartłomiej Kowalczyk, and Bartosz A. Grzybowski: *Formation of dense nanoparticle monolayers mediated by alternating current electric fields and electrohydrodynamic flows*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19):8800–8805, 2010. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1008253>.
- [60] Sachin Kinge, Mercedes Crego-Calama, and David N. Reinhoudt: *Self-Assembling nanoparticles at surfaces and interfaces*. *ChemPhysChem*,

9(1):20–42, 2008. <http://doi.wiley.com/10.1002/cphc.200700475>.

- [61] Alexander Weddemann, Frank Wittbracht, Bernhard Eickenberg, and Andreas Hütten: *Magnetic field induced assembly of highly ordered Two-Dimensional particle arrays*. *Langmuir*, 26(24):19225–19229, 12/2010. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la102813w>.
- [62] A. Regtmeier, F. Wittbracht, I. Dück, T. Rempel, A. Weddemann, and A. Hütten: *A new route to control the enhancement of structural and anisotropy ordering in two-dimensional particle arrays*. Nanotech Conference 2011 Boston, 2011.
- [63] Thomas Rempel: *Einfluss rotierender Magnetfelder auf die zwei dimensionale Anordnung magnetischer Nanopartikel*. Bachelorarbeit, Universität Bielefeld, 2011.
- [64] G Fonnum, C Johansson, A Molteberg, S Morup, and E Aksnes: *Characterisation of dynabeads by magnetization measurements and mössbauer spectroscopy*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293:41–47, 5/2005. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030488530500106X>.
- [65] C. Antoniak J. Lindner, M. Spasova, D. Sudfeld, M. Acet, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, P. Ziemann, F. Wilhelm, A. Rogalev, and S. Sun: *Enhanced orbital magnetism in fe50 pt50 nanoparticles*. *Phys Rev Lett*, 97:117201, 2006.
- [66] Inga Ennen: *Charakterisierung von Co-Nanopartikeln und Untersuchungen zur Herstellung granularer Strukturen*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2003.
- [67] Dimitry P. Dinega and M. G. Bawendi: *A solution-phase chemical approach to a new crystal structure of cobalt*. *Angew Chem Int Ed*, 38(12):1788–1791, 1999.
- [68] 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, and P. Oelhafen: *Electronic and magnetic properties of Ligand-Free FePt nanoparticles*. *Advanced Materials*, 17(5):574–578, 3/2005. <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200400748>.
- [69] H.-G. Boyen, G. Kästle, K. Zürn, T. Herzog, F. Weigl, P. Ziemann, O. Mayer, C. Jerome, M. Möller, J.P. Spatz, M.G. Garnier, and P. Oelhafen: *A micellar route to ordered arrays of magnetic nanoparticles: From Size-Selected pure cobalt dots to Cobalt–Cobalt oxide Core–Shell systems*. *Advanced Functional Materials*, 13(5):359–364, 5/2003. <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200304319>.
- [70] Ulf Wiedwald, Kai Fauth, Markus Hessler, Hans Gerd Boyen, Frank Weigl, Michael Hilgendorff, Michael Giersig, Gisela Schütz, Paul Ziemann, and Michael Farle: *From colloidal co/coo core/shell nanoparticles to arrays of metallic nanomagnets: surface modification and magnetic properties*. *Chem Phys Chem*, 6(12):2522–2526, Dec 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200500148>.
- [71] A. Weddemann, A. Regtmeier, I. Janzen, D. Akemeier, and A. Hütten: *Hydrogen induced magnetocrystalline anisotropy ordering in self-assembled magnetic monolayers*. submitted.
- [72] M. Spasova, U. Wiedwald, M. Farle, T. Radetic, U. Dahmen, M. Hilgendorff, and M. Giersig: *Temperature dependence of exchange anisotropy in monodisperse cobalt nanoparticles with a cobalt oxide shell*. *J. Magn. Magn. Mater.*, 272-276:1508–1509, 2004.
- [73] A. Ethirajan, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, B. Kern, L. Han, A. Klimmer, F. Weigl, G. Kästle, P. Ziemann, K. Fauth, J. Cai, R. J. Behm, A. Romanyuk, P. Oelhafen, P. Walther, J. Biskupek, and U. Kaiser: *A micellar approach to magnetic Ultrahigh-Density Data-Storage media: Extending the limits of current colloidal methods*. *Advanced Materials*, 19(3):406–410, 2/2007. <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200601759>.
- [74] A. Auge, A. Weddemann, B. Vogel, F. Wittbracht, and A. Hütten: *A level set based approach for modeling oxidation processes of ligand stabilized*

- metallic nanoparticles*. Applied Physics Letters, 96(9):093111, 2010. <http://link.aip.org/link/APPLAB/v96/i9/p093111/s1&Agg=doi>.
- [75] S. Sun and C. B. Murray and: *Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices*. Jour Appl Phys, 85(8):4325, 1999.
- [76] Michael Müller und Karsten Albe: *Kinetic lattice Monte-Carlo simulations on the ordering kinetics of free and supported FePt L1 0 -nanoparticles*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2:40–46, 1/2011. <http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/2/1/5>.
- [77] John Xiao, J. Jiang, and C. Chien: *Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems*. Physical Review Letters, 68(25):3749–3752, 6/1992. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.68.3749>.
- [78] Berkowitz, Mitchell, Carey, Young, Zhang, Spada, Parker, Hütten, and Thomas: *Giant magnetoresistance in heterogeneous cu-co alloys*. Phys Rev Lett, 68(25):3745–3748, Jun 1992.
- [79] C. L. Chien, John Q. Xiao, and J. Samuel Jiang: *Giant negative magnetoresistance in granular ferromagnetic systems*. J Appl Phys, 73(10):5309–5314, 1993.
- [80] A. Milner, A. Gerber, B. Groisman, M. Karpovsky, and A. Gladkikh: *Spin-Dependent electronic transport in granular ferromagnets*. Physical Review Letters, 76(3):475–478, 1/1996. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.475>.
- [81] Jian-Qing Wang: *Thickness dependence of magneto-transport in Cu-Co granular thin films*. Journal of Applied Physics, 95(11):6762, 2004. <http://link.aip.org/link/?JAP/95/6762/1&Agg=doi>.
- [82] Y.J. Chen, J. Ding, L. Si, W.Y. Cheung, S.P. Wong, I.H. Wilson, and T. Suzuki: *Magnetic domain structures and magnetotransport properties in Co-Ag granular thin films*. Applied Physics A Materials Science & Processing, 73(1):103–106, 7/2001. <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s003390100524>.

- [83] V Dupuis, J Tuaille, B Prevel, A Perez, P Melinon, G Guiraud, F Parent, L Steren, R Morel, and A Barthelemy: *From the superparamagnetic to the magnetically ordered state in systems of transition metal clusters embedded in matrices*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 165(1-3):42–45, 1/1997. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885396004696>.
- [84] M Holdenried: *Systematic studies of tunneling magnetoresistance in granular films made from well-defined co clusters*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 231(1):13–19, 5/2001. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885301001433>.
- [85] Reasmey Tan, Julian Carrey, Céline Desvaux, Jérémie Grisolia, Philippe Renaud, Bruno Chaudret, and Marc Respaud: *Transport in superlattices of magnetic nanoparticles: Coulomb blockade, hysteresis, and switching induced by a magnetic field*. Physical Review Letters, 99(17), 10/2007. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.176805>.
- [86] Reasmey P. Tan, Julian Carrey, Marc Respaud, Céline Desvaux, Philippe Renaud, and Bruno Chaudret: *3000% high-field magnetoresistance in super-lattices of CoFe nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320(6):L55–L59, 3/2008. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885307009626>.
- [87] A. Weddemann, M. Zahn, I. Ennen, A. Regtmeier, and A. Hütten: *Magnetic nanoparticles as componets of magnetoresistance sensors: the ggmr-sensor*. Nanotech Conference 2011 Boston, 2011.
- [88] A. Regtmeier, A. Weddemann, I. Ennen und A. Hütten: *Various coupling phenomena obtained in granular GMR-devices*. in preparation.
- [89] A. Regtmeier, A. Weddemann und A. Hütten: *Influencing the properties of novel granular spintronic-devices*. in preparation.
- [90] Uwe [Hrsg.] Hartmann and R. Coehoorn: *Magnetic multilayers and giant magnetoresistance*. Springer series in surface sciences ; 37. Springer, 2000.

