

Struktur und Magnetismus von magnetischen  
Nanopartikeln  
(Structure and Magnetism of magnetic  
Nanoparticles)

von

**Christian Pfister**

23. Juli 2013

Bachelorarbeit in Physik  
vorgelegt der  
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
der RWTH Aachen

im Juli 2013

angefertigt am

Forschungszentrum Jülich GmbH, JCNS-2, PGI-4

bei

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Brückel

---

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe

Aachen, den

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Grundlagen	5
2.1	Allgemeines über Nanopartikel . . . . .	5
2.2	Superparamagnetismus . . . . .	6
2.3	Grundlagen zur Röntgenbeugung . . . . .	8
2.4	Herstellung der Nanopartikel . . . . .	9
2.5	State-of-the-art von FePt-Nanopartikeln . . . . .	11
3	Experimentelle Methoden	12
3.1	SQUID Magnetometer . . . . .	12
3.1.1	Josephson-Effekt . . . . .	12
3.1.2	Anwendung: SQUID-Magnetometer . . . . .	13
3.2	Annealing-Verfahren . . . . .	14
3.3	Pulverdiffraktometrie . . . . .	15
3.3.1	Allgemeines . . . . .	15
3.3.2	Anwendung: Pulverdiffraktometer . . . . .	17
3.3.3	Informationsgehalt der Pulverdaten . . . . .	18
3.3.4	Identifizierung des Untergrundes . . . . .	19
4	Auswertung und Diskussion	22
4.1	Magnetometrie-Ergebnisse . . . . .	22
4.2	Pulverdiffraktometrie . . . . .	30
5	Zusammenfassung und Ausblick	34

## 1 Einleitung

In der heutigen Welt des Internets steigen die weltweiten Datenvolumen exponentiell an. Für die Speicherung dieser Daten sind große und aufwendige Serveranlagen nötig. Die Optimierung der Speichermöglichkeiten und die Forschung nach neuen Techniken ist daher eine aktuelle Herausforderung. Der Standard der Festplatten heutzutage verwendet sog. Multi-Grain Speichermedien. Dabei werden die digitalen Informationen (Bits) in magnetische Bereichen, die aus vielen Kristalliten bestehen, gespeichert. Um die Speicherung der Daten effizienter zu gestalten, also die Speicherdichte von Festplatten zu erhöhen, ist es nötig die Größe der Bits zu reduzieren. Ein interessanter Ansatz in dieser Richtung ist der Einsatz von magnetischen Nanopartikeln von nur einigen Nanometern Größe, die jeweils ein Bit speichern können. Als vielversprechender Kandidat werden hier Eisen-Platin Nanopartikel behandelt. FePt-Nanopartikel sind seit einigen Jahren Gegenstand intensiver Forschung um ihr Potential für industrielle Anwendungen in der magnetischen Speichertechnik genauer zu bestimmen.

FePt-Nanopartikel liegen nach ihrer Synthese in einer ungeordneten FePt Verteilung (Raumgruppe:  $Fm\bar{3}m$ , Gitterparameter:  $a = 3.88\text{\AA}$ ) vor. Diese Phase ist durch die niedrige Anisotropie für industrielle Anwendungen nicht interessant. Die Nanopartikel müssen in ihre geordnete Phase (Raumgruppe:  $P4/mmm$ , Gitterparameter  $a = 2.76\text{\AA}$ ) überführt werden. Diese sogenannte  $L1_0$ -Phase ist von einer sehr hohen magnetokristallinen Anisotropie gezeichnet. In der  $L1_0$ -Phase weisen die FePt-Nanopartikel bei Raumtemperatur eine thermisch stabile Magnetisierung auf. Dies ist essentiell für magnetische Speicher.

An dieser Stelle setzt diese Bachelorarbeit an. Es sollen die FePt-Nanopartikel im Hinblick auf ihre Struktur und die magnetischen Eigenschaften weiter untersucht werden.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Phänomene im Bezug auf magnetische Nanopartikel erklärt. Zuerst werden einige allgemeine Eigenschaften von (magnetischen) Nanopartikel diskutiert. Dann werden kurz der Superparamagnetismus, sowie die grundlegende Theorie zur Röntgenbeugung vermittelt und einige Informationen über die Herstellung der FePt-Nanopartikel gegeben. Abschließend wird kurz der aktuelle Stand der Forschung dargelegt.

### 2.1 Allgemeines über Nanopartikel

In ferromagnetischen Materialien tritt bei der Messung der Magnetisierung  $M$  ein Hysterese-verhalten unterhalb einer kritischen Temperatur, der Curie-Temperatur  $T_C$  auf. Dies wurde zuerst von Pierre-Ernest-Weiss durch die Annahme erklärt, dass ferromagnetische Materialien aus Domänen bestehen. Diese Domänen werden durch Domänenwände abgegrenzt, welche dazu tendieren die Gesamtenergie des Systems zu minimieren. Diese Gesamtenergie wird von zwei konkurrierenden Energiephänomenen bestimmt. Zum einen die magnetokristalline Anisotropie, welche proportional zum Volumen ist, und zum anderen die Austauschwechselwirkung innerhalb der Partikel, welche proportional zur Oberfläche ist. Es ergibt sich somit eine kritische Partikelgröße, unter derer die Bildung von Domänenwänden energetisch ungünstig wird und somit ausbleibt. Unterhalb dieser Grenze bilden sich einheitlich magnetisierte Partikel, die sich wie ein kleiner Permanentmagnet verhalten. Der kritische Radius  $r_c$  hängt von verschiedenen, teilweise materialspezifischen Größen ab:

$$r_c = 9 \cdot \frac{\sqrt{A \cdot K}}{\mu_0 \cdot M_s^2} \quad (1)$$

wobei  $K_1 (\cong 10^3 \frac{J}{m^3})$  die Anisotropiekonstante der ungeordneten Phase und  $K_2 (\cong 6 \cdot 10^6 \frac{J}{m^3})$  die Anisotropiekonstante der geordneten  $L1_0$ -Phase,  $A (\cong 10^{-10} \frac{J}{m} - 10^{-11} \frac{J}{m})$  die Wechselwirkungskonstante,  $\mu_0 (= 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{J}{Am^2})$  die magnetische Feldkonstante und  $M_s (\cong 1.4 \frac{T}{\mu_0})$  die Sättigungs-Magnetisierung ist.

Der kritische Radius liegt typischerweise im Bereich  $5 - 100 \text{ nm}$ . Nanopartikel, die kleiner als dieser kritische Radius sind, werden eine homogene Magnetisierung aufweisen. [12, 2]

Bei solchen Nanopartikeln ( $r < r_c$ ) kann die Magnetisierung in manchen Fällen kohärent rotieren, da keine Domänenwände zu berücksichtigen sind. Die

Magnetisierung bei diesen single-domain Partikeln wird häufig mit dem Stoner-Wohlfahrt-Modell beschrieben. Es werden dabei magnetische, nicht wechselwirkende single-domain Nanopartikel angenommen. An diese Partikel wird ein magnetisches Feld  $H$  in einem Winkel  $\theta$  zur leichten Achse (s. Kap. 2.2) angelegt. Wenn der Winkel zwischen der Magnetisierung und dem angelegten Feld  $\phi$  entspricht, ist die Energiedichte des Systems durch

$$E = K \cdot \sin^2(\theta - \phi) - \mu_0 H \cdot M_s \cos(\phi) \quad (2)$$

gegeben. Im Gleichgewichtszustand gilt

$$\frac{dE}{d\theta} = 2K \sin(\theta) \cos(\theta) - \mu_0 H \cdot M_s \sin(\phi - \theta) = 0 \quad (3)$$

Aufgelöst nach der Magnetisierung in Feldrichtung ergibt sich für diese  $M = M_s \cos(\phi - \theta)$ .

## 2.2 Superparamagnetismus

Für den Fall der single-domain Nanopartikel mit kohärenter Rotation der magnetischen Momente, können diese durch das Stoner-Wohlfahrt Modell beschrieben werden. Legt man dieses Modell zugrunde, richten sich die magnetischen Momente vorzugsweise parallel oder antiparallel zu der sogenannten leichten Achse aus. Die Energie, die nötig ist, um die Magnetisierung zwischen diesen favorisierten Richtungen im Nullfeld umzukehren, wird als Anisotropieenergie  $E = K \cdot V \sin^2(\theta)$  bezeichnet.  $\theta$  beschreibt den Winkel zwischen der Magnetisierung und der leichten Achse,  $K$  die Anisotropiekonstante und  $V$  das Volumen der Partikel. In jedem Teilchen trennt für  $H = 0$  die Energiebarriere  $E = KV$  die beiden Minima bei  $\theta = 0$  und  $\theta = \pi$  für parallele bzw. antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung.

Wenn die Partikel hinreichend klein und die Temperatur hinreichend groß ist, wird die Energiebarriere der Anisotropieenergie kleiner oder vergleichbar mit der thermischen Energie. Wenn dies der Fall ist, können die magnetischen Momente zwischen ihren beiden energetisch günstigen Positionen fluktuieren. Dieses Verhalten wird als *superparamagnetisch* bezeichnet. Die typische Zeitskala für diese Fluktuationen wird als Neel-Brown-Relaxationszeit  $\tau_{NB}$  bezeichnet und

wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\tau_{NB} = \tau_0 \exp\left(\frac{K \cdot V}{k_B \cdot T}\right) \quad (4)$$

Hierbei ist  $\tau_{NB}$  die durchschnittliche Zeit, die ein Teilchen braucht um seine Magnetisierung durch thermische Anregung umzukehren,  $\tau_0$  eine materialspezifische Zeit im Bereich von  $10^{-9} - 10^{-10} s$ ,  $K$  die Anisotropiekonstante des Materials,  $V$  das Volumen der Nanopartikel,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Wie man leicht erkennt, hängt die Relaxationszeit exponentiell von der Partikelgröße ab, d.h. für große Partikel ( $\gtrsim 100nm$ ) wird die Wahrscheinlichkeit einer Rotation der magnetischen Momente sehr klein, weshalb nur Systeme sehr kleiner Partikel superparamagnetisch erscheinen.[5]

Ein Faktor, der bei der Untersuchung superparamagnetischer Nanopartikel nicht vernachlässigt werden darf ist die Messzeit  $\tau_m$ .

