
**Phasenumwandlungen in magnetischen
Eisenoxid-Nanopartikeln
durch Sauerstoff-Plasmabehandlung**

**BACHELORARBEIT
VON
VANESSA HEMME**

**Fachhochschule Münster
University of Applied Sciences
Fachbereich Chemieingenieurwesen**

Danksagung:

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Thomas Jüstel und Herrn PD Dr. Oleg Petravic für die Betreuung und die Übernahme der Korrektur bedanken.

Ein großes Dankeschön für ihre vielfältige und engagierte Betreuung geht zudem an Genevieve Wilbs.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof Dr. Thomas Brückel für die Möglichkeit die Arbeit am JCNS-2 anfertigen zu dürfen, sowie den weiteren Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen für die freundliche Aufnahme und die schöne Zeit.

Herrn René Borowski danke ich für den Zugang zum Reinraum wie auch für die Hilfestellungen am Plasmaascher.

Abschließend möchte ich mich herzlich bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung bedanken.

Die Abschlussarbeit wurde durchgeführt bei:

Forschungszentrum Jülich GmbH
Wilhelm-Johnen-Straße
52428 Jülich

Firmen-Betreuer: Herr PD Dr. Oleg Petravic
 JCNS-2, PGI-4

Diese Abschlussarbeit wurde dem Prüfungsausschuss des Fachbereichs Chemieingenieurwesen vorgelegt am:

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt habe und die benutzten Hilfsmittel/Quellen angegeben worden sind.

Vanessa Hemme

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	II
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Eisenoxide	3
2.1.1 Hämatit	3
2.1.2 Wüstit	4
2.1.3 Maghemit	4
2.1.4 Magnetit	5
2.1.5 Phasendiagramm	7
2.2 Magnetismus	7
2.2.1 Magnetisches Moment	7
2.2.2 Diamagnetismus	9
2.2.3 Paramagnetismus	9
2.2.4 Ferromagnetismus	9
2.2.5 Antiferromagnetismus	11
2.2.6 Ferrimagnetismus	12
2.2.7 Spinglas	12
2.3 Magnetische Interaktionen	13
2.3.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung	13
2.3.2 Direkter Austausch	13
2.3.3 Indirekter Austausch	14
2.3.3.1 Superaustausch	14
2.3.3.2 Doppelaustausch	15
2.3.3.3 RKKY-Wechselwirkung	16
2.3.3.4 Anisotroper Austausch	16
2.4 Nanomagnetismus	17
2.4.1 Ursprung	17
2.4.2 Superparamagnetismus	17
2.4.3 Stoner-Wohlfarth-Modell	18
2.4.4 Exchange-Bias	19
2.5 Selbstorganisation	21
2.5.1 Van der Waals-Wechselwirkungen	21
2.5.1.1 Keesom-Interaktion	21
2.5.1.2 Debye-Interaktion	21
2.5.1.3 London-Interaktion	21
2.5.2 Elektrostatische Wechselwirkungen	22
2.5.3 Magnetische Wechselwirkungen	22
2.5.4 Entropische Effekte	22
2.5.4.1 Sterische Repulsion	22
2.5.4.2 Anziehende Effekte	23

2.5.5	Kapillarkräfte	23
3	Experimentelles	25
3.1	Proben	25
3.2	Messprinzipien	25
3.2.1	MPMS & PPMS	26
3.2.2	REM	27
3.3	Magnetometrische Messmethoden	28
3.3.1	Hysteresis	28
3.3.2	ZFC-FC-Messung	30
3.3.3	Memory-Effekt-Messung	31
4	Ergebnisse und Diskussion	33
4.1	Kurzweilige Plasmabehandlung	33
4.1.1	2 Minuten Plasma	33
4.1.2	1 Minute Plasma	34
4.1.3	30 Sekunden Plasma	35
4.1.4	Hotplate 3 Stunden 85°C	36
4.1.5	Hotplate 3 Stunden 150°C	37
4.1.6	10 Sekunden Plasma	38
4.2	Plasmabehandlung bei maximaler Leistung	39
4.2.1	10 Minuten Plasma	40
4.2.2	10 x 10 Minuten Plasma	41
4.2.3	8 x 10 Minuten Plasma	43
4.3	Modifikation des Sauerstoffflusses	44
4.3.1	200 ml/min	44
4.3.2	150 ml/min	45
4.3.3	100 ml/min	46
4.3.4	75 ml/min	47
4.3.5	300 ml/min	48
4.3.6	500 ml/min	50
4.3.7	200 ml/min Argon	51
5	Zusammenfassung und Ausblick	53
	Literaturverzeichnis	55
	Anhang	59

Abkürzungsverzeichnis

<i>AF</i>	Antiferromagnet
<i>CFEG</i>	kalte Feldemissionskanone
<i>ET</i>	Everhart-Thornley
<i>FC</i>	Field Cooled
<i>FiM</i>	Ferrimagnet
<i>FM</i>	Ferromagnet
<i>MPMS</i>	Magnetic Property Measurement System
<i>NP</i>	Nanopartikel
<i>PPMS</i>	Physical Property Measurement System
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskop
<i>SQUID</i>	Superconducting Quantum Interference Device
<i>SSG</i>	Superspin-Glas
T_B	Blocking-Temperatur
T_f	Freezing-Temperatur
t_S	Haltezeit
T_S	Stop-Temperatur
<i>UHV</i>	Ultra-Hochvakuum
<i>ZFC</i>	Zero Field Cooled

Abbildungsverzeichnis

2.1.1 Elementarzelle des Hämatits	4
2.1.2 Elementarzelle des Wüstits	4
2.1.3 Inverse Spinell-Struktur des Maghemits	5
2.1.4 Inverse Spinell-Struktur des Magnetits	6
2.1.5 Schema der Spinanordnung im Magnetit	6
2.1.6 Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff	7
2.2.1 Mögliche Aufteilungen eines Ferromagneten in Domänen	10
2.2.2 (a) Rotation der Spins in einer Bloch-Wand um 180° , (b) Rotation der Spins in einer Néel-Wand um 180°	11
2.2.3 Magnetisierung in den antiferromagnetischen Untergittern bei (a) senkrecht (b) parallel zu M angelegtem Feld	12
2.3.1 180° -Austausch zwischen zwei halbgefüllten Orbitalen	14
2.3.2 90° -Austausch zwischen zwei halbgefüllten Orbitalen	15
2.3.3 Doppelaustausch zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+}	16
2.3.4 Oszillation der RKKY-Wechselwirkung am Beispiel $\text{Mn}_2\text{Ge}_{62}$	16
2.3.5 Spin-Verkantung im Antiferromagneten durch anisotropen Austausch	17
2.4.1 Darstellung der Energiebarriere zwischen den beiden bevorzugten Konfigu- rationen	18
2.4.2 Stoner-Wohlfarth-Partikel mit den charakteristischen Achsen und Winkeln	19
2.4.3 Schema des Mechanismus für Exchange-Bias	20
2.4.4 Kompensierte und unkompenzierte AFM-Oberfläche	21
2.5.1 Drei-Phasen-Grenzlinie	23
3.1.1 REM-Aufnahme einer Sub-Monolage auf einem Silizium-Substrat	25
3.2.1 (a) Schematischer Aufbau und (b) Dektektionssystem des MPMS	27
3.2.2 Skizze des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops	28
3.3.1 300 K-Hysteresis einer thermisch behandelten Probe (a) vor und (b) nach der diamagnetischen Korrektur	29
3.3.2 5 K-Hysteresis einer thermisch unbehandelten Probe	29
3.3.3 ZFC-FC-Kurve einer thermisch unbehandelten Probe	30
3.3.4 Memory-Effekt-Messung für das SSG $[\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}(0.9\text{nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{nm})]$	32
4.1.1 Probe: 2 Minuten im Plasma und 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate behandelt	34
4.1.2 Probe: 1 Minute im Plasma und 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate be- handelt	35
4.1.3 Probe: 30 Sekunden im Plasma und 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate behandelt	36
4.1.4 Probe: 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate behandelt	37
4.1.5 Probe: 3 Stunden bei 150°C auf der Hotplate behandelt	38
4.1.6 Probe: 10 Sekunden im Plasma und 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate behandelt	39
4.2.1 Probe: 10 Minuten bei 1000 W im Plasma behandelt	40
4.2.2 Probe: 10 mal 10 Minuten bei 1000 W im Plasma behandelt	42

4.2.3 Ausschnitt aus der 5 K- Hysterese mit eingezeichneten Exchange-Bias . . .	42
4.2.4 Probe: 8 mal 10 Minuten bei 1000 W im Plasma behandelt	43
4.3.1 Probe: 30 Minuten bei 600W und einem Sauerstoffvolumenstrom $200 \frac{ml}{min}$ behandelt	45
4.3.2 Probe: 30 Minuten bei 600W und einem Sauerstoffvolumenstrom $150 \frac{ml}{min}$ behandelt	46
4.3.3 Probe: 30 Minuten bei 600W und einem Sauerstoffvolumenstrom von $100 \frac{ml}{min}$ behandelt	47
4.3.4 Probe: 30 Minuten bei 600W und einem Sauerstoffvolumenstrom von $75 \frac{ml}{min}$ behandelt	48
4.3.5 Probe: 30 Minuten bei 600W und einem Sauerstoffvolumenstrom von $300 \frac{ml}{min}$ behandelt	49
4.3.6 Probe: 30 Minuten bei 600W und einem Sauerstoffvolumenstrom von $500 \frac{ml}{min}$ behandelt	50
4.3.7 ΔM -Kurve der mit einem Sauerstoffstrom von $500 \frac{ml}{min}$ behandelten Probe .	51
4.3.8 Probe: 30 Minuten bei 600W und einem Argonvolumenstrom von $200 \frac{ml}{min}$ behandelt	52

1 Einleitung

Magnetismus hat seinen Ursprung in der Antike, in welcher schon vor Postulierung des Erdmagnetfeldes durch W. Gilbert [1] der Kompass entwickelt wurde. Mit Beginn der Industrialisierung trat der Magnetismus in den Fokus und brachte u. a. magnetische Speichermedien hervor. Zusammen mit dem theoretischen Fundament, das zu Beginn des 20. Jahrhunderts von Weiss, Bohr und vielen weiteren manifestiert wurde, liefert er die Basis für die moderne Forschung und Anwendungen [2].

Diese konzentriert sich zunehmend auf den Nanomagnetismus. Durch Größeneffekte treten hier neue Phänomene auf, wie zum Beispiel Single-Domain-Nanopartikel, die, ähnlich wie Atome, durch (unterstützte) Selbstorganisation dreidimensionale Strukturen bilden können. Magnetische Nanopartikel sind vielfältig verwendbar und werden bereits heute u. a. in Form von Magnetofluiden als Kühlmittel, in der Hyperthermie zur Krebsbehandlung und in Hochfrequenzelektroniken eingesetzt [3].

Für die potentielle Anwendung in magnetischen Speichermedien mit hoher Dichte, die für die moderne Informationsgesellschaft von besonderem Interesse ist, kommen beispielsweise Eisenoxid-Nanopartikel in Frage. Um einen sicheren und zuverlässigen Einsatz garantieren zu können, müssen die Eigenschaften und die genaue Zusammensetzung bekannt sein. In diesem Kontext wurde der Einfluss einer Sauerstoff-Plasma-Behandlung auf die Komposition von Eisenoxid-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 20 nm untersucht.

Zunächst werden im Kapitel 2 die Eigenschaften der Eisenoxide dargestellt und anschließend der Ursprung der verschiedenen magnetischen Phänomene erläutert. In Kapitel 3 wird eine Einführung in die Probenpräparation und Messverfahren gegeben. Die Ergebnisse werden dann in Kapitel 4 dargelegt und diskutiert. Das Kapitel 5 schließt die Arbeit dann mit einer Zusammenfassung und einem kurzen Ausblick ab.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Eisenoxide

Insgesamt existieren 16 Eisenhydroxide und -oxide, wobei die beiden Verbindungen FeOOH und Fe_2O_3 Polymorphismus aufweisen. Charakteristisch für das jeweilige Eisenoxid ist die Anordnung der Oktaeder im Raum.

In einem Großteil der Verbindungen liegt dreiwertiges Eisen vor. Dieses kann in begrenzten Mengen durch andere Kationen ersetzt werden. Voraussetzung hierfür sind ähnliche Ionenradien, sowie ähnliche Valenz und Elektronegativität. Beispiele für diese isomorphe Substitution sind $\overset{\text{III}}{\text{Al}}$, $\overset{\text{III}}{\text{Cr}}$ und $\overset{\text{II}}{\text{Co}}$.

Eisenoxide sind ebenfalls starke und bedeutsame Farbpigmente, wobei die Farbigkeit durch das Kristallfeld und somit unter anderem durch Partikelgröße und Kristallstruktur bestimmt wird [4]. Das natürliche Vorkommen findet sich hauptsächlich in Erzen und Böden, wo die Verbindungen beispielsweise durch Verwitterungsprozesse entstehen [5], [6].

Für diese Bachelorarbeit von besonderem Interesse sind die Verbindungen Fe_xO (Wüstit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit) und Fe_3O_4 (Magnetit) sowie untergeordnet $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit).

2.1.1 Hämatit

Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ist im kristallinen Zustand schwarz/grau und feinverteilt als Pigment blutrot, woher auch der Name (griechisch: haĩma = Blut) stammt.

Die Verbindung kristallisiert in einem trigonalen Kristallsystem mit den Dimensionen $a=0,5034\text{ nm}$ und $c=1,3752\text{ nm}$. Es weist eine Korundstruktur auf und besitzt die Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die Sauerstoffatome befinden sich in einer hexagonal-dichtesten Packung entlang der $[001]$ -Direktion, $\frac{2}{3}$ der Oktaederplätze sind mit Kationen besetzt (Abb. 2.1.1). In der Elementarzelle liegen 6 Formeleinheiten vor.

Unterhalb der Curie-Temperatur von 956 K ist Hämatit schwach ferromagnetisch. Bei 260 K (T_M) setzt die Morin-Transition ein, d.h. die Spins drehen sich um 90° aus der (111) -Ebene heraus. Unterhalb T_M ist Hämatit daher antiferromagnetisch. Hämatit ist ein n-Halbleiter mit einer Bandlücke von $2,2\text{ eV}$ und findet aufgrund seiner großen Mohs-Härte von 6,5 Anwendung in Schleif- und Poliermitteln [5], [6], [8].

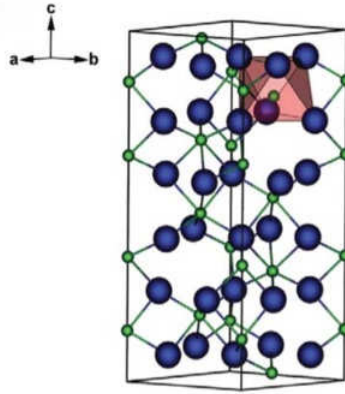


Abb. 2.1.1: Elementarzelle des Hämatits. Grün: Fe^{3+} -Atome, Blau: Sauerstoffatome, Grafik entnommen von [7]

2.1.2 Wüstit

Wüstit (Fe_xO) ist ein schwarzes, nichtstöchiometrisches Oxid, bei dem x zwischen 0,83 und 0,96 variiert. Die Einheitszelle ist kubisch, die Kantenlänge a ist von der Stöchiometrie abhängig und beträgt zwischen 0,4275 und 0,4032 nm. Wüstit besitzt die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ und weist eine fehlerhafte NaCl-Struktur auf (Abb. 2.1.2). Die Anionen sind in der kubisch-dichtesten Packung entlang der $[111]$ -Direktion angeordnet, die Oktaederlücken sind mit Fe^{2+} -Atomen und die Tetraederlücken zum Teil mit Fe^{3+} -Atomen besetzt. In der Elementarzelle befinden sich 4 Formeleinheiten [5], [6], [8].

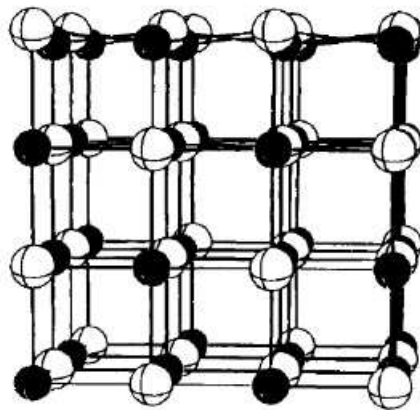


Abb. 2.1.2: Elementarzelle des Wüstits, Grafik entnommen von [9]

Wüstit ist ein Antiferromagnet und wird oberhalb der Néel-Temperatur von 198 K paramagnetisch. Die Spins richten sich parallel zur (111) -Ebene aus und sind in benachbarten Schichten entgegengesetzt angeordnet. Das nichtstöchiometrische Eisenoxid ist ein p-Halbleiter mit einer Bandlücke von 2,3 eV.

2.1.3 Maghemit

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) besitzt eine rot-braune Farbe. Es kristallisiert in einem kubischen Kristallsystem mit der Kantenlänge $a=0,8347$ nm. Die Sauerstoffatome bilden eine kubisch-

dichteste Packung entlang der [111]-Richtung. Maghemit ist ein inverser Spinell, in dem alle Tetraederlücken mit Fe^{3+} -Atomen besetzt sind. Die Oktaederlücken sind zu $\frac{5}{3}$ mit Fe^{3+} -Atomen und zu $\frac{1}{3}$ mit Fe^{2+} -Fehlstellen besetzt (Abb. 2.1.3). Die Raumgruppe ist abhängig von der Verteilung der Kationenfehlstellen im Gitter. [10] Die Elementarzelle beinhaltet 8 Formeleinheiten.

Maghemit ist aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Eisenatomen auf den Oktaederplätzen unterhalb der Curie-Temperatur von 820 - 986 K ferrimagnetisch. Die Sättigungsmagnetisierung für Bulkmaterial M_S beträgt $380 \frac{kA}{m}$. Es ist ein n-Halbleiter mit einer Bandlücke von 2,03 eV und wird hauptsächlich als magnetisches Pigment in Speichermedien verwendet [5], [6], [8].

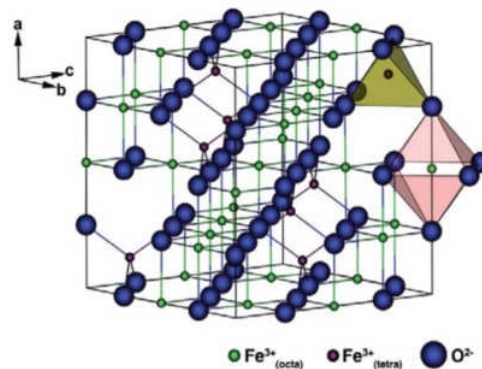


Abb. 2.1.3: Inverse Spinell-Struktur des Maghemits. Rot: Tetraedisch koordinierte Fe^{3+} -Atome, Grün: Oktaedrisch koordinierte Fe^{3+} , Blau: Sauerstoffatome, Grafik entnommen von [7]

2.1.4 Magnetit

Magnetit (Fe_3O_4) ist schwarz und wird unter anderem als „Magnetstein“ bezeichnet. Die kubische Einheitszelle hat eine Kantenlänge von 0,8396 nm. Die Anionen befinden sich wie beim Maghemit in einer kubisch-dichtesten Packung entlang der [111]-Richtung. In der Elementarzelle befinden sich 8 Formeleinheiten, die Raumgruppe ist $Fd3m$. Magnetit ist ein inverser Spinell (Abb. 2.1.4), die Summenformel kann daher auch folgenderweise dargestellt werden: $[\text{Fe}^{3+}]_T[\text{Fe}^{2+}]_O[\text{Fe}^{3+}]_O\text{O}_4$.

Unterhalb der Curie-Temperatur von 850 K ist Magnetit ferrimagnetisch. Zwischen den Fe^{3+} -Atomen auf den Oktaeder- und Tetraederplätzen findet ein Superaustausch statt, d.h. die Spins ordnen sich antiparallel an und kompensieren sich. Somit bleibt lediglich das magnetische Moment des Fe^{2+} ($[\text{Ar}]3d^6$ -Konfiguration) von etwa $4 \mu_B$ messbar. Magnetit-Bulkmaterial besitzt eine Sättigungsmagnetisierung M_S von $480 \frac{kA}{m}$ und wird ebenfalls als magnetisches Pigment eingesetzt. Zudem bildet Magnetit aufgrund der Mohs-Härte von 5,5 gemeinsam mit Korund Schmirgel [5], [6], [8].

Zwischen den gemischtvalenten Eisenatomen auf den Oktaederplätzen wird ein Elektron durch den Doppelaustausch delokalisiert (Abb. 2.1.5). Magnetit besitzt daher eine nahezu metallische Leitfähigkeit ($E_g=0,1$ eV) bei höheren Temperaturen [12].

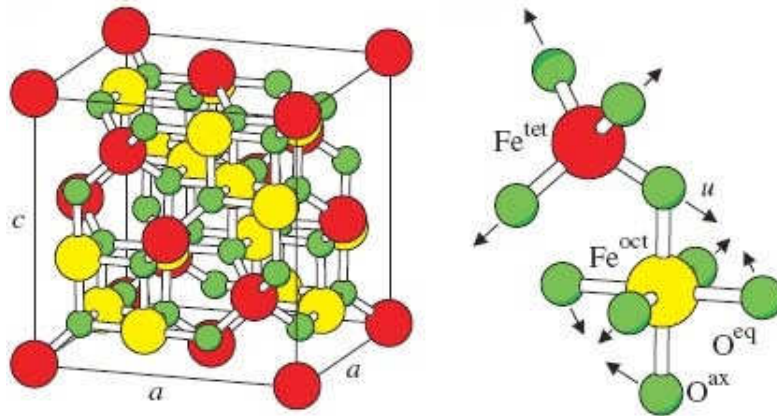


Abb. 2.1.4: Inverse Spinell-Struktur des Magnetits. Rot: Tetraedisch koordinierte Fe^{3+} -Atome, Gelb: Oktaedrisch koordinierte Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Atome, Grün: Sauerstoffatome, Grafik entnommen von [11]

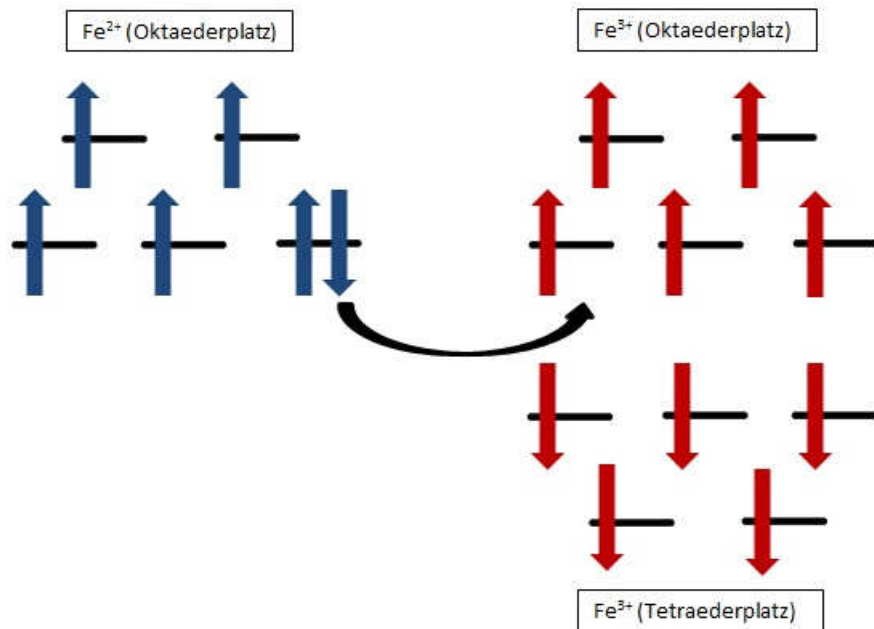
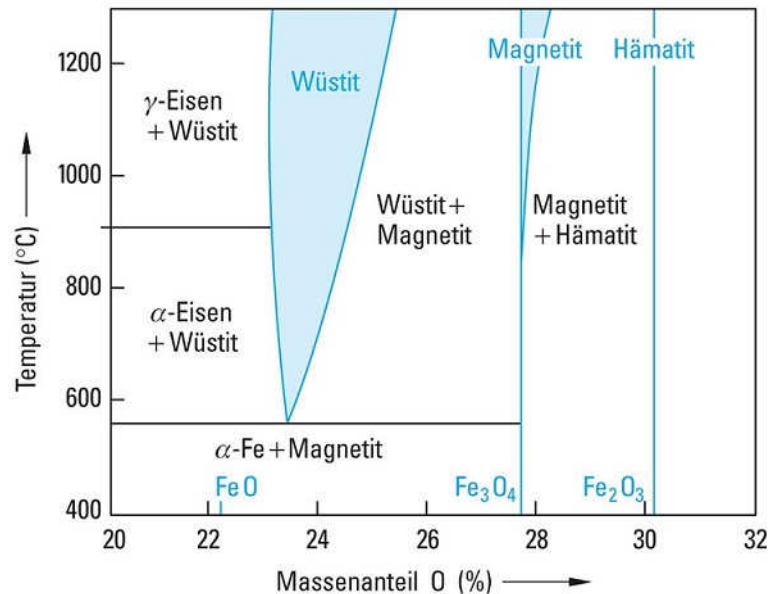


Abb. 2.1.5: Schema der Spinanordnung im Magnetit, der Pfeil symbolisiert die Delokalisation zwischen den Eisenatomen auf den Oktaederplätzen

Diese Leitfähigkeit verschwindet unterhalb der Verwey-Temperatur $T_V \approx 120 \text{ K}$ und Magnetit wird ein Isolator. Oberhalb dieser Temperatur können alle Eisenatome als dreiwertig betrachtet werden und die Elektronen sind komplett zwischen den Oktaederplätzen delokalisiert. Bei T_V findet der Verwey-Übergang statt. Dabei reduziert sich die Symmetrie der Elementarzelle, sodass den Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Atomen „feste“ Gitterplätze zugeordnet sind. Die Elektronen sind dann nicht mehr delokalisiert, da die benötigte thermische Energie fehlt. Folglich handelt es sich um eine wechselseitige Änderung von Gitterparametern und elektrischer Leitfähigkeit [13].

