

Präparation und Charakterisierung von Eisenoxid Nanopartikel-Monolagen

von

Rebecca Rodrigo

Bachelorarbeit in Physik

vorgelegt der

**Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen**

im Februar 2018

angefertigt am

Forschungszentrum Jülich GmbH, JCNS-2/PGI-4

bei

Prof. Dr. Thomas Brückel

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie des Magnetismus	2
2.1	Paramagnetismus	2
2.2	Ferro- und Antiferromagnetismus	2
2.3	Ferrimagnetismus	2
2.4	Magnetisches Moment und Hyteresekurve	3
2.5	Anisotropien	3
2.6	Stoner-Wohlfarth-Modell	4
2.7	Superparamagnetismus	4
2.8	Memory-Effekt	4
3	Präparation der Proben	6
3.1	Eigenschaften der Nanopartikel und Methodik	6
3.1.1	Herstellung von Nanopartikeln	6
3.1.2	Eigenschaften der verwendeten Nanopartikel	6
3.1.3	Dropcasting	6
3.1.4	Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	6
3.2	Präparation der FeOx-NP-Monolagen	7
3.2.1	Dropcasting	7
3.2.2	Untersuchung der Monolagen unter dem SEM	8
3.3	Stapeln der Monolagen mittels <i>Si</i> -Wafern	11
3.3.1	Berechnung des Stapelabstands	11
3.3.2	Präparation der Stapel	11
4	Untersuchung der Proben mittels Streumethoden	15
4.1	Theorie	15
4.1.1	Allgemeine Streutheorie	15
4.1.2	Röntgenstreuung	17
4.1.3	Neutronenstreuung	18
4.2	Messmethoden	18
4.2.1	Röntgendiffraktometrie (XRD)	18
4.2.2	Röntgenreflektometrie (XRR)	19
4.2.3	Grazing-incidence small-angle X-Ray scattering (GISAXS)	20
4.3	Untersuchung der Monolagen	21
4.3.1	Reflektometer	21
4.3.2	GALAXI	23
4.4	Untersuchung der Stapel	23
4.4.1	Reflektometer	23
4.4.2	GALAXI	25
5	Magnetometrie	28
5.1	Methodik	28
5.1.1	Magnetic Property Measuring System (MPMS)	28
5.2	Messungen mit dem MPMS	28
5.2.1	Hysteresekurven	28
5.2.2	Zero field cooled (ZFC) und field cooled (FC) Kurven	31
5.2.3	Memory-Effekt	32
6	Zusammenfassung	34
7	Diskussion und Ausblick	35
	Literatur	I
	Abbildungsverzeichnis	III

A	Verwendete Abkürzungen	IV
B	Selbstständigkeitserklärung	V
C	Danksagung	VI

1 Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit $FeOx$ -Nanopartikeln (NP), die sich mit Hilfe von Selbstorganisation auf Si-Substraten als Monolagen anordnen lassen. Dabei beschäftigen wir uns mit den Eigenschaften solcher NP sowie mit NP-Monolagen, um mehr über deren grundlegende physikalische Eigenschaften zu erfahren. Insbesondere ist dabei die magnetische Korrelation der Nanopartikel von Interesse, welche im Nachgang mittels Neutronenstreuung untersucht werden soll [24].

Verbunde von Nanopartikeln besitzen Eigenschaften, die sich von denen anderer Festkörper stark unterscheiden. Nanopartikel sind mesoskopische Teilchen. Dennoch bewegt man sich auf sehr kleinen Längenskalen, sodass Übergitter mit nur wenigen Nanometern Dicke realisiert werden können. Insgesamt erhält man so Materialien mit einzigartigen physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften. Insbesondere die im Verhältnis zum Volumen große Oberfläche beeinflusst die Eigenschaften der Nanopartikel. Daraus folgt eine erhöhte Reaktivität und Oberflächenkräfte werden dominanter gegenüber anderen Kräften. Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Informationstechnologie oder die Medizin.

Ziel dieser Arbeit ist es, zum einen das Verfahren zur Herstellung solcher Eisenoxid Monolagen zu optimieren, sowie eine neue Methode für die Verbesserung des Neutronenstreusignals an solchen Monolagen zu testen. Letzteres ist von zentralem Interesse, da die Signale für die Messung der magnetischen Korrelationen nur sehr schwach und damit schwer auszuwerten sind. Bei der zu testenden Methode ist die Grundidee, mehrere Schichten von Monolagen zu stapeln, um so an mehr Lagen zu streuen und ein klareres Signal zu erhalten. Es gilt also, ein Verfahren für die Erstellung solcher Stapel zu entwickeln sowie zu testen, ob diese Methode in der Neutronenstreuung erfolgversprechend sein könnte.

Die NP werden unter Wahl einer passenden Konzentration in Toluol gelöst. Anschließend werden die Monolagen durch Drop-Casting auf einem Siliziumsubstrat hergestellt. Die Beschaffenheit der so entstehenden Proben wird mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenreflektometrie untersucht. Die grundlegenden magnetischen Eigenschaften der Monolagen lassen sich mit einem SQUID-Magnetometer bestimmen. Anschließend werden zunächst zwei solcher Monolagen mittels Abstandhaltern aus Siliziumsubstrat gestapelt und die so entstehende Geometrie mittels Röntgenreflektometrie untersucht. Im Anschluss daran führen wir die entscheidenden Messungen durch, die zeigen sollen, ob sich das Neutronensignal von Stapeln im Vergleich zu Monolagen verbessern lässt. Dazu testen wir diese Methode zunächst mittels GISAXS, also *Grazing-incidence small-angle X-Ray scattering*, da Messzeit am Röntgenstrahl weniger zeitaufwendig ist als Neutronenstreuung. Bei erfolgversprechenden Ergebnissen soll die Methode dann später auch an Neutronenquellen zum Einsatz kommen.

2 Theorie des Magnetismus

Wie eingangs bereits erwähnt, arbeiten wir mit $FeOx$ NP, weswegen magnetische Eigenschaften eine wichtige Rolle spielen. In diesem ersten Abschnitt sollen anhand von Ref. 6 die wichtigsten Eigenschaften magnetischer Teilchen rekapituliert werden.

Solche Teilchen besitzen ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$, das über $d\vec{\mu} = I d\vec{S}$ definiert ist. Dabei ist I ein Ringstrom und $d\vec{S}$ die Normale auf der von ihm umschlossenen Fläche. Aus dem magnetischen Moment resultiert eine Energie $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ in einem externen Magnetfeld $\vec{B}$ sowie die Magnetisierung $\vec{M} = \chi \vec{H}$. Hier ist χ eine Materialkonstante, die Suszeptibilität. Diese ist für den Fall, dass die magnetische Feldstärke und Magnetisierung einen einfachen linearen Zusammenhang besitzen, als Proportionalitätskonstante zwischen diesen beiden definiert. Allgemein gilt $\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j}$.

Ein Atom im Magnetfeld besitzt den Hamiltonoperator

$$H = \sum_i \left(\frac{(p_i + e\vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m_e} + V_i \right) + g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (1)$$

Dies lässt sich mittels Eichtransformation und etwas Algebra wie in Ref. 10 beschrieben umstellen zu

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_e} + V_i \right) + \mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e}{8m_e} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 =: H_0 + H_P + H_D \quad (2)$$

Dabei ist H_0 der Hamiltonoperator für einen harmonischen Oszillator, H_P der paramagnetische Term und H_D der diamagnetische Teil.

2.1 Paramagnetismus

Als Paramagneten bezeichnet man Atome mit $\vec{\mu} \neq 0$ aufgrund ungepaarter Elektronen in der äußeren Hülle, also einem permanenten magnetischen Dipolmoment. Die magnetischen Momente sind ungeordnet, sofern kein externes Magnetfeld angelegt ist. Grund dafür ist, dass die magnetischen Momente der Elektronen isoliert sind und daher nicht wechselwirken. Für ein externes Magnetfeld $\vec{H} \neq 0$ richten sich die magnetischen Momente entlang $\vec{H}$ aus. Für Paramagneten gilt demnach $\chi > 0$ [6].

2.2 Ferro- und Antiferromagnetismus

Auch Ferromagneten bestehen aus Atomen mit permanentem magnetischen Momenten, welche jedoch miteinander wechselwirken. Betrachtet wir den Hamiltonoperator für zwei gekoppelte Spins $H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_{i,j} \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}_i$ mit der Austauschenergie $J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$, der Austauschkonstante J_{ij} und der Zeemannenergie $\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}_i$, wobei wir als Näherung lediglich Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins zulassen. Durch Minimieren der magnetostatischen Energie stellt man fest, dass für $J_{ij} > 0$ die Spins vorzugsweise parallel ausgerichtet sind. Für $J_{ij} < 0$ minimiert sich die Energie hingegen bei einer antiparallelen Ausrichtung benachbarter Spins. Diese Erkenntnis führt dazu, dass man innerhalb des Festkörpers Bezirke feststellen kann, in denen alle magnetischen Momente gleich oder eben gegensätzlich orientiert sind. Dies nennt man im ersten Fall Ferro-, im zweiten Fall Antiferromagnetismus. Die Bezirke solcher parallel bzw. antiparallel ausgerichteter magnetischer Momente nennt man Domänen [23]. Diese lassen sich experimentell nachweisen. Da sie jeweils zufällig orientiert sind, gleichen sich die magnetischen Momente der einzelnen Domänen im Ferromagneten ohne externes Magnetfeld gegenseitig aus, sodass der Festkörper keine Netto-Magnetisierung besitzt. Ferro- und Antiferromagnete zeigen ab einer Grenztemperatur außerdem ein paramagnetisches Verhalten. Grund dafür ist, dass die thermische Energie $k_B T$ dann viel größer ist als die Wechselwirkungsenergie E_{WW} und so die geordnete in eine ungeordnete Phase übergeht [6].

2.3 Ferrimagnetismus

Ferrimagnetismus tritt in Materialien auf, deren Einheitszellen aus mehr als einer Atomsorte aufgebaut sind. Trotz antiferromagnetischer Ausrichtung der Spins bleibt so eine Netto-Magnetisierung aufgrund der verschieden starken magnetischen Momente der unterschiedlichen Atomsorten [23].

2.4 Magnetisches Moment und Hyteresekurve

Misst man die Magnetisierung eines Ferromagneten in Abhängigkeit von $\vec{H}$, erhält man eine so genannte Hysterese-Kurve (vgl. Abb. 1). Man misst unterschiedliche Werte für die Magnetisierung bei einem steigenden Feld bzw. bei einem abnehmenden Feld. Insbesondere verschwindet die Magnetisierung beim Ausschalten des Feldes ($\vec{H} = 0$) nicht. Des Weiteren lässt sich eine Sättigungsmagnetisierung M_S bestimmen [6].

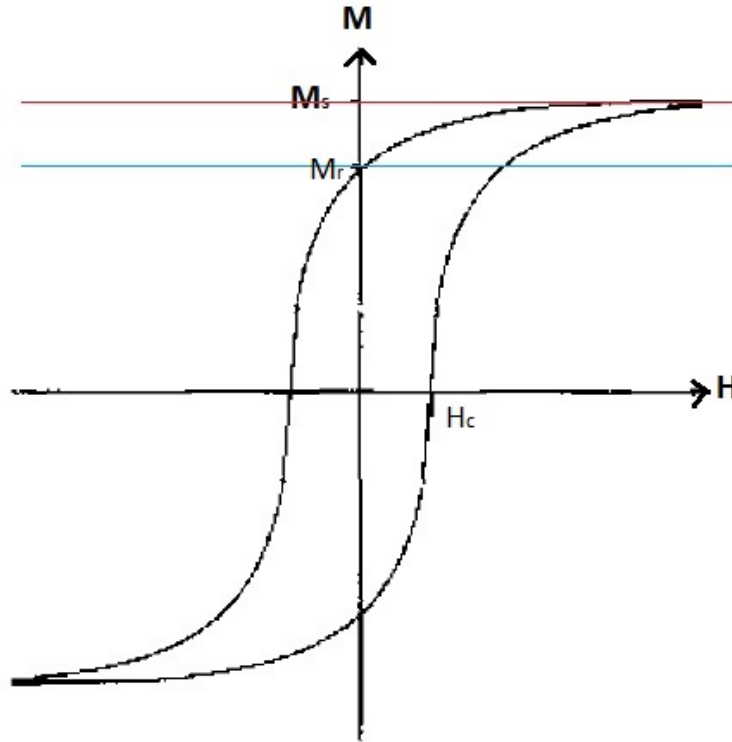


Abbildung 1: Hysteresekurve eines Ferromagneten, verändert entnommen aus Ref. 6.

2.5 Anisotropien

In magnetischen Materialien treten verschiedene Anisotropien auf, die bewirken, dass diese Materialien eine oder mehrere so genannte einfache Achsen besitzen, entlang derer sie eher magnetisiert sind. Für jede Anisotropie lassen sich daher Energien angeben, die ein Maß dafür sind, wie viel Energie in das System gesteckt werden muss, um die magnetischen Momente aus dieser leichten Achse hinaus zu drehen. Quantifiziert wird dies in Ref. 7, woran sich der folgende Abschnitt orientiert.

Die so genannte *magnetokristalline Anisotropie* hat ihren Ursprung zum einen in der Spinbahnkopplung, aber auch in den Überlappungsenergien der Wellenfunktionen zweier benachbarter magnetischer Momente im Gitter. Diese führen dazu, dass gewisse Richtungen des Bahndrehimpulses bevorzugt werden. Daraus folgen zwei Typen von Anisotropien. Zum einen die unidirektionale Anisotropie mit einer Anisotropieenergie der Form $\frac{E_u}{V} = K_{u1} \sin^2(\theta) + K_{u2} \sin^4(\theta)$ und einer leichten Achse. Dabei ist θ der Winkel zwischen leichter Achse und $\vec{M}$ und K_{ui} sind die Anisotropiekonstanten. Des Weiteren kommt es auch zu einer so genannten kubischen Anisotropie, bei der es drei verschiedene leichte Achsen mit unterschiedlichen Energien gibt. Definiert man $\vec{m} := (m_x, m_y, m_z) = \frac{\vec{M}}{|\vec{M}|}$, lässt sich diese schreiben als $\frac{E_c}{V} = K_1 (m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_x^2 m_z^2) + K_2 m_x^2 m_y^2 m_z^2 + \dots$

Die *Formanisotropie* führt bei magnetischen NP mit einer Formabweichung von der perfekten Kugel zu einer Demagnetisierungsenergie $E_{dm} = \frac{\mu_0}{2} \int \vec{M} \vec{H}_{dm} dV$, wobei $\vec{H}_{dm} = -\hat{N} \cdot \vec{M}$ das

Demagnetisierungsfeld für NP mit nur einer Domäne und $\hat{N}$ der Demagnetisierungstensor ist. Eine der dominanten Anisotropien für dünne magnetische Filme ist die *Oberflächenanisotropie*. Aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit einer solchen Probe gilt $\frac{E_s}{V} = K_s \sin^2(\theta)$. Für dünne magnetische Filme hat dies eine senkrechte magnetische Anisotropie zur Folge, bei der die magnetischen Momente eine „out-of-plane“-Ausrichtung favorisieren. Auch eine mechanische Verformung kann in Form einer *Belastungsanisotropie* zu kleinen Veränderungen der Hysteresekurve führen.

2.6 Stoner-Wohlfarth-Modell

Das Stoner-Wohlfarth-Modell ist das einfachste analytische Modell zur Beschreibung der Hysterese eines Ferromagneten. Es nimmt Teilchen als gleichmäßig magnetisierte Ellipsoide mit unidirektionaler Anisotropie an, die entweder in der Form oder der magnetokristallinen Struktur ihren Ursprung hat. Man minimiert nun die Gleichung $E_{tot} = K_u \sin^2(\theta - \Phi) - \mu_0 \vec{M} \vec{H} \cos(\Phi)$, welche sich aus Anisotropie und Zeemanneffekt zusammensetzt. Dabei ist θ der Winkel zwischen einfacher Achse und Magnetfeld sowie Φ der Winkel zwischen Magnetisierung und Feld. Da $\vec{M}$ in der durch $\vec{H}$ und die einfache Achse aufgespannten Ebene liegen muss, lässt es sich vollständig durch die Angabe von Φ charakterisieren. Minimiert man die Energiedichte in Bezug auf Φ , erhält man entweder eine oder zwei Lösungskurven. Diese entsprechen über den Zusammenhang zwischen $\vec{M}$ und Φ , wie in Abb. 2 gezeigt, der oben beschriebenen Hysteresekurve eines Ferromagneten [6] [8].

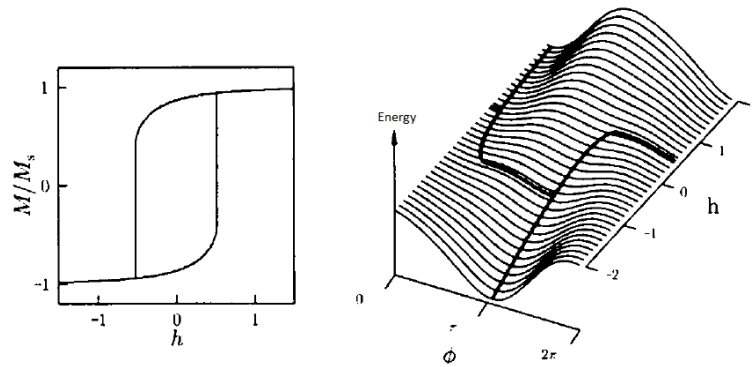


Abbildung 2: Hysteresekurve im Stoner-Wohlfarth-Modell für $\theta = 30^\circ$ (links) und Punkte mit Minimalenergie auf der Energiefläche als Funktion von $h = \frac{\mu_0 M_s H}{2K}$ und Φ für $\theta = 30^\circ$ (links), entnommen aus Ref. 6.