Ein Material erscheint superparamagnetisch (“entblockt”), wenn  $\tau_m \gg \tau_{NB}$  gilt, d.h. die magnetischen Momente ändern ihre Ausrichtung mehrfach während der Messung. Die totale Magnetisierung wird dadurch im Durchschnitt verschwinden.

Wenn aber für das Verhältnis der Zeiten  $\tau_m \ll \tau_{NB}$  gilt, können die magnetischen Momente während der Messung nicht rotieren und es kann eine Nettomagnetisierung gemessen werden, welche schon zu Beginn der Messung vorhanden war. In diesem Fall erscheinen die Nanopartikel in ihrem Anfangszustand “geblockt”. Die Beobachtung des Zustands der Nanopartikel hängt also von der Messzeit  $\tau_m$  ab.  $\tau_m$  ist allerdings eine sehr schwer zu variierende Größe, da diese bei den meisten Messgeräten vorgegeben ist. Stattdessen kann man also nur die Relaxationszeit verändern, um das Verhältnis zwischen Relaxations- und Messzeit zu beeinflussen. Dies wird durch Verändern der Temperatur erreicht (vgl. Formel 4). Wenn ein Zustand erreicht wird, für den annähernd  $\tau_m \cong \tau_{NB}$  gilt, findet ein Übergang der oben beschriebenen Zustände statt. Für den Fall  $\tau_m = \tau_{NB}$  kann nach der Temperatur aufgelöst werden und es ergibt sich die sog. “Blocking-Temperatur”

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (5)$$

Unterhalb dieser befindet sich ein superparamagnetisches System im geblockten

Zustand. [12, 3, 16]

Äußere Magnetfelder zwingen die magnetischen Momente sich entsprechend der Feldrichtung auszurichten. Bei superparamagnetischen Materialien geschieht dies innerhalb der Messzeit und sie erscheinen wie ein Paramagnet. Im geblockten Zustand ist dies nicht mehr möglich. Es tritt ein Hysterese-Verhalten auf, welches die Abhängigkeit des Systems von seiner Historie beschreibt.

### 2.3 Grundlagen zur Röntgenbeugung

In diesem Kapitel werden zunächst einige Grundlagen zur Röntgenbeugung erklärt.

Das Kristallgitter beschreibt die Lage der Atom. Im idealen Fall (d.h. keine Kristalldefekte) ist dies eine periodische Gitterstruktur im drei dimensionalen Raum.

Als Netzebene bezeichnet man in der Kristallographie eine Ebene, die durch die Punkte des Gitters aufgespannt wird. Die Lage der Netzebenen im Raum wird durch die Millerschen Indizes beschrieben. Diese Indizes werden wie folgt definiert: Die Ausgangslage ist die Basis des Gitterkoordinatensystems mit den Basisvektoren  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  und den Winkeln  $\alpha, \beta, \gamma$ . Die Miller'schen Indizes sind die kleinsten ganzzahligen Vielfachen der reiproken Achsenabschnitte einer Netzebene.

An diesen Netzebenen können Röntgenstrahlen gebeugt werden. Dies wird durch das Bragg'sche Gesetz beschrieben:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

Hier ist  $\theta$  ist der Winkel zwischen dem einfallenden Wellenvektor  $\vec{k}$  und der Netzebene,  $d$  der Abstand zweier Ebenen, und  $2d\sin\theta$  der Gangunterschied der von zwei benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlen (s. Abb. 1). Für den Fall der elastischen Streuung entsteht konstruktive Interferenz genau dann, wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen  $n$  der Wellenlänge entspricht, so dass die Bragg-Gleichung erfüllt ist. Damit ist ein einfacher Zusammenhang zwischen dem beobachteten Beugungsbild und den Abständen der Netzebenen in einem Kristallgitter beschrieben.

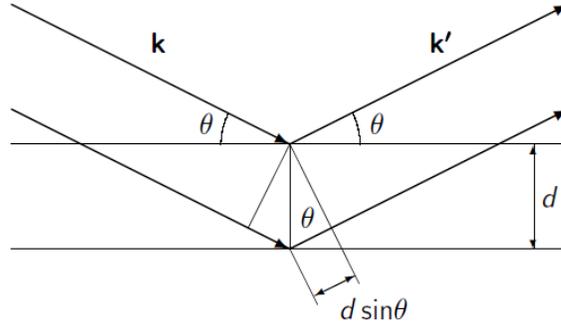


Abbildung 1: Bragg'sches Gesetz. Der Gangunterschied, der von einer Netzebenenschar mit Abstand  $d$  reflektierten Strahlen mit Einfallswinkel  $2\theta$ , beträgt  $2d\sin\theta$

Die gestreute Intensität  $I_{hkl}$  ist proportional zum Quadrat des Betrags des Strukturformfaktors  $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ . Der Strukturfaktor ist durch

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(kx_j + ky_j + kz_j)}$$
 mit der Summe über alle Atome  $j$  der Elementarzelle,  $f_j$  dem Atomformfaktor für Atom  $j$ ,  $x_j, y_j, z_j$  den Koordinaten des Atoms  $j$  und  $h, k, l$  den Miller'schen Indizes der Netzebene gegeben.

Zur Beschreibung der Elementarzelle werden die 14 Bravais Gittertypen herangezogen. Im Falle einer zentrierten Elementarzelle kommt es zum Auftreten von sogenannten systematischen Auswahregeln. So gilt z.B. für den Fall des flächenzentrierten F-Gitters, dass es zu jedem Atom  $x, y, z$  weitere Atome in der Elementarzelle aus  $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z, x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ , und  $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}$  gibt. Durch Einsetzen in die Strukturformel kann man zeigen, dass damit nur Reflexe mit  $h, k, l$  alle =  $2n + 1$  oder  $h, k, l$  alle =  $2n$  beobachtet werden, während alle anderen Reflexe systematisch ausgelöscht sind.

Aufgrund von diesen Auswahlregeln kann also durch die beobachteten bzw. ausgelöschten Reflexe der Gittertyp eindeutig identifiziert werden. [13, 11]

## 2.4 Herstellung der Nanopartikel

Die Nanopartikel wurden von den Kollaborations-Partnern der Universität Mainz zur Verfügung gestellt. Der Durchmesser der FePt-Nanopartikel betrug, nach deren Angabe,  $5\text{nm}$  mit einer Größendispersion von  $\sigma < 5\%$  (bestimmt durch Transmissions-Elektronenmikroskopie: s. Abb. 3).

Für die Herstellung solcher Nanopartikel gibt es heutzutage viele verschiedene Verfahren. Die Nanopartikel, die hier untersucht wurden, wurden durch

folgendes chemisches Verfahren hergestellt.

Die organometallische Synthese der Nanopartikel basiert auf der Thermolyse oder Reduktion organometallischer Edukte. Als Reduktionsmittel werden Dirole eingesetzt.

Für die Synthese der FePt-Nanopartikel werden Platin(II)-acetylacetonat ( $Pt(acac)_2$ ) und Eisenpentacarbonyl oder Eisenacetylacetonat verwendet. Für eine hohe Monodispersität werden dabei ein oder beide Metalllieferanten in die bereits auf Reaktionstemperatur geheizte Reaktionsmischung injiziert. Stabilisatoren, welche auf der Oberfläche der Nanopartikel adsorbiert werden, bilden eine organische Liganden-Hülle als Schutz vor Agglomeration. Die Stabilisatoren sind somit für die Stabilität der Nanopartikel in verschiedenen Lösungsmitteln verantwortlich. [8],[6]

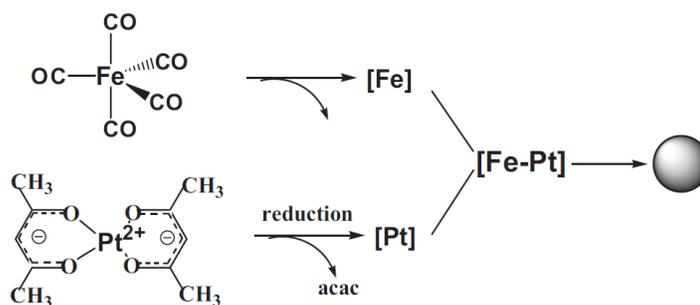


Abbildung 2: Schema der Synthese von FePt-Nanopartikeln durch die Zersetzung von  $Fe(CO)_5$  und die Reduktion von  $Pt(acac)_2$  [7]

In Abb. 2 ist schematisch diese Synthese der FePt-Nanopartikel dargestellt.

Unter einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) können die einzelnen Nanopartikel abgebildet werden. Dies ist in folgender Abbildung 3 gezeigt.

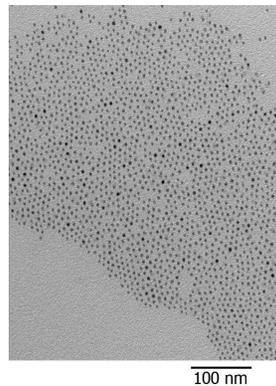


Abbildung 3: TEM-Bild von FePt-Nanopartikeln [17]

## 2.5 State-of-the-art von FePt-Nanopartikeln

FePt-Nanopartikel waren in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Es wurden viele Methoden zur Synthese der Nanopartikel entwickelt. Diese reichen von den in Kap. 2.4 beschriebenen chemischen Methode über optische Methoden (“Laser-Ablation”) und Sputtermethoden bis hin zu Sonoelektrodeposition. Bei letzterem werden die Nanopartikel durch Elektrolyse an der Kathode erzeugt, und durch Ultraschall von ihr gelöst.[18]

Diese Methoden haben eines gemeinsam, sie erzeugen FePt-Nanopartikel in der chemisch ungeordneten  $L1_0$ -Phase. Um die FePt-Nanopartikel für industrielle Anwendungen interessant zu machen, wurde der Phasenübergang in die geordnete  $L1_0$ -Phase ausführlich erforscht. Als erfolgreich um geordnete Nanopartikel zu erhalten stellten sich Temperaturen um  $700^\circ\text{C}$  mit Annealing Zeiten von  $30 - 60\text{min}$  heraus. [19]

Die beste Stöchiometrie der  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  Nanopartikel ist im Hinblick auf das Koerzitivfeld in der  $L1_0$ -Phase liegt bei  $x = 0.5 - 0.55$ . Die Nanopartikel, die in dieser Arbeit untersucht wurden befinden sich in diesem optimalen Bereich der Stöchiometrie.[20]

## 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werde ich die experimentellen Methoden erläutern, welche zur Untersuchung der FePt-Nanopartikel verwendet wurden. Die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel wurden an einem *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID)-Magnetometer der Firma Quantum Design durchgeführt. Zur Untersuchung der Kristallstruktur der Partikel stand ein Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Huber zur Verfügung. Es werden für beide Teile der Untersuchungen die Grundlagen zum Verständnis der Messgeräte und die Beschreibung der durchgeführten Messmethoden erläutert. Desweiteren werden die Annealing-Verfahren beschrieben.