2.1.5 Phasendiagramm

Das Phasendiagramm (Abb. 2.1.6) stellt dar, welche Eisen- bzw. Eisenoxidphasen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoff-Massenanteil gebildet werden. Hierzu muss erwähnt werden, dass bei niedrigen Temperaturen und identischem Sauerstoffgehalt statt Hämatit auch das metastabile Maghemit entstehen kann [14].



© 2011 DE GRUYTER, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Abb. 2.1.6: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Eisen-Sauerstoff, Grafik entnommen von [15]

Bei niedrigen Temperaturen liegen demnach bei einem Sauerstoffgehalt von bis zu 27,6% α -Eisen und Magnetit vor. Wird der Sauerstoffgehalt auf bis zu 30,1% erhöht, existieren Magnetit und Hämatit bzw. Maghemit. Bei einem Sauerstoffanteil über 30,1% findet man nur noch Hämatit bzw. Maghemit und reinen Sauerstoff vor (siehe Abb. 2.1.6).

Ab einer Temperatur von 560°C kann bei einem Sauerstoffgehalt zwischen 22,9 und 25,7% Wüstit vorliegen (Abb. 2.1.6), dessen Existenz jedoch auch bei Raumtemperatur durch eine Stabilisierung mit organischen Liganden ermöglicht werden kann [16].

2.2 Magnetismus

2.2.1 Magnetisches Moment

Magnetismus basiert auf dem magnetischen Moment μ . Dieses wird in Festkörpern durch das Drehmoment der Elektronen hervorgerufen. Der Zustand eines Elektrons lässt sich über die Quantenzahlen definieren [15].

- Die Hauptquantenzahl n gibt an, welches Energieniveau das Elektron besetzt. Sie kann die Werte 1, 2, 3, ... annehmen.

- Durch die Nebenquantenzahl l wird der Bahndrehimpuls des Elektrons dargestellt. Diese Zahl kann von 0 bis $n - 1$ variieren.
- Die magnetische Quantenzahl m_l charakterisiert die räumliche Orientierung des Bahndrehimpulses und kann alle ganzzahligen Werte im Bereich $\pm l$ annehmen. Gemeinsam mit der Nebenquantenzahl definiert sie das orbitale Drehmoment des Elektrons.
- Der Eigendrehimpuls, auch Spin bezeichnet, wird durch die Spinquantenzahl s dargestellt. Das Drehmoment des Spins entlang einer bestimmten Achse nimmt alle halbzahligen Werte im Bereich $\pm s$ an.

Das magnetische Moment kann elektromagnetisch als ein Strom I , der sich auf einer Kreisbahn bewegt, interpretiert werden:

$$\mu = I \cdot \int dS \quad (2.2.1)$$

Für das magnetische Moment eines Elektrons, dessen Bahndrehimpuls nach der Quantenmechanik im Grundzustand $\hbar$ beträgt, gilt dann:

$$\mu = -\frac{e\hbar}{2m_e} = -\mu_B \quad (2.2.2)$$

Diese Größe μ_B ist als Bohr'sches Magneton definiert und berücksichtigt den Drehmoment des Spins nicht.

Das durch den Bahndrehimpuls hervorgerufene magnetische Moment beträgt:

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \frac{\vec{L}_{kin}}{\hbar} \quad (2.2.3)$$

Das durch den Spindrehimpuls hervorgerufene magnetische Moment beträgt:

$$\vec{\mu}_S = -\mu_B g_e \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (2.2.4)$$

g ist der Landé-Faktor und korrigiert den theoretischen Wert des magnetischen Momentes für Objekte, deren Gesamtdrehimpuls sich aus Bahn- und Spindrehimpuls zusammensetzt. Für Elektronen gilt: $g_e \approx 2$.

Daraus folgt für die Energie eines Elektrons im Magnetfeld:

$$E = -g\mu_B\mu_S B \quad (2.2.5)$$

In Festkörpern, die aus vielen Elektronen bestehen, wird das magnetische Moment pro Volumeneinheit als Magnetisierung definiert:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (2.2.6)$$

Sie ist über die Suszeptibilität mit dem magnetischen Feld verknüpft [12], [17]:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.2.7)$$

2.2.2 Diamagnetismus

In einem klassischen Ansatz wird Diamagnetismus so beschrieben, dass bei Anlegen eines externen Feldes ein magnetischer Dipol durch die Lorentzkraft induziert wird. Nach der Lenz'schen Regel wird das Innere des Körpers so gegen das äußere Feld abgeschirmt. Daher erfolgt eine Orientierung der Spins entgegen des Feldes. Jedoch ergibt eine korrekte quantenmechanische Rechnung für die Suszeptibilität:

$$\chi = -\frac{Ne^2\mu_0}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r^2 \rangle < 0 \quad (2.2.8)$$

Dabei ist N die Anzahl der Atome, μ_0 die Permeabilität des Vakuums, Z die Anzahl der Elektronen und $\langle r^2 \rangle$ der mittlere quadratische Abstand zum Kern [12], [17].

2.2.3 Paramagnetismus

Paramagnetismus tritt in Körpern mit ungepaarten Elektronen auf. Bei Anlegen des Feldes richten sich die Spins aus und ein magnetisches Moment in Richtung des angelegten Feldes wird hervorgerufen. Durch thermische Fluktuationen wird der Effekt abgeschwächt, die Suszeptibilität folgt daher einem Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T} > 0 \quad (2.2.9)$$

Dabei ist n die Anzahl der magnetischen Momente pro Volumeneinheit und k_B die Boltzmann-Konstante [12], [17].

2.2.4 Ferromagnetismus

Der Ferromagnet (FM) besitzt ein spontanes magnetisches Moment, da sich alle magnetischen Momente in einer Richtung orientieren. Voraussetzung ist eine positive Austauschkonstante: $J_{i,j} > 0$, siehe Kapitel [2.3.2]. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität lässt sich durch das folgende Curie-Weiss-Gesetz beschreiben:

$$\chi^{FM} = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.2.10)$$

Dabei ist C die Curie-Konstante: $C = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k_B}$ mit dem effektiven magnetischen Moment μ_{eff} und T_C die Curie-Temperatur. Sie charakterisiert den Übergang zwischen ferro- und paramagnetischem Verhalten.

In Ferromagneten bilden sich häufig sogenannte Weiss-Domänen, sodass die Nettomagnetisierung = 0 sein kann [12], [17].

Entstehung von Domänen

Durch die Divergenz des Magnetfeldes an den Magnetisierungsgrenzen entsteht an diesen ein streuendes Feld, welches eine Dipolenergie hervorruft. Diese wird beim Aufbau von Domänen minimiert, gleichzeitig wird jedoch Energie zur Errichtung der Domänenwände benötigt. Folglich hängt die Anzahl und Größe der Domänen vom Gleichgewicht zwischen Dipol- und Domänenwandenergie ab (Abb. 2.2.1) [12], [17], [18].

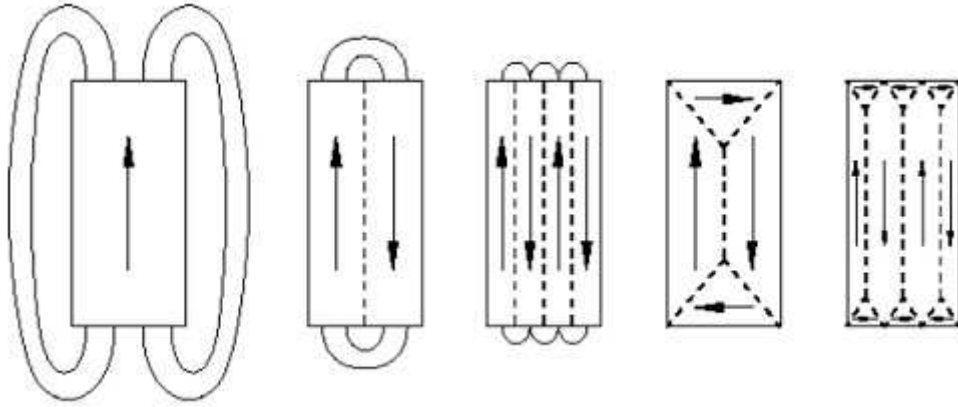


Abb. 2.2.1: Mögliche Aufteilungen eines Ferromagneten in Domänen, die Pfeile symbolisieren die Richtung der Magnetisierung in den einzelnen Domänen, die runden Linien stellen die demagnetisierenden Felder dar, Grafik entnommen von [19]

Domänengrenzen

An der Grenze zwischen zwei Domänen muss die Magnetisierung rotieren. In einer Bloch-Wand geschieht dies in einer Ebene parallel zur Wand, wohingegen in einer Néel-Wand die Rotation senkrecht zur Wandebene stattfindet (Abb. 2.2.2). Die Wandbreite wird einerseits von der Austauschenergie zwischen den Spins (E_{ex}) und der Anisotropieenergie (E_{anis}) beeinflusst:

$$E_{ex} = \frac{\pi^2 A}{Na} \quad (2.2.11)$$

$$E_{anis} \approx K_1 Na \quad (2.2.12)$$

Hierbei ist A die für den Ferromagneten spezifische Austausch-Steifigkeitskonstante, a der Gitterparameter, N die Anzahl der Atome in der Wand und K_1 die Anisotropiekonstante. Für die Wandbreite gilt dann [12], [17], [18]:

$$\delta_0 = Na = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (2.2.13)$$

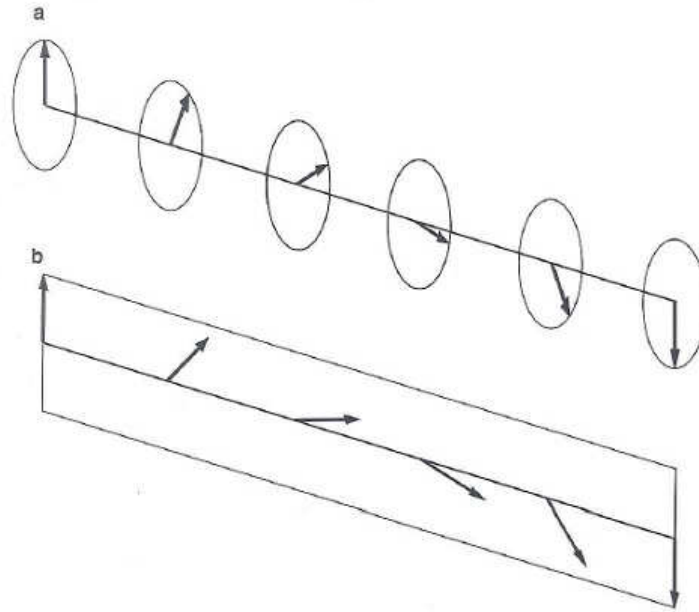


Abb. 2.2.2: (a) Rotation der Spins in einer Bloch-Wand um 180° , (b) Rotation der Spins in einer Néel-Wand um 180° , Grafik entnommen von [18]

2.2.5 Antiferromagnetismus

Im Antiferromagneten sind direkt benachbarte Spins antiparallel ausgerichtet. Im Gesamtgitter beträgt die Nettomagnetisierung wegen der gegenseitigen Kompensation der beiden Untergitter 0. Die Austauschkonstante muss negativ sein: $J_{i,j} < 0$. Der Verlauf der Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur ist folgenderweise charakterisiert:

$$\chi^{AF} = \frac{C}{T + T_N} \quad (2.2.14)$$

T_N ist die Néel-Temperatur und gibt an, wo die Transition vom AF (Antiferromagnet) zum Paramagnet stattfindet.

Bei Anlegen eines externen Feldes ist die Richtung entscheidend (Abb. 2.2.3):

- Liegt das Feld senkrecht an, so kippen die Spins in Feldrichtung. Bei einem starken Feld, nimmt der Winkel zum Feld hin ab.
- Ein parallel angelegtes Feld beeinflusst die Magnetisierung erst, wenn es relativ groß ist. Dann kommt es in manchen Fällen zu einem Spin-Flop-Übergang: Die Spins in den Untergittern richten sich in einem bestimmten Winkel zum Feld aus.

Für beide Fälle gilt: Bei sehr starkem externen Feld orientieren sich die Spins beider Untergitter in Feldrichtung [12], [17].

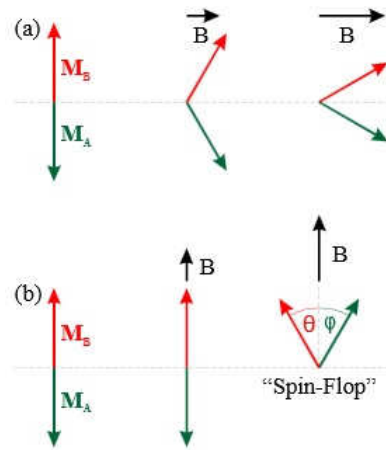


Abb. 2.2.3: (a) Magnetisierung in den antiferromagnetischen Untergittern bei senkrecht zu M angelegtem Feld, (b) Magnetisierung in den antiferromagnetischen Untergittern bei parallel zu M angelegtem Feld, Grafik entnommen von [17]

2.2.6 Ferrimagnetismus

Beim Ferrimagnetismus sind die Spins in den beiden Untergittern ebenfalls antiparallel ausgerichtet. Die Nettomagnetisierung ist jedoch $\neq 0$, da die Untergitter verschieden große magnetische Momente haben, die sich nicht vollständig kompensieren. Die Magnetisierung der einzelnen Untergitter reagiert unterschiedlich auf Temperaturänderungen, daher kann für die Suszeptibilität kein Curie-Weiß-Gesetz aufgestellt werden. Die Curie-Temperatur T_C kennzeichnet den Übergang vom *FiM* (Ferrimagnet) zum Paramagnet [12], [17]. Ferrimagnetismus tritt in Ferriten $M^{2+}Fe_2O_4$ auf und wurde im Kapitel [2.1.4] näher am Beispiel des Magnetits erläutert.

2.2.7 Spinglas

In einem Spinglas sind nur vereinzelt Gitterplätze mit magnetischen Ionen besetzt. Bei Erreichen einer gewissen Dichte entsteht unterhalb der Freezing-Temperatur (T_f) durch einen Frustrationseffekt eine magnetische ungeordnete Phase. Folgende Voraussetzungen müssen dazu erfüllt sein:

- Vorliegen konkurrierender Wechselwirkungen
- Statistische Verteilung der magnetischen Momente

In der Spin-Glas-Phase ist die Magnetisierung $= 0$ [12], [17], [20].

2.3 Magnetische Interaktionen

2.3.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Zwei magnetische Dipole $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ mit dem Abstand $\vec{r}$ sind in Abhängigkeit von ihrer Distanz und ihrer gegenseitigen Ausrichtung energetisch gekoppelt:

$$E = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{4\pi\mu_0\vec{r}^3} \quad (2.3.15)$$

In makroskopischen Materialien ist die magnetische Dipol-Wechselwirkung vernachlässigbar, wohingegen sie in niedrigkonzentrierten Nanopartikellösungen eine dominierende Kraft darstellen kann [17], [21].

2.3.2 Direkter Austausch

Im Allgemeinen handelt es sich bei Austausch-Wechselwirkungen um elektrostatische Interaktionen, die durch quantenmechanische Effekte hervorgerufen werden.

Modell des direkten Austauschs:

Betrachtet werden zwei Elektronen mit den räumlichen Koordinaten r_1 und r_2 . Diese gehorchen dem Pauli-Prinzip, sodass bei der Aufstellung der Gesamtwellenfunktion berücksichtigt werden muss, dass diese antisymmetrisch bezüglich des Austausches der beiden Elektronen ist. Daraus ergibt sich einerseits die Wellenfunktion für den Singulett-Zustand χ_S ($S=0$) und andererseits diejenige für den Triplett-Zustand χ_T ($S=1$):

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) + \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)]\chi_S \quad (2.3.16)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)]\chi_T \quad (2.3.17)$$

Unter der Annahme, dass die beiden Spin-Parts χ_S und χ_T normiert sind, ergibt sich folgendes für die Energien der beiden Zustände:

$$E_S = \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S dr_1 dr_2 \quad (2.3.18)$$

$$E_T = \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T dr_1 dr_2 \quad (2.3.19)$$

Interessant ist die Energiedifferenz:

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a(r_1)\psi_b(r_2)\hat{H}\psi_a(r_2)\psi_b(r_1)dr_1dr_2 = 2J \quad (2.3.20)$$

J wird als Austauschintegral bezeichnet und ist wegen der Coulomb-Abstoßung $\neq 0$.

Aus dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - \underbrace{(E_S - E_T)S_1S_2}_{\hat{H}_{Spin}} \quad (2.3.21)$$

ergibt sich für den spinabhängigen Teil:

$$\hat{H}_{Spin} = -2JS_1S_2 \quad (2.3.22)$$

Angepasst für ein System aus mehreren Elektronen ergibt sich dann der Heisenberg-Hamilton-Operator:

$$\hat{H}^{Heisenberg} = - \sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j \quad (2.3.23)$$

$J_{i,j}$ ist hierbei die Austausch-Konstante zwischen dem i-ten und dem j-ten Spin.

Für $J_{i,j} > 0$ ist der Triplett-Zustand mit paralleler Spin-Ausrichtung energetisch begünstigt, wohingegen dies bei $J_{i,j} < 0$ für den Singulett-Zustand mit antiparalleler Spin-Ausrichtung gilt.

Der direkte Austausch findet zwischen zwei überlappenden Orbitalen statt und tritt in Festkörpern aufgrund der nicht vorhandenen bis geringen Überlappungsintegrale der Orbitale nur selten auf, sodass andere Austauschmechanismen eine wichtigere Rolle spielen [12], [17].

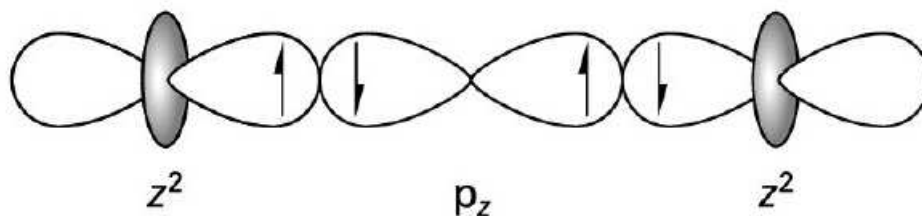
2.3.3 Indirekter Austausch

Beim indirekten Austausch wird ein Energiegewinn durch die Delokalisation von Elektronen in Gittern erzeugt. Der magnetische Grundzustand eines Festkörpers wird dadurch stabilisiert.

2.3.3.1 Superaustausch

Beim Superaustausch wechselwirken zwei magnetische Ionen über ein intermediäres nicht-magnetisches Zwischenatom miteinander. Die Ausprägung der Wechselwirkung ist vom Bindungswinkel abhängig, zur Unterscheidung dienen die drei GKA (=Goodenough–Kanamori–Anderson)-Regeln.

Ein bekanntes Beispiel ist das MnO (Abb.: 2.3.1).



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel (Hrsg.): Moderne Anorganische Chemie.

Abb. 2.3.1: Kopplung der Spins zwischen den d_{z^2} -Orbitalen zweier Mn^{2+} -Ionen über das p_z -Orbital des verbrückenden Sauerstoffatoms, Grafik entnommen von [4]

Aufgrund des Pauli-Verbots sind die Spins im p_z -Orbital des Sauerstoffs antiparallel ausgerichtet. Durch p-d-Wechselwirkungen ordnen sich die Spins in den Mn^{2+} -Ionen ebenfalls antiparallel an, folglich ist die Kopplung antiferromagnetisch.

1) Der 180° -Austausch zwischen zwei halbgefüllten Orbitalen ist stark antiferromagnetisch.

Beim 90° -Austausch sind verschiedene Orbitale an der Wechselwirkung beteiligt, beispielsweise das p_x - und das p_y -Orbital des Sauerstoff-Atoms. Nach der Hund'schen Regel ist die parallele Anordnung der verbleibenden Spins in den betrachteten p-Orbitalen des Sauerstoffs energetisch begünstigt, sodass die Spins der beiden Übergangsmetall-Ionen ebenfalls parallel ausgerichtet sind (Abb. 2.3.2).

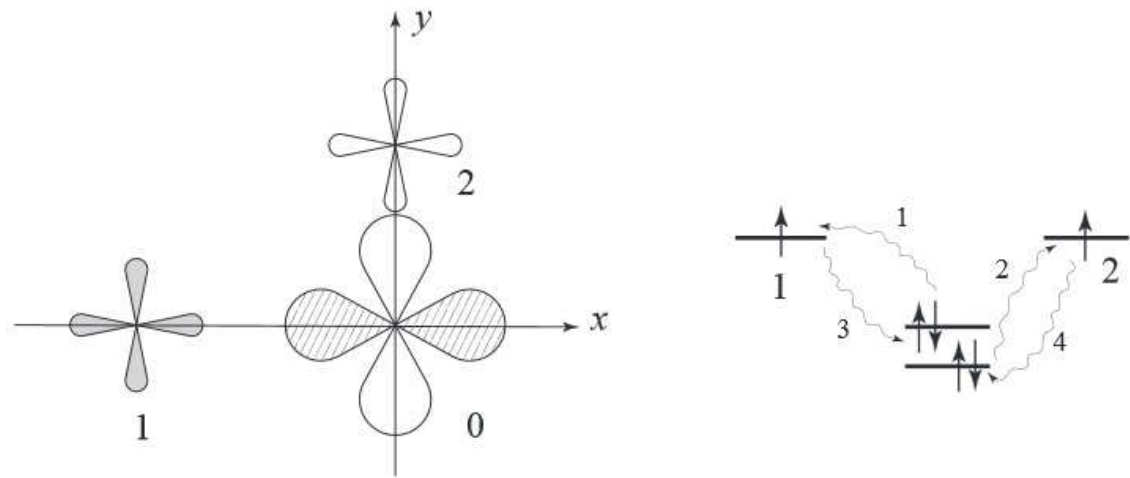


Abb. 2.3.2: Kopplung der Spins zwischen den $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen zweier Übergangsmetall-Ionen über das p_z - und das p_y -Orbital des Sauerstoffatoms, Grafik entnommen von [22]

2) Der 90° -Austausch zwischen zwei halbgefüllten Orbitalen ist schwach ferromagnetisch.

Im dritten Fall wird das intermediäre Sauerstoff-Atom vernachlässigt und der „direkte“ Austausch zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Orbital zweier Übergangsmetall-Ionen durch Überlappen betrachtet. Auch hier gilt die Hund'sche Regel, so dass eine parallele Ausrichtung energetisch günstiger ist.

3) Der Austausch zwischen einem besetzten und einem leeren Orbital durch Überlappen ist schwach ferromagnetisch [12], [17], [22].

2.3.3.2 Doppelaustausch

Doppelaustausch findet in Oxiden statt, bei denen Übergangsmetall-Ionen in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Das „Springen“ ist nur dann energetisch begünstigt, wenn die Spins parallel ausgerichtet sind (Abb. 2.3.3). Eine weitere Voraussetzung ist, dass eine Leerstelle mit gleicher Spin-Ausrichtung vorliegt.

Die Wechselwirkung ist ferromagnetisch und führt durch die Delokalisation der Elektronen im Kristall zur elektrischen Leitfähigkeit [12], [17], [20].