2.7 Superparamagnetismus

Ferromagnetische Nanopartikel unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von einem makroskopischen Bulk-System. Besitzen die NP einen Radius kleiner als $r_c \approx 9 \frac{(AK_u)^{1/2}}{\mu_0 M_s^2}$, wobei A die Austauschwechselwirkungskonstante und K_u die unidirektionale Anisotropiekonstante ist, wird die Oberflächenenergie relevanter und es ist energetisch günstiger, wenn die Wände zwischen den Bezirken verschwinden (vgl. Ref. 4, 8 und 7). So erhält man ein Eindomänen-System mit großem magnetischen Moment. Ein Ensemble solcher NP verhält sich von außen betrachtet wie ein Paramagnet jedoch mit NP statt Atomen als kleinste Einheiten. Ist die Energiebarriere bzgl. des magnetischen Umschaltens kleiner oder gleich der thermischen Energie, nennt man solche Eindomänen-NP einen Superparamagneten [6].

2.8 Memory-Effekt

Der Memory-Effekt tritt bei Spin Gläsern (SG) und Super Spin Gläsern (SSG) auf. Er beschreibt die „Erinnerung“ solcher Materialien an eine bestimmte Stoptemperatur T_S . Dafür wird zwei mal eine so genannte Nullfeld gekühlte Kurve (ZFC) aufgenommen. Das bedeutet, dass das Material

ohne externes Feld bis auf tiefe Temperaturen gekühlt wird, anschließend ein externes Feld angelegt und beim Aufwärmen der Probe die Magnetisierung gemessen wird. Bei der ersten aufgezeichneten Kurve findet der Vorgang des Kühlens zeitlich kontinuierlich statt. Bei der zweiten Messung wird beim Kühlen bei T_S für einige Zeit pausiert und anschließend weiter gekühlt. Beim Vergleich der beiden ZFC Kurven fällt auf, dass die Differenz der Kurven bei T_S einen Peak besitzt [24].

3 Präparation der Proben

3.1 Eigenschaften der Nanopartikel und Methodik

3.1.1 Herstellung von Nanopartikeln

Um aus einem Festkörper nun NP zu erhalten, gibt es zwei gebräuchliche Klassen von Verfahren, die in Ref. 18 beschrieben werden. Zum einen Top-down, bei dem der Bulk bis zur Nano-Größe „zerkleinert“ wird, häufig durch Aufdampfverfahren gefolgt von weiterem Strukturieren dieser dünnen Schicht.

Die zweite mögliche Methode nennt sich Bottom-Up. Grundidee ist es hierbei, einzelne Komplexe als Nano-Verbunde anzuordnen. Dies kann beispielsweise chemisch geschehen.

3.1.2 Eigenschaften der verwendeten Nanopartikel

Die für diese Arbeit verwendeten Nanopartikel sind kommerziell erhältlich bei der Firma Ocean Nanotec, LCC (USA). Laut Herstellerangaben besitzen sie eine Größe von $(15,0 \pm 2,5)$ nm und sind von sphärischer Form. Sie sind von Ölsäure umgeben, um ein Verklumpen zu Agglomeraten zu verhindern [2].

Es handelt sich bei den NP um eine Mischung verschiedener Eisenoxide, die genaue Zusammensetzung ist jedoch nicht bekannt. Mögliche Komponenten sind das antiferromagnetische Wüstit (FeO), das kubische, ferrimagnetische Maghemit (Fe_2O_3), die weiter verbreitete, trigonale, antiferromagnetische Modifikation des Fe_2O_3 Hämatit und das ferrimagnetische Magnetit (Fe_3O_4). Welche Eisenoxide tatsächlich enthalten sind, soll in dieser Arbeit ebenfalls beleuchtet werden.

3.1.3 Dropcasting

Nun gilt es, aus den NP Monolagen herzustellen. Dies erreichen wir durch die Dropcasting-Methode [17]. Hierbei nutzen wir die Kräfte, die zwischen den NP wirken, aus, um eine zweidimensionale Anordnung der Partikel zu erhalten. Der so entstehende Prozess der Selbstordnung wird Selbstorganisation (SA) genannt. Die Beschreibungen im Folgenden orientieren sich an Ref. 5.

Um dieses Verfahren zu verstehen, ist es zunächst wichtig, die verschiedenen Kräfte, die zwischen den NP wirken, zu betrachten.

Da die Van-der-Waals-Kräfte auf der Nanoskala mehrere 100 mal stärker sind als kT , sind sie für NP besonders relevant. In zwei Dimensionen führen sie vor allem dazu, dass die NP eng gepackt sind, was zu hexagonalen Strukturen führt.

Weitere Kräfte auf dieser Skala sind die magnetischen Dipolkräfte. Für sphärische Nanopartikel bedeutet das, dass nicht nur hcp und fcc Anordnungen möglich sind, sondern sich auch Ketten und Ringe bilden können. Bei magnetischen NP, wie es bei uns der Fall ist, verbinden sich diese NP-Ketten zu großen, gelartigen Netzwerken. Dies läuft aus energetischen Gründen wiederum auf eine hexagonale Struktur hinaus [17].

3.1.4 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Der schematische Aufbau eines SEM ist in Abb. 3 dargestellt und in Ref. 20 beschrieben. Durch kalte Feldemission an einer besonders spitzen Kathode werden zunächst Elektronen ausgelöst, zur Anode hin beschleunigt und mittels zweier Kondensorlinsen gebündelt. Dabei wird ein Strahldurchmesser von etwa $50\text{\AA}$ sowie Energien von etwa 15 keV erreicht. Solche Mikroskope lassen sich zwar auch mit deutlich höheren Spannungen betreiben, da aber eine Untersuchung der Oberfläche und eben kein tiefes Eindringen der Elektronen in die Probe erwünscht ist, bietet sich eine niedrigere Spannung an. Bei der Objektivlinse, mit der die Fokussierung vorgenommen wird, befinden sich Ablenkspulen, die den Elektronenstrahl über die Probe rastern. In der gesamten Anlage herrscht ein Vakuum, um die kalte Feldemission zu ermöglichen und den Elektronenstrahl nicht zu stören. Die Proben können durch eine Schleuse in den Probenraum unterhalb des Objektivs gefahren werden.

Innerhalb der Probe bildet sich durch Streuereignisse ein tropfenförmiges Wechselwirkungsvolumen

(vgl. Abb. 4), aus dem von der Probe Sekundärelektronen, Rückstreuungselektronen und Röntgenphotonen emittiert werden. Die niederenergetigsten dieser drei sind die Sekundärelektronen. Daraus schließt man, dass sie nicht weiter als einige Angström tief in die Probe eindringen. Die gebräuchlichste Bildgebungsmethode beruht auf eben diesen Elektronen. Wie Abbildung 4 entnommen werden kann, werden an gekippten Kanten mehr Elektronen emittiert als an horizontalen Flächen, weswegen im Bild die Kanten heller erscheinen als die Horizontalen. So bekommt man auf relativ einfache Art und Weise ein optisches Bild der Probe und kann so schnell und unkompliziert die Güte der Monolagen bewerten.

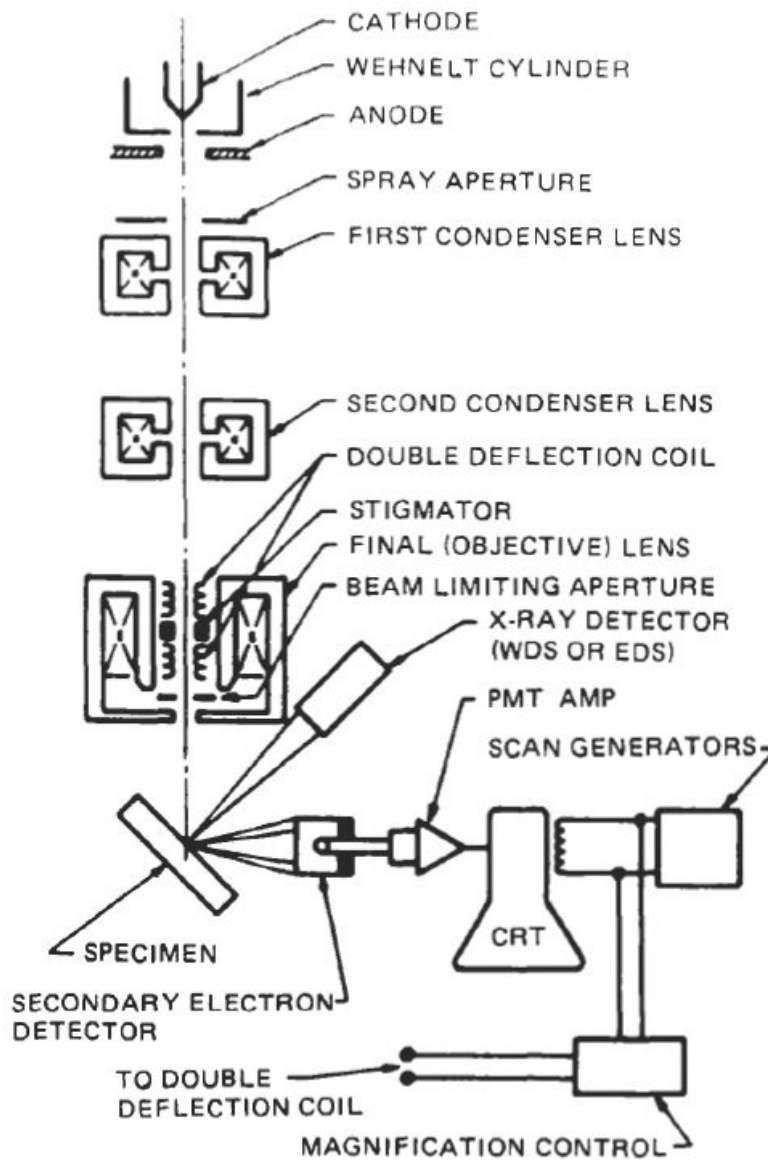


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines SEM, entnommen aus Ref. 20.

3.2 Präparation der FeOx-NP-Monolagen

3.2.1 Dropcasting

Zunächst werden die NP mit Toluol verdünnt [26]. Da die Konzentration einen wesentlichen Einfluss auf die Kräfte hat, die zwischen den NP wirken, stellen wir zunächst Lösungen verschiedener Konzentrationen her. Wir beginnen mit NP-Anteilen von $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{50}$, um anschließend mit dem SEM zu untersuchen, welche Konzentration uns die besten Monolagen liefert.

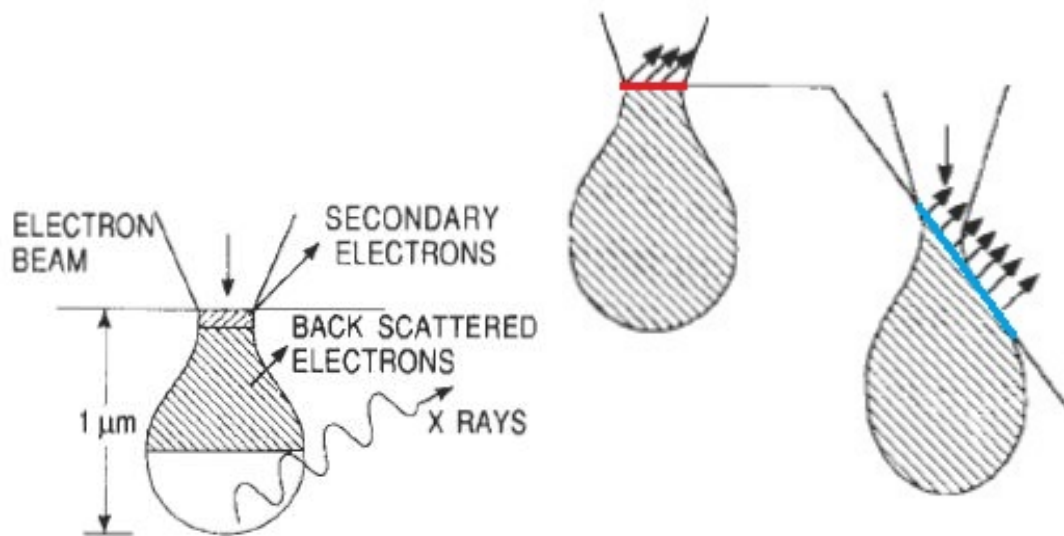


Abbildung 4: Wechselwirkungsvolumen und Emissionen beim SEM (a) und Emissionsunterschiede zwischen gekippten und horizontalen Flächen beim SEM (b), verändert entnommen aus Ref. 20.

Um aus der Lösung nun Monolagen zu erzeugen, geben wir einen Tropfen Lösung auf $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ große und $0,5\text{ mm}$ dicke Si-Substrate und lassen das Ganze abgedeckt etwa 30 min lang trocknen. Anschließend geben wir noch einen Tropfen Toluol auf jede Probe. Dies löst und verdünnt die NP erneut und hilft ihnen, sich möglichst zweidimensional zu ordnen. Die Proben lassen wir über Nacht trocknen.

Anschließend werden in einem Sauerstoffplasma, das durch einen TePla Oxigen Etcher erzeugt wird, alle organischen Rückstände, vorwiegend die Ölsäure aus der ursprünglichen Nanopartikellösung, weggeätzt [26].

3.2.2 Untersuchung der Monolagen unter dem SEM

Proben V1

Um uns an die richtige Konzentration ranzutasten, erstellen wir zunächst, wie oben beschrieben, Lösungen mit NP-Anteilen von $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{50}$. Der Trocknungsprozess findet abgedeckt unter einer Petrischale statt. Anschließend betrachten wir die Morphologie der Proben bei einer $3,5\text{k}$ -fachen Vergrößerung unter dem SEM (vgl. Abb. 5). Auch die einzelnen Nanopartikel lassen sich auflösen, wie in Abbildung 5 (d) zu sehen ist.

In der Nahaufnahme sind bereits hexagonale Strukturen, wie vermutet, zu erkennen. Bei $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{50}$ sieht man in der 3k - bis 4k -fachen Vergrößerung große Bereiche, in denen sich beim Trocknen gar keine NP angeordnet haben.

Proben V2

Aufgrund dieser Ergebnisse stellen wir anschließend noch Lösungen mit NP-Anteilen von $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{15}$ her, um den Bereich um $\frac{1}{10}$ weiter zu untersuchen, und stellen anschließend Proben mit Konzentrationen $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{15}$ her. Dieses mal wandeln wir das Trocknungsverfahren dahingehend ab, dass wir die Probe nach dem Betropfen mit dem Toluol in einer Petrischale unter Parafilm (statt wie vorher lediglich durch eine zweite Schale abgedeckt) für 4 Tage trocknen lassen. Dies erhöht die Trocknungszeit signifikant und beugt größeren Rissbildungen in den Monolagen vor. In Abbildung 6 sind die Ergebnisse zu sehen.

Es wird deutlich, dass eine Konzentration von $\frac{1}{5}$ deutlich zu hoch ist und keine Monolagen bildet.

Proben V3

Um das Ergebnis erneut zu verbessern, legen wir die Fläschchen mit den Lösungen in der Konzentration $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{15}$ und $\frac{1}{20}$ vor dem Erstellen neuer Proben in ein Ultraschallbad, um Ölsäure und NP gleichmäßig in der Probe zu verteilen. Des Weiteren nehmen wir nun größere Tropfen der Lösung

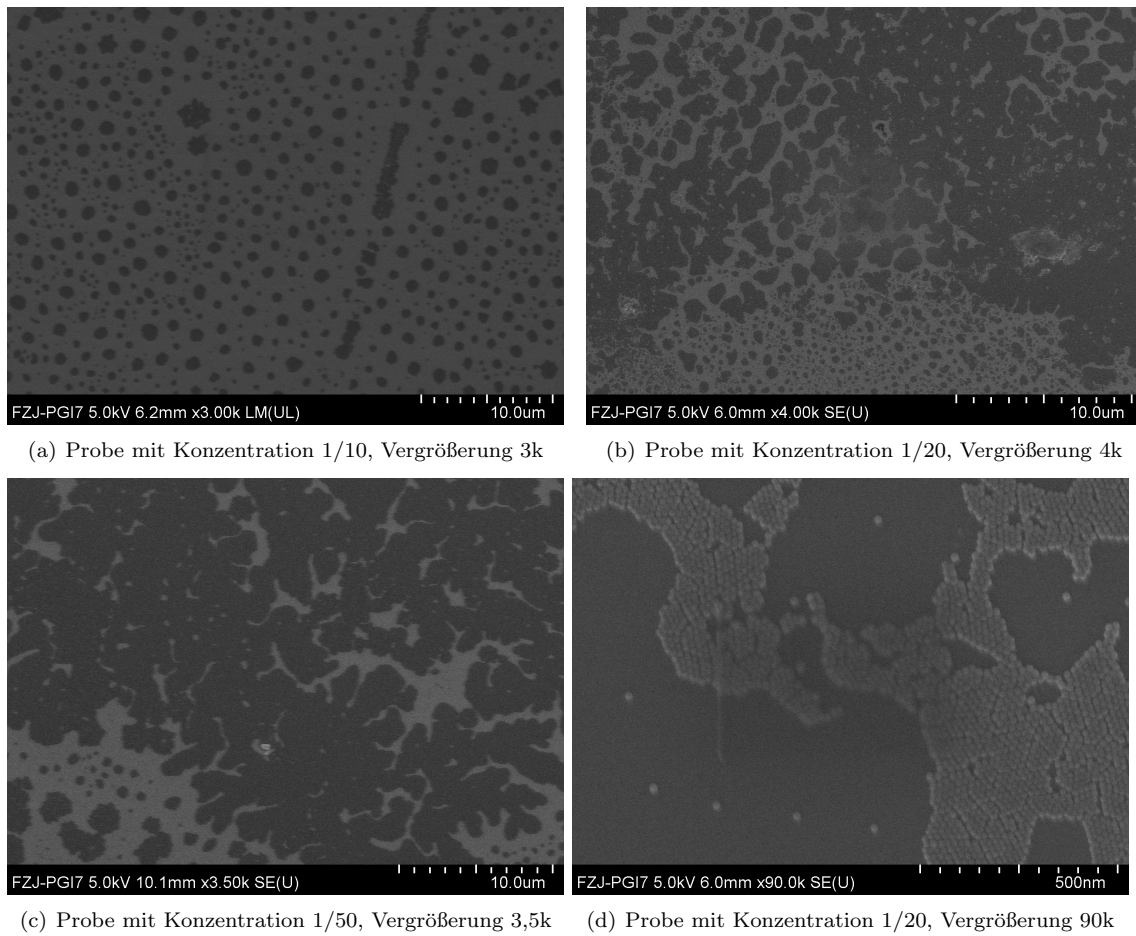
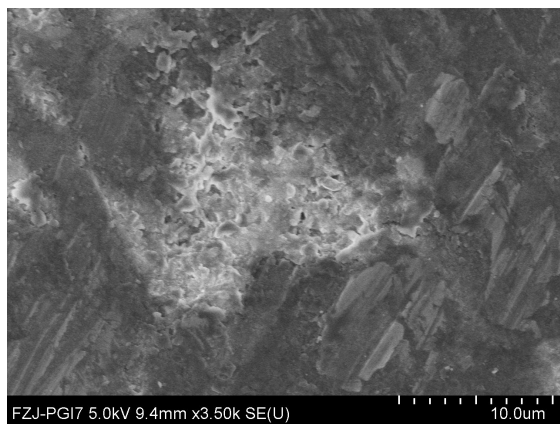
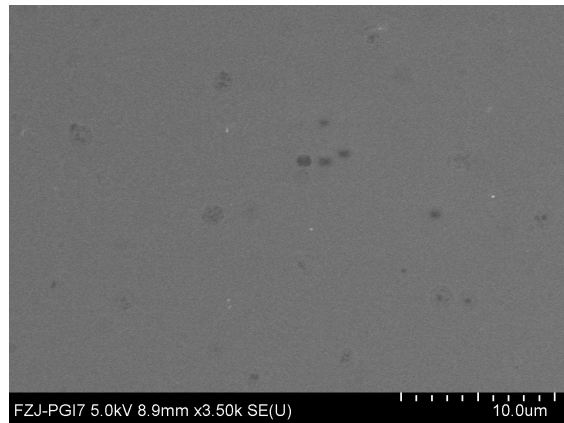


