

# **Einfluss äußerer Felder auf das Wachstum von Mesokristallen aus FePt@MnO-Nanodimeren**

von

Alice Klapper

## **Diplomarbeit in Physik**

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
der RWTH Aachen

im

Januar 2012

angefertigt am

Jülich Centre for Neutron Science JCNS-2: Streumethoden  
Forschungszentrum Jülich

bei

Prof. Dr. Thomas Brückel  
Dr. U. Rücker



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

Aachen, den 1. Februar 2012



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen Mitarbeitern des JCNS-2 und PGI-4 bedanken, zum einen für die bereitwillige Hilfe zu jeder Zeit, aber auch für die freundliche Aufnahme und das gute Arbeitsklima. Diese Diplomarbeit würde es nicht geben, hätte ich nicht von vielen Seiten Unterstützung bekommen. Insbesondere möchte ich danken:

**Prof. Dr. Thomas Brückel** danke ich sehr herzlich, dass er mir die Arbeit am Institut für Streumethoden ermöglicht hat, für seine Unterstützung und sein Interesse während und an dieser Arbeit.

**Prof. Dr. Uwe Klemradt** für die Übernahme der Zweitkorrektur.

**Dr. Ulrich Rücker** für die großartige Betreuung, für immerwährende Bereitstellung seines Erfahrungsschatzes und die Hilfe bei Problemen, bei denen ich alleine nicht weiter gekommen wäre.

**Dr. Sabrina Disch** danke ich für die Einarbeitung in das Thema magnetischer Nanopartikel und für die tolle Unterstützung während der ersten 6 Monate.

**Oskar Köhler** von der Johannes-Gutenberg-Universität für die Synthese von wunderschönen Heterodimer-Nanopartikeln.

**Elisabeth Josten** für die tolle Unterstützung während der letzten 6 Monate.

**Ulla Vainio** für eine Unterstützung, die weit über das zu Erwartene hinaus ging.

**Artur Glavic und Johannes Reim** für die Hilfe bei verschiedensten Problemen, sei es Python, Latex oder einfach nur Linux.

**Denis Korolkov** für seine Hilfe bei der Herleitung des Dimerformfaktors und der Programmierung dessen.

**Damian Martin-Rodriguez** für die Mithilfe bei meiner ersten eigenen Messung.

**Jan Perlich** für die großartige Betreuung an der Beamline BW4.

**Frank Gossen** für seine große Hilfe bei den Vorbereitungen meiner Messzeit am DESY.

**Markus Schmitz** für das fleißige Korrekturlesen meiner Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Michael Gottschlich, Elisabeth Josten, Alexandra Steffen, Pankaj Thakuria, Jens Gallus und Marcus Herlitschke dafür bedanken, dass es nie einen Anlass für Trübsal gab. Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinem Freund Konny bedanken, weil Ihr mich so liebt wie ich bin und immer für mich da seid. Ohne Euch wäre es gar nicht möglich gewesen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Magnetismus</b>	<b>3</b>
2.1	Austauschwechselwirkung der Elektronenspins	3
2.2	Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus des Festkörpers	3
2.3	Anisotropie	5
2.4	Magnetische Domänen und Nanopartikel	6
2.5	Superparamagnetismus	8
2.6	Blocking Temperatur	9
2.7	Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus im Nanopartikel	10
<b>3</b>	<b>Theorie der Streuung</b>	<b>11</b>
3.1	Grundlagen	11
3.2	Kleinwinkelstreuung	13
3.2.1	Formfaktor für sphärische Partikel	14
3.2.2	Formfaktor für Partikel aus mehreren sphärischen Untereinheiten	16
3.2.3	Die Größenverteilung	18
3.3	Anomale Kleinwinkelstreuung	18
3.4	Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall	20
<b>4</b>	<b>Instrumente und Versuchsbeschreibung</b>	<b>23</b>
4.1	KWS-Beamline B1	23
4.2	GISAXS-Beamline BW4	25
4.3	PPMS-Physical Property Measurement System	25
<b>5</b>	<b>FePt@MnO-Nanodimere</b>	<b>29</b>
5.1	Synthese der Heterodimer-Nanopartikel	29
5.1.1	FePt	30
5.1.2	FePt@MnO	31
5.1.3	FePt@MnO Proben	32
5.2	Strukturelle Charakterisierung der einzelnen Nanodimere	33
5.2.1	Röntgenkleinwinkelstreuung	33
5.2.2	Anomale Kleinwinkelstreuung	38
5.3	Magnetische Charakterisierung der einzelnen Nanodimere	49
5.4	Strukturelle Charakterisierung von Anordnungen aus Nanodimeren	51
5.4.1	Probenpräparation und Auftragungsparameter	52
5.4.2	GISAXS-Ergebnisse	54

<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>75</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>79</b>
<b>Index</b>	<b>81</b>

## Kapitel 1

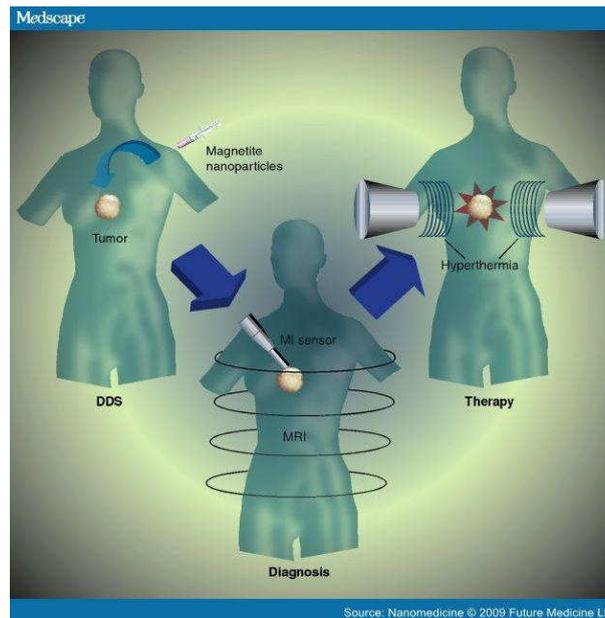
# Einleitung

„Nanotechnologie“ – diesen Begriff kannten vor wenigen Jahren nur wenige, geschweige denn ihren genauen physikalisch-technischen Hintergrund. Inzwischen jedoch ist sie weltweit zu dem Forschungsthema avanciert, und nicht nur die Physik, sondern auch die Politik spricht inzwischen von den „Grand Challenges of Our Time“ [5]. Dies zeigt, dass Nanotechnologie bei weitem nicht nur ein Forschungsthema geblieben ist, sondern inzwischen so starken Einzug in unterschiedliche Bereiche unseres täglichen Lebens gefunden hat, dass wir zu Recht von einem wichtigen Wirtschaftsfaktor sprechen können. So enthalten heutzutage viele Dinge des Alltags Nanopartikel, z.B. Kosmetika wie Sonnencremes oder sogar Zahnpasta (TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel), getarnt als Lebensmittelzusatzstoff E171 [20], ebenso wie Beton, bei dem wohl die wenigsten vermuten würden, dass er seine Festigkeit aus der Bildung von Nanokristallen bezieht [1]. Interessant ist ferner, dass Nanopartikel auch ganz natürlich im Körper vorkommen, wie z.B. magnetische Nanopartikel im Schnabel von Vögeln, von denen vermutet wird, dass sie für deren Orientierungssinn verantwortlich sind [16].

Forschungsgegenstand der vorliegenden Arbeit sind magnetische Nanopartikel. Die Einsatzmöglichkeiten von Partikeln mit magnetischen Eigenschaften sind sehr vielfältig. Magnetit Nanopartikel (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) beispielsweise sollen zukünftig in der Tumorthherapie zum Einsatz kommen [2]. Der Transport der Nanopartikel zum Tumor kann dabei auf verschiedene Wege erfolgen, beispielsweise durch Führung mit einer kleinen magnetischen Sonde, wie in Abbildung 1.1 zu sehen ist. Bei magnetischen Nanopartikeln wird dann ein elektrisches Wechselfeld angelegt. Das führt zu einer Erhitzung der Partikel. Bei einer Temperatur über 42° C wird das umliegende Gewebe zerstört.

Neben dem medizinischen Einsatz von magnetischen Nanopartikeln werden ihre einzigartigen Eigenschaften auch für den Einsatz in der Datenspeicherung untersucht. Bisher wird in diesem Gebiet mit dünnen Schichten gearbeitet. Die Ausrichtung magnetischer Domänen wird dazu gezielt eingesetzt, um Daten über längere Zeiträume auf Festplatten zu speichern. Da das Ziel der Datenspeicherung eine Maximierung der Datendichte bei immer kleiner werdenden Ausmaßen ist, ist die limitierte Größe einer Domäne ein Problem. Der Einsatz geordneter Strukturen von magnetischen Nanopartikeln könnte hierfür eine Alternative darstellen. Durch den Einsatz geordneter magnetischer Nanopartikel könnte die Datendichte einer Festplatte um eine Größenordnung erhöht werden.

In der Vergangenheit wurden bereits bei vielen verschiedenen Partikeln ihre Selbstorganisation untersucht. Magnetit Nanopartikel beispielsweise bilden unter dem Einfluss äußerer



**Abbildung 1.1:** Einsatz von Magnetit Nanopartikeln in der Krebstherapie [2].

Felder dreidimensionale Mesokristalle, deren Struktur in unserer Gruppe untersucht wurde [11]. Dabei wurde gezeigt, dass sich würfelförmige Nanopartikel anders ordnen als kugelförmige. Auch FePt Partikel sind aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften sehr attraktiv für die Datenspeicherung. In ihrer geordneten, ferromagnetischen  $L_{1,0}$  Phase besitzen sie eine sehr hohe Anisotropiekonstante von  $K = 6 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  und sind damit bestens dazu geeignet um dauerhaft Informationen zu speichern.

Bei den magnetischen Nanopartikeln, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, handelt es sich um Heterodimer-Nanopartikel, welche aus je einem ferromagnetischen Partikel und einem antiferromagnetischen Partikel bestehen. Diese hantelförmigen Partikel sind deshalb so interessant, da der Einfluss der magnetischen Morphologie des Partikels ein Merkmal ist, das bisher nicht untersucht wurde. Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Untersuchung äußerer Einflüsse auf die Selbstorganisation der Nanodimere.

Die vorliegende Arbeit ist hierzu grob in fünf Teile gegliedert:

Kapitel 2 gibt einen Überblick über die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln im Vergleich zum Festkörper. In Kapitel 3 werden die Methoden erläutert, mit denen die Nanopartikel untersucht und charakterisiert werden. Ergänzend dazu wird in Kapitel 4 die technische Umsetzung dargestellt. Kapitel 5 erläutert kurz die Synthese der Heterodimer-Nanopartikel und beschreibt die Ergebnisse der strukturellen und magnetischen Charakterisierung der einzelnen Nanodimere. Außerdem wird in diesem Kapitel die strukturelle Charakterisierung von Anordnungen aus Nanodimeren beschrieben. Kapitel 6 schließt die Arbeit mit Zusammenfassung und Ausblick.

## Kapitel 2

# Magnetismus

Der Magnetismus kleiner Strukturen unterscheidet sich sehr vom Magnetismus im ausgedehnten Festkörper. Das Verhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenatomen ist bei Nanopartikeln sehr viel größer als beim Festkörper. Viele Effekte, die normalerweise von anderen physikalischen Einflüssen überlagert und somit vernachlässigt werden können, müssen nun einer genaueren Betrachtung unterzogen werden. Dieses Kapitel soll einen kurzen Überblick über die physikalischen Verhältnisse im Festkörper geben, um dann die Physik der Nanopartikel zu erläutern.

## 2.1 Austauschwechselwirkung der Elektronenspins

Die Elektronen in einem Atom sind nicht unabhängig voneinander. Sie treten laut dem Pauli-Gesetz miteinander in Wechselwirkung. Zwei Elektronen können demnach entweder am gleichen Ort mit unterschiedlichen Spins, oder mit gleichem Spin an unterschiedlichen Orten existieren. Diese Wechselwirkung der Elektronen eines Atoms wird Austauschwechselwirkung genannt und ist ein quantenmechanischer Effekt. Die elektrostatische Energie eines Systems ist abhängig von der Orientierung dieser Spins und wird bestimmt von dem Wechselwirkungsterm

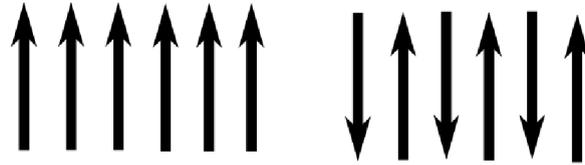
$$A = -2J\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j. \quad (2.1)$$

$J$  wird in dieser Gleichung das *Austauschintegral* genannt. Die beiden Vektoren  $s_i$  und  $s_j$  beschreiben den Spin der Elektronen  $i$  und  $j$ . Diese Gleichung beschreibt eine direkte Kopplung zwischen den beiden Spins. Die Energie  $A$  wird häufig als *Austauschenergie* bezeichnet [19].

## 2.2 Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus des Festkörpers

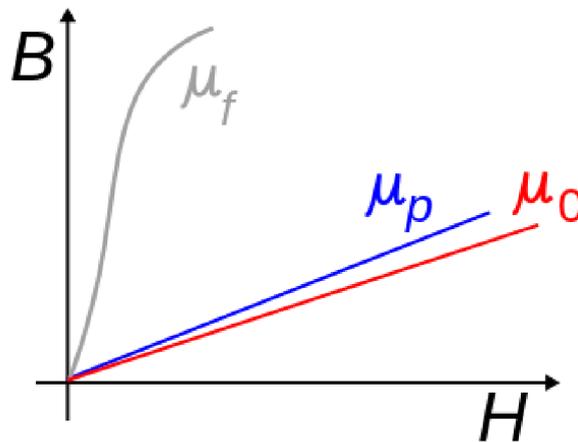
Die Austauschwechselwirkung der Elektronenspins benachbarter Atome ist der Auslöser für den Ferromagnetismus. Sie sorgt für eine kollektive Kopplung der Elektronenspins. Durch die Austauschwechselwirkung richten sich die Elektronenspins entweder parallel

oder antiparallel zueinander aus, wobei letzteres Antiferromagnetismus genannt wird (Abbildung 2.1). Beim Ferromagnetismus ist das Austauschintegral demnach  $J > 0$  [19].



**Abbildung 2.1:** Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente für einen Ferromagneten (links) und einen Antiferromagneten (rechts).

Der Ferromagnetismus zeichnet sich dadurch aus, dass das Metall auch ohne Anliegen eines äußeren Feldes eine Magnetisierung  $\vec{M}$  besitzt. Die magnetische Permeabilitätszahl ist im Vergleich zum Paramagnetismus stark erhöht, d.h.  $\mu_r \gg 1$ , siehe Abbildung 2.2.

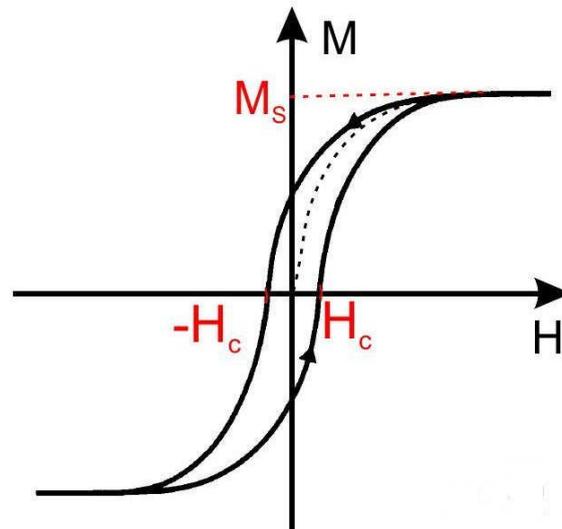


**Abbildung 2.2:** Die Permeabilität  $\mu_r = \mu_p > 1$  bei Paramagnetismus und  $\mu_f = \mu_r \gg 1$  bei Ferromagnetismus im Vergleich zur Vakuumpemeabilität  $\mu_0$  [27].

Bei Anlegen eines Feldes verschwindet die Magnetisierung innerhalb eines ferromagnetischen Festkörpers nicht mehr. Es bleibt eine Restmagnetisierung zurück, die *Remanenz* genannt wird, vergleiche dazu Abbildung 2.3.

Die Feldstärke, die benötigt wird, um die Magnetisierung innerhalb des Festkörpers zu neutralisieren, wird *Koerzitivfeldstärke*  $H_c$  genannt. Das gesamte magnetische Moment ist bei der *Sättigungsmagnetisierung*  $M_s$  maximal. An diesem Punkt zeigen alle atomaren magnetische Momente in die gleiche Richtung. Oberhalb der Ordnungs- oder *Néel-Temperatur*  $T_N$  wird der Ferromagnet paramagnetisch.

Da die Dimere, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, einen Anteil antiferromagnetischen Materials haben, soll diese Eigenschaft an dieser Stelle kurz erwähnt werden. Beim Antiferromagneten ist die Gesamtmagnetisierung  $M_G = 0$ . Die atomaren magnetischen Momente richten sich antiparallel aus, das Austauschintegral  $J$  ist negativ. Man kann sich einen Antiferromagneten wie zwei ineinander geschobene Gitter vorstellen, die



**Abbildung 2.3:** Magnetisierungskurve eines Ferromagneten. Die Aufspaltung der Kurve wird Hysterese genannt [24].

beide ferromagnetisch sind und deren magnetisches Moment in die entgegengesetzte Richtung zeigt. Der Antiferromagnet wird über der Néel-Temperatur  $T_N$  paramagnetisch [19].

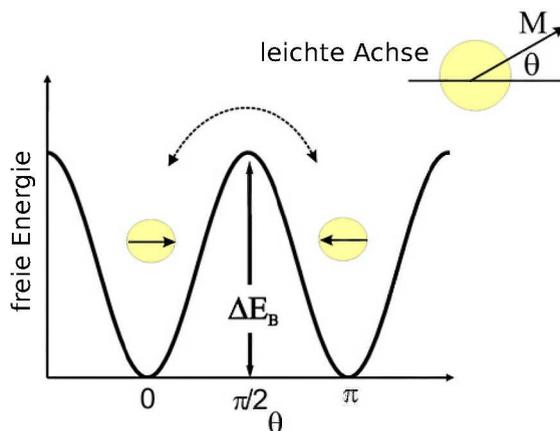
## 2.3 Anisotropie

Der Begriff *Isotropie* bedeutet, dass eine Eigenschaft richtungsunabhängig ist. Beispielsweise kann eine isotrope Kraft in alle Richtungen zeigen. So bedeutet *magnetische Isotropie*, dass die Magnetisierung eines Stoffes in alle Richtungen zeigen kann. Dies trifft jedoch in den seltensten Fällen zu, und so ist der Begriff *magnetische Anisotropie* ein Ausdruck für den Beitrag der Magnetisierung zur inneren Energie eines Körpers, genannt *Anisotropieenergie*  $E_A$ . Die magnetische Anisotropie eines Stoffes hängt von mehreren Faktoren ab, wie beispielsweise der *Formanisotropie*, die der Benennung folgend die Formabhängigkeit eines Körpers beschreibt. So hat eine Kugel meist eine isotrope Magnetisierung, während ein Ellipsoid eine magnetische Vorzugsrichtung in Richtung seiner Längsachse aufweist [7].

Einen weiteren Betrag zur magnetischen Anisotropie stellt die *magnetokristalline Anisotropie* dar, die abhängig von der kristallinen Struktur des Stoffes ist. Ein kubischer Kristall wird also eine andere magnetische Vorzugsrichtung vorzuweisen haben als beispielsweise ein Kristall mit orthorhombischem System. Die einfachste Form der magnetokristallinen Anisotropie ist die *uniaxiale Anisotropie*, die nur abhängig von dem Winkel  $\theta$  zwischen Magnetisierung und einer vorgegebenen Achse des Systems ist. Nach [7] ist deren Energie gegeben durch

$$E_A = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + \dots \quad (2.2)$$

mit  $K_i$  als Anisotropiekonstanten und  $V$  als Volumen des Materials. Für ferromagnetische Materialien und eindomänige Partikel sind hierbei alle Terme ab  $K_2$  im Vergleich zu  $K_1$



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der freien Energie eines einkristallinen Partikels mit uniaxialer Anisotropie [7].

vernachlässigbar klein. Wodurch sich die die magnetokristalline Anisotropie vereinfacht zu

$$E_A = KV \sin^2 \theta \quad (2.3)$$

mit zwei lokalen Minima bei  $\theta = 0$  und  $\theta = \pi$ , getrennt durch eine Energiebarriere  $\Delta E_B = KV$ , siehe Abbildung 2.4.

Für  $K_1 > 0$  handelt es sich um eine sogenannte *leichte Achse* der Magnetisierung.  $\Delta E_B$  kann entweder durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes überwunden werden oder aber, wenn die thermische Energie höher ist als die Barriere

$$k_B T \gg KV = \Delta E_B. \quad (2.4)$$

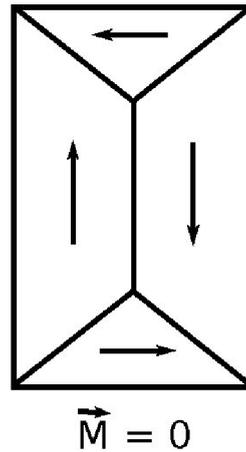
Die *Oberflächenanisotropie*, deren Ursprung in fehlenden Bindungen der Oberflächenatome und einer fehlenden Oberflächensymmetrie liegt, dominiert bei extrem kleinen Strukturen wie beispielsweise Nanopartikeln durch den hohen Anteil an Oberflächenatomen (ca. 60% der Atome) die Anisotropieenergie. Man erhält für sphärische Nanopartikel eine effektive Anisotropiekonstante von

$$K_{\text{eff}} = K_{\text{Vol}} + \frac{S}{V} K_S = K_{\text{Vol}} + \frac{6}{d} K_S \quad (2.5)$$

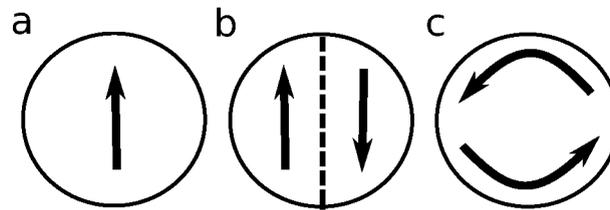
mit  $K_{\text{Vol}}$  als Anisotropiekonstante des Volumens und  $K_S$  der Oberfläche, mit  $S = \pi d^2$  als Oberfläche,  $V = \frac{\pi}{6} d^3$  als Volumen und mit  $d$  als Durchmesser des Partikels [9].

## 2.4 Magnetische Domänen und Nanopartikel

In einem ferromagnetischen Festkörper bilden sich sogenannte *magnetische Domänen* aus. Magnetische Domänen sind Bereiche innerhalb eines Ferromagneten, deren Magnetisierung in die gleiche Richtung zeigt. Die Nettomagnetisierung ist dabei im unmagnetisierten



**Abbildung 2.5:** Magnetische Struktur der Domänen innerhalb eines Festkörpers.



**Abbildung 2.6:** Mögliche magnetische Konfigurationen innerhalb eines Nanopartikels: (a) ein-domänig, (b) zweidomänig und (c) Vortex-Struktur [16].

Zustand gleich null, d.h. die Magnetisierungen der einzelnen Domänen heben sich gegenseitig auf, siehe Abbildung 2.5. Die Größe einer einzelnen Domäne liegt im Festkörper zwischen  $10 \mu\text{m}$  und  $1 \text{mm}$  [7].

Bei magnetischen Nanopartikeln handelt es sich um ferromagnetische Materialien mit einer Abmessung von  $10 \text{nm}$  bis hin zu  $1 \text{mm}$ , also in der gleichen Größenordnung wie eine Domäne im Festkörper [16]. Die Energie zur Ausbildung mehrerer Domänen würde dabei sehr hoch sein, d.h. es ist bei einer solchen reduzierten Größe energetisch günstiger, nur eine einzige Domäne auszubilden. Erst ab einem Durchmesser  $D_0$  wird die Energie zu einer Domänenwand aufgebracht und es entsteht ein zwei- oder mehrdomäniges Partikel.

Wird die Größe jedoch verringert und der Durchmesser kleiner als ein kritischer Durchmesser  $D_{kr}$ , so wird der Zustand der Magnetisierung innerhalb dieses Partikels instabil und fluktuiert. Dieses Verhalten nennt man *Superparamagnetismus* und den Durchmesser  $D_{kr}$  das *superparamagnetische Limit*, siehe auch Kapitel 2.5. Gemäß [16] ist der kritische Durchmesser gegeben durch

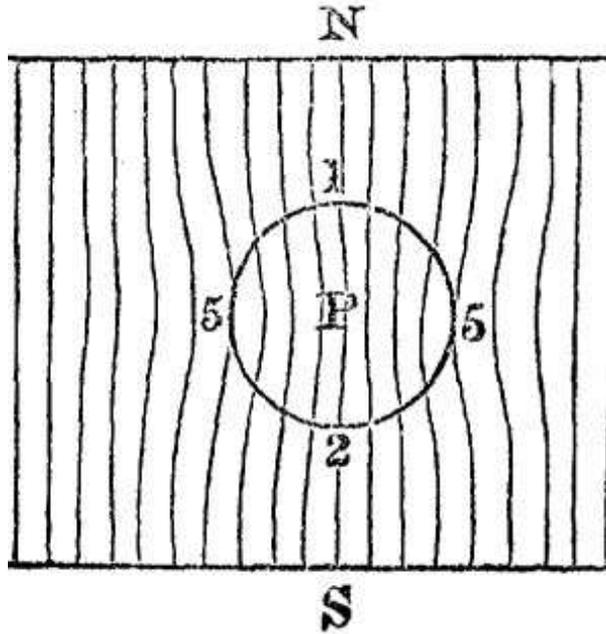
$$D_{kr} = \frac{72\sqrt{AK_u}}{\mu_0 M_s^2}, \quad (2.6)$$

er ist also abhängig von uniaxialer Anisotropie  $K_u$ , der Austauschenergie  $A$ , der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  des Materials und der Permeabilitätszahl  $\mu_0$ .

Bei FePt-Nanopartikeln, deren Anisotropiekonstante bei  $K = 6 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  liegt, beträgt die kritische Domänengröße  $D_{kr} \approx 3.3 \text{nm}$ .

## 2.5 Superparamagnetismus

Im Gegensatz zu ferromagnetischen Materialien ist ein paramagnetischer Stoff außerhalb eines magnetischen Feldes nicht magnetisch, siehe Kapitel 2.7. Bringt man einen Paramagneten in ein äußeres magnetisches Feld, so durchdringen die Feldlinien den Körper und verstärken sogar das magnetische Feld im Inneren. Das anliegende äußere Feld wirkt auf den Körper dadurch anziehend, wie in Abbildung 2.7 gezeigt.

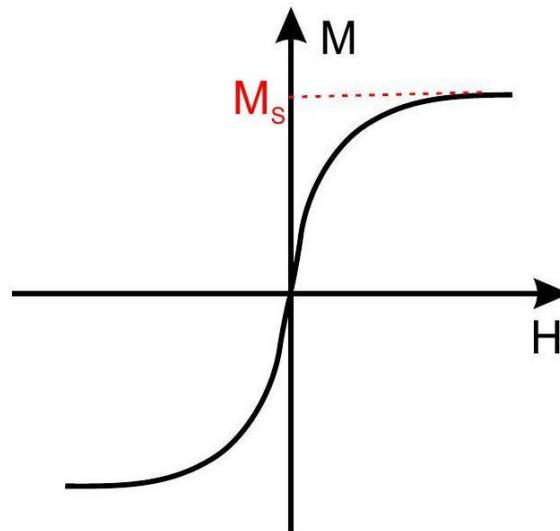


**Abbildung 2.7:** Ein Paramagnet P im äußeren Magnetfeld. Die Feldlinien des anliegenden Feldes werden in den Paramagneten hineingezogen. Das äußere Feld wird hierdurch im Inneren verstärkt [14].

Die Permeabilitätszahl  $\mu_r$  ist ein Maß für die Feldverstärkung, wobei für Paramagnetismus  $\mu_p = \mu_r > 1$  gilt, vergleiche Abbildung 2.2. Wie in Kapitel 2.4 schon beschrieben, fluktuiert die Gesamtmagnetisierung eines Partikels unterhalb der Größe  $D_{kr}$ , so dass sich kein stabiles Moment ausbildet. Betrachtet man nun eine Ansammlung dieser Partikel, so verhält sich diese paramagnetisch. Erst bei Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes richten sich die Partikel kollektiv aus und die Magnetisierung wird sehr hoch, es kommt zum sogenannten *Superparamagnetismus*. Das magnetische Verhalten wird dann beschrieben von der *Langevin-Funktion*, das klassische Limit der Brillouin-Funktion [13]:

$$M = M_0 \cdot B_{1/2}(x) = M_0 \cdot \tanh \left[ (\mu_B + \lambda_m \cdot M) / (k_B \cdot T) \right]. \quad (2.7)$$

Diese Funktion ähnelt der Magnetisierungskurve des Ferromagnetismus (siehe Kapitel 2.7), besitzt aber nicht die Remanenz der Magnetisierung, wie aus Abbildung 2.8 ersichtlich. Wird das magnetische Feld entfernt, verschwindet auch die Magnetisierung des Kollektivs.



**Abbildung 2.8:** Die Magnetisierungskurve, genannt Langevin-Kurve, superparamagnetischer Nanopartikel. Bei einem angelegten Feld  $H$  richten sich die Nanopartikel in der Ansammlung als Kollektiv aus und die Magnetisierung wird sehr hoch [24].

## 2.6 Blocking Temperatur

In Kapitel 2.3 wurde gezeigt, dass eindomänige Partikel zwei Magnetisierungsrichtungen bevorzugen, die jeweils durch eine Energiebarriere  $\Delta E_B = KV$  voneinander getrennt sind. Im superparamagnetischen Zustand ist die thermische Energie so hoch, dass die Energiebarriere vernachlässigbar klein wird, siehe Abbildung 2.4. Verringert man die Temperatur, gewinnt diese Energiebarriere wieder an Bedeutung, bis die Partikel in einen geblockten, ferromagnetischen Zustand übergehen. Die Temperatur, bei der dies geschieht, wird *Blocking Temperatur*  $T_B$  genannt. Jedoch ist der Übergang in den geblockten Zustand kein diskreter Vorgang, sondern ein kontinuierlicher. Im ungeblockten Zustand folgt die Magnetisierung der Partikel einer *Néel-Brown-Bewegung*, wobei sie eine Relaxationszeit von

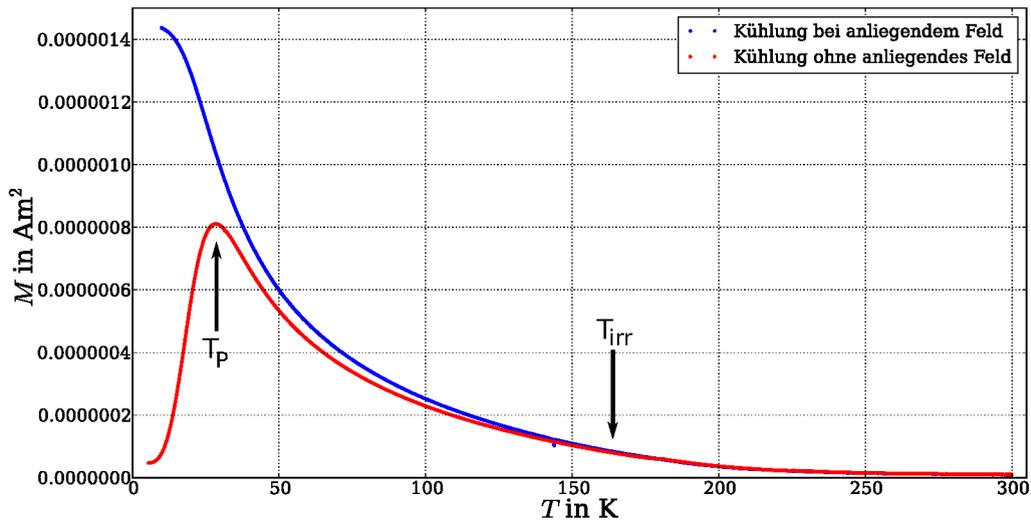
$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

benötigen, um einer Änderung des angelegten Feldes zu folgen. Je niedriger die Temperatur wird, umso mehr Zeit brauchen die Partikel, um sich im Magnetfeld auszurichten. Erreicht die Relaxationszeit die Länge der Messzeit  $\tau = \tau_m$ , so gelten die Partikel als geblockt. Damit folgt aus Formel 2.8 nach Umformung

$$T_B \approx \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (2.9)$$

Diese Gleichung lässt sich für eine approximierete Messzeit von wenigen Sekunden zu

$$T_B \approx \frac{KV}{k_B 25} \quad (2.10)$$



**Abbildung 2.9:** ZFC- und FC-Kurve von FePt-Nanopartikeln mit Peaktemperatur  $T_P$  und Temperatur  $T_{irr}$ , bei der beide Kurven zusammenlaufen.

vereinfachen. Für den Fall  $\tau_0 \gg \tau_m$ , spricht man von einem stabilen ferromagnetischen Zustand. Mit der Gleichung

$$T_B = T_P \cdot \left[ 1.792 + 0.186 \cdot \ln \left( \frac{T_{irr}}{T_P} - 0.918 \right) \right]^{-1} + 0.0039 \cdot T_{irr} \quad (2.11)$$

aus [17] ist es möglich, die Blocking Temperatur aus Messungen zu bestimmen, bei denen zum einen ohne Anlegen eines Magnetfeldes herunter gekühlt wurde (*Zero-Field-Cooling*, ZFC) und zum anderen mit Feld (*Field-Cooling*, FC). Die beiden Variablen  $T_P$  und  $T_{irr}$  bezeichnen das Maximum der ZFC-Kurve und den Punkt, an dem ZFC- und FC-Kurve zusammenlaufen. Abbildung 2.9 zeigt Messungen an FePt-Nanopartikeln zur Bestimmung der Blocking Temperatur ohne anliegendes äußeres Magnetfeld.

## 2.7 Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus im Nanopartikel

Superparamagnetische Nanopartikel werden, wie in den vorangegangenen Abschnitten 2.5 und 2.6 beschrieben, unterhalb der Blocking Temperatur  $T_B$  ferromagnetisch. Jedes Partikel für sich hat dabei immer eine ferromagnetische Ausrichtung seiner atomaren magnetischen Momente. Im Kollektiv richten sich die Partikel oberhalb von  $T_B$  jedoch nicht nach dem magnetischen Moment der anderen Partikel aus. Unterhalb von  $T_B$  wird die Fluktuation der magnetischen Momente jedoch geblockt und das Kollektiv an Nanopartikeln wird ferromagnetisch. Magnetische Nanopartikel verhalten sich also analog zu den Atomen in einem Festkörper, wobei die Blocking Temperatur in diesem Fall der Néel-Temperatur  $T_N$  entspricht. Das gleiche Verhalten wird ebenfalls für antiferromagnetische Nanopartikel beobachtet, die unter einer Temperatur  $T_B$  in einen kollektiven antiferromagnetischen Zustand übergehen [8].

## Kapitel 3

# Theorie der Streuung

Streumethoden gehören seit dem letzten Jahrhundert zu den wichtigsten Untersuchungsmethoden in der Physik. Mit ihrer Hilfe lassen sich kleinste Strukturen auflösen, ohne dass sie destruktiv auf die Proben wirken. Besonders geeignet zur Strukturanalyse sind Elektronen, Photonen und Neutronen, da deren Wellenlängen im Bereich der Größenordnung des zu untersuchenden Materials sind. Die Streuung mit Photonen, die Röntgenstreuung, ist gut verfügbar und wegen ihrer hohen Intensität und Eindringtiefe besonders gut dazu geeignet, die innere Struktur von Materie zu untersuchen.