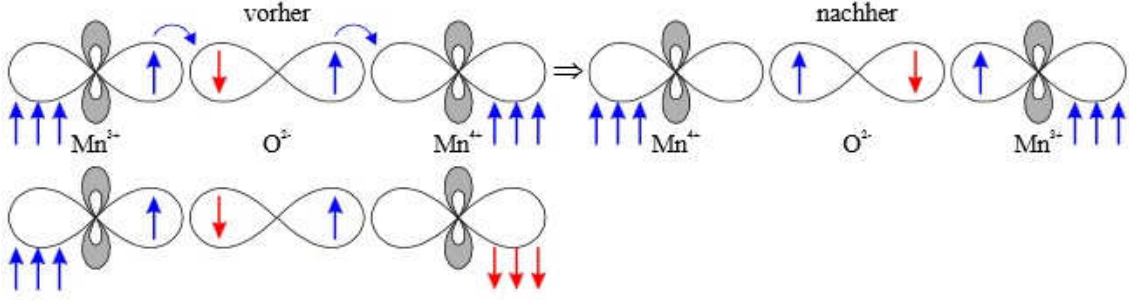


Abb. 2.3.3: Doppelaustausch zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} , beispielsweise in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ vorliegend, Grafik entnommen von [17]

2.3.3.3 RKKY-Wechselwirkung

Die RKKY (=Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida)-Wechselwirkung liegt in Metallen vor. Hierbei koppelt ein lokalisiertes magnetisches Moment über Polarisation der Leitungselektronen mit einem zweiten lokalisierten magnetischen Moment im Abstand r . Die Kopplung oszilliert dabei in Abhängigkeit vom Abstand r (Abb. 2.3.4):

$$J_{\text{RKKY}}(r) = \alpha \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (2.3.24)$$

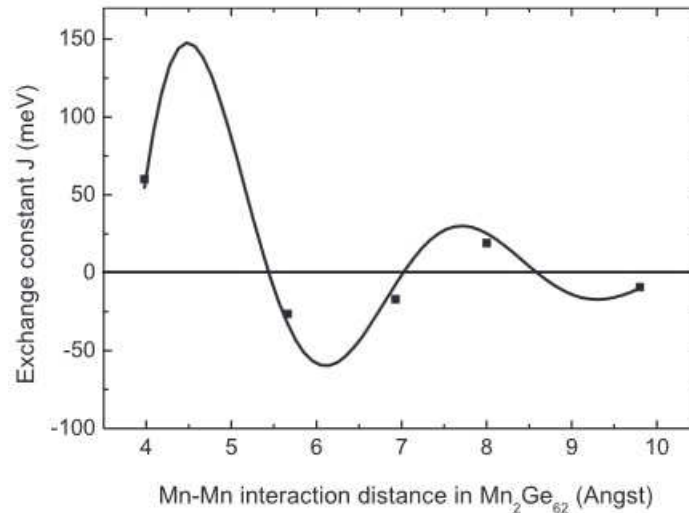


Abb. 2.3.4: Oszillation der RKKY-Wechselwirkung am Beispiel $\text{Mn}_2\text{Ge}_{62}$, Grafik entnommen von [23]

Die Oszillation ist von der Fermi-Wellenlänge abhängig: $\frac{\lambda_F}{2} = \frac{\pi}{k_F}$. Demnach kann die Wechselwirkung sowohl ferro- als auch antiferromagnetisch sein [12], [17], [24].

2.3.3.4 Anisotroper Austausch

Der anisotrope Austausch (auch Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung) findet über eine Spin-Bahn-Kopplung zwischen einem Ion im Grundzustand und einem Ion in angeregtem Zustand statt. Dabei werden die Spins $\vec{S}_1$ und $\vec{S}_2$ in einer Ebene mit rechtem Winkel zueinander angeordnet, senkrecht auf dieser Ebene steht der Vektor $\vec{D}$. Daraus ergibt

sich für den Hamilton-Anteil $\hat{H}_{DM} = \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2)$ für nicht inversionssymmetrische Kristallfelder ein negativer Energiebeitrag.

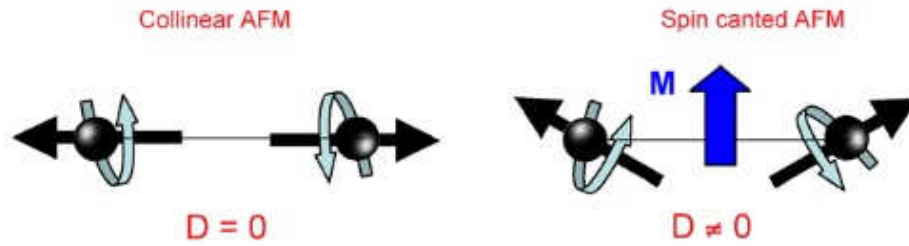


Abb. 2.3.5: Spin-Verkantung im Antiferromagneten durch anisotropen Austausch, Grafik entnommen von [25]

Im Antiferromagneten wird so eine schwach ferromagnetische Komponente hervorgerufen, die zu einer Verkantung der Spins und somit zu einer resultierenden Magnetisierung $M \neq 0$ führt (Abb. 2.3.5) [12], [17].

2.4 Nanomagnetismus

2.4.1 Ursprung

Die Dimensionen magnetischer Nanopartikel sind mit vielen charakteristischen Längen u. a. der Austauschlänge, der Domänenwandbreite und der Fermi-Wellenlänge vergleichbar [18, S. 4f]. Aus der kleinen Größe resultiert ein großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis, sodass sich ein großer Teil der Atome an den Grenzen befindet und einer gebrochenen Translationssymmetrie unterliegt. Dadurch treten gegenüber dem Bulkmaterial stark veränderte physikalische Eigenschaften auf.

So führt z. B. die verringerte Punktsymmetrie der niedriger koordinierten Oberflächenatome zu einem höheren atomaren magnetischen Moment [18].

2.4.2 Superparamagnetismus

Superparamagnetismus tritt in ferro- und ferrimagnetischen Nanopartikeln auf, die einen kritischen Radius unterschreiten:

$$R_c = \frac{36\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.4.25)$$

A ist die Austauschsteifigkeitskonstante, K die uniaxiale Anisotropiekonstante, μ_0 die magnetische Permeabilität des Vakuums und M_s die Sättigungsmagnetisierung des Ferro- bzw. Ferrimagneten.

Sie bilden einen Eindomänenzustand mit einer homogenen Magnetisierung aus, die auch als „Superspin“ bezeichnet wird.

Die Partikel weisen eine uniaxiale magnetokristalline Anisotropie mit der zugehörigen Anisotropieenergie auf:

$$E_{anis} = KV \sin^2(\theta) \quad (2.4.26)$$

Dabei ist K die uniaxiale Anisotropiekonstante, V das Volumen des Nanopartikels und θ der Winkel zwischen der Anisotropie- und der Magnetisierungsrichtung.

Für die Spins sind daher zwei Ausrichtungen entlang der magnetischen Vorzugsachse ($\theta = 0$ oder $\theta = \pi$) bevorzugt, die durch die Energiebarriere $E_B = KV$ voneinander getrennt sind (Abb. 2.4.1).

Durch thermische Energie ($E_B \approx k_B T$) kann die Barriere überschritten werden. Das Partikel zeigt dann superparamagnetisches Verhalten, da der Superspin zwischen beiden Konfigurationen fluktuiert. Dies geschieht innerhalb einer Relaxationszeit, die durch das Néel-Brown-Gesetz gegeben ist:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (2.4.27)$$

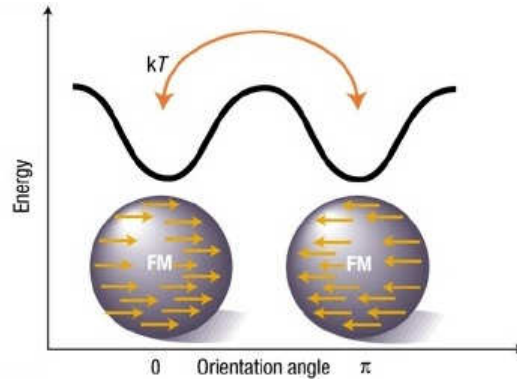


Abb. 2.4.1: Darstellung der Energiebarriere zwischen den beiden bevorzugten Konfigurationen, Grafik entnommen von [26]

In Abhängigkeit von der Dauer der Messung τ_M befinden sich die Nanopartikel (NP) im superparamagnetisch geblockten ($T < T_B$) oder im superparamagnetischen freien Zustand ($T > T_B$).

$$T_B = \frac{KV}{k_B \cdot \ln \frac{\tau_M}{\tau_0}} \quad (2.4.28)$$

Bei der Blocking-Temperatur T_B entspricht die Messzeit der Relaxationszeit und der Übergang vom geblockten in den superparamagnetischen Zustand findet statt [24], [27], [28].

2.4.3 Stoner-Wohlfarth-Modell

Das Stoner-Wohlfarth-Modell beschreibt das Verhalten magnetischer Kleinpartikel, welche die Form einer verlängerten Ellipse mit uniaxialer Anisotropie besitzen und einen Eindomänenzustand bilden. Es vernachlässigt komplexe Wechselwirkungen in und zwischen den

Partikeln und basiert auf der Annahme, dass die magnetischen Momente bei Anlegen eines externen Feldes kohärent rotieren.

Die Energie des isolierten Single-Domain-Nanopartikels ist:

$$E_{SW} = KV \sin^2(\phi) - \mu_0 M_S H V \cos(\phi - \theta) \quad (2.4.29)$$

Dabei ist K die uniaxiale Anisotropiekonstante, ϕ der Winkel zwischen der Anisotropie- und der Magnetisierungsrichtung, H das externe Feld und θ der Winkel zwischen der Anisotropie- und der Feldrichtung (Abb. 2.4.2). Sie kann durch Variieren von ϕ , H und θ minimiert werden [12], [18], [27].

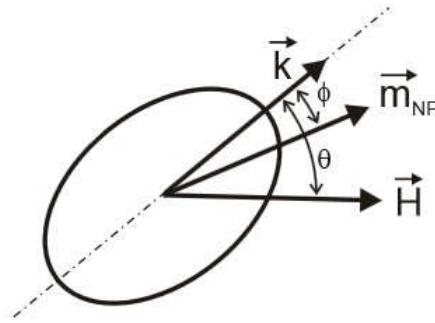


Abb. 2.4.2: Stoner-Wohlfarth-Partikel mit den charakteristischen Achsen und Winkeln, Grafik entnommen von [27]

2.4.4 Exchange-Bias

Exchange-Bias entsteht z. B. durch eine Austausch-Kopplung zwischen einer antiferromagnetischen und einer ferromagnetischen Schicht. Zu Grunde liegt folgender Mechanismus (Abb. 2.4.3):

- (0) Zu Beginn sind die Untergitter ungeordnet.
- (i) Durch Abkühlen im Feld richten sich die Untergitter bis zur Sättigung aus.
- (ii) Die Umkehr des Feldes ruft eine Rotation im FM hervor, welcher der AFM aufgrund seiner hohen Anisotropie nicht folgt. Auf den FM entsteht eine Torsionsspannung, da der AFM versucht die ferromagnetische Kopplung beizubehalten.
- (iii) Die ferromagnetische Schicht ist umgedreht.
- (iv) Eine erneute Umkehr des Feldes führt zur Rotation im FM, die diesmal jedoch nicht durch den AFM behindert wird, da die ferromagnetische Kopplung bevorzugt ist.

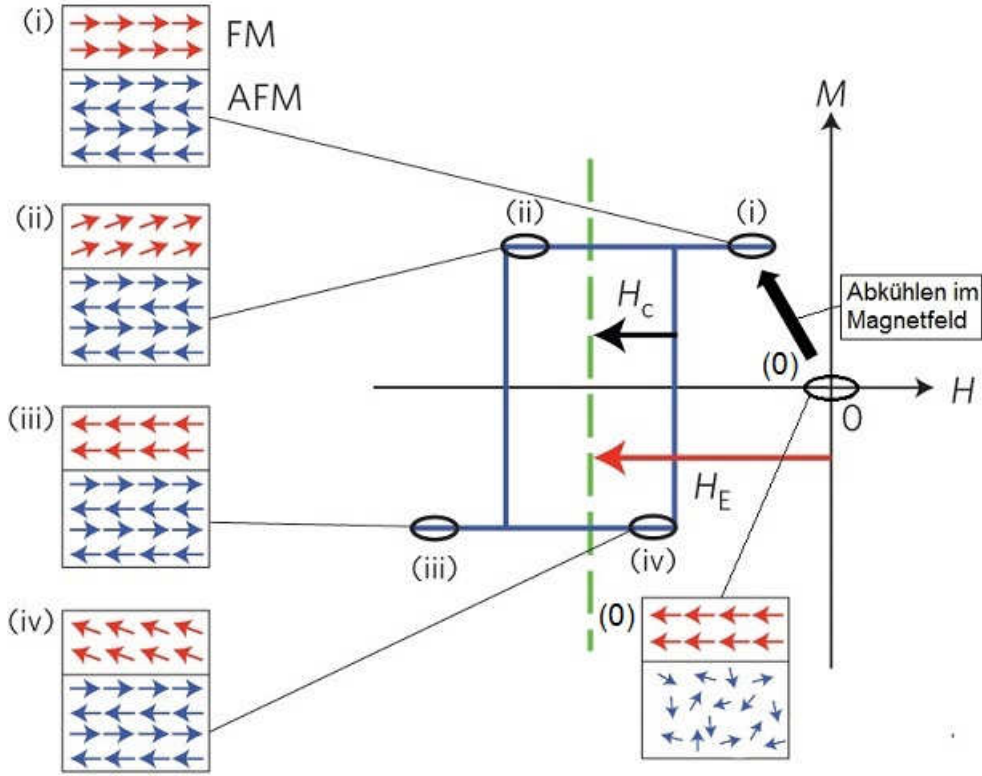


Abb. 2.4.3: Schema des Mechanismus für Exchange-Bias, Grafik verändert übernommen von [29]

Die Energie einer Doppelschicht aus einem Antiferromagneten und einem Ferromagneten unter der Annahme, dass die Anisotropieachsen kollinear verlaufen und die Anisotropie im Ferromagneten vernachlässigbar ist, beträgt:

$$E = -\mu_0 H M_{FM} t_{FM} \cos(\theta - \beta) + K_{AFM} t_{AFM} \sin^2(\alpha) - J_{int} \cos(\beta - \alpha) \quad (2.4.30)$$

Dabei ist H das externe Feld, M_{FM} die Sättigungsmagnetisierung und t_{FM} die Schichtdicke des Ferromagneten, K_{AFM} die Anisotropiekonstante und t_{AFM} die Schichtdicke des Antiferromagneten, θ der Winkel zwischen Feld und Anisotropieachse, β der Winkel zwischen der Magnetisierung des FM und der Anisotropieachse, α der Winkel zwischen der Magnetisierung des AFM und der Anisotropieachse und J_{int} die Kopplungskonstante an der Grenze.

Die Hysteresis ist um das Austauschfeld H_E nach links verschoben, da die Konfiguration (i) stabiler als die Konfiguration (iii) ist. Dieses wird berechnet, indem die Energie unter Berücksichtigung von α und β minimiert wird:

$$H_E = \frac{J_{int}}{M_{FM} t_{FM}} \quad (2.4.31)$$

Ist die Oberfläche des Antiferromagneten unkompenziert, so ist das Austauschfeld größer als bei einer kompensierten Oberfläche (Abb. 2.4.4). Exchange-Bias verbindet den Vorteil des ferromagnetischen Verhaltens mit der hohen Stabilität des Antiferromagneten, die durch seine hohe Anisotropie entsteht [18], [31], [32].

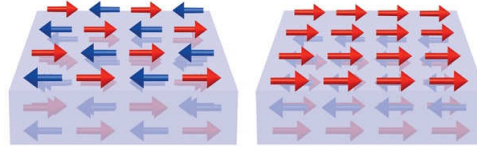


Abb. 2.4.4: Links: Kompensierte AFM-Oberfläche, rechts: Unkompensierte AFM-Oberfläche, Grafik verändert übernommen von [30]

2.5 Selbstorganisation

Die Selbstorganisation bezeichnet die eigenständige strukturierte Anordnung von Nanopartikeln. Hervorgerufen wird diese durch verschiedene interpartikuläre Wechselwirkungen, die im folgenden Teil dargestellt werden. Selbstorganisation, auch als Selbstassemblierung bekannt, ist derzeit die eleganteste Methode komplexe ein- bis dreidimensionale makroskopische Strukturen zu synthetisieren [33], [34].

2.5.1 Van der Waals-Wechselwirkungen

Van der Waals-Kräfte sind in allen Systemen mit mindestens zwei Körpern vorhanden und werden durch elektromagnetische Fluktuationen hervorgerufen.

2.5.1.1 Keesom-Interaktion

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen wirkt in der Regel anziehend.

$$U_{Keesom} = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 k_B T r^6} \quad (2.5.32)$$

Hierbei bezeichnet $u = ql$ den Dipolmoment des jeweiligen Dipols, ϵ_0 die Vakuum-Permittivität, ϵ die relative Permittivität, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und r den Abstand der Dipole.

2.5.1.2 Debye-Interaktion

Durch einen Dipol wird in einem neutralen Molekül ein weiterer Dipol induziert. Hierdurch kommt es zu weiteren anziehenden Wechselwirkungen.

$$U_{Debye} = -\frac{u_1^2 a_{02} + u_2^2 a_{01}}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2.5.33)$$

a_0 steht für die Polarisierbarkeit einer nicht-polaren Spezies.

2.5.1.3 London-Interaktion

Durch thermische Fluktuationen werden zwei Dipole induziert, die miteinander in Wechselwirkung treten.

$$U_{London} = -\frac{3}{2} \frac{a_{01} a_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)} \quad (2.5.34)$$

I_1 und I_2 bezeichnen das jeweilige Ionisationspotenzial der Spezies [15], [35].

2.5.2 Elektrostatische Wechselwirkungen

Die von der Umgebung abhängigen elektronischen Wechselwirkungen werden u. a. durch die Wahl des Lösungsmittels sowie den Charakteristika der Gegenionen beeinflusst. Sie können sowohl anziehender als auch abstoßender Natur sein und nehmen mit zunehmender Distanz vom Partikel ab.

Ladung kann an der Partikeloberfläche durch Adsorption geladener Spezies oder Dissoziation ionisierbarer Oberflächengruppen entstehen.

Die Auswirkungen sind jedoch in den vorliegenden Nanopartikeln vernachlässigbar, da diese elektrisch neutral sind und keine derartige Oberflächenfunktionalisierung aufweisen.

2.5.3 Magnetische Wechselwirkungen

Die magnetischen Wechselwirkungen basieren auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Kapitel [2.3.1]). In superparamagnetischen Nanopartikeln nimmt die Dipol-Dipol-Energie aufgrund der Fluktuationen ab.

$$E = E_{fixiert}(Gl. 2.3.15) + E_{fluktuierend} \quad (2.5.35)$$

$$E_{fluktuierend} = \frac{-1}{3k_B T} \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \mu_0 r^3} \quad (2.5.36)$$

Die Kräfte bewirken eine Ausrichtung der Partikel in Richtung eines anliegenden bzw. des lokalen durch die benachbarten Partikel hervorgerufenen Feldes [20], [33], [35].

2.5.4 Entropische Effekte

2.5.4.1 Sterische Repulsion

Werden langkettige Moleküle an die Partikeloberfläche gebunden, führt der entstehende osmotische Druck zur gegenseitigen Abstoßung bis hin zur Kompression der Liganden, abhängig von ihrer Konzentration. Die Gleichgewichtsschichtdicke h_0 und die freie Energie f der Hülle sind wie folgt definiert:

$$h_0 = N \sqrt[3]{\frac{12\Gamma b^5 \omega}{\pi^2}} \quad (2.5.37)$$

$$f = \frac{\pi^2 k T \Gamma h_0^2}{6 N b^2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{h_0}{h} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{h}{h_0} \right)^2 - \frac{1}{10} \left(\frac{h}{h_0} \right)^5 \right] \quad (2.5.38)$$

N bezeichnet die Anzahl der Kuhn-Monomere¹ mit der Länge b , Γ ist die Oberflächendichte der Liganden und ω ein Parameter für ausgegrenztes Volumen. Durch sterische Abstoßung kann der Einfluss der Van der Waals-Kräfte reguliert werden.

¹Bauelement eines idealen Polymers, dass sich per „Random Walk“ zusammensetzt

2.5.4.2 Anziehende Effekte

Obwohl entropische Effekte im Allgemeinen die Unordnung eines Systems erhöhen, können sie zu einer Anziehung führen.

Ist der Abstand zwischen großen Partikeln derart gering, dass sich kein Lösemittelmolekül dazwischen platzieren kann, führt der osmotische Druck zum Zusammenrücken der Partikel. Das Lösemittel hat so mehr freies Volumen zur Verfügung und die freie Energie wird minimiert.

Ist die Partikelkonzentration so hoch, dass diese sich nicht mehr frei anordnen können, findet ein Übergang in eine geordnete Phase mit niedrigerer freier Energie statt [35].

2.5.5 Kapillarkräfte

Auf Moleküle in Flüssigkeiten wirken isotrope Kräfte, da sie an allen Seiten von Nachbarn umgeben sind; dies ist an der Oberfläche nicht mehr gegeben.

Die Grenzflächenspannung γ kann als Arbeit (ΔW_γ), die zur Entstehung der Oberfläche (ΔA) benötigt wird, aufgefasst werden:

$$\gamma = \frac{\Delta W_\gamma}{\Delta A} \quad (2.5.39)$$

Sie ruft eine Vertikalkraft hervor, die mit dem erhöhten Druck auf die gewölbte Oberfläche im Gleichgewicht steht. Laplace-Formel:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.5.40)$$

r_i gibt den Radius der Krümmung an.

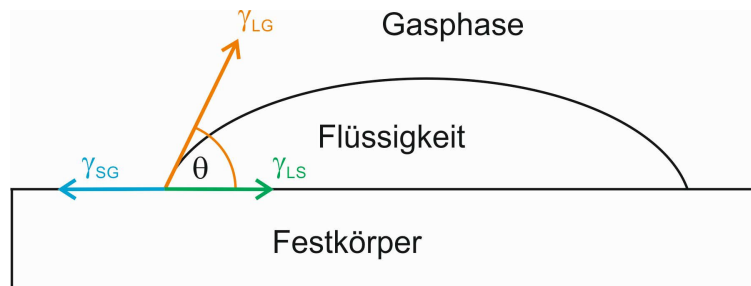


Abb. 2.5.1: Drei-Phasen-Grenzlinie, γ_{LG} : Grenzflächenspannung flüssig/gasförmig, γ_{SG} : Grenzflächenspannung fest/gasförmig, γ_{LS} : Grenzflächenspannung flüssig/fest, Θ : Kontaktwinkel; Grafik adaptiert von [36]

Der Benetzungswinkel an der Drei-Phasengrenzlinie (Abb. 2.5.1) ermöglicht eine Aussage über die Stärke der Anhaftung und wird in der Young-Gleichung beschrieben:

$$\gamma_{LG} \cdot \cos(\Theta) = \gamma_{SG} - \gamma_{LS} \quad (2.5.41)$$

Die Kapillarkraft setzt sich folglich aus zwei Teilen zusammen; der Grenzflächenspannung dort, wo der Meniskus auf den Festkörper trifft und dem Laplace-Druck über die Kontaktfläche [36], [37], [38]:

$$F_{cap} = \underbrace{-2\pi\gamma_{LG}a_i \sin(\theta)}_{Spannung} + \underbrace{\pi a_i^2 \Delta p}_{Druck} \quad (2.5.42)$$

a_i gibt den Radius der Phasenkontaktlinie an.

3 Experimentelles

3.1 Proben

Es werden kommerziell erhältliche Eisenoxid-NP mit einem Durchmesser von $20 \pm 2,5$ nm untersucht. Sie bestehen aus Wüstit und Maghemit [8] und sind von einer Ölsäure-Hülle, die einen Durchmesser von 0 - 5 nm hat, umgeben. Diese verhindert die Agglomeration der Nanopartikel durch sterische Stabilisation (Kapitel [2.5.4.1]). Hergestellt werden die NP in einem Thermolyse-Verfahren von der Ocean NanoTech LLC. Sie liegen in einer Toluol-Dispersion der Konzentration $21 \frac{mg}{ml}$ vor.

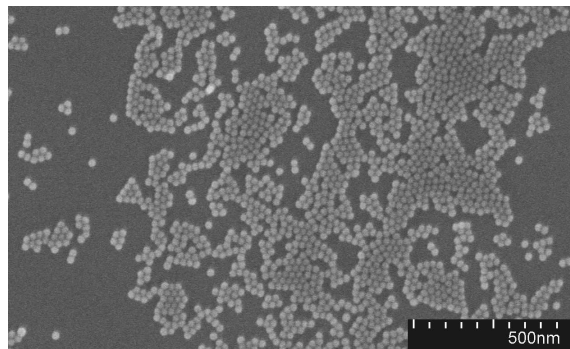


Abb. 3.1.1: REM-Aufnahme einer Sub-Monolage auf einem Silizium-Substrat

Diese wird in einem Verhältnis von 1:8 mit Toluol verdünnt und anschließend mittels Spin-Coating auf einem Silizium-Substrat aufgebracht, so dass eine Sub-Monolage entsteht (Abb. 3.1.1). Eine ausführliche Beschreibung befindet sich im Praxisphasenbericht [39]. Anschließend wird ein Mikrowellen-Sauerstoff-Plasma eingesetzt. Dieses entfernt die Ölsäure durch Zersetzung [40] [41] und ändert die Phasenzusammensetzung der Eisenoxid-Nanopartikel.

3.2 Messprinzipien

Wie schon zuvor im Praxisphasenbericht [39, S. 9ff] werden die Messprinzipien an dieser Stelle erläutert. Am *MPMS* (Magnetic Property Measurement System) und *PPMS* (Physical Property Measurement System) werden die magnetischen Eigenschaften der Eisenoxid-NP untersucht. Zudem wurden Rasterelektronenmikroskop (*REM*)-Aufnahmen von den Proben gemacht.

3.2.1 MPMS & PPMS

Das PPMS kann neben magnetischen weitere physikalische Eigenschaften messen, wird in diesem Fall jedoch wie das MPMS als Magnetometer eingesetzt.

Die Probenkammer ist mit Helium gefüllt, um die für den supraleitenden Zustand benötigten Temperaturen zu erreichen. Die Probe wird an einem Probenführungsstab in die Probenkammer eingeführt, sodass sie sich in der Mitte der Detektionsspule (Abb. 3.2.1a), die ein Gradiometer 2. Ordnung ist, befindet.