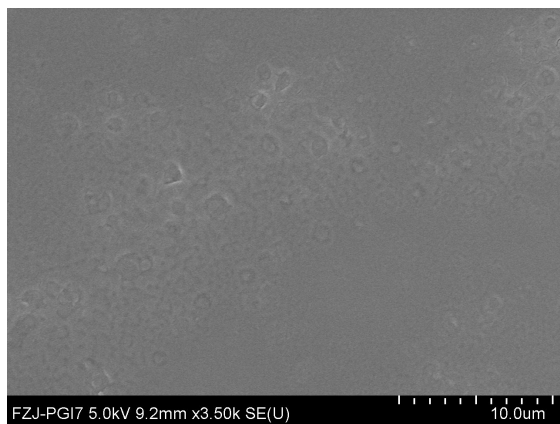
Abbildung 5: SEM-Aufnahmen der Proben aus der ersten Charge (V1) bei vergleichbarer Vergrößerung ((a)-(c)) und Nahaufnahme (d).



(a) Probe mit Konzentration 1/5, Vergrößerung 3,5k



(b) Probe mit Konzentration 1/10, Vergrößerung 3,5k



(c) Probe mit Konzentration 1/15, Vergrößerung 3,5k

Abbildung 6: SEM-Aufnahmen der Proben aus der zweiten Charge (V2) bei gleicher Vergrößerung.

von $15\text{ }\mu\text{L}$, um eine bessere Ausfüllung des Substrats zu erreichen. Auch die neuen Proben trocknen wieder unter Parafilm besonders langsam. Die Resultate sind in Abbildung 7 zu sehen.

Man sieht im SEM-Bild sowohl bei 3,5k-facher als auch bei 220k-facher Vergrößerung deutlich, dass die Lösung der Konzentration $\frac{1}{10}$ vorwiegend Doppellagen bildet. Die Proben mit NP Anteilen von $\frac{1}{15}$ und $\frac{1}{20}$ wirken in ihrer Morphologie ähnlich. Betrachtet man jedoch die Nahaufnahmen, ist zu erkennen, dass die Probe mit $\frac{1}{15}$ aufgrund von mehr inter-NP-Kräften ein gleichmäßigeres hexagonales Übergitter bildet.

Insgesamt entscheiden wir uns aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse, mit der Lösung mit NP-Konzentration von $\frac{1}{15}$ zu arbeiten und weiterhin $15\text{ }\mu\text{L}$ Lösung pro Monolage auf 1 cm^2 Substrat zu verwenden.

3.3 Stapeln der Monolagen mittels *Si*-Wafers

Durch Stapeln mehrerer Monolagen, wie in Abbildung 8 schematisch gezeigt, erhoffen wir uns eine Verstärkung des Signals, da gleichzeitig an mehreren Monolagen gestreut werden kann.

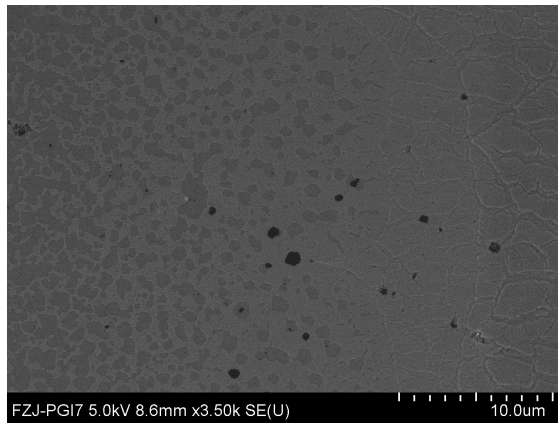
3.3.1 Berechnung des Stapelabstands

Um die Stapel präparieren zu können, müssen wir zunächst den Abstand D zwischen zwei Si-Plättchen bestimmen (vgl. Abb. 9). Wir wählen hier später im Experiment α kleiner als den Winkel $\alpha_c(\text{Si})$ der Totalreflexion an Silizium, den wir aus einer Reflektometriemessung eines Si-Wafers erhalten als $\alpha_c(\text{Si}) = 0,205^\circ$ (vgl. Abb. 10).

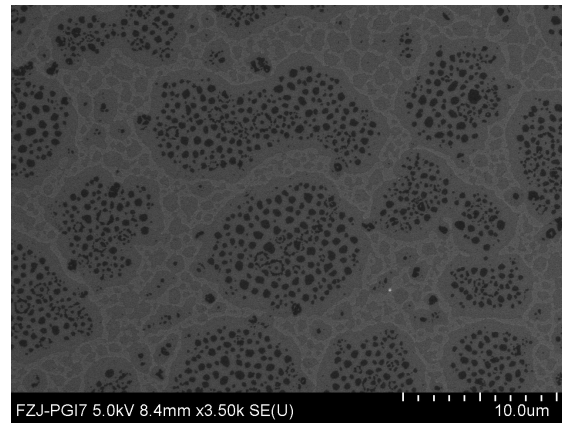
Fordert man, dass der Strahl den Stapel nach genau einer Reflexion wieder verlässt, ergibt sich ein Mindestabstand von $D = \frac{l}{2} \tan(\alpha)$ (vgl. Abb. 9). Mit $\alpha \leq \alpha_c(\text{Si})$ erhält man so $D \geq 17,5\text{ }\mu\text{m}$. Wir wählen daher eine Dicke von einem halben Millimeter, was genau der Dicke des herkömmlichen Si-Substrats entspricht, um unsere Methode zu testen. Bei Erfolg sollen später auf einem 5 mm dicken Substrat immer abwechselnd $50\text{ }\mu\text{m}$ Substrate mit Monolagen und $50\text{ }\mu\text{m}$ Abstandhalter gestapelt werden. So liegt man bei den Abständen der Lagen immer noch unter $D = 17,5\text{ }\mu\text{m}$, bekommt aber deutlich mehr Schichten in einem Stapel platziert, die gleichzeitig beleuchtet werden können.

3.3.2 Präparation der Stapel

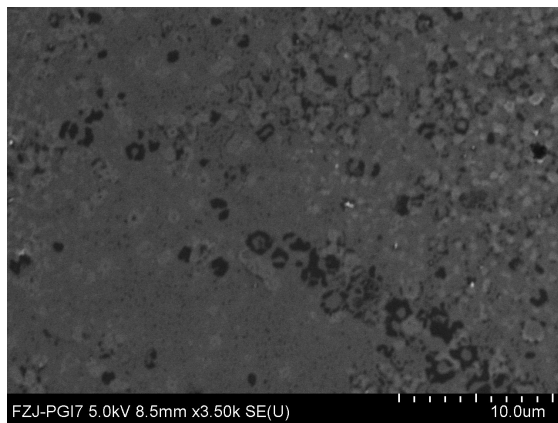
Zunächst präparieren wir einen Stapel, der aus zwei Schichten von Monolagen besteht. Die untere Schicht befindet sich auf einem herkömmlichen 0,5 mm dicken Si-Substrat. Die obere Lage bilden NP auf einem nur $50\text{ }\mu\text{m}$ dicken Substrat. Die Monolagen werden analog zu dem Verfahren für V3 hergestellt. Als Abstandhalter nutzen wir 10 mm x 2 mm x 0,5 mm große Si-Stege und verkleben sie an der Seite mit dem Kleber *GE 7031* mit dem Substrat der Monolagen. Da dieser Kleber sehr dickflüssig ist, lässt er sich auch gut in der Vertikalen aufbringen. So bleibt insgesamt eine effektive Streufläche von $0,6\text{ cm}^2$. Ein Bild des Stapels ist in Abb. 11 zu sehen.



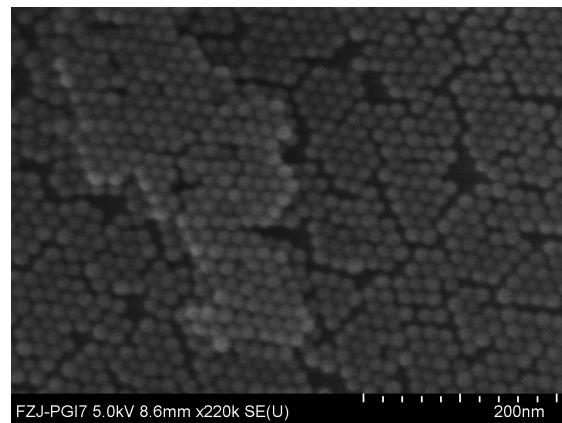
(a) Probe mit Konzentration 1/10, Vergrößerung 3,5k



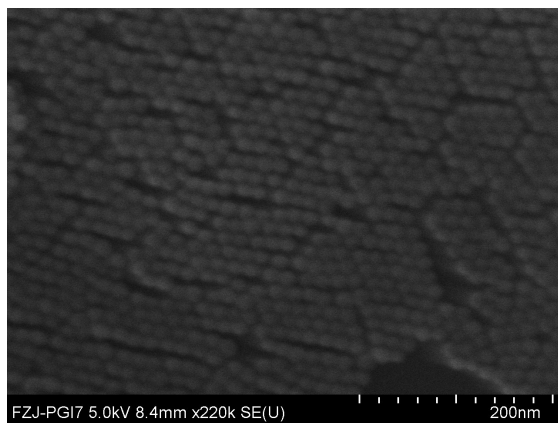
(b) Probe mit Konzentration 1/15, Vergrößerung 3,5k



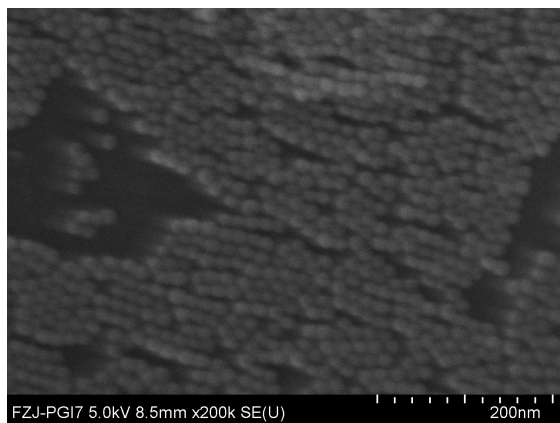
(c) Probe mit Konzentration 1/20, Vergrößerung 3,5k



(d) Probe mit Konzentration 1/10, Vergrößerung 220k



(e) Probe mit Konzentration 1/15, Vergrößerung 220k



(f) Probe mit Konzentration 1/20, Vergrößerung 200k

Abbildung 7: SEM-Aufnahmen der Proben aus der dritten Charge (V3) bei gleicher Vergrößerung ((a)-(c)) und Nahaufnahme ((d)-(f)).

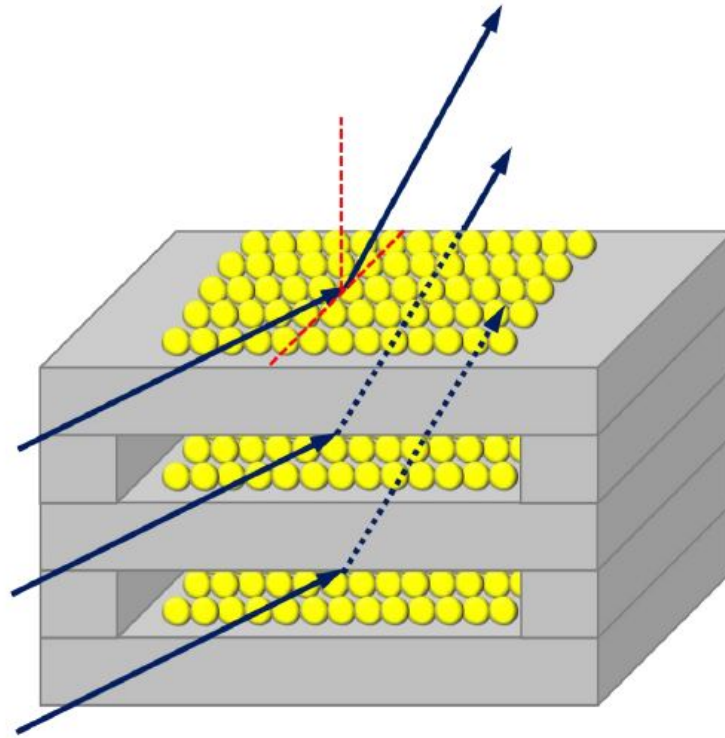


Abbildung 8: Schematische Darstellung der gestapelten Monolagen, Grafik von Xiao Sun [24].

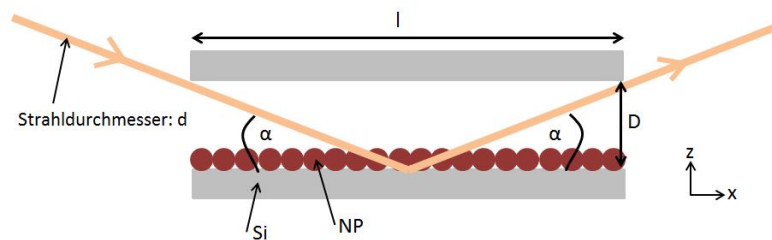


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Zelle im Stapel.

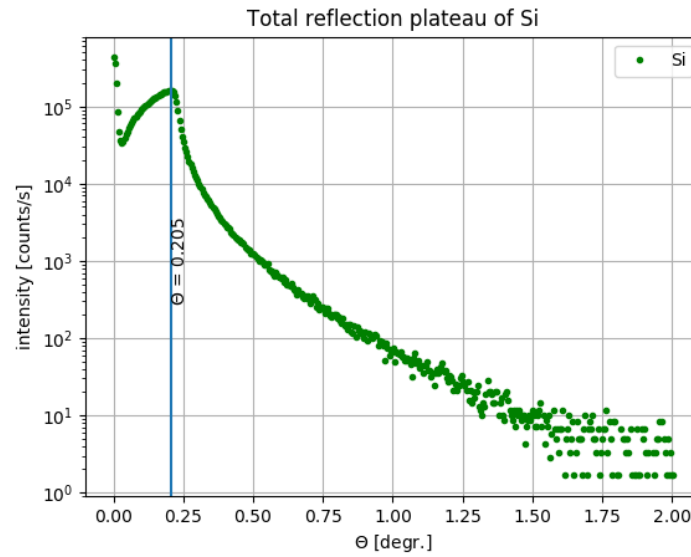


Abbildung 10: Bestimmung des Totalreflexionswinkels von Silizium mittels Reflektometriemessung.

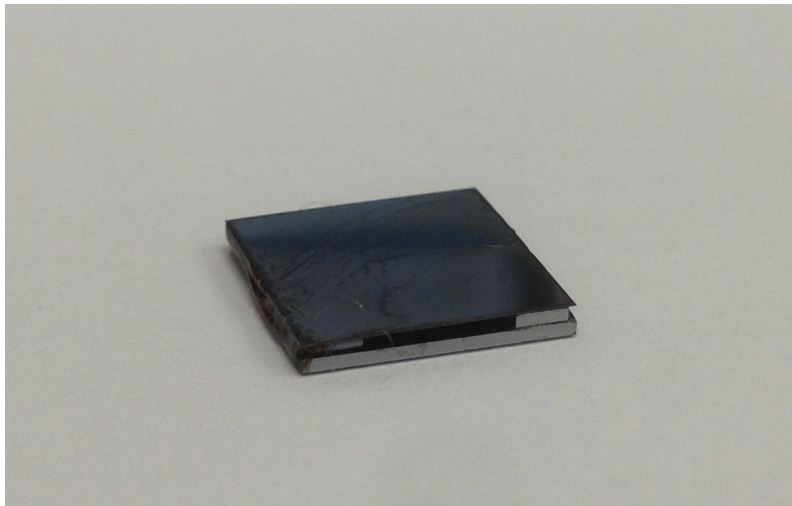


Abbildung 11: Stapel aus zwei Substraten mit Monolagen und 0,5 mm dicken Abstandshaltern.