### 3.1 SQUID Magnetometer

#### 3.1.1 Josephson-Effekt

Das SQUID-Magnetometer ist ein sehr sensitives Messinstrument für die Bestimmung von kleinen magnetischen Feldern oder magnetischen Momenten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein RF-SQUID verwendet, welches auf dem DC-Josephson-Effekt beruht. Dieser wird im Folgenden erläutert.

Der DC-Josephson-Effekt beschreibt den Strom von Cooperpaaren durch eine Tunnelbarriere, die zwei Supraleiter trennt. Der supraleitende Zustand kann quantenmechanisch durch die makroskopische Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0(\vec{r}, t)e^{i\theta(\vec{r}, t)}$$

beschrieben werden, wobei  $\theta$  die mittlere Phase aller Cooperpaare des Zustandes ist.

Das RF-SQUID besteht prinzipiell aus einem supraleitendem Ring, welcher durch einen sehr dünnen Normalleiter (wenige nm) unterbrochen ist (Abb. 4). Die beiden supraleitenden Elektroden sind durch den Josephson-Effekt schwach miteinander gekoppelt. Eine solche Anordnung nennt man Josephsonkontakt.

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude der Cooperpaare ist durch  $\psi_1$  auf der einen Seite, bzw.  $\psi_2$  auf der anderen Seite des Josephsonkontaktes gegeben, sowie die Phasendifferenz durch  $\varphi = \theta_2 - \theta_1$ . Für eine schwache Kopplung ist der Suprastrom  $I_s$  durch die Barriere nur von der Phasendifferenz  $\varphi$  abhängig:

$$I_s = I_c \sin(\varphi)$$

Hierbei ist  $I_c$  der kritische Josephsonstrom. Diese Beziehung ist die erste Josephson-Gleichung.  $I_c$  beschreibt den maximalen Strom, der durch die normalleitende Barriere tunneln kann. Für Ströme  $I > I_c$  brechen die Cooperpaare auf. Dadurch ist der Tunnelstrom nicht mehr supraleitend und es fällt eine Spannung an der Barriere ab.

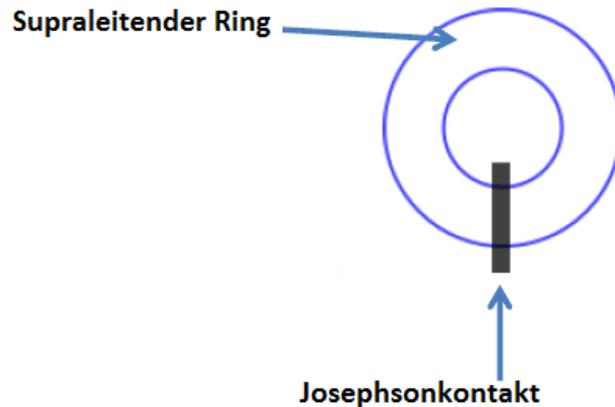


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines RF-SQUID-Rings

### 3.1.2 Anwendung: SQUID-Magnetometer

Der magnetische Fluss durch eine gegebene Spule aus supraleitendem Material ist, wie viele andere physikalische Größen, quantisiert. Das zugehörige Quantum des magnetischen Flusses ist  $\phi_0 = \frac{h}{2e}$ , wobei nur ganzzahlige Vielfache dieses Quantums existieren.

**RF-SQUID** Wenn für den, die Spule durchdringenden magnetischen Fluss  $\phi \leq \frac{n}{2}\phi_0$  ( $n$  ist eine ganze Zahl,  $\phi_0 = \frac{h}{2e}$  magnetisches Flussquantum) gilt, wird der Fluss in der Spule wieder auf den nächst kleineren ganzzahligen Wert des magnetischen Flussquantums reduziert. Für Werte  $\phi \geq \frac{n}{2}\phi_0$  wird der Fluss auf den nächst größeren Integerwert von  $\phi_0$  angehoben. Die induktive Reaktion innerhalb der supraleitenden Spule ist, gemäß der Lenz'schen Regel ein alternierender Strom, der immer dann seine Richtung ändert, wenn der äußere magnetische Fluss sich um  $\frac{1}{2}\phi_0$  ändert.

Bei dem RF-SQUID ist immer ein Strom  $I$  an die Spule angelegt. Ist dieser Strom größer als der kritische Strom des Josephsonkontakts, so arbeitet das SQUID im *resistive mode*. Die entstehenden Spannungsabfälle an dem Josephsonkontakt durch den oszillierenden Strom können nun detektiert werden und so auf die Änderungen des magnetischen Flusses geschlossen werden. Im RF-SQUID, auf dem das verwendete MPMS beruht, wirkt der SQUID-Ring als nichtlineares Element in einem RF-Schwingkreis.

### 3.2 Annealing-Verfahren

Bei Raumtemperatur erscheinen die as-prepared FePt-Nanopartikel im superparamagnetischen Zustand und können daher keine Informationen in Form von permanenten Magnetisierungen speichern. Dies ist nur in der geordneten  $L1_0$ -Phase möglich, da die Partikel hier eine große Koerzitivfeldstärke bei Raumtemperatur aufweisen. Der Phasenübergang in die  $L1_0$ -Phase kann durch Annealing bei hohen Temperaturen bewirkt werden. In der folgenden Abbildung (Abb. 6) ist dieser Phasenübergang schematisch gezeigt.

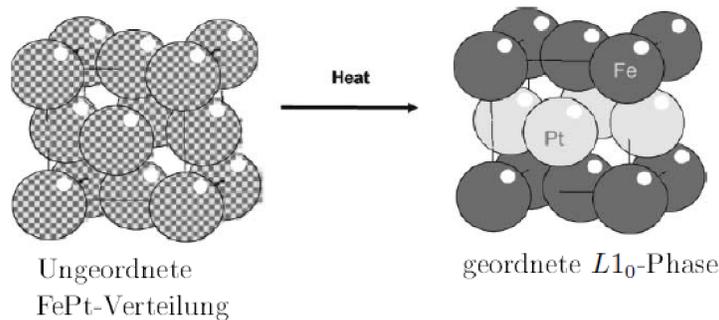


Abbildung 5: Phasentransformation der FePt-Nanopartikel von der ungeordneten Verteilung in die geordnete  $L1_0$ -Phase [21]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das weit verbreitete ex-situ Annealing-Verfahren verwendet und ein in-situ Verfahren mit dem Ofen-Aufsatz des MPMS-Magnetometers getestet.

**Ex-situ Annealing** Beim ex-situ Annealing werden die Partikel unter einer kontrollierten Atmosphäre in einem Ofen erhitzt. Mögliche Nebeneffekte des Annealings sind Sinterung, Agglomeration und Oxidation. Diese Effekte zu minimieren ist eine große Herausforderung. Hiervon kann die Oxidation größten-

teils durch eine kontrollierte, sauerstofffreie Umgebung verhindert werden. Eine weitere Kontrolle ist sehr schwierig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Partikel unter einer Argon-Atmosphäre eine Stunde bei  $700K$  annealt. Die Auswahl dieser Parameter orientierte sich an der aktuellen Forschung [8, 6].

**In-situ Annealing** Beim in-situ Annealing werden die Partikel direkt im Messgerät (hier das MPMS Magnetometer) annealt. Als kontrollierte Atmosphäre diente hier das Helium-Austauschgas des Messgerätes. Für die Durchführung stand ein Ofen-Aufsatz für das MPMS zur Verfügung. Dieser ermöglicht einen Temperaturbereich von  $300-700K$ . Dieser Ofen wurde für diese Arbeit erstmals getestet.

Das in-situ Verfahren wurde nach folgendem Schema durchgeführt (leichte Unsicherheit bei der Temperaturkalibration) :

- Referenzmessung einer Hysterese bei  $320K$
- 30 Minuten Annealen bei  $500K$
- Messung einer Hysterese bei  $320K$
- 30 Minuten Annealen bei  $600K$
- Messung einer Hysterese bei  $320K$
- 30 Minuten Annealen bei  $700K$
- Messung einer Hysterese bei  $320K$

Das Verfahren wurde so gewählt um einen möglichen Phasenübergang in die  $L1_0$ -Phase zu beobachten.

### 3.3 Pulverdiffraktometrie

#### 3.3.1 Allgemeines

Durch die Untersuchung mit Röntgenstrahlung kann eine Vielzahl an Informationen über die mikroskopischen Eigenschaften gewonnen werden. Dies ist möglich, da die Wellenlänge der Röntgenstrahlen im Bereich der Netzebenenabstände liegt und die Röntgenstrahlung somit direkt mit den Elektronen der Atome im Kristallgitter wechselwirkt (s. Kap. 2.3).

Die Probe liegt hier in Form eines Pulvers vor. Dabei sind (im idealen Fall) alle Orientierungen der Netzebenen statistisch gleich verteilt. Die Bragg Bedingung ist damit für verschiedene Netzebenen gleichzeitig erfüllt (Abb. 6).