„Die erste Windung verläuft dem Uhrzeigersinn entgegengesetzt, dann folgen eine doppelte Windung im Uhrzeigersinn und eine letzte Windung entgegengesetzt des Uhrzeigersinnes. Durch diese Anordnung wird das Rauschen, welches durch Fluktuationen im magnetischen Feld sowie dem Untergrund-Drift durch Relaxation des magnetischen Feldes hervorgerufen wird, minimiert. Im Falle des MPMS-*SQUID* (Superconducting Quantum Interference Device) -Magnetometers ist die Detektionsspule über ein supraleitendes Kabel mit dem SQUID verbunden. Das SQUID ist das Herzstück des Systems; sein Sensor muss aufgrund der hohen Sensitivität gegenüber Fluktuationen im äußeren Magnetfeld bzw. im supraleitenden Magneten abgeschirmt werden. Beim SQUID handelt es sich um eine supraleitende Niob-Dünnschicht, die durch eine sogenannte Josephson-Junction, also eine dünne nicht-supraleitende Schicht unterbrochen ist (Abb. 3.2.1b) [42]. Im Falle des PPMS-VSM-Magnetometers beruht die Messung auf der durch die oszillierende Bewegung der Probe induzierten Spannung in der Detektionsspule [43].

Der Magnet wird von einem geschlossenen supraleitenden Ring gebildet, so dass er während der Messung im „Persistent“-Modus keine äußere Energiezufuhr benötigt. Das magnetische Feld wird durch die Änderung der Stromstärke im Ring eingestellt. Dazu ist ein kleines Segment des Rings mit einem Heizapparat umwickelt, sodass dieses Teilstück bei Wärmezufuhr normal leitend wird. Der supraleitende Ring ist dann geöffnet und die Stromstärke wird durch Anlegen einer Spannungsquelle reguliert.“ [39, S. 10]

Ändert sich das magnetische Moment der sich sinusförmig bewegenden Probe, nimmt der durch die Probe induzierte Strom einen anderen Wert an. Das SQUID detektiert den Unterschied als Spannungsänderung, die wegen des nicht vorhandenen Widerstands proportional zur Differenz des magnetischen Moments ist [42].

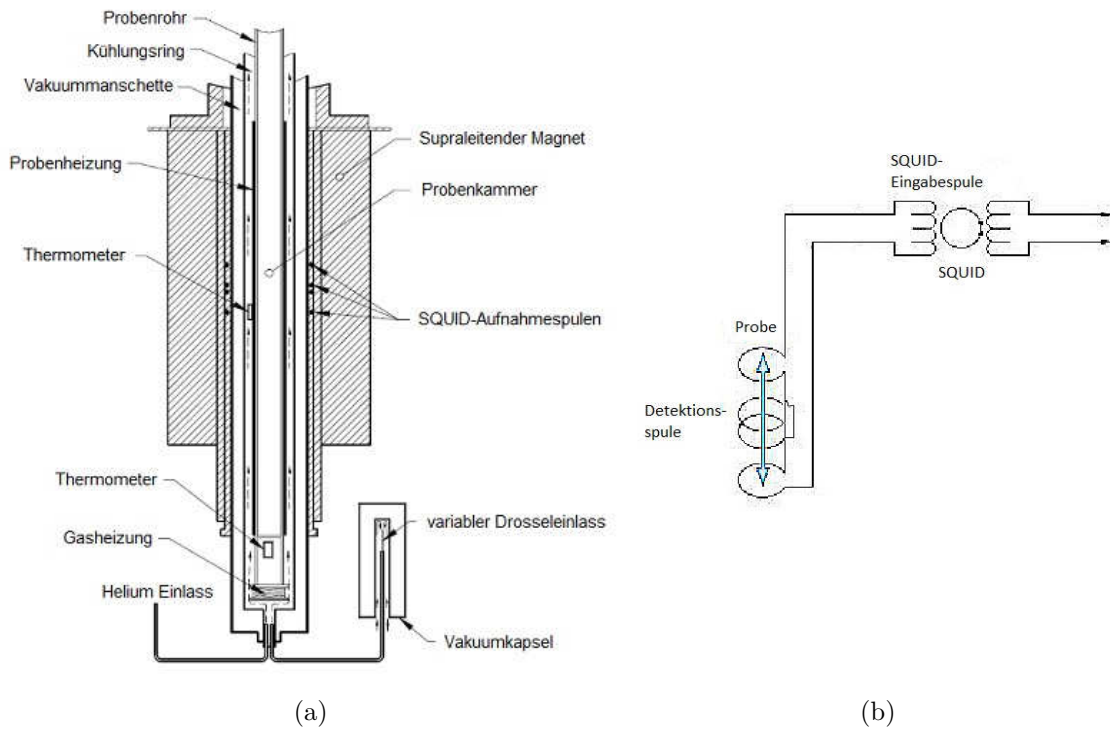


Abb. 3.2.1: (a) Schematischer Aufbau des MPMS-SQUID-Magnetometers, Grafik entnommen von [44]; (b) Detektionssystem des MPMS, Grafik adaptiert von [45]

3.2.2 REM

„Als Elektronenquelle dient eine *CFEG* (kalte Feldemissionskanone) . Diese besteht aus einem einkristallinen Wolfram-Draht mit einer sehr feinen Spitze. Die Elektronen werden durch eine erste Anode aus der Spitze gesaugt und anschließend durch eine zweite Anode beschleunigt. Der Betrieb der CFEG erfolgt bei Raumtemperatur im *UHV* (Ultra-Hochvakuum) .

Um das UHV zu erzeugen, werden eine mechanische, eine Diffusions- und eine Ionenpumpe miteinander verknüpft, so dass ein Vakuum im Bereich von 10^{-7} Pa entsteht.

Der divergente Elektronenstrahl wird durch eine elektromagnetische Linse, bestehend aus zwei rotationssymmetrischen Polstücken mit einer Kupferwindung, die ein magnetisches Feld zur Verfügung stellt, gesammelt und parallelisiert. Mit der Blende wird der Durchmesser und die Intensität des Strahls reguliert. Anschließend kann durch Variation der Stromstärke an den elektromagnetischen Objektlinen ein bestimmter Punkt fokussiert werden. Dieser wird durch Ablenkprozesse in den „Scanning“-Spulen verschoben und so die Probenoberfläche nach und nach abgetastet.

Da in diesem Gerät eine Snorkel-Linse verwendet wird, die einen Teil der Sekundärelektronen reflektiert, befindet sich sowohl oberhalb als auch seitlich der Probe ein Everhart-Thornley (*ET*)-Detektor. Dieser besteht aus einem Szintillator, der das durch eine Vorspannung verstärkte Signal der Elektronen in ein optisches umwandelt. Mittels einer Lichtpumpe wird dieses an einen evakuierten Photomultiplier geleitet, wo es in ein elektrisches Signal transformiert wird. Der Szintillator ist durch ein Faraday-Gitter abgeschirmt, damit

er den Elektronenstrahl nicht beeinflusst (Abb. 3.2.2).“ [39, S. 11f]

Zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe treten verschiedene elastische und inelastische Wechselwirkungen auf. Das verwendete REM registriert nur die Sekundär- und rückgestreuten Elektronen, die Aufschluss über die Probentopographie geben, mit einem ET-Detektor. Sekundärelektronen sind schwach gebundene Elektronen, die durch den Primärstrahl emittiert werden. Rückgestreute Elektronen wurden durch einen bzw. mehrere Streuprozesse mehr als 90° von ihrer ursprünglichen Ausbreitungsrichtung abgelenkt [46].

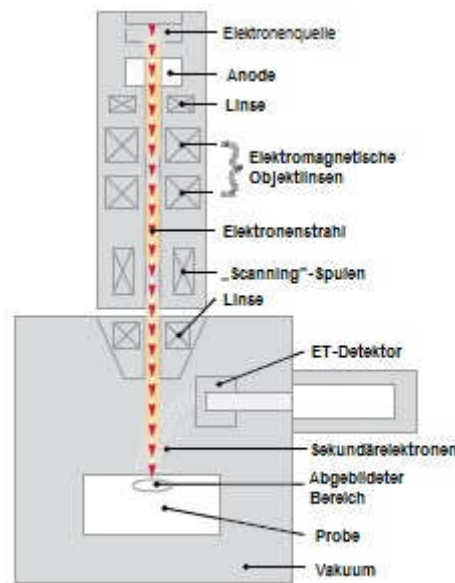


Abb. 3.2.2: Skizze des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops, Grafik verändert übernommen von [47]

3.3 Magnetometrische Messmethoden

Wie bereits im Praxisphasenbericht erwähnt, wurden zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften verschiedene Messungen durchgeführt, deren Prinzip an dieser Stelle erläutert wird. Eine ausführliche Interpretation wird anhand einer thermisch unbehandelten Probe vorgenommen.

3.3.1 Hysterese

Je Probe wird eine Hysterese bei 300 K und eine bei 5 K gemessen. Hierzu wird das System auf dem jeweiligen Temperaturniveau stabilisiert und dann das magnetische Moment in einem Feld von 7000 Oe bis -7000 Oe und anschließend von -7000 Oe bis 7000 Oe gescannt.

Bei der Auswertung ist zu beachten, dass das gemessene magnetische Moment nicht nur

durch die Nanopartikel, sondern auch durch das diamagnetische Silizium-Substrat beeinflusst wird. Daher muss die Hystereseschleife durch eine Tangente ($y = m \cdot x$) korrigiert werden (Abb. 3.3.1a) [48].

Die Steigungen der zur diamagnetischen Korrektur benutzten Tangenten sind für die einzelnen Proben im Anhang A tabelliert.

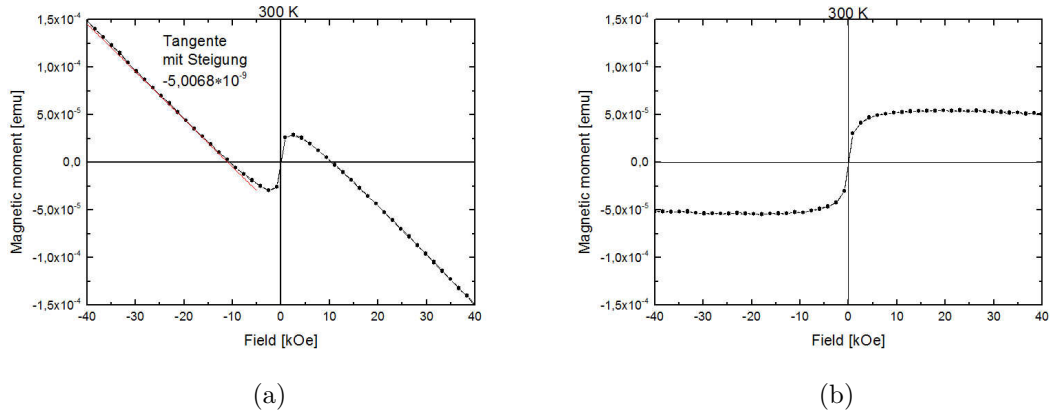


Abb. 3.3.1: (a) 300 K-Hysteresis einer thermisch unbehandelten Probe (schwarz) mit in der Sättigungsregion angelegter Tangente (rot), (b) 300 K-Hysteresis nach der diamagnetischen Korrektur, Grafik verändert übernommen von [20]

Bei 300 K (Abb. 3.3.1b) ist die Relaxationszeit der superparamagnetischen Nanopartikel kürzer als die Messzeit. Dies bedeutet, dass die Spins während der Messung zwischen der „Up-“ und der „Down-“ Konfiguration fluktuieren und somit superparamagnetisches Verhalten aufweisen. Die Hystereseschleife ist daher geschlossen und S-förmig [27].

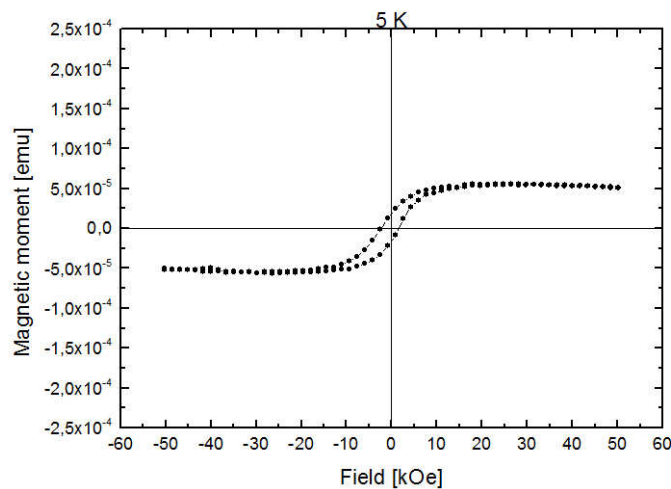


Abb. 3.3.2: 5 K-Hysteresis einer thermisch unbehandelten Probe, Grafik entnommen von [20]

Bei 5 K (Abb. 3.3.2) fluktuieren die Spins während der Messung nicht zwischen der „Up-“ und der „Down-“ Konfiguration, da ihre Relaxationszeit länger als die Messzeit ist. Die Hystereseschleife ist aufgrund des ferrimagnetischen Verhaltens von Maghemit geöffnet, gleichzeitig ist sie wegen der Austauschkopplung (Kapitel [2.4.4]) zum antiferromagnetischen Wüstit, durch die eine der ferrimagnetischen Konfigurationen destabilisiert wird, nach links verschoben (Exchange-Bias) [27].

Die Austauschfeldstärken sind ebenfalls im Anhang A tabelliert.

3.3.2 ZFC-FC-Messung

Für die *ZFC* (Zero Field Cooled) -Kurve wird zunächst die Temperatur auf 350 K erhöht, dann wird ohne Feld bis auf 5 K abgekühlt und anschließend ein magnetisches Feld von 50 Oe angelegt. Dann wird das magnetische Moment gemessen, während die Temperatur wieder auf 350 K angehoben wird.

Die *FC* (Field Cooled) -Kurve wird gemessen, während die Probe in einem Feld von 50 Oe von 350 K auf 5 K abgekühlt wird [27] .

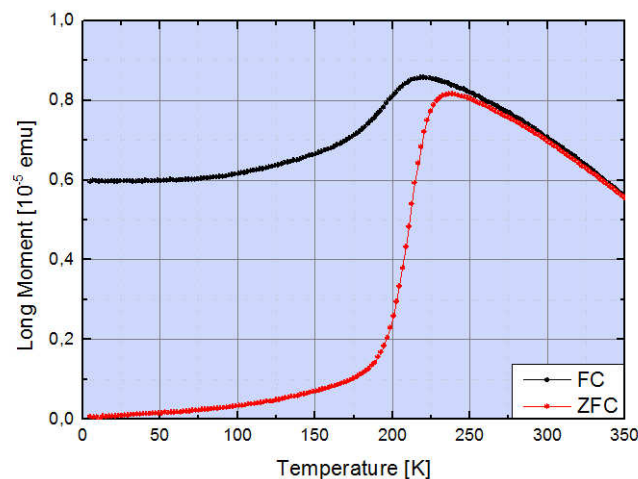


Abb. 3.3.3: ZFC-FC-Kurve einer thermisch unbehandelten Probe, Grafik entnommen von [20]

Bei niedriger Temperatur sind die Partikel geblockt. Die thermische Energie reicht nicht aus, um die Energiebarriere der Fluktuation zwischen den beiden Konfigurationen entlang der magnetischen Vorzugsachse zu überschreiten (Abb. 3.3.3).

In beiden Kurven tritt bei der Blocking-Temperatur (T_B) ein Maximum auf. Die Spins sind bei dieser Temperatur komplett entblockt und richten sich entlang dem magnetischen Feld aus, sodass das maximale magnetische Moment erreicht wird.

Während des Abkühlens ohne Feld richten sich die Spins entlang der magnetischen Vorzugsrichtung der zufällig angeordneten Nanopartikel aus, sodass das resultierende magnetische Moment zu Beginn der Messung annähernd 0 ist. Wird die Temperatur nun bei angelegtem Feld erhöht, so nimmt die thermische Energie zu und das magnetische Mo-

ment steigt leicht an, da eine Ausrichtung entlang des Feldes erfolgt. Bei ca. 205 K erhöht sich das magnetische Moment stark, da die Wüstit-Phase ($T_N = 198$ K) in den paramagnetischen Zustand übergeht. Schließlich erreicht das System bei $T_B \approx 230$ K den komplett entblockten Zustand. Oberhalb dieser Temperatur sinkt das magnetische Moment, weil die thermischen Fluktuationen zunehmen. Allgemein ist der Verlauf der ZFC-Kurve für Antiferro-, Ferro- und Ferrimagneten identisch.

Liegt während des Abkühlens ein Feld an, so steigt das magnetische Moment zunächst an bis es bei T_B das Maximum erreicht, da sich die thermische Fluktuation reduziert.

Unterhalb der Blocking-Temperatur richten sich die Spins in einem Antiferromagneten aufgrund der magnetischen Wechselwirkungen antiparallel aus. Das magnetische Moment sinkt, da sich die Spins gegenseitig aufheben. Folglich verläuft die Kurve analog zur ZFC-Kurve.

In einem Ferromagneten rufen die magnetischen Wechselwirkungen hingegen eine parallele Anordnung der Spins hervor und das magnetische Moment steigt unterhalb der Blocking-Temperatur weiter an.

Da sich die verschieden großen Spins in der antiparallelen Anordnung im Ferrimagneten nicht kompensieren, besitzt er ein magnetisches Moment und verhält sich beim Abkühlvorgang im Feld wie ein Ferromagnet.

In der vorliegenden FC-Kurve nimmt das magnetische Moment unterhalb der Blocking-Temperatur ab, daher liegt in der Probe eine antiferromagnetische Wüstit-Phase vor. Das magnetische Moment ist jedoch größer als beim Abkühlen ohne Feld, daher muss eine zweite ferro- oder ferrimagnetische Phase vorliegen. In vorherigen XRD-Untersuchungen von Benitez et al. wurde festgestellt, dass in den Nanopartikeln eine Spinell-Phase vorliegt [8]. Da kein Peak bei der Verwey-Temperatur $T_V = 120$ K auftritt, handelt es sich bei der zweiten Phase um ferrimagnetisches Maghemit.

3.3.3 Memory-Effekt-Messung

Die Messung des Memory-Effektes ist sehr ähnlich zur Aufnahme der ZFC-Kurve mit dem Unterschied, dass während des Abkühlvorgangs von 350 K auf 5 K ein Stop stattfindet. Hierbei wird die Probe für $t_S = 10.000$ s bei $T_S = 140$ K gehalten und anschließend der Abkühlvorgang fortgesetzt. Bei 140 K befindet sich das System nicht mehr in einem vollständig geblockten Zustand, wie man der ZFC-FC-Messung entnehmen kann. Wird es längere Zeit bei dieser Temperatur gehalten, kann es daher seinen Gleichgewichtszustand einnehmen. Dieser wird durch das Fortführen des Abkühlprozesses quasi fixiert. Dann wird ein Feld von 50 Oe angelegt und die ZFC-Kurve in dem Temperaturbereich 5 - 350 K gemessen [49].

Da der Memory-Effekt in der thermisch unbehandelten Probe nicht untersucht wurde, wird das Prinzip anhand der Messung einer Multilayer, in der ferromagnetische $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}$ -Nanopartikel von einer Korund-Matrix umgeben sind [50], erläutert.

Mit der Messmethode werden die Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln unter-

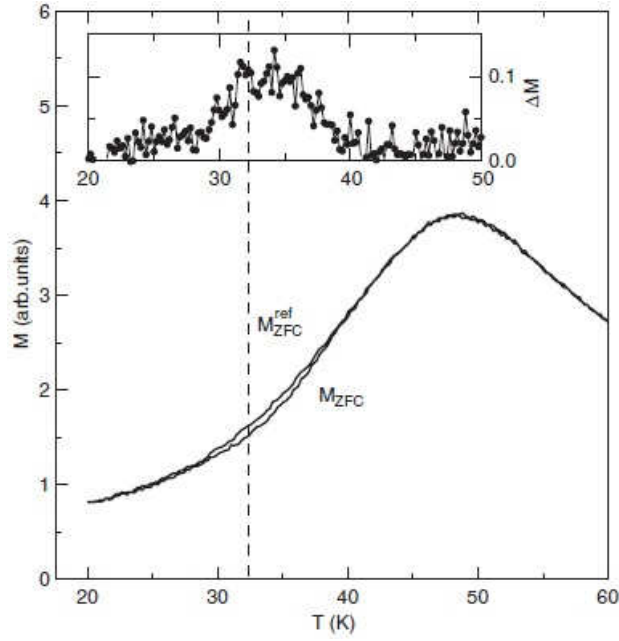


Abb. 3.3.4: Memory-Effekt-Messung in einem Feld von 0,1 Oe für das SSG $[\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}(0.9\text{nm})/\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{nm})]$. Der Kühlprozess wurde für $2 \cdot 10^4$ Sekunden bei $T_S = 32\text{K}$ gestoppt. Die kleine Abbildung zeigt die $\Delta M = M_{ZFC}^{\text{ref}} - M_{ZFC}$ -Kurve. Grafik entnommen von [50]

sucht. Da es sich bei dem System um ein Superspin-Glas (*SSG*) handelt, tritt in der ZFC-Kurve wegen des Erinnerns an den zuvor eingenommenen Gleichgewichtszustand, bei der Stop-Temperatur (T_S) ein flacher Peak auf (Abb. 3.3.4). Die Tiefe des Peaks ist abhängig von der Haltezeit (t_S). Besser erkennbar wird dies bei Betrachten der ΔM -Kurve, in der die Differenz zwischen der Memory-Messung und der herkömmlichen ZFC-Kurve dargestellt wird [50].

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kurzweilige Plasmabehandlung

Zunächst wurden kurze Plasma-Behandlungszeiten von bis zu 2 Minuten bei einer relativ niedrigen Leistung von 300 W und einem Sauerstoff-Volumenstrom von $200 \frac{ml}{min}$ ausgewählt, um die Vollständigkeit der Phasenumwandlung Wüstit(Fe_xO)-Maghemit(γ - Fe_2O_3) näher zu untersuchen. Zuvor wurde festgestellt [20], dass sich das System nach dieser Behandlung in einem metastabilen Zustand befindet. Anschließend werden die Proben für 3 Stunden bei $85^\circ C$ auf der Hotplate verwahrt. In einer Studie, die die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Eisenoxid-NP-Sub-Monolagen untersucht, haben Benitez et al. festgestellt, dass sich die Phasenzusammensetzung bei dieser Temperatur nicht ändert [8].

4.1.1 2 Minuten Plasma

Oberhalb der Blocking-Temperatur von $T_B \approx 285$ K verlaufen die ZFC- und die FC-Kurve identisch (Abb. 4.1.1c), d. h. die Phasenumwandlung ist abgeschlossen und das System nicht mehr metastabil. Bei 198 K, der Néel-Temperatur von Wüstit, kann ein schwacher Peak in der ZFC-Kurve beobachtet werden. Darunter deutet der starke Anstieg bei ≈ 130 K auf das Vorliegen einer zweiten Phase mit niedrigerer Blocking-Temperatur hin, die mit der Wüstit-Phase gekoppelt ist [8]. Da in beiden Kurven kein Peak bei 120 K vorliegt, der auf einen Verwey-Übergang hinweisen würde, handelt es sich hierbei um Maghemit. Die FC-Kurve sinkt unterhalb der Néel-Temperatur aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung im Wüstit stark ab.

Bei 300 K (Abb. 4.1.1a) befindet sich das System oberhalb der Blocking-Temperatur, die Hysterese ist aufgrund des superparamagnetischen Verhaltens geschlossen. Die 5 K-Hysterese (Abb. 4.1.1b) ist geöffnet und wegen der Austauschkopplung zwischen dem ferromagnetischen Maghemit und dem antiferromagnetischen Wüstit nach links verschoben.