Im Folgenden soll ein kurzer Einblick in die allgemeine Streutheorie gegeben werden (Kapitel 3.1). Zur Untersuchung der Probenmorphologie findet im Rahmen dieser Arbeit insbesondere die Kleinwinkelstreuung (Kapitel 3.2) und die anomale Kleinwinkelstreuung (Kapitel 3.3) Verwendung. Kapitel 3.4 schließt mit einem kurzen Überblick über die Methode der Streuung bei streifendem Einfall.

## 3.1 Grundlagen

Bei der *Streuung* trifft eine Welle mit Intensität  $I_0$  auf Materie und regt sie an allen Streuzentren  $\vec{r}$  zur Aussendung von Kugelwellen an (Abbildung 3.1).

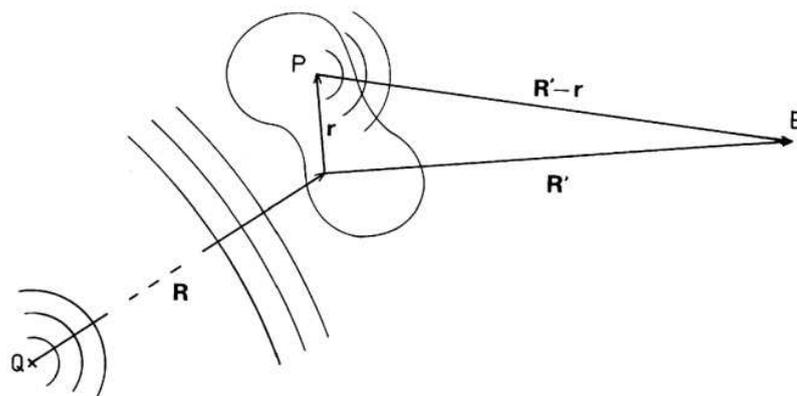


Abbildung 3.1: Beugung einer Welle an Materie mit vielen Streuzentren [18].

Ist die Quelle der Strahlung hinreichend weit entfernt, gilt die Annahme, dass es sich um eine ebene Welle mit *Wellenvektor*  $k$  handelt. Nach [18] ist die Amplitude der Welle am Ort P zur Zeit  $t$  dann

$$A_P = A_0 \cdot \exp\left(i\vec{k}(\vec{R} + \vec{r}) - i\omega_0 t\right). \quad (3.1)$$

Des Weiteren sei der Beobachter am Ort B sehr weit vom Ort der Streuung entfernt, so dass auch die ausfallende Welle näherungsweise als ebene Welle betrachtet werden kann. Die gesamte Streuung erhält man dann über eine Integration des kompletten Bereichs, deren Amplitude  $A_B$  nach [18] gegeben ist durch

$$A_B(t) \propto \exp(-i\omega_0 t) \cdot \int \rho(\vec{r}) \cdot \exp\left(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}\right) d\vec{r}. \quad (3.2)$$

So lange die *Streudichte*  $\rho$  zeitabhängig ist, also  $\rho = \rho(t)$  gilt, handelt es sich um eine Mischung aus *elastischer* und *inelastischer Streuung*. Sobald die Streudichte allerdings zeitunabhängig ist, tritt nur noch eine rein elastische Streuung auf, welche zur Strukturanalyse verwendet wird. Bei Streuexperimenten wird lediglich die Intensität der Streuung, also das Betragsquadrat der Streuamplitude, beobachtet und analysiert. Dabei geht jedoch die Information über die Phase verloren.

$$I(\vec{Q}) \propto |A_B|^2 \propto \left| \int \rho(\vec{r}) \cdot \exp\left(i\vec{Q} \cdot \vec{r}\right) d\vec{r} \right|^2 \quad (3.3)$$

$$\text{mit Streuvektor} \quad \vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}' \quad (3.4)$$

In Gleichung 3.3 ist zu sehen, dass die Intensität das Betragsquadrats der Fouriertransformierten der Streudichte  $\rho(\vec{r})$  ist. Es wird auf dem Detektor nicht die reale Struktur der gestreuten Probe dargestellt, wie es aus der Mikroskopie bekannt ist, sondern die reziproke Struktur. Mit der *Laue-Bedingung*

$$Q = |\vec{Q}| = \sqrt{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(2\theta)} \quad (3.5)$$

lässt sich die Größe des Streuvektors  $\vec{Q}$  aus den Wellenzahlen der einfallenden  $k$  und ausfallenden Welle  $k'$  bestimmen. Hierbei ist  $2\theta$  der Winkel zwischen einfallender und ausfallender Welle. Bei elastischer Streuung gilt ferner für den Betrag der Wellenzahl

$$k = |\vec{k}| = |\vec{k}'| = k' = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.6)$$

Dadurch vereinfacht sich Gleichung 3.5 zum Ausdruck

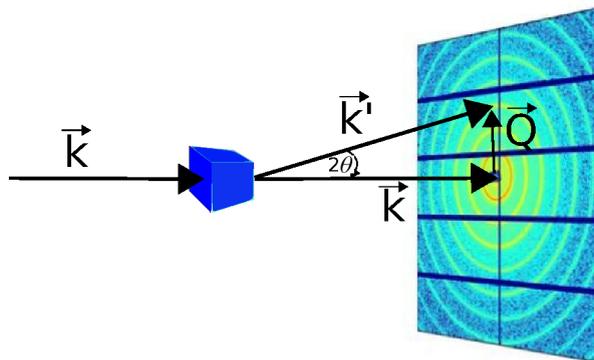
$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta). \quad (3.7)$$

Die Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden Strahlung muss in der Größenordnung der Strukturen in der zu untersuchenden Probe sein. Das ist die Voraussetzung dafür, dass die Welle gestreut wird. Daraus folgt, dass bei großen zu untersuchenden Strukturen ein kleiner

Streuvektor  $\vec{Q}$  gewählt werden muss und umgekehrt. Zur Untersuchung von Strukturen mit einer Größe von  $L = 1 \text{ nm}$  wird ein Streuvektor von  $Q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$  benötigt werden. Um Strukturen von  $10 \text{ nm}$  bei einer typischen Wellenlänge von  $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$  auflösen zu können, müsste ein Winkel von  $\theta = 0.9^\circ$  angefahren werden. Die Auflösung derart kleiner Winkel ist Gegenstand der Kleinwinkelstreuung. Sie wird im folgenden Kapitel erläutert.

## 3.2 Kleinwinkelstreuung

Bei der *Kleinwinkelstreuung*, im Folgenden mit KWS abgekürzt, handelt es sich um eine Streumethode, bei der die diffuse, elastisch gestreute Strahlung bei kleinen Streuwinkeln  $2\theta \leq 5^\circ$ , beobachtet wird, ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Bei Röntgenstrahlung handelt es sich um Strahlung der Energie  $1 - 30 \text{ keV}$ , d.h. es wird der Bereich  $Q = 10^{-3} - 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  untersucht. In diesem Bereich lassen sich durch den Zusammenhang  $D = 1/Q \geq 1 \text{ nm}$  charakteristische Dimensionen, wie sie beispielsweise bei Nanopartikeln auftreten, gut untersuchen. Alle Strukturen, deren Größe sich unterhalb dieser Schwelle befindet, erscheinen als homogene Masse ohne Streukontraste.



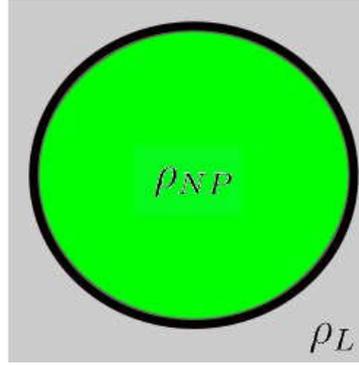
**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Kleinwinkelstreuexperimentes.

Röntgenstrahlung streut aufgrund der geringen Masse der Photonen an den Elektronen der Elemente. Damit ist die Streuung abhängig von der Elektronendichte der zu untersuchenden Probe, und es gilt

$$\rho_{el} = \frac{r_e \sum_j Z_j}{V_m} \quad (3.8)$$

mit dem Elektronenradius  $r_e = 2.81 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ , der Kernladungszahl  $Z_j$  des  $j$ -ten Elements und dem molekularen Volumen  $V_m$  [11].

Für Systeme, wie z.B. Nanopartikel in Lösung, benutzt man zur Untersuchung ein *Zwei-Phasen-Modell*, siehe hierzu Abbildung 3.3. Dabei wird zwischen der Dichte der Partikel  $\rho_{NP}$  und der Dichte des Lösungsmittels  $\rho_L$  unterschieden.



**Abbildung 3.3:** Zweiphasenmodell. Die erste Phase ist die Streuung am Nanopartikel  $\rho_{NP}$ , die zweite Phase ist die Streuung am Lösungsmittel  $\rho_L$ .

Die Röntgenstrahlung streut an den Nanopartikeln selbst und auch am Lösungsmittel, das die Teilchen umschließt. Die *Streudichte* bzw. der Streukontrast, der bei einem solchen Experiment beobachtet wird, setzt sich zusammen aus der Streudichte des Lösungsmittels  $\rho_L$ , häufig auch als Matrix bezeichnet, und der Streudichte des Partikels  $\rho_{NP}$ .

$$\Delta\rho = \rho_{NP} - \rho_L \quad (3.9)$$

Der Verlauf der Streuintensität  $I(Q)$  eines Systems von Nanopartikeln in Lösung setzt sich hierbei zusammen aus der Teilchenzahldichte  $n$ , dem Streukontrast zwischen Partikel und Lösemittel  $\Delta\rho$ , dem *Partikelformfaktor*  $P(Q)$  und einem *Strukturfaktor*  $S(Q)$ :

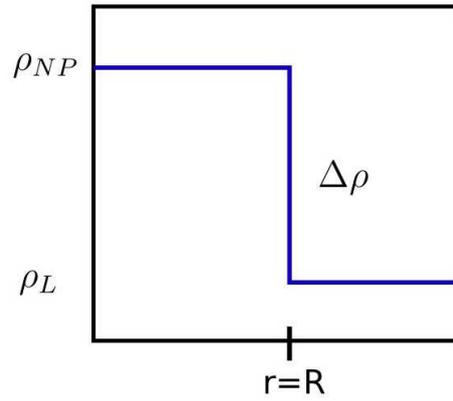
$$I(Q) = \frac{d\sigma(Q)}{d\Omega} = n \Delta\rho^2 P(Q) S(Q). \quad (3.10)$$

Der Strukturfaktor  $S(Q)$  gibt Aufschluss darüber, ob die Nanopartikel miteinander in Wechselwirkung stehen, und sich beispielsweise zueinander ausrichten oder agglomerieren, d.h. verklumpen. Bei sehr verdünnten Lösungen wird das immer unwahrscheinlicher und der Strukturfaktor geht gegen  $S(Q) = 1$ . Der Partikelformfaktor  $P(Q)$  hingegen beschreibt Form und Größe des zu untersuchenden Nanopartikels. Für  $Q = 0$  ist der Formfaktor dem Volumen des Partikels gleichzusetzen, d.h.  $P(Q = 0) = V$ . Eine genauere Erklärung des Partikelformfaktors ist Gegenstand der folgenden Kapitel.

### 3.2.1 Formfaktor für sphärische Partikel

Die Streuung von kugelförmigen Partikeln in Lösung kann durch ein Modell für den Partikelformfaktor sphärischer Partikel beschrieben werden. Die Herleitung des Partikelformfaktors orientiert sich größtenteils an der Referenz [10]. Der Ansatz dazu ist, dass ein Partikel mit endlicher Größe am Ort  $\vec{r}$  beschrieben wird durch den Vektor  $\vec{r} = \vec{r}_j + \vec{r}'$ . Der Vektor  $\vec{r}_j$  bezeichnet den Mittelpunkt des  $j$ -ten Partikels in der Lösung. Der Vektor  $\vec{r}'$  zeigt auf einen beliebigen Punkt im Partikel. Eingesetzt in Gleichung 3.2 erhält man eine Summation über die Streuung aller Partikel. Damit ergibt sich

$$A_B \sim \int_V \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \sum_{j=1}^N \int_{V_j} d\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\vec{r}} = \sum_{j=1}^N e^{i\vec{Q}\vec{r}_j} \int_{V_j^0} d\vec{r}' \rho(\vec{r}') e^{i\vec{Q}\vec{r}'} \quad (3.11)$$



**Abbildung 3.4:** Streulängendichteverteilung eines Nanopartikels innerhalb und außerhalb des Partikelradius  $R$  [11].

bzw.

$$\Rightarrow A_B \sim \sum_{j=1}^N A_j(0) \cdot f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}\vec{r}_j} \quad (3.12)$$

mit der normierten Streuamplitude  $f_j(\vec{Q})$  eines einzelnen Partikels

$$f(\vec{Q}) \equiv \frac{\int_{V_j^0} d\vec{r}' \rho(\vec{r}') e^{i\vec{Q}\vec{r}'}}{\int_{V_j^0} d\vec{r}' \rho(\vec{r}')} \quad (3.13)$$

Nimmt man an, dass es sich bei dem Partikel um eine Kugel mit homogener Massenverteilung handelt, so lässt sich für die Streudichte annehmen, dass

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \text{für } |\vec{r}| > R, \\ 1, & \text{für } |\vec{r}| \leq R. \end{cases} \quad (3.14)$$

Zur besseren Veranschaulichung ist dieser Zusammenhang in Abbildung 3.4 visualisiert.

Unter Benutzung von sphärischen Koordinaten berechnet sich die normierte Streuamplitude zu

$$f(Q) = 3 \cdot \frac{\sin(QR) - QR \cdot \cos(QR)}{(QR)^3} \quad (3.15)$$

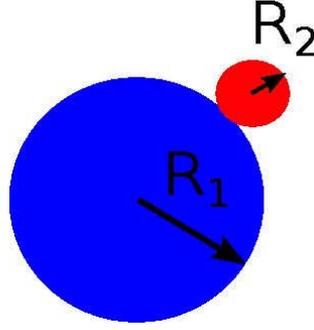
Verzichtet man auf die Normalisierung, ist das Volumen  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$  des Partikels hinzuzufügen. Es gilt

$$F(Q) = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot f(Q) = 4\pi R^3 \cdot \frac{\sin(QR) - QR \cdot \cos(QR)}{(QR)^3} \quad (3.16)$$

Der Partikelformfaktor  $P(Q)$  ist das Quadrat der Amplitude  $P(Q) = F(Q)^2$ .

### 3.2.2 Formfaktor für Partikel aus mehreren sphärischen Untereinheiten

Für Partikel, die aus mehreren Kugeln bestehen, ist die Berechnung des Formfaktors mathematisch aufwändiger. Die Herleitung der allgemeinen Formel wurde der Referenz [22] entnommen. Es soll an dieser Stelle nur die Herleitung für Partikel bestehend aus zwei Kugeln, also *Dimere*, beschrieben werden (Abbildung 3.5).



**Abbildung 3.5:** Darstellung eines Dimers, eines Partikels mit zwei Untereinheiten, die die Radien  $R_1$  und  $R_2$  besitzen.

Die Herleitung erfolgt analog zum Kugelformfaktor. Es wird die Amplitude  $A(Q)$  einer Anzahl von Kugeln am Ort  $\vec{r}_j$  betrachtet

$$A(\vec{Q}) = \sum b_j e^{-i\vec{Q}\vec{r}_j}. \quad (3.17)$$

Da die Kugeln jeweils endliche Ausdehnungen aufweisen, gilt  $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{s}$  mit  $\vec{s}$  als Kugelzentrum. Es ergibt sich für die Amplitude:

$$A(\vec{Q}) = \sum b_{ij} e^{-i\vec{Q}(\vec{r}'_i + \vec{s}_j)}. \quad (3.18)$$

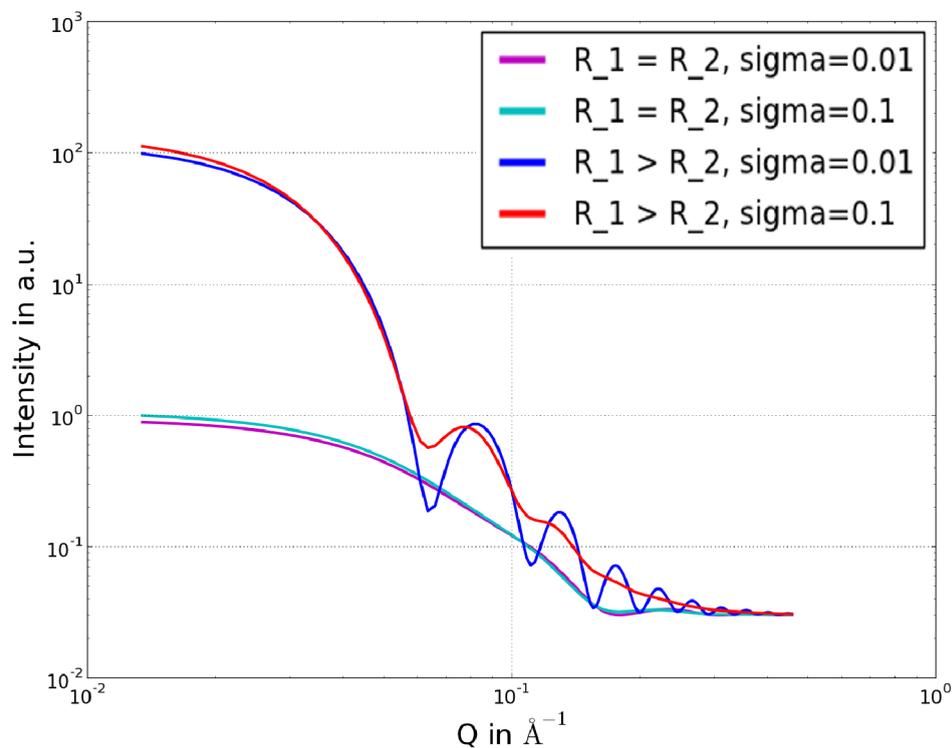
Die Intensität ist das Quadrat der Amplitude aufsummiert über alle kugelförmigen Anteile des Partikels. Es wird die Annahme gemacht, dass nicht jedes Teilpartikel dieselbe Streudichte  $b_{ij}$  hat.

$$\begin{aligned} I(Q) &= \sum b_{ij} b_{kl} e^{-i\vec{Q}\cdot(\vec{r}'_i + \vec{s}_j - \vec{r}'_k - \vec{s}_l)} \\ &= \sum b_{ij} e^{-i\vec{Q}\vec{r}'_i} \cdot b_{kl} e^{i\vec{Q}\vec{r}'_k} \cdot e^{-i\vec{Q}(\vec{s}_j - \vec{s}_k)} \\ &= \sum V_j \Delta\rho_j F(Q, R_j) \cdot V_k \Delta\rho_k F(Q, R_k) \cdot \frac{\sin(Qd_{jk})}{Qd_{jk}} \\ &= \underbrace{\sum V_j^2 \Delta\rho_j^2 \cdot P(Q, R_j)}_{\text{Selbststreuung}} + \underbrace{\sum_{j \neq k} V_j \Delta\rho_j F(Q, R_j) \cdot V_k \Delta\rho_k F(Q, R_k) \cdot \frac{\sin(Qd_{jk})}{Qd_{jk}}}_{\text{Interferenz}} \end{aligned}$$

Die gesamte Streuintensität setzt sich somit zusammen aus einem *selbststreuenden Term*, d.h. Streuung an einer der beiden Kugeln, und einem *Interferenzterm*. Der Interferenzterm beinhaltet einen *Phasenfaktor*  $\sin(Qd_{jk})/Qd_{jk}$  mit  $d_{jk}$ , der Distanz zwischen zwei Kugelmittelpunkten. Für Partikel mit zwei sphärischen Untereinheiten ergibt sich hieraus

$$I(Q) = I_1(Q) + I_2(Q) + 2 \cdot V_1 \Delta \rho_1 F(Q, R_1) \cdot V_2 \Delta \rho_2 F(Q, R_2) \cdot \frac{\sin(Q(R_1 + R_2))}{Q(R_1 + R_2)}. \quad (3.19)$$

Die beiden Intensitäten  $I_{1,2}(Q)$  sind die Intensitäten des reinen Kugelformfaktors aus Kapitel 3.2.1. Der Interferenzterm besteht aus einer Mischung der beiden Streuamplituden  $F(Q, R_{1,2})$ . Abbildung 3.6 zeigt die Auswirkung ausgewählter Parameter auf den Intensitätsverlauf des Modells bei Betrachtung von Dimeren. Bei stark unterschiedlichen Radien der beiden Kugeln sind deutlich die typischen Oszillationen der Kurve bei hohen Werten von  $Q$  zu erkennen. Die Auswirkung der Größenverteilung  $\sigma$ , die in Kapitel 3.2.3 näher erläutert wird, spielt bei einem solchen Unterschied ebenfalls eine gravierende Rolle. Bei der Simulation eines Partikels, das aus zwei gleich großen sphärischen Untereinheiten besteht, ist der Beitrag der Größenverteilung vernachlässigbar klein.



**Abbildung 3.6:** Simulation des Formfaktors für Partikel mit zwei kugelförmigen Untereinheiten bei Wahl unterschiedlicher Radien  $R$  und Größenverteilungen  $\sigma$ .

### 3.2.3 Die Größenverteilung

Die in Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 vorgestellten Formfaktor-Modelle liefern eine idealisierte Beschreibung der Realität. Bei der Herstellung von Nanopartikeln kann die Größe nur begrenzt kontrolliert werden. Die Wahrscheinlichkeit für absolut monodisperse Partikel ist sehr gering. Die Partikel weisen in der Regel eine gewisse Verteilung der Größe auf, die je nach Güte der Lösung unterschiedlich hoch sein kann. Um das Modell mit der Realität vergleichen zu können ist es notwendig, Gleichung 3.10 um die *Größenverteilung*  $D(R, R_0, \sigma)$  zu erweitern. Das ist möglich, indem über alle in der Lösung vorkommenden Radien der Partikel integriert wird.

$$I(Q) = n \Delta \rho^2 \int P(Q, R) D(R, R_0, \sigma) dR \quad (3.20)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei eine *Log-Normal-Verteilung* der Größen angenommen, siehe Gleichung 3.21. Sie hat den großen Vorteil, dass keine Radien in Betracht gezogen werden, die Null oder negativ sind. Selbst kleinste Radien können angepasst werden, ohne unphysikalische Größen anzunehmen.

$$D(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \cdot \exp\left(-\frac{\ln(2R/R_0)}{2\sigma^2}\right) \quad (3.21)$$

Die Auswirkung der Größenverteilung im Intensitätsverlauf von Abbildung 3.6 ist, wie schon im vorhergehenden Abschnitt dargelegt, darin zu sehen, dass die Minima der Kurve an Tiefe verlieren und verschmieren. Um die Größenverteilung bestimmen zu können, muss mindestens ein Minimum gemessen werden.

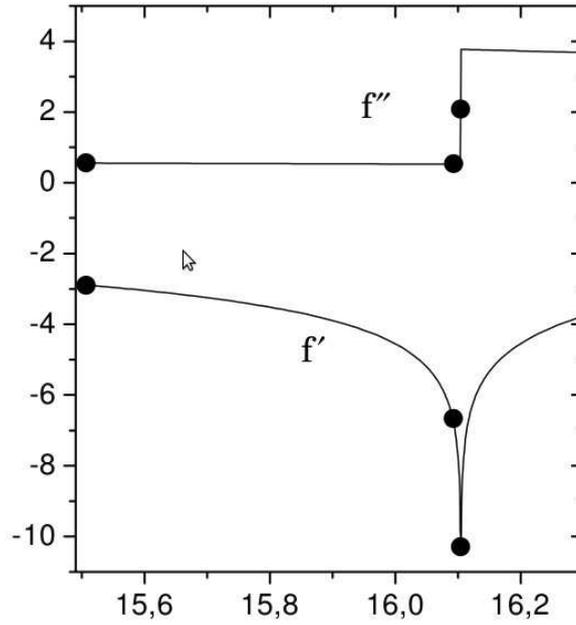
## 3.3 Anomale Kleinwinkelstreuung

Mit Hilfe der *anomale Röntgenkleinwinkelstreuung*, im folgenden ASAXS (engl. *Anomalous Small Angle X-Ray Scattering*), ist es möglich, den Kontrast zwischen einzelnen Elementen zu variieren, um sie besser beobachten und somit charakterisieren zu können. Bei dieser Methode wird die resonante Absorption der Elemente bei bestimmten Energien, sogenannten *Absorptionskanten*, ausgenutzt. Der *atomare Formfaktor* spielt hierbei eine große Rolle. Bei willkürlich gewählten Energien ist er oft nur abhängig von der Kernladungszahl des Elements  $f(Q) = f_0(Q) \approx Z$ . In der Nähe einer Absorptionskante wird  $f(Q)$  durch zwei Korrekturterme energieabhängig. Es gilt somit

$$f(Q, E) \simeq f_0(Q) + f'(E) + i f''(E). \quad (3.22)$$

Dies kann den Formfaktor deutlich ändern. Typische Änderungen der Korrekturterme auf den Formfaktor sind in Abbildung 3.7 exemplarisch für das Element Strontium ( $Z_{Sr} = 38$ ) an der K-Kante gegen die Energie  $E$  aufgetragen.

Indem man die Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  energieabhängig misst, erhält man die Korrekturterme auf den Formfaktor über die *Kramers-Kronig-Relationen*



**Abbildung 3.7:** Die Beiträge von  $f'$  und  $f''$  des Formfaktors ändern sich nahe der Absorptionskante beträchtlich und sind nicht mehr vernachlässigbar. Je näher die Energie an der Kante liegt umso größer sind diese Beiträge [15].

$$f''(E) = \frac{mc}{4\pi e^2 h} \cdot E \cdot \mu(E), \quad (3.23)$$

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} \int \frac{E' f''(E')}{E'^2 - E^2} dE', \quad (3.24)$$

mit  $m$  Masse,  $c$  Lichtgeschwindigkeit,  $e$  Elementarladung und  $h$  Planckschem Wirkungsquantum. Die Streuintensität, die an einer solchen Kante zu beobachten ist, setzt sich zusammen aus einem nicht-resonanten Teil  $F_{\text{non-res}}$ , einem Mischterm  $F_{\text{mix}}$  und einem resonanten Teil  $F_{\text{res}}$ , siehe Gleichung 3.25. Der Einfluss der Faktoren  $f'$  und  $f''$  ist abhängig vom Element und liegt in der Größenordnung  $10^{-3} - 10^{-2}$  des totalen Streuquerschnitts.

$$I(Q, E) = |F_{\text{total}}(Q)|^2 = |F_{\text{non-res}}(Q)|^2 + |F_{\text{mix}}(Q, E)|^2 + |F_{\text{res}}(Q, E)|^2 \quad (3.25)$$

Durch Subtraktion der Streuintensität von zwei Energien  $\Delta I(Q, E_1, E_2)$  bzw.  $\Delta I(Q, E_1, E_3)$  wird der resonante mit dem gemischten Beitrag separiert. Über Gleichung 3.26 erhält man dann die normierte Streukurve für den rein resonanten Beitrag, nämlich

$$|F_{\text{res}}(Q, E)|^2 = \left[ \frac{\Delta I(Q, E_1, E_2)}{f'(E_1) - f'(E_2)} - \frac{\Delta I(Q, E_1, E_3)}{f'(E_1) - f'(E_3)} \right] \cdot \frac{1}{K(E_1, E_2, E_3)} \quad (3.26)$$

mit

$$K(E_1, E_2, E_3) = f'(E_2) - f'(E_3) + \frac{f''^2(E_1) - f''^2(E_2)}{f'(E_1) - f'(E_2)} - \frac{f''^2(E_1) - f''^2(E_3)}{f'(E_1) - f'(E_3)}. \quad (3.27)$$

Durch die Normierung sind die Energien  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  miteinander vertauschbar. Die Energien, bei denen gemessen wird, müssen sorgfältig ausgewählt werden. Je geringer der Unterschied in den zugehörigen  $f'$  und  $f''$  umso näher liegen die Streukurven beieinander. Daraus resultierend wird es schwieriger und ungenauer den resonanten Beitrag zu berechnen [15].

### 3.4 Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Mit der Kleinwinkelstreuung oder der anomalen Kleinwinkelstreuung ist es möglich, die Morphologie der Nanopartikel innerhalb einer Lösung, also im ungeordneten, flüssigen Zustand zu messen und zu beschreiben. Zur Untersuchung der Morphologie der einzelnen Partikel sind Agglomerationen unerwünscht. Interpartikuläre Wechselwirkungen sind bei der Auftragung der Nanopartikellösungen jedoch dafür verantwortlich, dass sich dreidimensionale Strukturen bilden. Um Strukturen von hoher Ordnung beobachten zu können, wird Streuung unter streifendem Einfall verwendet, also bei kleinen Einfallswinkeln  $\alpha_i$ . Bei solch kleinen Winkeln ist die Fläche, die von dem Strahl gestreift wird, verhältnismäßig groß und eröffnet die Möglichkeit, 2D und sogar 3D Strukturen untersuchen zu können. Kleinwinkelstreuexperimente bei streifendem Einfall werden GISAS genannt, *Grazing Incidence Small Angle Scattering*. Die Beschreibung der Theorie eines GISAS-Experimentes orientiert sich hauptsächlich an Referenz [21]. Durch die Ordnung der zu untersuchenden Partikel entstehen an bestimmten Ausfallswinkeln Reflexe mit höherer Intensität. Der Aufbau eines solchen Experiments ist schematisch in Abbildung 3.8 dargestellt.

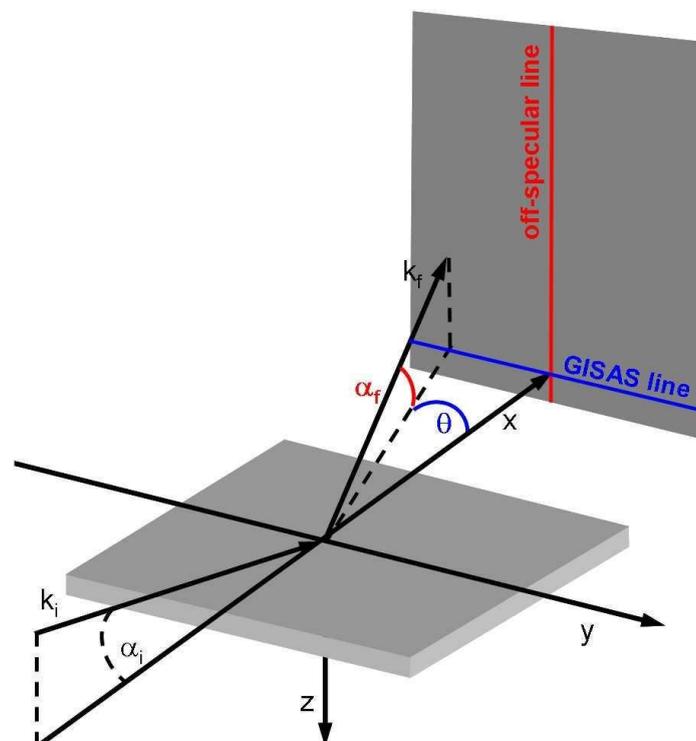


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines Streuexperimentes bei streifendem Einfall [11].

Im Aufbau werden die Parameter der einfallenden Welle mit dem Index  $i$  (für engl. *incident*) und der ausfallenden Welle mit dem Index  $f$  (für engl. *final*) gekennzeichnet. Der Winkel  $\alpha$  bezeichnet den Winkel des Strahles zur x-Achse mit der Wellenzahl  $k$ . Der Winkel  $\theta$  beschreibt die Ablenkung des Strahles in der Ebene. Die Komponenten des Streuvektors  $\vec{Q}$  werden durch die Gleichungen 3.28, 3.29 und 3.30 beschrieben [21].

$$Q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos(\alpha_f) \cdot \cos(2\theta) - \cos(\alpha_i)) \quad (3.28)$$

$$Q_y = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos(\alpha_f) \cdot \sin(2\theta)) \quad (3.29)$$

$$Q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)) \quad (3.30)$$

In Abbildung 3.8 ist bei  $\theta = 0$  die *offspekuläre Linie* zu sehen. Auf ihr liegt bei  $\alpha_i = \alpha_f$  der *spekuläre Reflex*, dessen Intensität sehr hoch ist.



## Kapitel 4

# Instrumente und Versuchsbeschreibung

In diesem Kapitel sollen die Instrumente und ihr Aufbau erläutert werden. Die Kleinwinkelstreuung und die anomale Kleinwinkelstreuung wurde an dem Instrument B1 am HASYLAB/DESY in Hamburg durchgeführt, ihr Aufbau wird in Kapitel 4.1 beschrieben. Die Untersuchungen an Proben von aufgetragenen Nanopartikeln wurden mit Hilfe der GISAXS Beamline BW4 am HASYLAB/DESY in Hamburg durchgeführt. Diese Beamline wird in Kapitel 4.2 vorgestellt. Die magnetischen Messungen an den Proben wurde mit Hilfe des PPMS, Physical Property Measurement System, durchgeführt, siehe Kapitel 4.3.

## 4.1 KWS-Beamline B1

Die Kleinwinkelstreuexperimente, deren Messungen im Rahmen dieser Arbeit ausgewertet und analysiert werden, wurden an der Beamline B1 am HASYLAB in Hamburg durchgeführt. Diese Beamline ist speziell zur Messung resonanter Kleinwinkelstreuung erbaut worden. Sie ist in der Lage, Strukturen von  $D = \frac{2\pi}{Q} = 0.5 - 100$  nm aufzulösen. Das Instrument deckt einen Energiebereich von 4.9 – 35keV ab. In Abbildung 4.1 ist der Aufbau von B1 am HASYLAB schematisch dargestellt. Die gewünschte Energie wird mit Hilfe zweier Monochromatoren aus asymmetrisch geschnittenen Si(311)-Kristallen ausgewählt. Absortionsmessungen können an Proben und Standardproben durchgeführt werden, um die Energieskala, Intensitätsskala und das Strahlzentrum zu kalibrieren. Die Proben werden in einer Vakuumkammer installiert, um Streuung an Luftmolekülen zu verringern. Durch Bewegung des Probenhalters in y-Richtung kann die Probe in und aus dem Strahl gefahren werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die Probe um die y- und x-Achse zu rotieren. Der Probenhalter fasst 11 Proben gleichzeitig. Der Strahl an der Probenposition hat eine Größe von 1mm horizontal und 1mm vertikal. Die gestreuten Photonen werden auf einem zweidimensionalen ortsauflösenden Detektor aufgenommen. Der Detektor kann in vier verschiedenen Abständen von der Probe positioniert werden, 935, 1334, 1785, 2685 oder 3635 mm. Es ist üblich, Messungen sowohl bei kurzer Detektor-Probe-Distanz, als auch bei großer durchzuführen. Auf diese Weise kann ein größerer  $Q$ -Bereich abgedeckt werden.