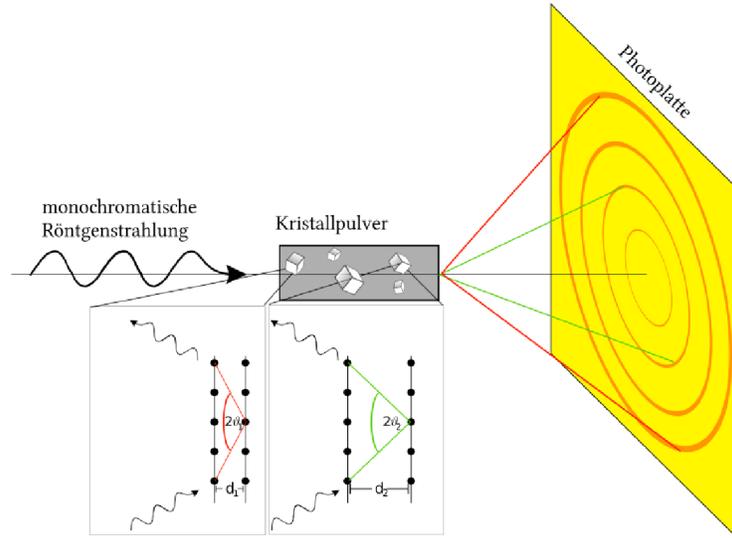


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Pulverdiffraktometrie [22]

Im Debye-Scherrer Verfahren wird die polikristalline Probe in einen monochromatischen Röntgenstrahl gebracht, und zusätzlich im Strahl bewegt, um eine bessere Statistik zu erreichen. Die gebeugten Strahlen werden mit Hilfe eines Detektors aufgezeichnet. Man erhält somit ein Pulverdiagramm in dem die gebeugten Intensitäten in Abhängigkeit des Beugungswinkels  $2\theta$  aufgezeichnet sind.

Für niedrig symmetrische Fälle (triklin, monoklin orthorombisch) ist diese Indizierung nicht trivial. Für den kubischen Fall jedoch muss lediglich die Größe des Gitterparameters  $\vec{a}$  bestimmt werden.

Für den Netzebenenabstand im kubischen System gilt:

$$\vec{d} = \vec{d}_{hkl} = \frac{\vec{a}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (7)$$

wobei  $a = |\vec{a}|$  die Länge des kubischen Gitterparameters und  $h, k, l$  die Miller'schen Indizes sind. Wenn  $a$  bekannt ist, kann die Position eines Peaks vor-

hergesagt werden. Es ergibt sich

$$\sin^2\theta = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (8)$$

Durch den Vergleich der beobachteten mit den berechneten Peakpositionen kann so eine Überprüfung der Gitterparameter erfolgen und aufgrund der beobachteten systematischen Auslöschung kann der Bravais-Gitertyp ermittelt werden.

Weitere Informationen können aus der Breite der Peaks erschlossen werden. Aus dem FWHM kann mithilfe der Scherrer-Gleichung die Partikelgröße bestimmt werden. Hierfür gilt

$$\bar{D} = \frac{57.3 \cdot k \cdot \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

wobei  $\bar{D}$  der mittlere Durchmesser der Nanopartikel,  $k$  der Formfaktor der Partikel ( $k = 1$  für runde Teilchen, sonst  $k < 1$ ),  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\beta = \text{FWHM}$  und  $\theta$  der Braggwinkel des beobachteten Reflexes. Der Faktor 57.3 kommt durch die Umrechnung des FWHM von Grad in Rad zustande ([9, 10]).

Somit kann eine Überprüfung der Angaben zur Größe der untersuchten Partikel durchgeführt werden. Diese Größenbestimmung wurde für alle Messungen innerhalb des Temperaturbereiches (15 – 300K) durchgeführt.

### 3.3.2 Anwendung: Pulverdiffraktometer

Für die Pulverdiffraktometrie wird hier die Methode der Transmissionsmessung verwendet. Ein schematischer Aufbau des Röntgenpulverdiffraktometers ist in folgender Abbildung 7 dargestellt.

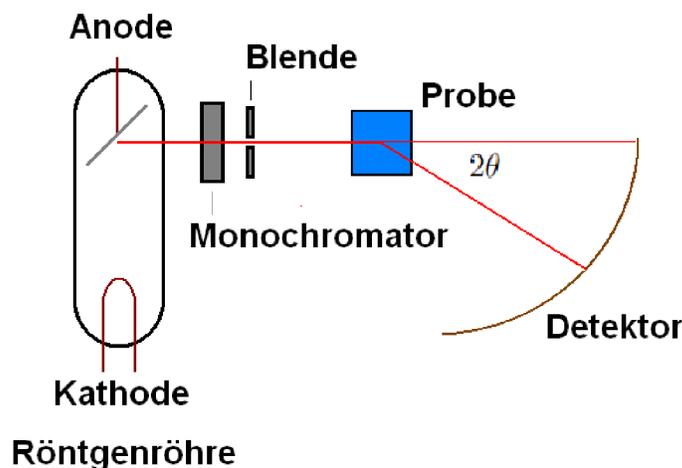


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers [14]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Huber verwendet. Dieses operiert mit Röntgenstrahlen der  $Cu K_{\alpha_1}$  Linie ( $\lambda = 1.54060\text{\AA}$ ). Die Probe wird auf einem beweglichen Schlitten platziert, welcher sich mit einer Frequenz von  $1\text{Hz}$  bewegt. Dies folgt dem Zweck, dass so mehr Partikel der Pulverprobe im Strahlengang sind und die reale Probe der Beschreibung als ideales Pulver näher kommt. Die mit dem Winkel  $2\theta$  gebeugte Strahlung wird dann auf einer Image-Plate detektiert. Das Material der Image-Plate wird durch die Röntgenphotonen oxidiert ( $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ ), nach der Messung mit einem Laser ausgelesen und durch sichtbares Licht wieder gelöscht. Mit dieser Technik können die Intensitäten der Röntgenstrahlung mit einer guten Ortsauflösung ( $\mu\text{m}$ - Bereich) ausgelesen werden.

Als zusätzliche Erweiterung für dieses Pulverdiffraktometer stand ein Kryostat zur Verfügung. Mit diesem konnten Messungen in einem Temperaturbereich von  $15 - 300\text{K}$  durchgeführt werden. Dies ermöglichte Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchzuführen.

### 3.3.3 Informationsgehalt der Pulverdaten

In Pulverdiagrammen steckt eine Vielzahl an Informationen über die Probe. Eine davon ist der Gitterparameter. Dieser wird zunächst über eine Indizierung

der beobachteten Reflexe ermittelt und anschließend über eine Minimierung der Differenz der beobachteten und berechneten Reflexpositionen verfeinert. Weiterhin kann über die Auswahlregeln der (nicht-) beobachteten Reflexe auf die Bravais-Gitterzentrierung und auf die möglichen Raumgruppen geschlossen werden. Desweiteren können aus der aufgenommenen Intensität Rückschlüsse auf die Lage der Atome in der Elementarzelle gezogen werden. Und schließlich kann noch aus der Reflexbreite die Partikelgröße (Scherrer-Gleichung (Gl. 9)) berechnet werden.

Die Anpassung der Daten erfolgt mit einem sog. Le Bail Fit ([5]). Bei dieser Anpassungsmethode werden einzelne Parameter (z.B. Gitterparameter, Profilparameter) so variiert, dass die Differenzen zwischen beobachtetem und berechnetem Pulverdiagramm minimal werden. Der Untergrund des Pulverdiagramms wird entweder durch mathematische Methoden (Beschreibung durch Polynome) oder manuell abgeschätzt. In den Le Bail Fit können verschiedene Profilparameter eingehen. Der  $G_W$  - Wert beschreibt beispielsweise die Breite der gaußförmigen Peaks. Die Güte der Verfeinerung der Parameter kann über den (gewichteten-) R-Faktor ermittelt werden. Je kleiner dieser Wert ist, desto besser ist das Ergebnis.

#### 3.3.4 Identifizierung des Untergrundes

Bei der Analyse der aufgenommenen Daten stellte sich heraus, dass die verwendete Mylarfolie einen starken Untergrund in den Daten lieferte. Um diesen Einfluss genauer zu bestimmen wurde eine Messung der Mylarfolie unter analogen Bedingungen zu der Messung der Nanopartikel bei  $300K$  durchgeführt.

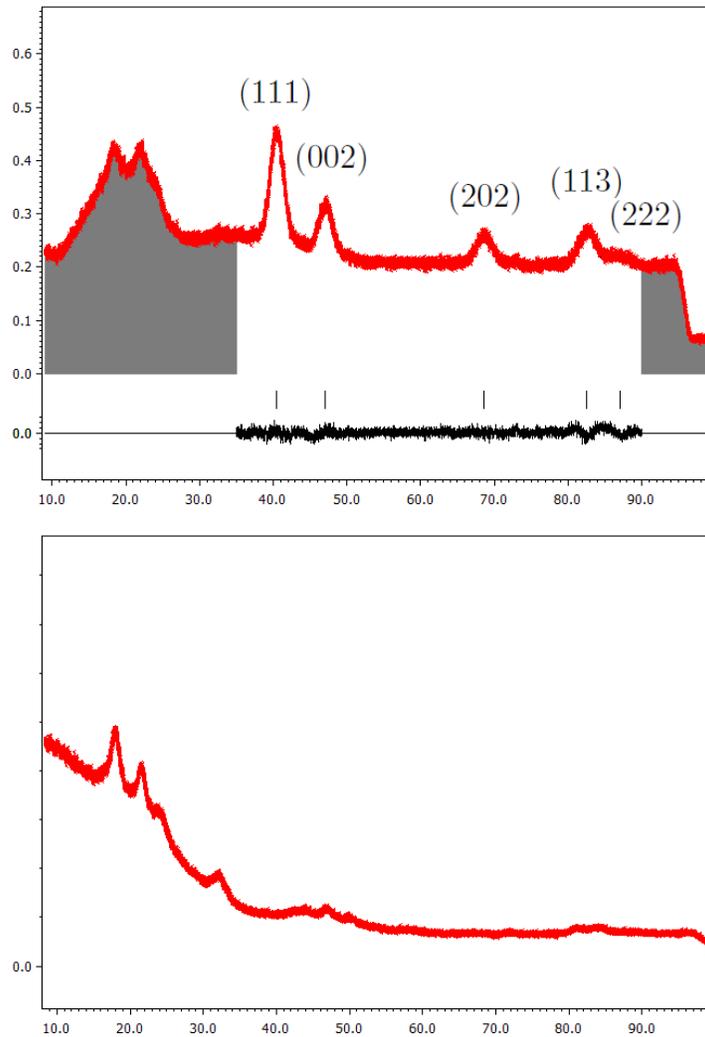


Abbildung 8: Oben: Pulverdiagramm der FePt-Nanopartikel bei 300K, ausgeschlossene Regionen sind grau dargestellt, Unten: Pulverdiagramm der Mylarfolie bei 300K

Die bedeutendsten Peaks des Untergrundes der Mylarfolie liegen bei Winkeln  $< 35^\circ$  und damit außerhalb des betrachteten Winkelbereiches. Einige schwache Peaks fallen aber in den, für die Auswertung relevanten Bereich:

- $46.7^\circ$  Peak fällt genau mit dem (002) Reflex der Messdaten zusammen
- $50.0^\circ$  Peak in den Messdaten separat erkennbar, keine Interferenz mit den

## Messdaten

- Die  $80.9^\circ$  und  $83.9^\circ$  Peaks interferieren mit dem (222) Peak bei  $82.4^\circ$  der Messdaten, eine leichte Abweichung des beobachteten und berechneten Pulverdiagramms werden an dieser Stelle beobachtet. Eine genaue Betrachtung zeigt, dass der Untergrund durch den Le Bail Fit richtig erkannt wird.