- [91] N.F. Mott: *Electrons in transition metals*. *Advances in Physics*, 13:325–422, 7/1964. <http://tandfprod.literatumonline.com/doi/abs/10.1080/00018736400101041>.
- [92] N Wiser: *Phenomenological theory of the giant magnetoresistance of superparamagnetic particles*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 159:119–124, 6/1996. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304885395006133>.
- [93] Yun Hao Xu and Jian Ping Wang: *Direct gas-phase synthesis of heterostructured nanoparticles through phase separation and surface segregation*. *Adv Mater*, 20:994–999, 2008.
- [94] An-Hui Lu, Elena Lorena Salabas, and Ferdi Schüth: *Magnetische nanopartikel: Synthese, stabilisierung, funktionalisierung und anwendung*. *Angewandte Chemie*, 119(8):1242–1266, 2007. <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.200602866>.
- [95] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, N. Palina, and H. Modrow: *A size-selective synthesis of air stable colloidal magnetic cobalt nanoparticles*. *Inorganica Chimica Acta*, 350:617–624, 7/2003. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169303001087>.
- [96] Jan Rogge: *Untersuchungen an vollständig thermisch gedampften Fe/MgO/Fe Tunnelementen und NaCl Schichten*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2008.
- [97] Fabian Schmid-Michels: *Herstellung und Charakterisierung von Co<sub>2</sub>FeMg*. Bachelorarbeit, Universität Bielefeld, 2010.
- [98] Yongdong Jin and Shaojun Dong: *Diffusion-Limited, Aggregation-Based, mesoscopic assembly of roughened Core–Shell bimetallic nanoparticles into fractal networks at the Air–Water interface*. *Angewandte Chemie International Edition*, 41:1040–1044, 3/2002. <http://doi.wiley.com/10.1002/1521-3773%2820020315%2941%3A6%3C1040%3A%3AAID-ANIE1040%3E3.0.CO%3B2-O>.

- [99] D. Tsai, J. Kovacs, Zhouhang Wang, Martin Moskovits, Vladimir Shalaev, J. Suh, and R. Botet: *Photon scanning tunneling microscopy images of optical excitations of fractal metal colloid clusters*. *Physical Review Letters*, 72:4149–4152, 6/1994. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.4149>.
- [100] BASF: *Vitamin B12*.
- [101] persönliche Mitteilung.
- [102] Birte Riechers: *Morphologiekontrolle von Cobaltnanopartikeln in externen magnetischen Feldern*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2010.
- [103] Paul Allen Tipler: *Physik*. Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg [u.a.], 1995.
- [104] Ludwig Reimer: *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*. Springer, Berlin [u.a.], 1967.
- [105] *Bedienungsanleitung TEM*.
- [106] Andreas Hütten: *Vorlesungsskript*. Universität Bielefeld.
- [107] Joseph I. Goldstein: *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Springer, New York, NY, 2007.
- [108] Leonid A. Bendersky and Frank W. Gayle: *Electron diffraction using transmission electron microscopy*. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 106:997–1012, 2001.
- [109] *Bedienungsanleitung AGM*.
- [110] Marc Sacher: *Präparation und Charakterisierung von Mehrfachbarrieren für magnetische Tunnelelemente*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2002.
- [111] R. Zengerle: *Manuskript zur Vorlesung Mikrosystemtechnik: Technologien und Prozesse an der Universität Freiburg*. Universität Freiburg, 2006 / 2007.
- [112] M. Schlott, H. J. Pavel und M. Schultheis, 2007.

- [113] Marian A. Herman and Helmut Sitter: *Molecular beam epitaxy*. Springer series in materials science ; 7. Springer, 1996.
- [114] J. Schmalhorst: *Nanostrukturphysik*. Universität Bielefeld.
- [115] Ludwig Bergmann, Clemens Schaefer und Heinrich Gobrecht: *Lehrbuch der Experimentalphysik*. de Gruyter, Berlin [u.a.].

# A. Anhang

## A.1. Präparative Synthese der Co-Nanopartikel

Die Nanopartikel werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Hilfe der Schlenktechnik hergestellt. Die zur Herstellung verwendeten Chemikalien werden entsprechend behandelt. Die Lösungsmittel finden in absoluter Form Verwendung. Die Proben werden nach der von Puentes et al. [21] vorgestellten Thermolyse hergestellt. Zur Reinigung wird die Reaktionslösung mit Acetonitril versetzt und zentrifugiert. Das Sediment wird von der Lösung abgetrennt und in Hexan, oder 1,2-Dichlorbenzol (ODCB) redispergiert.

### A.1.1. Synthese der Co-Sphären CW137

Details zu der Synthese dieser Partikel sind auch in [29] zu finden. Zuerst wird 65  $\mu\text{l}$  (0,2 mmol) Ölämin in 4 ml ODCB zugefügt. Anschließend wird die Lösung unter Rückfluss bei 185 °C erhitzt. Separat werden 150 mg (0,53 mmol) Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 2 ml ODCB gelöst. Die Co-Lösung wird schnell in die refluxierende Tensidlösung injiziert. Anschließend wird die Reaktionslösung zur Vervollständigung der Reaktion 1 h refluxiert. Nach dem Entfernen der Heizquellen und des Rührkerns wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt.

### A.1.2. Synthese der Co-Sphären NM90

Zur Stabilisierung wird in diesem Fall ein Ölämin/Ölsäure Tensid-Gemisch im Verhältnis 1:1 verwendet. Dazu werden 265  $\mu\text{l}$  einer Mischung aus Ölämin und Ölsäure in 4 ml ODCB zugefügt und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Separat werden 150 mg (0,53 mmol) Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in

2 ml ODCB gelöst und anschließend schnell in das siedende Tensidgemisch injiziert. Nach 15 minütiger Refluxion wird die Partikelsuspension auf Raumtemperatur abgekühlt, nachdem die Heizquelle und der Rührkern entfernt wurde.

### A.1.3. Synthese der Co-Sphären NC156

Zur Synthese werden 0,1 g TOPO (0,26 mmol) und 0,2 ml Ölsäure (0,63 mmol) in 16 ml ODCB vorgelegt. Anschließend wird das Tensidgemisch unter Rückfluss bei 185 °C erhitzt. 3 ml der Precursor-Lösung, bestehend aus 2 g Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2(\text{Co})_8$  (5,84 mmol) in 16 ml ODCB gelöst, werden schnell in die refluxierende Tensidlösung gegeben. Nach 5 Minuten wird der Rest der Metallcarbonyl-Lösung über einen Zeitraum von 20 Minuten sukzessiv zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten wird die Heizquelle und der Rührfisch entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt.

### A.1.4. Synthese der Co-Sphären MP35-10-P4

Zur Synthese dieser Nanopartikel werden in einem Schlenkkolben 10  $\mu\text{l}$  (31,5  $\mu\text{mol}$ ) Ölsäure und 40  $\mu\text{l}$  (121,6  $\mu\text{mol}$ ) Ölämin in 2,0 ml ODCB vorgelegt. Dieses Gemisch wird unter unter Rückfluss bei 185 °C erhitzt. Anschließend werden 100 mg (292,4  $\mu\text{mol}$ ) Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 2 ml ODCB gelöst. Danach wurden 0,5 ml dieser Precursorlösung schnell in das refluxierende Tensidgemisch injiziert. Die restliche Precursorlösung wird innerhalb von 45 Minuten gleichmäßig sukzessive injiziert. Währenddessen befindet sich der Schlenkkolben in einem in-plane Magnetfeld der Stärke 2 kOe. Zur kontrollierten sukzessiven Injektion wird ein Perfusor (Perfusor Kompakt der Firma B. Braun Melsungen) verwendet. Bevor die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt wird, wird das externe Magnetfeld entfernt. Details zur Synthese wurden in [47] veröffentlicht.

### A.1.5. Synthese der Co-Scheiben KE48

Details zu der Synthese dieser Partikel sind auch in [27] zu finden. Zur Synthese der Scheiben werden 4 ml ODCB in Gegenwart von 80  $\mu\text{l}$  (0,24 mmol) Ölämin und 20  $\mu\text{l}$  (0,06 mmol) Ölsäure auf 185 °C erhitzt. Anschließend werden 150 mg (0,44 mmol) Dicobaltoctacarbonyl in 2 ml ODCB gelöst und unter stetigem Rühren mit einem Magnetrührer schnell in das refluxierende Tensidgemisch injiziert.

### A.1.6. Synthese der Co-Kuben BR020

Details dieser und weiterer Synthesevorschriften zur Herstellung von Co-Nanokuben sind auch in [102] zu finden. Zur Synthese werden 80  $\mu\text{l}$  Ölämin (0,242 mmol) und 20  $\mu\text{l}$  Ölsäure (0,063 mmol) in ODCB vorgelegt. Dieses Gemisch wird unter Rückfluss bei 185 °C erhitzt. Anschließend werden 90 mg Dicobaltoctacarbonyl  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 2,2 ml ODCB gelöst und schnell in die refluxierende Vorlage injiziert. Das siedende Tensidgemisch wird 1 h mit einem KPG-Rührer gerührt, bevor es auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

## A.2. Analyseverfahren

Um Informationen über die chemischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel zu erhalten, werden verschiedene Analyseverfahren eingesetzt. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden werden im Folgenden näher erläutert.