Die wichtigsten Beamlinparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Layout of ASAXS beamline B1 at HASYLAB, Hamburg with PILATUS 1M and MYTHEN detectors 2010

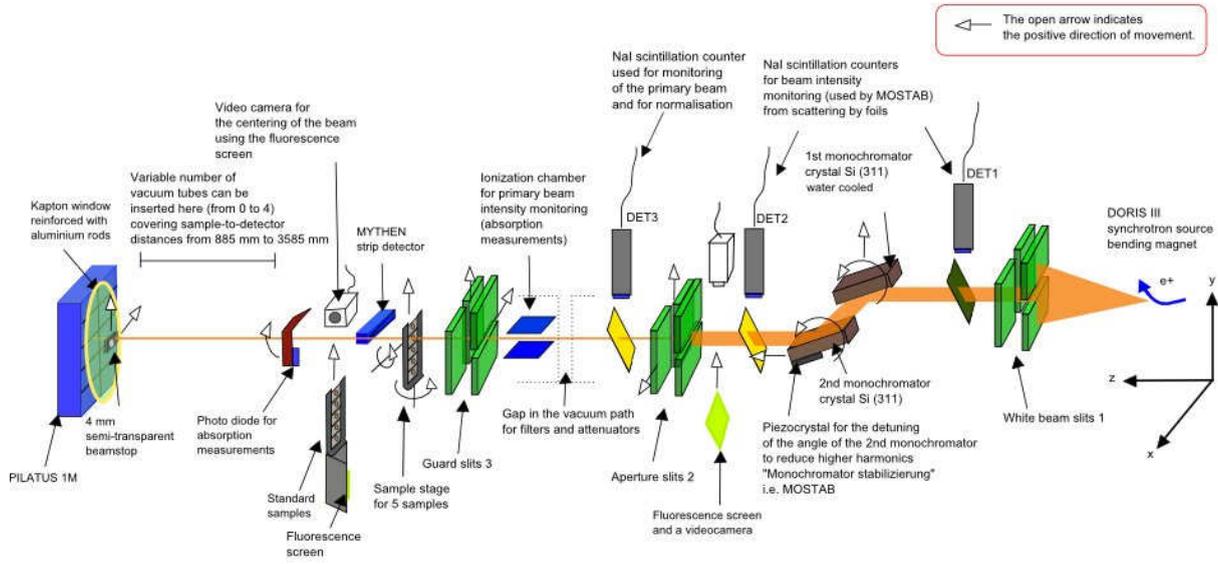


Abbildung 4.1: Skizze der Beamline B1 am HASYLAB/DESY in Hamburg [3].

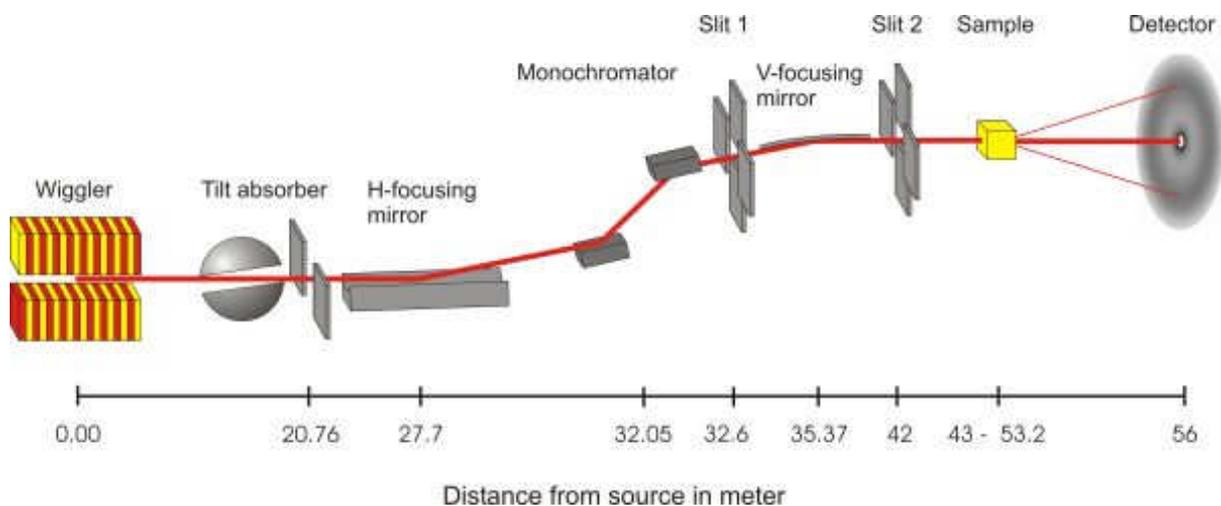
Parameter	Zahl
Energiebereich	4.9 – 35 keV mit Si(311)
Energieauflösung	$\frac{\Delta E}{E} < 5 \times 10^{-5}$ mit Si(311)
Photonfluß am Probenort	$\approx 10^8 \frac{\text{Zahl der Teilchen}}{\text{sec}}$
Strahlgröße am Probenort	1 mm × 1 mm
Distanz Probe-Detektor	935, 1334, 1785, 2685 oder 3635 mm

Tabelle 4.1: Parameterangaben zur Beamline B1 [3].

Für Messungen stehen zwei Detektoren zur Auswahl. Da für die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, nur einer von beiden benutzt wurden, soll auf die Beschreibung des zweiten Detektors verzichtet werden. Bei dem benutzten zweidimensionalen Detektor handelt es sich um einen 2D PILATUS 1M Detektor. Die Pixelgröße liegt bei  $172\mu\text{m}$ . Das Detektorareal ist  $169 \times 179\text{mm}^2$  groß. Jedes einzelne Pixel ist in der Lage ein Millionen von Photonen aufzunehmen, bevor die Sättigung erreicht wird.

## 4.2 GISAXS-Beamline BW4

Kleinwinkelstreuexperimente bei streifendem Einfall wurden an der Beamline BW4 am Hasylab in Hamburg durchgeführt. Diese Beamline ist speziell für die Durchführung von KWS-Experimenten und KWS-Experimenten bei streifendem Einfall entwickelt worden. Die Gesamtlänge des Instruments liegt bei 56 m. Der Synchrotronstrahl wird mit Hilfe eines Spiegels horizontal fokussiert und mit einem Doppel-Kristall-Monochromator aus Si(111) Kristallen wird die gewünschte Wellenlänge eingestellt. Zwei Schlitze und ein weiterer Spiegel sorgen für eine vertikale Fokussierung des Strahles bevor er danach zur Probe gelangt. Der Strahl hat beim Probenort eine Größe von  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ . Die Probe wird auf einem Probentisch mittig positioniert und kann von außen in und aus dem Strahl gefahren werden. Der Abstand Probe-Detektor beträgt bei dieser Beamline 2110 mm. Es können Strukturen von 3 nm bis  $> 300$  nm aufgelöst werden.



**Abbildung 4.2:** Schematischer Aufbau der Beamline BW4. An dieser Beamline wurden GISAXS-Messungen durchgeführt [3].

Der benutzte Detektor war ein marCCD165-Detektor mit einer Anzahl von  $2048 \times 2048$  Pixeln. Die Pixel haben jeweils eine Größe von  $79.1 \times 79.1 \mu\text{m}^2$ , so dass der Detektor einen Durchmesser von 165 mm hat.

## 4.3 PPMS-Physical Property Measurement System

Das PPMS mit Vibrationsmagnetometeroption (VSM) wurde für die magnetischen Messungen der Proben benutzt. In Abbildung 4.3 ist ein Querschnitt durch die Probenkammer zu sehen. In der Probenkammer muss ein zusätzlicher Aufsatz für die VSM-Option installiert werden, der im weiteren mit *Puck* bezeichnet wird. Die Probe wird in einen nicht magnetischen Probenhalter gefüllt und in die Probenkammer gebracht.

Die Geometrie des Pucks ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Er beinhaltet zwei Spulen in einem Abstand  $S = 7.11$  mm zueinander. Die Position der Probe wird so kalibriert, dass sie sich für die Messung genau zwischen den beiden Spulen befindet.

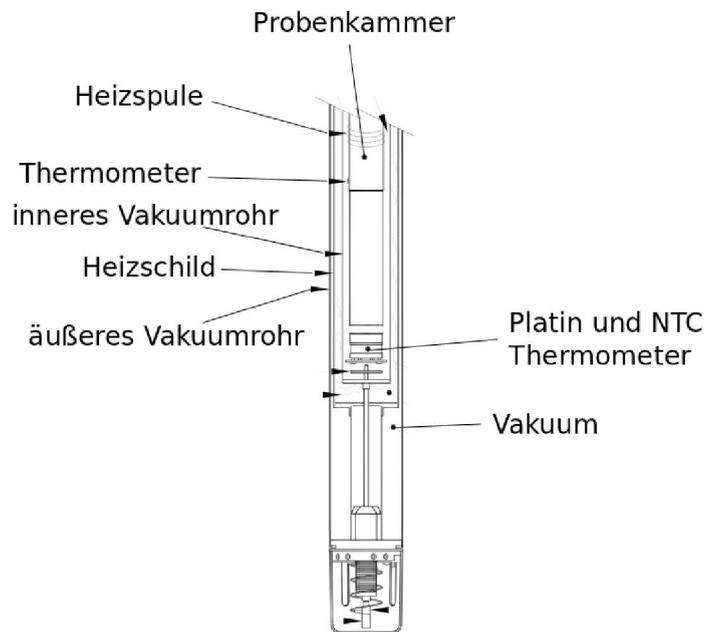


Abbildung 4.3: Aufbau der Probenkammer des PPMS [6].

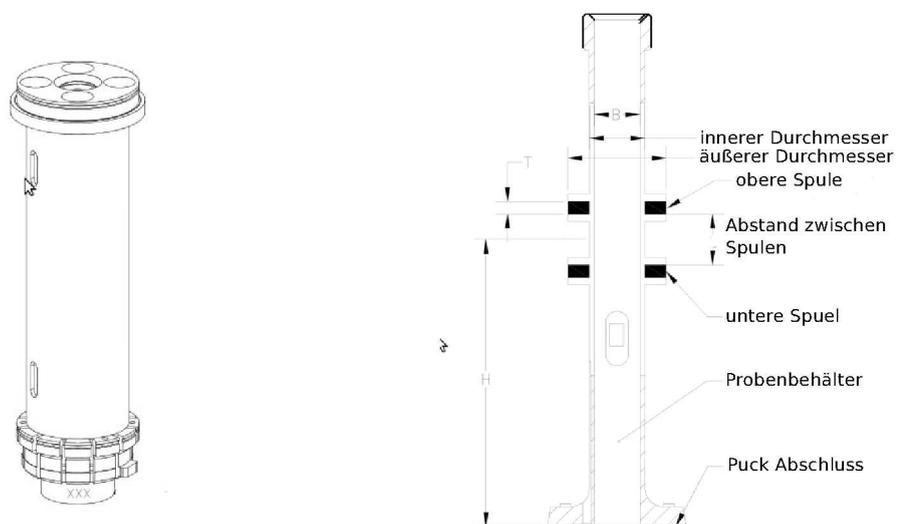


Abbildung 4.4: Abbildung des Pucks sowie ein Querschnitt durch ihn. Die internen Abmessungen des Puck sind wie folgt: Durchmesser des Probenbehälters ( $B$ ) = 6.33 mm, Spulendicke ( $T$ ) = 1.78 mm, Spulenabstand ( $S$ ) = 7.11 mm, innerer Durchmesser der Spulen  $D_i$  = 7.73 mm, äußerer Durchmesser der Spulen  $D_a$  = 13.7 mm, Höhe Puck-Abschluss bis Mitte der Spulen ( $H$ ) = 40.1 mm [6].

---

Für die Messung wird die Probe senkrecht zwischen den zwei normalleitenden Spulen oszillieren und misst die Magnetisierung einer Probe durch den induzierten Strom in den Spulen. Die Umrechnung folgt der Formel:

$$V_{\text{Spulen}} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (4.1)$$

mit C als Kopplungskonstante, m als DC magnetisches Moment der Probe, A als Amplitude der Oszillation und f der Frequenz der Oszillation.



## Kapitel 5

# FePt@MnO-Nanodimere

Der Focus der Nanopartikelphysik liegt auf der Möglichkeit der Datenspeicherung. Magnetische Nanopartikel können mit einer geringeren Größe hergestellt werden, als es bei magnetische Domänen der Fall ist. FePt Nanopartikel z.B. weisen bei der geordneten  $L_{1,0}$  Gitterstruktur eine hohe Anisotropiekonstante  $K$  auf. Da Anisotropiekonstante und Blocking Temperatur direkt proportional zueinander sind, bedeutet das, dass diese Partikel bei Raumtemperatur im kollektiv ferromagnetischen Zustand sind. Das bedeutet, dass FePt Nanopartikel mit einer geordneten Struktur hervorragend für die Datenspeicherung geeignet sind. Diese Art von Nanopartikeln ist jedoch in der jüngeren Vergangenheit schon sehr gut untersucht worden, siehe z.B. Referenzen [25] oder [26]. Unser Kooperationspartner Oskar Köhler aus der Gruppe von Professor Tremel vom Institut für inorganische und analytische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz haben die FePt Nanopartikel mit einem zweiten Partikel, einem MnO Nanopartikel, kombiniert. Sie synthetisieren FePt@MnO-Nanodimere in verschiedenen Größen und haben sie uns für physikalische Untersuchungen zur Verfügung gestellt. In Kapitel 5.1 soll kurz auf die Synthese der Nanodimere eingegangen werden. Kapitel 5.1.3 stellt die Partikel vor, die in dieser Arbeit untersucht werden. Die Kapitel 5.2, 5.3 und 5.4 behandeln die Messungen der Proben und ihre Analysen.

## 5.1 Synthese der Heterodimer-Nanopartikel

Die Nanopartikelsynthese besteht aus mehreren Arbeitsschritten, die sorgfältig durchgeführt werden müssen. Für die Dimere wurden zunächst die FePt-Nanopartikel in der gewünschten Größe synthetisiert, um später diese Partikel als Keime für das Kristallwachstum der MnO Partikel zu benutzen. Die MnO-Nanopartikel wachsen epitaktisch auf die Keimpartikel auf und bilden zusammen mit ihnen die Dimere. Hier soll zunächst eine kurze Beschreibung der FePt-Synthese gegeben werden, um im Anschluss daran das Verfahren zur Dimerbildung zu erklären.

### 5.1.1 FePt

Die Synthese der FePt-Nanopartikel hält sich größtenteils an die Referenz [26]. Unter Argonatmosphäre wird Platinacetylacetonat ( $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ), 1,2-Hexadecandiol, Ölsäure und Oleylamin in Dioctylether gelöst. Die Mischung wird auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt um die Lösung zu entgasen. Nach diesem Vorgang wird die Lösung auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und Eisenpentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) hinzugefügt, siehe dazu auch Abbildung 5.1. Durch das Erhitzen zerfallen die metallorganischen Verbindungen und es entstehen Kristallisationskeime. Abschließend werden die Partikel durch ein weiteres Erhitzen auf die Temperatur von  $298^\circ\text{C}$  aufgrund des *LaMer-Mechanismus* synthetisiert. Der LaMer Mechanismus beschreibt den Vorgang einer Nukleation in einer Lösung bei Übersättigung. Um die fertigen FePt-Nanopartikel zu stabilisieren und vor Agglomeration zu schützen wird zuletzt Ölsäure und Oleylamin hinzugegeben, Die Ölsäure ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ) besitzt eine hydrophile  $\text{COOH}$ -Gruppe und das Oleylamin eine hydrophile  $\text{NH}_2$ -Gruppe, die sich an die Partikeloberfläche anlagern. So zeigen die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten weg vom Partikel. Das fertige Produkt wird dann in Toluol unter Argonatmosphäre bei  $4^\circ\text{C}$  aufbewahrt [23].

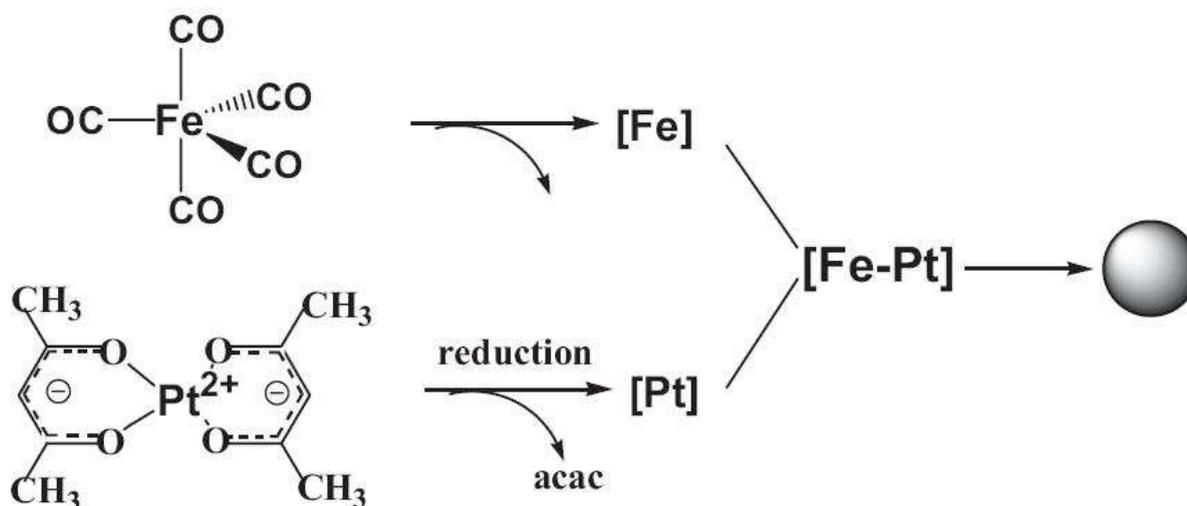
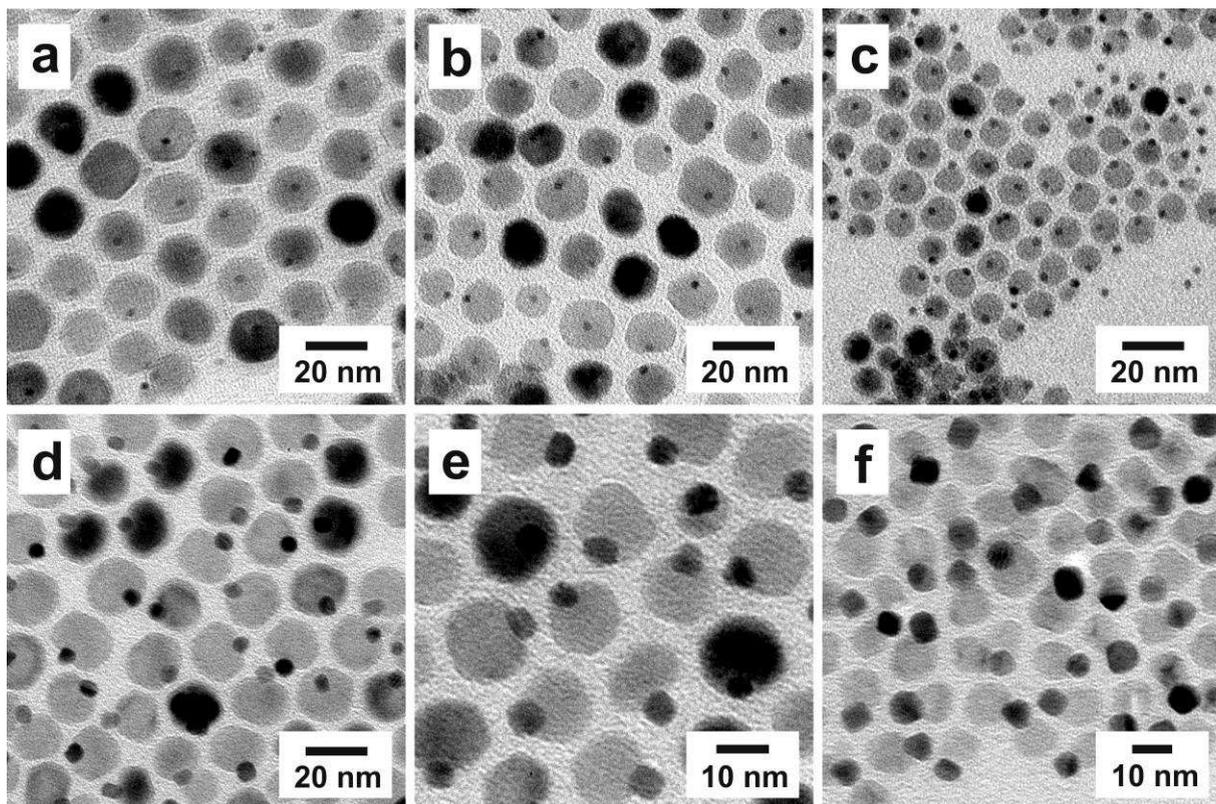


Abbildung 5.1: Schema des Synthesevorgangs für FePt-Nanopartikel [25].

### 5.1.2 FePt@MnO

Der zweite Schritt der Synthese besteht darin das MnO herzustellen, dafür wird  $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  und Ölsäure in Methanol gelöst. In die Lösung wird NaOH tröpfchenweise hinzugegeben um langsam MnO zu synthetisieren. Das Endprodukt wird mit Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Schlussendlich wird das Produkt unter Hochvakuum bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet, was einen wachsartigen roten Feststoff entstehen lässt.

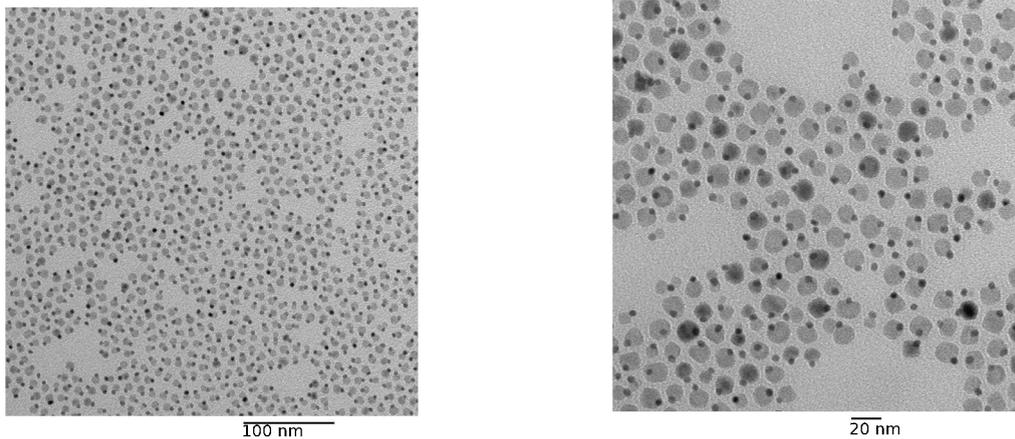
Zur Synthese der FePt@MnO Nanodimere werden die FePt Nanopartikel, wie oben bereits erwähnt, als Keime benutzt und zusammen mit dem Manganoleat, Ölsäure, Oleylamin und Octadecen vorgelegt. Die Lösung wird unter Argonatmosphäre auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt und drei mal entgast. Um das MnO zum Wachstum einer Domäne auf den FePt Nanopartikeln zu bringen wird danach die Temperatur innerhalb weniger Minuten auf  $315^\circ\text{C}$  gebracht und einige Minuten konstant beibehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Partikel durch Fällen mit Aceton und Zentrifugieren gewaschen und zur Aufbewahrung in Toluol gelöst [23]. Auch die Größe der MnO-Domäne kann durch die eingesetzte Menge an Manganoleat beliebig variiert werden, siehe dazu Abbildung 5.2.



**Abbildung 5.2:** Die Nanodimere können in verschiedenen Größen synthetisiert werden. Beispiele: (a) 3 nm@17 nm, (b) 3 nm@15 nm, (c) 3 nm@9 nm, (d) 6 nm@17 nm, (e) 6 nm@12 nm, (f) 6 nm@9 nm [23].

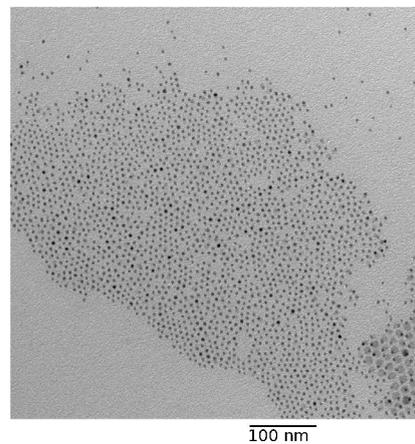
### 5.1.3 FePt@MnO Proben

An dieser Stelle sollen kurz die uns zur Verfügung gestellten Proben vorgestellt werden. Bei den Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, handelte es sich um FePt@MnO Nanodimere in den Größen 5nm@10nm und 5nm@14nm. Es lagen zwei Proben der Größe 5nm@14nm vor, die im Folgenden mit FMO-1 und FMO-4 bezeichnet werden, und eine Probe in der Größe 5nm@10nm, die mit FMO-3 bezeichnet wird. In Abbildung 5.3 sind TEM-Darstellungen gezeigt. Auf der linken Seite ist die Probe FMO-3 gezeigt und in der rechten Abbildung ist FMO-1 zu sehen.



**Abbildung 5.3:** TEM-Aufnahmen der Proben FMO-3, links, und FMO-1, rechts.

Aus der Betrachtung der TEM-Bilder lässt sich schon eine erste Einschätzung der Proben gewinnen. Die Probe FMO-1 weist eine größere Dispersität vor als die Probe FMO-3. Dieser Eindruck kann jedoch täuschen, da TEM-Bilder nur einen sehr kleinen Ausschnitt aus der gesamten Probe zeigen. In beiden Proben ist beispielsweise kein großer Anteil an einzelnen FePt Nanopartikeln zu sehen, aber bei dem TEM Aufnahmen, die am Rand der Proben gemacht wurden, Abbildung 5.4, ist deutlich zu sehen, dass ein hoher Überschuss an einzelnen FePt Teilchen vorhanden ist.



**Abbildung 5.4:** TEM-Aufnahme am Rand der Probe FMO-3.

## 5.2 Strukturelle Charakterisierung der einzelnen Nanodimere

### 5.2.1 Röntgenkleinwinkelstreuung

Röntgenkleinwinkelstreuung (KWS) wurde an 3 verschiedenen Proben der FePt@MnO Dimere mit unterschiedlichen Größenverhältnissen gemessen. Durch die bei der Synthese verwendete Stoffmenge und den anschließend angefertigten TEM-Bildern wurden die Größen der Untereinheiten der Dimere grob abgeschätzt. Hierbei ergab sich für die Proben FMO-1 und FMO-4 ein Größenverhältnis von 5nm@14nm und für die Probe FMO-3 5nm@10nm. Mit Hilfe der KWS Messungen konnten sowohl die Größen der sphärischen Untereinheiten als auch die Größenverteilungen bestimmt werden. Für die Messungen wurde jede Probe zweimal je 10-fach verdünnt und in Hilgenberg Quartzkapillare mit 1.5 mm Innendurchmesser und einer Wanddicke von 0.01 mm gefüllt. Die Kapillare wurden dann mit PPMA Stopfen und Loctite 408 Kleber verschlossen. Jede Probe wurde also unverdünnt, 1:10-verdünnt und 1:100-verdünnt gemessen. Die Messungen wurden an der Beamline B1/JUSIFA, siehe Kapitel 4.1, bei einer Energie von 6.5 keV durchgeführt. Die Detektordistanz betrug 935 mm. Die von dem 2D Detektor aufgenommenen Daten wurden radial aufsummiert und gemittelt. Zur Auswertung wurde das Programm Plot.py von Artur Glavic benutzt, der Formfaktor für Dimere wurde von Denis Korolkov programmiert. Alle in diesem Kapitel dargestellten Messungen wurden bei Raumtemperatur und Vakuum aufgenommen.

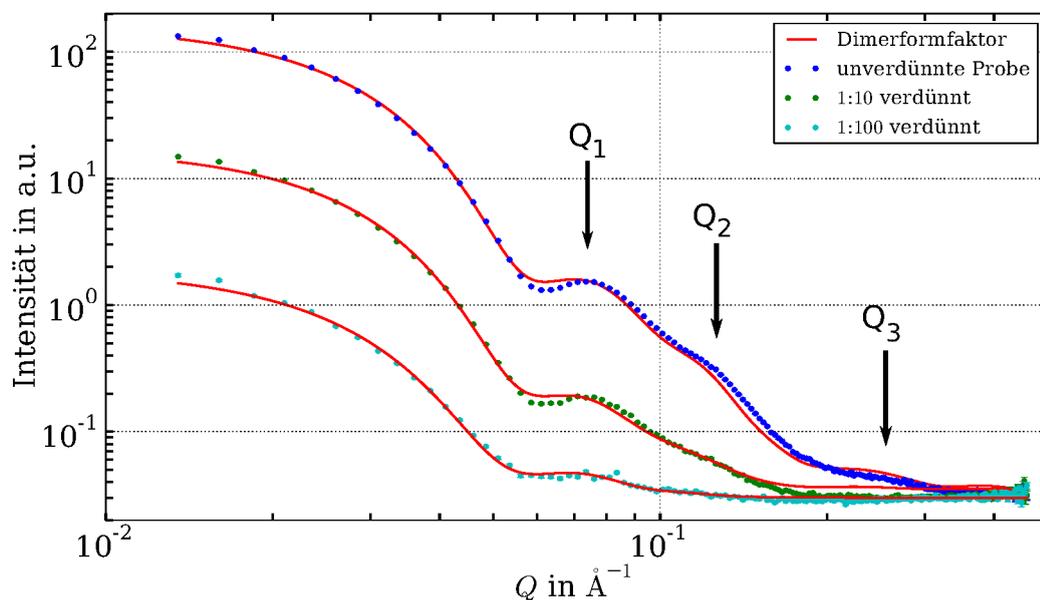


Abbildung 5.5: Röntgenkleinwinkelstreuung an drei verschiedenen Lösungszuständen der Probe FMO-1.

In Abbildung 5.5 ist die Messung der Probe FMO-1 mit den dazugehörigen verdünnten Lösungen zu sehen, in blau die unverdünnte Lösung, in grün die 1:10 verdünnte Lösung und in türkis die 1:100 verdünnte Lösung. Es wurde die Intensität in Abhängigkeit vom

Betrag des Streuvektors  $Q$  doppeltlogarithmisch aufgetragen. An die Messdaten wurde der Dimerformfaktor (rote Kurven) aus Gleichung 3.19 in Kapitel 3.2.2 angepasst. Neben dem Modell für Dimere war es notwendig, zusätzlich einen Kugelformfaktor zu addieren, um die Messdaten beschreiben zu können. Die FePt Anteile in den Dimeren und die einzelnen FePt Nanopartikel wurden in Größe und Verteilung gleich angenommen, da sie aus der gleichen Synthese stammen. Bei der Synthese bleiben immer einzelne FePt-Nanopartikel ohne MnO-Beitrag in der Lösung erhalten. Überschüssige FePt Nanopartikel sind nur schwer aus der Lösung zu entfernen. In der Abbildung sind mehrere Maxima zu erkennen, das erste Maximum bei  $Q_1 \approx 8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$  liefert das Modell für Dimere, während das zweite Maximum bei ca.  $Q_2 \approx 0.12 \text{ \AA}$  und die hohe Steigung durch den Guinier-Bereich des Kugelformfaktors für Partikel mit  $R \approx 25 \text{ \AA}$  verursacht wird. Das dritte Maximum an der Stelle  $Q_3 \approx 0.22 \text{ \AA}$  ist das erste Maximum des Kugelformfaktors für die einzelnen Partikel. Die Anpassung des Modells stimmt im Bereich der kleinen Werte für  $Q$  mit den Daten überein. Bei den Oszillationen liegen die Maxima der angepassten Kurve vor denen der Messung. Die Anpassung an die Daten der Probe FMO-1 liefern einen mittleren MnO-Radius von  $R_{MnO} = (74.4 \pm 0.1) \text{ \AA}$ . Der mittlere Radius der FePt-Nanopartikel wird zu  $R_{FePt} = (22.8 \pm 0.3) \text{ \AA}$  bestimmt. Die leichte Verschiebung der Anpassung im Vergleich zu den Daten lässt darauf schließen, dass beide Radien unterschätzt wurden. Die Größenverteilung  $\sigma$  sollte aufgrund der gut erkennbaren Oszillationen klein sein. Aus der Anpassung wird sie zu  $\sigma_{MnO} = (12 \pm 1)\%$  und  $\sigma_{FePt} = (6 \pm 1\%)$  bestimmt. Der Anteil der einzelnen FePt Nanopartikel lag bei 7%. Der Vergleich der Intensitäten der Probe bei kleinen  $Q$ -Werten bestätigt die Angabe der Verdünnung von 1:10 und 1:100, da auch der Betrag der Intensität um eine bzw. zwei Größenordnungen zurückgeht. Die Steigung in diesem Bereich, die bei allen Verdünnungen dieser Probe annähernd gleich bleibt, ist ein Hinweis darauf, dass die Nanodimere einzeln in der Lösung sind. Es ist kein Strukturfaktor  $S(Q)$  in den Kurven zu erkennen, d.h. die Partikel sind nicht agglomeriert.

Die Abbildung 5.6 zeigt die KWS-Messungen an der Probe FMO-3. Die Auftragung und der Verlauf der Kurven sind vergleichbar zu Abbildung 5.5. Bei diesen Messungen musste ebenfalls ein zusätzlicher Kugelformfaktor hinzugefügt werden, um einzeln vorkommende FePt Nanopartikel zu beschreiben. Die Durchmesser dieser Probe wurde mittels REM-Aufnahmen auf 5nm@10nm geschätzt. Aus den Anpassungen der beiden Formfaktoren für Dimere und Kugeln wurde ein Radius  $R_{MnO} = 54.3 \pm 0.4 \text{ \AA}$  für die MnO Partikel und für die FePt Partikel ein Radius  $R_{FePt} = 24.3 \pm 0.4 \text{ \AA}$  erhalten. Die Positionen der Maxima der angepassten Kurve sind bei dieser Probe zu größeren  $Q$ -Werten verschoben, d.h. die Radien wurden gering unterschätzt. Die Oszillationen sind sehr verschmiert und die Maxima nur schwach erkennbar. Das lässt auf eine hohe Größenverteilung  $\sigma$  schließen und auf einen höheren Anteil an einzelnen FePt Partikeln. Die Werte aus den Anpassungen für die Größenverteilung liegt bei  $\sigma_{MnO} = (9 \pm 1)\%$  für die MnO Partikel und für die FePt Partikel von  $\sigma = (12 \pm 1)\%$ . Die Größenverteilung der MnO Anteile der Dimere ist sogar geringer als bei der Probe FMO-1. Der Anteil der einzelnen FePt Partikeln lag bei 14% und ist damit wie erwartet höher als bei der Probe FMO-1.