Nach diesen Ergebnissen wurden weitere Messungen durchgeführt, um ein Material zu finden, welches für den untersuchten Winkelbereich besser geeignet ist. Als mögliche Kandidaten wurden Kaptonfolie und einfache Mylarfolie mit einem Vakuummfett zur Befestigung der Probe auf der Folie getestet. Das Ziel der einfachen Mylarfolie bestand darin, den Untergrund der Mylarfolie auf ein vernachlässigbares Niveau zu senken, ohne einen neuen Untergrund durch das Vakuummfett zu erzeugen.

Diese Testmessungen sind im folgenden dargestellt.

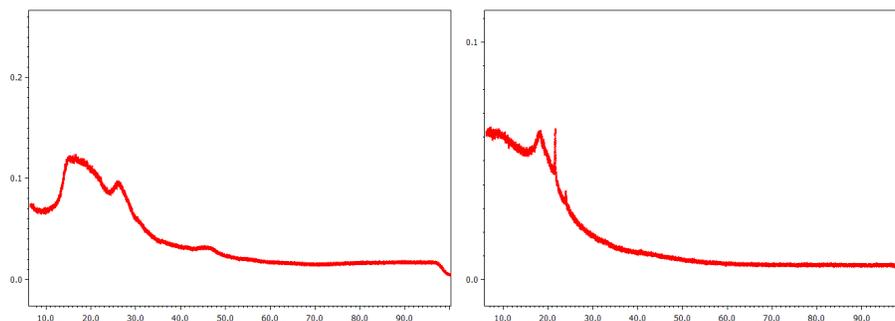


Abbildung 9: Links: Diagramm der Kaptonfolie bei 300K, Rechts: Diagramm der einfachen Mylarfolie mit Vakuummfett bei 300K

Die Messung der Kaptonfolie zeigten einige breite Peaks bei kleinen Winkel und nur einen Peak im untersuchten Winkelbereich (zwischen  $30^\circ$  und  $90^\circ$ ). Die Kaptonfolie eignet sich demnach, trotz ihrer vergleichsweise großen Dicke, als Probenträger für Untersuchungen unter Röntgenstrahlen der  $Cu K_{\alpha_1}$  Linie.

Der Untergrund bei der einfachen Mylarfolie wurde wie erwartet auf ein kaum erkennbares Niveau reduziert ohne neue Interferenzen durch das Vakuummfett über  $35^\circ$  zu erhalten. Der hierbei erhaltene, relativ glatte Untergrund ist für Messungen von Proben mit wenig Signal sehr vielversprechend.

## 4 Auswertung und Diskussion

Nachdem nun die physikalischen und experimentellen Grundlagen und Methoden soweit die verwendete Messverfahren bekannt sind, werden nun die aufgenommenen Daten diskutiert.

Zuerst wird auf die Analyse der magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel eingegangen. Es werden hierbei die Eigenschaften der Partikel im as-prepared Zustand sowie nach den verschiedenen Annealing-Verfahren präsentiert und die Erfolge verglichen.

Danach werden die Ergebnisse der Röntgenbeugung vorgestellt. Bei dieser Analyse liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters und Größe der Nanopartikel.

### 4.1 Magnetometrie-Ergebnisse

In diesem Kapitel werden nun die Ergebnisse der Magnetometriemessungen diskutiert. Es wird zunächst die Veränderung der Blocking-Temperatur durch die verschiedenen Annealing-Verfahren und dessen Bedeutung diskutiert. Im Anschluss werden die Messungen der magnetischen Momente verglichen und diskutiert.

Die Blocking-Temperatur beschreibt den Punkt, an dem ein Wechsel vom geblockten in den entblockten Zustand des superparamagnetischen Systems stattfindet. Dieser Punkt kann mit der *zero-field-cooled field-cooled* (zfc-fc) Methode ermittelt werden. Hierbei wird das System im Nullfeld herunter gekühlt und in einem schwachen Magnetfeld wieder aufgewärmt um im Anschluss daran wieder (bei gleichem Feld) gekühlt zu werden. Hierbei wird der Punkt deutlich sichtbar, an dem die magnetischen Momente durch thermische Anregungen ihre Magnetisierungsrichtung nicht mehr stabil halten können.

Im Folgenden ist diese zfc-fc Messung für eine Probe von FePt-Nanopartikeln im as-prepared Zustand dargestellt.

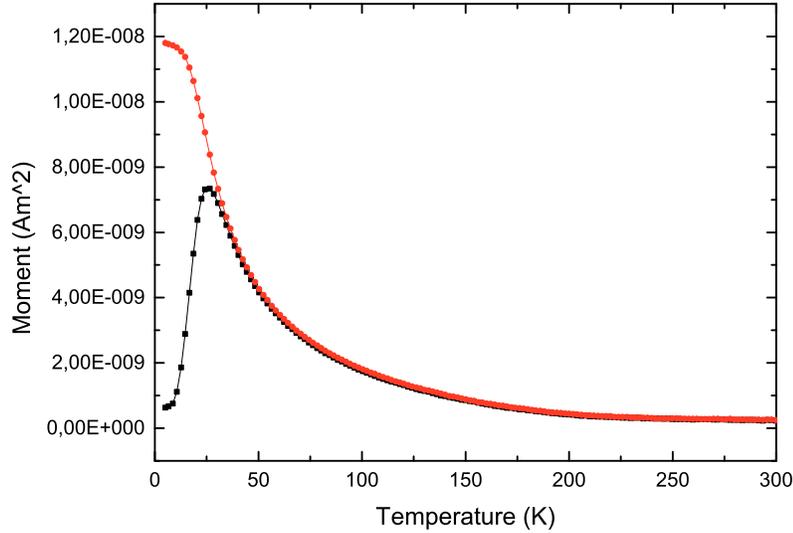


Abbildung 10: Zero-field-cooled (schwarz) field-cooled (rot) Messung von as-prepared FePt-Nanopartikeln im Bereich 5 – 300K mit einem Feld von 50 Oe

Die Blocking-Temperatur des Systems kann an der Stelle des Maximums der zfc-Kurve abgelesen werden. Für die as-prepared Nanopartikel lag diese bei 27K. Für Temperaturen oberhalb der Blocking-Temperatur folgen beide Kurven gut dem erwarteten  $\frac{1}{T}$  Verlauf des Curie-Gesetzes. Die gute Deckung beider Kurven oberhalb der Blocking-Temperatur lässt auf eine sehr monodisperse Größenverteilung der Nanopartikel schließen (Größenbestimmung s. Kap. 4.2).

Die hier beobachtete, niedrige Blocking-Temperatur der Nanopartikel ist für industrielle Anwendungen nicht geeignet. Aus diesem Grund ist der Übergang in die  $L1_0$ -Phase nötig, welche eine Blocking-Temperatur oberhalb der Raumtemperatur und ein sehr großes Koerzitivfeld aufweist. Um diesen Übergang zu bewirken, wurden zwei verschiedene Verfahren getestet (s. Kap 3.2).

Im Folgenden ist die zfc-fc Messung der in-situ annealten Nanopartikel dargestellt.

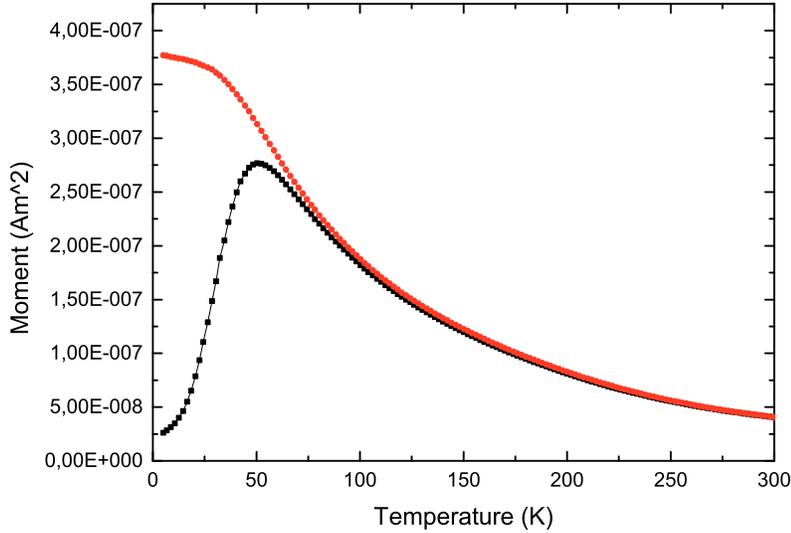


Abbildung 11: Zero-field-cooled (schwarz) field-cooled (rot) Messung von in-situ annealenden FePt-Nanopartikeln im Bereich 5 – 300K mit einem Feld von 50 Oe

Hier kann im Vergleich zu den as-prepared Nanopartikeln eine deutliche Erhöhung der Blocking-Temperatur beobachtet werden. Desweiteren ist an der Aufspaltung der Kurven im Bereich der Blocking-Temperatur eine Verschlechterung der monodispersen Verteilung der Partikel zu erkennen. Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass bei diesem Verfahren ein leichter, nicht kompletter Phasenübergang in die  $L1_0$  Phase stattgefunden hat. Das Verfahren zeigt so erste Erfolge, diese könnten durch längeres Annealen bei höheren Temperaturen verbessert werden. Für höhere Temperaturen ist der verwendete Ofen nicht geeignet, da dieser nur max 700K erreichen kann.

Der Einfluss der Anneling-Zeit wurde durch das ex-situ Annealing-Verfahren weiter untersucht. Bei diesem wurde die Annealing-Zeit doppelt so groß gewählt, um den Übergang in die  $L1_0$ -Phase weiter voranzutreiben.