### A.2.1. Grundlagen der Elektronenmikroskopie

Die Analyse bezüglich Form, Größe und Verteilung der Nanopartikel auf dem Substrat findet an Hand von verschiedenen Mikroskopieverfahren statt. Dabei ist zu beachten, dass das Auflösungsvermögen optischer Geräte, also die Fähigkeit eines Gerätes zwei unter einem kleinen Winkel erscheinende Objekte getrennt voneinander abbilden zu können, zum Beispiel von Beugungseffekten begrenzt wird. Daraus resultierend werden Gegenstandspunkte

nicht als exakte Punkte sondern als kleine Beugungsscheiben abgebildet. Überlappen diese Beugungsscheiben können zwei Objekte nicht mehr voneinander unterschieden werden. Eine quantitative Aussage kann anhand des *Rayleigh-Kriteriums* (Glg. A.1) getroffen werden:

$$\alpha_k = 1,22 \frac{\lambda}{d}, \quad (\text{A.1})$$

wobei  $d$  den Abstand der beiden Punkte voneinander beschreibt,  $\lambda$  die Wellenlänge des verwendeten Lichts darstellt und  $\alpha_k$  für den kritischen Winkel steht, den die beiden Objekte relativ zum Objektiv einnehmen. Der Faktor 1,22 rührt aus der kreisförmigen Form der beugenden Öffnung her [103]. Da das Auflösungsvermögen nach *Gleichung A.1* proportional zur Wellenlänge ist, können Strukturen mit Abmessungen kleiner als 200 nm nicht unter Verwendung von sichtbarem Licht abgebildet werden. Um solche Strukturen auflösen zu können benötigt man Strahlung mit kürzeren Wellenlängen. Basierend auf der Idee, dass Elektronen sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter aufweisen, hat *de Broglie* 1930 die Wellenlänge der Elektronen  $\lambda_e$  mit deren Teilchenimpuls  $p$  wie folgt in Beziehung gesetzt [104]:

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} \text{ klassisch} \quad (\text{A.2})$$

$$\lambda_e = \frac{hc}{\sqrt{2eUE_0 + (eU)^2}} \text{ relativistisch} \quad (\text{A.3})$$

$$(\text{A.4})$$

wobei  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $e$  die Elementarladung,  $E_0$  die Ruheenergie eines Elektrons,  $U$  die Beschleunigungsspannung und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Es gibt verschiedene Elektronenmikroskopieverfahren. Die zur Fertigstellung dieser Arbeit verwendeten Verfahren werden im Folgenden näher erörtert.

## Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zählt auf Grund seiner vielfältigen Analysemöglichkeiten zu den wichtigsten Instrumenten zur Charakterisierung mikrostruktureller Eigenschaften von Systemen auf der Nanometerskala. Es funktioniert analog zum herkömmlichen Lichtmikroskop. Abbildung A.1 zeigt den schematischen Aufbau eines TEMs. Die Glühlampe wird durch eine Elektronenkanone ersetzt. Diese generiert den Elektronenstrahl entweder durch thermische Emission einer Wolfram- oder  $LaB_6$ -Kathode, oder mit Hilfe eines Feldemissionsemitters (FEG). Die Elektronen werden durch das Potentialgefälle zwischen Kathode und Anode beschleunigt. Je nach Bauart durchlaufen die austretenden Elektronen Beschleunigungsspannungen von etwa 60 bis 200 kV. Zu beachten ist, dass ab einer Beschleunigungsspannung von ungefähr 80 kV die Wellenlänge relativistisch berechnet werden muss (s. Gleichung A.4). Anstelle von optischen Linsen werden elektromagnetische verwendet. Die beschleunigten Elektronen werden durch das Kondensorensystem parallelisiert, wodurch ein gaußförmiges Strahlprofil entsteht. Die Objektivlinsen fokussieren den Strahl auf die Probenoberfläche und erzeugen ein Zwischenbild. Das Abbildungssystem wird durch die Zwischen- und Projektionslinsen gebildet. Sie vergrößern das Zwischenbild und projizieren es auf einen Fluoreszenzschirm, oder eine CCD-Kamera. Sowohl die Vergrößerung als auch der Fokus werden durch die Linsenstärke reguliert.

Da die Probe durchstrahlt werden muss, ist eine ausreichende Elektronentransparenz der Probe zwingend erforderlich. Je nach Probenmaterial und Energie der Elektronen dürfen die Proben daher nicht dicker als 10 bis 100 nm sein [66]. Der elektronenoptische Kontrast entsteht durch die starke Streuung der Elektronen in der Materie, wodurch die Stellen mit viel Materie auf dem Leuchtschirm dunkel erscheinen. Nicht nur die eingangs erwähnten Beugungseffekte, sondern auch verschiedene Linsenfehler limitieren das Auflösungsvermögen eines TEMs. Die *sphärische Abberation* wird dadurch hervorgerufen, dass das Feld der Linse mit wachsender Entfernung von der optischen Achse inhomogener wird. Wie in Abbildung A.2 (a) dargestellt, werden achsenferne Strahlen auf Grund der sphärischen Abberation nicht mehr exakt im Brennpunkt der Linse fokussiert. Die daraus resultierende

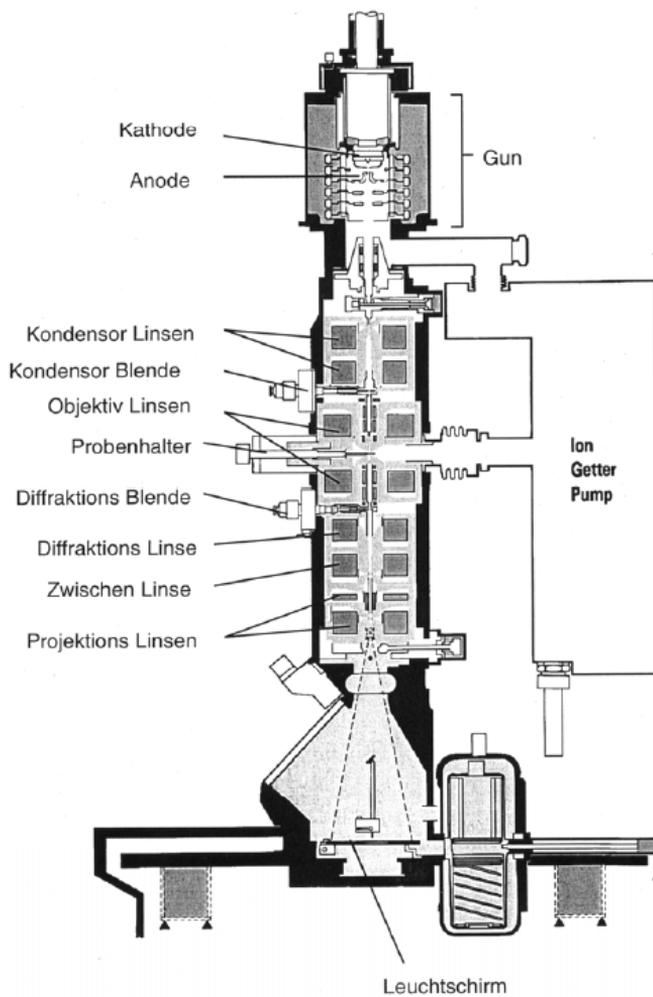


Abb. A.1.: Schematische Darstellung eines Querschnittes durch die Mikroskopsäule eines TEMs. [105]

Streuscheibe führt dazu, dass die Bildinformation *delokalisiert* ist. Delokalisations-effekte sind in atomar aufgelösten Bildern von periodischen Strukturen besonders auffällig. Des Weiteren ist bekannt, dass die Elektronen verschiedener Wellenlängen unter einem anderen Winkel gestreut werden. Dieser Effekt wird als *chromatische Abberation* bezeichnet und ist in Abbildung A.2 (b) dargestellt. Das Auftreten dieser Fehler führt zu einer räumlichen Ausdehnung des Fokus. Da die Fehler bei achsenfernen Strahlen stärker zum Tragen kommen, können sie durch nachgeschaltete Aperturen minimiert werden, wodurch der Kontrast erhöht wird. Da aber ein Teil des Strahls dabei ausgeblendet wird, geschieht dies auf Kosten der Helligkeit.