Abbildung 5.7 zeigt in doppeltlogarithmischer Darstellung die Messungen und Anpassungen an die Probe FMO-4 und deren Verdünnungen. Die unterschiedlichen Intensitäten der drei Lösungen bestätigt die Verdünnung der ursprünglichen Lösung um 1:10 und 1:100. Aufgrund des Verlaufs der Kurven bei kleinen  $Q$ -Werten und die Ähnlichkeit aller drei

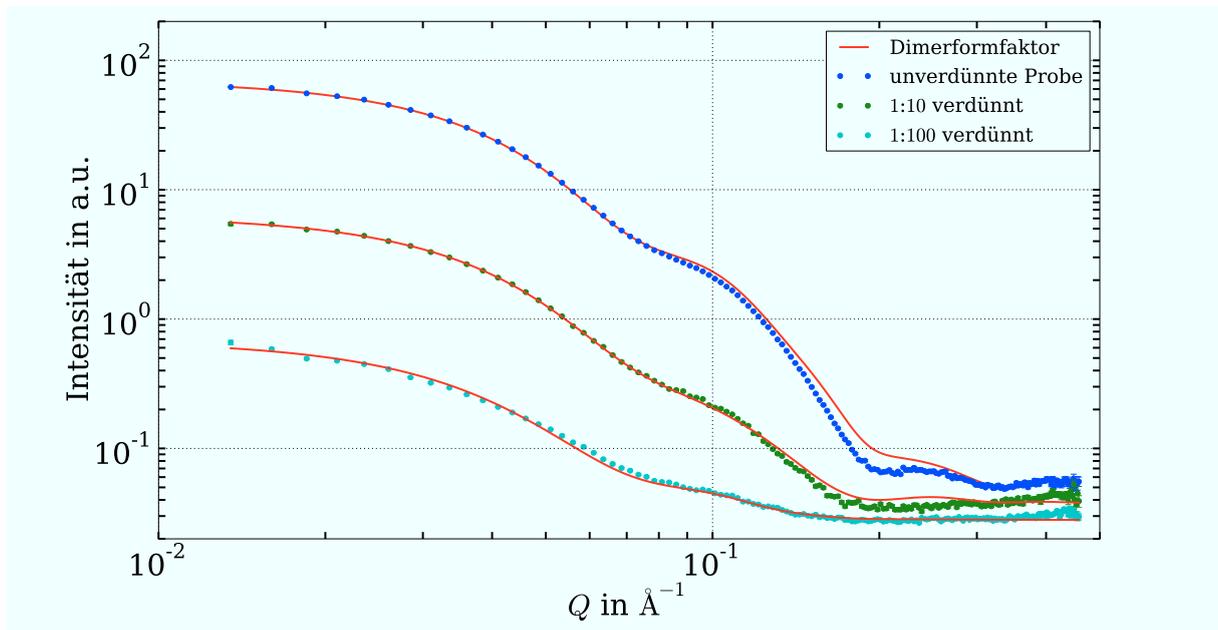


Abbildung 5.6: Röntgenkleinwinkelstreuung an drei verschiedenen Lösungszuständen der Probe FMO-3.

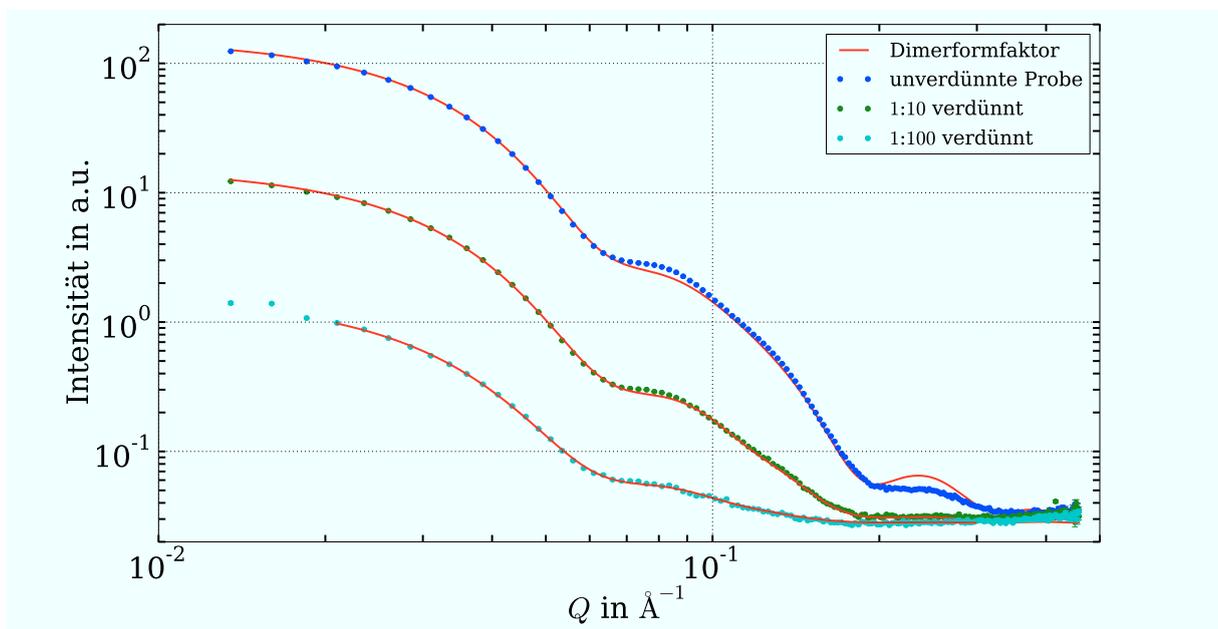


Abbildung 5.7: Röntgenkleinwinkelstreuung an drei verschiedenen Lösungszuständen der Probe FMO-4.

Kurven in diesem Bereich wird auch hier der Strukturfaktor der Probe auf  $S(Q) = 1$  genähert und in der Anpassung nicht beachtet. Die Radien der beiden Untereinheiten wurden mit  $R_{MnO} = 64.3 \pm 0.5 \text{ \AA}$  und  $R_{FePt} = 24.3 \pm 0.4 \text{ \AA}$  aus der Anpassung erhalten. Ähnlich wie bei Abbildungen 5.6 sind die Radien auch hier etwas unterschätzt worden. Die Anpassung ist an den Stellen der Maxima zu größeren  $Q$ -Werten verschoben. Die Dispersität der Größen sollte im Vergleich zur Probe FMO-3 geringer sein. Die Oszillationen sind etwas klarer zu erkennen. Aus der Anpassung wurden die Größenverteilungen zu  $\sigma_{MnO} = (12 \pm 3)\%$  und  $\sigma_{FePt} = (5 \pm 1)\%$  bestimmt. Bei der unverdünnten Lösung der Probe wurde der Anteil der FePt Partikel mit 7% unterschätzt. Das ist gut erkennbar an dem ausgeprägten Maximum im Bereich großer  $Q$ -Werte.

Bei allen drei Proben ist im Bereich großer  $Q$ -Werte ein Anstieg der Streukurven zu erkennen. Das kann von dem Beitrag des Lösungsmittels zur Streuung herrühren, da das Molekül von Toluol mit einem Radius von  $R_{Tol} \simeq 3 \text{ \AA}$  sehr groß ist. Eine andere Möglichkeit ist, dass sich innerhalb der Lösung Ansammlungen des Shell-Materials Ölsäure gebildet haben. Ölsäure und Toluol sollten aber aufgrund der geringen Streulängendichte im Vergleich zu Mangan oder Platin, deren Streulängendichte eine Größenordnung höher liegen als die der Ölsäure, unter Röntgenstrahlung kaum sichtbar sein sollten. Zusätzlich zu dem Toluol wurde ein konstanter Untergrund von  $bg = 0.0035$  angenommen. Diese Größe könnte leicht überschätzt sein. Das ist in Abbildung 5.5 bei der Messung der 1:10 (grüne Messpunkte) verdünnten Probe zu erkennen. Hier liegt die angepasste Kurve erkennbar über den Daten. Der Anteil der einzelnen FePt Nanopartikeln wurde per Hand abgeschätzt.

Allgemein ist zu sagen, dass das Dimermodell einige Schwächen aufweist. Die Partikel sind keine perfekten Kugeln und können Flächen oder Facetten haben. Insbesondere bei großen Partikeln ist es bei der Synthese schwierig die Kugelform beizubehalten, da die Gitteranisotropieenergie und die Volumenanisotropie durch die große Veränderung zwischen dem Anteil der Volumenatome zu Oberflächenatomen und deren Bindungsverhältnissen immer mehr an Bedeutung gewinnt. Ein weiterer Schwachpunkt ist, dass der Abstand  $d$  zwischen den beiden Kugelmittelpunkten nicht als Parameter angepasst wurde. Eines der beiden Untereinheiten des Dimers muss an der Schnittstelle eine Kante haben. Da das MnO epitaktisch an die FePt angewachsen wird, wird speziell das MnO keine perfekte Kugelform annehmen.

Die quantitativen Ergebnisse aus den Messungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Da die Größenverteilung eine Relativangabe ist, wird keine Einheit angegeben. Die Ergebnisse weichen von der groben Näherung aus den Messungen der TEM-Abbildungen zwar ab, bleiben jedoch in derselben Größenordnung. Das liegt daran, dass bei der Kleinwinkelstreuung die gesamte Probe betrachtet wird, während TEM-Darstellungen nur einen winzigen Ausschnitt zeigen. Aus der KWS erhält man den Durchschnittswert für die Größen und Größenverteilungen. Die FePt Anteile in den Dimeren sind alle im gleichen Syntheseprozess hergestellt worden. Auffällig ist hierbei der Unterschied zwischen den erhaltenen Radien der einzelnen Proben, wobei jedoch der Radius von FMO-4 in der zweiten Standardabweichung des Radius von FMO-3 liegen. Die Unterschiede der MnO Anteile waren zu erwarten, da dieser Syntheseschritt, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, für jede Probe getrennt vorgenommen werden muss und je nach gewünschter Größe unterschiedlich viel Material hinzugefügt wird. Für alle Anpassungen wurde die Größe und Größenverteilung

der einzelnen FePt Partikel und derer innerhalb der Dimere gleichgesetzt. Hierdurch war es möglich, eine Korrelation der Größen aus den verschiedenen Formfaktoren zu garantieren und die Anzahl der anzupassenden Parameter zu verringern. Die Güte der Anpassungen wurde dadurch verbessert. Es besteht allerdings eine geringe Wahrscheinlichkeit, dass in einem Waschvorgang bei der Synthese der FePt Partikel einzelne sehr große oder auch sehr kleine Nanopartikel in der Lösung verblieben sind. Um das zu überprüfen hätte man zwei verschiedene Dimerformfaktoren und zwei verschiedene Kugelformfaktoren addieren müssen, was jedoch die Anzahl der Parameter gesteigert hätte. Dagegen spricht, dass die Größenverteilung  $\sigma_{\text{FePt}}$  sehr gering ist.

Parameter	FMO-1	FMO-3	FMO-4
$R_{\text{MnO}}$ in Å	$74.4 \pm 0.1$	$54.3 \pm 0.4$	$64.4 \pm 0.3$
$R_{\text{FePt}}$ in Å	$22.8 \pm 0.3$	$24.3 \pm 0.4$	$24.8 \pm 0.3$
$\sigma_{\text{MnO}}$ in %	$12 \pm 1$	$9 \pm 1$	$12 \pm 3$
$\sigma_{\text{FePt}}$ in %	$6 \pm 1$	$12 \pm 1$	$5 \pm 1$
relativer Anteil an einzelnen FePt	0.1	0.14	0.07

**Tabelle 5.1:** Quantitative Ergebnisse aus den KWS Messungen am Instrument B1 am HASYLAB.

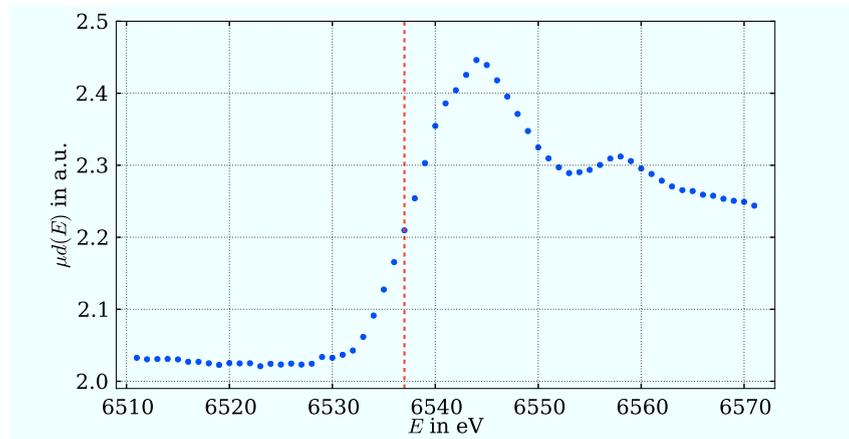
Für die Anpassung wurden die Streulängendichten für FePt  $\rho_{SLD} = 9.24 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$  und für MnO  $\rho_{SLD} = 3.72 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$  mit der Software SASfit berechnet [4]. Die Untereinheiten eines Dimers separat zu untersuchen ist mit gewöhnlicher Kleinwinkelstreuung leider nicht möglich und so muss auf eine andere, ähnliche Methode zurück gegriffen werden, der anomalen Kleinwinkelstreuung. Diese Methode wird im folgenden Kapitel beschrieben.

## 5.2.2 Anomale Kleinwinkelstreuung

Es wurde an allen drei Proben der FePt@MnO Nanodimere anomale Kleinwinkelstreuung (ASAXS) gemessen, um die morphologischen Eigenschaften der Untereinheiten der Dimere untersuchen zu können. Wie in Kapitel 3.3 gezeigt wurde, ändern sich die atomaren Formfaktoren eines Elementes an seiner Absorptionskante so deutlich, dass es mit dieser Methode möglich ist den anderen Teil der Dimere sozusagen ‐auszublenden‐. Wie im letzten Kapitel gezeigt wurde, ist es schwierig, mit einem so komplexen Modell des Formfaktors für die Dimere die Streuung aus der KWS perfekt anzupassen. Durch die Methode der ASAXS wurde jede Untereinheit des Dimers einzeln untersucht. So konnte die Form mittels Kugelformfaktor bestätigt werden. ASAXS wurde sowohl an der Mangan K-Kante, als auch an der Platin  $L_3$ -Kante gemessen. Alle Versuche zur anomalen Kleinwinkelstreuung wurden bei Raumtemperatur und Vakuum durchgeführt. Zur besseren Übersicht werden die Ergebnisse aus den Messungen bei beiden Kanten getrennt präsentiert.

### Die anomale Kleinwinkelstreuung an der Mangan K-Kante

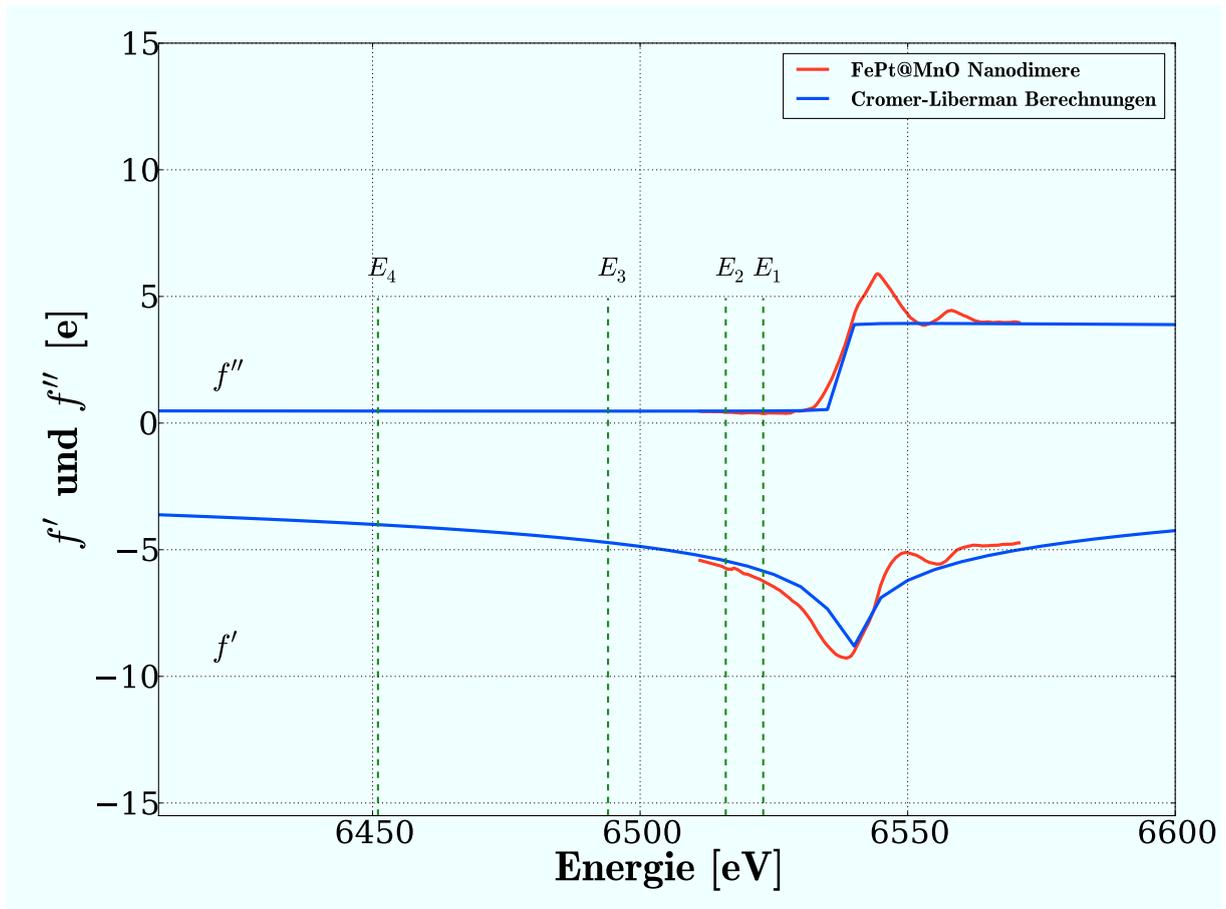
Zunächst wurden Absorptionsmessungen im Energiebereich der resonanten Absorption von Mangan,  $E = 6510 \text{ eV} - 6570 \text{ eV}$ , durchgeführt. Sie dienen dazu das Instrument mit einer Mn-Folie zu kalibrieren und die Korrekturen auf den Formfaktor  $f'$  und  $f''$  der Proben mit Hilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen (Gleichung 3.23 und 3.24) zu berechnen. Abbildung 5.8 zeigt die Absorptionsmessung der Probe FMO-1 an der Mangan-Kante. Die Absorption wurde gegen die Energie aufgetragen.



**Abbildung 5.8:** Röntgenabsorptionsmessung Probe FMO-4 bei Raumtemperatur und Normaldruck im Energiebereich um die Mangan K-Kante bei  $E_{lit} = 6537 \text{ eV}$ , rote Linie.

Zur Berechnung der Formfaktoren wurde das Programm CHOOCH benutzt, welches automatisch die Daten auf bekannte Formfaktoren normiert [12]. Abbildung 5.9 zeigt die Energieabhängigkeit der Formfaktoren.  $f''$  bleibt bis zur Kante annähernd konstant und zeigt erst dann ein sprunghaftes Verhalten direkt an der Mangan-Kante. Die Änderung in  $f'$  ist schon bei kleineren Energien zu sehen, bis die Kurve bei etwa  $6540 \text{ eV}$

ihr Minimum erreicht. Die gekennzeichneten Energien  $E_1 = 6523$  eV,  $E_2 = 6516$  eV,  $E_3 = 6498$  eV und  $E_4 = 6451$  eV wurden ausgewählt, um Streuung an den Proben zu messen. Von den vier ausgewählten Energien liegen drei relativ nahe an der Mangan-Kante. Tabelle 5.2 zeigt jede Energie mit den dazugehörigen Atomformfaktoren. Der Unterschied zwischen den  $f'$  ist bei den niedrigeren Energien  $E_2, E_3, E_4$  größer als zwischen Energie  $E_1$  und  $E_2$  mit 0.51 e. Bei den  $f''$  ist der größte Unterschied zwischen  $E_1$  und  $E_2$  zu finden, was daran liegen könnte, dass der gemessene Wert  $E_2$  für die Absorption niedriger ist als der Wert aus der Cromer-Lieberman-Berechnung und bei  $E_3$  aufgrund fehlender Messwerte der Literaturwert eingesetzt wurde.



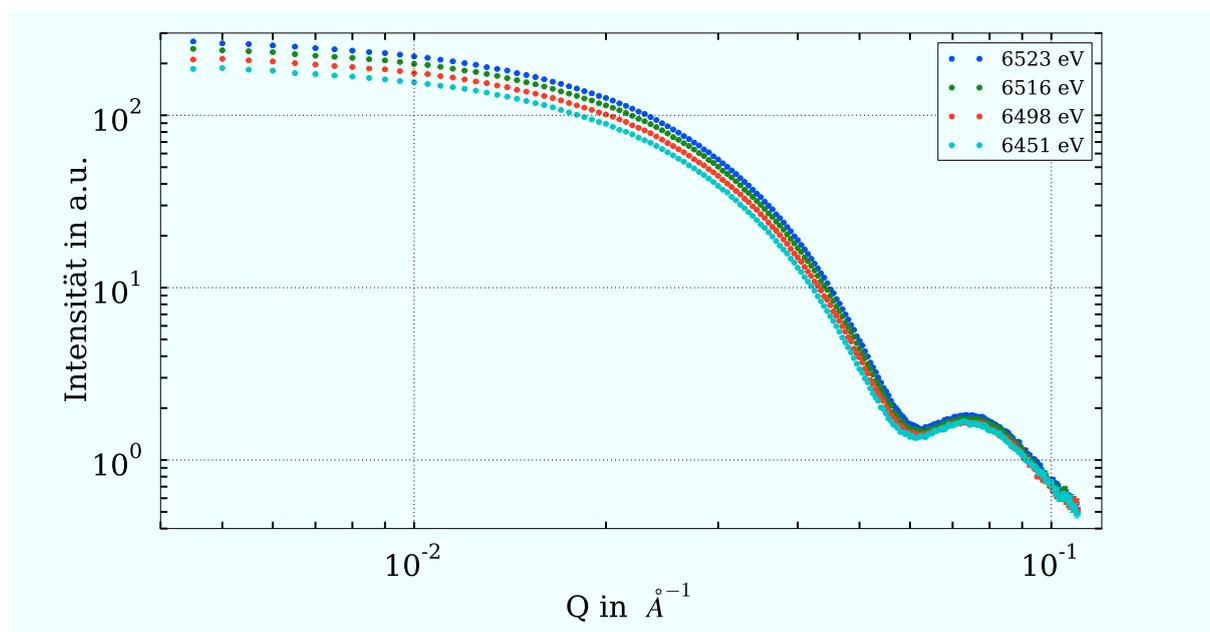
**Abbildung 5.9:** Vergleich der Atomformfaktoren von atomarem Mangan mit denen von FePt@MnO-Nanodimeren. Die atomaren Formfaktoren für Mangan wurden aus Cromer-Lieberman-Berechnungen erhalten, während die für FePt@MnO-Nanodimere mittels der Kramers-Kronig-Beziehungen aus Absorptionmessungen an der Mangan K-Kante erhalten wurden.

Die Formfaktoren werden benötigt um den resonanten Teil der Streuung, der vom Mangan stammt, aus drei Datensätzen nach Formel 3.26 zu extrahieren. Die Streubeiträge der anderen Elemente blieben ausreichend genau konstant, so dass sich die Streubeiträge bei der Differenzbildung aufheben. Die Streuung der Proben wurde bei vier Energien gemessen, um eine redundante Analyse zu ermöglichen. Bei den Proben handelte es sich um dieselben Proben, die auch für die SAXS Messungen benutzt wurden. Die 100-fach

$E_i$	Energie $E$ in [eV]	$f'$ in [e]	$f''$ in [e]
$E_1$	6523	-6.24	0.36
$E_2$	6516	-5.73	0.42
$E_3$	6498	-4.81	0.47
$E_4$	6451	-4.01	0.48

**Tabelle 5.2:** Energien nahe der Manganabsorptionskante bei  $E_{lit} = 6537$  eV, sowie die zugehörigen Atomformfaktoren aus der Kramers-Kronig-Relation. Für die Energien, für die keine Messung vorliegt, wurden die Werte aus den Cromer-Lieberman Berechnungen angenommen.

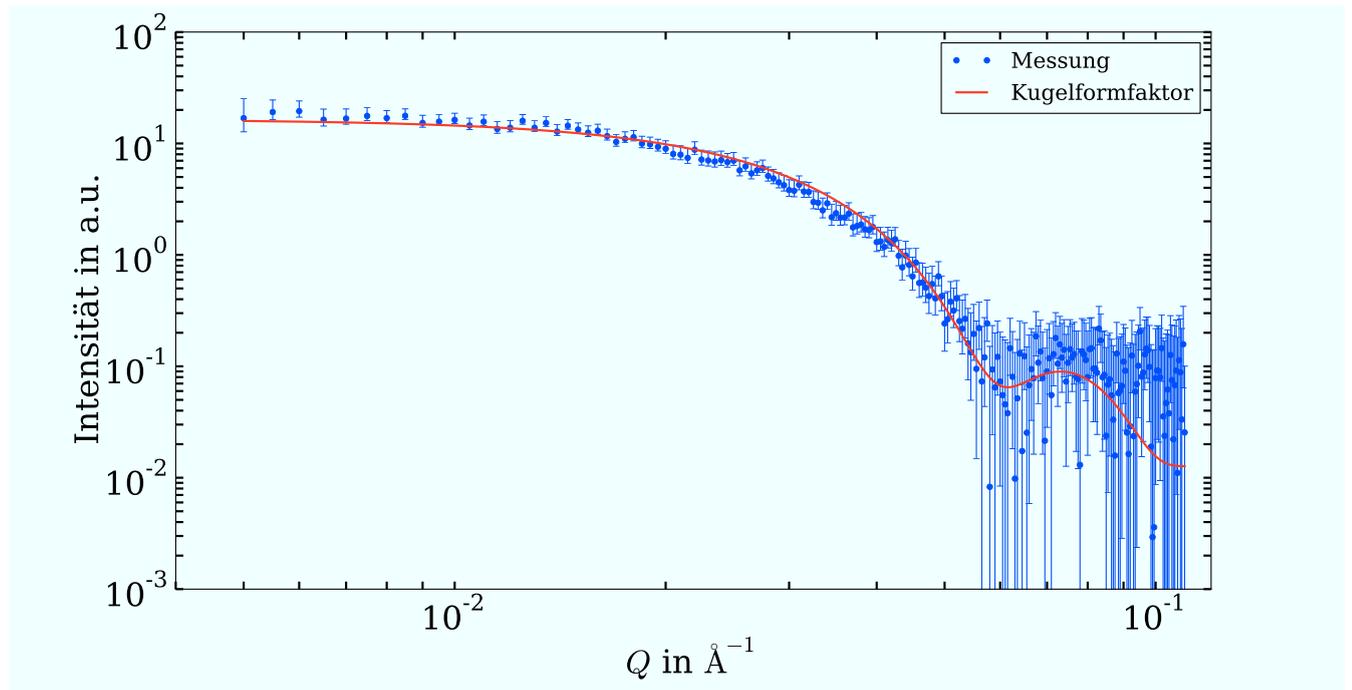
verdünnten Proben wurden aufgrund zu schwacher Streuung und wegen des hohen Zeitaufwandes für eine Messung ausgelassen. Um die Abbildungen übersichtlicher zu gestalten werden nur die Messungen der unverdünnten Proben gezeigt. Die Abbildung 5.10 zeigt Messungen bei allen vier Energien an der Probe FMO-1. Die Auftragung wurde doppeltlogarithmisch gewählt. Durch den Einfluss des Formfaktors ist ein Unterschied in der Intensität zwischen den Messungen zu sehen, der qualitative Verlauf der Kurven bleibt jedoch im wesentlichen gleich.



**Abbildung 5.10:** ASAXS Messdaten der Probe FMO-1 an der Mangan K-Kante: Der Unterschied in den Intensitäten zeigt den Einfluss der atomaren Formfaktoren auf die Streuung der unverdünnten Probe.

Aus jeweils drei der vier oben gezeigten Streukurven wurde mittels Gleichung 3.26 der resonante Teil der Dimere extrahiert und ein einfaches sphärisches Modell angepasst. Abbildung 5.11 zeigt den rein resonanten Teil der Probe FMO-1, blau, und die Anpassung des Kugelformfaktors, rot. Die Intensität wurde gegen den Betrag des Streuvektors  $Q$  doppeltlogarithmisch aufgetragen. Die Anpassung orientiert sich sehr gut an den Daten

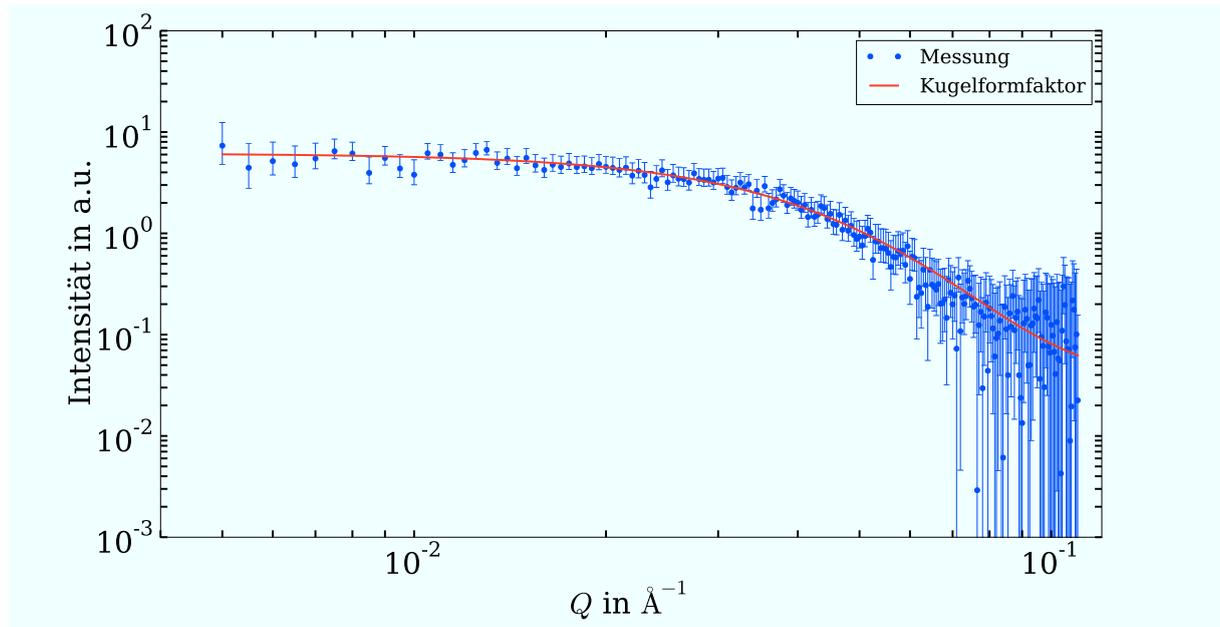
und liegt größtenteils innerhalb der Fehler auf die Datenpunkte. Der Verlauf der Daten und die Übereinstimmung mit der Anpassung zeigt, dass der Strukturfaktor  $S(Q) = 1$  gesetzt werden kann und somit vernachlässigbar klein ist. Im Bereich großer  $Q$ -Werte ist die erste Oszillation des Kugelformfaktors zu sehen. Aus der Anpassung wurde ein Radius von  $R_{MnO} = (76.9 \pm 1.0) \text{ \AA}$  erhalten. Die Größenverteilung wurde als Parameter nicht freigegeben, um den Radius exakt bestimmen zu können. Das Maximum ist sehr gut zu erkennen, daher ist daraus zu schließen, dass die MnO Partikel dieser Probe eine niedrige Dispersität aufweisen. Für die Anpassung wurde die Größenverteilung mit  $\sigma = 10\%$  angenommen.



**Abbildung 5.11:** Der resonante Teil der Streuung von Probe FMO-1 berechnet aus den Streukurven bei den Energien  $E_1 = 6523 \text{ eV}$ ,  $E_2 = 6516 \text{ eV}$  und  $E_3 = 6498 \text{ eV}$ .

In [Abbildung 5.12](#) ist die extrahierte resonante Streuung an Mangan aus der Probe FMO-3 doppeltlogarithmisch gegen den Betrag des Streuvektors  $Q$  aufgetragen. Die Anpassung, rot, liegt hier besser auf den Daten, blau, als es bei FMO-1 zu beobachten war. Die Daten im Bereich kleiner  $Q$ -Werte zeigen geringe Schwankungen in der Intensität, die aus der Subtraktion zweier Datensätze entstehen. Wäre ein Strukturfaktor vorhanden so hätte er in diesem Bereich einen großen Einfluss. Da die Anpassung des Kugelformfaktors hier jedoch besonders gut ist, ist ein Strukturfaktor auszuschließen. Im Bereich großer  $Q$ -Werte wird die Streuung der Daten so groß, dass es nicht einfach ist die erste Oszillation des Formfaktors zu lokalisieren. Aus der Anpassung ergibt sich, dass die erste Oszillation außerhalb des gemessenen Bereichs liegen muss. Es ergibt sich eine Größe von  $R_{MnO} = (45.8 \pm 2.7) \text{ \AA}$ . Die Größenverteilung wurde aufgrund der weiten Verteilung der Punkte auf  $\sigma = 32\%$  geschätzt.

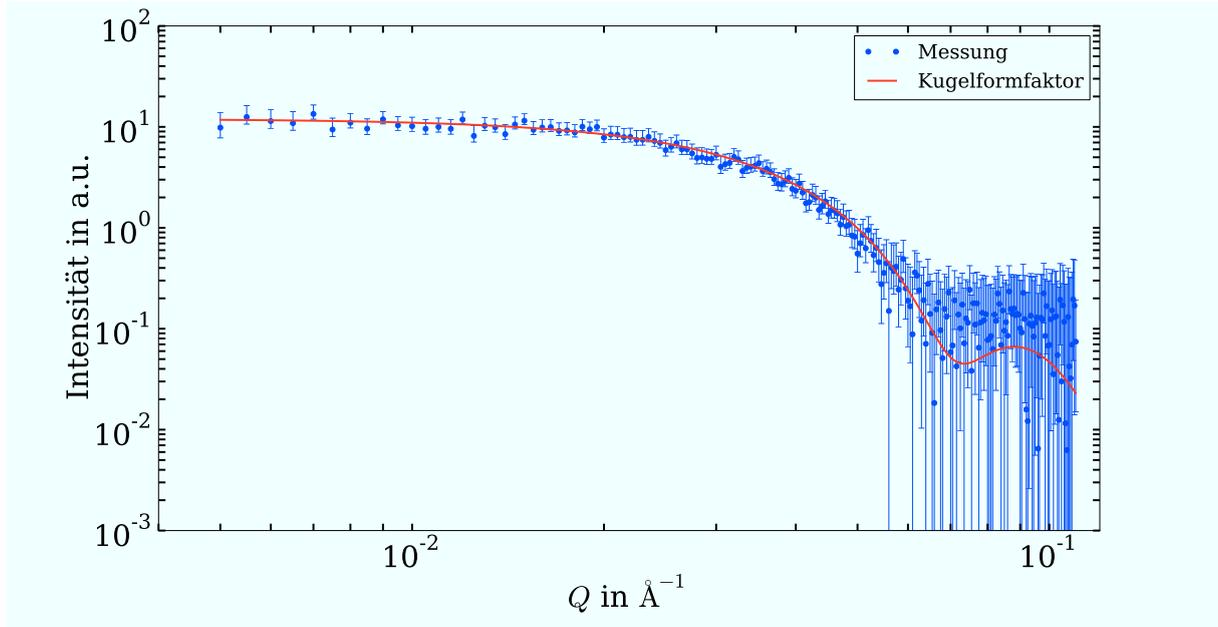
Die [Abbildung 5.13](#) zeigt die rein resonante Intensität der Probe FMO-4 an der Mangan-Kante. Die Intensität ist doppeltlogarithmisch gegen den Betrag des Streuvektors  $Q$  aufge-



**Abbildung 5.12:** Der resonante Teil der Streuung von Probe FMO-3 berechnet aus den Streukurven bei den Energien  $E_1 = 6523$  eV,  $E_2 = 6516$  eV und  $E_3 = 6498$  eV.

tragen. Im Bereich kleiner  $Q$ -Werte ist die Anpassung sehr gut und daher wird angenommen, dass der Strukturfaktor vernachlässigbar ( $S(Q) = 1$ ) ist. Die Streuung der Punkte bei großen  $Q$ -Werten ist bei dieser Probe relativ hoch, aber es ist dennoch möglich, das erste Maximum des Kugelformfaktors zu erkennen. Durch die Anpassung wurde die Größe des Manganpartikels dieser Probe zu  $R_{MnO} = (63.8 \pm 1.0) \text{ \AA}$  bestimmt. Da das Maximum gut zu erkennen ist und die Verteilung der Daten nicht zu groß ist, wurde eine Größenverteilung von  $\sigma = 10\%$  geschätzt. Dieser Wert ist scheinbar zu gering abgeschätzt worden, da die Anpassung in diesem Bereich nicht im Mittel der Datenverteilung verläuft. Eine breitere Größenverteilung hätte das Maximum mehr ausschmieren lassen, so dass sich die Anpassung besser am Verlauf der Daten orientiert hätte.