4 Untersuchung der Proben mittels Streumethoden

4.1 Theorie

4.1.1 Allgemeine Streutheorie

In einem allgemeinen Streuexperiment wird eine Probe mit Strahlung geeigneter Wellenlänge bestrahlt, die dann in der Probe gestreut wird. Es ist nun von zentralem Interesse, die gemessene Intensitätsverteilung hinter der Probe zu deuten. Einen guten Überblick gibt Ref. 23, auf den sich, sofern nicht anders erwähnt, die folgenden Abschnitte beziehen. Zentral sind hierbei die Laue- und die Bragg-Bedingung, von denen man zeigen kann, dass sie äquivalent sind. Sie geben an, unter welchen Umständen auf ein Kristallgitter treffende Wellen einander konstruktiv verstärken und somit als Interferenzmaxima gemessen werden können. Um diese Bedingungen herzuleiten ist es von Nöten, den Begriff des reziproken Gitters zu definieren.

Als zwei wichtige Methoden sollen außerdem im Folgenden die Röntgen- und Neutronenstreuung näher beleuchtet werden, da sie für das JCNS und diese Arbeit von besonderer Bedeutung sind.

Reziprokes Gitter und Ewaldkugel

Zum Verständnis von Streuversuchen an Gittern ist es essentiell, das Konzept des reziproken Gitters einzuführen, da das Beugungsbild dieses reziproke Gitter abbildet, nicht das reale. Für ein gegebenes reales Gitter, beispielsweise eines Kristalls, mit Gitterpunkten $\vec{R}$ ist ein Punkt $\vec{G}$ per Definition genau dann ein Punkt des reziproken Gitters, wenn für alle $\vec{R}$ gilt: $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) = 1$. So ist gewährleistet, dass für die Komponenten der primitiven Einheitsvektoren $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ und $\vec{b}_3$ des reziproken Raums und die Komponenten derer im realen Raum $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ die Relation $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$ gilt. Es ergibt sich also, dass die Gitterebenen senkrecht auf $\vec{G}$ stehen und für den Abstand der Netzebenen gilt $d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$ [23].

Als Ewaldkonstruktion bezeichnet man eine geometrische Anordnung, die den realen mit dem reziproken Raum verknüpft (vgl. Abb. 12). Von solch einer Konstruktion lassen sich unter anderem die Bragg- und die Lauebedingung ableiten [14] [3]. Dazu konstruiert man die Ewaldkugel, welche einen Radius von $|\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$ besitzt und deren Ursprung der des Realraumes ist, in welchem sich der Kristall befindet. Dabei ist λ die Wellenlänge und $|\vec{k}|$ der Wellenvektor des einfallenden Strahls in der kristallographischen Definition. Somit liegen all diese Wellenvektoren auf der Oberfläche der Ewaldkugel. Als Punkte in Abb. 12 eingezeichnet sind die Gitterpunkte des zu dem Kristall gehörenden reziproken Gitters. Der Ursprung dieses Kristallgitters befindet sich im Schnittpunkt von Ewaldkugel und dem primären Strahl, der in der von primärem und gestreutem Strahl aufgespannten Ebene liegt.

Laue-Bedingung

Zeichnet man zusätzlich zum primären nun auch den den gebeugten Strahl ($\vec{k}$ und $\vec{k}'$) in die Ewaldkonstruktion ein, lässt sich die Laue Bedingung ablesen. Genau dann, wenn der Differenzvektor $\vec{k} - \vec{k}'$ zwei reziproke Gitterpunkte trifft, erhält man einen Bragg-Peak. Es gilt also

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \quad (3)$$

was als Laue-Bedingung bezeichnet wird (vgl. Abb. 13 (a)). Die Ewaldkugel macht weiterhin deutlich, dass lediglich die Punkte des reziproken Gitters, die innerhalb des schwarzen Kreises mit Radius $2|\vec{k}|$ liegen, die Lauebedingung erfüllen könnten. Für größere Wellenlängen λ existieren also keine möglichen Vektoren $\vec{G}$ mehr, da die Ewaldkugel sonst zu klein würde, und es findet keine Beugung mehr statt.

Bragg-Bedingung

Aus geometrischen Überlegungen (vgl. Abb. 13 (b)) lässt sich außerdem die Bragg-Bedingung für konstruktive Interferenz an Netzebenen angeben [23]. Betrachtet man beide Strahlen, so ist ersichtlich, dass sie eine Wegdifferenz von $\Delta s = 2d \sin(\alpha)$ besitzen. Aus der Bedingung $\Delta s = n\lambda$ für konstruktive Interferenz folgt somit $n\lambda = 2d \sin(\alpha)$. An der Ewaldkugel kann man außerdem ablesen, dass $\frac{|\vec{G}|}{2} = |\vec{k}'| \sin(\theta)$ gilt, was äquivalent ist zu $2d \sin(\theta) = \lambda$. Letzteres ist bekannt als die Bragg-Bedingung und entspricht der bereits anhand von Abb. 13 (b) hergeleiteten Formel für die

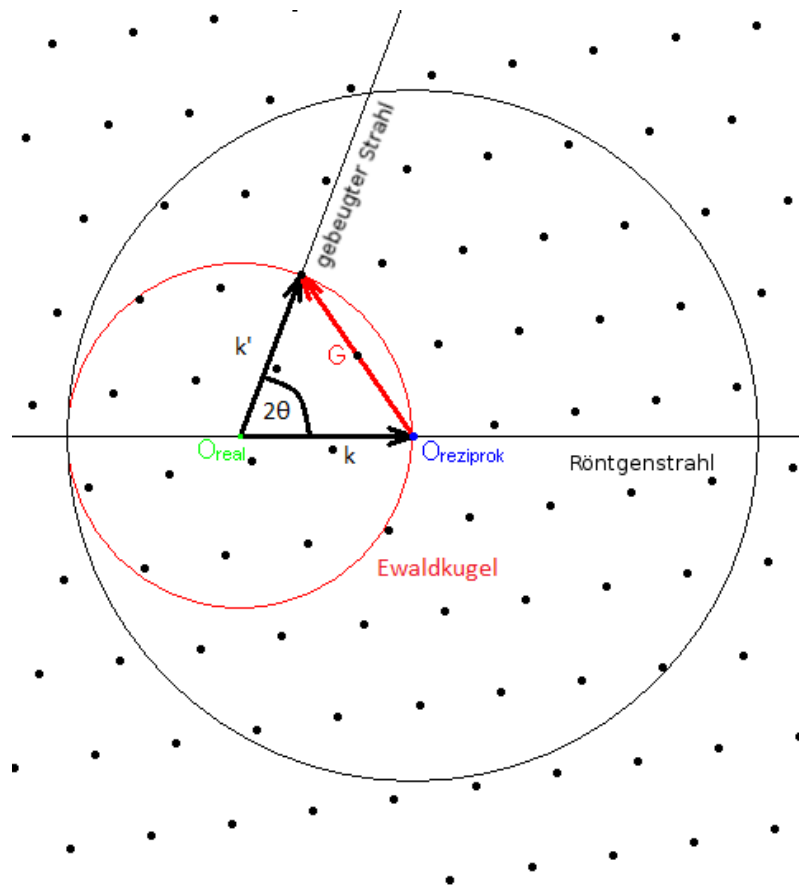


Abbildung 12: Veranschaulichung von Laue- und Bragg-Bedingung anhand der Ewaldkonstruktion, verändert entnommen aus Ref. 3.

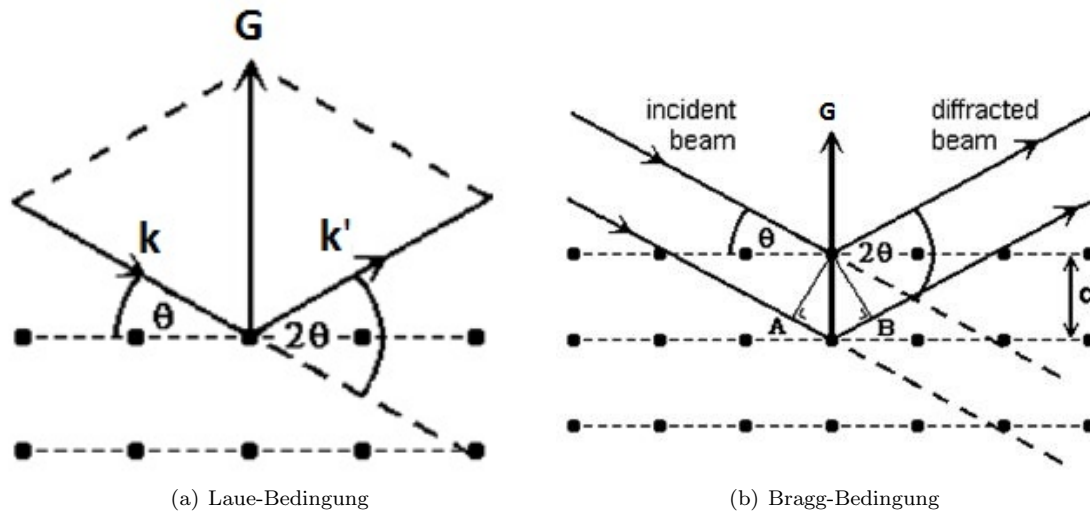


Abbildung 13: Geometrische Überlegungen zur Herleitung der Laue- und Bragg-Bedingung, verändert entnommen aus Ref. 19.

erste Ordnung ($n = 1$). Dies lässt sich formulieren als

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin(\theta) = \underbrace{\frac{2 \sin(\theta) a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}}_{sc} \quad (4)$$

wobei a die Gitterkonstante, θ der Streuwinkel und h, k, l die Millerschen Indizes der Streuebenen sind.

Anhand der Ewald-Konstruktion sieht man also, dass Laue- und Braggbedingung äquivalent sind.

Streuintensität

Wichtig für die Herleitung der Streuintensität ist Fermis Goldene Regel. Letztere lässt sich mittels zeitabhängiger Störungstheorie berechnen zu

$$\Gamma(\vec{k}', \vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle \right|^2 \delta(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}}) \quad (5)$$

wie man es in Ref. 10 beschrieben findet. Sie beschreibt die Übergangsrate, also Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit, innerhalb eines Atoms. Dabei ist $\delta(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}})$ die Zustandsdichte der Energiezustände und V ein zu wählendes Potential. In der elastischen Streuung gilt $E_{\vec{k}'} = E_{\vec{k}}$, weswegen in diesem Fall der letzte Faktor lediglich ein willkürlicher numerischer Faktor ist.

Für eine periodische Störung V lässt sich das Matricelement $\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle$ aus Gleichung (5) berechnen zu

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = \left(\frac{1}{L^3} \sum_{\vec{R}} \exp(-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}) \right) \cdot \left(\int_{unitcell} \exp(-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{x}) V(\vec{x}) d\vec{x} \right) \quad (6)$$

Dabei ist der erste Faktor genau dann Null, wenn die Laue-Bedingung nicht erfüllt ist, also wenn gilt $\vec{Q} \neq \vec{G}$. Der zweite Faktor wird Strukturfaktor genannt und mit $S(\vec{Q})$ bezeichnet, wobei $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$ gilt. Die Intensität lässt sich allgemein schreiben als

$$I_{(hkl)} \propto |S(G_{(hkl)})|^2 \quad (7)$$

weswegen der Strukturfaktor von zentraler Bedeutung ist.

4.1.2 Röntgenstreuung

Da Röntgenphotonen an den Elektronen der Atomhüllen streuen, wählt man für die Berechnung von Strukturfaktor und Intensität das zur Elektronendichte proportionale Potential $V(\vec{x} - \vec{x}_j) =$

$Z_j g_j(\vec{x} - \vec{x}_j)$, wobei Z_j die Atomnummer und $g_j(\vec{x} - \vec{x}_j)$ eine beliebige kurzreichweitige Funktion ist. Der Strukturfaktor ergibt sich so zu

$$S(\vec{G}) = \sum_j f_j(\vec{G}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{x}) \quad (8)$$

wobei $f_j(\vec{G}) = \int \exp(i\vec{G} \cdot \vec{x}) V_j(\vec{x}) d\vec{x}$ die Fouriertransformierte des Potentials ist. Man nennt sie auch Formfaktor und findet ihn aufgrund von $I_{(hkl)} \propto |S(G_{(hkl)})|^2$ direkt in der Intensitätsverteilung des Beugungsbildes wieder. Je kleiner also die aufzulösenden Strukturen sind, desto kleiner muss $\vec{G}$ und damit auch $\vec{k}$ sein [14]. Es gilt also $\lambda \simeq a$. Des Weiteren gilt $f_j(\vec{G}) \propto Z_j$. Röntgenstrahlen streuen also vornehmlich an großen Atomen. Atome mit ähnlicher Atomnummer lassen sich nur schwer auseinanderhalten [23].

4.1.3 Neutronenstreuung

Im Gegensatz zu den Photonen bei der Röntgenbeugung nehmen Neutronen nicht an der elektrostatischen Wechselwirkung teil und dringen daher tiefer in die Materie ein. Als Teilnehmer der starken Wechselwirkung streuen sie am Kernpotential, lösen dieses jedoch nicht auf, da der Atomdurchmesser viel kleiner ist als die Wellenlänge. Als Potential für die Berechnung des Strukturfaktors wird daher das so genannte Fermi-Pseudo-Potential angenommen: $V(\vec{x}) \propto \sum_j b_j \delta(\vec{x} - \vec{x}_j)$, wobei b_j die Streulänge ist. Diese beschreibt die Stärke der Neutron-Kern-Interaktion, ist nur empirisch bekannt und nicht proportional zur Kerngröße. Für den Strukturfaktor ergibt sich so nach Ref. 23

$$S(\vec{G}) \propto \sum_j b_j \exp(i\vec{G} \cdot \vec{x}_j) \quad (9)$$

Vorteile der Neutronenstreuung liegen z.B. in der Interaktion mit magnetischen Momenten in Materialien wegen des Spins von $s = \frac{1}{2}$ der Neutronen sowie der Möglichkeit, leichte oder benachbarte Elemente zu unterscheiden.

4.2 Messmethoden

4.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Methode, das reziproke Gitter einer Probe zu untersuchen. Sie wird in Ref. 19 beschrieben, woran sich dieser Abschnitt orientiert. Ein Diffraktometer besteht aus zwei Armen, an deren Berührungspunkt die Probe montiert wird. Detektor und Probenhalter können elektronisch bewegt werden und halten jew. eine Röntgenquelle bzw. einen Detektor. Hinter der Quelle ist außerdem ein Monochromator montiert. Bei einer Messung kann nun, wie in Abb. 14 (a) dargestellt, die Röntgenquelle um den Winkel ω und der Detektor um den Winkel 2θ in einer Ebene gedreht werden. Man erhält dabei eine Auflösung des Gitterabstands von $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\delta}{\tan(\theta)}$. Es gibt verschiedene mögliche Messgeometrien, von denen im Folgenden kurz einige beschrieben werden sollen. Dabei beschränken wir uns auf Geometrien, die mit einem reflektierten Strahl arbeiten (also keine Transmissionsanordnungen), da nur diese für die vorliegende Arbeit relevant sind. Bei einem $\theta 2\theta$ -Scan gilt während der gesamten Messung $\omega = \theta$ und für den Detektorwinkel 2θ werden die Winkel in einem eingestellten Bereich durchgefahen (vgl. Abb. 14 (b)). Der reziproke Gittervektor $\vec{G}$ beschreibt dabei einen Bogen auf der Ewaldkugel, wobei sich sein Betrag verändert. Des Weiteren gibt es den $2\theta - \omega$ -Scan, bei dem Quelle und Detektor im Winkelverhältnis von 1 : 2 rotiert werden. $\vec{G}$ bewegt sich dabei vom Ursprung der Ewaldkugel nach außen, wobei sich nur der Betrag, nicht aber die Richtung verändert.

Ein $\omega - 2\theta$ -Scan funktioniert exakt genau so, nur dass ω von der anderen Seite der Einfallsachse aus gemessen wird.

Bei einem ω -Scan schließlich bewegt man nur die Probe, verändert dadurch also ω . Dies führt zu einer bogenförmigen Bewegung von $\vec{G}$ mit Zentrum im Ursprung der Ewaldkugel, wobei der Betrag wiederum konstant bleibt, während sich die Richtung von $\vec{G}$ verändert. Den ω -Scan bezeichnet man auch als *Rocking-Kurve*.

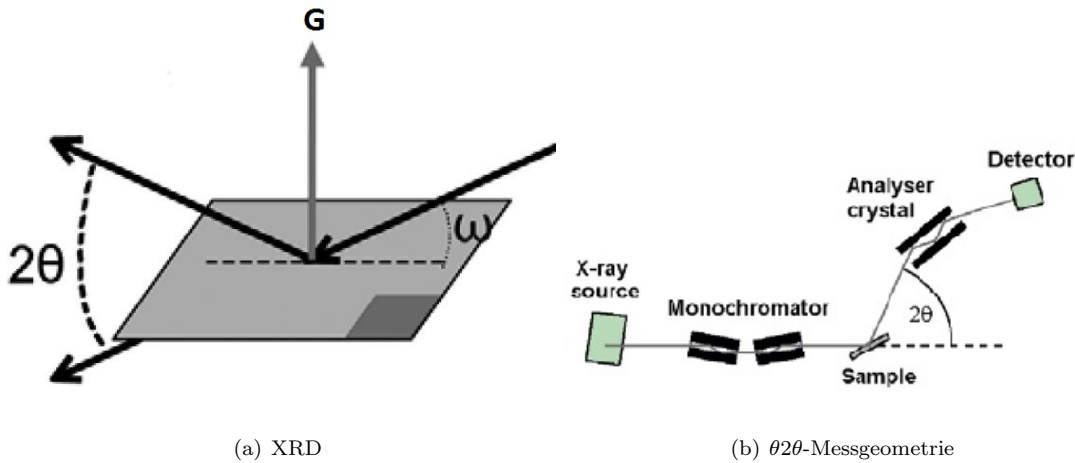


Abbildung 14: Strahlgeometrien bei der in der Röntgendiffraktometrie, entnommen aus Ref. 19.