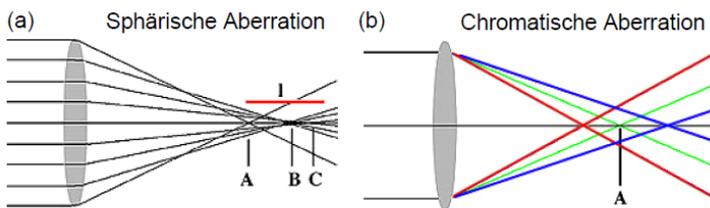


Abb. A.2.: Darstellung möglicher Linsenfehler: (a) sphärische und (b) chromatische Abberation. [13, 106]

Das TEM bietet die Möglichkeit, sowohl Hellfeld- als auch Dunkelfeldabbildungen aufnehmen zu können. Eine Beschreibung dieser beiden Modi findet sich in Kapitel A.2.1. Die in dieser Arbeit gezeigten TEM-Bilder wurden, soweit nicht anders erwähnt, mit einem TEM der Marke *Phillips CM 100* aufgenommen. Die Bildaufnahme erfolgt über eine CCD-Kamera des Types *Keenview*. Für die Auswertung der Bilder steht das Softwarepaket *AnalySIS* der Firma *Soft Imaging Systems* zur Verfügung. Bearbeitet werden die Bilder mit *Gnu Image Manipulation Program (GIMP)* bezüglich Helligkeit und Kontrast.

Zur Präparation der Proben werden mit einer Eppendorff-Pipette 1-2  $\mu\text{l}$  der Partikelsuspension auf ein spezielles TEM-Netzchen getropft. Bei Bedarf kann das überschüssige Lösungsmittel mit Hilfe eines Filterpapiers abgezogen werden. Weitere Lösungsmittelreste verdampfen unter Umgebungseinflüssen.

### Das Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) ermöglicht die Charakterisierung organischer und anorganischer Materialien [107].

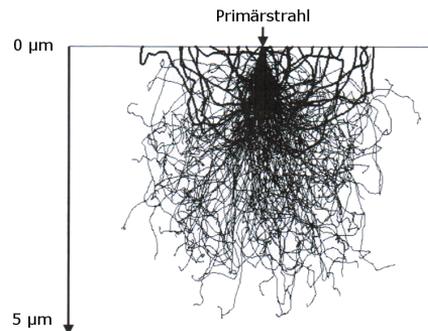


Abb. A.3.: Monte-Carlo-Simulation des Interaktionsvolumens für einen 20 kV Strahl, der auf ein Si-Substrat trifft. Dargestellt sind die verschiedenen Trajektorien. [107]

Das Prinzip des Rasterelektronenmikroskops basiert auf der zeilenweisen Abrasterung einer Probenoberfläche mit einem stark fokussierten Elektronenstrahl. Der Elektronenstrahl wird durch thermische Emittoren oder durch Feldemissionsemittoren (FEG) generiert und durchläuft eine Beschleunigungsspannung zwischen 0,1 und 30 kV [63]. Treffen die Elektronen auf die Probe, so interagieren sie als negativ geladene Teilchen mit den elektrischen Feldern der Atome des Probenmaterials. Auf Grund dieser Wechselwirkung können die Elektronen entlang einer neuen Trajektorie abgelenkt werden. Das führt zu dem in Abbildung A.3 dargestellten Interaktionsvolumen - der sogenannten Streubirne [107]. Auf Grund elastischer Streuprozesse (Energie bleibt erhalten) treten immer wieder Elektronen aus dem Probenmaterial aus. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron zurückgestreut wird steigt exponentiell mit der Ordnungszahl  $Z$  an [32]. Daher erscheinen schwere Elemente auf dem Bild heller als leichte. Die Primärelektronen enthalten also die Materialinformationen. Neben den elastischen Streuprozessen treten allerdings auch inelastische auf. Dabei geben die Elektronen des Primärstrahls Energie an schwach gebundene Elektronen des Probenmaterials ab, wodurch diese herausgelöst werden. Reicht ihre kinetische Energie aus um die Probe zu verlassen, können sie detektiert werden. Auf Grund ihrer niedrigen Energie

von weniger als 50 eV stammen sie aus oberflächennahen Schichten (1-10 nm). Sie bilden folglich die Topographie der Probe ab. Der Kontrast wird unter anderem von dem Winkel bestimmt, den die Probenfläche zum Primärstrahl einnimmt. Man spricht daher auch von einem Flächenneigungskontrast, der dazu führt, dass Flächen, die zum Detektor geneigt sind heller abgebildet werden, als die ihm abgewandten [107]. Das Auflösungsvermögen eines Rasterelektronenmikroskops wird durch den Durchmesser des Elektronenstrahls und durch Elektronendiffusion bestimmt.

Im Vergleich zu anderen Elektronenmikroskopie-Verfahren bietet das Rasterelektronenmikroskop einige Vorteile. Aufgrund der guten Tiefenschärfe ist auch das Abbilden von sehr rauen Proben problemlos möglich. Das Rasterelektronenmikroskop ist dennoch nur bedingt zur Darstellung von Nanopartikeln geeignet, da die Partikel in der Größenordnung der Auflösungsgrenze liegen. Da nur die Oberflächenstruktur der Partikel abgebildet werden soll, wozu keine hohe Eindringtiefe der Elektronen in das Probenmaterial erforderlich ist, reichen Beschleunigungsspannungen von 5 - 8 kV aus. Nachteilig hingegen ist, dass sich die Proben schnell aufladen. Da die für diese Arbeit verwendeten Nanopartikel eine organische Hülle besitzen, welche isolierend wirkt, muss auf Erdung der Proben durch eine Metallklammer geachtet werden. Für die Erstellung dieser Arbeit wurde, falls nicht anders vermerkt, das REM *Leo 1530* der Firma *Leo Elektronenmikroskopie GmbH* verwendet. Bei diesem gerät wird der Elektronenstrahl durch einen Feldemissionsemitter generiert, wodurch eine Auflösung bis 1,5 nm ermöglicht wird.

Zur Präparation der Proben wird mit einer Eppendorff-Pipette eine definierte Menge der Partikelsuspension auf ein Stück Si-Wafer getropft. Bei sehr starker Aufladung der Proben während der Mikroskopie kann das Waferstück mit Silberleitlack auf einen speziellen Probenhalter aufgeklebt werden.

### **Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)**

Das Scanning Transmission Electron Microscope (STEM) kann als Kombination eines Rasterelektronenmikroskops (REM) und eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) angesehen werden. Die verwendeten Beschleunigungsspannungen liegen bei dieser Methode bei 3-5 kV. Die Erklärung dieser beiden

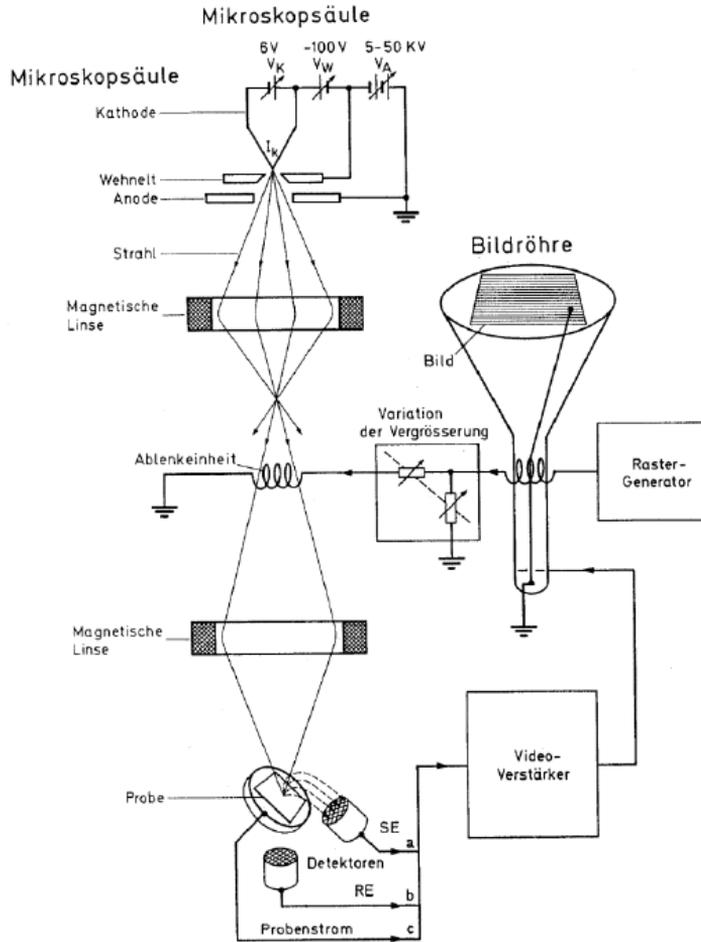


Abb. A.4.: Schematischer Aufbau eines Rsterelektronenmikroskops. [63]