Durch die Fehlerfortpflanzung, die wegen der benutzten Formel 3.26 notwendig ist, erhöhen sich die Fehler auf die einzelnen Messwerte. Sie werden besonders da sehr groß, wo die ursprünglichen Kurven wenig Intensitätsunterschiede aufweisen. Der resonante Teil der Streuung von den Dimeren wurde jeweils aus den Energien  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  und den Energien  $E_2$ ,  $E_3$  und  $E_4$  berechnet und angepasst, die Abbildungen zeigen nur die Anpassung für die höheren Energien  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$ . Die Fehler werden im Bereich großer Werte von  $Q$  sehr groß. Trotz der großen Fehler am Ende der Kurve ist es bei den beiden Proben FMO-1 und FMO-4 möglich den Radius sehr exakt zu bestimmen. Die Startwerte für die Anpassungen wurden aus den Anpassungen der KWS Messungen entnommen. Eine exakte Anpassung des Modells an die Kurven war sehr schwierig. Es wäre besser gewesen, einen größeren  $Q$ -Bereich zu wählen, um mehr Oszillationen in der Streuung der Nanopartikel sehen zu können. Dadurch wäre es einfacher gewesen das Kugelmodell zu bestätigen und die Radien präziser zu verifizieren. Die Größenverteilung wurde bei allen drei Anpassungen als Parameter nicht freigegeben. Sie wurde aus den Graphen und den Ergebnissen der KWS Messungen grob abgeschätzt und manuell verfeinert. Die Ergeb-



**Abbildung 5.13:** Der resonante Teil der Streuung von Probe FMO-4 berechnet aus den Streukurven bei den Energien  $E_1 = 6523$  eV,  $E_2 = 6516$  eV und  $E_3 = 6498$  eV.

Probe	Größe $R_{Mn}$ in Å	Größen- verteilung $\sigma$ in %
FMO-1	$76.86 \pm 0.94$	10
FMO-3	$45.84 \pm 2.63$	32
FMO-4	$63.82 \pm 0.98$	10

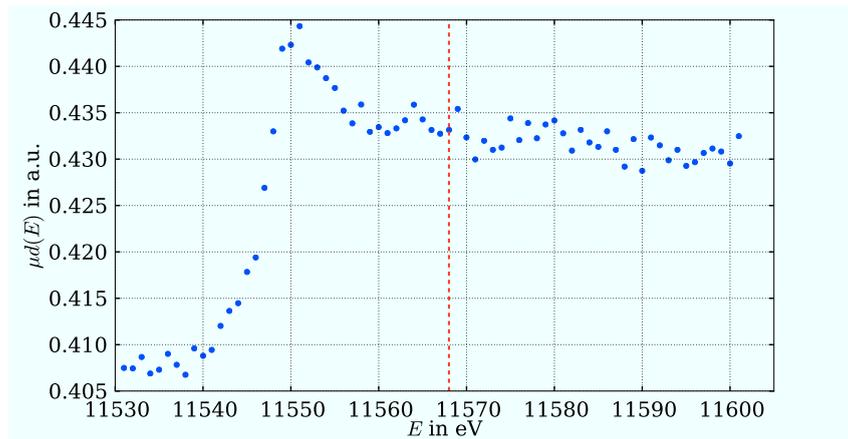
**Tabelle 5.3:** Radien und Größenverteilungen für den resonanten Teil aus den Messungen an der Mangan-Absorptionskante.

nisse sind in Tabelle 5.3 mit Angabe der Radien und der gewählten Größenverteilung zusammengefasst.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der KWS Messungen, so bestätigen sich die Radien der Mangan Partikel für die Proben FMO-1 und FMO-4. Jedoch liegen die Werte beider Messmethoden von FMO-1 leider erst in der zweiten Standardabweichung. Für FMO-4 ist davon auszugehen, dass trotz der unterschätzten Größenverteilung der Radius der Mangan Partikel korrekt ermittelt worden ist. Für FMO-3 war die Anpassung durch die große Verteilung der Messpunkte schwierig. Aus den KWS Messungen wurde ein Wert für den Radius ( $R_{MnO} = (52.77 \pm 0.66)$  Å) ermittelt, dessen erstes Maximum noch gut sichtbar im gemessenen Bereich zu sehen sein müsste. Bei FMO-3 ist die Statistik bei der anomalen Streuung und bei großen  $Q$ -Werten schlecht und das Minimum nicht sichtbar.

### Die anomale Kleinwinkelstreuung an der Platin L<sub>3</sub>-Kante

Analog zum vorangegangenen Teil wurden Absorptionsmessungen im Energiebereich der resonanten Absorption von Platin,  $E = 11550 \text{ eV} - 11610 \text{ eV}$ , durchgeführt. Sie sind durchgeführt worden, um das Energieverhalten der Atomformfaktoren nahe der Kante zu untersuchen. In Abbildung 5.14 ist die Messung der Absorption in Abhängigkeit von der Energie dargestellt. Ab  $11555 \text{ eV}$  steigt die Absorption kontinuierlich an bis sie bei ca.  $11565 \text{ eV}$  ihr Maximum erreicht hat. Der Bereich zwischen den beiden Energiewerten wird Absorptionskante genannt. Der Grad der Steigung sowie die Position der Kante bei einer bestimmten Energie ist abhängig von den Atombindungen der gemessenen Probe.

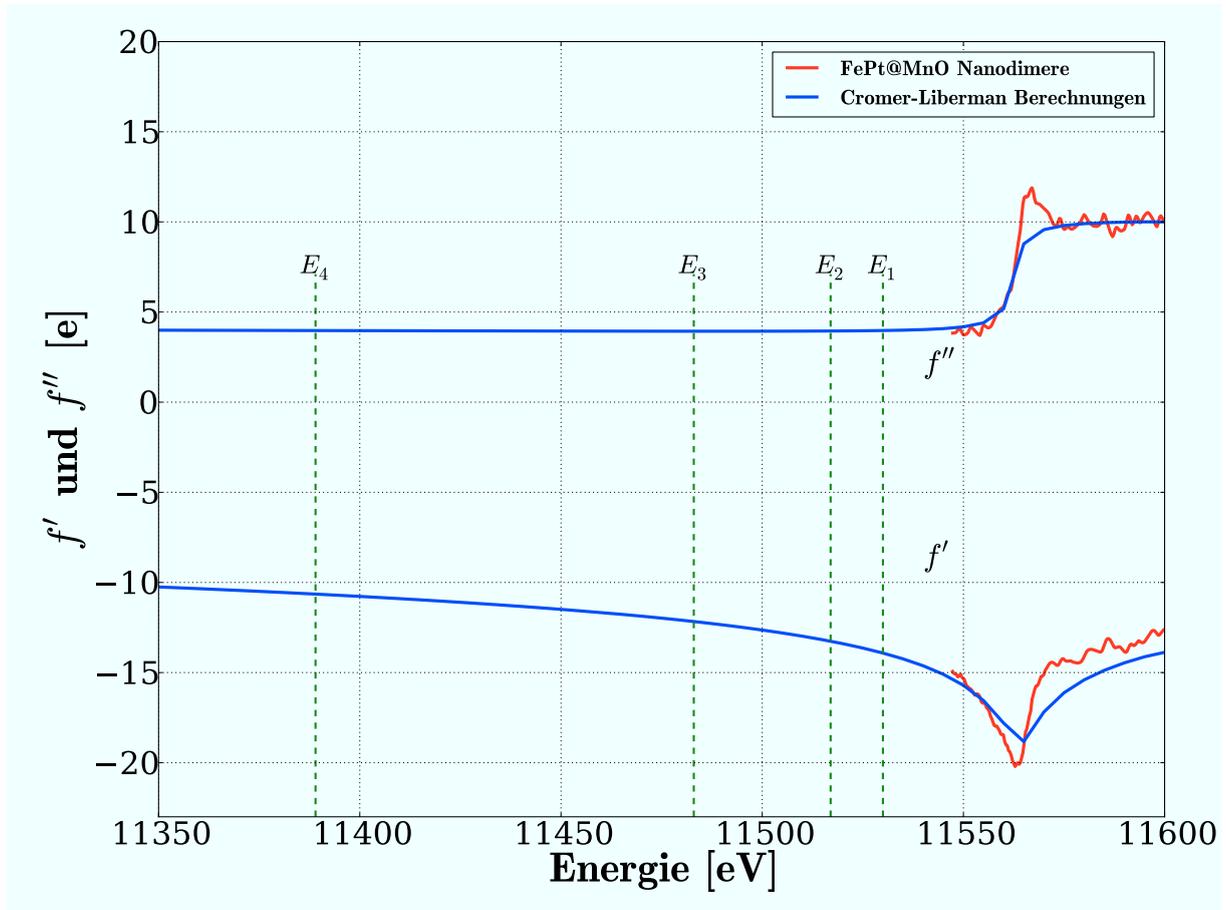


**Abbildung 5.14:** Röntgenabsorptionsmessung im Energiebereich um die Platin L<sub>3</sub>-Kante bei  $E = 11568 \text{ eV}$ , rote Linie.

Aus der Absorptionsmessung wurden mit dem Programm CHOOCH die Korrekturen der Atomformfaktoren berechnet und auf bekannte Werte von  $f''$  normiert [12]. Abbildung 5.15 zeigt die Literaturwerte von  $f'$  und  $f''$  (blaue Kurve), erhalten aus Cromer-Liberman-Berechnungen von Platin, und die experimentell bestimmten Werte (rote Kurve). Die Literaturwerte für  $f''$  ändern sich bei steigender Energie geringfügig, während der Betrag von  $f'$  sichtlich steigt. Die Energien, bei denen schließlich die Kleinwinkelstreuung gemessen wurde sind in Abbildung 5.15 mit  $E_1, E_2, E_3$  und  $E_4$  gekennzeichnet. Es wurden drei Energien sehr nah an der Kante gewählt und eine weit entfernt davon. Keine dieser Energien liegt im Bereich der durchgeführten Absorptionsmessung, daher wurden zur Auswertung die Literaturwerte benutzt.

In Tabelle 5.4 sind die Energien mit den dazugehörigen Atomformfaktoren zusammengefasst. Die Betragsänderung von  $f'$  mit steigender Energie, die schon beim Betrachten von Abbildung 5.15 auffällt, spiegelt sich in den Zahlenwerten wider. Der Betrag für  $f''$  bleibt wie erwartet annähernd konstant.

Die Streuung der Proben wurde aus Redundanzgründen bei allen vier Energien gemessen. Abbildung 5.16 zeigt alle Messungen nahe der Platin Kante an der Probe FMO-1. Die Streukurven ähneln denen aus den KWS Messungen. Der Unterschied der Intensitäten aller Messungen sind bei kleinen Werten von  $Q$  kaum zu erkennen. Selbst bei großen  $Q$ -Werten ist es schwierig einen Unterschied festzustellen. Die Auswirkung des Atomformfaktors ist erst bei hohen Werten von  $Q$  zu sehen. Bei Messungen an der Mangan-Kante

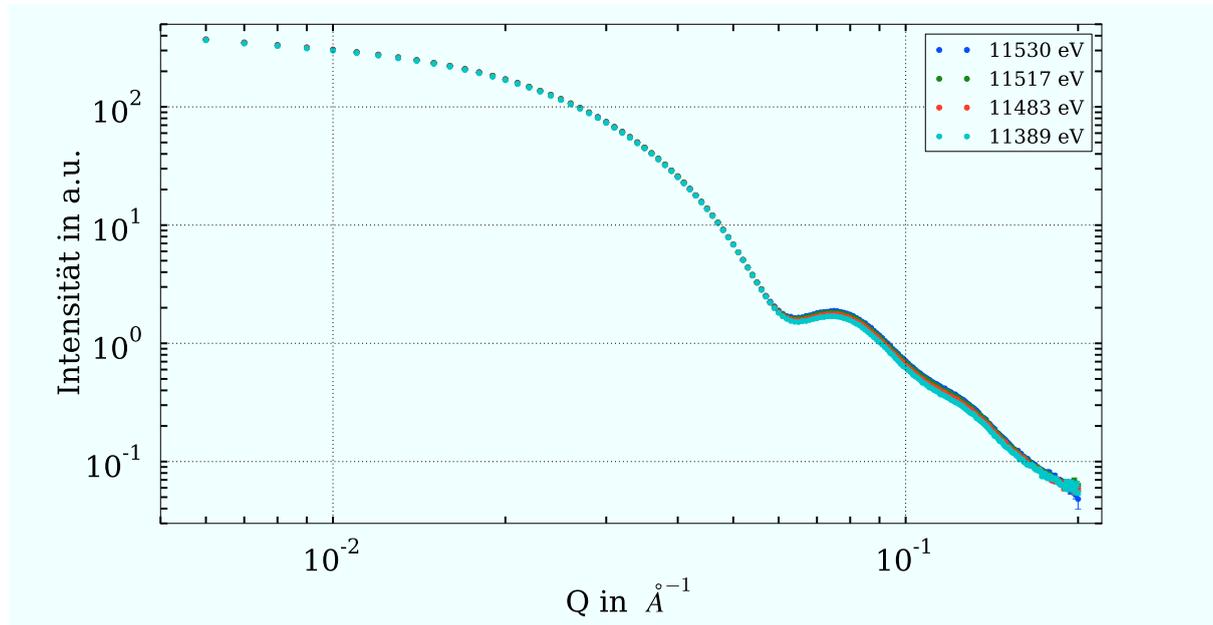


**Abbildung 5.15:** Vergleich der Atomformfaktoren von atomarem Platin mit denen von FePt@MnO-Nanodimeren. Die atomaren Formfaktoren für Platin wurden aus Cromer-Lieberman-Berechnungen erhalten, während die für FePt@MnO-Nanodimere mittels der Kramers-Kronig-Beziehungen aus Absorptionsmessungen an der Platin L<sub>3</sub>-Kante erhalten wurden.

$E_i$	Energie $E$ in [eV]	$f'$ in [e]	$f''$ in [e]
$E_1$	11530	-13.90	4.00
$E_2$	11517	-13.26	3.98
$E_3$	11483	-12.15	3.95
$E_4$	11389	-10.63	3.97

**Tabelle 5.4:** Energien nahe der Platinabsorptionskante, sowie die zugehörigen Atomformfaktoren in Einheiten der Elementarladung  $e$ .

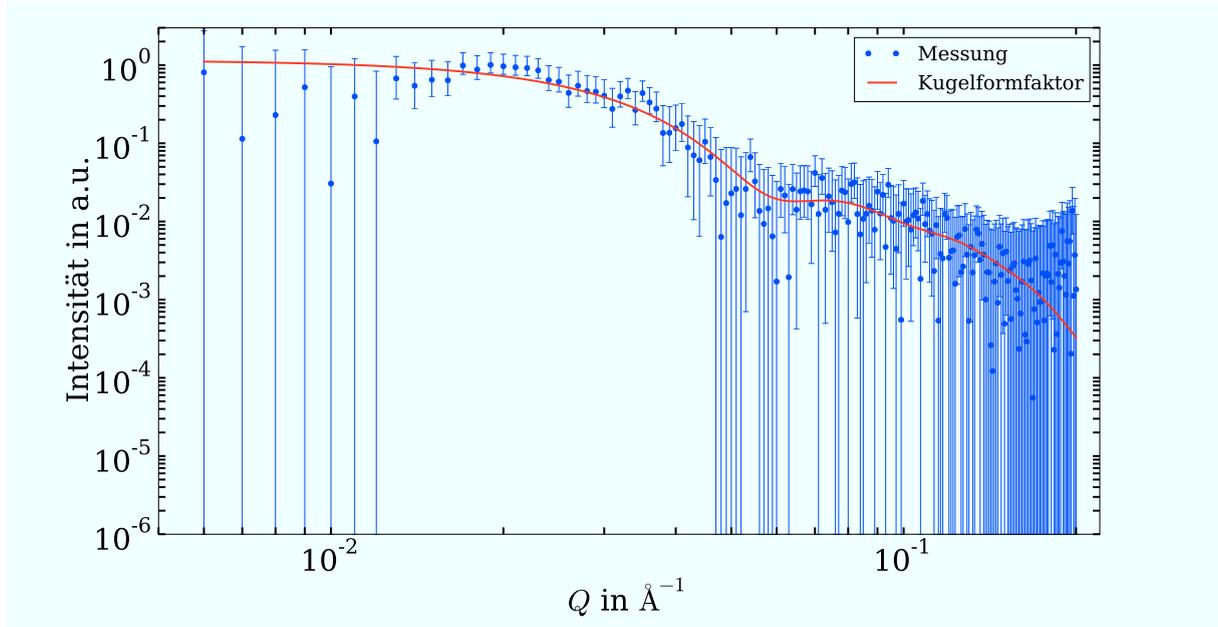
ist der Unterschied schon bei kleinen Werten von  $Q$  zu sehen 5.9. Das Element Platin hat eine hohe Kernladungszahl ( $Z_{Pt} = 78$ , Mangan  $Z_{Mn} = 25$ ), damit ist der Beitrag von  $f_0(Z)$  hoch und der Einfluss der beiden Formfaktorkorrekturen  $f'$  und  $f''$  wird kleiner.



**Abbildung 5.16:** Messdaten einer Probe an der Platin  $L_3$ -Kante: Der Unterschied in den Intensitäten zeigt den Einfluss der Änderung des atomaren Formfaktors auf die Streuung der Probe FMO-1.

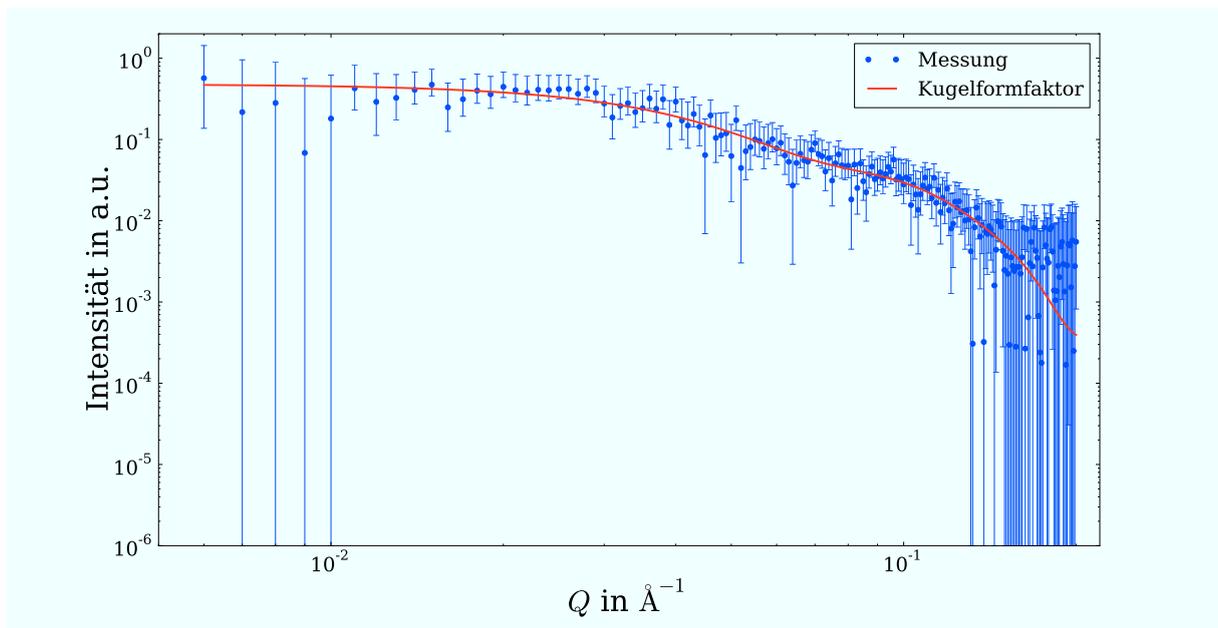
Aus den Messungen bei den vier Energien wurde mittels Gleichung 3.26 der resonante Teil extrahiert und ein einfaches sphärisches Modell angepasst. In Abbildung 5.17 ist der resonante Teil der Messdaten von Probe FMO-1 dargestellt. Die Achsen sind doppelt-logarithmisch gewählt worden. Die Messwerte und ihre Fehler sind in blau dargestellt, die Anpassung des Kugelformfaktors in rot. Die Messungen wurden in einem Bereich kleiner  $Q$ -Werte gemacht. Aus den KWS Messungen wurden der Radius der FePt-Partikel zu  $R_{FePt} = 28.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$  bestimmt. Das erste Minimum für eine Messung solcher Partikel sollte theoretisch bei  $Q_1 \approx 0.19 \text{ \AA}^{-1}$  liegen. Allerdings ist schon ein Minimum bei  $Q_2 \approx 0.076 \text{ \AA}^{-1}$  zu erkennen. Das lässt darauf schließen, dass FePt-Partikel mit viel größeren Radien in der Lösung der Probe vorhanden sind. Die Anpassung eines einzelnen Kugelformfaktors für Partikel mit einem Radius von  $R \approx 50 - 60 \text{ \AA}$  reichte nicht aus, um die vorliegenden Daten zu beschreiben. Auf die Anpassung der Größenverteilung wurde auch dieses Mal verzichtet, um die Anzahl der Parameter so gering wie möglich zu halten. Es stellte sich heraus, dass eine Kombination aus Partikeln mit einem Radius von  $R_{FePt1} = (19.9 \pm 1.5) \text{ \AA}$  und einem von  $R_{FePt2} = (74.0 \pm 2.3) \text{ \AA}$  in der Lösung vorhanden sein müssen. Da die Fehler im Bereich großer  $Q$ -Werte aber sehr hoch werden, ist es schwierig den korrekten Radius der kleineren Partikel zu bestimmen.

Für die Probe FMO-3 war die bestmögliche Anpassung, die mit zwei Kugelformfaktoren, siehe Abbildung 5.18. Hierfür ergab sich ein Radius für die kleineren Partikel von  $(22.4 \pm 0.6) \text{ \AA}$  und für die größeren von  $(56.9 \pm 2.9) \text{ \AA}$ . Das Minimum  $Q_1$ , das durch den Beitrag der größeren Partikel entsteht, ist hier weniger stark ausgeprägt, als in den Daten der Probe



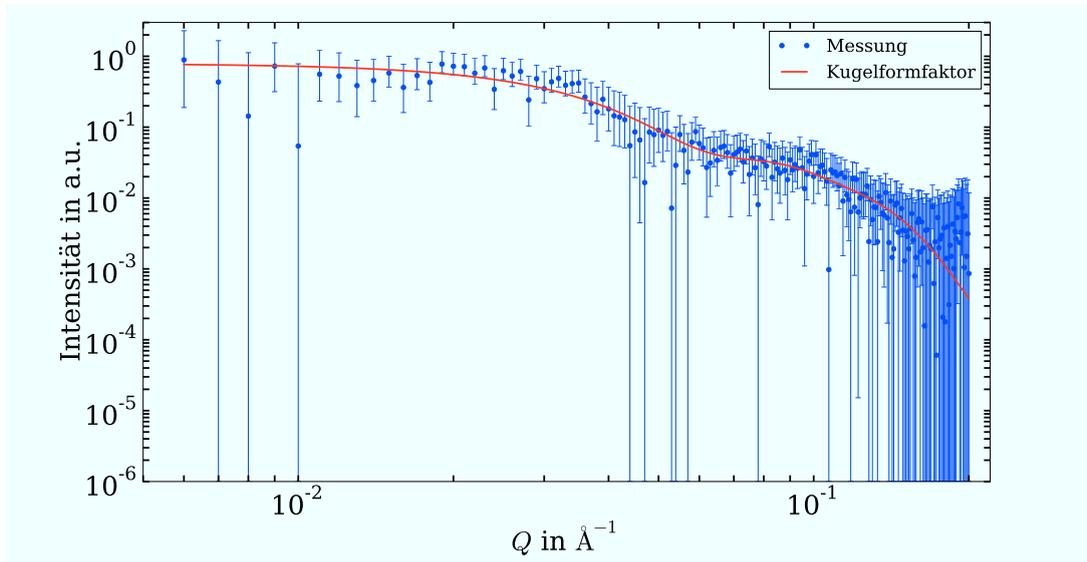
**Abbildung 5.17:** Resonante Streuung an der Probe FMO-1. Der Verlauf der Kurve gibt Anlass zu der Vermutung, dass eine Mischung von großen und kleinen Monodispersen FePt-Nanopartikel vorliegt.

FMO-1. Das könnte daran liegen, dass die Größenverteilung mit 10% unterschätzt wurde und zumindest eines der Partikel eine höhere Dispersität vorweist. Dafür würden auch die Kurven aus den KWS Messungen von FMO-3 sprechen. Auch hier sind die Oszillationen in den Daten verschmiert.



**Abbildung 5.18:** Resonante Streuung an der Probe FMO-3. Die Verbreiterung des Minimums deutet auf eine hohe Dispersität hin, als bei der Probe FMO-1.

Abbildung 5.19 zeigt den extrahierten, resonanten Teil der Probe FMO-4. Auch hier ist in den Daten (blaue Punkte) ein Minimum zu erkennen, das größeren Partikeln zuzuschreiben ist. Der entsprechende Radius liegt bei  $(21.4 \pm 0.8)$  Å. Der Radius für kleinere Partikel wurde zu  $(66.6 \pm 2.9)$  Å bestimmt.



**Abbildung 5.19:** Resonante Streuung an der Probe FMO-4.

Die Messungenauigkeiten auf die Daten vergrößern sich durch die Fehlerfortpflanzung insgesamt etwas. Da die Intensität der Rohdaten im Bereich kleiner  $Q$ -Werte sehr nah beieinander liegen, nehmen die Fehler in diesem Bereich auch besonders hohe Werte an. Die Fehler im Bereich großer  $Q$ -Werte waren zu erwarten, da schon in den Rohdaten die Fehler hier größer waren. Die Größenverteilungen wurden zu Gunsten exakteren Radiusbestimmungen nicht als Parameter freigegeben, sondern grob genähert.

Die Ergebnisse aller Anpassungen sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Auffällig ist, dass die Radien der größeren FePt-Partikel der Größe der MnO-Partikel sehr ähneln.

Der Vergleich der Radien, die aus der Analyse der Daten aus den ASAXS Messungen erhalten wurden, mit den Radien, die aus den KWS Messungen erhalten wurden 5.1, fällt auf, dass der Radius der kleinen Partikel viel kleiner ist, als es mit dem Dimermodell

Probe	Größe $R_{\text{Pt1}}$ in Å	Größenverteilung $\sigma_1$ in %	Größe $R_{\text{Pt1}}$ in Å	Größenverteilung $\sigma_2$ in %
FMO-1	$19.9 \pm 1.5$	10	$74.0 \pm 2.3$	10
FMO-3	$22.4 \pm 0.6$	10	$56.9 \pm 2.9$	10
FMO-4	$21.4 \pm 0.8$	10	$66.6 \pm 2.9$	10

**Tabelle 5.5:** Radien für den resonanten Teil aus den Messungen an der Platin-Absorptionskante. Die Größenverteilung wurde per Hand angepasst und nicht als Anpassungsparameter freigegeben.

bestimmt werden konnte. Lediglich für Probe FMO-3 liegen beide Radien in der ersten bzw. zweiten Standardabweichung. Das Vorhandensein der weitaus größeren FePt Partikel in der Lösung hat scheinbar keinen Einfluss auf die Intensität der KWS Messungen.

### 5.3 Magnetische Charakterisierung der einzelnen Nanodimere

Die Bestimmung der Blocking Temperatur ist essentiell, wenn das makroskopische magnetische Verhalten von Nanopartikeln beschrieben werden soll. Sie gibt Aufschluss über das Temperaturverhalten und die Größe. Mit Hilfe von Zero Field Cooling, ZFC, und Field Cooling Messungen, FC, kann die Blocking Temperatur berechnet werden. Man erhält aus ihr die Anisotropiekonstante  $K$ . Die Blocking Temperatur charakterisiert den Übergang vom superparamagnetischen in den ferromagnetischen Zustand. Beim Einsatz von Nanopartikeln in der Datenspeicherung ist es erwünscht eine möglichst hohe Blocking Temperatur und damit eine hohe Anisotropiekonstante zu erhalten, um eine dauerhafte Speicherung zu gewährleisten.

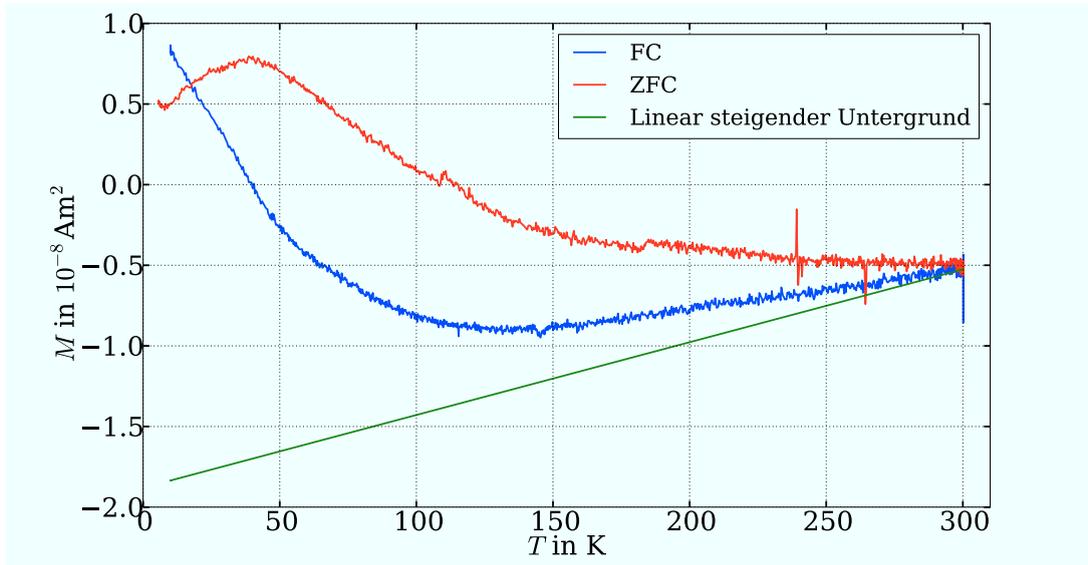
Es wurden temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen an der Probe FMO-1 der FePt@MnO-Nanodimere durchgeführt. Die flüssige Probe wurde dafür in einen Probenhalter aus Vespel®Polyimid gefüllt, Abbildung 5.20, und luftdicht verschlossen. Zur Messung wurde die VSM Option des PPMS benutzt.



**Abbildung 5.20:** Probenhalter aus Vespel®Polyimid, der für die Messungen von dispergierte Proben am PPMS benutzt wurde [11]. Die Probe wird in die Probenkammer gefüllt und von beiden Seiten luftdicht verschlossen. Der Probenhalter wird dann am linken Ende im PPMS befestigt.

Das magnetische Verhalten der Probe wurde in Abhängigkeit der Temperatur gemessen, um die Blocking Temperatur der Nanodimere zu bestimmen. Zur Durchführung der ZFC-Messungen wurde die Probe ohne angelegtes magnetisches Feld auf 5 K heruntergekühlt. Dann wurde ein magnetisches Feld von 100 Oe angelegt und während des Erwärmens der Probe gemessen. Die FC Messung wurde im Anschluss bei erneuten Herunterkühlen der Probe bei anliegendem magnetischen Feld von 100 Oe durchgeführt. Die Messungen wurden zweimal an derselben Probe durchgeführt. Abbildung 5.21 zeigt die Rohdaten

dieser Messung. Zu sehen ist die Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur. Die Magnetisierung bei der Probe, die mit angelegtem Feld heruntergekühlt wurde (FC) steigt kontinuierlich mit sinkender Temperatur. Die Magnetisierung bei der Messung, bei der während des Herunterkühlens kein Feld angelegt wurde, steigt ebenfalls bei sinkender Temperatur. Sie hat jedoch bei einer bestimmten Temperatur  $T_P$  ein Maximum, danach sinkt die Magnetisierung der Probe wieder.



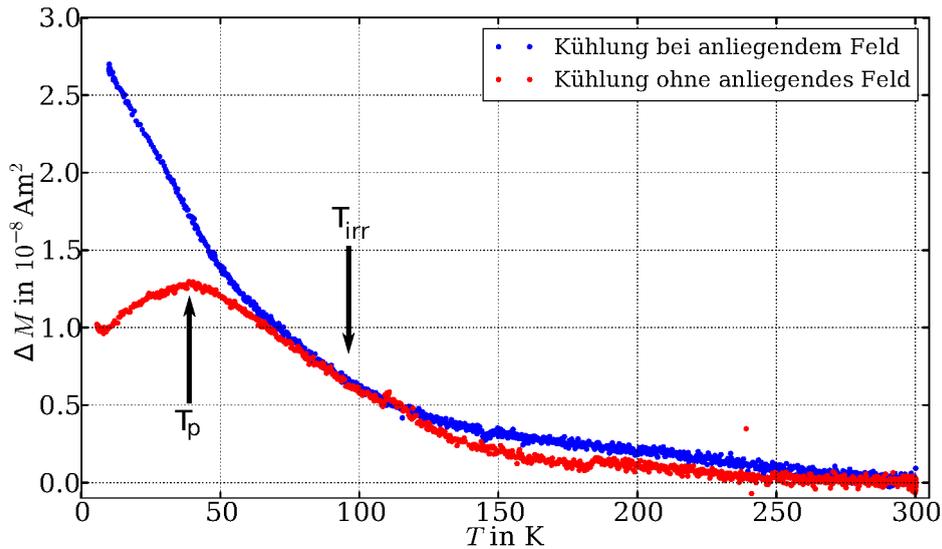
**Abbildung 5.21:** Die unkorrigierten Zero Field Cooling (ZFC) und Field Cooling (FC) Messungen der Probe FMO-1.

Die Kurven der Rohdaten laufen auf nach Abzug des Untergrundes in den negativen Bereich der Magnetisierung. Das könnte daran liegen, dass der Probenhalter undicht geworden und Material ist innerhalb des Instruments ausgelaufen. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten und auch den Punkt  $T_{irr}$  bestimmen zu können, wurde von den Daten ein negativer Untergrund subtrahiert. Der ZFC-Messung wurde ein konstanter Untergrund von  $0.5 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2$  hinzugefügt. Die FC-Messung musste phänomenologisch um einen linear steigenden Untergrund erweitert werden mit der Gleichung

$$M = \left( 4.51 \cdot 10^{-11} \frac{\text{Am}^2}{\text{K}} \right) \cdot T - 1.88 \cdot 10^{-8} \text{ Am}^2, \quad (5.1)$$

grüne Kurve der Abbildung. In Abbildung 5.22 ist die Magnetisierung  $M$  der korrigierten Messungen in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  dargestellt, ZFC-Kurve in rot und FC-Kurve in blau. Am Punkt  $T_{irr}$  überlappen beide Kurven das letzte Mal. Die ZFC-Kurve erreicht bei der Temperatur  $T_P$  ein Maximum, während die FC-Kurve bei sinkender Temperatur weiter ansteigt. Das Maximum wurde mit einer Gauß-Funktion angepasst und der Punkt  $T_{irr}$  wurde manuell abgeschätzt.