Hier wurden die Nanopartikel für eine Stunde bei 700K unter kontrollierter Argon-Atmosphäre annealt. Die so behandelten Partikel wurden nun analog zu den in-situ annealenden Partikeln untersucht.

Im Folgenden ist deren zfc-fc-Kurve dargestellt.

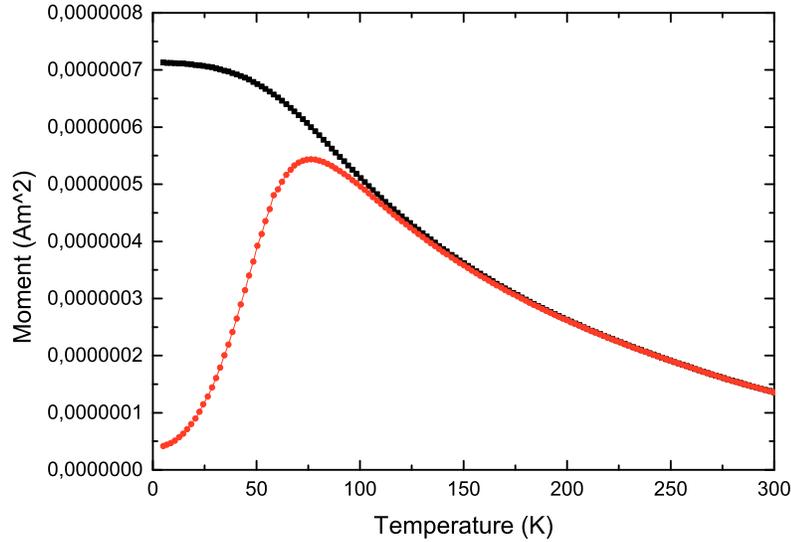


Abbildung 12: Zero-field-cooled (schwarz) field-cooled (rot) Messung von ex-situ annealten FePt-Nanopartikeln im Bereich 5 – 300K mit einem Feld von 50 Oe

In Abb. 12 kann ein weiterer Anstieg der Blocking-Temperatur verzeichnet werden. Das ex-situ Annealing Verfahren konnte somit einen besseren Übergang in die  $L1_0$ -Phase durch die längere Annealing-Zeit erreichen.

Des weiteren kann bei den ex-situ annealten Partikeln eine noch stärkere Abweichung von der ursprünglich sehr monodispersen Verteilung beobachtet werden.

Es konnten damit Teilerfolge beider Annealing-Techniken gezeigt werden, die durch längere Annealing-Zeiten weiter optimiert werden können.

Es ist auch deutlich zu sehen, dass bei beiden Annealing-Verfahren ein Wachstum der Partikel stattgefunden hat. Der Einfluss dieses Wachstums wird bei den folgenden Messungen des Hystereseverhaltens deutlich.

Neben den zfc-fc Messungen wurden auch Hysterese-Kurven der verschiedenen behandelten Proben bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Es wurden Messungen bei 5K, 100K durchgeführt, so dass die unterschiedlichen Zustände des superparamagnetischen Systems (entblockt, geblockt) beobachtet werden konnten. Im Folgenden werden die Hysterese Kurven der verschiedenen

präparierten Proben dargestellt.

Zuerst wurden die FePt-Nanopartikel im as-prepared Zustand vermessen. Die Hysterese bei  $5K$  (Abb. 13, oben) ergab, nach Abzug eines leichten paramagnetischen Untergrundes ein Koerzitivfeld von ca.  $2750 Oe$ . Bei  $100K$  befand sich das System bereits im geblockten Zustand, so dass die Hysterese hier bereits einen geschlossenen Verlauf aufweist. Alle Hysterese-Kurven wurden auf ihren jeweils maximalen Wert normiert, da die Einheit (emu) des magnetischen Momentes nur mit der Größe/Masse der Probe korrelierte und keinen physikalisch wichtigen Aussagewert besaß. Dies konnte ohne Bedenken durchgeführt werden, da alle Proben ein genügend starkes Signal lieferten.

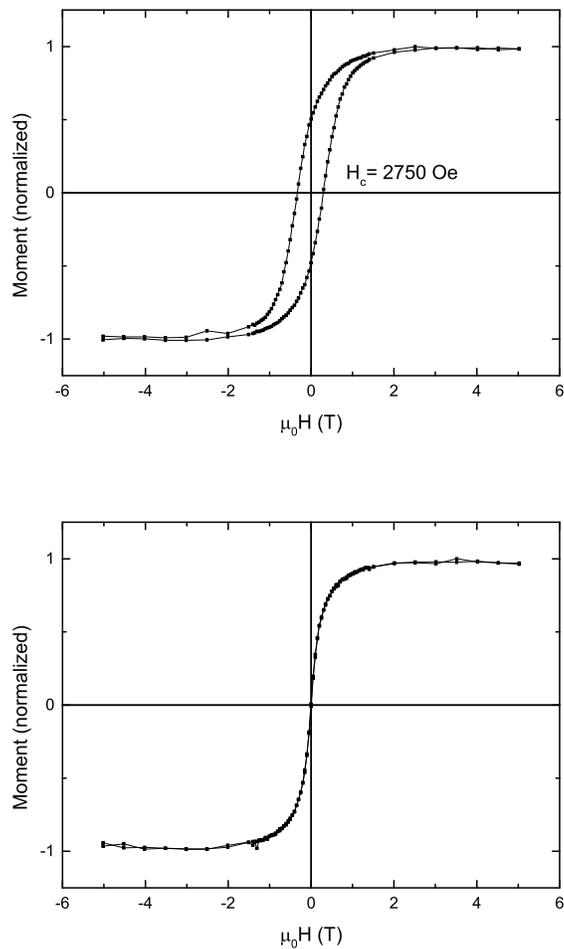


Abbildung 13: Hysterese von as-prepared FePt-Nanopartikeln bei 5K (oben) und bei 100K (unten) zwischen  $\pm 5T$

In Abb. 13 sind die Hysteresen der as-prepared FePt-Nanopartikel bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Für dieses System wurde eine Blocking-Temperatur von 27K bestimmt. Die verschiedenen Zustände des Systems (entblockt bei 5K und geblockt bei 100K) konnten an den Formen der Hysteresen sehr gut beobachtet werden.

Weiterhin wurden die in-situ annealten Nanopartikel unter analogen Bedingungen untersucht.

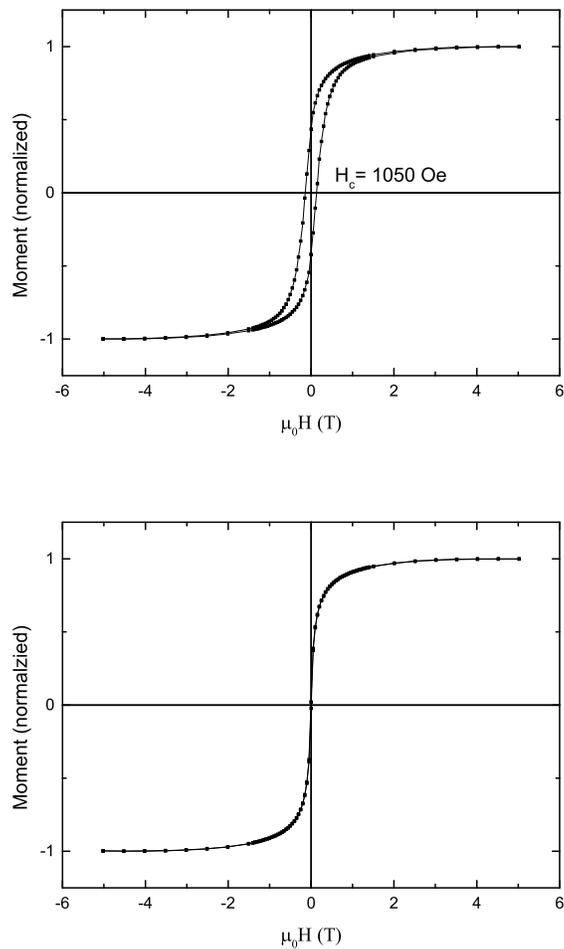


Abbildung 14: Hysterese von in-situ annealten FePt-Nanopartikeln bei  $5K$  (oben) und bei  $100K$  (unten) zwischen  $\pm 5T$

Auch hier kann man wie zuvor die verschiedenen Zustände bei den jeweiligen Temperaturen erkennen. Bei  $5K$  zeigt sich wieder eine offene Hysterese. Allerdings ist das Koerzitivfeld (ca.  $1500$  Oe) bei den in-situ annealten Nanopartikeln deutlich geringer im Vergleich zu den as-prepared Partikeln (Diskussion s.u.).

Die Hysterese-Kurven direkt aus dem in-situ Annealing-Verfahren (s. Kap 3.2) befinden sich im Anhang. An diesen kann man deutlich erkennen, dass die Qualität der Messungen durch den Ofen stark beeinflusst wird.

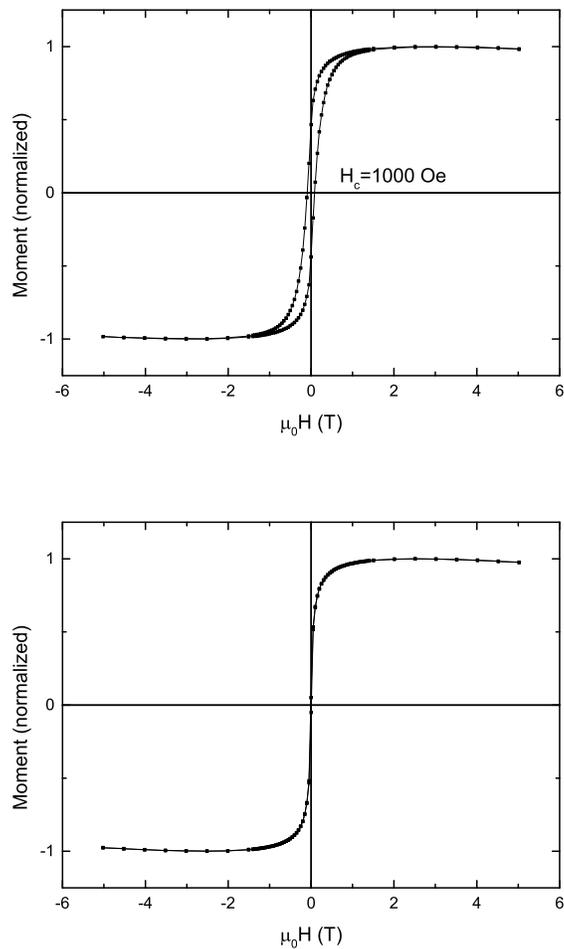


Abbildung 15: Hysterese von ex-situ annealten FePt-Nanopartikeln bei 5K (oben) und bei 100K (unten) zwischen  $\pm 5T$

Auch bei den ex-situ annealten Nanopartikeln zeigt sich, dass das Koerzitivfeld durch das Annealen deutlich gesunken ist. Dies könnte an dem oben beschriebenen Partikelwachstum liegen. Durch das Wachstum könnten einige der Nanopartikel auf einen Radius oberhalb des kritischen Radius  $r_c$  (s. Kap. 2.1) angewachsen sein. Damit würden sie ihren single-domain Zustand verlieren und stattdessen mehrere Domänen aufweisen.