4.2.2 Röntgenreflektometrie (XRR)

Röntgenreflektometrie nutzt die gleiche Apparatur wie ein $\theta 2\theta$ - oder $\omega - 2\theta$ -Scan, es werden jedoch nur kleine Winkel θ verwendet, die zwischen 0° und 4° liegen [22]. Bei Winkeln bis θ_C tritt dabei Totalreflexion auf. Danach misst man konstruktive und destruktive Interferenzen an Schichtober- und Unterseite, für die aufgrund von Kleinwinkelnäherung

$$d \approx \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad (10)$$

gilt, wobei d die Schichtdicke und $\Delta\theta$ die Differenz der Winkel zweier Maxima ist [19].

Aus dem Winkel θ_C der Totalreflexion lässt sich außerdem die Elektronendichte ρ_e bestimmen zu $\rho_e \approx \frac{\theta_C^2 \pi}{r_0 \lambda^2}$, wobei r_0 gegen r_e , den klassischen Elektronenradius, konvergiert (vgl. Ref. 9 und 13). Einen typischen Verlauf einer Reflektometriemessung sieht man in Abbildung 15. Auf das Totalreflexionsplateau folgen die Oszillationen der konstruktiven und destruktiven Interferenz. Insgesamt wird die Kurve noch mit einem Rauigkeitsfaktor modelliert, welcher für das Abklingverhalten verantwortlich ist; je rauer die Oberfläche desto schneller fällt die Kurve ab, da es zu mehr diffuser Streuung kommt.

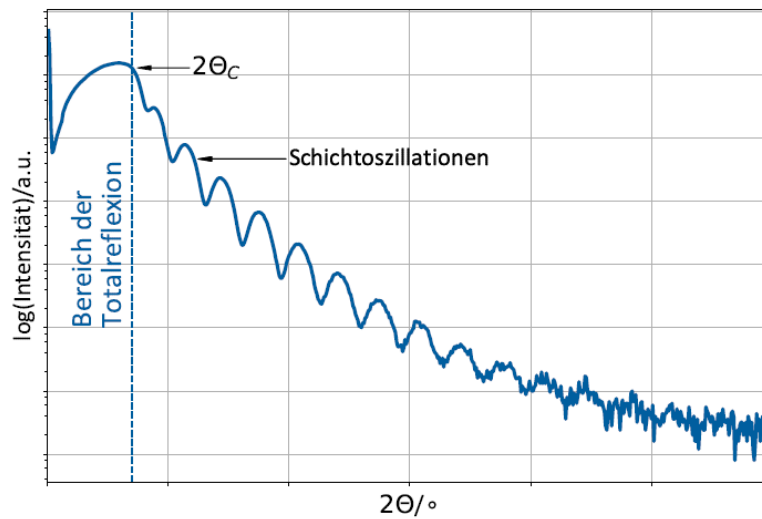


Abbildung 15: Typischer Verlauf einer Reflektometriemessung an dünnen Schichten, entnommen aus Ref. 13.

4.2.3 Grazing-incidence small-angle X-Ray scattering (GISAXS)

Die Informationen des folgenden Absatzes sind Ref. 16 und Ref. 24 entnommen. GISAXS beschreibt ein Verfahren der Röntgenreflektometrie, bei dem ein streifender Einfallswinkel (*grazing-incidence*) sowie ein kleiner Reflexionswinkel (*small-angle*) gewählt werden. Sowohl der Winkel α als auch θ in Abb. 16 sind also sehr klein. Ein kleiner bzw. streifender Einfallswinkel α ermöglicht eine nur sehr geringe Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in die Probe und ermöglicht somit eine detaillierte Untersuchung der Probenoberfläche. Dies ist in unserem Fall besonders wichtig, da es sich bei der Probe ja lediglich um eine Monolage handelt und der Röntgenstrahl sonst in das Substrat eindringen würde. Der kleine Beobachtungswinkel θ ermöglicht wiederum eine Auflösung kleinster Strukturen auf nm-Skala, was ebenso essentiell für die genaue Betrachtung unserer Monolagen ist. Der reflektierte Strahl kann dabei oberhalb des Horizonts beobachtet werden, während der transmittierte Strahl unterhalb zu sehen ist. Bei einem Winkel von $\theta = 0$ und $\alpha_i = \alpha_f$ erhält man eine spekuläre Reflexion, die Informationen über Schichtdicke und Rauheit erhält. Messungen bei $\theta = 0$ und $\alpha_i \neq \alpha_f$ liefern Informationen über die Ordnung parallel zum Substrat und $\theta \neq 0$ und $\alpha_i \neq \alpha_f$ gibt Aufschluss über die laterale Struktur der Probe.

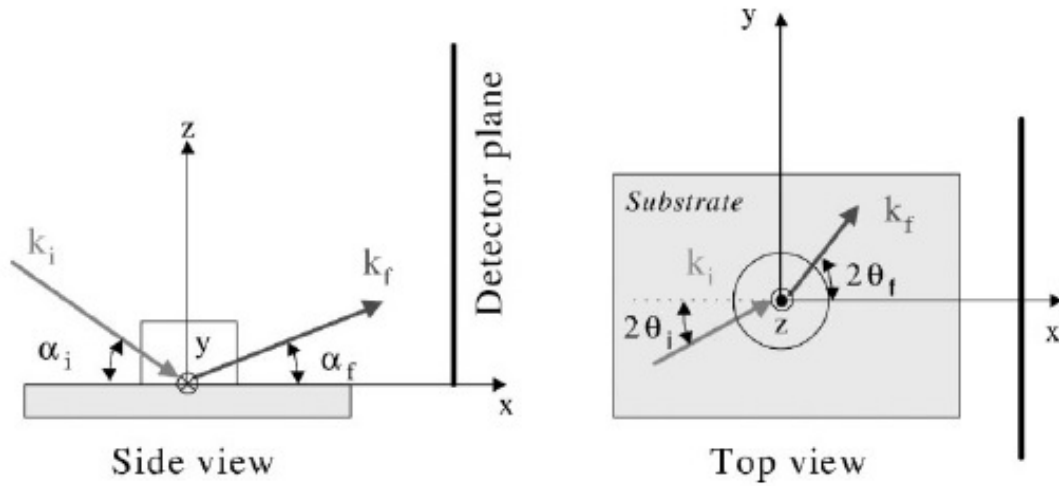


Abbildung 16: Strahlgeometrie in einer GISAXS-Apparatur, entnommen aus Ref. 16.

Betrachtet man die Korrektur erster Ordnung zum experimentell zu bestimmenden Strukturfaktor, bei der Streuzentren und deren Position nicht korreliert sind, lässt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_i F(\vec{Q}) \exp(-i\vec{Q}\vec{R}^i) \right|^2$ schreiben als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) \approx \left\langle \left| F(\vec{Q}) \right|^2 \right\rangle - \left| \langle F(\vec{Q}) \rangle \right|^2 + \left| \langle F(\vec{Q}) \rangle \right|^2 S(\vec{Q}) \quad (11)$$

wobei $F(\vec{Q})$ der Formfaktor, $S(\vec{Q})$ die so genannte Inteferenzfunktion und $\langle \dots \rangle$ der Mittelwert der Größe-Form-Verteilung ist. Dabei lässt sich $F(\vec{Q})$ schreiben als $F(\vec{Q}) = \int \exp(-i\vec{Q}\vec{r}) d^3r$ und $S(\vec{Q})$ für endlich große Proben als $S(\vec{Q}) = \frac{1}{N_a} \left| \frac{\sin(\pi\alpha N_a)}{\sin(\pi\alpha)} \right|^2 \frac{1}{N_b} \left| \frac{\sin(\pi\beta N_b)}{\sin(\pi\beta)} \right|^2$. Es gilt also für die gemessene Intensität (vgl. [11])

$$I(\vec{Q}) \propto \left\langle \left| F(\vec{Q}) \right|^2 \right\rangle S(\vec{Q}) \quad (12)$$

Zur Auswertung des Beugungsbildes lassen sich weiterhin verschiedene Approximationen anwenden. Die *Born Approximation (BA)* ist die niedrigste Näherung der Störungstheorie und geht von ebenen oder Kugelwellen aus. Bei der *Distorted Wave Born Approximation (DWBA)* werden auch Streueffekte höherer Ordnung betrachtet, sodass der Idealfall, beschrieben durch die BA, durch weitere Terme ergänzt wird. Auf diese Weise lässt sich der so genannte *Yoneda-Peak* erklären. Er tritt bei rauen Oberflächen auf, wenn α_f nahe dem kritischen Winkel der Totalreflexion ist und

Brechung und Reflexion zusätzliche off-spekuläre diffuse Streuung erzeugen [26].

GALAXI

Für die GISAXS Messung unserer Proben verwenden wir ein hochpräzises Kleinwinkelröntgenstreuungsinstrument vor Ort in Jülich genannt *GALAXI* (*Gallium Anode Low-Angle X-Ray Instrument*) [15]. Eine Abbildung des schematischen Aufbaus ist in Abbildung 17 zu sehen.

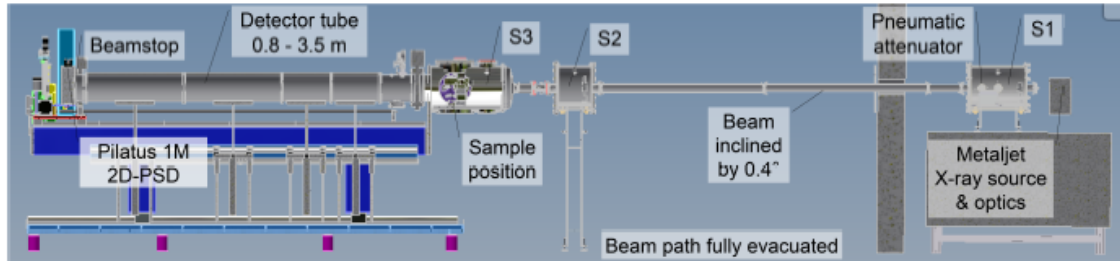


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der GISAXS-Apparatur GALAXI, entnommen aus Ref. 15.

Über einen Monochromator wird die $Ga - K_{\alpha}$ Linie mit einer Energie von $E = 9243 \text{ eV}$ herausgefiltert. Über die Spalte S1 und S2 wird der Strahl fokussiert und trifft auf die Probe. Dabei besitzt er eine Intensität von $10^9 \text{ Photonen/mm}^2 \cdot \text{s}$ [15] [24].

4.3 Untersuchung der Monolagen

4.3.1 Reflektometer

Im Anschluss an die SEM-Messungen haben wir die beiden Proben aus V3 mit den Konzentrationen $\frac{1}{15}$ und $\frac{1}{20}$ mittels Röntgen-Reflektometrie untersucht, um von dem regional auf der Probe sehr begrenzten Bild der SEM-Messung zu einer über die jeweilige Probe gemittelten Schichtdicke zu gelangen und so die Qualität der Probe großflächig bewerten zu können.

Wir fahren hierfür einen $\theta - 2\theta$ -Scan und nutzen die $K_{\alpha} - I$ -Linie unserer Kupfer-Röntgenkathode mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,154 \text{ nm}$.

Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 18 zu sehen.

Da Reflektometrie hauptsächlich für dünne Schichten angewendet wird, ist es keineswegs selbstverständlich, dass wir die Oszillationen, die auf die Schichtdicke schließen lassen, überhaupt sehen können, da die Rauigkeit bei einer Monolage mit dem halben Durchmesser der NP deutlich stärker ins Gewicht fällt. Der Unterschied liegt hier in der Korrelation der Rauigkeit, die aus der periodischen Struktur der Monolagen folgt. Es können daher immerhin vier Minima Θ_i eindeutig identifiziert und bestimmt werden (vgl. Abb. 18). Als Fehler auf diese Werte wird ein Ablesefehler der Minima abgeschätzt. Dieser überwiegt die Instrumentgenauigkeit und damit den systematischen Fehler deutlich und wird daher als dominant angenommen. Innerhalb der Ablesefehler unterscheiden sich die Positionen der Minima der beiden Messreihen mit den verschiedenen Konzentrationen nicht. Aus den Minima lassen sich Winkeldifferenzen $\Delta\Theta_i$ bestimmen, wobei der Fehler gaußisch fortgepflanzt wird. Anhand von Gleichung 10 kann daraus die durchschnittliche Schichtdicke der Proben bestimmt werden. Hierzu wird für die $\Delta\Theta_i$ der gewichtete Mittelwert verwendet, da die Fehler mit Abnahme der Ordnung der Minima zunehmen. Insgesamt erhält man so die Ergebnisse in Tabelle 1 und kommt auf eine durchschnittliche Schichtdicke von $(16,253 \pm 1,141) \text{ nm}$.

	abgelesene Werte
Θ_1	$(0,255 \pm 0,020)^{\circ}$
Θ_2	$(0,530 \pm 0,040)^{\circ}$
Θ_3	$(0,790 \pm 0,045)^{\circ}$
Θ_4	$(1,050 \pm 0,110)^{\circ}$

Tabelle 1: Ergebnisse der Reflektometriemessung an den Monolagen mit NP-Konzentrationen von $\frac{1}{15}$ und $\frac{1}{20}$.

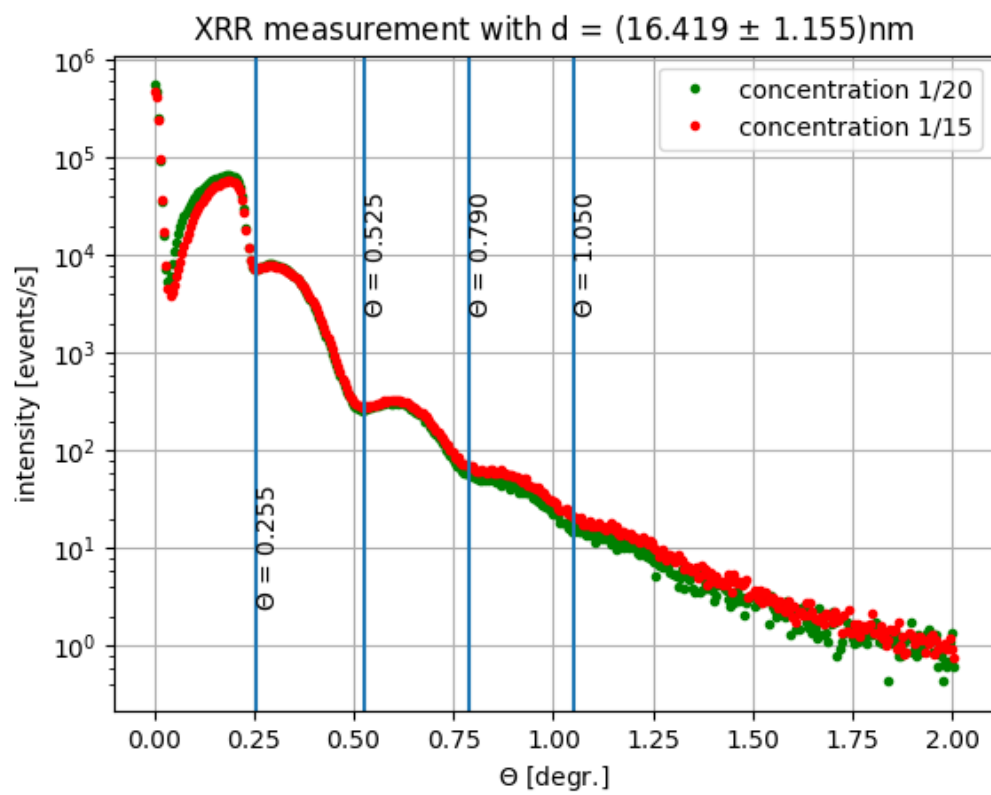


Abbildung 18: Ergebnisse der Reflektometriemessung an Monolagen mit NP-Konzentrationen von $\frac{1}{15}$ und $\frac{1}{20}$. Markiert sind die Minima der destruktiven Interferenz.

Mit unserer Messung belegen wir also, dass wir bei beiden Proben von überwiegend reinen Monolagen sprechen können. Bei der Bestimmung der Lagendicke und damit auch dem Durchmesser der NP stimmen wir innerhalb der Fehler mit den Herstellerangaben von $(15,0 \pm 2,5)$ nm überein.

4.3.2 GALAXI

Mit GALAXI führen wir eine GISAXS Messung der zuvor mittels SEM und XRR charakterisierten Monolage durch. Das Ergebnis ist in Abb. 19 zu sehen. Der Einfallswinkel beträgt $\alpha = 0,15^\circ$, der Abstand zwischen Probe und Detektor 3530 mm.

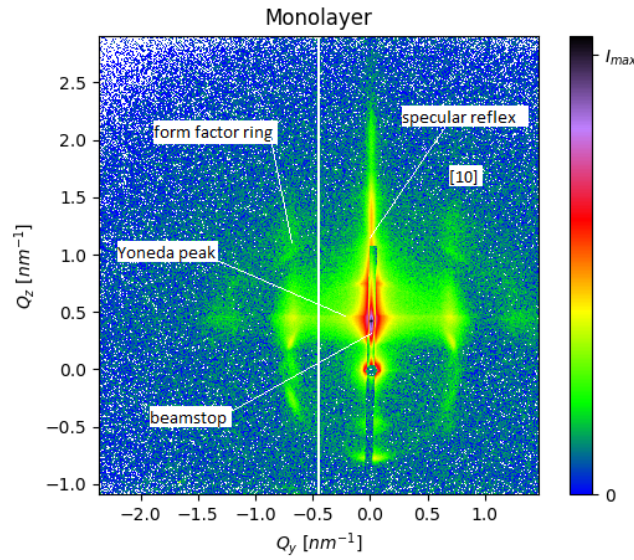


Abbildung 19: GISAXS Messung der zuvor charakterisierten Monolage bei einem Einfallswinkel von $\alpha = 0,15^\circ$, durchgeführt mit GALAXI.