Die Messungen wurden für die Probe zweimal in kurzer Zeit nacheinander durchgeführt. Tabelle 5.6 fasst die Ergebnisse zusammen. Die Temperatur beim Maximum der ZFC-Kurve stimmt bei beiden Messungen überein. Die Temperatur  $T_{irr}$  wurde manuell bestimmt und ist sehr ungenau. Der Fehler beträgt 17% bzw. 15% auf den bestimmten Wert. Die Blocking Temperatur  $T_B$  wurde mit Hilfe von Gleichung 2.11 berechnet.



**Abbildung 5.22:** korrigierter Verlauf der relativen ZFC und FC Magnetisierung der Probe FMO-1.

Mit Hilfe der berechneten Blocking Temperatur und der Größe der Nanodimere, die aus den KWS und ASAXS Messungen erhalten wurden, ist es möglich die Anisotropiekonstante für FePt@MnO-Nanodimere näherungsweise zu berechnen. Setzt man den Wert für die Blocking Temperatur in Gleichung 2.10 ein, erhält man für die erste Messung eine Anisotropiekonstante von  $K = 3.28 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ , für die zweite eine Konstante von  $K = 3.88 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ . Das liegt drei Größenordnungen unter der Anisotropiekonstanten von FePt-Nanopartikeln in der geordneten  $L_{1,0}$ -Phase. Die FePt-Partikel in den untersuchten Proben liegen in der ungeordneten Phase vor und haben daher eine sehr viel kleinere Anisotropiekonstante als die geordneten. Der Beitrag der MnO-Partikel scheint nicht hoch genug zu sein, um das ausgleichen zu können.

Messung	$T_P$ in Kelvin	$T_{irr}$ in Kelvin	$T_B$ in Kelvin
1	33.3	$100.4 \pm 17.1$	$17.8 \pm 0.1$
2	37.8	$81.7 \pm 12.4$	$21.0 \pm 0.1$

**Tabelle 5.6:** Ergebnisse der magnetischen Messungen an der FePt@MnO Probe FMO-1. Die Blocking Temperatur  $T_B$  wurde durch die Formel 2.11 errechnet.

## 5.4 Strukturelle Charakterisierung von Anordnungen aus Nanodimeren

Die Bildung von Mesokristallen ist in den letzten Jahren mehr und mehr erforscht worden [11]. Der hohe Anteil an Oberflächenatomen zu Volumenatomen in einem Nanopartikel eröffnet neue Möglichkeiten und die Untersuchung der damit verbundenen Eigenschaften

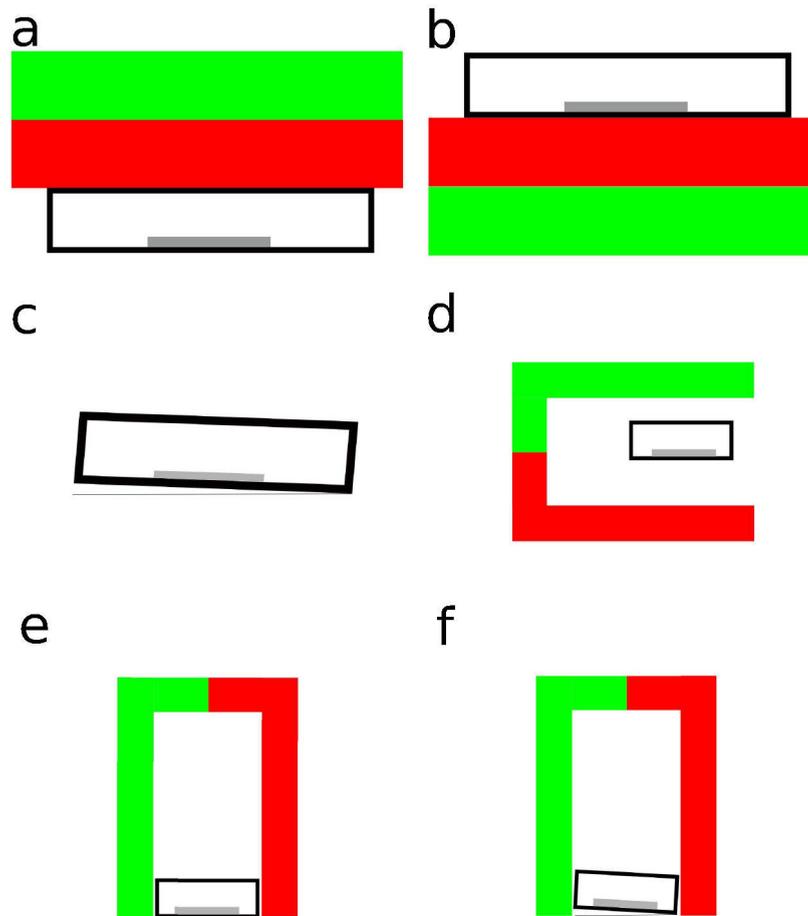
ist ein wichtiger Teil der Nanotechnologie. Die Interpartikulären Austauschwechselwirkungen bilden dabei einen ganz zentralen Punkt der Forschung. Die Ordnung von FePt-Nanopartikeln wurde in der Vergangenheit schon weitgehend untersucht. Da bietet es sich an, die Anordnungen von FePt@MnO-Nanodimeren zu untersuchen. Erste Versuche dazu mit einer Variation der Parameter wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und mit Hilfe von GISAXS untersucht.

### 5.4.1 Probenpräparation und Auftragungsparameter

Zur Untersuchung von geordneten Strukturen wurden die Proben auf Substrate aufgetropft und unter verschiedenen Bedingungen an Luft getrocknet. Bei den Substraten handelte es sich um Siliziumwafer mit ihrer natürlichen Oxidschicht. Das Substrat wurde in einer Petrischale mittig positioniert. Es wurde von der Probe  $18\mu\text{l}$  auf das Substrat aufgetropft bis es vollständig benetzt war. Der Trockenvorgang wurde verlangsamt indem um das Substrat herum  $50\mu\text{l}$  Toluol verteilt wurden und die Petrischale durch eine zweite von oben geschlossen wurde. Das Trocknen der Probe dauerte ca. 4 – 6h. In dieser Zeit durfte der Versuchsaufbau nicht mehr bewegt werden. Für jede Auftragung wurde ein anderer äußerer Parameter gewählt:

- inhomogenes Magnetfeld mit Gradient nach oben, Abbildung 5.23 a)
- inhomogenes Magnetfeld mit Gradient nach unten, Abbildung 5.23 b)
- Gravitationsgradient durch Schiefstellen der Probe, Abbildung 5.23 c)
- homogenes Magnetfeld senkrecht zum Substrat, Abbildung 5.23 d)
- homogenes Magnetfeld parallel zum Substrat, Abbildung 5.23 d)
- Kombination von Gravitationsgradient und homogenen Magnetfeld parallel zur Fläche, Abbildung 5.23 e) und f)

Die ersten sechs Parameter sind in Abbildung 5.23 schematisch dargestellt. Das inhomogene Magnetfeld wurde mit einem runden Magneten hergestellt, das homogene Magnetfeld mit Hilfe eines U-Magneten. Der Gravitationsgradient wurde einfach durch ein Schiefstellen des Substrates angelegt. Um zufällige Ordnung zu untersuchen wurde eine Probe ganz ohne künstliche äußere Einflüsse hergestellt. Im Folgenden werden die Proben wie folgt benannt: bei den Proben M-4 wurde die Lösung der Partikel FMO-4 aufgetropft und bei M-3-2 die der Lösung FMO-3. In Tabelle 5.7 sind die Proben mit den benutzten Parametern aufgelistet.



**Abbildung 5.23:** Die Abbildungen a bis f zeigen die Probenpräparation durch Veränderung äußerer Einflüsse: a) runder Magnet von oben, b) runder Magnet von unten, c) Schräglage zur Erzeugung eines Gravitationsgradienten, d) U-Magnet mit Probe senkrecht zu den Feldlinien, e) U-Magnet mit Probe parallel zu den Feldlinien, f) Kombination aus c) und e).

Probenname	Parameter bei der Herstellung
M-4-10	keine äußeren Einflüsse
M-4-11	inhomogenes Magnetfeld Gradient nach oben, Abb.5.23 a)
M-4-4	inhomogenes Magnetfeld Gradient nach unten, Abb.5.23 b)
M-4-2	Gravitationsgradient, Abb.5.23 c)
M-4-1	homogenes Magnetfeld Feldlinien senkrecht zum Substrat, Abb.5.23 d)
M-3-2	homogenes Magnetfeld Feldlinien parallel zum Substrat, Abb.5.23 e)
M-4-9	homogenes Magnetfeld Feldlinien parallel zum Substrat und Schrägstellung, Abb.5.23 f)

**Tabelle 5.7:** Die Tabelle verknüpft die Probenamen mit den zur Herstellung benutzten Parametern.

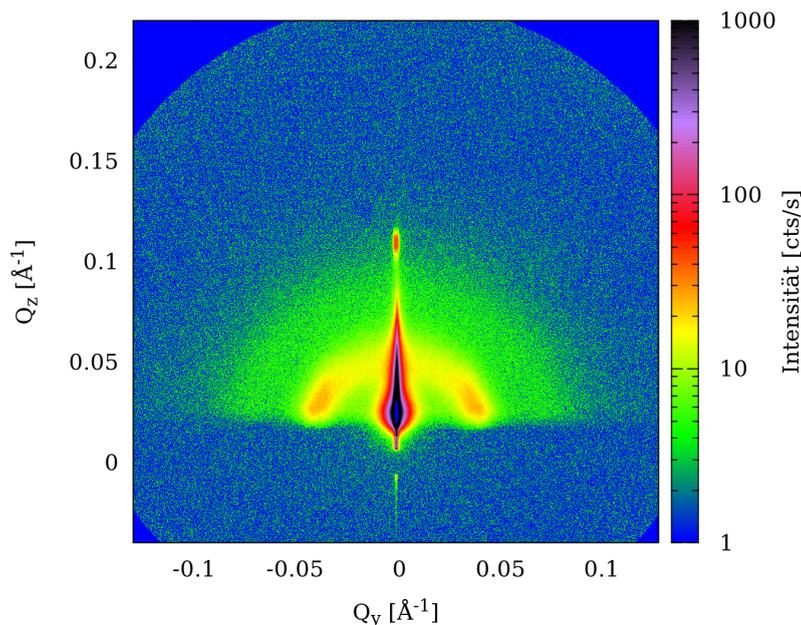
### 5.4.2 GISAXS-Ergebnisse

Die Versuche mit Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall wurden an der Beamline BW4 am HASYLAB durchgeführt. Die Wellenlänge lag bei  $\lambda = 1.38 \text{ \AA}$  und der Abstand Detektor-Probe betrug  $D = 2110 \text{ mm}$ . Die Proben wurden mittig auf dem Probenstisch positioniert, so dass der Röntgenstrahl möglichst nur an Nanopartikeln streuen konnte.

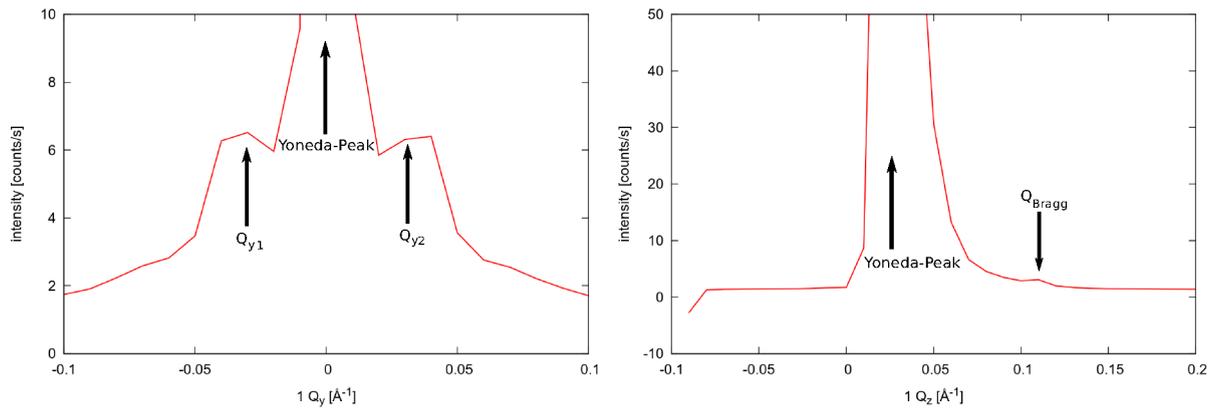
Die Daten sind in zweidimensionalen Streubildern mit einer Farbskala für die Intensität dargestellt. Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen worden. Alle Messungen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, wurden bei einem Einfallswinkel von  $\alpha_i = 0.2^\circ$ , Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt. Die Messungen sind in der gleichen Reihenfolge geordnet wie Tabelle 5.7.

In Abbildung 5.24 ist das zweidimensionale Streubild der Probe M-4-10 ohne Beamstop bei einer Belichtungszeit von 2 s zu sehen. Die Yoneda-Linie dieser Probe liegt bei  $Q_z = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Substrathorizont liegt bei  $Q_z = 0.007 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Direktstrahl ist schwach als Peak darunter bei  $Q_z = Q_y = 0$  zu erkennen. Während der Auftragung dieser Probe wurde kein äußerer Einfluss wie beispielsweise ein Magnetfeld o.ä. angelegt, daher war keine Ordnung bei dieser Probe zu erwarten. In GISAXS Streubildern sollte von dieser Probe nur der Partikelformfaktor zu sehen sein. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 5.24 ein Debye-Scherrer-Ring zu erkennen, die für Pulverproben typisch sind. Das ist ein Anzeichen dafür, dass sich Mesokristalle von sehr geringer Ausdehnung gebildet haben und zueinander willkürlich angeordnet sind. Da dieser Ring auf der Yoneda-Linie eine erhöhte Intensität hat, müssen diese Kristalle aber parallel zur Fläche angeordnet sein. D.h., dass nächste Nachbarn vorzugsweise flach auf dem Substrat angeordnet sind.

Um sich die laterale Ordnung genauer anzusehen wird ein Querschnitt im Streubild durch die Yoneda-Linie gemacht, Abbildung 5.25 rechts. Die Intensität wurde gegen  $Q_z$  auf-



**Abbildung 5.24:** Streubilder der Probe M-4-10 bei einer Belichtungszeit von 2 s. Diese Probe ist ohne künstliche, äußere Einflüsse aufgetragen worden.



**Abbildung 5.25:** Querschnitt des Streubilds 5.24 durch die Yoneda-Linie, links, und durch die offspekuläre-Linie, rechts.

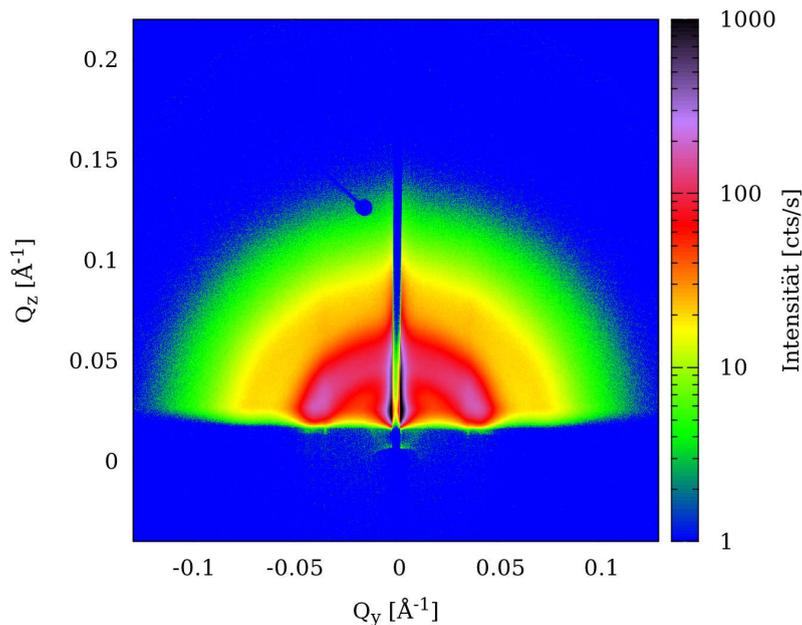
getragen. Der Yoneda Peak bei  $Q_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  ist in Relation zu den Peaks der Ordnung sehr groß. Aus diesem Grund wurde die Intensität nur bis  $10 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$  aufgetragen. Die Reflexe sind gut erkenntbar und können mittels einer Gaußkurve angepasst werden. Sie liegen bei  $Q_{y1} = -3.0 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  und bei  $Q_{y2} = 3.1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Im Streubild ist auf der offspekulären-Linie ein Bragg-Peak vertikaler Ordnung bei  $Q_z = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$  zu sehen. Um ihn und die vertikale Ordnung der Proben besser untersuchen zu können wurde zusätzlich ein Querschnitt durch die offspekuläre-Linie der Probe gemacht. Der Querschnitt ist in Abbildung 5.25 rechts zu sehen. Die Intensität wurde gegen  $Q_z$  aufgetragen. Auch hier wird nicht der gesamte Intensitätsbereich gezeigt, um den Bragg-Peak sichtbar zu machen, da er im Vergleich zum Yoneda-Peak nur sehr geringe Intensität hat. Der Querschnitt zeigt leider keine weiteren Hinweise auf eine vertikale Ordnung. Das beweist, dass die Partikel sich in einer oder wenigen Monolagen leicht angeordnet haben.

Die Abbildung 5.26 zeigt die Messung derselben Probe bei einer längeren Belichtungszeit von 30 s. Aufgrund der hohen Streuintensität musste ein Beamstop in den Bereich der höchsten Intensität gefahren werden, um den Detektor zu schonen. Es wurde mehr Untergrund abgezogen als bei der Messung ohne Beamstop, um Peaks in der Intensität besser sichtbar zu machen. Bei der längeren Messung ist sehr deutlich der Einfluss des Partikelformfaktors zu erkennen. Die Intensität des Debye-Scherrer-Rings wird dabei größtenteils überstrahlt. Die Intensitätspeaks, die bei Abbildung 5.24 bei  $Q_y = 3.1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  und  $Q_y = -3.0 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  zu sehen waren, sind auch hier gut zu erkennen. Es ist in  $Q_z$ -Richtung an dieser Stelle ein weiterer schwacher Peak zu erkennen. Die Intensitätsmaxima sind in  $Q_z$ -Richtung verschmiert, das lässt darauf schließen, dass die Partikel sich in Monolagen geordnet haben.

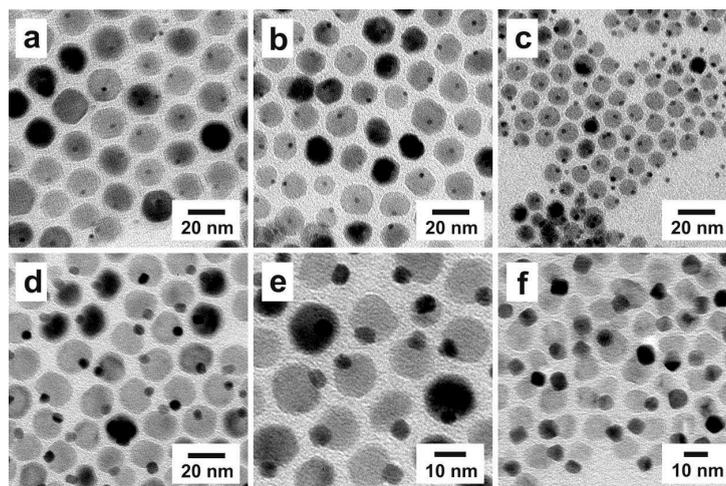
In der TEM-Aufnahme 5.27 ist zu sehen, dass sich Dimere bei denen das MnO Partikel viel größer ist als das FePt Partikel ohne äußeren Einfluss in Monolagen ordnen. Je geringer der Unterschied in den Radien der beiden Partikel ist, umso schlechter ordnen sie sich an. Die Dimere, die für die Auftragung benutzt wurden haben mit  $5\text{nm}@14\text{nm}$  ein ähnliches Verhältnis der Durchmesser zueinander wie in Abbildung 5.27 d). Der zu erkennende Debye-Scherrer Ring zeigt, dass die Monolagen zueinander gedreht sind. Es hat sich

also keine homogene Monolage über das gesamte Substrat gebildet. Aus der Position der Reflexe auf der Yoneda-Linie bei beiden Messungen mit und ohne Beamstop lässt sich ein mittlerer Abstand der Dimerschwerpunkte zueinander von  $D \approx 20.5$  nm berechnen. Der Gesamtdurchmesser der Dimere auf der größeren Achse, der durch die KWS-Messungen bestimmt wurde, liegt bei  $D_{KWS} \approx 17.7$  nm. Da zwischen den Partikeln relativ viel Platz ist und jedes Dimer für sich von einer Schicht aus Ölsäure umgeben ist, ist der Wert des mittleren Abstandes plausibel.

Abbildung 5.28 zeigt die Messung der Probe M-4-11 ohne Beamstop bei einer Messzeit von 2 s. Bei dieser Messung wurde ein inhomogenes Feld mit Gradient nach oben angelegt.

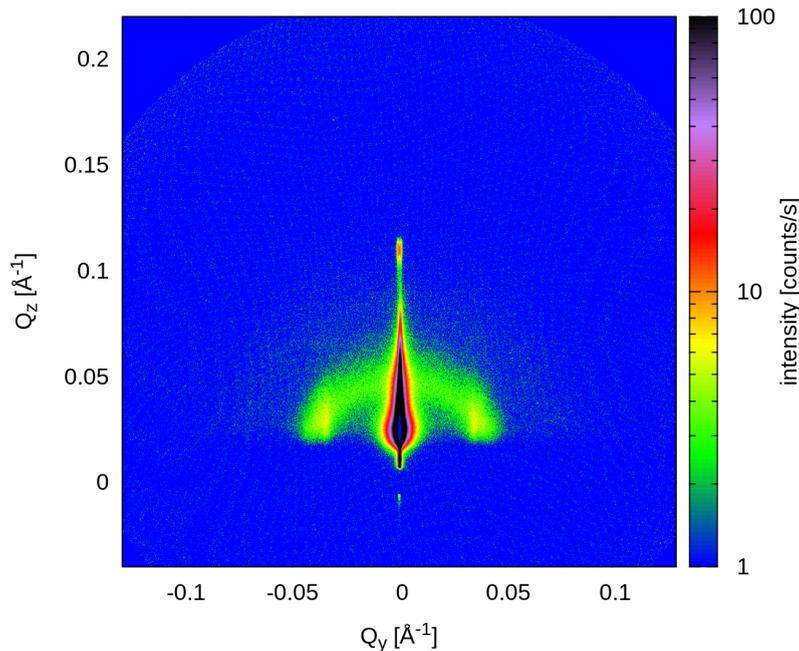


**Abbildung 5.26:** Streubild der Probe M-4-10 bei einer Belichtungszeit von 30 s. Der Beamstop wurde in den Strahl gefahren, um den Detektor vor Sättigung zu schützen.



**Abbildung 5.27:** Ordnung von Nanodimeren von verschiedenen Größenverhältnissen zueinander: (a) 3 nm@17 nm, (b) 3 nm@15 nm, (c) 3 nm@9 nm, (d) 6 nm@17 nm, (e) 6 nm@12 nm, (f) 6 nm@9 nm entnommen aus [23].

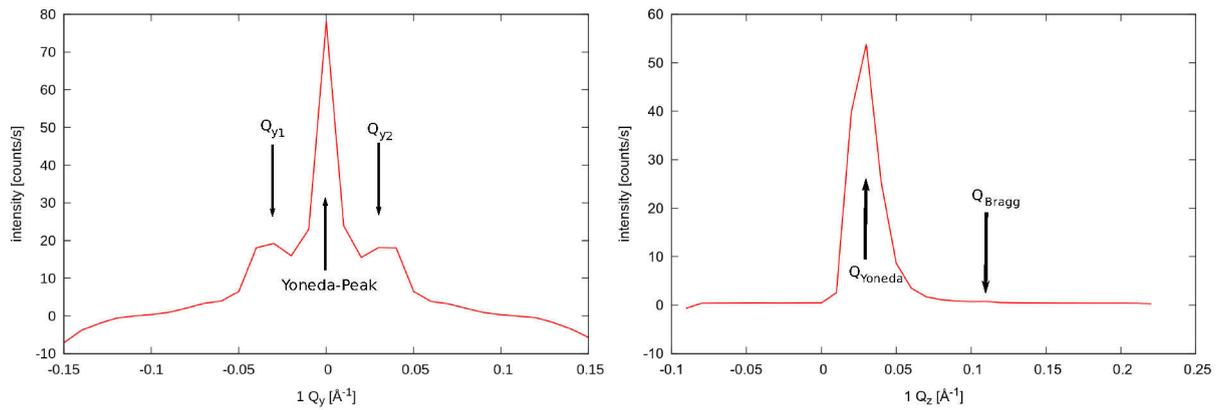
Die Intensität dieser Abbildung wurde auf  $100 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$  eingeschränkt um den Untergrund zu begrenzen. Zu erkennen ist wieder die hohe Intensität des Yoneda-Peaks auf der offspekulären Linie bei  $\theta = 0^\circ$ . Die Lage des spekulären Peaks ist dadurch nur schlecht erkennbar. Der Einfluss des Formfaktors ist durch die Wahl des Intensitätsbereichs hierbei wie in Abbildung 5.24 nicht zu sehen. Ein Debye-Scherrer-Ring dagegen ist gut erkennbar. Das Auftreten des Debye-Scherrer-Rings zeigt, dass die Probe jedoch noch sehr ungeordnet ist. Auf der Yoneda-Linie dieser Probe sind Peaks zu finden, die auf eine Ordnung der Nanopartikel in der Probe hinweisen.



**Abbildung 5.28:** GISAXS-Streubild der Probe M-4-11 bei einer Belichtungszeit von 2 s. Zur Herstellung wurden ein äußeres inhomogenes Magnetfeld angelgt.

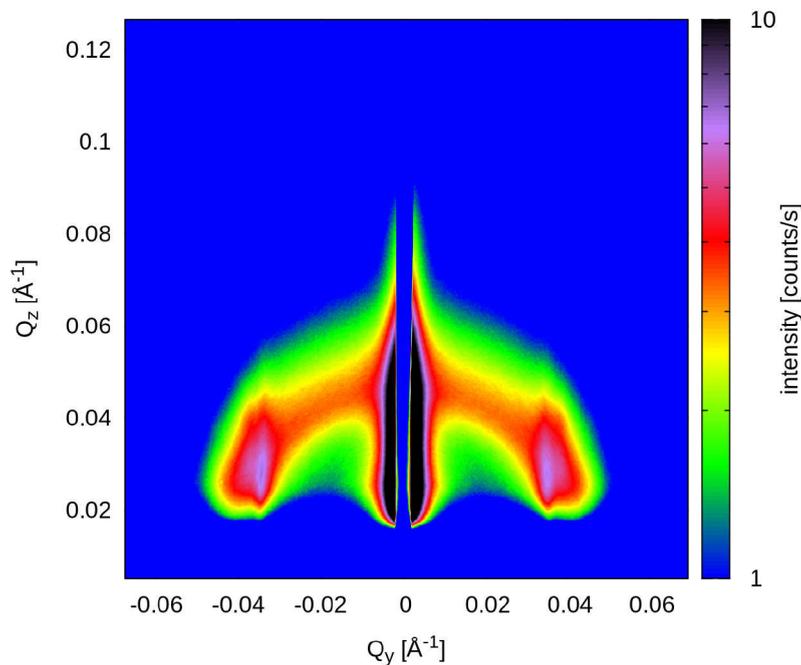
Ein Querschnitt der Yoneda-Linie bei  $Q_z = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$  ist in Abbildung 5.29 links zu sehen. Auf ihr sind Peaks zu finden, die auf eine laterale Ordnung der Nanopartikel in der Probe hinweisen. Es handelt sich hier um Ordnungen, die sich am Substrat orientieren, d.h. flache Ebenen parallel zu ihm bilden. Die Intensitätsmaxima liegen an den Stellen  $Q_{y1} = -3,1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  und  $Q_{y2} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Im Streubild ist ein leichter zweiter Peak bei etwas höheren  $Q_y$ -Werten zu erkennen. Im Querschnitt ist er jedoch zu schwach um eine Gauß-Funktion anzupassen. Um die Probe auf eine vertikale Ordnung zu untersuchen zeigt Abbildung 5.29 rechts den Querschnitt durch die Off-spekuläre-Linie bei  $Q_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ . Im Streubild Abbildung 5.28 ist bei  $Q_z = 0,11 \text{ \AA}^{-1}$  ein Bragg-Peak zu sehen, der im Vergleich zum Yoneda-Peak so schwach ist, dass er im Querschnitt kaum sichtbar ist. Durch die fehlenden Reflexe auf der offspekulären-Linie sind die Nanodimere auf dieser Probe zu einer oder weniger Monolagen geordnet.

Mehr Aufschluss über die Ordnung in der Probe gibt die längere Messung (30 s) dieser Probe, Abbildung 5.30. Die Intensitätsskala ist so gewählt worden, dass der Einfluss des Formfaktors und der Untergrund nicht mehr zu sehen ist. Dadurch ist es möglich die laterale Ordnung genauer zu betrachten. Der Debye-Scherrer-Ring ist deutlich zu erkennen. Die



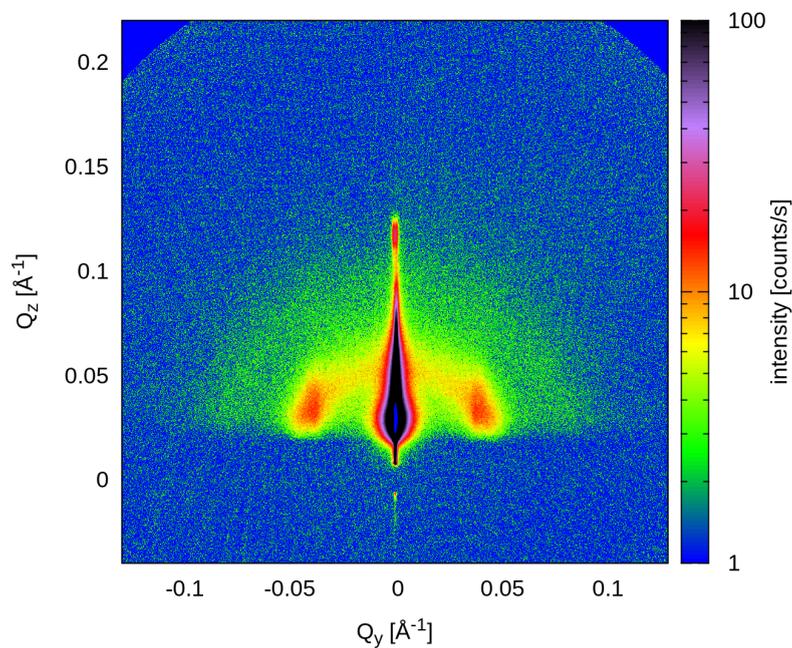
**Abbildung 5.29:** Querschnitt des Streubilds durch die Yoneda-Linie, links, und durch die offspekuläre-Linie, rechts.

beiden zuvor lokalisierten Peaks bei  $Q_{y1} = -3.1 \cdot 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$  und  $Q_{y2} = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$  treten bei dieser Messung viel deutlicher hervor. Es ist klar zu sehen, dass sie in z-Richtung ausgehnt sind. Das bestätigt die Vermutung, dass die Nanodimere sich lateraler angeordnet haben. Bei einer dreidimensionalen Struktur wären deutliche Peaks ohne Verschmierung in der Periodizität der Gitterkonstanten zu sehen. Eine Gitterstruktur mit Millerschen Indizes kann dadurch nicht bestimmt werden. Der mittlere Abstand der Dimere zueinander, berechnet durch die Position der in  $Q_z$ -Richtung verschmierten Peaks liegt bei  $D = 20.07 \text{ nm}$ .



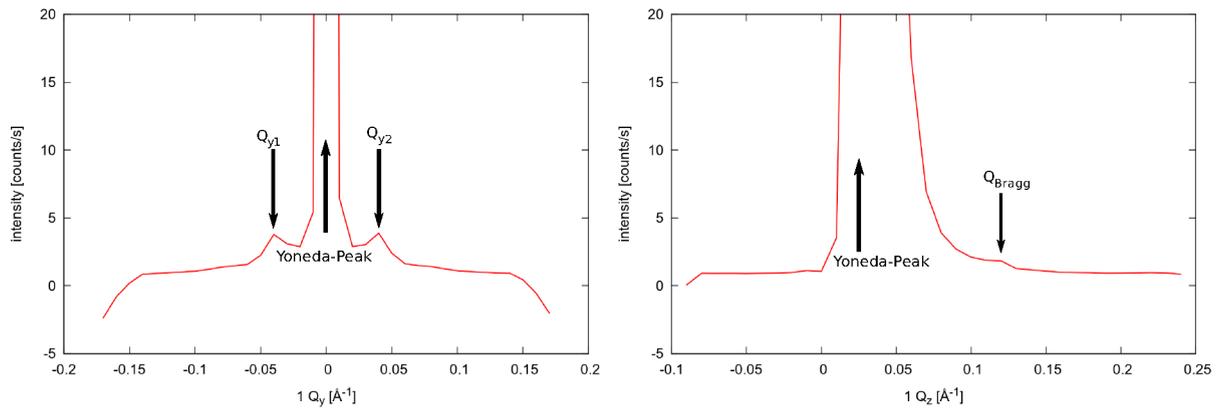
**Abbildung 5.30:** GISAXS-Streubild der Probe M-4-11 mit Beamstop bei einer Belichtungszeit von 30 s.

In Abbildung 5.31 ist die Messung der Probe M-4-4 bei einer Belichtungszeit von 2 s dargestellt. Diese Probe wurde in einem inhomogenen Magnetfeld mit Gradient nach unten getrocknet. Bei der Auftragung der Partikel ist derselbe Magnet benutzt worden wie für die Probe M-4-11, aber in anderer Ausrichtung zur Probe. Die Intensitätsskala wurde so gewählt, dass wenig Untergrund zu sehen ist, aber der Formfaktor noch zu erkennen ist. Der Debye-Scherrer-Ring ist in dieser Messung deutlich zu erkennen. Das spricht dafür, dass sich kleine Mesokristalle gebildet haben, deren Gitter gegeneinander verwinkelt sind. Ähnlich wie bei Abbildung 5.28 für die Probe M-4-11 sind auch hier definierte Reflexe auf der Yoneda-Linie zu sehen. Die Intensität der Reflexe ist bei dieser Probe geringer als bei M-4-11, d.h. die Ordnung der Partikel bei dieser Ausrichtung des Magnetfeldes ist etwas schlechter.



**Abbildung 5.31:** Die Abbildung zeigt die Messung der Probe M-4-4 bei einer Belichtungszeit von 2 s. Diese Probe wurde unter dem Einfluss eines inhomogenen Magnetfeldes mit Gradient nach unten getrocknet.