Verfahren ist in den Kapiteln A.2.1 und A.2.1 zu finden. Ein fokussierter Elektronenstrahl rastert die Probe in Durchstrahlung ab. Elektromagnetische Linsen fokussieren und lenken den Strahl. Es gibt drei verschiedene Abbildungsmodi:

1. Im **Bright-Field (BF)**-Modus werden nur Elektronen, die lediglich Kleinwinkelstreuung erfahren, detektiert. Da abgelenkte Strahlen durch Aperturen blockiert werden, erscheinen die untersuchten Nanokristalle dunkel in diesen Bildern. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einem Masse-Dicke-Kontrast, da Materialien mit einer größeren Masse oder Dicke zu einer erhöhten Ablenkung führen.
2. Bei der **Dark-Field (DF)**-Abbildung werden nur die gebeugten Elektronen detektiert. Daher kommt es, verglichen mit dem BF-Modus zu einer Kontrastumkehr.
3. Der **High-Angular-Annular-Dark-Field (HAADF)**-Modus dient zur Detektion gestreuter Elektronen oberhalb eines definierten Winkels. Da dieser Modus sensitiv für große Massen ist, spricht man auch von einem Z-Kontrast.

Die Präparation der STEM-Proben ist analog der in Kapitel A.2.1 beschriebenen Präparation der TEM-Proben.

### **Focused Ion Beam (FIB)**

Die Focused Ion Beam (FIB) dient zur Analyse und Modifikation Nanometer großer Objekte. Eine detaillierte Ausführung ist [46, 44] zu entnehmen. Die verwendete Helios Nanolab 600 ist sowohl mit einem Elektronenstrahl, als auch mit einem Gallium (Ga)-Ionenstrahl ausgerüstet. Der Elektronenstrahl wird durch einen Feldemissionsemitter (FEG) generiert, der aus einer feinen monokristallinen Wolfram-Nadel besteht. Durch Anlegen einer hohen Gleichspannung und zeitgleichem Heizen werden Elektronen aus der Spitze der Nadel herausgelöst und zur Anode beschleunigt. Das Auflösungsvermögen des Elektronenstrahls liegt bei 0,9 nm. Der Ionenstrahl wird durch eine Liquid Metal Ion Source (LMIS) erzeugt. Diese besteht aus einem Ga-Reservoir, dass

bis kurz unter den Evaporationspunkt erhitzt wird [44]. Das Flüssigmetall wird durch Anlegen einer starken Potentialdifferenz zu einer Nadel geformt. In Folge einer lokalen Feldüberhöhung werden positiv geladene Ga-Ionen aus der Nadel herausgelöst. Diese können dann zur Probe hin beschleunigt werden. In den meisten FIB-Systemen wird Gallium (Ga) zur Erzeugung des Ionenstrahls verwendet. Ga-Ionen haben einen tiefen Schmelzpunkt, der eine Interdiffusion mit der Wolfram-Nadel unterbindet. Des Weiteren ist die spezifische Masse der Ga-Ionen groß genug, um Schwermetalle fräsen zu können, aber klein genug um die Proben nicht instantan zu zerstören [44, 46]. Eine schematische Abbildung der verwendeten FIB ist in Abbildung A.5 dargestellt. Sowohl der Elektronenstrahl als auch der Ionenstrahl werden

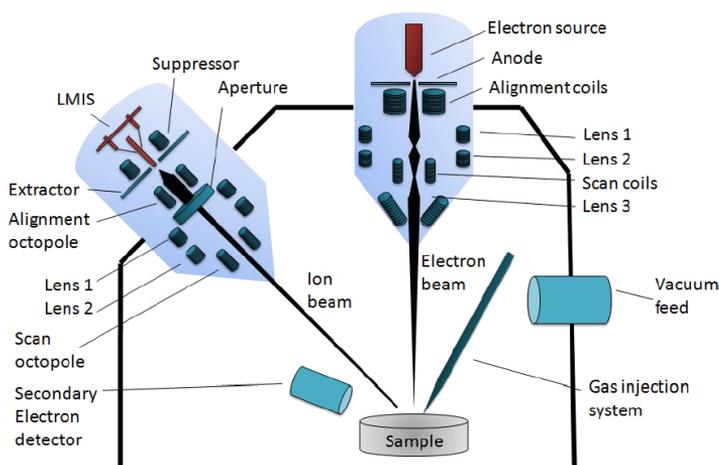


Abb. A.5.: Schematischer Aufbau der FIB. [44]

durch elektromagnetische Linsen fokussiert und gelenkt. Beim Auftreffen der Strahlen auf die Probenoberfläche wechselwirken sie mit den Atomen des Probenmaterials. Da diese Wechselwirkungen für Elektronen bereits in Kapitel A.2.1 beschrieben wurden, soll in diesem Zusammenhang nur auf die Wirkung der Ionen eingegangen werden. Die Ionen sind deutlich größer als die Elektronen, und haben eine größere Masse. Daher dringen sie zwar

nicht so tief in das Probenmaterial ein, haben aber genug Energie um es zu beschädigen. Diese Eigenschaft kann genutzt werden, um Strukturen in die Oberfläche zu fräsen oder feine Lamellen aus ihr herauszuschneiden und diese zu polieren. Dabei wird durch einen Impulsübertrag der Ionen des Primärstrahls auf die Atome des Probenmaterials die Bindungsenergie überwunden, wodurch sich Atome aus der Oberfläche herauslösen. Des Weiteren kann die Wirkung der Ionen auch für ein gasunterstütztes Depositionsverfahren herangezogen werden [44, 46]. Dabei werden gasförmige Precursoren eingelassen, die sich auf der Oberfläche der Probe abscheiden. Der Ionenstrahl führt zur Zersetzung der Precursoren in flüchtige und nicht-flüchtige Komponenten. Letztere lagern sich auf der Probenoberfläche ab, während die flüchtigen Komponenten abgesaugt werden. Die Ionen werden allerdings auch im Probenmaterial gefangen. Sie führen dann zu einer Aufladung der Proben und somit zu einer Ablenkung des Ionenstrahls [44]. Des Weiteren wird die Probe dadurch stark kontaminiert. Das kann dazu führen, dass das behandelte Material deutlich andere physikalische Eigenschaften aufweist als das Ausgangsmaterial. Die verwendete FIB bietet die Möglichkeit, sowohl REM als auch STEM Aufnahmen zu erstellen. Dabei kann zwischen einer Ionenstrahl- und einer Elektronenstrahlabbildung gewählt werden. Die zur Verfügung stehenden Abbildungsmodi wie Bright-Field (BF), Dark-Filed (DF) und High-Angular-Annular-Dark-Filed (HAADF) sind Kapitel A.2.1 zu entnehmen.

Die Probenpräparation entspricht der der TEM- (Kapitel A.2.1) bzw. der der REM-Proben (Kapitel A.2.1).

### A.2.2. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction - XRD) basiert auf der Beugung elektromagnetischer Strahlung an einem Kristallgitter. Trifft Strahlung fester Wellenlänge auf einen Kristall, so tritt nach der Bragg-Bedingung konstruktive Interferenz für definierte Winkel  $\theta$  auf:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{A.5})$$

wobei  $d_{hkl}$  der Abstand der Gitterebenen,  $n$  die Beugungsordnung und  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallende elektromagnetischen Strahlung beschreibt. Dieser Zusammenhang wird durch Abbildung A.6 verdeutlicht.

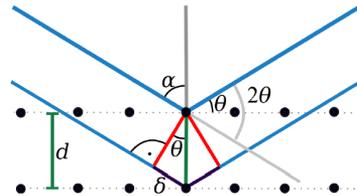


Abb. A.6.: Veranschaulichung der Bragg-Bedingung. Es kommt zur konstruktiven Interferenz, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist. [97]

Zur Messung wird ein X'Pert Pro MPD System der Firma Philips verwendet. Die Röntgenröhre dieses Gerätes enthält eine Kupfer-Anode, deren  $K_{\alpha}$ -Emissionskennlinie eine Wellenlänge von  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$  aufweist. Gemessen wird die Intensität des reflektierten Strahls zwischen  $0^\circ$  und  $50^\circ$ . Da es sich bei den während dieser Arbeit durchgeführten Messungen um sogenannte  $\theta - 2\theta$ -Messungen handelt, bei denen Einstrahlungs- und Detektionswinkel identisch sind, ist es üblich, die aufgenommenen Intensitäten gegen  $2\theta$  aufzutragen. Die Peaks dieser Spektren lassen sich mit Hilfe der ICDD PDF Datenbank den materialspezifischen Peaks und ihren definierten Gitterorientierungen zuordnen.