Da der Übergang in die  $L1_0$ -Phase nur teilweise erreicht wurde, ist die Ani-

sotropiekonstante der FePt-Nanopartikel wahrscheinlich noch nicht stark genug angewachsen um diesen Effekt auszugleichen. Bei einem vollständigen Übergang in die  $L1_0$ -Phase ändert sich die Anisotropiekonstante um ca. 3 Größenordnungen. Nach Gl. 1 würde dies in einem Wachstum des kritischen Radius von mindestens einer Größenordnung bedeuten. Somit kann ein Partikelwachstum bei einem vollständigen Phasenübergang durch das Anwachsen des kritischen Radius kompensiert werden.

Hier zeigte sich durch diesen nicht vollständigen Übergang ein sehr interessantes Phänomen, dass bei diesem Prozess zwischendurch der single-domain Zustand der Nanopartikel verloren zu gehen scheint.

## 4.2 Pulverdiffraktometrie

In diesem Kapitel werden nun die Ergebnisse der Röntgenbeugung diskutiert. Die Röntgenmessungen wurden alle an einer Probe von as-prepared FePt-Nanopartikeln durchgeführt. Die annealten Proben der beiden Annealing-Verfahren bestanden leider aus zu wenig Material um sie im Rahmen der Pulverdiffraktometrie zu untersuchen.

Ziel dieser Messungen war es, die temperaturabhängige kristallographische Struktur zu messen. Es wurden hierzu in einem Bereich von  $15 - 300K$ , in Intervallen von  $5K$ , Messungen (von jeweils 60 Minuten) durchgeführt.

Bevor die Verfeinerung der Daten beginnen konnte, musste eine Indizierung vorgenommen werden, um ein Symmetriemodell für die Analyse zu bestimmen. Es wurde zunächst die Symmetrie der Bulk-Struktur von FePt aus Literaturwerten entnommen ([15]). In der Literatur ist die Raumgruppe mit  $Fm\bar{3}m$  und der Gitterparameter (bei Raumtemperatur) mit  $a = 3.88\text{\AA}$  angegeben. Für diese Daten wurden nun die zu erwartenden Reflexpositionen berechnet und mit den Beobachteten verglichen (Abb. 16). Die gute Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Reflexpositionen bestätigten die aus der Literatur ([15]) entnommenen Werte.

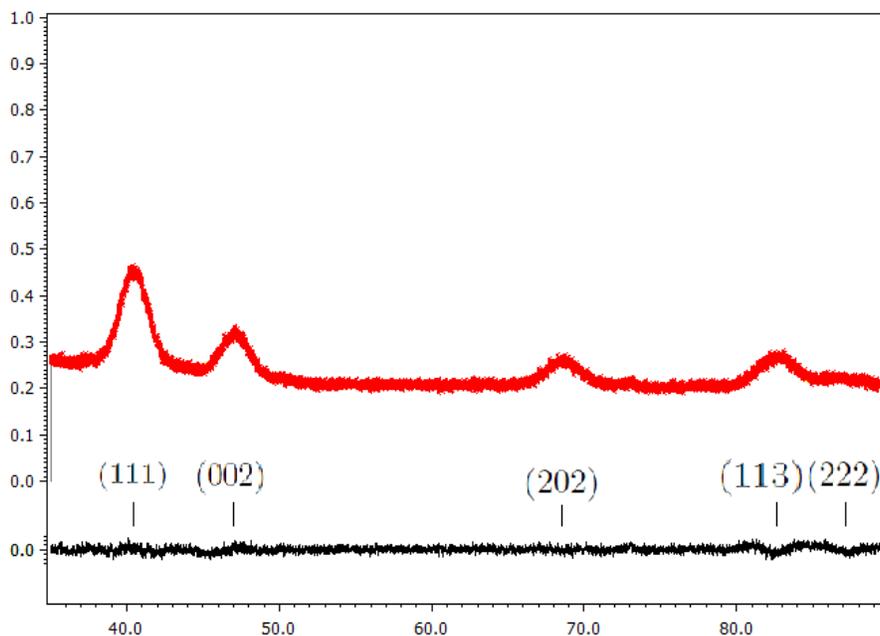


Abbildung 16: Pulverdiagramm der as-prepared FePt-Nanopartikel mit indizierten Reflexen und Differenzkurve (schwarz) zwischen beobachtetem und berechnetem Pulverdiagramm

In Abbildung 16 ist das Pulverdiagramm der FePt-Nanopartikel dargestellt. Für die Reflexe sind die jeweiligen Indizes angegeben. Die schwarze Kurve beschreibt den Unterschied zwischen beobachtetem und berechnetem Pulverdiagramm nach erfolgter Le Bail Verfeinerung. Die Bereiche bis  $35^\circ$  und ab  $90^\circ$  wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt, da dort keine Reflexe der FePt-Nanopartikel zu erwarten waren bzw. beobachtet wurden, jedoch der Untergrund aufgrund der Mylarfolie beträchtlich war.

Die Pulverdiagramme wurden nun mittels des in Kap. 3.3.3 beschriebenen Le Bail Fits verfeinert. Es wurden dabei der Gitterparameter, der Profilparameter  $G_W$  und der zero-shift verfeinert, da die Probe nicht perfekt zentriert war, was sich in einem systematischen Versatz der  $2\theta$ -Werte der Reflexe zeigte. Der Untergrund wurde für alle Diagramme manuell angepasst.

Es wurden insgesamt 57 Pulverdiagramme in dem untersuchten Temperaturintervall ausgewertet.

Eisen und Platin haben beide einen positiven Längenausdehnungskoeffizienten. Somit ist eine Vergrößerung des Gitterparameters in Abhängigkeit der

Temperatur zu erwarten. Diese Erwartung kann durch die Messungen bestätigt werden. In Abb. 17 ist der Gitterparameter  $a$  gegen die Temperatur aufgetragen. Es konnte dabei ein Anstieg um  $0.15\% \pm 0.01\%$  im Temperaturintervall von  $15 - 300K$  verzeichnet werden.

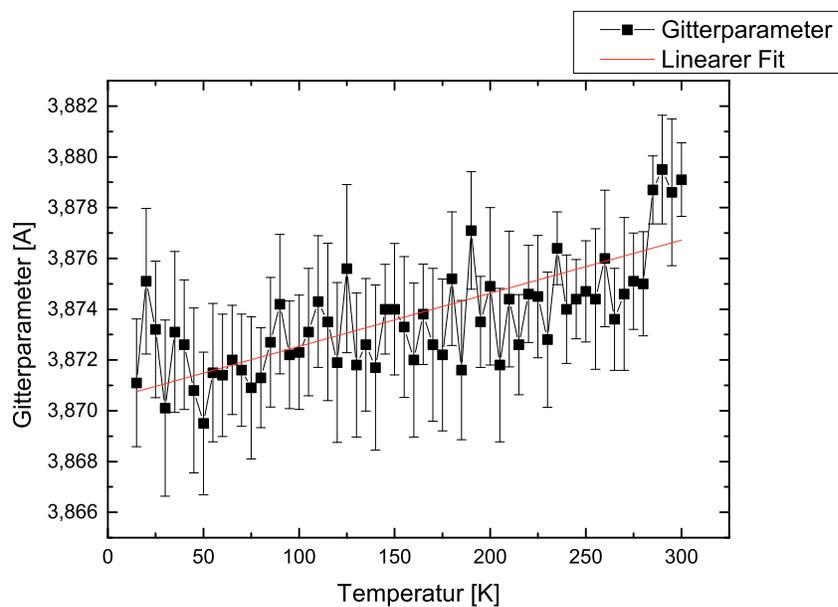


Abbildung 17: Gitterparameter der as-prepared FePt-Nanopartikel zwischen  $15K$  und  $300K$

Die Fehler auf den Gitterparameter wurden ebenfalls mit dem Le Bail Fit für jeden Wert einzeln berechnet. Innerhalb der relativ großen Fehler kann der ansteigende Verlauf dennoch bestätigt werden.

Weiterhin wurde aus den Pulverdaten noch die Partikelgröße ermittelt. Dies erfolgt mit der Scherrer-Gleichung (Gl. 9). Im Folgenden ist die Partikelgröße gegen die Temperatur aufgetragen.

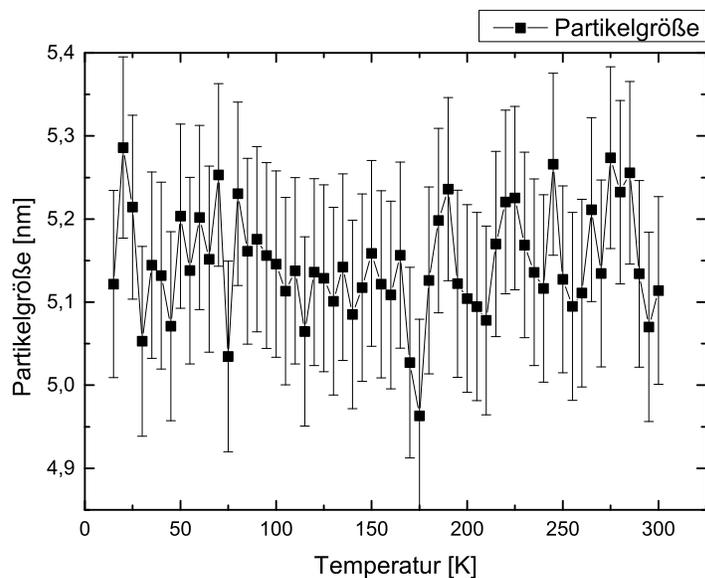


Abbildung 18: Partikelgröße der as-prepared Nanopartikel zwischen 15K und 300K

Aus den in Abb. 18 dargestellten Daten kann durch die starken statistischen Schwankungen kein eindeutiger Trend der Partikelgröße in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Der Fehler auf die Partikelgröße wurde auf 5% abgeschätzt.