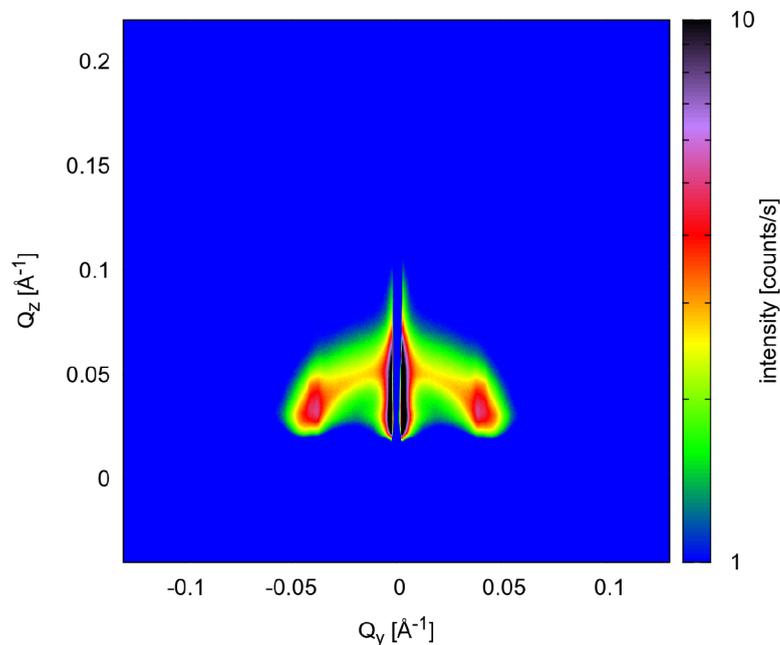
In Abbildung 5.32 links ist der Querschnitt durch die Yoneda-Linie bei  $Q_z = 0.026 \text{ \AA}^{-1}$  dargestellt. Die Intensität wurde gegen  $Q_y$  aufgetragen. Der Intensitätsbereich wurde bis  $20 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$  aufgetragen, um die Maxima neben dem Yoneda-Peak besser erkennen zu können. Die Intensität dieser Peaks ist viel geringer als die Intensität des Yoneda-Peaks, dennoch ist deutlich eine laterale Ordnung zu erkennen. Die Lage der Peaks in  $Q_y$  wurde mit einer Gauß-Verteilung angepasst. Die Peaks liegen bei  $Q_{y1} = -3.7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  und  $Q_{y2} = 3.8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  auf der Yoneda-Linie. Zur Untersuchung einer vertikalen Ordnung wurde der Querschnitt der offspekulären-Linie ebenfalls dargestellt, Abbildung 5.32 rechts. Die Intensität ist in Abhängigkeit von  $Q_z$  aufgetragen. Der Bragg-Peak ist in dieser Darstellung nur sehr undeutlich zu erkennen, obwohl auch hier der Intensitätsbereich auf



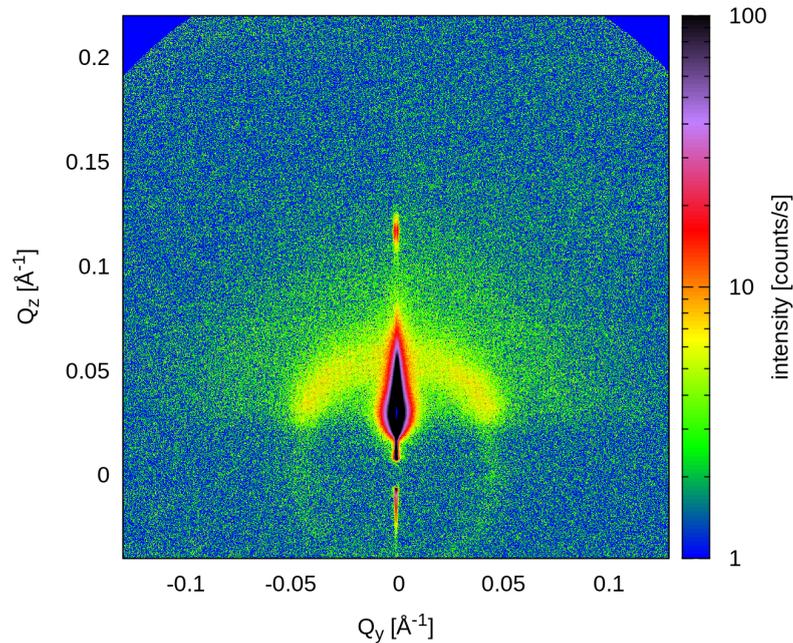
**Abbildung 5.32:** Querschnitt des Streubilds durch die Yoneda-Linie, links, und durch die offspekuläre-Linie, rechts.

$20 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$  eingeschränkt wurde. Die Intensität des Yoneda-Peaks ist um ein Vielfaches größer. Es können keine weiteren Informationen aus dieser Darstellung gewonnen werden, sodass die Annahme zu machen ist, dass die Partikel sich in dieser Probe scheinbar nicht dreidimensional geordnet haben.

Abbildung 5.33 zeigt eine lange GISAXS-Messung (30 s) der Probe M-4-4. Bei dieser Messung wurde der Untergrund so groß gewählt, dass der Einfluss des Partikelformfak-



**Abbildung 5.33:** Die Abbildung zeigt die Messung der Probe M-4-4 bei einer Belichtungszeit von 30 s. Um den Detektor vor Sättigung zu schützen wurde bei dieser Messung ein Beamstop eingesetzt.

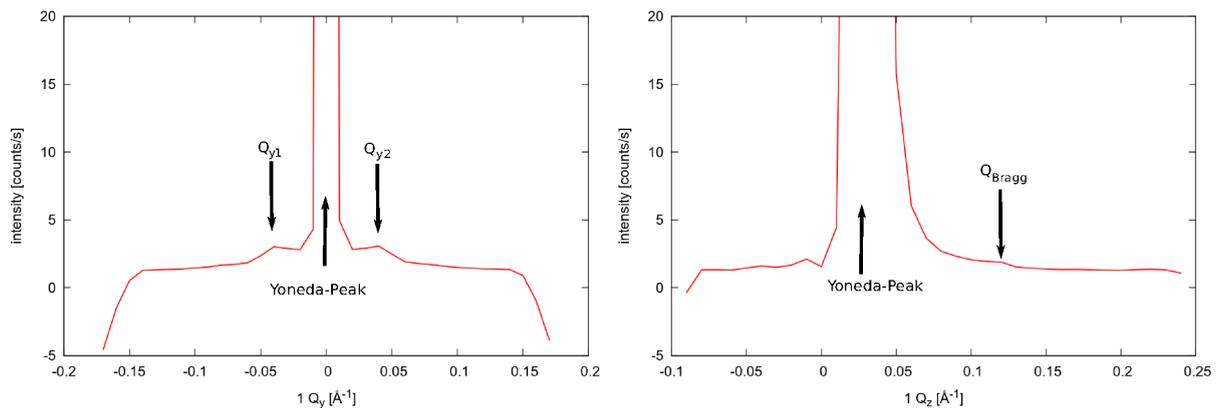


**Abbildung 5.34:** Die Abbildung zeigt die Messung der Probe M-4-2 mit dem Röntgenstrahl senkrecht zur Schräge bei einer Belichtungszeit von 1 s.

tors nicht mehr zu sehen ist. Daher ist auch der angezeigte Intensitätsbereich in dieser Abbildung kleiner als bei Abbildung 5.31. Durch die Einschränkung dieses Bereiches ist es möglich Intensitätsmaxima und Debye-Scherrer-Ringe besser herauszuheben. Bei dieser Messung sind die beiden Peaks auf der Yoneda-Linie sehr gut zu erkennen. Es sind bei einem leicht höheren Betrag von  $Q_y$  neben diesen Peaks noch zwei weitere Peaks zu erahnen. Jedoch konnten sie im Querschnitt durch die Yoneda-Linie nicht lokalisiert werden. Durch die Verschmierung der Peaks in  $z$ -Richtung ist davon auszugehen, dass sich die Partikel in einer oder wenigen Monolagen geordnet haben. Ein qualitativer Vergleich der Messung dieser Probe mit der Messung von M-4-4 zeigt, dass sich die Partikel bei Gradient nach unten, zwar ebenfalls ordnen, der Grad der Ordnung jedoch schlechter ist. Aus dem Abstand der Peaks in der Yoneda-Linie zum Mittelpunkt berechnet sich der mittlere Abstand der Dimere in der Probe zu  $D = 16.7$  nm. Dieser Wert ist sehr klein, da es sich bei der aufgetragenen Nanopartikellösung um die gleiche handelt wie in den vorhergehenden Messungen. Da aber zwei zusätzliche Peaks in dieser Messung besser zu erkennen sind, als in der Messung von M-4-11, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um eine andere Struktur handelt.

Die Probe M-4-2 wurde nach der Auftragung der dispergierten Probe leicht schräg gestellt und in dieser Position trocknen gelassen. Auf diese Art wurde ein Gravitationsgradient simuliert. Diese Probe wurde zweimal gemessen, einmal mit Strahlverlauf in Fließrichtung der Probe und einmal mit Strahlverlauf senkrecht zur Fließrichtung. Dadurch ist es möglich eine Ordnung, die nur in eine Richtung besteht, zu erkennen. Die Messungen sollen hier einzeln dargestellt werden.

Die Messung der senkrechten Ausrichtung zum Strahlverlauf ist in Abbildung 5.34 zu se-



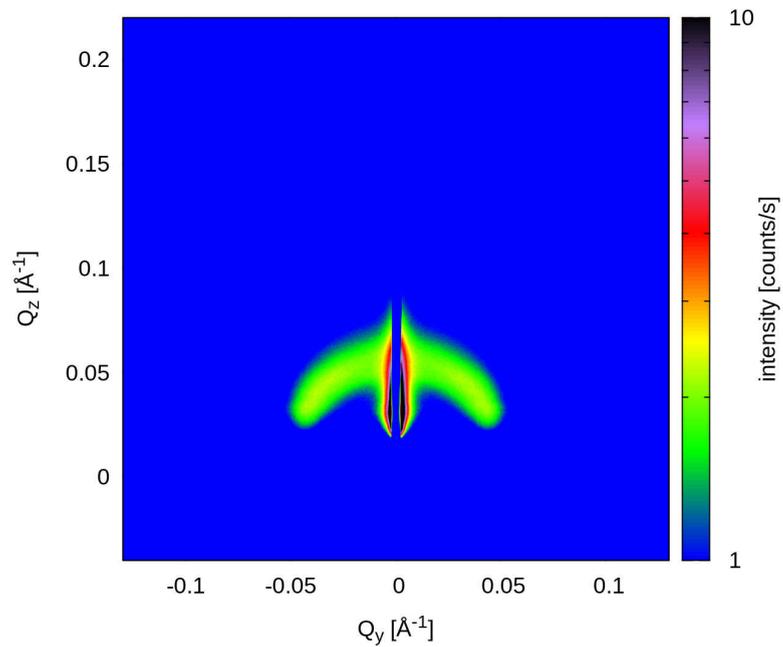
**Abbildung 5.35:** Querschnitt des Streubilds durch die Yoneda-Linie, links, und durch die offspekuläre-Linie, rechts.

hen.  $Q_z$  wurde gegen  $Q_y$  aufgetragen, die Intensitätsskala reicht von  $1 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$  bis zu  $100 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$ . Der Untergrund wurde so gewählt, dass ein Rauschen zu sehen, sowie ein Partikelformfaktor leicht zu erkennen ist. In der Abbildung ist am deutlichsten der Yoneda-Peak zu erkennen. Der Debye-Scherrer-Ring ist in der Intensität schwächer aber dennoch gut erkennbar. Er reicht bis unter den Probenhorizont. Das Auftreten des Debye-Scherrer-Rings ist ein Hinweis auf mehrere Mesokristalle von sehr geringer Größe, deren Gitter gegeneinander verwinkelt sind, vergleichbar mit einer Pulverprobe. Der Debye-Scherrer-Ring weist an keiner Stelle eine höhere Intensität nach, d.h. anders als in den bisherigen Proben haben sich keine Monolagen der Nanodimere ausgebildet.

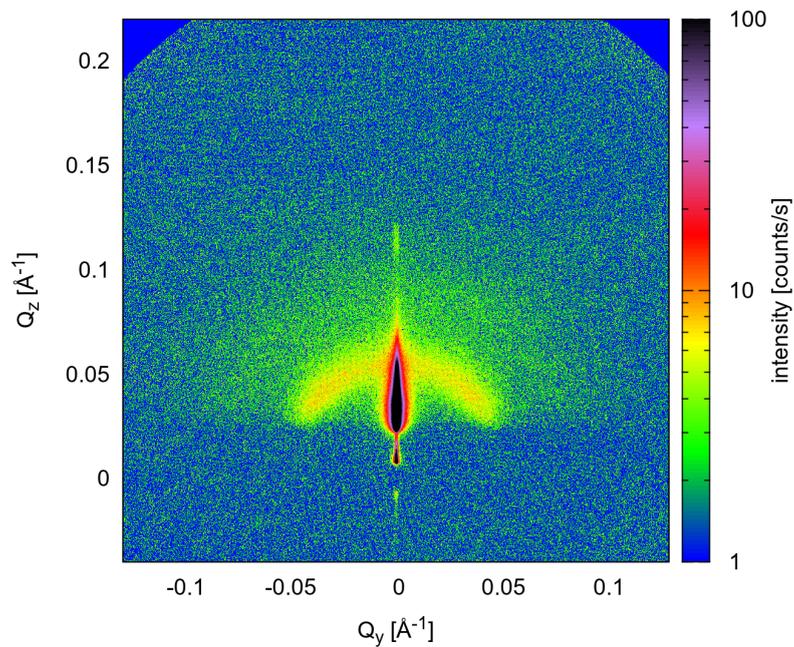
In Abbildung 5.35 ist links ein Querschnitt durch die Yoneda-Linie bei  $Q_z = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$  gezeigt. Die Intensität ist in Abhängigkeit von  $Q_y$  aufgetragen. Neben dem Yoneda-Peak sind noch zwei weitere sehr schwache Peaks zu sehen. Ihre Positionen wurden durch eine Gauß-Anpassung zu  $Q_{y1} = -3.4 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $Q_{y2} = 3.4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  bestimmt. Die geringe Intensität der Peaks bedeutet, dass sich wenige Mesokristalle an der Siliziumoberfläche orientiert haben. Zur Untersuchung der lateralen Struktur wurde zusätzlich ein Querschnitt durch die offspekuläre-Linie aufgetragen. Die Intensität wurde gegen  $Q_z$  aufgetragen. Neben dem sehr dominanten Yoneda-Peak, ist ein Bragg-Peak zu erkennen. Seine Intensität ist im Vergleich der Untergrundes jedoch so gering, dass eine Anpassung mit Hilfe einer Gauß-Funktion nicht möglich war. Die ungefähre Position des Peaks wie sie in der Abbildung gekennzeichnet wird, ist aus dem zweidimensionalen Streubild abgeschätzt worden. Eine laterale Struktur ist also nur minimal in dieser Probe vorhanden.

Um diese Vermutung zu überprüfen wurde eine zweite, längere Messung von 30 s an der Probe durchgeführt, Abbildung 5.36. Der Untergrund wurde so groß gewählt, dass nur der Debye-Scherrer-Ring zu sehen sind. Auf diese Weise wäre es möglich vorhandene Reflexe der Probe, die eine Ordnung nachweisen würden, sehen zu können. Da auch in dieser Abbildung der Probe M-4-2 keine zusätzlichen Reflexe beobachtet werden können. Ist davon auszugehen, dass die Probe kleine Mesokristalle enthält, die aber willkürlich auf der Oberfläche angeordnet sind.

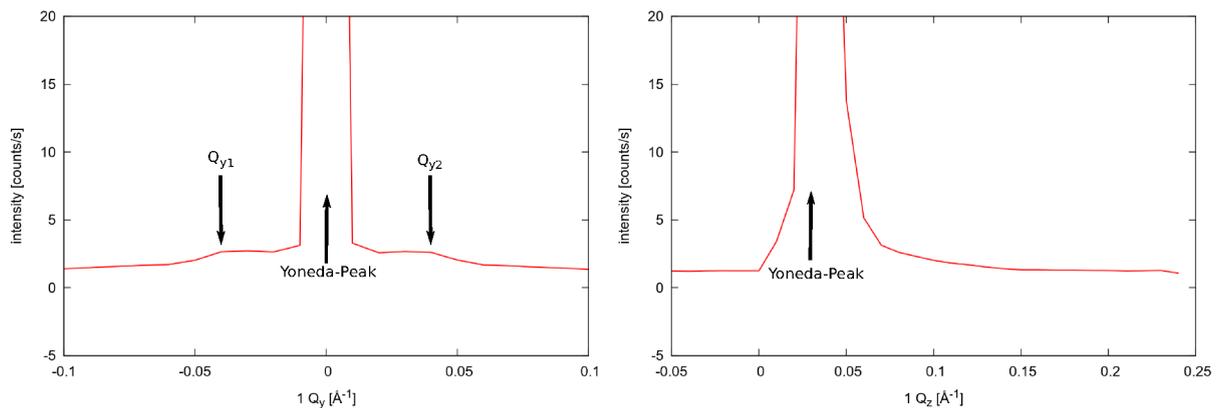
Die Messung der parallelen Ausrichtung ist in Abbildung 5.37 zu sehen.  $Q_z$  wurde gegen



**Abbildung 5.36:** Die Abbildung zeigt die Messung der Probe M-4-2 mit dem Röntgenstrahl senkrecht zur Schräge. Zum Schutz des Detektors wurde aufgrund der langen Messzeit ein Beamstop vor den Detektor gefahren.



**Abbildung 5.37:** Die Abbildung zeigt die Messung der Probe M-4-2 mit dem Röntgenstrahl parallel zur Schräge bei einer Belichtungszeit von 1 s.



**Abbildung 5.38:** Querschnitt des Streubilds durch die Yoneda-Linie, links, und durch die offspekuläre-Linie, rechts.

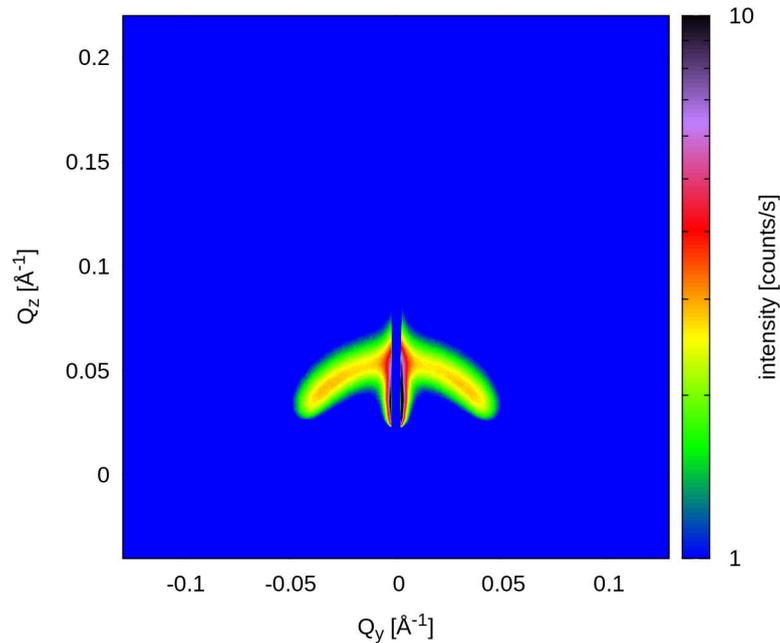
$Q_y$  aufgetragen und die Intensitätsskala ist so gewählt worden, dass sowohl Untergrund als auch ein schwacher Partikelformfaktor zu erkennen ist. Der Debye-Scherrer Ring ist gut zu erkennen. Der Bragg-Peak bei  $Q_z = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$  besitzt keine hohe Intensität. Die Position Yoneda-Linie ist bei  $Q_z = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$  bestimmt worden.

Um die Struktur parallel zur Oberfläche untersuchen zu können wird auch bei dieser Messung ein Querschnitt durch die Yoneda-Linie dargestellt und untersucht, Abbildung 5.38 links. Dabei wird die Intensität als Funktion von  $Q_y$  dargestellt. Der Yoneda-Peak wird nicht voll dargestellt, um die beiden Peaks, die vom Debye-Scherrer-Ring erzeugt werden sichtbar zu machen. Abbildung 5.38 rechts zeigt die Intensität der offspekulären-Linie in Abhängigkeit von  $Q_z$ . Trotz der eingeschränkten Wahl der Intensität in dieser Darstellung ist es nicht möglich den Bragg-Peak zu lokalisieren. Eine vertikale Ordnung ist demnach bei dieser Probe selbst bei Messung parallel zur Schräglage nicht zu erkennen.

Diese Vermutung wird auch durch die längere Messung von 30 s mit Beamstop bestätigt. Sie ist in Abbildung 5.39 dargestellt. Nach Untergrundabzug, mit dem auch der Partikelformfaktor entfernt wird, ist lediglich der Debye-Scherrer-Ring noch zu erkennen. Mit der Wahl dieses Auftragsparameters wurde also eine besonders geringe laterale Struktur erzielt. Der Debye-Scherrer-Ring deutet daraufhin, dass Mesokristalle in der Probe vorhanden sind, jedoch ohne eine Vorzugsrichtung vorliegen.

Aus den Angaben der Peaks auf der Yoneda-Linie erhält man einen mittleren Abstand zwischen den Dimeren von  $D = 18.3 \text{ nm}$ . Durch die fehlenden Reflexe ist davon auszugehen, dass sich die Dimere unter dieser Bedingung nicht besonders gut geordnet haben. Während des Auftrags hat sich am unten liegenden Rand ein höherer Tropfen gebildet. Die Lösung am oberen Rand konnte also schneller trocknen als unten. Es ist fraglich, ob die Partikel in der kurzen Zeit die Möglichkeit hatten sich anzuordnen.

In Abbildung 5.40 ist die Messung der Probe M-4-1 bei einem längeren Zeitraum von 30 s zu sehen. Aufgrund der hohen Intensität ist im Bereich der offspekulären-Linie ein Beamstop eingefahren worden. Die Probe wurde in einem homogenen Magnetfeld mit Gradient nach unten aufgetragen. Im Streubild ist der Debye-Scherrer-Ring erster Ordnung gut zu sehen. Außerdem ist der Ring zweiter Ordnung sehr verschmiert zu erkennen. In dieser

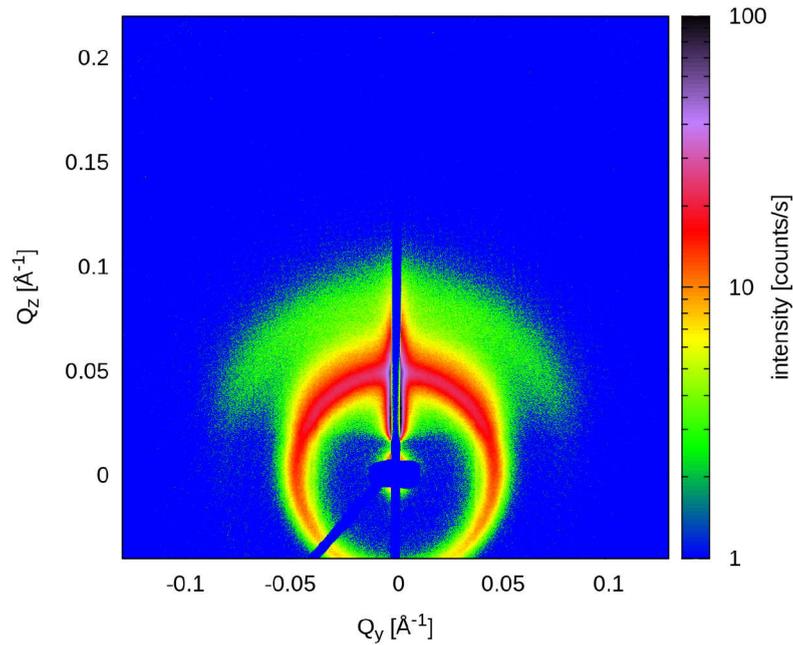


**Abbildung 5.39:** Die Abbildung zeigt die Messung der Probe M-4-2 mit dem Röntgenstrahl parallel zur Schräge bei einer Messzeit von 30 s.

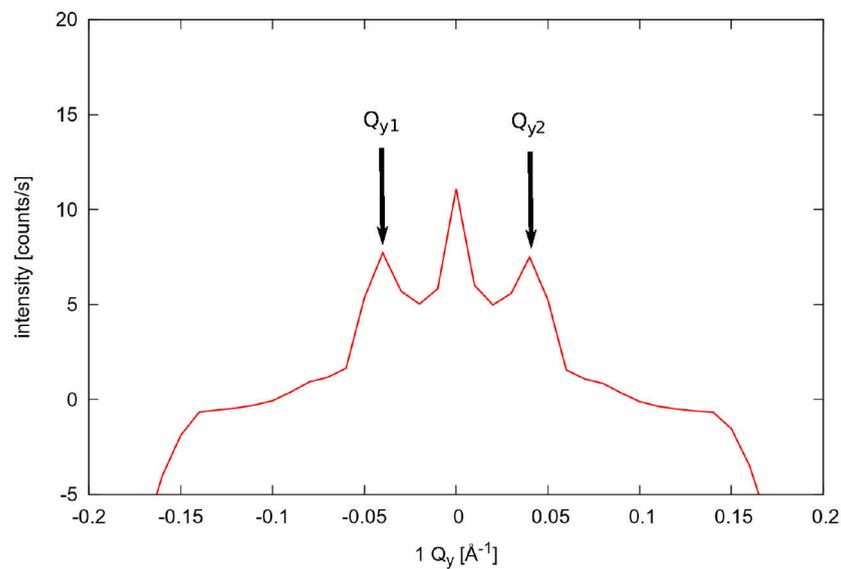
Probe scheinen sich viele kleine Mesokristalle gebildet zu haben, die sich jedoch nicht an der Substratoberfläche orientiert haben. Der Debye-Scherrer-Ring ist außerdem unter dem Substrathorizont ebenfalls zu sehen. Das könnte an einer hohen Transparenz der Probe liegen. Die Intensität würde bei dieser Messung ausreichen um die Ordnung eines Mesokristalls oder von Monolagen zu erkennen. Es sind aber keine sichtbaren Reflexe zu erkennen. Die Yoneda-Linie wurde bei  $Q_z = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  lokalisiert.

Mit Hilfe des Querschnitts durch die Yoneda-Linie wurde die Position des Debye-Scherrer-Rings erster Ordnung bestimmt, siehe Abbildung 5.41. Es wurde die Intensität in Abhängigkeit von  $Q_y$  aufgetragen. Der Querschnitt wurde aus Abbildung 5.40 entnommen, daher ist die Intensität des Yoneda-Peaks sehr gering im Vergleich zu den Nebenmaxima. Das liegt daran, dass der Yoneda-Peak nicht gemessen wurde, die dargestellte Intensität ist Streuung des Strahls am Beamstop. Diese zwei Maxima sind bei  $Q_{y1} = -3.4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  und bei  $Q_{y2} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  zu finden. Daraus folgt ein mittlerer Abstand von  $D = 18.3 \text{ nm}$  der Dimere zueinander. Es konnte keine Untersuchung auf eine vertikale Struktur gemacht werden, da eine Messung ohne Beamstop fehlt. Ein Querschnitt durch die offspekuläre-Linie kann an dieser Stelle aufgrund dessen nicht gezeigt werden.

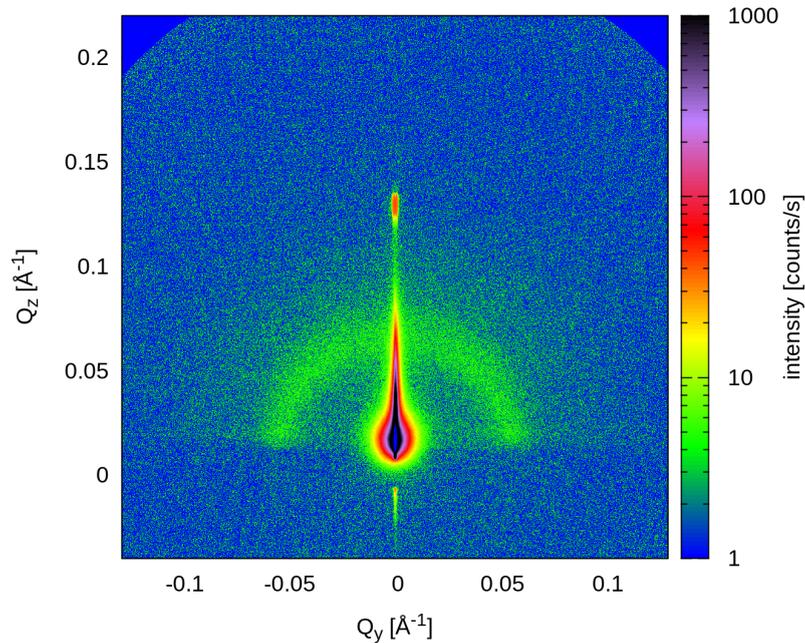
Abbildung 5.42 zeigt die zweidimensionale Streuung der Probe M-3-2 bei einer Messzeit von 1 s. Die Probe wurde in einem homogenen Magnetfeld parallel zur Fläche aufgetragen. Es wurde  $Q_z$  gegen  $Q_y$  aufgetragen. Der Intensitätsbereich wurde so gewählt, dass der Untergrund zu sehen ist. Der Formfaktor lässt sich nur erahnen. In diesem Streubild ist der erste Debye-Scherrer-Ring gut zu erkennen, d.h. es haben sich kleine Mesokristalle gebildet, die ungeordnet in der Probe liegen.



**Abbildung 5.40:** Zweidimensionales Streubild der Probe M-4-1 bei einer Belichtungszeit von 30 s. Während der Trocknung befand sich die Probe in einem homogenen Magnetfeld mit Gradient nach unten.



**Abbildung 5.41:** Die Abbildung zeigt den Querschnitt durch die Yoneda Linie im Streubild der Probe M-4-1. Die Nebenmaxima der Yoneda-Linie, die von den Debye-Scherrer-Ringen herrühren, sind gut zu erkennen. Der Yoneda-Peak wurde nicht gemessen. Die dargestellte Intensität ist Streuung vom Beamstop.

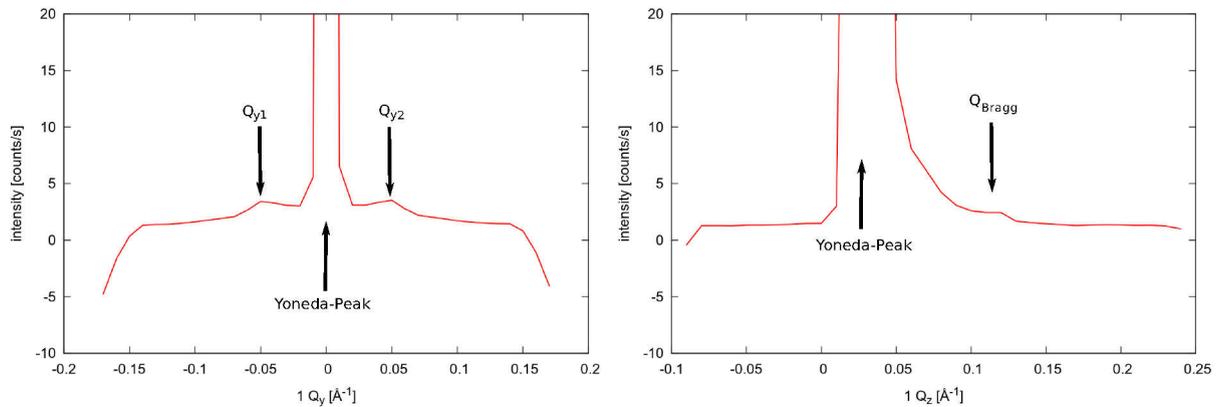


**Abbildung 5.42:** GISAXS-Messung der Probe M-3-2 bei einer Belichtungszeit von 1 s. Die Probe wurde in einem homogenen Magnetfeld senkrecht zur Flächennormale getrocknet.

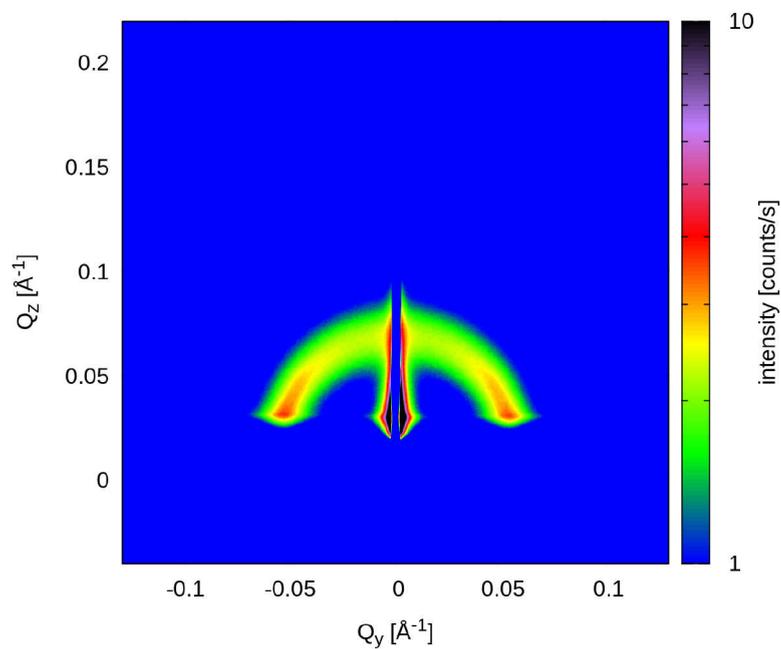
Um die laterale Ordnung zu untersuchen wurde ein Querschnitt durch die Yoneda-Linie bei  $Q_z = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  gemacht. Er ist in Abbildung 5.43 links dargestellt. Die Intensität ist als Funktion gegen  $Q_y$  aufgetragen und wurde bis  $I = 20 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$  aufgetragen, um die beiden Nebenmaxima besser zeigen zu können. Neben dem Yoneda-Peak bei  $Q_y = 0$  sind zwei weitere Maxima zu sehen. Die Intensität nimmt am Rand, wo die Probe ende ab. Die Reflexe liegen bei  $Q_{y1} = -4.1 \cdot 10^{-2}$  und  $Q_{y2} = 4.4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ .

Abbildung 5.43 rechts zeigt die Intensität des Querschnitts durch die offspekuläre-Linie in Abhängigkeit von  $Q_y$ . Reflexe, die auf dieser Linie auftreten geben einen Hinweis auf die vertikale Struktur der probe. Das Auftreten des Bragg-Peaks bei  $Q_z = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$  zeigt, dass eine vertikale Struktur in der Probe vorhanden sein muss. Da das Maximum jedoch im Vergleich zum Rest des Intensitätsverlaufs sehr gering ist handelt es sich hierbei nicht um eine besonders ausgeprägte Struktur.

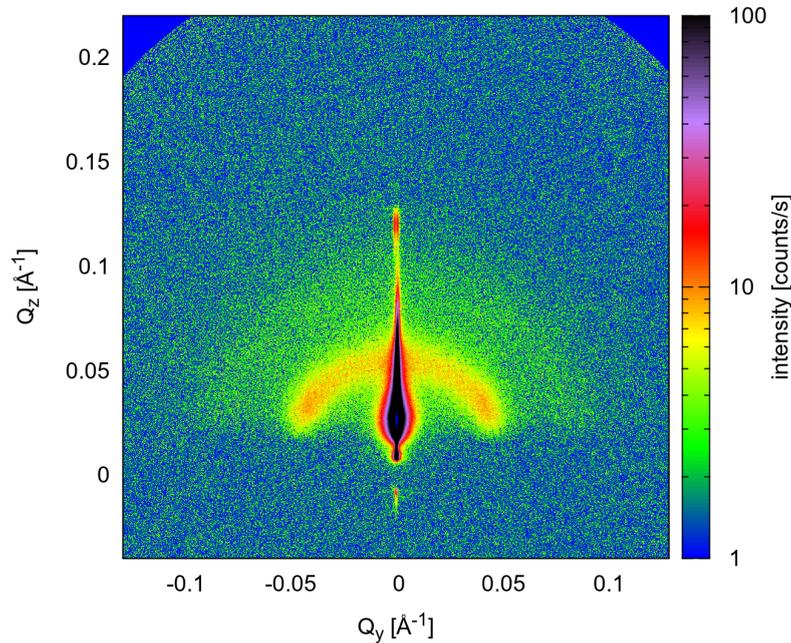
Abbildung 5.44 zeigt eine Messung mit längerer Belichtungszeit (30 s) derselben Probe mit Beamstop. Der Untergrund wurde durch die Wahl einer geeigneten Intensitätsskala komplett entfernt. Der Einfluss des Formfaktors in der Streuung ist damit ebenfalls nicht zu erkennen. Weiterhin deutlich erkennbar ist der Debye-Scherrer-Ring. Die Messung zeigt starke Reflexe auf der Yoneda-Linie, die darauf schließen lassen, dass die gebildeten Mesokristalle sich vorzugsweise an der Substratoberfläche orientieren. Durch den Abstand dieser Reflexe ergibt sich ein mittlerer Abstand von  $D = 18.3 \text{ nm}$ . Aus den Radien der Probe FMO-3, die in KWS Messungen bestimmt wurden, errechnet sich der Durchmesser der Dimere zu  $D_{KWS} = 15.2 \text{ nm}$ . Der berechnete mittlere Abstand der Probe hat demnach einen plausiblen Wert.