Die vertikalen Linien sind Indiz für die 2D Struktur der Probe, während die schwach sichtbaren Formfaktoringe ein Indiz für Polykristalle in der Probe sind. Die geringe Ausprägung ist ein erneutes Indiz für eine überwiegend einlagige NP-Schicht auf dem Substrat. Auch der Yoneda-Peak ist deutlich zu erkennen.

4.4 Untersuchung der Stapel

4.4.1 Reflektometer

Um die Geometrie des Stapels zu untersuchen, legen wir diesen in das Reflektometer. Dabei zeigt die kurze Seite der Stege und somit auch die Lücke zwischen den beiden Substratschichten in Richtung der Quelle bzw. des Detektors.

z-Scan

Mit einem z-Scan bei $\alpha_i = 0^\circ$ lässt sich gut die Folge von Substraten und Lücken sowie deren Dicke veranschaulichen (vgl. Abb. 20). Dabei wird der Probenhalter von unten nach oben gefahren, sodass man zu Anfang den Direktstrahl und am Ende der Messung keinen Strahl mehr misst, da dieser komplett vom Probenhalter absorbiert wird.

Die einzelnen Schichten sowie ihre Dicken lassen sich gut auseinanderhalten. Lediglich der letzte Intensitätspeak ist nicht direkt zu erwarten. Dadurch, dass die Substrate quasi schwebend verklebt wurden, ragt der Kleber nach unten hin etwas über das dicke Substrat hinaus, sodass eine kleine Lücke zwischen Stapel und Probenhalter entsteht, die diesen Intensitätspeak am Ende hervorruft.

Rockingscans

Um zu untersuchen, ob die beiden Substrate plan-parallel zueinander sind, fahren wir bei verschiedenen Werten für die Probenhöhe z jeweils einen Rockingscan. Dabei wählen wir z in 0,1er

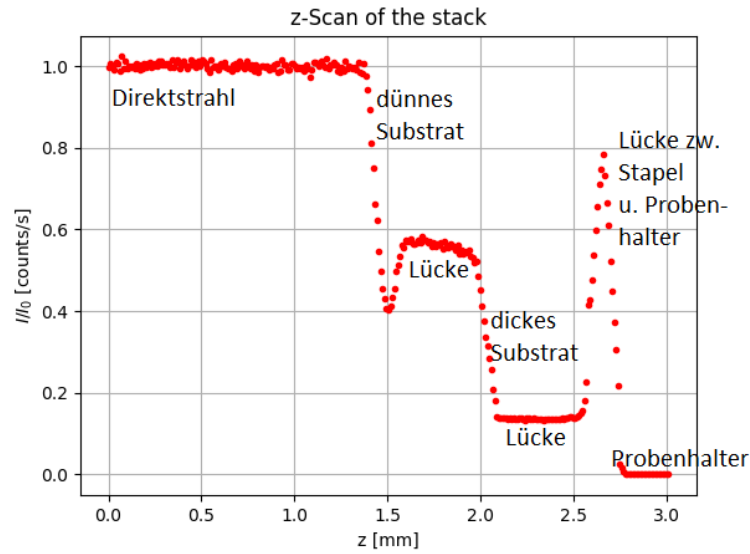
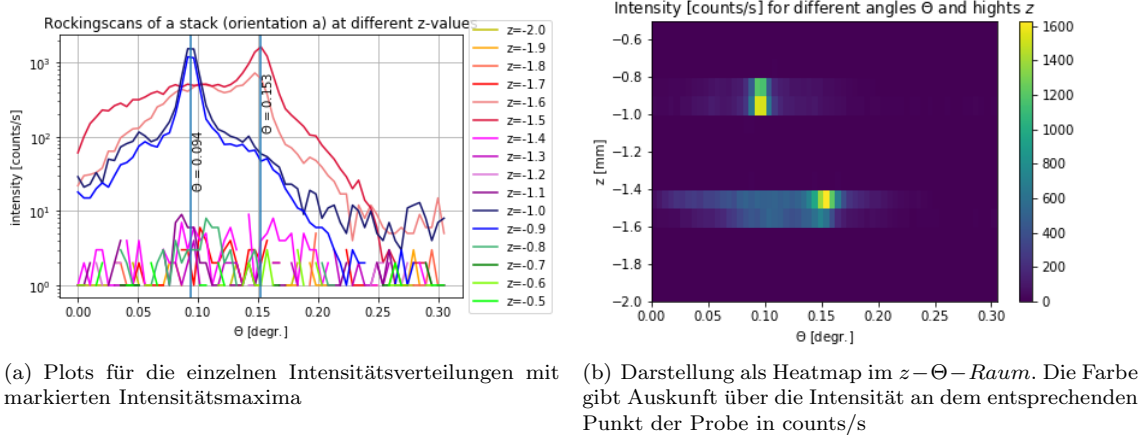


Abbildung 20: Reflektometrieaufnahme eines z-Scans des Stapels mit NP Monolage, $50\text{ }\mu\text{m}$ Substrat, 5 mm Luft, NP Monolage, 5 mm Substrat (von oben nach unten). Die Intensität ist aufgetragen in Einheiten von $I_0 = 882000\text{ counts/s}$.

Schritten zwischen -2 cm und $-0,5\text{ cm}$ und den Winkel θ jeweils zwischen 0° und $0,3^\circ$ in $0,01^\circ$ Schritten. Der Strahl ist dabei in z-Richtung so dünn, dass er immer nur an einer der beiden Ebenen gleichzeitig reflektiert wird. Wir erwarten also für mindestens zwei verschiedene Werte von z , die etwa $0,5\text{ cm}$ auseinander liegen, jeweils einen Intensitätspeak. Je weiter diese Peaks auseinander liegen, desto größer ist auch die Winkeldifferenz der Ebenen zueinander in der zum Strahl senkrechten Richtung. Da wir Reflektometrie nutzen, der Scan also auf dem Totalreflexionsplateau liegt, entspricht der so gemessene Winkel auch dem realen Winkel zwischen den Ebenen.

Die Plots der Intensitätsverteilung der verschiedenen Höhen z sieht man in Abbildung 21 (a). In Abbildung 21 (b) sind diese Werte nochmals als Heatmap dargestellt.

In 21 (a) sieht man in rot das Intensitätsmaximum für das dünnere Substrat und in blau das des dickeren. Die Maxima liegen $(0,059 \pm 0,005)^\circ$ auseinander, was einem horizontalen Versatz von $(0,58 \pm 0,05)\text{ mm}$ entspricht. Damit liegt die Parallelität der Substrate in einer Genauigkeit, die sich beim Herstellen der Stapel von Hand und ohne größere technische Hilfsmittel nicht mehr verbessern lässt. In der Heatmap in 21 (b) sieht man entsprechend ebenfalls die beiden Maxima



(a) Plots für die einzelnen Intensitätsverteilungen mit markierten Intensitätsmaxima

(b) Darstellung als Heatmap im $z-\Theta$ -Raum. Die Farbe gibt Auskunft über die Intensität an dem entsprechenden Punkt der Probe in counts/s

Abbildung 21: XRR Rockingscans des Stapels bei verschiedenen Werten für die Probenhöhe z .

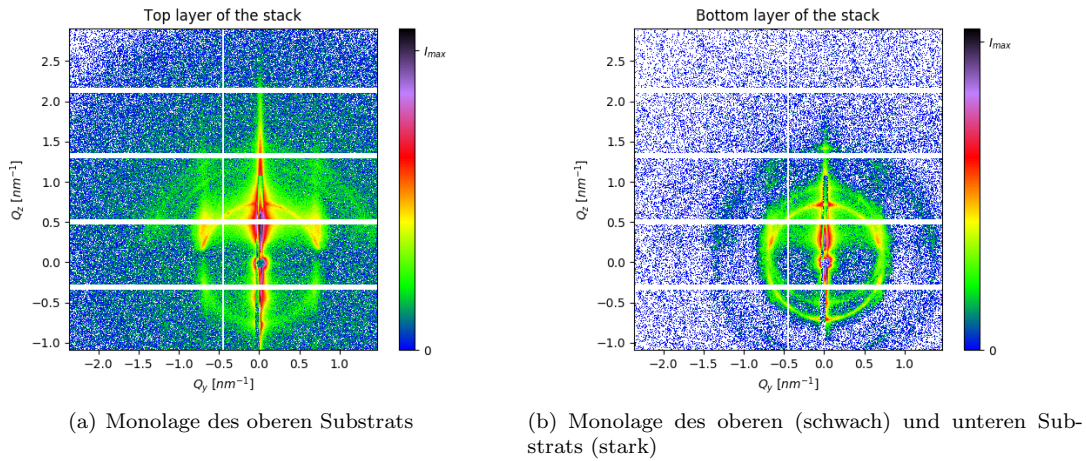


Abbildung 22: GISAXS Messung des Stapels mit GALAXI bei $\alpha = 0, 15^\circ$. Charakterisierung der beiden Monolagen einzeln.

im z - θ -Raum und dass diese tatsächlich $(0,5 \pm 0,1)$ mm auseinander liegen. Es handelt sich also tatsächlich um die Reflexe der beiden Ebenen.

Insgesamt liegen die beiden Reflexe also so nah aneinander, dass eine Addition der Intensitäten und damit eine Verbesserung des Signals zu erwarten wäre.

4.4.2 GALAXI

Um diese These zu bestätigen, vermessen wir im Anschluss auch den Stapel mit GALAXI. Dabei verwenden wir erneut einen streifenden Einfallswinkel von $\alpha = 0, 15^\circ$ und benutzen verschiedene z -Positionen, um zunächst beide Lagen einzeln zu charakterisieren. Die Ergebnisse sind in Abb. 22 zu sehen.

Das Bild der oberen Lage in Abb. 22 (a) ähnelt dem der einzeln vermessenen Monolage stark (vgl. Abb. 19). Die Diffraktionsringe sind allerdings dieses Mal ausgeprägter, was auf mehr Polykristalle in der Schicht schließen lässt. Bei einem Strahldurchmesser von 0,7 mm ist es ohne wesentliche Verluste von Intensität nicht möglich, die untere Monolage einzeln zu charakterisieren, weswegen in Abb. 22 (b) schwach auch das Bild der oberen Lage zu sehen ist. Auch hier stellen wir wieder stärkere Formfaktoringe fest.

Im Anschluss stellen wir den Strahl auf einen Durchmesser von 11 mm (zuzüglich Divergenz) ein. So können wir beide Lagen des Stapels gleichzeitig beleuchten. Das Ergebnis ist in Abb. 23 zu sehen.

Zu sehen sind zwei sich überlagernde GISAXS-Bilder von Monolagen, wie es zu erwarten ist. In z -Richtung sind diese auf dem Detektor um $(9,98 \pm 0,34)$ mm versetzt. Dafür sind mehrere Faktoren verantwortlich. Zum einen erhält man natürlich 0,5 mm Versatz durch den reinen Stapelabstand. Des Weiteren kommt 1 mm hinzu, da die Verbindungslinie der Auftreffpunkte auf den beiden Monolagen nicht senkrecht auf dem Substrat steht. Den größten Beitrag liefert die Winkeldifferenz zwischen den beiden Substraten, die wir mit dem Reflektometer zu $\Delta 2\Theta = 0,118^\circ$ bestimmt haben. Daraus ergibt sich ein Abstand in z -Richtung der Interferenzbilder von $\sin(\alpha)d - \sin(\alpha - \Delta 2\Theta)d \approx 0,118^\circ \cdot \frac{\pi}{180^\circ} \cdot 3530 \text{ mm} = 7,27 \text{ mm}$ in Kleinwinkelnäherung mit einem Fehler von 0,62 mm. Dabei ist $d = 3530 \text{ mm}$ der Abstand von Probe und Detektor. Insgesamt erhalten wir so einen Versatz von $\Delta z = (8,77 \pm 0,62) \text{ mm}$, womit wir bereits nah an dem tatsächlich gemessenen Wert liegen. Andere Effekte können durch die Gerätegeometrie oder die Strahldivergenz bedingt sein.

Um nun trotz des Versatzes den Nutzen des Stapels der Monolagen bewerten zu können, betrachten wir die Gesamtintensität zwischen dem 300. und 500. Pixel in Q_z -Richtung, was dem Bereich zwischen den Yoneda-Peaks der beiden Lagen entspricht (vgl. Abb. 24 (a)). Wir addieren nun die Intensitäten jeder Spalte innerhalb dieses Bereichs auf und plotten das Ergebnis in Abb. 24 (b). Ebenso verfahren wir mit den Daten aus der Messung der oberen Lage des Stapels, um die Hinzunahme einer weiteren Lage im Nutzen bewerten zu können. Man sieht, dass man durch das

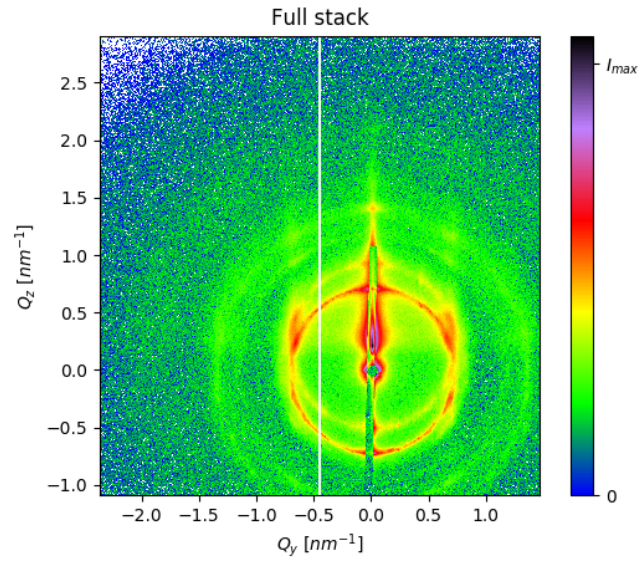
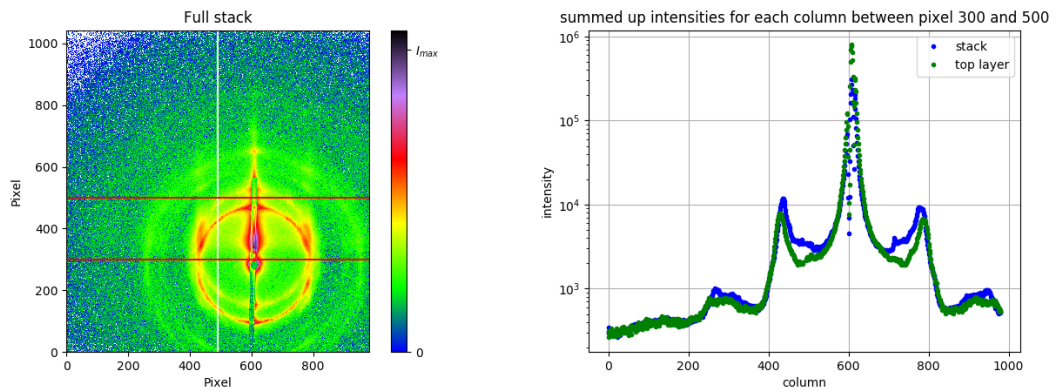


Abbildung 23: GISAXS Messung beider Lagen des Stapels, gemessen mit GALAXI.

Betrachten beider Lagen zusammen die Intensität verbessern kann, jedoch etwas Auflösung verloren geht. Der Höhen-Versatz spielt bei dieser Methode der Auswertung keine Rolle. Allerdings gehen durch das Δz die Informationen in Q_z -Richtung verloren.



(a) GISAXS Messung beider Lagen des Stapels, Aufgetragen gegen die Pixel des Detektors

(b) Aufsummierung der Spaltenintensitäten

Abbildung 24: GISAXS Messung des Stapels mit GALAXI bei $\alpha = 0, 15^\circ$. Vergleich des GISAXS-Bildes und der zwischen Zeile 300 und 500 aufsummierten Intensitäten jeder Spalte.

5 Magnetometrie

5.1 Methodik

5.1.1 Magnetic Property Measuring System (MPMS)

Zur magnetischen Charakterisierung unserer Proben benutzen wir ein Magnetometer vom Modell MPMS der Firma Quantum Design.

Die Grundlage der Messung des magnetischen Moments beruht auf der Messung der Änderung des magnetischen Flusses aufgrund von Bewegungen der Probe relativ zu den so genannten Pick-up Spulen. Die Spannung hängt über $V = -N \left(\frac{d\Phi}{dt} \right)$ von der Änderung des magnetischen Flusses ab, wobei gilt: $\Phi = A \left| \vec{B} \right|$. Dabei ist N die Windungszahl der Spule und A die effektive Fläche der Spulen senkrecht zur magnetischen Induktion $\vec{B}$ [26].