Durch die starken Schwankungen und ohne erkennbare Steigung wurde somit die mittlere Partikelgröße zu  $\bar{D} = 5.15\text{nm}$  mit  $\sigma \cong 0.25\text{nm}$  (5%) bestimmt. Diese Werte bestätigen die angegebenen Werte der Nanopartikel, die über Auswertung der TEM-Abbildungen erhalten wurde ( $D = 5\text{nm}$ ,  $\sigma < 5\%$ ).

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit habe ich die Temperaturabhängigkeit der kristallographischen Struktur von FePt-Nanopartikeln mit einem Röntgenpulverdiffraktometer untersucht. Desweiteren habe ich die magnetischen Eigenschaften der FePt-Nanopartikel mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Ich habe außerdem zwei Annealing-Verfahren getestet um den Übergang in die chemisch geordnete  $L1_0$ -Phase zu untersuchen.

Bei den Untersuchungen der Struktur konnte ein Wachstum den Gitterparameters von  $(0.15 \pm 0.01)\%$  im Temperaturbereich von  $15K$  bis  $300K$  beobachtet werden. Die Partikelgröße der FePt-Nanopartikel konnte auf  $D = (5.15 \pm 0.25)nm$  bestimmt werden. Es wurde damit die Angabe der Kollaborations-Partner der Universität Mainz ( $D = 5nm, \sigma < 5\%$ ) bestätigt. Desweiteren wurde das superparamagnetische Verhalten der FePt-Nanopartikel bestätigt. Die Blocking-Temperatur wurde bei den as-prepared FePt-Nanopartikeln auf  $27K$  bestimmt. Diese Blocking-Temperatur konnte durch das in-situ sowie durch das ex-situ Annealing-Verfahren erfolgreich angehoben werden. Dies könnte ein erstes Anzeichen für eine partielle Ordnung der FePt-Nanopartikel sein und somit einen ersten Schritt in Richtung der  $L1_0$ -Phase zeigen. Bei der Untersuchung des Hysterese-Verhaltens der Nanopartikel zeigte sich ein zwischenzeitlicher Verlust der *single-domain* Eigenschaft der FePt-Nanopartikel während ihres Überganges in die  $L1_0$ -Phase. Dies wird wahrscheinlich durch das beobachtete Partikelwachstum über den kritischen Radius verursacht. Wenn der Phasenübergang weiter vortschreitet wird dies dann durch den starken Wachstum der Anisotropie-Konstante ausgeglichen und der *single-domain* Zustand wird sich wieder einstellen.

Im Bereich der Strukturuntersuchung wären weiterführende Untersuchungen sehr interessant. So könnte das Partikelwachstum durch ein in-situ Annealing im Pulverdiffraktometer sehr interessante Einblicke liefern um das Partikelwachstum besser zu verstehen. Auch im Bereich der Magnetometrie-Untersuchungen bieten sich weitere Messungen für FePt-Nanopartikel in verschiedenen Stadien des Phasenüberganges an.

Wenn es gelingt FePt-Nanopartikel in der  $L1_0$ -Phase in großen Mengen herzustellen, bietet dies ein großes Potential für zukünftige magnetische Speichermedien. Diese könnten Speicherdichten von mehreren  $Tbit/inch^2$  erzielen und die heutigen Festplatten bei weitem übertreffen.

## Literatur

- [1] Sun, S. S. S., Fullerton, E. E., Weller, D., & Murray, C. B. (2001). Compositionally controlled FePt nanoparticle materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 37(4), 1239–1243.
- [2] Kittel Ch. (2006). *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg
- [3] Blundell, S. (2001) *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series In Physics
- [4] Usov, N. a., & Barandiarán, J. M. (2012). Effective magnetic anisotropy of annealed FePt nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 101(17), 172402.
- [5] A. Lebail H. Duroy J. L. Fourquet (1988) Ab Initio Structure Determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-Ray Powder Diffraction, *Mater. Res. Bull.*, 23, pages 447-452
- [6] Sun, S. (2000). Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science*, 287(5460), 1989–1992.
- [7] Sun, S. (2006). Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles. *Advanced Materials*, 18(4), 393–403.
- [8] Schäfer, S. (2009). *Synthese und Analyse von FePt-Nanopartikeln*, Institut für anorganische Chemie der RWTH Aachen
- [9] Scherrer, P (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Göttinger Nachrichten*, 2 98
- [10] Oprea, C., Ciupina, V., & Prodan, G. (2008). Investigation of nanocrystals using TEM micrographs and electron diffraction technique, 53, 223–230.
- [11] Borchardt-Ott, W. (2009). *Kristallographie, Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Springer-Verlag
- [12] Petravic, O. (2010). Superparamagnetic nanoparticle ensembles. *Superlattices and Microstructures*,

- 
- [13] Kleber, W. (1982) Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik Berlin
- [14] Oguenther (2012), Schema der Röntgenbeugung
- [15] [http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd\\_content.html](http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd_content.html)
- [16] Subhankar Bedanta, (2006). Superparamagnetism in magnetic Nanoparticle Systems, Phd-Thesis, Universität Duisburg-Essen
- [17] Private Communication, Oskar Köhler, Institut der anorganischen und analytischen Chemie, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
- [18] Nguyen Hoang Nam, (2012) Magnetic Properties of FePt Nanoparticles Prepared by Sonoelectrodeposition, Journal of Nanomaterials, vol. 2012
- [19] Thomson, T., Toney, M. F., Raoux, S., Lee, S. L., Sun, S., Murray, C. B., & Terris, B. D. (2004). Structural and magnetic model of self-assembled FePt nanoparticle arrays. Journal of Applied Physics, 96(2), 1197.
- [20] Sun, S. S. S., Fullerton, E. E., Weller, D., & Murray, C. B. (2001). Compositionally controlled FePt nanoparticle materials. IEEE Transactions on Magnetics, 37(4), 1239–1243.
- [21] Nguyen, H. L. et al. (2005) Synthesis of monodispersed fcc and fct FePt/FePd nanoparticles by microwave irradiation. Journal of Materials Chemistry
- [22] Sgbeer, (2009), Debye Scherer Verfahren

## Danksagung

Als ersten möchte ich Prof. Dr. rer. nat. Thomas Brückel für die Möglichkeit meine Bachelorarbeit hier am JCNS-2, PGI-4 zu schreiben herzlich danken. Ich möchte Prof. Dr. rer. nat. Thomas Brückel zusammen mit Prof. Dr. Uwe Klemradt dafür danken, dass sie mein Interesse für die Festkörperphysik mit ihren Vorlesungen geweckt haben.

Ich möchte weiterhin meinen beiden Betreuern, PD Dr. Oleg Petravic und PD Dr. Karen Friese herzlich für die wundervolle Betreuung und Unterstützung während meiner Zeit hier bedanken. Ich möchte ihnen ebenfalls für die vielen interessanten Einblicke in ihre jeweiligen Fachgebiete und für die interessanten Diskussionen im Rahmen meiner Bachelorarbeit danken.

Zuletzt möchte ich noch Alice Klapper sowie allen anderen Mitarbeitern des JCNS-2 und PGI-4 für die Unterstützung und die herzliche Aufnahme hier danken.

Ich habe die Arbeit hier sehr genossen und bedanke mich bei allen für die schöne Zeit.

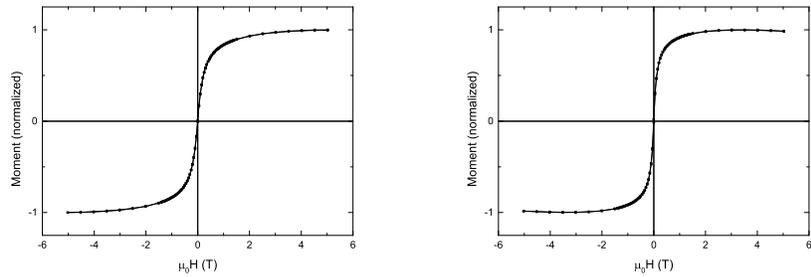


Abbildung 19: Hysteresen bei 300K der 1) in-situ, 2) ex-situ annealten FePt-Nanopartikel

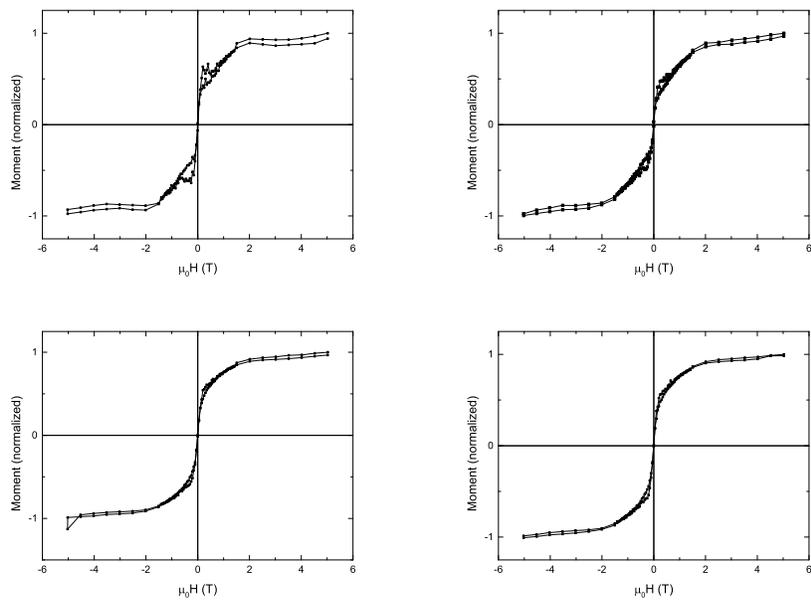


Abbildung 20: Hysteresen (Messung bei 320K) des in-situ Annealing-Verfahrens von links oben nach rechts unten: Referenz, nach annealen bei 500K, 600K, 700K