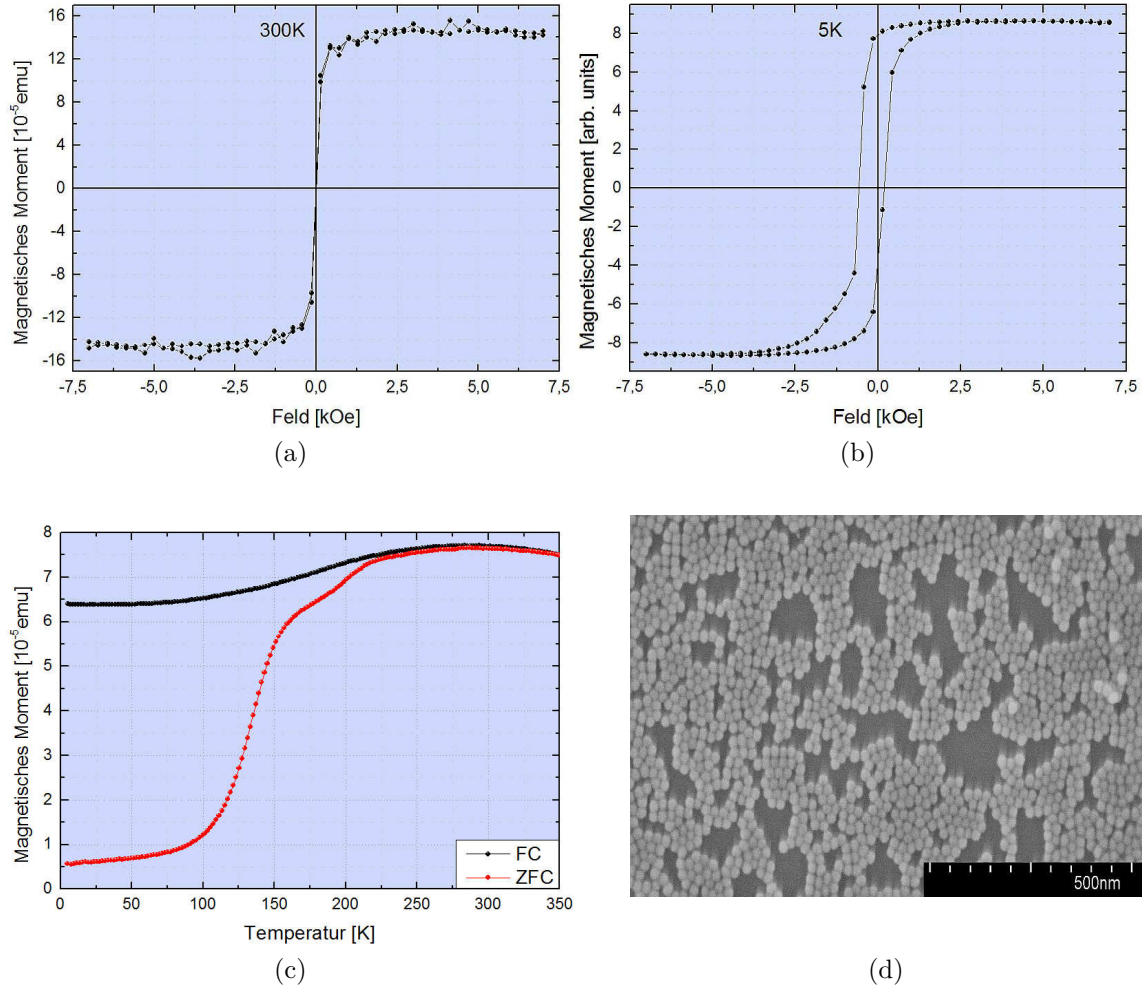


Abb. 4.1.1: Die Probe wurde für 2 Minuten im Plasma und 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate behandelt. (a) Hysterese bei 300 K (b) Hysterese bei 5 K (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe.

4.1.2 1 Minute Plasma

Nach dem Verkürzen der Plasmabehandlungszeit auf eine Minute ist kaum eine Veränderung sichtbar (Abb. 4.1.2c). Der durch das Vorliegen von Wüstit hervorgerufene Peak bei 198 K ist ein wenig flacher und die starke Zunahme des magnetischen Moments in der ZFC-Kurve wird erst bei einer Temperatur von ≈ 150 K beobachtet. Das Absinken der FC-Kurve unterhalb T_N^1 ist im Vergleich ein wenig stärker.

Die Linksverschiebung durch die Austauschkopplung bei 5 K (Abb. 4.1.2b) hat sich geringfügig erhöht. Die 300 K-Hysterese (Abb. 4.1.2a) zeigt superparamagnetisches Verhalten.

¹Bezeichnet im Diskussionsteil die Néel-Temperatur von Wüstit (198 K)

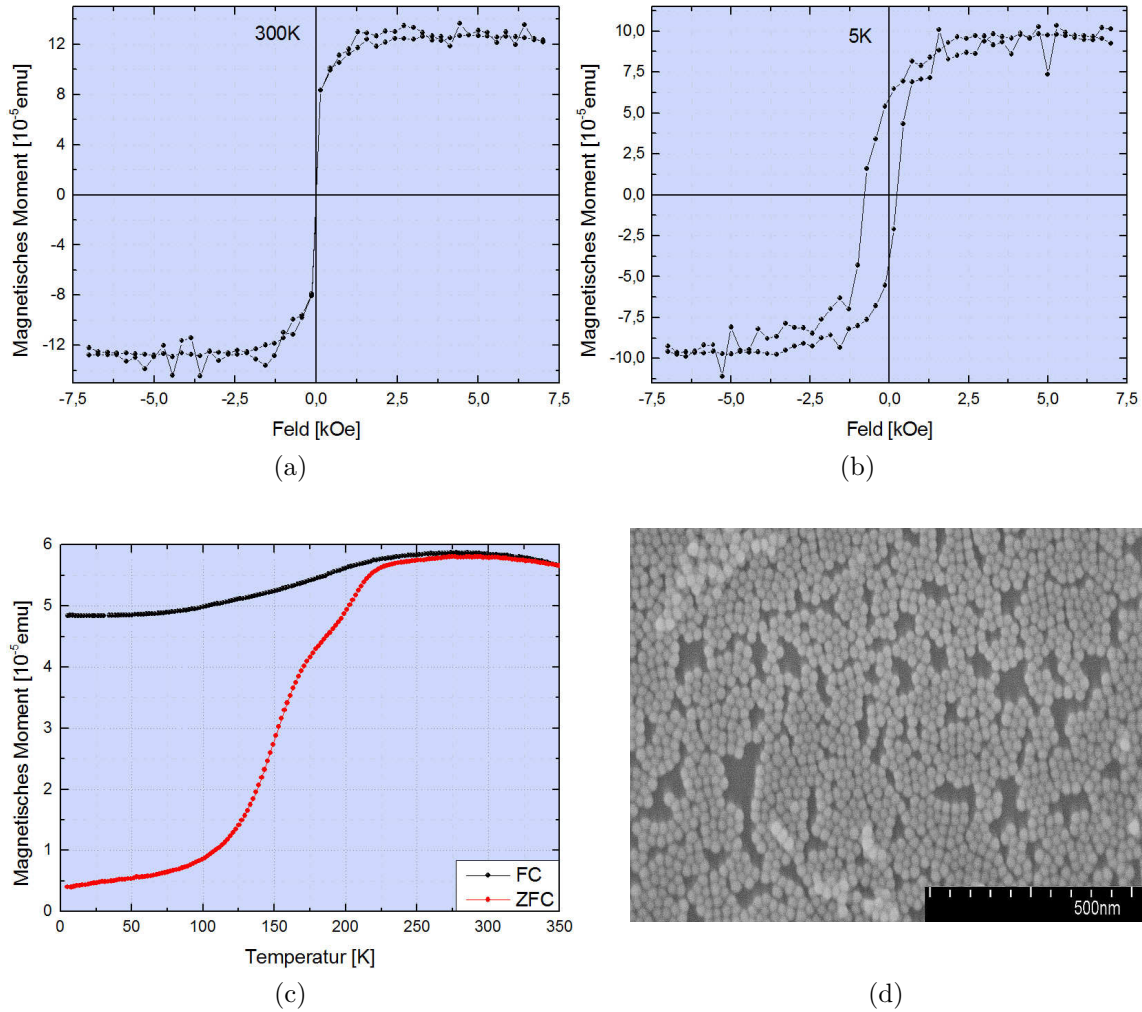


Abb. 4.1.2: Die Probe wurde für 1 Minute im Plasma und 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate behandelt. (a) Hysteresis bei 300 K (b) Hysteresis bei 5 K (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe.

4.1.3 30 Sekunden Plasma

Bei einer Reduktion der Behandlungszeit im Plasma auf 30 Sekunden sind ebenfalls keine starken Veränderungen sichtbar. Der Peak bei 198 K ist stärker abgeflacht und die ZFC-Kurve steigt bei $T \approx 150$ K stark an (Abb. 4.1.3c). Die FC-Kurve fällt unterhalb T_N etwas schwächer ab. Die Phasenumwandlung ist beendet, da die ZFC- und die FC-Kurve bei hohen Temperaturen übereinstimmen.

Das Austauschfeld in der 5 K-Hysteresis (Abb. 4.1.3b) hat sich von 280,6 Oe auf 260,0 Oe minimal verkleinert. Bei 300 K (Abb. 4.1.3a) zeigen die Eisenoxid-Nanopartikel superparamagnetisches Verhalten.

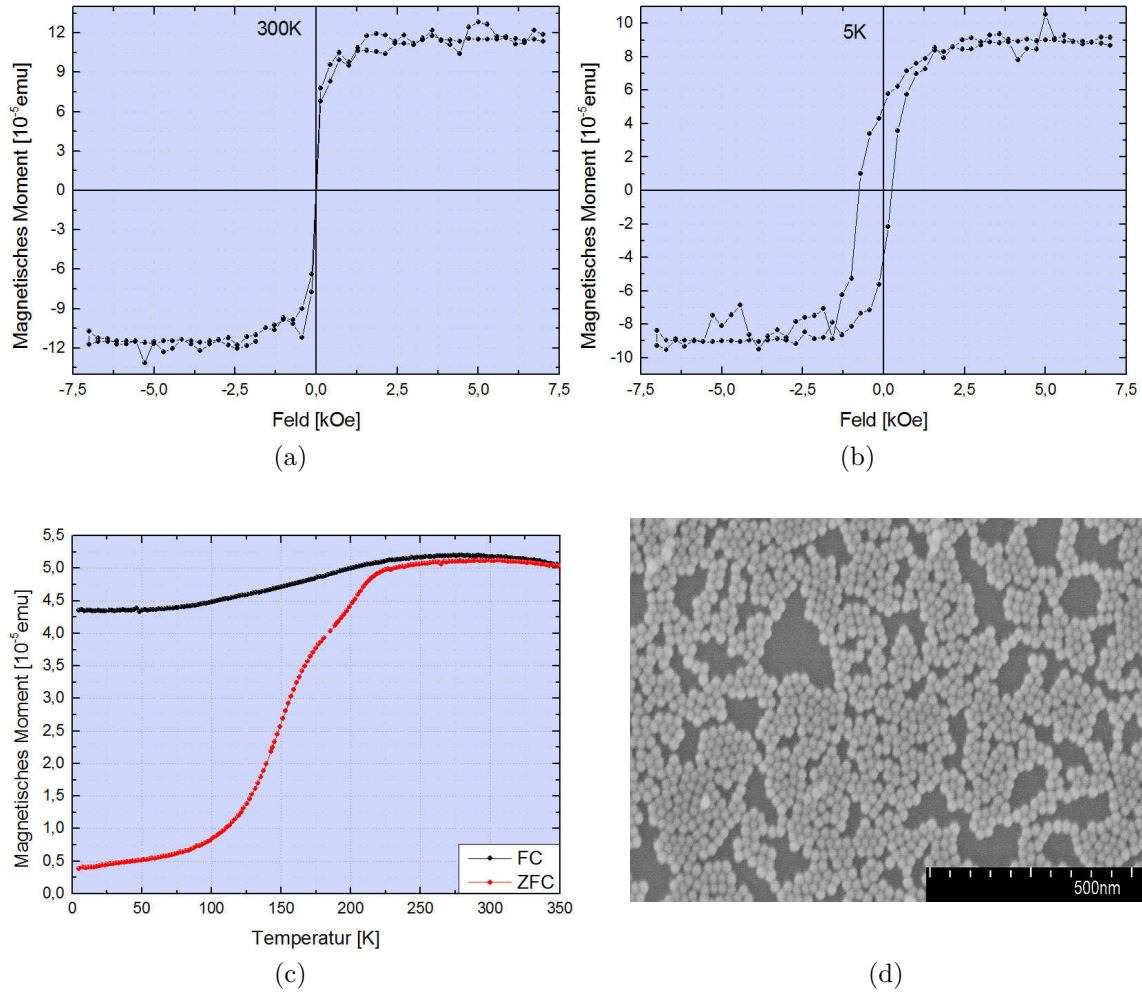


Abb. 4.1.3: Die Probe wurde für 30 Sekunden im Plasma und 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate behandelt. (a) Hysteresis bei 300 K (b) Hysteresis bei 5 K (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe.

4.1.4 Hotplate 3 Stunden 85°C

Nun wird untersucht, ob eine reine Behandlung auf der Hotplate ausreicht, um einen stabilen Zustand zu erhalten. Dazu wird eine Probe für 3 Stunden bei 85° auf der Heizplatte verwahrt.

Der große Unterschied zwischen beiden Kurven im hohen Temperaturbereich zeigt, dass das System in einem metastabilen Zustand ist und seine Zusammensetzung während der Messung verändert (Abb. 4.1.4c). Der Anstieg in der ZFC-Kurve liegt bei $T \approx 195$ K nahe der Néel-Temperatur von Wüstit, folglich hat sich nur ein geringer Teil in Maghemit umgewandelt. Die Blocking-Temperatur, die am ausgeprägten Maximum in der FC-Kurve abgelesen werden kann, stimmt mit T_N überein. Die FC-Kurve fällt unterhalb von T_N stark ab, was ebenfalls auf eine große Menge Wüstit hindeutet.

Bei 300 K verhalten sich die Partikel aufgrund der thermischen Fluktuation superparamagnetisch (Abb. 4.1.4a). Die 5 K-Hysteresis (Abb. 4.1.4b) weist trotz der großen Menge

Wüstit nur einen sehr niedrigen Exchange-Bias-Wert in Höhe von 37,1 Oe auf. Das REM-Bild (Abb. 4.1.4d) zeigt, dass sich die Probe durch den Elektronenstrahl auflädt, folglich wurde die Ölsäure durch die Behandlung nicht komplett entfernt.

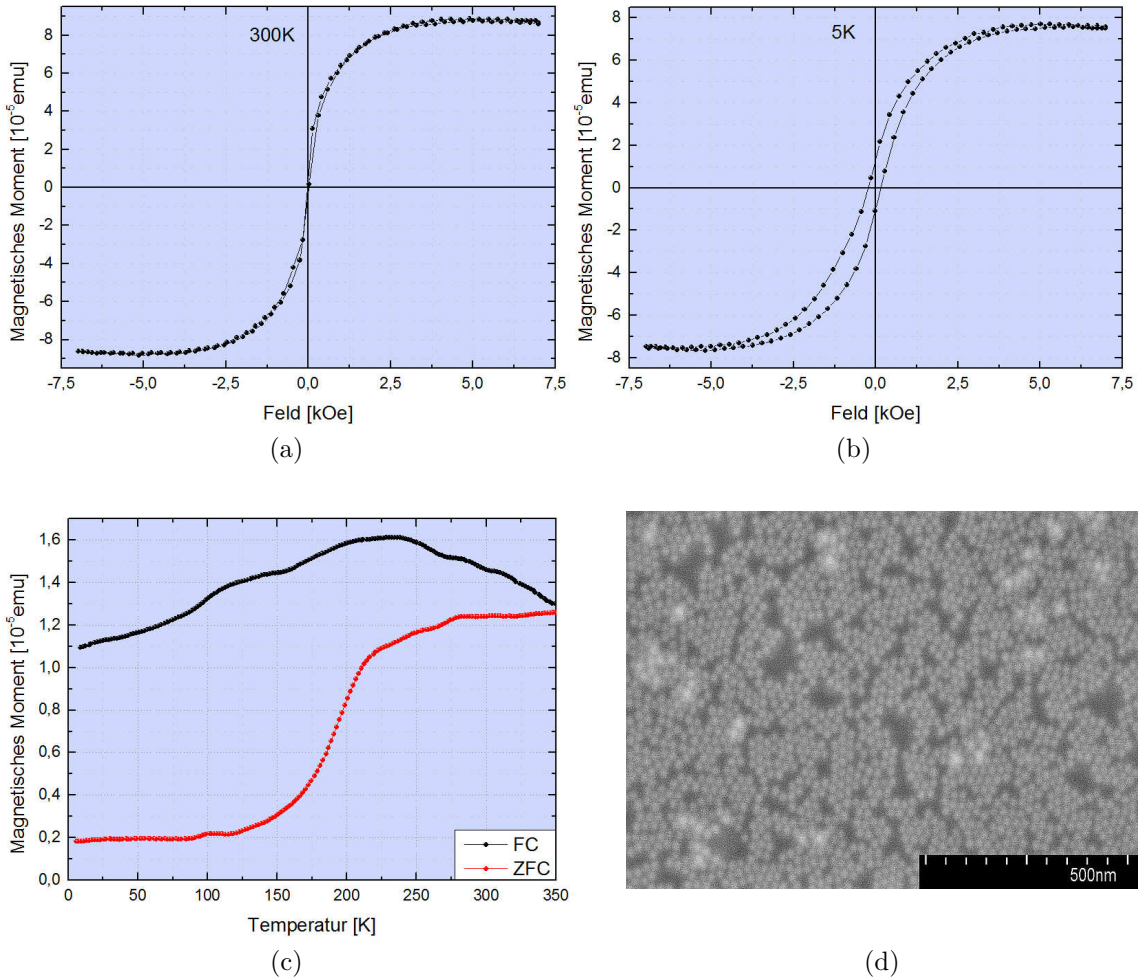


Abb. 4.1.4: Die Probe wurde für 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate behandelt. (a) Hysterese bei 300 K, (b) Hysterese bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe.

4.1.5 Hotplate 3 Stunden 150°C

Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 150°C befindet sich das System weiterhin in einem metastabilen Zustand, die Phasenumwandlung scheint jedoch stärker fortgeschritten zu sein, da die Abweichungen bei hohen Temperaturen zwischen den beiden Kurven geringer sind (Abb. 4.1.5c). Der steile Anstieg in der ZFC-Kurve hat sich zu einer Temperatur von ≈ 150 K verschoben und zeigt, dass sich bei einer höheren Hotplate-Temperatur mehr Wüstit in Maghemit umwandelt. Oberhalb T_N nimmt das magnetische Moment weiterhin leicht zu. Während des FC-Vorgangs bleibt das magnetische Moment bei höheren Temperaturen nahezu konstant und nimmt unterhalb von ≈ 270 K aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung im Wüstit ab.

Die Blocking-Temperatur des Systems ist kleiner als 300 K, da die Hysterese (Abb. 4.1.5a) bei dieser Temperatur geschlossen ist und somit superparamagnetisches Verhalten aufweist. Bei 5 K hingegen ist die Hysterese (Abb. 4.1.5b) geöffnet und zeigt ferrimagnetisches Verhalten.

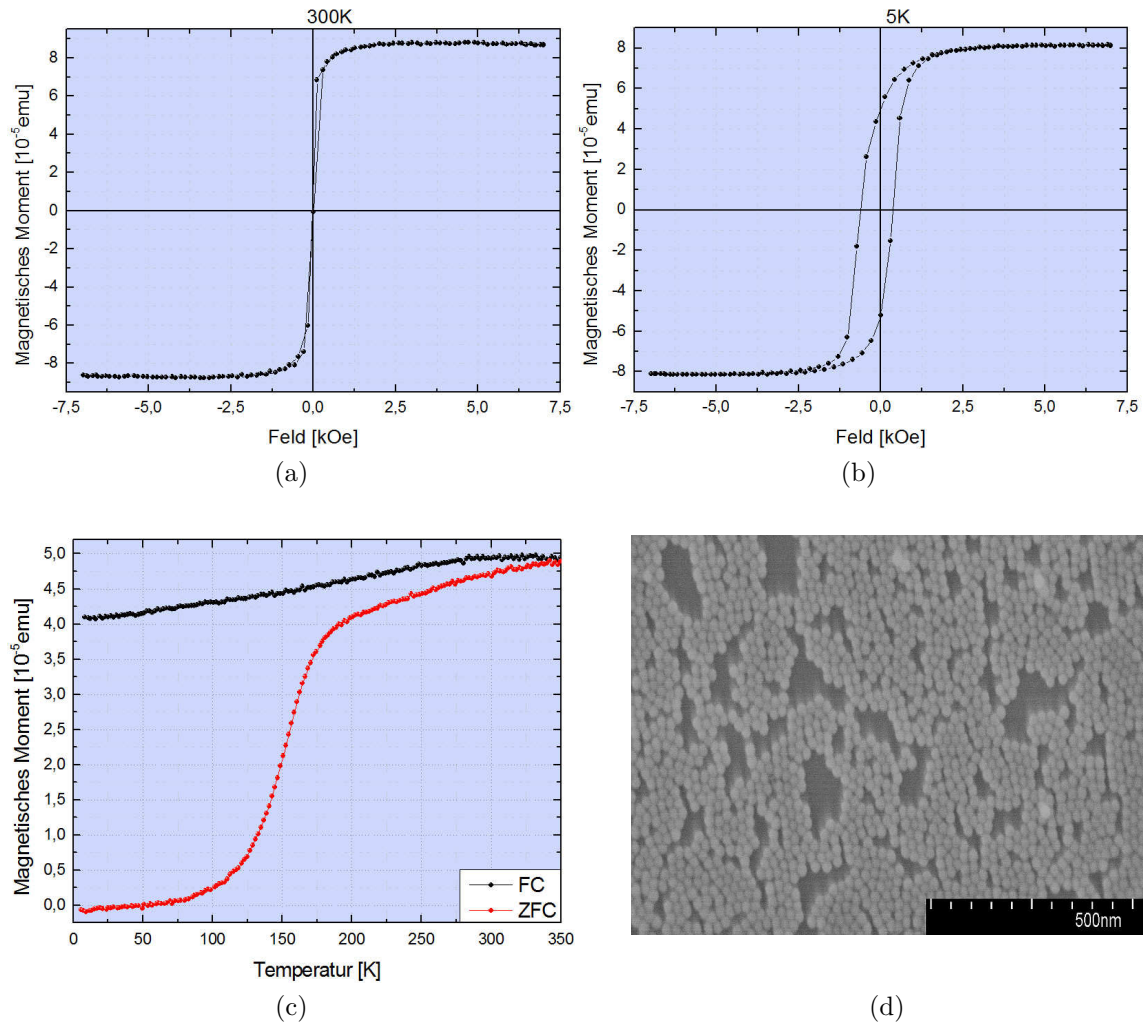


Abb. 4.1.5: Die Probe wurde für 3 Stunden bei 150°C auf der Hotplate behandelt. (a) Hysterese bei 300 K, (b) Hysterese bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe.

4.1.6 10 Sekunden Plasma

Da beide nur mit der Hotplate behandelten Proben einen metastabilen Zustand aufweisen, wird nun ein sehr kurzer Plasma-Prozess von 10 Sekunden mit anschließender Hotplate-Behandlung von 3 Stunden bei 85°C, welche die Phasenzusammensetzung alleine nicht beeinflusst, durchgeführt. Hiermit wurde überprüft, ob auch die Kombination mit der kurz möglichsten Plasmabehandlung in einem metastabilen Zustand resultiert.

Obwohl die Probe im Plasma behandelt wurde, ist die Phasenumwandlung nicht abgeschlossen, wie die Unterschiede zwischen ZFC- und FC-Kurve bei hohen Temperaturen

zeigen (Abb. 4.1.6c). Der weniger steile Anstieg der ZFC-Kurve bei $T \approx 160$ K zeigt, dass sich weniger Wüstit in Maghemit umgewandelt hat. Oberhalb T_N nimmt das magnetische Moment leicht zu. Beim Abkühlen im Feld bleibt das magnetische Moment bei hohen Temperaturen zunächst nahezu konstant und nimmt unterhalb von ca. 270 K aufgrund des Vorliegens von antiferromagnetischem Wüstit ab.

Die 5 K-Hysterese (Abb. 4.1.6b) bestätigt, dass sich die Menge an Wüstit vergrößert hat, da sich das Austauschfeld zwischen beiden Phasen von 116,1 Oe auf 245,2 Oe erhöht hat. Bei 300 K wird superparamagnetisches Verhalten in der Hysterese (Abb. 4.1.6a) beobachtet.

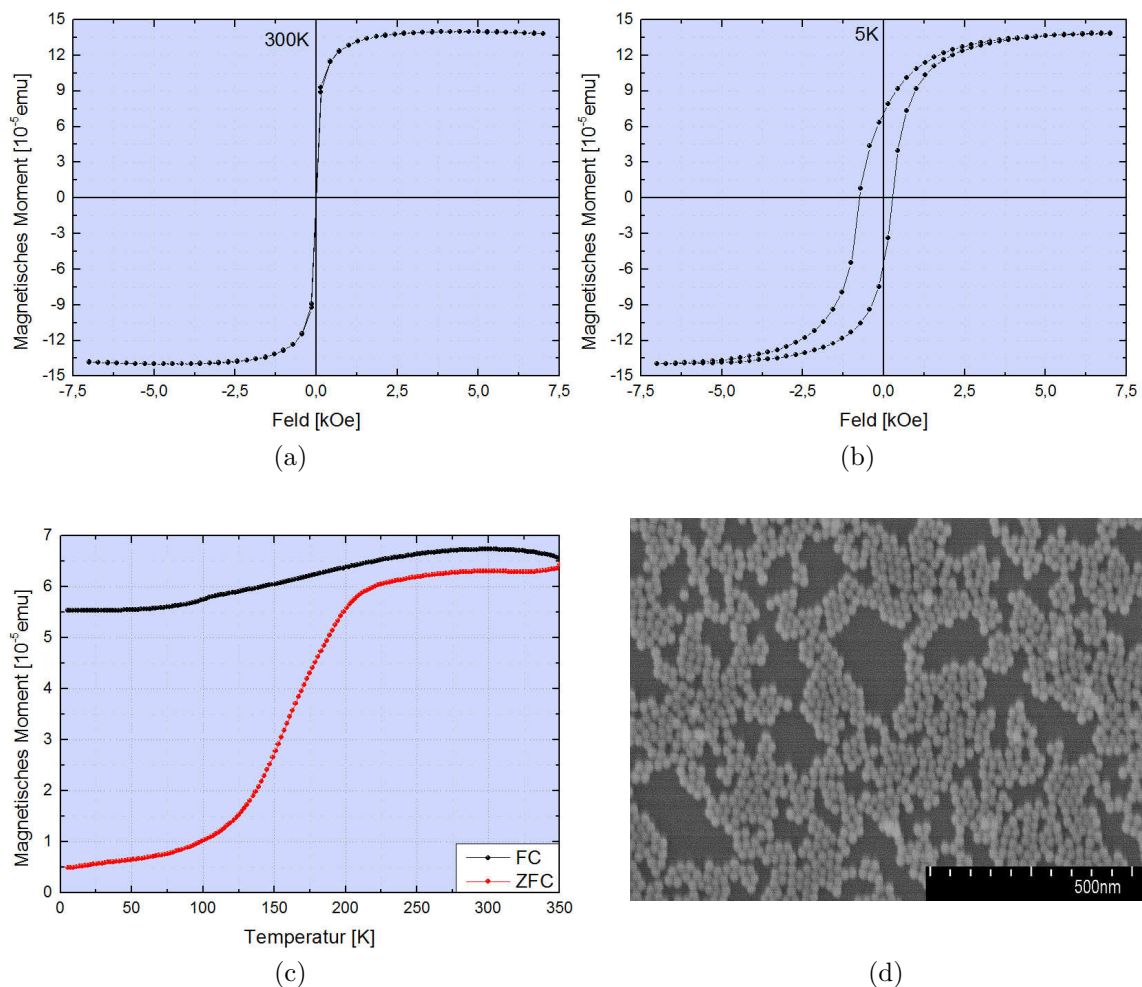


Abb. 4.1.6: Die Probe wurde für 10 Sekunden im Plasma und 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate behandelt. (a) Hysterese bei 300 K, (b) Hysterese bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe.