Die genaue Funktionsweise des MPMS kann dem Handbuch Ref. 1 sowie Ref. 25 entnommen werden. Wie in Abbildung 26 gezeigt ist, besteht das MPMS im wesentlichen aus vier Hauptkomponenten. Supraleitende Magnete liefern ein Magnetfeld von bis zu 7 T mit einer extrem hohen Homogenität. Sie werden von flüssigem Helium gekühlt, um ihre supraleitenden Eigenschaften zu nutzen. Der Probenhalter ist ein Strohhalm, in den die Probe eingesetzt wird. Der Strohhalm befindet sich innerhalb der Pick-up Spulen (vgl. Abb. 25), welche die extrem kleinen Änderungen im magnetischen Feld detektieren können. Sie bilden ein Gradiometer zweiten Grades, bei dem die Wicklungen wie in Abb. 26 ersichtlich verlaufen. Diese Anordnung reduziert den Einfluss des äußeren Magneten. Innerhalb dieser Spulen wird nun die Probe auf und ab bewegt und induziert so einen magnetischen Fluss. Von der Pick-up Spule aus wird das Signal an den so genannten rfSQUID weitergeleitet. SQUID steht für *Superconducting Quantum Interference Device* und besteht im Grunde aus einem supraleitenden Ring mit einem Josephson-Kontakt. Aus der Quantenmechanik ist das Prinzip der Flussquantisierung bekannt, das besagt, dass der magnetische Fluss nur ganze Vielfache von $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ annimmt [25]. Der externe magnetische Fluss der Pick-up Spulen führt nun zu einer Änderung des magnetischen Flusses im rfSQUID und macht eine sehr genaue Messung der Flussänderung möglich. Die daraus resultierende Antwortfunktion wird für das Modell eines schwingenden Dipols von dem MPMS selber gefittet, woraus man die Magnetisierung erhält. Aus diesem Grund müssen die Proben auch möglichst klein sein, da sonst die Näherung als punktförmiger Dipol nicht mehr gültig wäre. Die Probentemperatur kann zwischen 1,9 K und 400 K variiert werden. Die Genauigkeit des MPMS liegt bei etwa $1,0 \times 10^{-12} \text{ Am}^2$. Mit der Apparatur können die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung der Probe gemessen werden.

5.2 Messungen mit dem MPMS

5.2.1 Hysteresekurven

Bei einer Temperatur von zunächst 300 K und anschließend 10 K fahren wir mit dem Magnetfeld des MPMS von $-0,25 \text{ T}$ auf $0,25 \text{ T}$ und zurück. Dabei zeichnen wir, wie oben beschrieben, die Magnetisierung unserer Probe auf. Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 zu sehen.

Man sieht deutlich, dass bei 300 K die Kurve geschlossen ist, d.h. kein hysteretisches Verhalten und keine Remanenzmagnetisierung zu erkennen sind. Bei 10 K ist sie wiederum sehr ausgeprägt. Grund dafür ist nach dem Arrhenius-Gesetz die erhöhte Relaxionszeit der magnetischen Momente bei tieferen Temperaturen. Die Hysterese bei 10 K haben wir zwei mal aufgezeichnet. Die erste Kurve ist nicht zentriert, sondern nach links verschoben. Grund ist der so genannte *Exchange Bias* (EB), eine unidirektionale Anisotropie, die bei einer Kopplung von Ferro- oder Ferri- und Antiferromagneten entsteht [12]. Dies deutet darauf hin, dass in den untersuchten NP das ferromagnetische Maghemit und das antiferromagnetische Wüstit enthalten sind. Dass die zweite Kurve zentriert ist, liegt in dem *Training Effect* des EB begründet. Bei aufeinanderfolgenden Messungen ist lediglich in der ersten der EB nachweisbar. Die Konfiguration der antiferromagnetischen Domänen bewirkt dabei nach Abschalten des Kühlfeldes eine sehr langsame Relaxation der Magnetisierung bei Temperaturen kleiner der Néel-Temperatur, weswegen das System zunächst nicht seinen Grundzustand annimmt. Dabei bewirkt jedes Durchlaufen der Hysterese einen Verlust der Magnetisierung, sodass sich das System seinem Grundzustand annähert [21]. Die Sättigung der Magnetisierung ist in

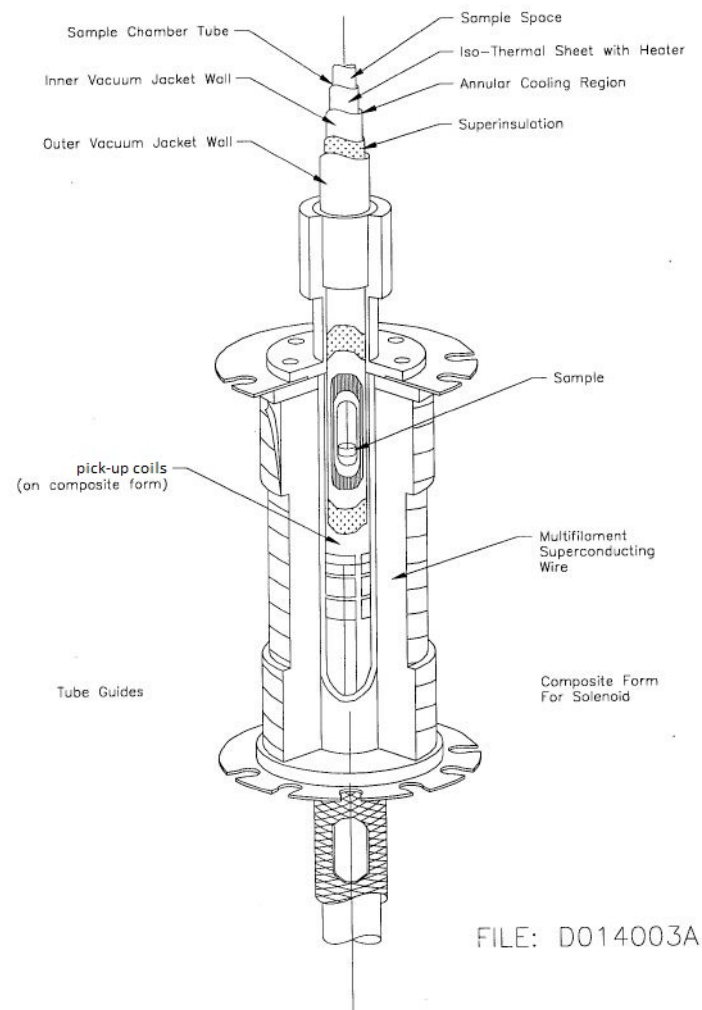


Abbildung 25: Darstellung von Probenkammer und Pick-up Spule des SQUID-Magnetometers, verändert entnommen aus Ref. 1.

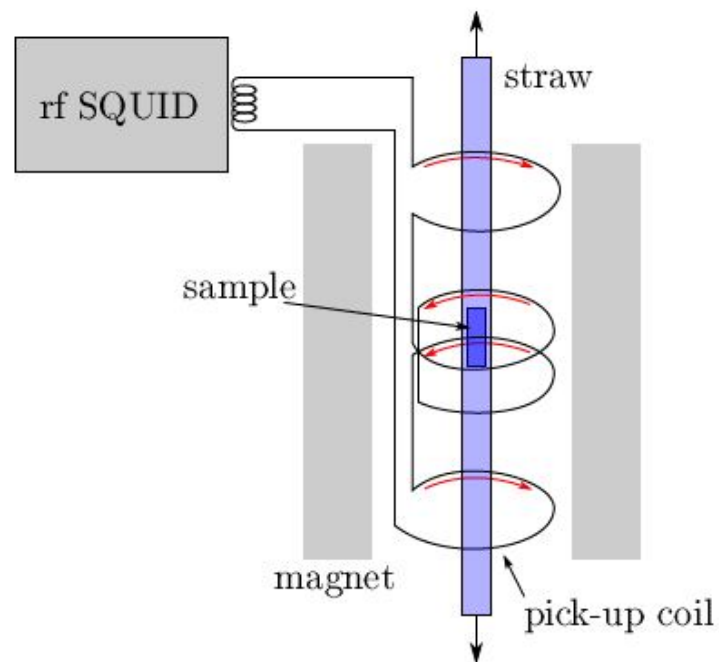


Abbildung 26: Schematische Darstellung der wichtigsten Komponenten des SQUID-Magnetometers, entnommen aus Ref. 25.

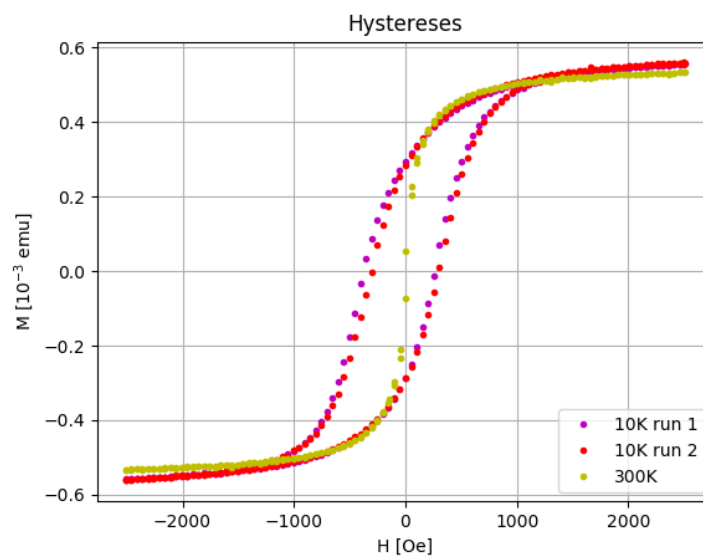


Abbildung 27: Hysterese der FeOx-Monolage bei 10 K und 300 K, gemessen mit dem SQUID-Magnetometer.

beiden Fällen deutlich zu erkennen.

5.2.2 Zero field cooled (ZFC) und field cooled (FC) Kurven

Zum Messen der nullfeldgeköhlten (ZFC) Kurve kühlen wir die Probe ohne angelegtes Magnetfeld bis auf 10 K. Anschließend stellen wir ein Feld von 5 mT ein und messen das magnetische Moment der Probe, während wie die Temperatur bei einem Kelvin pro Minute auf 300 K hoch fahren. Im Anschluss daran messen wir die FC Kurve. Dazu wird bei gleich bleibendem magnetischen Feld die Temperatur erneut auf 10 K reduziert und dabei wieder die Magnetisierung der Probe gemessen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 28 zu sehen.

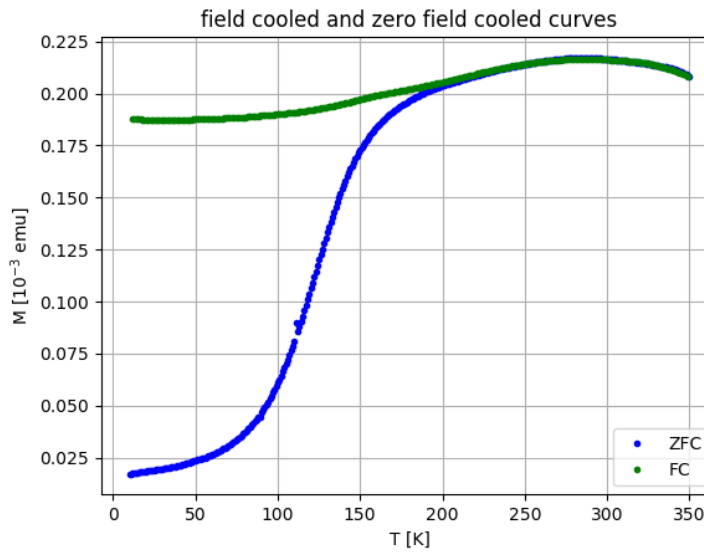


Abbildung 28: ZFC und FC Kurven der Monolage, gemessen mit dem SQUID-Magnetometer bei $B = 5 \text{ mT}$.

Beide Kurven entsprechen unseren Erwartungen. Die ZFC Kurve besitzt zunächst mit steigender Temperatur einen starken Anstieg, da die feldfrei eingefrorenen magnetischen Momente sich nun entlang des angelegten Feldes ausrichten können. Wenn die Kurve ihr Maximum erreicht, ist der größte Teil der NP entlang des externen Feldes ausgerichtet. Dass anschließend ein Rückgang der Magnetisierung zu erkennen ist, liegt an einem weiteren Effekt, der das Ausrichten überlagert. Bei hohen thermischen Energien $k_b T$ überwiegt diese im Vergleich zur Wechselwirkungsenergie E_{WW} der magnetischen Momente. So erhält man für höhere Temperaturen ein stärker (super-)paramagnetisches Verhalten.

Bei der FC Kurve werden die magnetischen Momente im ausgerichteten Zustand eingefroren. Daher erhalten wir einen deutlich schwächeren Rückgang der Magnetisierung im tiefen Temperaturbereich als bei der ZFC Kurve. Dass wir überhaupt einen Rückgang der Magnetisierung bei tieferen Temperaturen sehen, ist ein häufig bei Antiferromagneten beobachtetes Verhalten und somit auf das Wüstit zurückzuführen. Auch dipolare Wechselwirkungen zwischen den NP können ein möglicher Grund dafür sein [24]. Der Bereich bei höheren Temperaturen ist identisch zu dem der ZFC Kurve und folgt derselben physikalischen Erklärung. Das Maximum beider Kurven liegt bei $(286,0 \pm 2,0) \text{ K}$. Bei dieser Temperatur sind die meisten NP entlang des externen Feldes ausgerichtet.

Bei näherem Betrachten der FC Kurve findet man noch einen zweiten Peak bei $(156,0 \pm 2,0) \text{ K}$ (vgl. Abb. 29). Diesen identifizieren wir als den so genannten *Néel Peak*. Bei der Néel-Temperatur T_N wird ein antiferromagnetischer Stoff paramagnetisch [23]. Für Wüstit gilt im allgemeinen $T_N = 189 \text{ K}$. Da wir es hier allerdings mit NP zu tun haben, war es zu erwarten, dass die realen Werte um einiges niedriger liegen als die Literaturwerte für Antiferromagnete, die aus atomaren magnetischen Momenten aufgebaut sind. Der Nachweis des Néel Peaks ist also der Beweis dafür,

dass unsere Probe Wüstit enthält. Anders als bei Ref. [24] sehen wir keinen weiteren Peak bei $T_V = 110$ K. Bei stark Magnetit haltigen NP würden wir dort in etwa den *Verwey-Übergang*, einen Phasenübergang im Magnetit, erwarten. Aus dem Fehlen dieses Peaks schließen wir, dass die verwendeten NP weniger Magnetit enthalten als bei Ref. 24, wo Partikel derselben Firma, jedoch einer anderen Charge verwendet wurden. Bei ebendieser Charge konnte dafür allerdings der Néel-Peak nicht nachgewiesen werden. In unseren NP ist also mehr Maghemit und weniger Magnetit vorhanden als bei früheren Chargen.

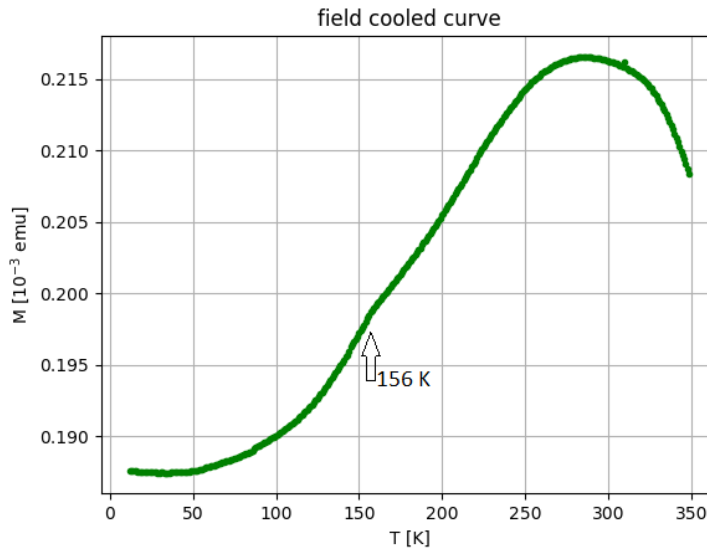
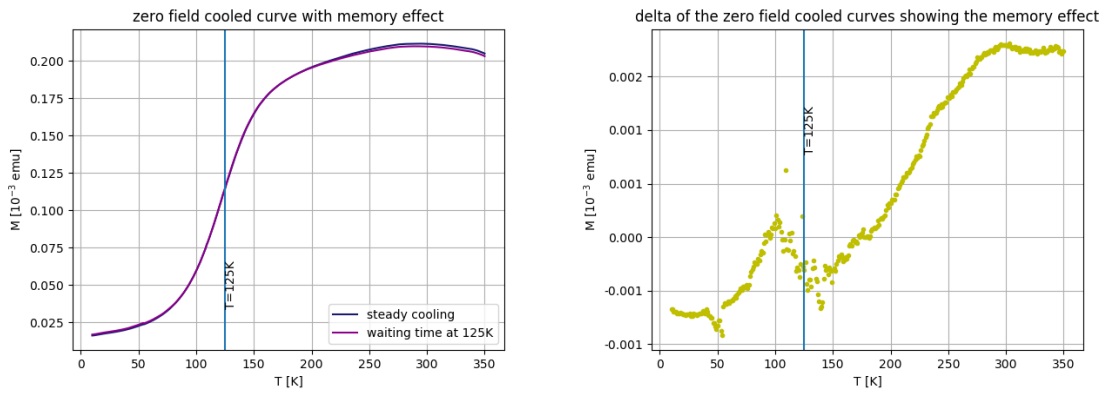


Abbildung 29: FC Kurve der Monolage, gemessen mit dem SQUID-Magnetometer bei $B = 5$ mT. Bei $T_N = 156$ K ist der Néel-Peak zu erkennen.

5.2.3 Memory-Effekt

Um den Memory-Effekt nachzuweisen, nehmen wir erneut eine ZFC Kurve auf. Dabei pausieren wir beim Kühlen der Probe für 2,5 h bei 125 K. Danach wird das Abkühlen zu 10 K fortgesetzt und anschließend eine ZFC Kurve wie zuvor aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 (a) zusammen mit der vorherigen ZFC Kurve geplottet.

Bei etwas mehr als 125 K sieht man einen Peak in der Differenz der beiden ZFC Kurven. Wir messen also wie schon in Ref. 24 auch bei FeOx NP den ausschließlich in SG und SSG auftretenden Memory-Effekt.