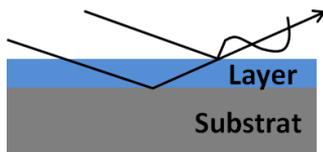


Abb. A.7.: Schematische Darstellung der Überlagerung reflektierter Strahlen an Dünnschicht-Systemen bei der Röntgenreflektometrie.

Das verwendete Gerät bietet eine weitere Möglichkeit zur strukturellen Proben-Charakterisierung: Die Röntgenreflektometrie (XRR) dient zur Analyse der Schichtdicke, sowie ihrer Rauigkeit. Dabei wird unter kleinen Winkeln  $\theta < 5^\circ$  eingestrahlt. Analog zur XRD-Messung wird auch hier die Intensität des reflektierten Strahls gemessen. Diese weist Oszillationen (Kiessig-Fringes)

auf. Basierend auf der Periodizität dieser Kiessig-Fringes lässt sich die Schichtdicke  $d$  bestimmen. Grundlage für diese Messung ist ein Unterschied in den Brechzahlen von Schicht, Substrat und Vakuum. Bis zu einem bestimmten Winkel wirkt die oberste Schicht totalreflektierend, da ihr Brechungsindex für Röntgenstrahlung kleiner 1 ist. Aus diesem kritischen Winkel lassen sich Dichteinformationen des Materials gewinnen. Bei Vergrößerung des Winkels dringt ein Teil der elektromagnetischen Strahlung in das Material ein und wird an der Substrat-Schicht Grenzschicht reflektiert. Der andere Teil wird an der oberen Schicht-Luft Grenzlinie reflektiert. Beim Austritt des Strahls aus dem Material kommt es dann zur Interferenz der beiden Teilstrahlen, die detektiert werden kann. Eine detaillierte Beschreibung dieser beiden Verfahren ist [96, 97] zu entnehmen.

Zur Präparation der nanopartikulären XRD- bzw. XRR-Proben wurden, je nach Konzentration der Suspension, ungefähr 140  $\mu\text{l}$  der Partikelsuspension sukzessive mit einer Eppendorff-Pipette auf ein  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  großes Stück Si-Wafer aufgebracht und in einem Exsikkator getrocknet.

Die Schichtproben wurden in der MBE-Anlage auf ein Stück Si-Wafer aufgedampft und gegebenenfalls mit einer Schutzschicht bedeckt.

### A.2.3. Selected Area (Electron) Diffraction (SA(E)D)

Die *Selected Area Diffraction (SAD)*-Messungen wurden mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (TEM) in Kooperation mit dem *Institute of Solid State Physics* der TU Wien durchgeführt. Das Verfahren ist ähnlich dem in Kapitel A.2.2 beschriebenen Verfahren der Röntgendiffraktometrie (XRD). Allerdings wird bei der SAD statt mit einem Röntgenstrahl mit einem Elektronenstrahl gearbeitet. Da die Messungen mit einem hochauflösenden Mikroskop durchgeführt werden, bietet diese Methode den Vorteil, dass die zu untersuchende Stelle sehr präzise vorgegeben werden kann. SAD-Messungen lassen sich an einzelnen Nanopartikeln durchführen, während die XRD-Messungen immer eine Mittelung über einen sehr großen Flächenbereich widerspiegeln. Der Raum, in dem das Diffraktogramm der SAD-Messung dargestellt wird, ist der reziproke Raum, während das Bild der Partikel im realen Raum vorliegt. Die Transformation zwischen diesen Räumen ist mathematisch

durch die Fouriertransformation gegeben [108].

Die Probenpräparation entspricht der der TEM-Proben (Kapitel A.2.1).

#### A.2.4. Das Alternating Gradient Magnetometer (AGM)

Das Alternating Gradient Magnetometer (AGM) ermöglicht eine quantitative Bestimmung des magnetischen Moments des gesamten Probenvolumens. Dazu wird das absolute magnetische Moment  $m_S$  als Funktion des externen Magnetfeldes gemessen [35]. Bei Kenntnis des effektiven Volumens  $V_e$  des magnetischen Materials lässt sich nach Gleichung A.6 auf die Magnetisierung  $M$  der Probe schließen.

$$M = \frac{m_S}{V_e} \quad (\text{A.6})$$

Die Empfindlichkeit des in Abbildung A.8 dargestellten AGM der Firma *Princeton Measurements Corporation* vom Typ *MicroMag<sup>TM</sup>2900* beträgt bei Raumtemperatur und vorheriger Kalibrierung mit einer reinen Nickelprobe bedingt durch die Standardabweichung 10 nemu [109]. Aufgrund dieser hohen Sensitivität reagiert das Gerät jedoch sehr empfindlich auf äußere Einflüsse wie z.B. Temperaturschwankungen, Luftströmungen oder Schallwellen.

Im Wesentlichen besteht der Aufbau aus zwei Spulenpaaren, einem Messkopf, einem Probenhalter und der Steuerungselektronik. Das äußere Spulenpaar erzeugt ein homogenes Magnetfeld, das zur Aufmagnetisierung der Proben verwendet wird. Die maximal erreichbare Feldstärke liegt bei dem verwendeten Gerät bei  $\pm 14$  kOe. Das innere Spulenpaar dient zur Erzeugung eines sich sinusförmig ändernden Gradientenfeldes. Die Proben werden mit Vakuumfett auf den Probenhalter geklebt, wobei Halter mit unterschiedlicher Sensitivität zur Verfügung stehen. Bei den in dieser Arbeit diskutierten Messungen ist, falls nicht anders vermerkt, der empfindlichste Probenhalter (S1 parallel) verwendet worden. Der Probenhalter wird am Messkopf befestigt und mittig zwischen die Spulenpaare gebracht. Das rotierende Gradientenfeld bewirkt eine Schwingung der Probe, und induziert dadurch eine Spannung

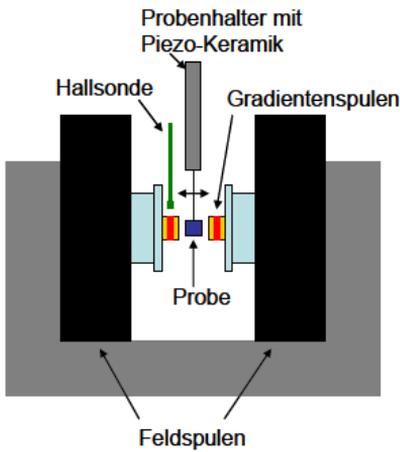


Abb. A.8.: Abbildung eines AGM-Messtandes [13]

in dem Probenhalter mit integrierter Piezokeramik. Da die Resonanzfrequenz des Systems Probe-Probenhalter von der Masse der jeweiligen Probe abhängt, muss sie zu Beginn jeder Messung bestimmt werden. Dazu wird die Frequenz des durch die Gradientenspulen hervorgerufenen Wechselfeldes variiert und die am Piezo abfallende Spannung detektiert [109]. Diese ist im Resonanzfall maximal. Die Variation des homogenen Magnetfeldes verändert die Magnetisierung der Probe und infolgedessen auch die ausgeübte Kraft des Gradientenfeldes. Die resultierende Änderung der am Piezo abfallenden Spannung wird in Abhängigkeit des äußeren Feldes aufgenommen. Die Bestimmung der Resonanzfrequenz und der Magnetisierungskurven werden durch das Steuerungssystem ausgeführt. Auch die nach jeder Messung erforderlichen Abzüge der diamagnetischen Beiträge, hervorgerufen durch den Probenhalter, werden vom Programm ausgeführt. Dies geschieht durch Subtraktion einer Geraden, die an den Sättigungsbereich angefügt wird [109]. Da das magnetische Moment von Nanopartikeln sehr gering ist, sind solche Korrekturen notwendig, da die Messungen empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen sind. Des Weiteren ist darauf zu achten, dass die zu untersuchenden Proben komplett eingetrocknet sind, da sich die Partikel sonst im Gradientenfeld bewegen können. Auch Verunreinigungen, die schon durch Berührung der

Probe mit einer Edelstahlpinzette<sup>1</sup> entstehen können, sind zu vermeiden, da daraus eine deutliche Erhöhung des magnetischen Momentes resultieren kann [110].

Zur Präparation der Proben werden mit einer Eppendorff-Pipette 1-2µl der Partikelsuspension auf ein ungefähr  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  großes Stück Si-Wafer getropft.