4.2 Plasmabehandlung bei maximaler Leistung

Ziel war es, herauszufinden, ob im Rahmen der Sauerstoff-Plasmabehandlung grundsätzlich Magnetit in den vorliegenden Eisenoxid-NP erzeugt werden kann. Dazu wurden die

Proben ein- oder mehrfach für 10 Minuten bei einer Leistung von 1000 W und einem Sauerstoff-Volumenstrom von $200 \frac{ml}{min}$ behandelt.

4.2.1 10 Minuten Plasma

Die erste Probe wurde nur einmal dem 10-minütigen Prozess unterzogen, um herauszufinden, ob diese Energiemenge ausreicht, um Magnetit zu erzeugen.

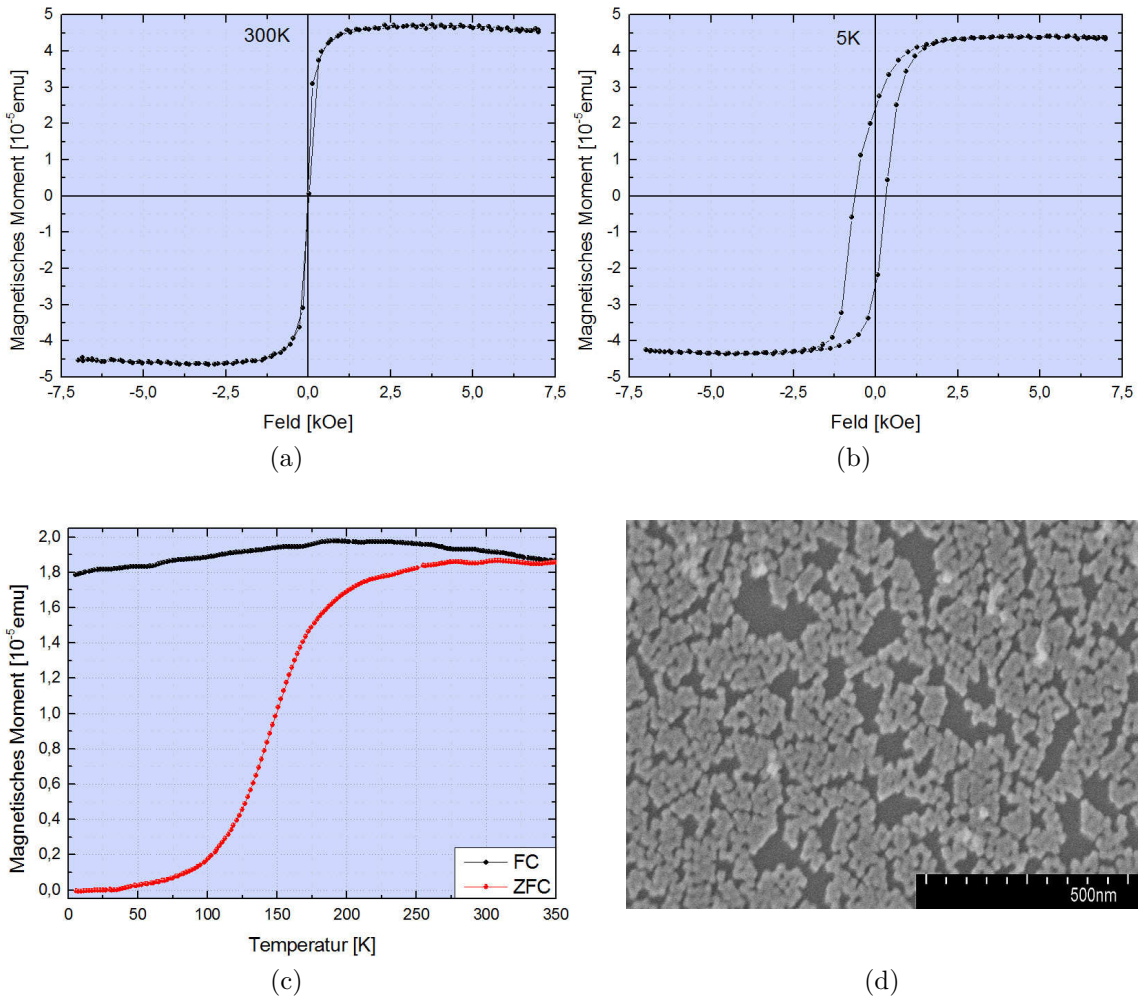


Abb. 4.2.1: Die Probe wurde für 10 Minuten im Plasma behandelt. (a) Hysterese bei 300 K, (b) Hysterese bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe

Ohne Feld abgekühlt sind die Nanopartikel bei 5 K geblockt und das gesamte magnetische Moment beträgt 0 (Abb. 4.2.1c), da der Superspin der einzelnen NP entlang seiner magnetischen Vorzugsachse ausgerichtet ist und diese wiederum statistisch verteilt liegen. Der starke Anstieg in der ZFC-Kurve bei ca. 140 K zeigt, dass neben der Wüstit-Phase eine weitere Phase mit niedrigerer Blocking-Temperatur vorliegt. Es handelt sich hierbei um Maghemit. Bei $T \approx 300$ K wird das maximale magnetische Moment erreicht und bleibt bei höheren Temperaturen annähernd konstant. Während des FC-Vorgangs steigt es aufgrund

der reduzierten thermischen Fluktuationen zunächst an und erreicht bei ca. 200 K sein Maximum. Darunter führt die antiferromagnetische Wechselwirkung im Wüstit zu einer Abnahme des magnetischen Moments. Bei hohen Temperaturen verlaufen beide Kurven identisch, folglich ist die Phasenumwandlung abgeschlossen.

Bei 300 K ist die Hysterese (Abb. 4.2.1a) aufgrund des superparamagnetischen Verhaltens geschlossen. Die 5 K-Hysterese (Abb. 4.2.1b) zeigt ferrimagnetische Eigenschaften und ist wegen der Austauschwechselwirkungen zum antiferromagnetischen Wüstit nach links verschoben.

In der REM-Aufnahme (Abb. 4.2.1d) sieht man, dass die Nanopartikel leicht zusammenschmelzen. Die einzelnen Partikel sind jedoch noch voneinander unterscheidbar.

4.2.2 10 x 10 Minuten Plasma

Nachdem die magnetischen Eigenschaften weitestgehend unverändert blieben, wurde die Prozedur zehn mal ausgeführt. Hiermit sollte festgestellt werden, ob in den vorliegenden Nanopartikeln mit der Behandlung bei maximaler Leistung grundsätzlich Magnetit entstehen kann.

Im Vergleich zu den vorherigen Proben ist das magnetische Moment bei niedrigen Temperaturen nach Abkühlen ohne Feld sehr hoch (Abb. 4.2.2c), die folgende Zunahme verläuft gleichmäßig. Die Blocking-Temperatur liegt bei 290 K. Während des Abkühlvorgangs im Feld stagniert das magnetische Moment zunächst und zeigt dann unterhalb von 100 K einen ferrimagnetischen Anstieg, d.h. Maghemit bestimmt das magnetische Verhalten. Das Vorliegen von Magnetit kann aufgrund des fehlenden Peaks bei der Verwey-Temperatur ausgeschlossen werden. Der erreichte Zustand ist stabil, da die beiden Kurven bei hohen Temperaturen übereinstimmen.

Die 5 K-Hysterese (Abb. 4.2.2b) ist aufgrund der vernachlässigbaren Menge an Wüstit nur schwach nach links verschoben und weist ein Austauschfeld in Höhe von 30 Oe auf (Abb. 4.2.3a). Zudem zeigt sie ferromagnetisches Verhalten. Bei 300 K zeigt die Hysterese (Abb. 4.2.2a) superparamagnetisches Verhalten.

Die REM-Aufnahme (Abb. 4.2.2d) zeigt, dass sich Cluster gebildet haben und kaum noch vereinzelte Nanopartikel vorhanden sind. Möglicherweise liegen in diesen Clustern magnetische Domänen vor. Sicher ist, dass die statistische Orientierung der Superspins aufgehoben wird, so dass bereits bei tiefen Temperaturen ohne Feld das magnetische Moment sehr hoch ist.

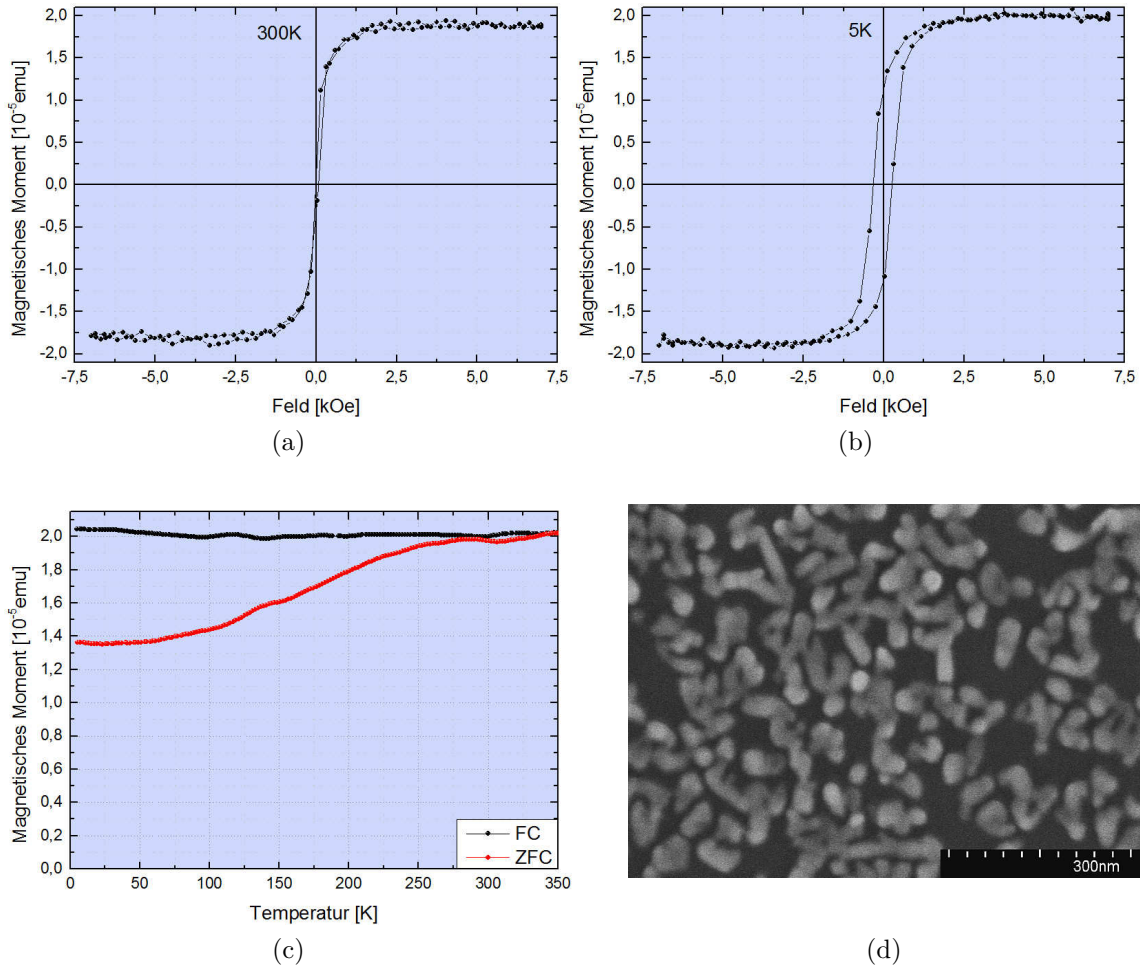


Abb. 4.2.2: Die Probe wurde 10 mal für 10 Minuten im Plasma behandelt. (a) Hysterese bei 300 K, (b) Hysterese bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe

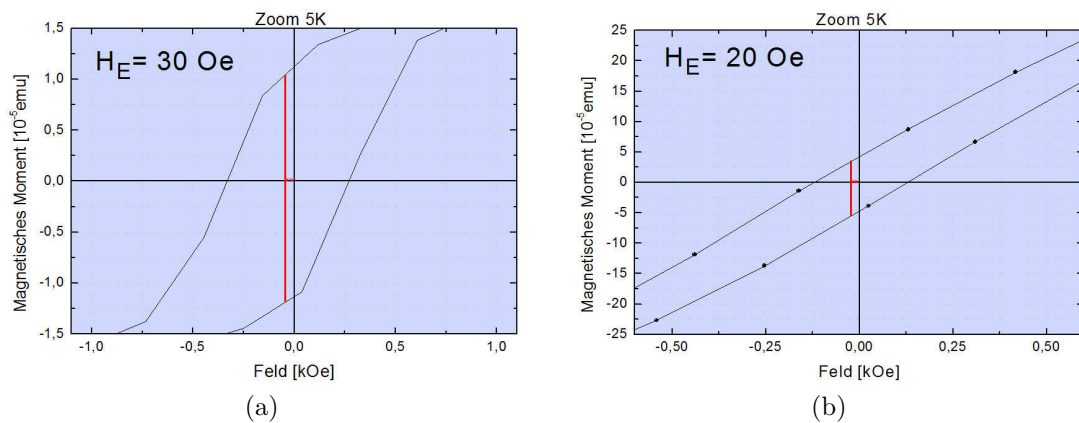


Abb. 4.2.3: Ausschnitt aus der 5 K-Hysterese mit eingezeichneten Exchange-Bias. (a) Die Probe wurde 10 mal 10 Minuten im Plasma behandelt, (b) die Probe wurde 8 mal 10 Minuten im Plasma behandelt. Die roten Linien dienen der besseren Erkennbarkeit des Austauschfeldes.

4.2.3 8 x 10 Minuten Plasma

Anschließend wurde untersucht, ob sich auch nach einer Gesamtbehandlungszeit von 80 Minuten Cluster bilden.

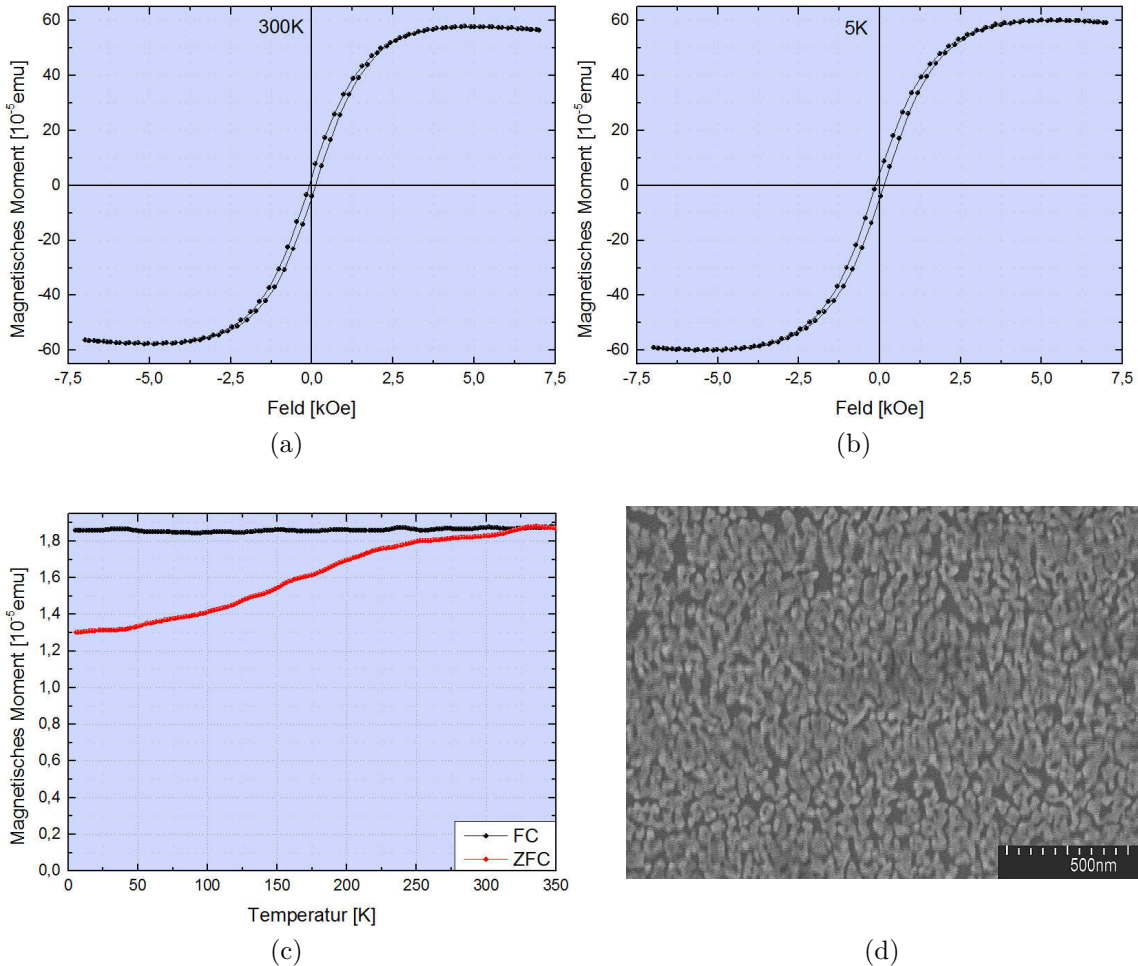


Abb. 4.2.4: Die Probe wurde 8 mal für 10 Minuten im Plasma behandelt. (a) Hysteresis bei 300 K, (b) Hysteresis bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe

Im Vergleich zur 100 minütigen Behandlung sind die Cluster kleiner (Abb. 4.2.4d). Abgekühlt ohne Feld tritt bei niedrigen Temperaturen wegen der Cluster wieder ein hohes magnetisches Moment auf (Abb. 4.2.4c), steigt gleichmäßig an und erreicht bei ca. 330 K seinen Maximalwert. Beim Abkühlen im Feld bleibt es zunächst konstant und nimmt unterhalb von 50 K leicht zu, jedoch schwächer und bei einer tieferen Temperatur als nach einer 100-minütigen Behandlung. Das magnetische Verhalten wird somit weniger stark durch das Maghemit dominiert. Die Phasenumwandlung ist beendet.

Sowohl bei 300 K (Abb. 4.2.4a) als auch bei 5 K (Abb. 4.2.4b) ist die Hysteresis geöffnet, folglich ist die Relaxationszeit der NP bei beiden Temperaturen länger als die Messzeit. Die auftretenden Exchange-Bias sind sehr klein (Abb. 4.2.3b) und vergleichbar mit dem

Austauschfeld was nach einer 10-maligen Wiederholung vorliegt.

Folglich ist die Restmenge Wüstit in den beiden langfristig behandelten Proben vernachlässigbar.

4.3 Modifikation des Sauerstoffflusses

Abschließend wurde untersucht, wie das Wüstit-Maghemit-System bei einer Plasmaleistung von 600 W und einer Prozesszeit von 30 Minuten auf einen veränderten Sauerstoffgasfluss reagiert.

4.3.1 200 ml/min

Als erstes wurde eine Referenzprobe mit dem für die bisherigen Proben verwendeten Sauerstoffvolumenstrom von $200 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ untersucht.

Bei 5 K sind die Partikel nach Abkühlen ohne Feld in ihrer statistischen Anordnung entlang der jeweiligen magnetischen Vorzugsachse geblockt, sodass das magnetische Moment annähernd 0 beträgt (Abb. 4.3.1c). Bei ca. 150 K tritt eine starke Zunahme des magnetischen Moments auf und bei der Néel-Temperatur von Wüstit ist ein stark abgeflachter Peak zu erkennen. Da es bei $T_V=120$ K keinen Hinweis auf einen Verwey-Übergang gibt, wird die Zunahme bei 150 K durch Maghemit hervorgerufen. Das maximale magnetische Moment wird bei $T_B \approx 260$ K erreicht und sinkt bei höheren Temperaturen wegen der thermischen Fluktuationen ab. Da ZFC- und FC-Kurve in diesem Bereich übereinstimmen, ist die Phasenumwandlung abgeschlossen. Während des Abkühlens im Feld nimmt das Moment wegen der abnehmenden thermischen Fluktuationen zu und sinkt unterhalb der Blocking-Temperatur zunächst schwach und nimmt dann ab $T_N=198$ K aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung im Wüstit stärker ab.

Bei 300 K (Abb. 4.3.1a) zeigen die Partikel superparamagnetisches Verhalten. Die 5 K-Hysteresis (Abb. 4.3.1b) ist stark nach links verschoben, was auf einen starken Exchange-Bias-Effekt und somit auf eine große Menge Wüstit hindeutet.

Das REM-Bild (Abb. 4.3.1d) zeigt, dass die Partikel nach einer Behandlung für 30 Minuten bei 600 W relativ stark zusammenschmelzen, was aus den magnetometrischen Ergebnissen im Vergleich zur Hochleistungsbehandlung (Kapitel [4.2]) nicht hervorgeht. Da der Einfluss der Cluster auf den Magnetismus bisher ungeklärt ist, wäre eine weitere Untersuchung mit Prozessparametern, die nicht zum Zusammenschmelzen der Nanopartikel führen, notwendig.

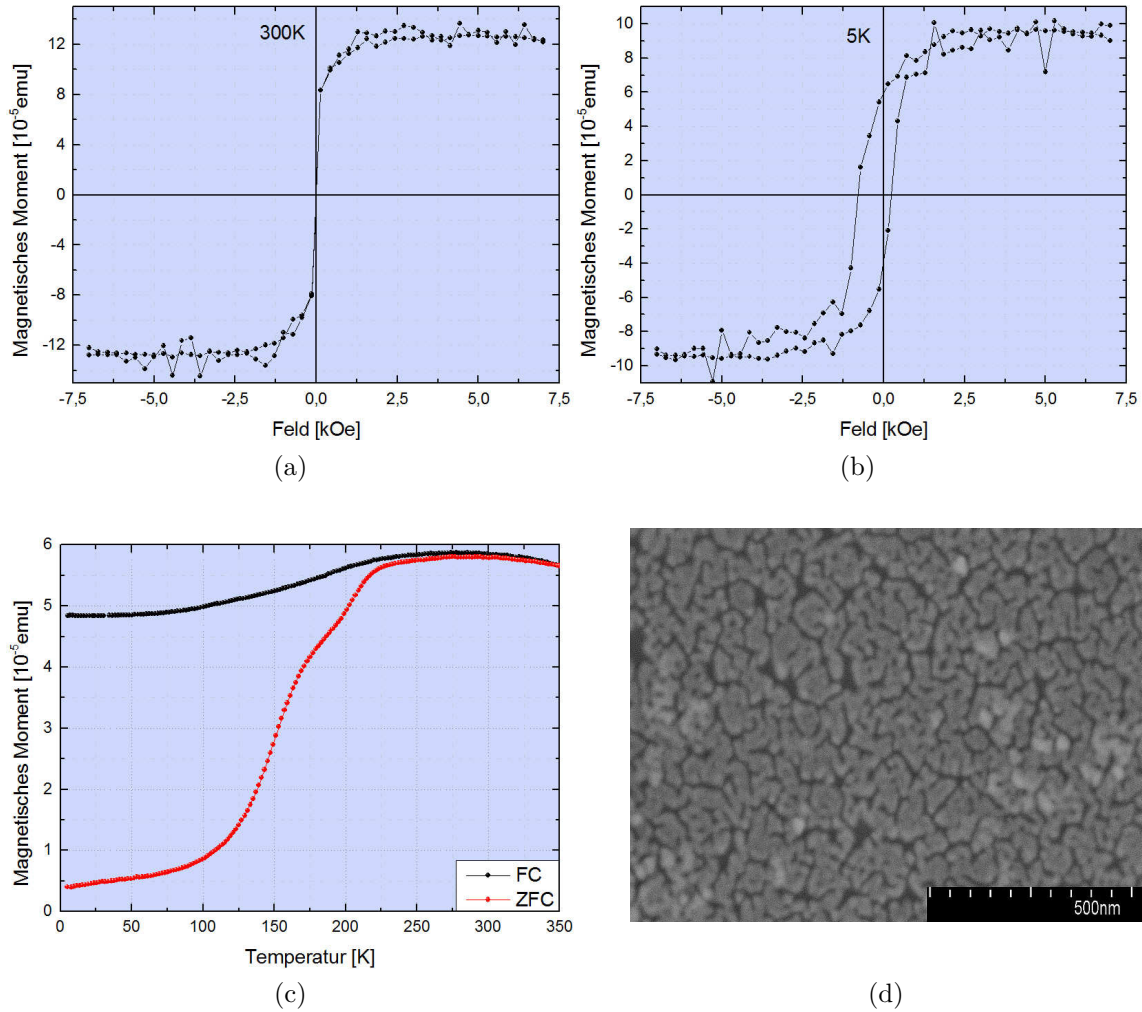


Abb. 4.3.1: Die Probe wurde im Plasma bei einem Sauerstoffvolumenstrom von $200 \frac{ml}{min}$ behandelt. (a) Hysteresis bei 300 K, (b) Hysteresis bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe

4.3.2 150 ml/min

Zunächst wurde der Sauerstofffluss reduziert, da das Phasendiagramm zeigt, dass Magnetit bei einem geringeren Sauerstoffanteil als Maghemit vorliegt (Kapitel [2.1.5]). Die vorliegende Probe wurde mit einem Sauerstoffvolumenstrom von $150 \frac{ml}{min}$ behandelt.