(a) ZFC Kurven. Blaue Kurve: kontinuierliches Kühlen, (b) Differenz der beiden ZFC Kurven mit Memory Peak
 lila Kurve: Wartezeit beim Kühlen bei 125 K von gut 2,5 h

Abbildung 30: Memory-Effekt bei FeOx NP Monolagen, gemessen mit dem SQUID-Magnetometer bei $B = 5 \text{ mT}$.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde zunächst die Herstellung von FeOx-NP Monolagen optimiert. Über Drop-casting wird ein Tropfen von $15\ \mu\text{L}$ der in Toluol gelösten NP auf ein Silizium-Substrat gegeben. Das Verhältnis von NP zu Toluol dieser Lösung beträgt bei den verwendeten NP idealer Weise $\frac{1}{15}$. Dies kann, wie im Vergleich zu Ref. [24] ersichtlich, allerdings von Charge zu Charge unterschiedlich sein.

Für die strukturelle Charakterisierung der Monolagen eignet sich das SEM, um einen, wenn auch lokal sehr begrenzten, Eindruck der Morphologie der Probe zu erhalten. Für eine großflächigere Analyse ist es in dieser Arbeit gelungen, trotz großer Oberflächenrauigkeit der Monolagen XRR Messungen durchzuführen und aus den vier ersichtlichen Oszillationen eine durchschnittliche Schichtdicke der Probe von $(16,419 \pm 1,155)\text{ nm}$ zu bestimmen. Da die Proben sich in ihrer Oberflächenbeschaffenheit jedoch stark von deutlich glatteren Dünnschichten unterscheiden, sind ohne neue Modelle weitere Anpassungen und Simulationen der Daten nur sehr eingeschränkt möglich. Über den Grad an Polykristallen auf der Probe geben außerdem die Ringe aus GISAXS Messungen Aufschluss. Klar erkennbare hexagonale Strukturen im SEM-Bild, eine über XRR festgestellte Schichtdicke von $(16,419 \pm 1,155)\text{ nm}$ und nur schwach sichtbare SAXS-Ringe in der GISAXS Messung bestätigen die gelungene Herstellung von NP-Monolagen.

Im Anschluss daran haben wir die Monolagen mit einem SQUID Magnetometer untersucht, um mehr über ihre magnetischen Eigenschaften zu erfahren. Dabei ließ sich ein klar superparamagnetisches Verhalten der Probe über das Aufzeichnen der Hysterese bei 10 K feststellen. Der Nachweis des Néel-Peaks in der FC Kurve bestätigt die Anwesenheit des antiferromagnetischen Wüstit in den NP. Über das Exchange-Bias lassen sich zusätzlich das ferrimagnetische Maghemit und/oder Magnetit nachweisen. Die Abwesenheit eines Peaks bei der Verwey-Temperatur in der FC Kurve zeigt zudem, dass der Anteil von Magnetit nicht sehr hoch sein kann. Des Weiteren konnte über den Memory-Effekt eine SG bzw. SSG artige Phase in den NP nachgewiesen werden.

Im Anschluss an die Charakterisierung der Monolagen haben wir einen Stapel aus zwei Monolagen gebaut. Dafür wurde je eine Monolage auf $0,5\text{ mm}$ dickem und eine auf $50\ \mu\text{m}$ dickem Siliziumsubstrat wie oben beschrieben hergestellt. Mit Hilfe zweier $0,5\text{ mm}$ dicker und 5 mm breiter Abstandshalter aus Silizium sowie dem harzartigen Kleber GE 7031, der seitlich aufgetragen wird, erstellen wir den Stapel für die weiteren Messungen. Dabei liegt der Abstand der Monolagen deutlich unterhalb der kritischen Dicke von $D = 17,5\ \mu\text{m}$. Dieser darf nicht unterschritten werden, will man gewährleisten, dass bei einem Einfallswinkel von $\alpha < 0,205^\circ$, also einem Winkel geringer als der Totalreflexionswinkels des Siliziumsubstrats, der Strahl den Stapel nach nur einer Reflexion wieder verlässt.

Mittels XRR lässt sich die Geometrie des Stapels beurteilen. Bei verschiedenen z-Werten durchgeführte Rockingscans geben Aufschluss über die Winkeldifferenz der beiden Substrate in lateraler Richtung. Dieser beträgt $0,05^\circ$ und lässt sich bei von Hand verklebten Stapeln nicht weiter reduzieren.

Am Schluss dieser Arbeit stand eine GISAXS Messung des Stapels, um beurteilen zu können, ob für Kleinwinkel-Neutronenstreuexperimente in der Zukunft die Methode der gestapelten Monolagen zielführend sein könnte. Bei der Untersuchung des Stapels fällt der Versatz der beiden Interferenzbilder in Q_z -Richtung von $(9,98 \pm 0,34)\text{ mm}$ auf dem Detektor auf. Dieser lässt sich vor allem über die mittels XRR festgestellte Winkeldifferenz zwischen den beiden Monolagen erklären. Bereits diese liefert einen Abstand auf dem Detektor von $(7,27 \pm 0,62)\text{ mm}$. Weitere Faktoren sind der Abstand zwischen den Substraten selber sowie der daraus resultierende Versatz des Auftreffpunktes des Strahls auf den Monolagen. Insgesamt kommt man so auf einen zu erwartenden Abstand auf dem Detektor von $\Delta z = (8,77 \pm 0,62)\text{ mm}$. Summiert man die Intensitäten für jede Spalte auf, wobei nur Zeilen um die Yoneda-Peaks gewählt werden, kann man die Messung der oberen Schicht des Stapels mit der Messung beider Lagen vergleichen. Dabei fällt auf, dass die Intensität erhöht werden kann, jedoch Auflösung verloren geht.

7 Diskussion und Ausblick

Beim Bewerten der Methode, einen Stapel aus mehreren Monolagen zu erstellen und mittels Kleinwinkelstreuung zu untersuchen, ist es wichtig zu differenzieren, was genau man messen möchte. Wie bereits zuvor erwähnt, lässt sich die Intensität auf Kosten der Auflösung etwas erhöhen. Durch den Versatz in Q_z -Richtung kommt allerdings nur eine Auswertung der aufsummierten Intensitäten je Spalte in Frage. Dies bedeutet, dass zwar die Peakposition in Q_y -Richtung besser bestimmt werden kann, jedoch die Information in Q_z -Richtung verloren geht. Da die Winkeldifferenz zwischen den Substraten hierfür der ausschlaggebende Faktor ist, lässt sich dieser Effekt in zukünftigen Messungen kaum vermeiden. Grund dafür ist, dass $0,05^\circ$ bereits eine sehr kleine Abweichung ist, die mit rein manuellen Methoden zur Erstellung der Stapel nur schwer verbessert werden kann. Da es, wie in Ref. [24] erwähnt, jedoch zunächst darum geht, die magnetische Korrelation der Superspins mittels GISANS zu untersuchen, ist eine Lage der Peaks in Q_y -Richtung ohnehin die relevante Information, die es zu untersuchen gilt. Der nächste Schritt liegt daher darin, möglichst viele Substrate mit Monolagen zu stapeln. Um diese alle beleuchten zu können, müssen Abstandshalter aus dünnerem Substrat verwendet werden. Das macht die Erstellung der Stapel schwieriger, da die Klebekanten deutlich schmaler und die Substrate sehr zerbrechlich sind. Technisch solle es jedoch möglich sein. Mit einem Stapel von 10 Monolagen sollte sich das Signal soweit verbessern lassen, dass eine Messung der magnetischen Korrelation mittels GISANS erfolgversprechend wäre.

Literatur

- [1] *Magnetic Property Measurement System: Hardware reference Manual*.
- [2] <https://www.oceannanotech.com/>, zuletzt besucht am 19.12.2017.
- [3] <https://de.wikipedia.org/wiki/Ewaldkugel>, zuletzt besucht am 29.01.2018.
- [4] S. BEDANTA, A. BARAMAN, W. KLEEMANN, O. PETRACIC, AND T. SEKI, *Magnetic Nanoparticles: A Subject for Both Fundamental Research and Applications*, Journal of Nanomaterials, (2013).
- [5] K. J. M. BISHOP, C. E. WILMER, S. SOH, AND B. A. GZYBOWSKI, *Nanoscale Forces and Their Use in Self-Assambly*, Inter Science, (2009).
- [6] S. BLUNDELL, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford, 2014.
- [7] K. H. J. BUSCHOW, ed., *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier, 2015.
- [8] J. M. D. COEY, *Magnetism and magnetic Materials*, Peking University Press, 2014.
- [9] M. DÜCK, *Tuning Electronic Behavior and Resonant Bonding*, Master's thesis, RWTH Aachen University, 2015.
- [10] T. FLIESSBACH, *Quantenmechanik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*, Springer, 2005.
- [11] D. GRESHNYKH, *Untersuchungen zum Ladungstransport in Monolagen von Cobalt-Platin-Nanopartikeln*, PhD thesis, Universität Hamburg, 2008.
- [12] J. HAJRA, S. BASU, S. DUTTA, P. BRAHMA, AND D. CHAKRAVORTY, *Exchange bias in ferrimagnetic antiferromagnetic nanocomposite produced by mechanical attrition*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, (2009).
- [13] M. HÄSER, *Wachstumsoptimierung pseudobinärer $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ Dünnschichten hergestellt mit DC-Magnetron-Sputter-Deposition*. Bachelorthesis, RWTH Aachen University, 2017.
- [14] H. IBACH AND H. LÜTH, *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*, Springer, 2009.
- [15] E. KENTZINGER, M. KRUTYEVA, AND U. RÜCKER, *GALAXI: Gallium anode low-angle x-ray instrument*, Journal of Large-Scale Research Facilities, (1951).
- [16] R. LAZZARI, *IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands*, Applied Crystallographie, (2002).
- [17] F. LI, D. P. JOSEPHSON, AND A. STEIN, *Colloidal Assambly: The Road from Particles to Colloidal Molecules and Crystals*, Angew. Chem., Int. Ed., (2011).
- [18] D. MISHRA, *Structural and magnetic characterization of self-assembled magnetic nanoparticles*, PhD thesis, Ruhr Uni Bochum, 2012.
- [19] M. A. MORAM AND M. VICKERS, *X-ray diffraction of III-nitrides*, Reports on Progress in Physics, (2008).
- [20] M. OHRING, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 1992.
- [21] V. SCHNEIDER, *Eigenschaften von Nickel Nanopartikeln und deren Oxidhüllen*. Diplomarbeit, 2004.
- [22] P. SCHÖFFMANN, *Preparation and Characterisation of Thin SrCoOx Films*, Master's thesis, Technische Universität München, 2017.
- [23] S. H. SIMON, *The Oxford Solid State Basics*, Oxford University Press, 2013.
- [24] X. SUN, *Magnetic Properties of Self-assembled Manganese Oxide and Iron Oxide Nanoparticles*. Dissertation to be published in 2018.

-
- [25] M. WASCHK, *Interface phenomena in $L_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ heterostructures and a quest for p -electron magnetism*, PhD thesis, RWTH Aachen University, 2017.
- [26] G. WILBS, *Magnetic Proximity Effects in Nanoparticle Composite Systems and Macrocrystals*, PhD thesis, RWTH Aachen University, 2017.

Abbildungsverzeichnis

1	Hysteresekurve eines Ferromagneten, verändert entnommen aus Ref. 6.	3
2	Hysteresekurve im Stoner-Wohlfarth-Modell für $\theta = 30^\circ$ (links) und Punkte mit Minimalenergie auf der Energiefläche als Funktion von $h = \frac{\mu_0 M_s H}{2K}$ und Φ für $\theta = 30^\circ$ (links), entnommen aus Ref. 6.	4
3	Schematischer Aufbau eines SEM, entnommen aus Ref. 20.	7
4	Wechselwirkungsvolumen und Emissionen beim SEM (a) und Emissionsunterschiede zwischen gekippten und horizontalen Flächen beim SEM (b), verändert entnommen aus Ref. 20.	8
5	SEM-Aufnahmen der Proben aus der ersten Charge (V1) bei vergleichbarer Vergrößerung ((a)-(c)) und Nahaufnahme (d).	9
6	SEM-Aufnahmen der Proben aus der zweiten Charge (V2) bei gleicher Vergrößerung.	10
7	SEM-Aufnahmen der Proben aus der dritten Charge (V3) bei gleicher Vergrößerung ((a)-(c)) und Nahaufnahme ((d)-(f)).	12
8	Schematische Darstellung der gestapelten Monolagen, Grafik von Xiao Sun [24].	13
9	Schematische Darstellung einer Zelle im Stapel.	13
10	Bestimmung des Totalreflexionswinkels von Silizium mittels Reflektometriemessung.	14
11	Stapel aus zwei Substraten mit Monolagen und 0,5 mm dicken Abstandshaltern.	14
12	Veranschaulichung von Laue- und Bragg-Bedingung anhand der Ewaldkonstruktion, verändert entnommen aus Ref. 3.	16
13	Geometrische Überlegungen zur Herleitung der Laue- und Bragg-Bedingung, verändert entnommen aus Ref. 19.	17
14	Strahlgeometrien bei der in der Röntgendiffraktometrie, entnommen aus Ref. 19.	19
15	Typischer Verlauf einer Reflektometriemessung an dünnen Schichten, entnommen aus Ref. 13.	19
16	Strahlgeometrie in einer GISAXS-Apparatur, entnommen aus Ref. 16.	20
17	Schematischer Aufbau der GISAXS-Apparatur GALAXI, entnommen aus Ref. 15.	21
18	Ergebnisse der Reflektometriemessung an Monolagen mit NP-Konzentrationen von $\frac{1}{15}$ und $\frac{1}{20}$. Markiert sind die Minima der destruktiven Interferenz.	22
19	GISAXS Messung der zuvor charakterisierten Monolage bei einem Einfallswinkel von $\alpha = 0,15^\circ$, durchgeführt mit GALAXI.	23
20	Reflektometriaufnahme eines z-Scans des Stapels mit NP Monolage, 50 μm Substrat, 5 mm Luft, NP Monolage, 5 mm Substrat (von oben nach unten). Die Intensität ist aufgetragen in Einheiten von $I_0 = 882000 \text{ counts/s}$	24
21	XRR Rockingscans des Stapels bei verschiedenen Werten für die Probenhöhe z.	24
22	GISAXS Messung des Stapels mit GALAXI bei $\alpha = 0,15^\circ$. Charakterisierung der beiden Monolagen einzeln.	25
23	GISAXS Messung beider Lagen des Stapels, gemessen mit GALAXI.	26
24	GISAXS Messung des Stapels mit GALAXI bei $\alpha = 0,15^\circ$. Vergleich des GISAXS-Bildes und der zwischen Zeile 300 und 500 aufsummierten Intensitäten jeder Spalte.	27
25	Darstellung von Probenkammer und Pick-up Spule des SQUID-Magnetometers, verändert entnommen aus Ref. 1.	29
26	Schematische Darstellung der wichtigsten Komponenten des SQUID-Magnetometers, entnommen aus Ref. 25.	30
27	Hysteresekurve der FeOx-Monolage bei 10 K und 300 K, gemessen mit dem SQUID-Magnetometer.	30
28	ZFC und FC Kurven der Monolage, gemessen mit dem SQUID-Magnetometer bei $B = 5 \text{ mT}$	31
29	FC Kurve der Monolage, gemessen mit dem SQUID-Magnetometer bei $B = 5 \text{ mT}$. Bei $T_N = 156 \text{ K}$ ist der Néel-Peak zu erkennen.	32
30	Memory-Effekt bei FeOx NP Monolagen, gemessen mit dem SQUID-Magnetometer bei $B = 5 \text{ mT}$	33

A Verwendete Abkürzungen

FeO _x	Eisenoxid
EB	exchange bias
FC	field cooled
GISANS	Neutronen-Kleinwinkelstreuung mit streifendem Einfallswinkel
GISAXS	Röntgen-Kleinwinkelstreuung mit streifendem Einfallswinkel
MPMS	Magnetic Property Measuring System
NP	Nanopartikel
SA	Selbstorganisation
SEM	Rasterelektronenmikroskop
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
SG	Spin Glas
SSG	Super Spin Glas
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRR	Röntgenreflektometrie
ZFC	zero field cooled

B Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Daten und Abbildungen aus anderen Quellen sind gekennzeichnet. Ich versichere weiterhin, dass die vorliegende Arbeit weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorliegt. Außerdem versichere ich, dass ich die Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der RWTH zur Kenntnis genommen und eingehalten habe.

Ort, Datum

Unterschrift

C Danksagung

Zuallererst möchte ich Prof. Dr. Thomas Brückel ganz herzlich danken für die Möglichkeit, eine Abschlussarbeit über ein derart interessantes Thema anfertigen zu können. Auch Prof. Dr. Uwe Klemradt gebührt mein Dank für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Ein großes Dankeschön geht auch an Michael Smik für die hervorragende Betreuung meiner Arbeit. Vielen Dank, dass Du es möglich gemacht hast, dass ich trotz aller Umstände im Vorfeld mein Thema behalten und umsetzen konnte.

Herzlichst bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kollegen PD Dr. Oleg Petravic, Xiao Sun, Dr. Paul Zakerlek und Dr. Emmanuel Kentzinger für die stets hilfreiche und konstruktive Diskussion meiner Ergebnisse, sowie insbesondere bei meinem Bürokollegen Dr. Markus Waschk dafür, dass er mir (nicht nur beim Thema Reflektometrie) stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat.

Für die Einweisung in die Labore möchte ich mich bedanken bei Dr. Emmanuel Kentzinger (Chemielabor), René Borowski (Reinraum), Dr. Ulrich Rücker (Röntgenkeller) und Jochen Friedrich (SEM).

Auch bei allen anderen Kollegen des JCNS-2 in Jülich und Garching bedanke ich mich für die herzliche Aufnahme und außerordentliche Kollegialität. Ihr alle habt entscheidend dazu beigetragen, dass ich mich immer unheimlich gerne an diese drei Monate erinnern werde.

Zu guter letzt geht ein besonderes Dankeschön an alle anderen, die diese Arbeit korrektur gelesen und mich auf meinem bisherigen Weg im Studium immer unterstützt haben, insbesondere an meinen Lebensgefährten Dominique Gückel, an meine Familie sowie an Ines Kluge und meine Kommilitonen aus Aachen.