### A.3. Entfernung der Liganden und Reduktion

Für technologische Anwendungen stellen die Ligandensysteme einen erheblichen Störeinfluss dar, da sie isolierend wirken. Daher müssen die Liganden von den Partikeloberflächen entfernt werden. Dies kann durch eine Plasmabehandlung der Partikel mit Sauerstoff- bzw. Wasserstoffplasma erreicht werden. Des Weiteren wirkt das Wasserstoffplasma reduzierend, weswegen die geringe Oxidationsstabilität der Nanopartikel kein Problem mehr darstellt. Für die Entfernung der Liganden im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Hochvakuum-Anlage verwendet, die neben der Plasmabehandlung der Proben auch die Möglichkeit bietet, in-situ eine leitende Schutzschicht aufzubringen. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser Anlage soll im Folgenden beschrieben werden. Eine ausführliche Beschreibung findet sich auch in [45]. Der Aufbau ist in Abbildung A.9 schematisch dargestellt. Die Probe kann direkt durch den Deckel der Hauptkammer eingeschleust werden. Der Transfer zwischen Haupt- und Nebenkammer geschieht mit Hilfe einer Magnetdurchführung.

Durch das zweistufige Pumpensystem einer Drehschieberpumpe (Bezeichnung) und einer Turbomolekularpumpe (Bezeichnung) wird in der gesamten Anlage ein Hochvakuum in Höhe von  $5 \times 10^{-7}$  mbar erzeugt. Im Deckel der Anlage befinden sich verschiedene Gaseinlässe. Während des Gaseinlasses wird der Druck über einen Flussregler und einen Shutter kontrolliert. Ein elektrisches Feld im Bereich der Probe zündet durch Stoßionisation ein Plasma. Mittels einer Magnetronsputterquelle kann in der Nebenkammer eine leitende Schutzschicht aus Platin (Pt), Kupfer (Cu) oder Iridium (Ir) deponiert werden. Die Sputterquelle wird mit einem Argon (Ar)-Plasma betrieben. Eine

---

<sup>1</sup>Verschmutzung durch magnetische Fremdpartikel oder durch den ferromagnetischen Abrieb der Pinzette selbst.

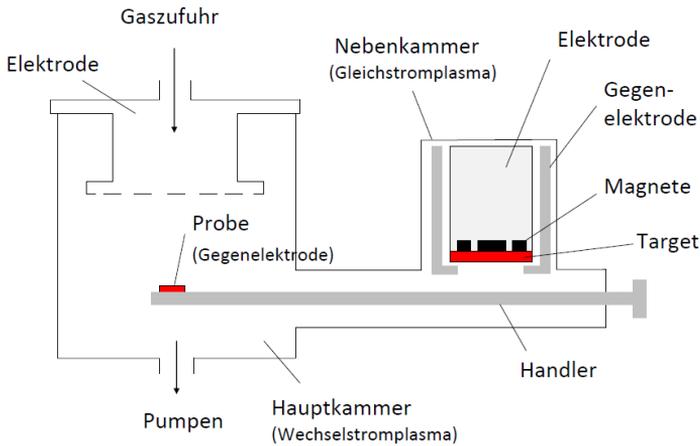


Abb. A.9.: Schematische Darstellung eines Querschnitts durch die Haupt- und Nebenkammer der verwendeten Hochvakuumanlage. [45]

detaillierte Beschreibung des Magnetronsputter-Verfahrens ist in Kapitel A.4.1 zu finden.

## A.4. Schichtherstellungsverfahren

Es gibt im Wesentlichen zwei verschiedene Methoden der Dünnschichtherstellung. Die Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) basiert auf der Existenz flüchtiger Komponenten des abzuscheidenden Festkörpermateri- als. Bei einer definierten Temperatur findet eine chemische Reaktion statt, die zur Deposition der Festkörperatome auf dem Substrat führt. Die Physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) charakterisiert eine Gruppe von Beschichtungsverfahren, die auf der direkten Kondensation des vaporisierten Festkörpermateri- als auf der Substratoberfläche basiert. Die beiden PVD-Techniken, die zur Erstellung dieser Arbeit verwendet wurden sollen im Folgenden näher beschrieben werden. Details dieser Verfahren sind auch [96, 97] zu entnehmen.

### A.4.1. Sputterdeposition

Die Kathodenzerstäubung, auch Sputterdeposition genannt, ist ein etabliertes Verfahren zur Herstellung dünner Schichten. Durch den Beschuss eines Targets mit energiereichen Ionen werden Atome aus dem Targetmaterial herausgeschlagen, die sich auf dem Substrat ablagern. Abbildung A.10 zeigt den schematischen Aufbau einer Magnetron-Sputteranlage. In einer Hochvakuumatmosphäre unter Inertgas-Bedingungen wird eine hohe Gleichspannung zwischen Anode und Target (Kathode) angelegt, das aus einem leitenden Material besteht. Bei geeigneter Kombination von Spannung, Elektrodenabstand und Gasdruck kommt es zu einer Gasentladung, die eine Kettenreaktion von Stoßionisationen nach sich zieht. Dieser Lawineneffekt führt zur Zündung des Plasmas, das teilweise oder vollständig aus Ionen und Elektronen besteht und als vierter Aggregatzustand betrachtet wird. Die positiv geladenen Ionen werden zur Kathode beschleunigt, wo sie Atome aus dem Targetmaterial schlagen [96].

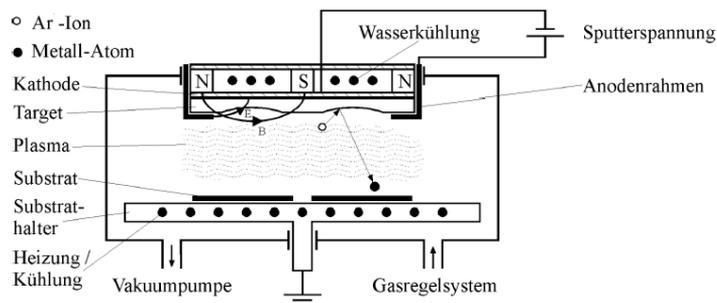


Abb. A.10.: Schematische Darstellung einer Magnetron-Sputteranlage. [111]

Beim Magnetron-Sputtern befinden sich Anode und Kathode in einem Magnetfeld. Auf Grund der Lorentzkraft werden die Ionen und Elektronen auf spiralförmigen Bahnen abgelenkt, wodurch sie einen längeren Weg im Plasma zurücklegen. Dadurch steigt die Anzahl an Kollisionen an. Auf Grund der wachsenden Ionenausbeute erhöht sich die Wachstumsrate bei gleichbleibendem Prozessdruck. Umgekehrt heißt das, dass bei geringerem Prozessdruck

gesputtert werden kann, wodurch die Defektkonzentration auf Grund von Verunreinigungen minimiert wird [96]. Zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde eine Leybold CLAB560 verwendet, deren Basisdruck  $3 \times 10^{-7}$  mbar beträgt. Der Aufbau enthält 4-inch Sputterquellen, die mit einer Leistung zwischen 105 und 115 W betrieben werden. Als Ionisationsgas wird Argon (Ar) verwendet. Der Druck wird durch einen vor den Turbopumpen gelagerten Verschlussmechanismus sowie einem Massendurchflussregler, der das Gas mit einem konstanten Fluss von 20 sccm in die Prozesskammer einlässt, kontrolliert. Der Prozessdruck liegt zwischen  $1 \times 10^{-3}$  und  $3 \times 10^{-3}$  mbar.

Im Vergleich zu anderen Depositionsverfahren bietet das Magnetronspütern die Möglichkeit zur Herstellung sehr großer Proben. Zur Beschichtung von Architekturglas oder Flachbildschirmen werden Targets mit Abmessungen von bis zu  $2,5 \text{ m} \times 3 \text{ m}$  verwendet [96, 112]. Diese Möglichkeit, kombiniert mit der Geschwindigkeit des Sputterprozesses, macht das Verfahren hochinteressant für industrielle Anwendungen.