Ohne Feld abgekühlt beträgt das magnetische Moment bei 5 K zunächst ≈ 0 und steigt mit zunehmender Temperatur monoton an, bis es ab ca. 340 K konstant bleibt (Abb. 4.3.2c). Während des Abkühlens im Feld steigt das magnetische Moment wegen reduzierter thermischer Fluktuationen zunächst an und nimmt unterhalb der Néel-Temperatur des antiferromagnetischen Wüstits ab, jedoch wesentlich schwächer als bei der vorherigen Probe, folglich hat sich der Wüstit-Anteil verringert.

Dies wird in der 5 K-Hysteresis (Abb. 4.3.2b), die mit 74,2 Oe im Vergleich zu 282,3 Oe (vorherige Probe) nur ein kleines Austauschfeld aufweist, bestätigt. Die 300 K-Hysteresis

(Abb. 4.3.2a) ist wegen des superparamagnetischen Verhaltens geschlossen.

Die Beobachtungen widersprechen jedoch den Erwartungen, da sie bedeuten, dass bei einem niedrigeren Sauerstofffluss der Anteil des höher oxidierten Eisenoxids zunimmt.

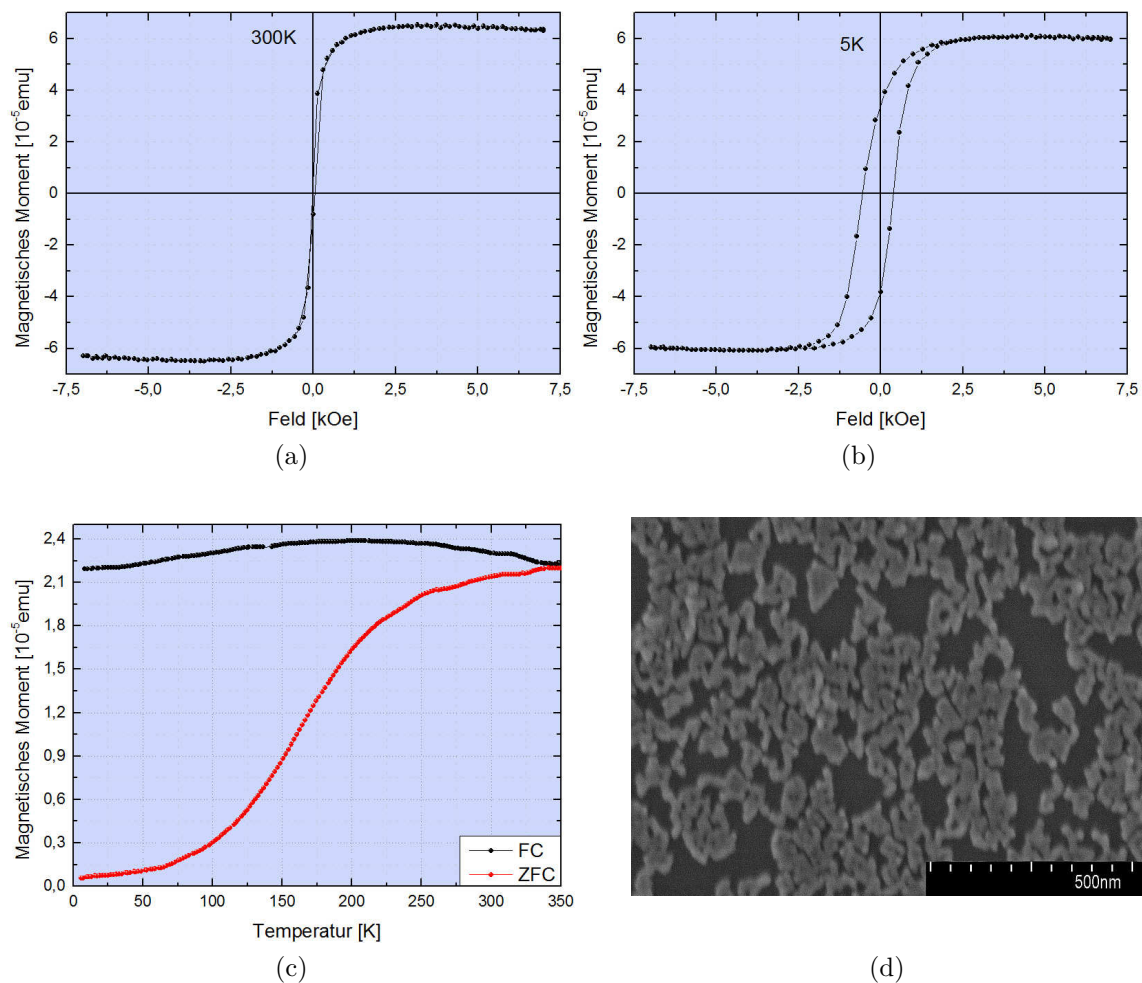


Abb. 4.3.2: Die Probe wurde im Plasma bei einem Sauerstoffvolumenstrom $150 \frac{ml}{min}$ behandelt. (a) Hysteresis bei 300 K, (b) Hysteresis bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe

4.3.3 100 ml/min

Für die nächste Probe wurde der Sauerstofffluss weiter auf $100 \frac{ml}{min}$ reduziert.

Bei niedrigen Temperaturen ist das magnetische Moment nach dem Kühlen ohne Feld annähernd 0 (Abb. 4.3.3c). Mit zunehmender Temperatur steigt es wieder gleichmäßig an und bleibt ab ca. 330 K konstant. Beim Abkühlen im Feld steigt das Moment wegen der abnehmenden thermischen Fluktuation erst schwach an, bleibt zwischen 300 und 230 K konstant und sinkt darunter leicht ab, sodass nur noch eine geringe Menge Wüstit vorhanden sein kann.

Die Exchange Bias in der 5 K-Hysterese (Abb. 4.3.3b) sind mit 88,7 Oe wieder vergleichbar klein und bei 300 K tritt in der Hysterese (Abb. 4.3.3a) superparamagnetisches Verhalten auf. Die Probe ist mit der bei $150 \frac{ml}{min}$ behandelten Probe vergleichbar.

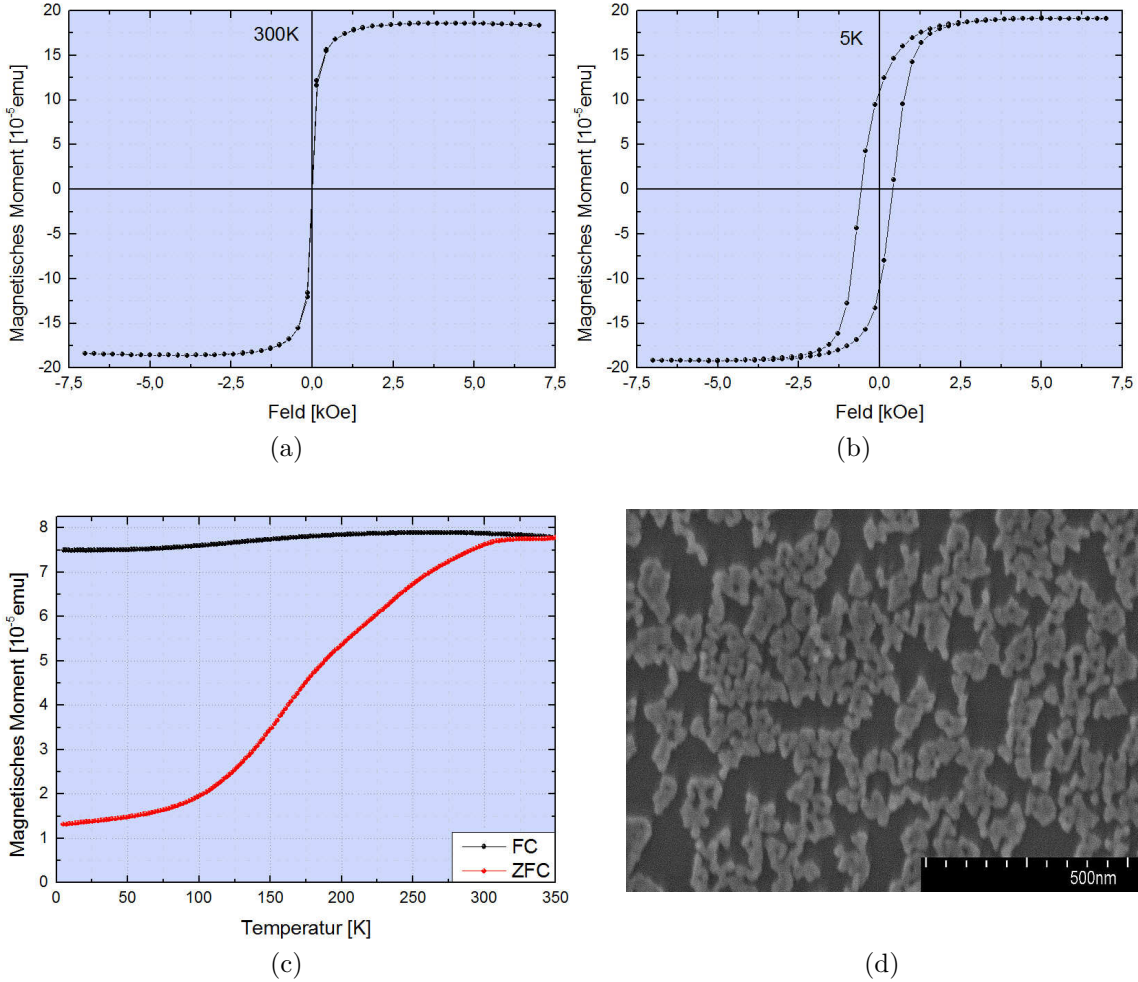


Abb. 4.3.3: Die Probe wurde im Plasma bei einem Sauerstoffvolumenstrom $100 \frac{ml}{min}$ behandelt. (a) Hysterese bei 300 K, (b) Hysterese bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe

4.3.4 75 ml/min

Die letzte Probe wurde in dem kleinstmöglichen Sauerstoffvolumenstrom von $75 \frac{ml}{min}$ behandelt.

Ohne Feld abgekühlt ist das magnetische Moment bei tiefen Temperaturen zunächst ≈ 0 (Abb. 4.3.4c). Mit steigender Temperatur nimmt es regelmäßig zu und bleibt ab ca. 270 K konstant. Wird die Temperatur anschließend bei angelegtem Feld gesenkt, bleibt das magnetische Moment auch hier zunächst konstant bis es unterhalb von 100 K durch ferromagnetische Kopplung zunimmt. Da in beiden Kurven kein Hinweis auf einen Verwey-Übergang vorliegt, wird das magnetische Verhalten in diesem Bereich durch Maghemit dominiert.

Die 5 K-Hysterese weist nur eine geringe Linksverschiebung auf (Abb. 4.3.4b) und bestätigt, dass Maghemit die Hauptkomponente des entstandenen Systems ist. Bei 300 K (Abb. 4.3.4a) verhalten sich die Partikel superparamagnetisch.

Die Ergebnisse widersprechen jedoch ebenfalls den Erwartungen, da erneut bei einem geringeren Sauerstofffluss der Anteil des höher oxidierten Eisenoxids steigt. Bisher konnte hierfür keine Erklärung gefunden werden.

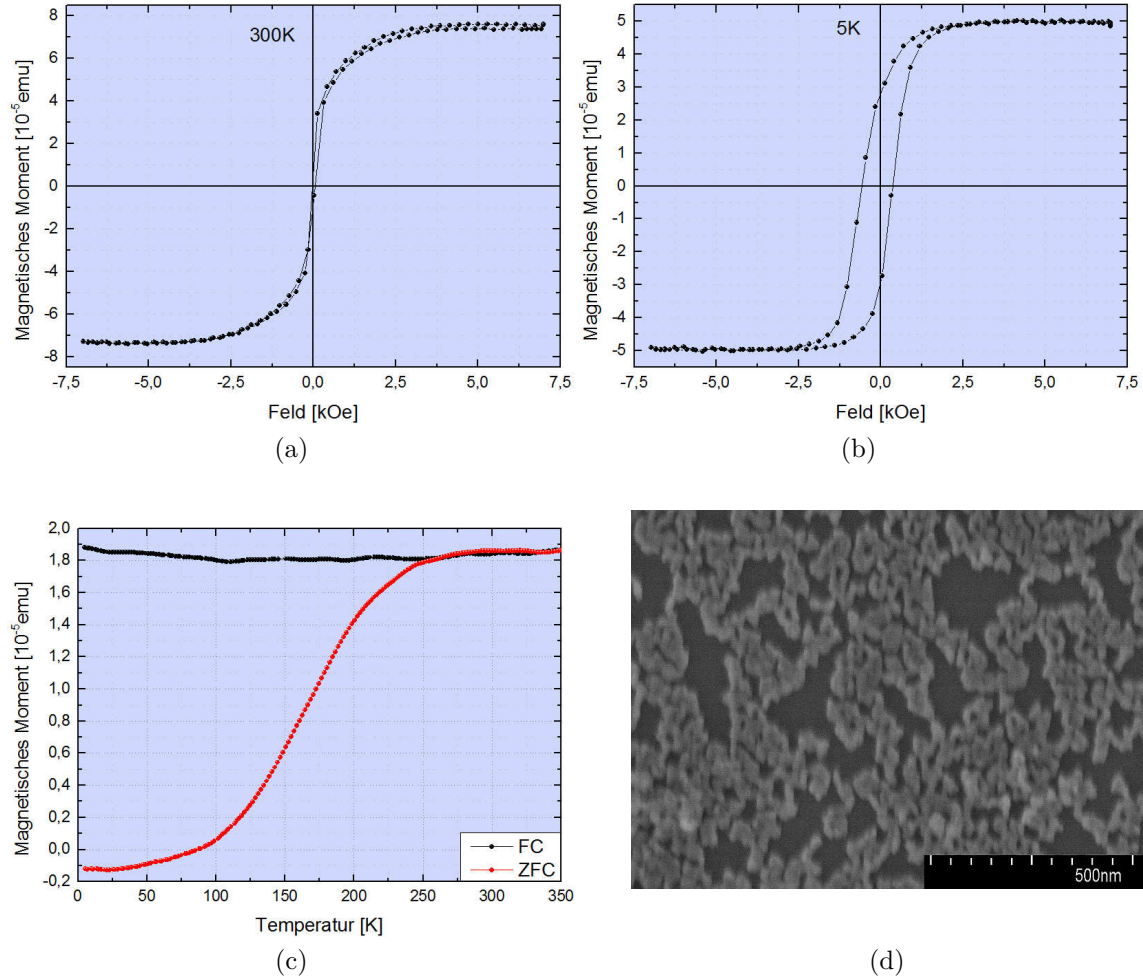


Abb. 4.3.4: Die Probe wurde im Plasma bei einem Sauerstoffvolumenstrom $75 \frac{ml}{min}$ behandelt. (a) Hysterese bei 300 K, (b) Hysterese bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe

4.3.5 300 ml/min

Schließlich wurde untersucht, welchen Einfluss eine Erhöhung des Sauerstoffgasflusses auf die Zusammensetzung hat. Nach den vorherigen Beobachtungen wurde erwartet, dass der Wüstit-Anteil zunimmt. Zunächst wurde eine Probe in einem Sauerstoffvolumenstrom von $300 \frac{ml}{min}$ behandelt.

In der Messung bei der die Probe ohne Feld abgekühlt wurde ist das magnetische Moment bei niedrigen Temperaturen leicht erhöht (Abb. 4.3.5c), was möglicherweise durch die vor-

liegenden Cluster erklärbar ist (Abb. 4.3.5d). Nimmt die Temperatur zu, tritt bei ca. 150 K eine starke Zunahme des magnetischen Moments auf, die durch das vorliegende Maghemit hervorgerufen wird. Oberhalb von 250 K bleibt das magnetische Moment konstant. Durch reduzierte thermische Fluktuationen steigt das magnetische Moment beim Abkühlen im Feld zunächst leicht an und erreicht bei $T_B = 210$ K sein Maximum. Unterhalb T_N nimmt das magnetische Moment durch die antiferromagnetische Kopplung im Wüstit ab. Die 5 K- Hysterese (Abb. 4.3.5b) weist mit 111,3 Oe ein relativ kleines Austauschfeld auf, die 300 K- Hysterese (Abb. 4.3.5a) zeigt superparamagnetisches Verhalten. Im Vergleich zu der bei $200 \frac{ml}{min}$ -behandelten Probe hat die Wüstit-Menge abgenommen, wobei nach den bisherigen Ergebnissen das Gegenteil erwartet wurde. Gleichzeitig bedeutet dies, dass mit zunehmenden Sauerstofffluss die Menge des höher oxidierten Eisenoxids zunimmt. Eine weitere Erklärung könnte darin bestehen, dass die bei $200 \frac{ml}{min}$ -behandelte Probe eine wesentlich höhere Nanopartikelkonzentration aufweist, wie ein Vergleich der REM-Aufnahmen zeigt (Abb. 4.3.1d und Abb. 4.3.5d).

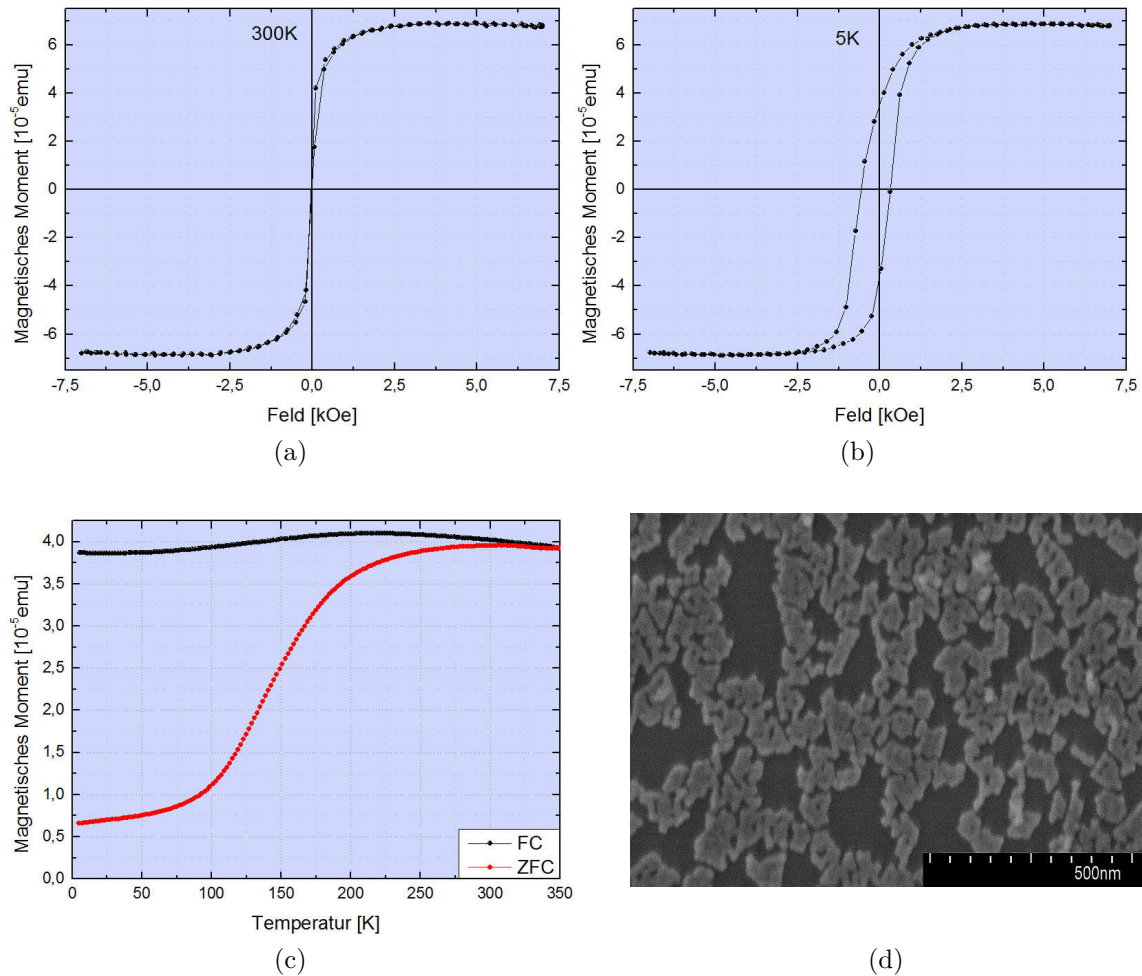


Abb. 4.3.5: Die Probe wurde im Plasma bei einem Sauerstoffvolumenstrom $300 \frac{ml}{min}$ behandelt. (a) Hysterese bei 300 K, (b) Hysterese bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe

4.3.6 500 ml/min

Als nächstes wurde eine Probe mit einem Sauerstoffvolumenstrom von $500 \frac{ml}{min}$ behandelt. Bei 5 K ist das magnetische Moment nach Abkühlen ohne Feld annähernd 0 und steigt dann an, wobei es ab ≈ 160 K durch das vorliegende Maghemit stärker zunimmt, bis es oberhalb von 300 K konstant bleibt (Abb. 4.3.6c). Während des Abkühlens im Feld steigt das magnetische Moment wegen reduzierter thermischer Fluktuationen schwach an und erreicht bei $T_B \approx 270$ K sein Maximum. Unterhalb der Blocking-Temperatur nimmt das magnetische Moment ab, wobei die Intensität der Abnahme unterhalb T_N durch die anti-ferromagnetische Wechselwirkung im Wüstit verstärkt wird.

Die 300 K-Hysterese (Abb. 4.3.6a) ist wegen des superparamagnetischen Verhaltens geschlossen. Bei 5 K ist die Hysterese (Abb. 4.3.6b) geöffnet, weist aber nur geringen Exchange-Bias auf, was für einen geringen Wüstit-Anteil in der Probe spricht. Dieser dominiert jedoch das magnetische Verhalten.

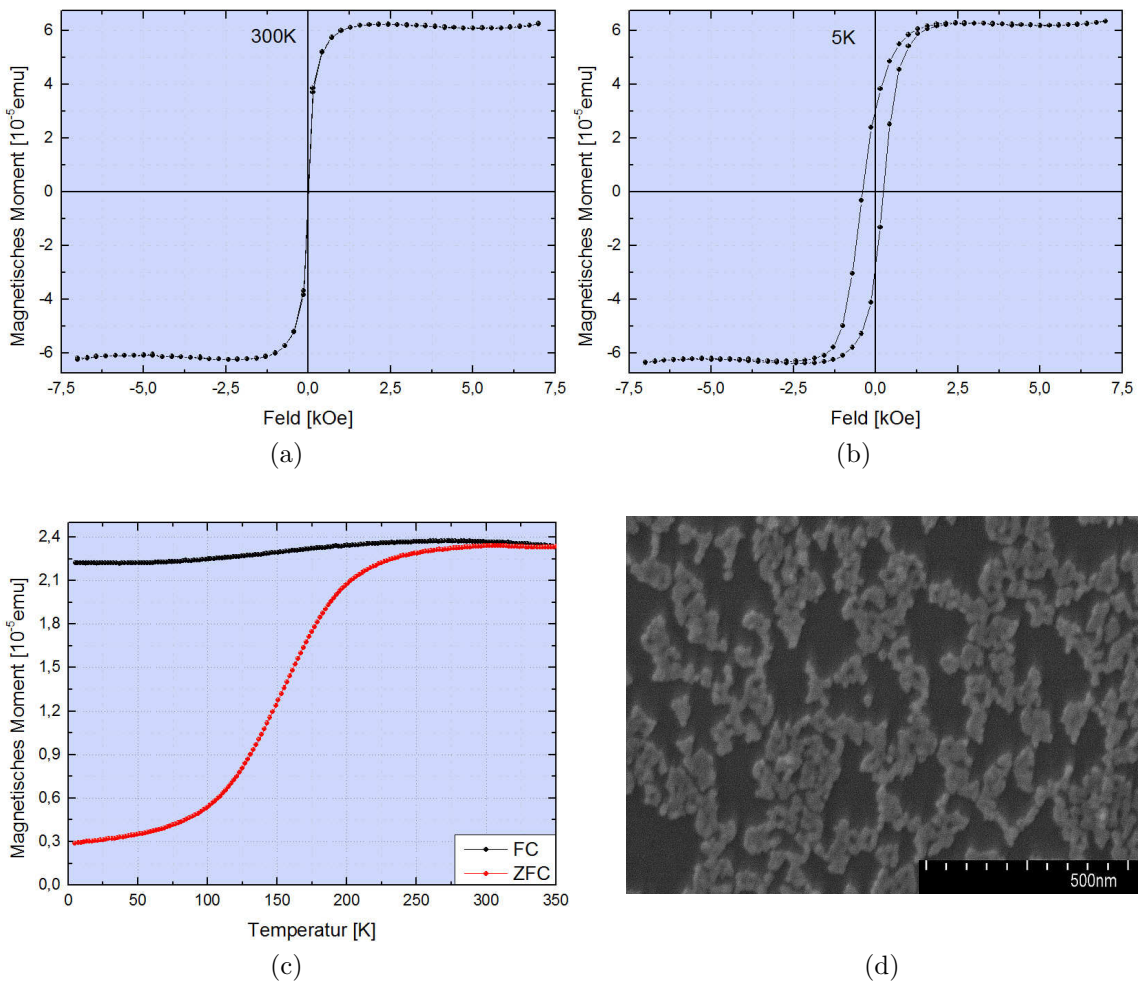


Abb. 4.3.6: Die Probe wurde im Plasma bei einem Sauerstoffvolumenstrom $500 \frac{ml}{min}$ behandelt. (a) Hysterese bei 300 K, (b) Hysterese bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe

Bis hierhin sind die Ergebnisse mit der Probe, die in einem Sauerstofffluss von $300 \frac{ml}{min}$ behandelt wurde, vergleichbar.