**Abbildung 5.43:** Querschnitt des Streubilds durch die Yoneda-Linie, links, und durch die offspekuläre-Linie, rechts.



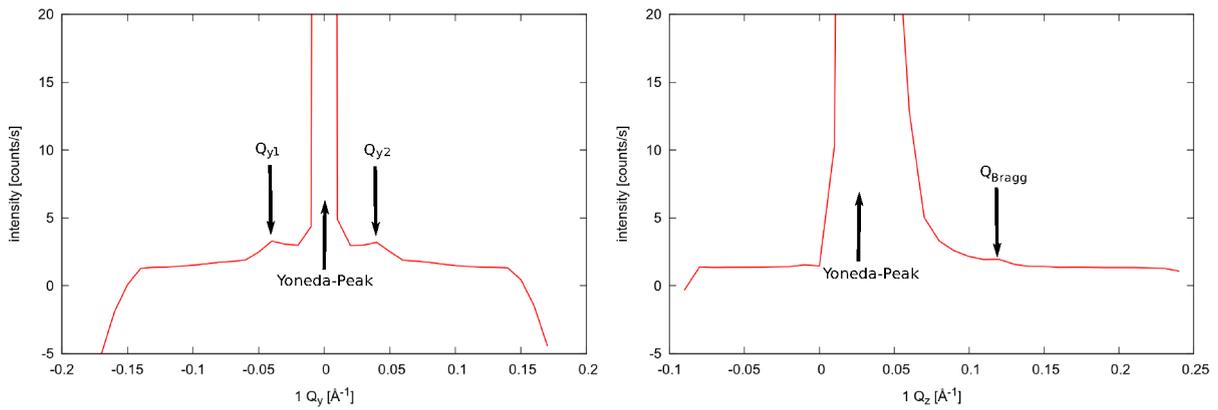
**Abbildung 5.44:** GISAXS-Messung der Probe M-3-2 bei einer Belichtungszeit von 30 s. Die Probe wurde in einem homogenen Magnetfeld senkrecht zur Flächennormale getrocknet.



**Abbildung 5.45:** GISAXS-Messung der Probe M-4-9 mit Strahlverlauf senkrecht zur Schräglage während des Auftragens und Trocknens. Die Belichtungszeit lag bei 1 s. Die Probe wurde in einem homogenen Magnetfeld mit einem geringen Winkel der Fläche zur Erdoberfläche getrocknet.

Die Probe M-4-9 wurde bei einer Kombination aus den vorhergehenden Versuchsaufbauten getrocknet. Es wurde ein homogenes Magnetfeld senkrecht zur Flächennormale des Substrates angelegt und das Substrat wurde darin schräg gestellt. Aufgrund der Schrägstellung der Probe wurde analog zur Messung von Probe M-4-2 zweimal gemessen. Einmal mit Richtung der Schräge parallel zum Strahleinfall und einmal senkrecht dazu. Die Messungen werden nacheinander vorgestellt. In Abbildung 5.45 ist die Messung der Probe zu sehen bei der der Strahlverlauf senkrecht zur Schräglage gemessen wurde. Der Untergrund wurde so entfernt, dass noch der Einfluss des Partikelformfaktors zu erkennen ist. Neben dem Formfaktor ist ganz deutlich ein Debye-Scherrer-Ring in der Messung zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass die Intensität des Rings auf der Yoneda-Linie minimal verstärkt ist. Es haben sich also kleine Mesokristalle gebildet, die sich vorzugsweise am Substrat orientieren. Die Yoneda-Linie liegt bei  $Q_z = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ . Zusätzlich zu den Peaks auf der Yoneda-Linie ist in vertikaler Richtung auf der offspekulären-Linie eine Bragg-Peak zu erkennen.

Ein Querschnitt durch die Yoneda-Linie mit Intensitätsabhängigkeit von  $Q_y$  ist in Abbildung 5.46 links zu sehen. Der Querschnitt ermöglicht die Lokalisierung der beiden Peaks auf der Yoneda-Linie. Dazu dient eine Gauß-Funktion. Die Reflexe liegen für die senkrechte Messung bei  $Q_{y1} = -4.2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  und  $Q_{y2} = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Um die vertikale Ordnung besser untersuchen zu können, wurde ebenfalls ein Querschnitt durch die offspekuläre-Linie gemacht, Abbildung 5.46 rechts. Die Intensität ist dafür gegen  $Q_z$  aufgetragen worden. Dieser Querschnitt ist notwendig, um die Position des Bragg-Peaks zu bestimmen. Die



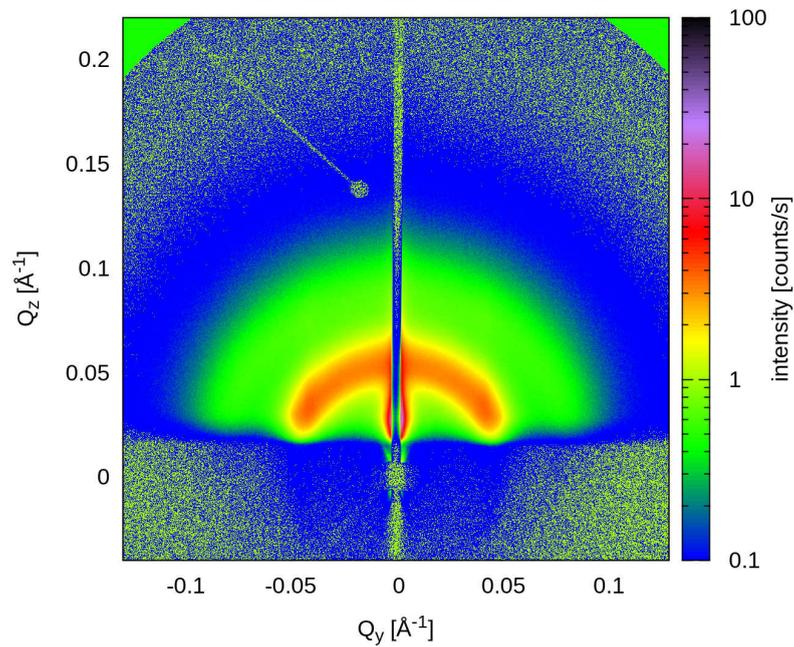
**Abbildung 5.46:** Querschnitt des Streubilds durch die Yoneda-Linie, links, und durch die offspekuläre-Linie, rechts.

Intensität wurde dafür bis  $20 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$  aufgetragen. Das schneidet den Yoneda-Peak oben ab, aber lässt den Bragg-Peak besser erkennen. Er ist dennoch von sehr geringer Intensität und kann nur durch Abschätzung auf  $Q_z = 0.12 \text{\AA}^{-1}$  bestimmt werden.

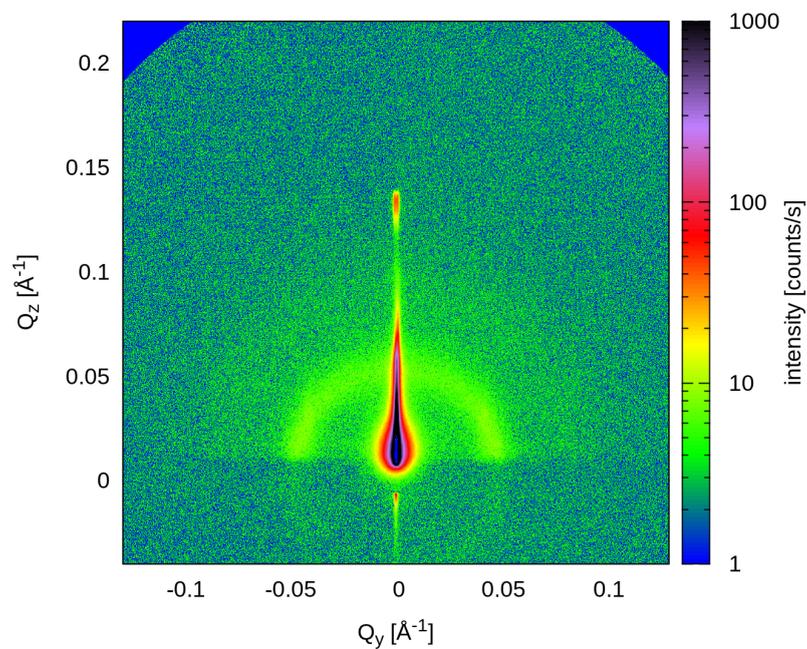
In Abbildung 5.47 ist die Messung der Probe M-4-9 senkrecht zum Strahlverlauf gezeigt bei einer längeren Belichtungszeit ( $t = 30 \text{ s}$ ) dargestellt. Der Untergrund wurde nur wenig abgezogen, um den Einfluss des Partikelformfaktors zu zeigen. Bei einer sehr genauen Betrachtung dieses Streubildes ist eine geringe Ausschmierung der Peaks auf der Yoneda-Linie in z-Richtung zu erkennen. Das spricht für eine Ordnung der FePt@MnO-Nanodimere in einzelne oder wenige Monolagen. Da jedoch keine deutliche Verschmierung der Peaks zu erkennen ist, musste die andere Ausrichtung der Probe untersucht werden um die Aussage bestätigen zu können. Aus den Peaks auf der Yoneda-Linie ergibt sich als mittlerer Abstand  $D = 14.8 \text{ nm}$ .

Abbildung 5.48 zeigt die Messung der Probe mit geänderter Konfiguration zur Messung oben bei einer Belichtungszeit von 1 s. Die Probe wurde auf dem Probenstisch so positioniert, dass die Richtung der Schräglage parallel zum Strahlverlauf lag. In der Abbildung ist  $Q_z$  gegen  $Q_y$  aufgetragen. Die Wahl des Untergrunds wurde so angepasst, dass der Partikelformfaktor noch mit geringer Intensität zu erkennen ist. Neben dem Yoneda-Peak mit der höchsten Intensität, ist ein Debye-Scherrer-Ring zu beobachten und ein Bragg-Reflex auf der offspekulären-Linie. Der Debye-Scherrer-Ring weist auf der Yoneda-Linie eine minimal höhere Intensität vor, das kann auf die Bildung von kleinen Mesokristallen mit einer geringen Vorzugsorientierung an der Substratoberfläche zurückzuführen sein. Die Yoneda-Linie liegt bei  $Q_z = 0.025 \text{\AA}^{-1}$ .

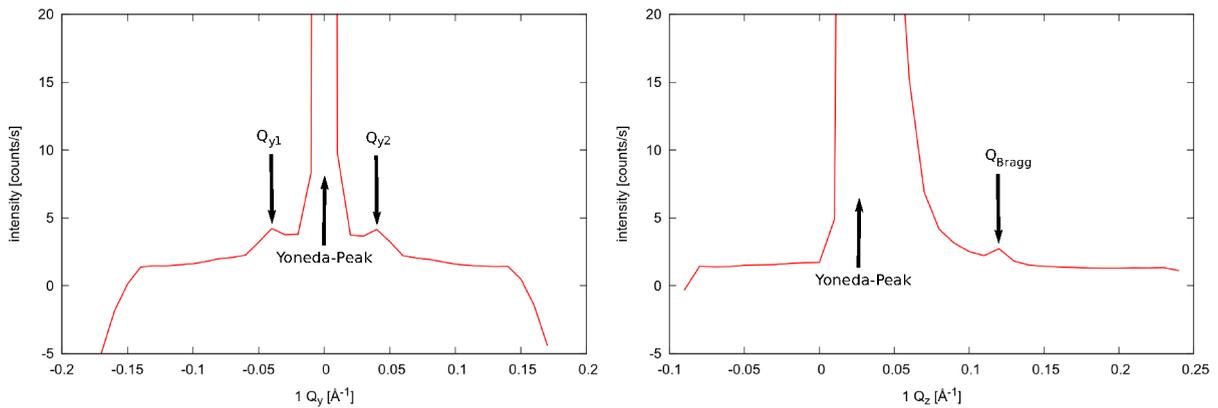
In Abbildung 5.49 ist links der Querschnitt durch die Yoneda-Linie zu sehen. Die Intensität ist als Funktion von  $Q_y$  aufgetragen. Bei Beginn der Probe steigt die Intensität auf einen linear steigenden Untergrund an. Bei  $Q_y = 0 \text{\AA}^{-1}$  ist der Yoneda-Peak zu finden. Neben ihm sind zwei weitere Maxima zu finden. Die Intensität wurde auf  $20 \frac{\text{cts}}{\text{s}}$  beschränkt um diese Maxima besser erkennen zu können. Sie stammen vom Einfluss des Debye-Scherrer-Rings und sind mit Hilfe einer Gauß-Anpassung bei  $Q_{y1} = -4.3 \cdot 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$  und  $Q_{y2} = 4.4 \cdot 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$  lokalisiert worden. Zur Untersuchung einer vertikalen Ordnung wurde



**Abbildung 5.47:** GISAXS-Messung der Probe M-4-9, senkrecht zur Schräge bei einer längeren Belichtungszeit von 30 s.



**Abbildung 5.48:** GISAXS-Messung der Probe M-4-9 mit paralleler Ausrichtung der Schräglage zum Strahlverlauf. Die Belichtungszeit betrug 1 s.

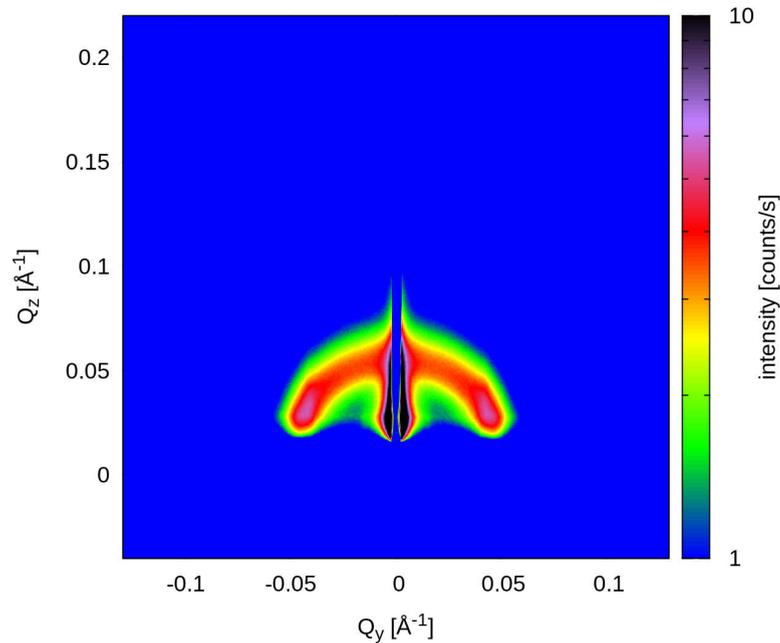


**Abbildung 5.49:** Querschnitt des Streubilds von der Probe M-4-9 bei Schräglage parallel zum Strahleneinfall durch die Yoneda-Linie, links, und durch die offspekuläre-Linie, rechts.

ein Querschnitt durch die offspekuläre-Linie gemacht. Die Intensität wurde als Funktion von  $Q_z$  aufgetragen, siehe Abbildung 5.49 rechts. Der Yoneda-Peak wurde aufgrund der niedrigen Intensität des Bragg-Peaks oben abgeschnitten. So ist ein deutlicherer Peak im Vergleich zu Abbildung 5.46 rechts zu erkennen. Aus der Gauß-Anpassung an ihn erhält man für  $Q_z$  den Wert  $0.125 \text{ \AA}^{-1}$ . Eine vertikale Ordnung scheint also in geringer Form vorhanden zu sein.

Zur besseren Einschätzung der Ordnung in der Probe M-4-9 wird zusätzlich eine Messung von  $t = 30 \text{ s}$  durchgeführt. Dafür muss der Beamstop auf die Position der offspekulären-Linie gefahren werden, um die Sättigung des Detektors zu verhindern. In Abbildung 5.50 ist die Messung der Intensität als zweidimensionale Darstellung von  $Q_y$  und  $Q_z$  zu sehen. Es wurde ein großer Untergrund abgeschätzt und von der Messung abgezogen, um besser den Debye-Scherrer-Ring und die starken Reflexe auf der Yoneda-Linie darstellen zu können. Bei der Betrachtung dieser Messung bestätigt sich die Vermutung, dass sich die Partikel in kleinen Mesokristallen vorzugsweise an der Substratoberfläche orientieren. Eine leichte, aber erkennbare Verschmierung der Peaks in z-Richtung bestätigt das Streubild der Messung senkrecht zur Schräglage. Die Partikel haben sich bei diesen Auftragsparametern in einer oder wenigen Monolagen angeordnet. Aus der Position der Reflexe auf der Yoneda-Linie ergibt sich als mittlerer Abstand aus beiden Messungen  $D = 14.5 \text{ nm}$ .

In allen Messungen konnte kein Wachstum von großen Mesokristallen beobachtet werden. Alle Messungen haben jedoch gemein, dass ein Debye-Scherrer-Ring zu beobachten ist, der typisch für Pulverproben ist. Es bilden sich also bei allen Parametern kleine Mesokristalle, die sich willkürlich zueinander anordnen. Bei der Auftragung der Proben ohne den Einfluß äußerer Felder (Probe M-4-10) ordnen sich die Nanodimere zu einer oder weniger Monolagen an. Auf das Wachstum dieser Monolagen kann mit der Änderung der äußeren Bedingungen Einfluss genommen werden. Ein homogenes Magnetfeld verstärkt die Bildung von Monolagen, die Reflexe auf der Yoneda-Linie werden in z-Richtung stark verschmiert, siehe Probe M-4-11 und Probe M-4-4. Dabei wirkt sich ein Gradient nach oben deutlicher auf die Ordnung der Probe aus als ein Gradient nach unten. Für die Probe M-4-2 wurde ein Gravitationsgradient durch Schrägstellung des Substrates simuliert.



**Abbildung 5.50:** GISAXS-Messung der Probe M-4-9, parallel zur Schräge. Die Probe wurde in einem homogenen Magnetfeld senkrecht zur Flächennormale getrocknet.

Im Vergleich zur natürlichen Ordnung der Partikel bildet sich keine Monolage aus. In der Probe vorhandene kleine Mesokristalle ordnen sich vollkommen willkürlich. Der Einfluss eines homogenen Magnetfeldes auf die Nanodimere bewirkt eine leicht höhere Ordnung einer Monolage, Probe M-3-2. Die Intensität auf der Yoneda-Linie ist höher als bei der natürlichen Probe M-4-10. Jedoch sind diese beiden Proben nicht direkt miteinander vergleichbar, da die Lösung die zur Auftragung der Probe M-3-2 benutzt wurde andere Größenverhältnisse der Partikel besitzt. Bei der Probe M-4-9 wurden zwei Parameter miteinander verknüpft. Die Bildung von Monolagen wurde dadurch im Vergleich zur Einzelanwendung verstärkt. Im Gegensatz zu den Auftragungen mit den getrennten Parametern ist hier eine leichte Ordnung zu erkennen.

Die mittleren Abstände  $D$  aus den GISAXS Messungen der Proben für die dispergierte Probe FMO-4 sind vergleichbar und dadurch in Tabelle 5.8 mit den Auswirkungen der Herstellungsparameter zusammengefasst.

	<b>äußerer Einfluss</b>	<b>mittlerer Abstand <i>D</i> in nm</b>	<b>Einfluß der Parameter auf die Probe</b>
1	keine	20.5	Bildung von kleinen Mesokristallen mit Vorzugsorientierung am Substrat
2	inhomogenes Magnetfeld Gradient nach oben	20.7	vertärkt Effekt von 1 und führt zu Bildung von einer oder wenigen Monolagen
3	inhomogenes Magnetfeld Gradient nach unten	16.7	gleicher Effekt wie bei 2, aber schwächer
4	Gravitationsgradient	18.3	kein Hinweis auf Monolagen, aber Bildung von kleinen Mesokristallen ohne Vorzugsorientierung
5	homogenes Magnetfeld Feldlinien in Ebene	18.3	siehe 4
6	homogenes Magnetfeld Feldlinien in Ebene mit Schräglage des Substrats	14.7	Bildung von Mesokristallen mit wenig Orientierung zum Substrat, Bildung einer oder weniger Monolagen

**Tabelle 5.8:** Die Tabelle verknüpft die äußeren Einflüsse mit den Auswirkungen der benutzten Parametern auf die Proben.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der strukturellen Untersuchung der Morphologie von Nanodimeren und ihrer Anordnung auf Substraten. Der Gegenstand dieser Untersuchungen sind FePt@MnO-Nanodimere in den Größen 5nm@14nm und 5nm@10nm. Die Proben wurden in mehreren Arbeitsschritten durch unsere Kooperationspartner in Mainz synthetisiert und mittels TEM einer ersten Charakterisierung unterzogen.

Die Untersuchung der Partikel-Morphologie wurde durch Röntgenkleinwinkelstreuexperimente realisiert. Es wurden Messungen an dispersen Proben in Toluol durchgeführt, die unterschiedlich verdünnt waren. Ein Formfaktormodell für Nanopartikel mit sphärischen Untereinheiten wurde hergeleitet und anhand der Daten überprüft. Das Modell betrachtet nur sphärische Untereinheiten, keine Würfel oder Würfel mit Truncierung. Je größer die Partikel synthetisiert werden, umso schwieriger ist es die Kugelform beizubehalten. Das MnO-Partikel wird epitaktisch an das FePt-Partikel angewachsen und kann dadurch keine perfekte Kugel bilden. Das wesentliche Manko ist, dass der Abstand zwischen den Kugelmittelpunkten nicht angepasst werden kann. Durch Verdünnung der Proben kann gezeigt werden, dass kein unerwünschter Strukturfaktor vorhanden ist d.h. die Partikel sind in der Lösung weder agglomeriert noch haben sie sich gegeneinander ausgerichtet. Die Kurven der Anpassung stimmen bis auf kleine Abweichungen mit dem Verlauf der Daten überein. Die Radien beider sphärischer Untereinheiten der Nanopartikel sowie die Größenverteilungen können mit Ungenauigkeiten von 6% bestimmt und das Formfaktormodell für Dimere bestätigt werden.

Mit der anomalen Kleinwinkelstreuung wird die Streuung der Proben an der Resonanzabsorptionskante von Mangan und von Platin gemessen. Mit dieser Methode ist es möglich, die Beiträge der Untereinheiten jeder Probe separat zu untersuchen. Diese Methode erlaubt es, die Größe und Größenverteilung der MnO Partikel exakter zu bestimmen als mit KWS-Experimenten. Außerdem kann gezeigt werden, dass in allen untersuchten Proben die FePt Partikel mit zwei verschiedenen Radien vorliegen. Dieser Unterschied kann aus den KWS Messungen ohne Resonanzabsorption nicht herausgearbeitet werden. Leider wurden die Messungen in einem zu kleinen  $Q$ -Wertebereich durchgeführt, so dass die Bestimmung des Radius für die kleineren FePt Partikel schwierig ist.

Die gewöhnliche Kleinwinkelstreuung kann mit der anomalen Kleinwinkelstreuung sehr gut ergänzt werden, besonders bei Partikeln, die aus mehreren Teilen bestehen. Die Radien der MnO Partikel aus den KWS Messungen kann im Rahmen der Fehlergrenzen

mit ASAXS bestätigt werden. Aus den Messungen, die an den FePt@MnO Heterodimer-Nanopartikeln durchgeführt wurden, zeigt sich, dass nur sehr große Unterschiede in den Dispersitäten Einfluss auf den Dimerformfaktor haben. Das Vorkommen zwei verschieden großer FePt Nanopartikel kann daher nur durch anomale Röntgenkleinwinkelstreuexperimente gezeigt werden.

Magnetische Messungen dienen dazu, das Temperaturverhalten der FePt@MnO Nano-Hetero-Dimere in Abhängigkeit eines anliegenden Magnetfeldes zu untersuchen. Die Nanodimere sind im Kollektiv bei Raumtemperatur superparamagnetisch und zeigen unterhalb der Blocking Temperatur ferromagnetisches Verhalten. Durch Zero-Field-Cooling- und Field-Cooling-Messungen kann die Blocking Temperatur der Dimere bestimmt und daraus die Anisotropiekonstante für die Nanodimere zu  $K = 3.28 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  berechnet werden. Dieser Wert ist sehr viel geringer als beispielsweise für FePt Nanopartikel mit einer geordneten  $L_{1,0}$ -Kristallstruktur, der bei  $K = 10^6 - 10^7 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  liegt.

Die dispersen Proben werden zur strukturellen Untersuchung der Anordnung in Mesokristalle auf Substrate aufgetragen und in GISAXS Experimenten untersucht. Hierbei wird der Einfluss mehrerer Parameter auf die Ordnung der Nanopartikel beim Trocknen untersucht worden. Die Nanodimere bilden eine geringe Ordnung ohne den Einfluss äußerer Bedingungen. Diese natürliche Selbstorganisation kann mittels Anlegen äußerer Felder verändert werden. In den Experimenten stellt sich heraus, dass unter dem Einfluss eines inhomogenen Magnetfeldes mit Gradient nach oben die Nanopartikel eine hohe laterale Ordnung annehmen, die höher ist als die natürliche Ordnung der Selbstorganisation. Bei dieser äußeren Bedingung ordnen sich die Nanodimere zu einer oder mehreren Monolagen parallel zur Oberfläche des Substrats. Die Richtung des Gradienten bewirkt zusätzlich einen Unterschied in der Güte der Ordnung, da bei Gradient nach unten die Reflexe weniger deutlich ausgeprägt sind.

Ein homogenes Magnetfeld begünstigt somit die Bildung von kleinen Mesokristallen, die sich vorzugsweise am Substrat orientieren. Dabei ist die Richtung des Magnetfeldes entscheidend. Ein anliegendes homogenes Magnetfeld senkrecht zum Substrat erzielt weniger Wachstum von Monolagen als ein parallel zum Substrat anliegendes. Mit dem homogenen Magnetfeld parallel zum Substrat wurde eine höhere laterale Ordnung erzielt.

Bei der Anwendung eines Gravitationsgradienten wurde die Vorzugsrichtung der Mesokristalle aufgehoben. Eine willkürliche Anordnung kleiner Mesokristalle wird bevorzugt, die sich nicht an der Substratoberfläche orientiert. Außerdem wird beobachtet, dass die Kombination mehrerer Parameter eine sichtbare Ordnung erzielt. Während bei einzeitigem Anlegen eines homogenen Magnetfeldes nur eine geringe Ordnung an der Substratoberfläche beobachtet werden kann, begünstigt die Kombination aus dem Magnetfeld und Schrägstellen des Substrates die Orientierung am Substrat.

Bei allen beobachteten Ordnungen handelt es sich um eine oder wenige Monolagen. Die Herstellung von dreidimensionalen Mesokristallen konnte nicht erzielt werden. Jedoch ist die Voraussetzung für eine hohe Ordnung von Nanopartikeln eine hohe Monodispersität. In den Experimenten mit anomaler Streuung wurde jedoch gezeigt, dass die FePt Partikel eine Mischung aus Partikeln mit zwei Radien sind.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen es für sinnvoll erscheinen die Parameter für die Auftragung zum einen zu verfeinern und mehr Kombinationen von ihnen anzuwenden. Zum

anderen sollten alle Parameter mit dem Auftragen einer Lösung mit einer höheren Partikeldichte wiederholt werden. Die Relation der Radien ist ein weiterer Parameter, dessen Einfluss untersucht werden kann. Da es sich bei den Partikeln um Dimere mit zwei Teilen handelt, von denen das eine ferromagnetisch und das andere antiferromagnetisch ist, bietet sich eine genaue Untersuchung der interpartikulären Wechselwirkungen an. Aus Referenz [23] ist bekannt, dass aufgrund der unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften von FePt und MnO die Form der Hysteresen bei tiefen Temperaturen stark mit der Größe beider Anteile korrelieren. Das wird zurück geführt auf die Wechselwirkung der magnetischen Momente in der Zwischenschicht zwischen FePt und MnO. In magnetischen Messungen an reinen MnO Partikeln könnten die Eigenschaften des rein antiferromagnetischen Anteils bei tiefen Temperaturen genau untersucht werden und so Rückschlüsse auf das Verhalten im Dimer gezogen werden. Mit Hilfe von polarisierten Neutronenmessungen und theoretischen Modellen könnte die magnetische Morphologie der Partikel im Dimer untersucht werden. Somit sind noch weitere interessante Fragestellungen zu dem Verhalten und der Struktur vorhanden, deren Klärung zum besseren Verständnis der Nano-Hetero-Dimere und ihrer Ordnung zu und in Mesokristallen beitragen können.



## Literaturverzeichnis

- [1] [http://www.welt.de/print-welt/article509578/Beton\\_ist\\_der\\_aelteste\\_Nanowerkstoff.html](http://www.welt.de/print-welt/article509578/Beton_ist_der_aelteste_Nanowerkstoff.html) (31. Januar 2012).
- [2] [http://www.medscape.com/viewarticle/712338\\_7](http://www.medscape.com/viewarticle/712338_7) (31. Januar 2012).
- [3] <http://hasylab.desy.de> (31. Januar 2012)..
- [4] <http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html> (31. Januar 2012).
- [5] Lund Declaration 2009.
- [6] Physical Property Measurement System-Hardware Manual. Part Number 1070-150, B1. 2004.
- [7] S. BEDANTA, W. KLEEMANN. Supermagnetism. *Journal of Pyhsics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 28, 2009.
- [8] R. N. BHOWMIK, R. NAGARAJAN, R. RANGANATHAN. Magnetic enhancement in antiferromagnetic nanoparticle of  $\text{CoRh}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B*, vol. 69, p. 054430, February 2004.
- [9] F. BØDKER, S. MØRUP, S. LINDEROTH. Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Physical Review Letters*, vol. 72, pp. 282–285, January 1994.
- [10] T. BRÜCKEL. *Spring School: Probing the Nanoworld – Microscopies, Scattering and Spectroscopies of the Solid State*, vol. 38. Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung, 2007.
- [11] S. DISCH. *The Spin Structure of Magnetic Nanoparticles and in Magnetic Nanostructures*. Dissertation, RWTH Aachen University, 2010.
- [12] G. EVANS, R. F. PETTIFER. CHOOCH: A program for deriving anomalous-scattering factors from X-ray fluorescence spectra. *Journal of Applied Crystallography*, vol. 34, pp. 82–86, 2001.
- [13] M. W. EVANS, G. J. EVANS, W. T. COFFEY, P. GRIGOLINI. *Molecular Dynamics and the Theory of Broad Band Spectroscopy*. Wiley-Interscience, New York, 1982.
- [14] M. FARADAY. Experimental Researches in Electricity. Twenty-Sixth Series. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 141, pp. 29–84, January 1851.
- [15] G. GOERIGK, R. SCHWEINS, K. HUBER, M. BALLAUFF. The distribution of  $\text{Sr}^{2+}$  counterions around polyacrylate chains analyzed by anomalous small-angle X-ray scattering. *Europhysics Letters*, vol. 66, no. 3, pp. 332–337, 2004.
- [16] A. P. GUIMARÃES. *Principles of Nanomagnetism*. Springer, 2009.
- [17] M. F. HANSEN, S. MORUP. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 203, pp. 214–216, 1999.

- [18] H. IBACH, H. LÜTH. *Festkörperphysik Einführung in die Grundlagen*. Springer, 2002.
- [19] C. KITTEL. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2006.
- [20] A. LAMPEN. *Nanotechnologie und Lebensmittelsicherheit*. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) Berlin, 2008.
- [21] P. MÜLLER-BUSCHBAUM. A basic introduction to grazing incidence small angle X-ray scattering. M. GOMEZ, A. NOGALES, M. C. GARCIA-GUTIERREZ, T. EZQUERRA (eds.), *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences, Lecture Notes in Physics*, vol. 776, pp. 61–89. Springer, Berlin/Heidelberg, 2009.
- [22] J. S. PEDERSEN. Form and Structure Factors: Modeling and Interactions. *EMBO Practical Course on Solution Scattering from Biological Macromolecules*. European Molecular Biology Laboratory, Hamburg, 2010.
- [23] T. D. SCHLADT, T. GRAF, O. KÖHLER, H. BAUER, M. DIETZSCH, J. MERTINS, R. BRANSCHIED, U. KOLB, W. TREMEL. Synthesis and magnetic properties of FePt@MnO nano-heteroparticles. *Chemistry of Materials*, 2012.
- [24] S. STAPPERT. *FePt-Nanopartikel aus der Gasphase: Herstellung, Struktur und Magnetismus*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [25] S. SUN. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 393–403, 2006.
- [26] S. SUN, C. B. MURRAY, D. WELLER, L. FOLKS, A. MOSER. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, vol. 287, no. 5460, pp. 1989–1992, 2000.
- [27] ZUREKS. Permeability. Wikipedia. [http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Permeability\\_by\\_Zureks.svg&filetimestamp=20111006175541](http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Permeability_by_Zureks.svg&filetimestamp=20111006175541) (31. Januar 2012).

# Index

## A

Absorptionskante.....	18
Anisotropie.....	5
magnetische.....	5
magnetokristalline.....	5
uniaxiale.....	5
Anisotropieenergie.....	5
ASAXS.....	18
atomarer Formfaktor.....	18
Austauschenergie.....	3
Austauschintegral.....	3

## B

Blocking Temperatur.....	9
--------------------------	---

## D

Dimer.....	16
Domäne.....	7

## F

Formanisotropie.....	5
----------------------	---

## G

GISAS.....	20
Größenverteilung.....	18

## I

Interferenzterm.....	17
Isotropie.....	5
magnetische.....	5

## K

Kleinwinkelstreuung.....	13
anomale.....	18
streifender Einfall.....	20
Koerzitivfeldstärke.....	4
Kramers-Kronig-Relationen.....	18

## L

LaMer-Mechanismus.....	30
Langevin-Funktion.....	8
Laue-Bedingung.....	12
Log-Normal-Verteilung.....	18

## M

magnetische Domänen.....	6
--------------------------	---

## N

Néel-Brown-Bewegung.....	9
Néel-Temperatur.....	4

## O

Oberflächenanisotropie.....	6
offspekuläre Linie.....	21

## P

Partikelformfaktor.....	14
Phasenfaktor.....	17

## R

Remanenz.....	4
---------------	---

## S

Sättigungsmagnetisierung.....	4
selbststreuenden Term.....	17
spekulärer Reflex.....	21
Streudichte.....	12, 14
Streuung.....	11
elastisch.....	12
inelastisch.....	12
Strukturfaktor.....	14
superparamagnetisches Limit.....	7
Superparamagnetismus.....	7, 8

## Z

Zwei-Phasen-Modell.....	13
-------------------------	----