#### A.4.2. Molekularstrahlepitaxie

Unter Epitaxie versteht man ein hoch geordnetes Kristallwachstum auf einer Trägerschicht (Substrat), bei dem die aufwachsende Schicht (Epilayer) die Gitterstruktur der Trägerschicht übernimmt. Man unterscheidet zwischen Homo- und Heteroepitaxie, je nachdem ob Substrat und Epilayer aus dem gleichen Material bestehen oder nicht. Die Molekularstrahlepitaxie (engl. Molecular Beam Epitaxy - MBE) stellt eine vielseitige Technik zur Herstellung dünner epitaktischer Strukturen dar [113]. Legierungen definierter Stöchiometrie können durch gleichzeitiges Aufdampfen aus verschiedenen Quellen hergestellt werden. Die Herstellung solch hoch definierter Strukturen ist allerdings nur realisierbar, wenn mögliche Störeinflüsse weitestgehend ausgeschlossen werden können. Daher sollte der Molekularstrahl ohne weitere Kollisionen mit Restgasatomen das Substrat erreichen. Dort kondensieren die Moleküle bzw. Atome auf der Oberfläche. Eine typische Wachstumsgeschwindigkeit ist  $1 \mu\text{m}/\text{h}$ . Der dafür erforderliche Druckbereich kann mit Hilfe der mittleren

freien Weglänge  $\lambda$  abgeschätzt werden [114]:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} = \frac{k_B}{\sqrt{2}\pi} \frac{T}{p d^2}, \quad (\text{A.7})$$

wobei  $n = p/(k_B T)$  die Konzentration,  $d$  den Durchmesser der Moleküle,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $p$  den Druck in der MBE-Kammer beschreibt. Die mittlere freie Weglänge sollte so gewählt werden, dass sie größer als die Distanz zwischen Effusionszelle und Substrat ist. Diese Bedingung ist im Allgemeinen bereits bei einem Druck von  $10^{-3}$  mbar erreicht. Es gibt aber weitere Aspekte, die hier mit einbezogen werden müssen: Restgasatome können sich auf dem Substrat anlagern. Diese würden mit in die Schicht eingebaut werden. Die Anzahl an Molekülen  $n$  eines Restgases der Sorte  $i$  die auf dem Substrat auftritt, kann in folgender Form dargestellt werden [114]:

$$n_i = p_i \sqrt{\frac{N_A}{2\pi k_B M_i T}}, \quad (\text{A.8})$$

wobei  $N_A$  die Avogadrokonstante,  $p_i$  den Druck des Restgases und  $M_i$  die Massenzahl beschreibt. Betrachtet man beispielsweise Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) mit einer Massenzahl von  $28 \times 10^{-3}$  kg/mol, so sieht man, dass die Anzahl an Restgasatomen, die auf dem Substrat auftreffen, nach Gleichung A.9 nur noch vom Druck  $p_i$  abhängig ist:

$$n_i = 2.87 \times 10^{22} p_i. \quad (\text{A.9})$$

Da auch geringfügige Unreinheiten die physikalischen Eigenschaften einer Schicht in hohem Maße beeinflussen können, ist es notwendig, im Ultrahochvakuum (UHV) zu arbeiten, worunter ein Druck im Bereich von wenigen Nanopascal verstanden wird.

Abbildung A.11 (a) zeigt den schematischen Aufbau der Hauptkammer einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage. Die Effusionszellen generieren den Molekularstrahl, der durch mechanische Klappen (Shutter) präzise unterbrochen werden kann. In einigen Anlagen ist eine in-situ Beobachtung des Wachstumsprozesses durch RHEED, Massenspektrometrie oder einer Quarzwaage

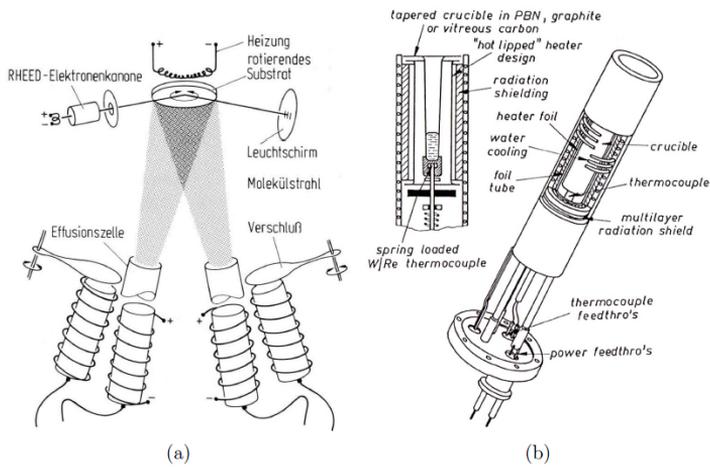


Abb. A.11.: (a) Schematische Darstellung einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage. (b) Darstellung einer Knudsenzelle. [115, 113]

möglich. Um ein homogeneres Wachstum zu ermöglichen, können einige Probenhalter auch rotiert werden. Ein beheizter Substrathalter unterstützt das epitaktische Wachstum.

Die am meisten genutzten Quellen sind der Elektronenstrahlverdampfer und die Knudsenzelle. In einem Elektronenstrahlverdampfer wird ein Elektronenstrahl in einen Tiegel hinein gelenkt, der das Sublimationsmaterial enthält. Durch Moderation des Elektronenstrahls wird die kinetische Energie in thermische umgewandelt, die die Sublimation des Materials hervorruft. In einer Knudsenzelle wird der Tiegel von einem Heizfilament und einer thermischen Abschirmung umgeben. Bei Anlegen eines Heizstromes wird der Tiegel gleichmäßig erhitzt. Der Aufbau einer Knudsenzelle ist in Abbildung A.11 (b) dargestellt. Die Temperatur des Tiegels wird durch ein W/Re-Thermocouple Element bestimmt, das unterhalb des Tiegels angebracht ist.

Vorteilig gegenüber dem Sputterverfahren ist die Herstellung epitaktischer Schichtsysteme und der geringere Fremdatomeinschluss in Folge eines deutlich besseren Vakuums. Auf Grund der geringen Wachstumsrate wird die

Anwendung der MBE im industriellen Bereich jedoch limitiert, da Beschichtungen großflächiger Proben zu viel Zeit in Anspruch nehmen würden.

Zur Erstellung dieser Arbeit wurde eine Molekularstrahlepitaxie-Anlage verwendet, die selbstständig in Kooperation mit J. Rogge, K. Rott und F. Schidt-Michels konstruiert und gebaut wurde. Details zu dieser Anlage finden sich in Kapitel 8.

## A.5. Charakterisierung der elektrischen Transporteigenschaften an Hand von Magnetowiderstandsmessungen

Zur elektrischen Charakterisierung der Proben durch Magnetowiderstandsmessungen steht eine Messapparatur mit 4-Punkt-DC-Technik zur Verfügung. Die Probe wird im unstrukturierten Zustand in mit vier Gold-Nadeln kontaktiert. Zwischen den beiden äußeren Kontakten wird ein Probenstrom zwischen 5 bis 10 mA angelegt. Die beiden inneren Kontakte dienen zur Spannungsmessung. Während der Messung wird die Probe in einem externen Magnetfeld gelagert, das eine maximale Feldstärke von  $\pm 3500$  Oe erreichen kann. Gemessen wird mit einem Stromfluss parallel zu den magnetischen Feldlinien. Der schematische Messaufbau ist in Abbildung A.12 dargestellt.

Die zu untersuchenden Proben sind zuvor mit einer leitenden Schicht abzudecken.

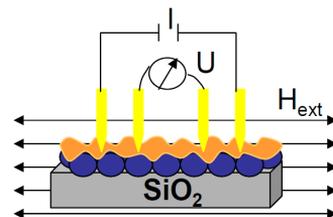


Abb. A.12.: Schematische Darstellung der zur Magnetowiderstandsmessung verwendeten Messanordnung. [13]

## A.6. Charakteristische XRD-Peaks

Tab. A.1.: Übersicht über die charakteristischen Peaks der XRD-Messungen für die verwendeten Materialien. Aufgelistet sind nur die Peaks mit  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ .

Element	$2\theta$	$hkl$	Intensität
$\epsilon$ -Co	44,585	2 2 1	100
$\epsilon$ -Co	47,138	3 1 0	58
$\epsilon$ -Co	49,590	3 1 1	25
$\epsilon$ -Co	80,293	5 1 0	21
$\epsilon$ -Co	85,832	5 2 0	19
hcp-Co	41,685	1 0 0	20
hcp-Co	44,763	0 0 2	60
hcp-Co	47,569	1 0 1	100
fcc-Co	44,217	1 1 1	100
fcc-Co	51,524	2 0 0	40
fcc-Co	92,227	3 1 1	30
CoO	36,493	1 1 1	65
CoO	42,388	2 0 0	100
CoO	61,499	2 2 0	54
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	31,272	2 2 0	34
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	36,853	3 1 1	100
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	65,238	4 4 0	34
Si (K <sub>ff</sub> )	28,466	1 1 1	100
Si (K <sub>ff</sub> )	32,987	2 0 0	-
Si (K <sub>ff</sub> )	69,196	4 0 0	14
Si (K <sub>fi</sub> )	61,688	4 0 0	14
Ir	40,661	1 1 1	100
Ir	47,304	2 0 0	55
Pt	39,765	1 1 1	100
Pt	46,244	2 0 0	53