Diese Probe zeigt zudem einen Memory-Effekt. Bei 130 K tritt in der ΔM -Kurve trotz des Untergrundes ein deutlicher Peak auf, d. h. die superparamagnetischen Nanopartikel bilden aufgrund der starken konkurrierenden Wechselwirkungen, die zu einem Frustrationseffekt führen, ein Super-Spingleas aus.

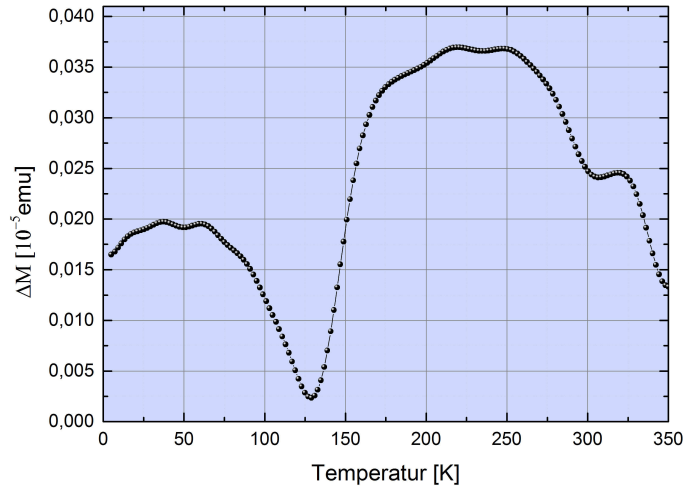


Abb. 4.3.7: ΔM -Kurve der ZFC-Messung mit Stop für $t_S=10.000$ s bei $T_S=140$ K und der herkömmlichen ZFC-Messung der mit einem Sauerstoffstrom von $500 \frac{ml}{min}$ behandelten Probe

4.3.7 200 ml/min Argon

Abschließend wurde quasi stellvertretend für einen Sauerstoffvolumenstrom von $0 \frac{ml}{min}$ eine Probe untersucht, die mit einem Argonvolumenstrom von $200 \frac{ml}{min}$ behandelt wurde.

Bei niedrigen Temperaturen ist das magnetische Moment nach Abkühlen ohne Feld annähernd 0 (Abb. 4.3.8c). Dann steigt es bis ca. 150 K linear an und nimmt bei 198 K, der Néel-Temperatur von Wüstit stark zu. Der Verlauf zeigt, dass neben Wüstit eine weitere Phase mit geringerer Blocking-Temperatur vorliegt, dabei handelt es sich aufgrund der fehlenden Peaks bei T_V um Maghemit. Bei $T_B=250$ K erreicht es sein Maximum und nimmt danach wegen thermischer Fluktuationen ab. Beim Abkühlen im Feld nehmen die thermischen Fluktuationen zunächst ab und das magnetische Moment steigt bis zum Erreichen der Blocking-Temperatur. Darunter sinkt es aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung im Wüstit ab. Bei hohen Temperaturen stimmen die Kurven nicht überein, d. h. ein metastabiler Zustand liegt vor.

Die Hysteresen sind bei 300 K (Abb. 4.3.8a) und 5 K (Abb. 4.3.8b) geöffnet und zeigen ferromagnetisches Verhalten. Die 5 K-Hysterese ist in positiver Feldrichtung komplett geöffnet und vertikal verschoben. Dies deutet auf einen metastabilen, nicht-gesättigten Zustand hin.

Das REM-Bild (Abb. 4.3.8d) zeigt, dass die Partikel im Argon-Plasma nicht zusammenschmelzen, obwohl die restlichen Parameter nicht verändert wurden. Dies lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass Argon eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit besitzt [51] und die für das Zusammenschmelzen benötigten Temperaturen nicht erreicht werden.

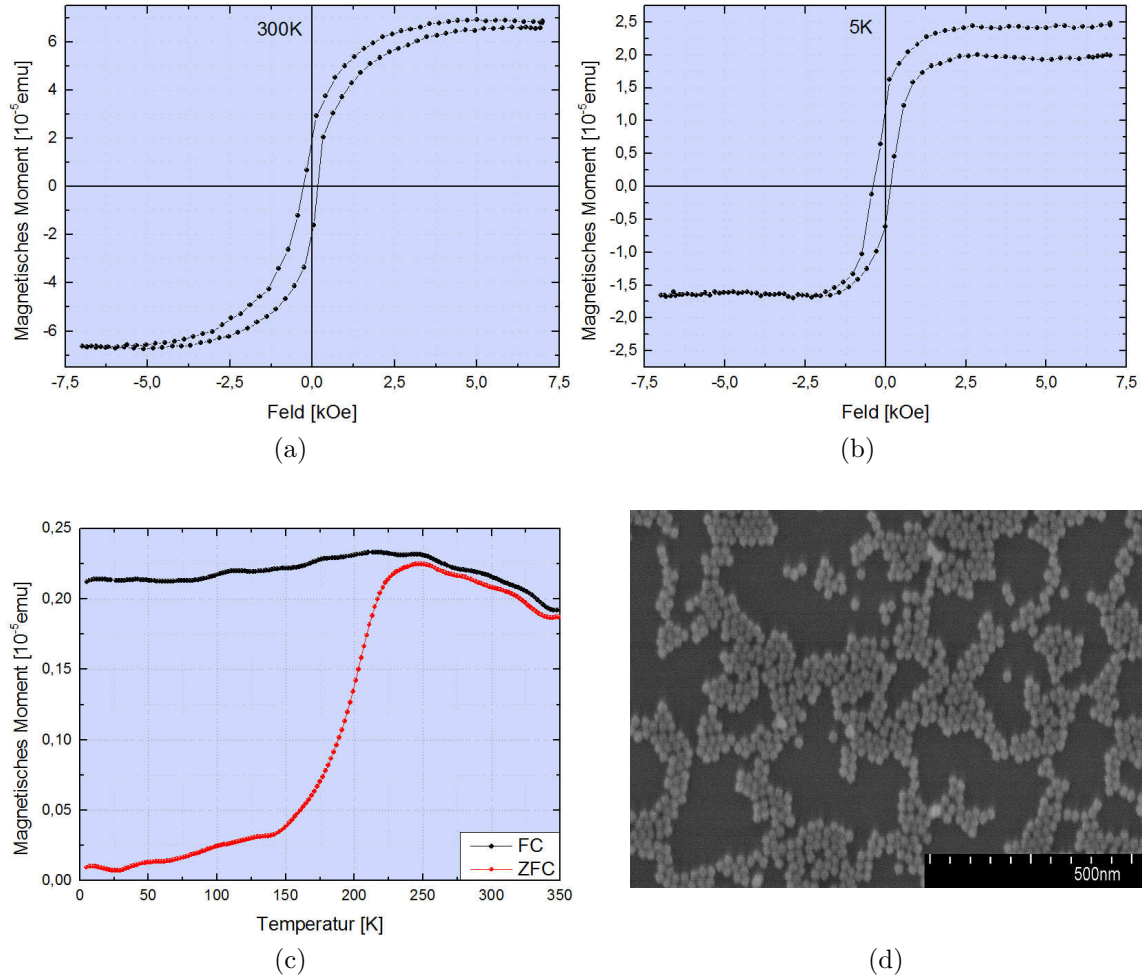


Abb. 4.3.8: Die Probe wurde im Plasma bei einem Argonvolumenstrom $200 \frac{ml}{min}$ behandelt. (a) Hysteresis bei 300 K, (b) Hysteresis bei 5 K, (c) ZFC (rot)- und FC (schwarz)-Kurve gemessen in einem Feld von 50 Oe, (d) REM-Aufnahme der Probe

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Bachelorarbeit wurde der Einfluss einer Sauerstoffplasmabehandlung auf die Phasenzusammensetzung von sphärischen Eisenoxid-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 20 nm untersucht. Diese bestehen aus Wüstit und Maghemit und sind sterisch durch eine Oleinsäurehülle stabilisiert. Zur Charakterisierung wurden ein SQUID- und ein VSM-Magnetometer sowie ein Rasterelektronenmikroskop verwendet.

Zuerst wurde gezeigt, dass die Phasenumwandlung von Wüstit zu Maghemit abgeschlossen ist, wenn die Nanopartikel für mindestens 30 Sekunden im Plasma und anschließend 3 Stunden bei 85°C auf der Hotplate behandelt werden. Außerdem stellte sich heraus, dass bei der reinen Hotplate-Behandlung eine Erhöhung der Temperatur zu einem stabileren Endzustand führt. Die Ölsäure, die sonst im Plasma zersetzt wird, konnte hierdurch jedoch nicht entfernt werden.

Bei maximaler Plasmaleistung werden die Nanopartikel zusammengeschmolzen, sodass sich bei längeren Behandlungszeiten Cluster bilden. Dies hat zur Folge, dass die Partikel in der ZFC-Messung bei niedrigen Temperaturen ein hohes magnetisches Moment aufweisen. Für ein näheres Verständnis des Zusammenhangs ist eine tiefer gehende Analyse der magnetischen Struktur in den entstandenen Clustern erforderlich. Am Ende der Langzeitbehandlung liegt nahezu reines Maghemit vor.

Die Reduktion des Sauerstoffflusses führt dazu, dass der Maghemit-Anteil steigt, obwohl dies das höher oxidierte Eisenoxid ist. Eine Erklärung hierfür wurde bisher nicht gefunden. Keinen Einfluss auf die Komposition der Nanopartikel zeigte hingegen eine Erhöhung des Sauerstoffflusses über $200 \frac{ml}{min}$. Diese hat aber eine Zunahme der interpartikularen Wechselwirkungen zur Folge und verursacht so die Bildung eines Super-Spinalgases. REM-Aufnahmen belegen, dass der eingesetzte Prozess ebenfalls in einer Cluster-Bildung resultiert, welche den Magnetismus jedoch scheinbar nicht beeinflusst. Wird an Stelle von Sauerstoff Argon eingesetzt, führt der selbe Prozess nicht zum Zusammenschmelzen der Partikel, erzeugt jedoch einen metastabilen Zustand.

Die Entstehung von Magnetit durch eine Sauerstoffplasmabehandlung konnte in den vorliegenden Eisenoxid-Nanopartikeln nicht beobachtet werden.

Neben der im Mittelpunkt stehenden Frage nach den magnetischen Interaktionen in den Clustern gibt es weitere überprüfenswerte Aspekte.

Einerseits muss eine Erklärung dafür gefunden werden, warum der Anteil des höher oxidierten Eisenoxids bei einem geringeren Sauerstoffvolumenstrom zunimmt. Möglicherweise zeigt schon eine Wiederholung mit Prozessparametern, die nicht zum Zusammenschmel-

zen der Nanopartikel führen, dass die Cluster einen größeren Einfluss hatten, als bisher angenommen.

Interessant wäre auch, ob eine Reversibilität der Sauerstoffplasmabehandlung durch den Einsatz eines reduktiven Plasmas gegeben ist. Zudem wäre eine weitere Studie mit dem Argon-Plasma denkbar, um herauszufinden, ob damit ein stabiler Zustand und weitere Phasen bzw. andere Phasenzusammensetzungen erzeugt werden können.

Ebenfalls ist eine weitere Untersuchung der Hotplate-Behandlung vorstellbar, um herauszufinden, ob bei noch höheren Temperaturen nur hiermit ein stabiler Zustand entstehen und die Ölsäure entfernt werden kann. Ein weiterer Aspekt ist, ob eine veränderte Reihenfolge von Hotplate- und Plasmabehandlung zu den selben Ergebnissen führt.

Insgesamt hat diese Arbeit maßgeblich zur Aufklärung der Phasenzusammensetzung der Nanopartikel nach verschiedenen Plasmabehandlungen beigetragen. Dies ist im Rahmen des Verständnisses und der Optimierung neuartiger Nanomaterialien, die auf selbstorganisierten Nanopartikeln basieren, eine wichtige Information.

Literaturverzeichnis

- [1] GILBERT, W. ; SHORT, P.: *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure*. Petrus Short, 1600
- [2] COEY, J.M.D: Magnetism in future. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230 (2001), May, S. 2107–2112
- [3] BEDANTA, S. ; BARMAN, A. ; KLEEMANN, W. ; PETRACIC, O. ; SEKI, T.: Magnetic Nanoparticles: A Subject for Both Fundamental Research and Applications. In: *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013), S. 1–22
- [4] RIEDEL, E.: *Moderne Anorganische Chemie*. de Gruyter, 2007
- [5] CORNELL, R. M. ; SCHWERTMANN, U.: *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH, 2003
- [6] SCHWERTMANN, U. ; CHESWORTH, W (Hrsg.): *Encyclopedia of Soil Science (Encyclopedia of Earth Sciences Series)*. Springer, 2007. – 363–369 S.
- [7] MOU, X. ; WEI, X. ; LI, Y. ; SHEN, W.: Tuning crystal-phase and shape of Fe_2O_3 nanoparticles for catalytic applications. In: *CrystEngComm* 14 (2012), Nr. 16, S. 5107
- [8] BENITEZ, M J. ; MISHRA, D ; SZARY, P ; BADINI CONFALONIERI, G A. ; FEYEN, M ; LU, A H. ; AGUDO, L ; EGgeler, G ; PETRACIC, O ; ZABEL, H: Structural and magnetic characterization of self-assembled iron oxide nanoparticle arrays. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011), Mar, Nr. 12
- [9] UNERTL, W.N.: *Physical Structure, Volume 1 (Handbook of Surface Science)*. North Holland, 1996
- [10] BOUDEULLE, M. ; Batis-LANDOULSI, H. ; LECLERCQ, Ch. ; VERGNON, P.: Structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microcrystals: Vacancy distribution and superstructure. In: *Journal of Solid State Chemistry* 48 (1983), Jun, Nr. 1, S. 21–32
- [11] FRIAK, M. ; SCHINDLMAYR, A. ; SCHEFFLER, M.: Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. In: *New Journal of Physics* 9 (2007), Jan, Nr. 1
- [12] BLUNDELL, S.: *Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics)*. Oxford University Press, USA, 2001
- [13] WALZ, F.: The Verwey transition - a topical review. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002), Apr, Nr. 12, S. R285–R340
- [14] DÖRR, H.: *Vergleichende Untersuchung von in-situ-Prozessdiagnostiken bei der Flammensynthese kleinster nanoskaliger Metalloxidpartikeln*. Universitätsverlag Karlsruhe, 2009
- [15] RIEDEL, E. ; JANIÁK, C.: *Anorganische Chemie/ Inorganic Chemistry (de Gruyter Studium) (German Edition)*. Walter De Gruyter Inc, 2011

- [16] MARTINEZ, A. I. ; GARCIA-LOBATO, MA ; PERRY, D. L.: Study of the Properties of Iron Oxide Nanostructures.
- [17] OPEL, M.: *Vorlesungsskript zum Thema Magnetismus*. WS 2004/2005
- [18] GUIMARAES, A. P.: *Principles of Nanomagnetism (NanoScience and Technology)*. Springer Berlin Heidelberg, 2009
- [19] SOLINUS, V.: *Photoemissionsmikroskopie bei Anregung mit ultravioletter Strahlung*. Juli 1996. – Diplomarbeit
- [20] WILBS, G.: *Magnetische Eigenschaften von selbst-organisierten Nanomaterialien*. September 2013. – Masterarbeit
- [21] HELLWIG, O. ; HEYDERMAN, L.J. ; PETRACIC, O. ; ZABEL, H.: Competing Interactions in Patterned and Self-Assembled Magnetic Nanostructures. In: *Magnetic Nanostructures* (2013), S. 189–234
- [22] KHOMSKII, D.: Electronic Structure, Exchange and Magnetism in Oxides. In: *Spin Electronics* (2001), S. 89–116
- [23] WANG, X. L. ; NI, M. Y. ; ZENG, Z. ; LIN, H. Q.: Effects of hydrogen impurities on $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ semiconductors. In: *EPL (Europhysics Letters)* 87 (2009), Aug, Nr. 4, S. 47001
- [24] JÖNSSON, P. E.: Superparamagnetism and Spin Glass Dynamics of Interacting Magnetic Nanoparticle Systems. In: *Adv. Chem. Phys., vol 128* (2004), S. 191–248
- [25] EDERER, C. ; FENNIE, C. J.: Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii-Moriya interaction: FeTiO_3 versus BiFeO_3 . (2008), Juni
- [26] EISENMENGER, J. ; SCHULLER, I. K.: Magnetic nanostructures: Overcoming thermal fluctuations. In: *Nature Materials* 2 (2003), Jul, Nr. 7, S. 437–438
- [27] PETRACIC, O.: Superparamagnetic nanoparticle ensembles. In: *Superlattices and Microstructures* 47 (2010), May, Nr. 5, S. 569–578
- [28] MORUP, S. ; HANSEN, M. F. ; FRANDSEN, C.: Magnetic interactions between nanoparticles. In: *Beilstein J. Nanotechnol.* 1 (2010), Dec, S. 182–190
- [29] FAN, Y. ; SMITH, K. J. ; LÜPKE, G. ; HANBICKI, A. T. ; GOSWAMI, R. ; LI, C. H. ; ZHAO, H. B. ; JONKER, B. T.: Exchange bias of the interface spin system at the Fe/MgO interface. In: *Nature Nanotechnology* 8 (2013), Jun, Nr. 6, S. 438–444
- [30] BLAMIRE, M. ; HICKEY, B.: Magnetic materials: Compensating for bias. In: *Nature Materials* 5 (2006), Feb, Nr. 2, S. 87–88
- [31] NOGUÉS, J. ; SCHULLER, I. K.: Exchange bias. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999), Feb, Nr. 2, S. 203–232
- [32] STAMPS, R. L.: Mechanisms for exchange bias. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000), Dec, Nr. 23, S. 247–268
- [33] SINGAMANENI, S. ; BLIZNYUK, V. N. ; BINEK, C. ; TSYMBAL, E. Y.: Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications. In: *J. Mater. Chem.* 21 (2011), Nr. 42, S. 16819

- [34] DISCH, S. ; WETTERSKOG, E. ; HERMANN, R. P. ; SALAZAR-ALVAREZ, G. ; BUSCH, P. ; BRÜCKEL, T. ; BERGSTRÖM, L. ; KAMALI, S.: Shape Induced Symmetry in Self-Assembled Mesocrystals of Iron Oxide Nanocubes. In: *Nano Lett.* 11 (2011), Apr, Nr. 4, S. 1651–1656
- [35] BISHOP, K. J. M. ; WILMER, C. E. ; SOH, S. ; GRZYBOWSKI, B. A.: Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly. In: *Small* 5 (2009), Jul, Nr. 14, S. 1600–1630
- [36] MASTRANGELO, C.H. ; HSU, C.H.: Mechanical stability and adhesion of microstructures under capillary forces. I. Basic theory. In: *Microelectromechanical Systems, Journal of* 2 (1993), Mar, Nr. 1, S. 33–43
- [37] CHENG, S. ; ROBBINS, M. O.: Capillary Adhesion at the Nanometer Scale. In: *Phys. Rev. E* 89, (2014), März, S. 062402
- [38] MOCK, U.: *Über das Benetzungsverhalten polymermodifizierter Grenzflächen.* 2004. – Dissertation
- [39] HEMME, V.: *Bericht über die Praxisphase.* 2014
- [40] LI, F. ; JOSEPHSON, D. P. ; STEIN, A.: Colloidal Assembly: The Road from Particles to Colloidal Molecules and Crystals. In: *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011), Jan, Nr. 2, S. 360–388
- [41] AYYAPPAN, S. ; GNANAPRAKASH, G. ; PANNEERSELVAM, G. ; ANTONY, M.P. ; PHILIP, J.: Effect of Surfactant Monolayer on Reduction of Fe_3O_4 Nanoparticles under Vacuum. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nov, Nr. 47, S. 18376–18383
- [42] MCELFRESH, M.: *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System.* by Quantum Design, Inc., May 1994. – Purdue University
- [43] QUANTUM DESIGN: *Vibrating Sample Magnetometer*, 2009. – Application Note
- [44] QUANTUM DESIGN: *Magnetic Property Measurement System*, 2005
- [45] QUANTUM DESIGN: *Magnetic Property Measurement System MPMS XL Reference Manual*, 2005
- [46] ZHOU, W. ; APKARIAN, R. ; WANG, Z. L. ; JOY, D.: Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In: *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (2006), S. 1–40
- [47] FEI COMPANY: *An introduction to electron microscopy.* 2010
- [48] CHANNELL, J. E. T. ; MCCABE, C.: Comparison of magnetic hysteresis parameters of unremagnetized and remagnetized limestones. In: *Journal of Geophysical Research* 99 (1994), Nr. B3, S. 4613
- [49] BEDANTA, S ; PETRACIC, O ; CHEN, X ; RHENSIUS, J ; BEDANTA, S ; KENTZINGER, E ; RÜCKER, U ; BRÜCKEL, T ; DORAN, A ; SCHOLL, A ; AL. et: Single-particle blocking and collective magnetic states in discontinuous $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayers. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010), Dec, Nr. 47, S. 474002
- [50] PETRACIC, O. ; CHEN, X. ; BEDANTA, S. ; KLEEMANN, W. ; SAHOO, S. ; CARDOSO, S. ; FREITAS, P.P.: Collective states of interacting ferromagnetic nanoparticles. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 300 (2006), May, Nr. 1, S. 192–197

[51] ATKINS, P. W. ; HÖPFNER, A. ; TRAPP, C. A.: *Physikalische Chemie*. VCH, 1996

A: Diamagnetische Korrekturen und Austauschfelder

Abbildung	Steigung der Korrekturgerade [kOe^{-1}]	Austauschfeld bei 5 K [Oe]
4.1.1a	$-4,3188 \cdot 10^{-9}$	
4.1.1b	$-2,4998 \cdot 10^{-9}$	204,84
4.1.2a	$-2,9211 \cdot 10^{-9}$	
4.1.2b	$-9,5630 \cdot 10^{-10}$	280,645
4.1.3a	$-4,4454 \cdot 10^{-9}$	
4.1.3b	$-2,1219 \cdot 10^{-9}$	255,969
4.1.4a	$-4,6263 \cdot 10^{-11}$	
4.1.4b	$-6,1371 \cdot 10^{-9}$	37,097
4.1.5a	$-2,9757 \cdot 10^{-9}$	
4.1.5b	$-2,2522 \cdot 10^{-9}$	116,129
4.1.6a	$-4,3161 \cdot 10^{-9}$	
4.1.6b	$-4,7059 \cdot 10^{-8}$	245,161
4.2.1a	$-4,3319 \cdot 10^{-9}$	
4.2.1b	$-2,6925 \cdot 10^{-9}$	169,391
4.2.2a	$-3,9953 \cdot 10^{-9}$	
4.2.2b	$-3,2728 \cdot 10^{-9}$	29,032
4.2.4a	$1,7155 \cdot 10^{-8}$	
4.2.4b	$1,8836 \cdot 10^{-9}$	19,355
4.3.1a	$-2,9328 \cdot 10^{-9}$	
4.3.1b	$-6,1066 \cdot 10^{-9}$	282,258
4.3.2a	$-4,5896 \cdot 10^{-9}$	
4.3.2b	$-2,3854 \cdot 10^{-9}$	74,194
4.3.3a	$-5,7487 \cdot 10^{-9}$	
4.3.3b	$-5,8373 \cdot 10^{-9}$	88,710
4.3.4a	$-2,5836 \cdot 10^{-9}$	
4.3.4b	$-9,4215 \cdot 10^{-10}$	103,226
4.3.5a	$-3,4860 \cdot 10^{-9}$	
4.3.5b	$-2,3248 \cdot 10^{-9}$	111,290
4.3.6a	$-3,5650 \cdot 10^{-9}$	
4.3.6b	$-3,4261 \cdot 10^{-9}$	79,032
4.3.8a	0	
4.3.8b	$-2,6307 \cdot 10^{-9}$	nicht bestimmbar

