

**Teil I.**  
**Einleitung**



# 1. Überblick

Die Untersuchung der strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften nanostrukturierter Systeme ist eine der interessantesten Gebiete der modernen Naturwissenschaften. Synthetische Nanostrukturen haben inzwischen die Forschungslabore verlassen und werden industriell in einer Vielzahl von Produkten und Anwendungen verwertet. Als Beispiele seien hier neben den bekanntesten Anwendungen in der Halbleiterindustrie oder in der Beschichtung von Gläsern und Metallen mit einer Vielzahl von verschiedenen Schichten für die unterschiedlichsten Anwendungszwecke auch das "selbstreinigende Waschbecken" oder Katalysatormaterialien genannt. Ohne eine breite Aufmerksamkeit zu erzeugen hat die Nanotechnologie bereits heute einen Platz in der Alltagswelt erobert. Nicht zu vergessen ist, dass die Natur auf diesem Gebiet bereits einen Vorsprung von vielen Millionen Jahren hat. Es sei nur an *Produkte* wie die Spinnenseide, Facettenaugen oder den Magnetorientierungssinn von Bakterien, Vögeln sowie Seeschildkröten erinnert.

Übergangsmetallnanoteilchen werden als aktive Komponente in Ferrofluiden, Katalysatoren, Biomaterialien und nicht zuletzt in magnetischen Speichermedien wie Bändern und Speicherplatten eingesetzt. Diese weitgestreuten, technologisch und ökonomisch gleichermaßen wichtigen Anwendungsgebiete haben zusätzlich zu der ohnehin schon großen Aktivität auf dem Gebiet der magnetischen Dünnschichtsysteme zu starker Forschungsaktivität auf dem Gebiet nanoskaliger magnetischer Teilchen jeglicher Art geführt.

Aus der Vielzahl von Effekten, die bei einer Verkleinerung von Strukturen in den Bereich von einigen Nanometern beobachtet werden können sollen hier magnetische Materialien im Vordergrund stehen. Das Verständnis der magnetischen Eigenschaften von Strukturen in der Größenordnung von einigen Nanometern ist ein Forschungsgebiet mit elementar neuen Erkenntnissen für magnetische Materialien überhaupt. Als Forschungsschwerpunkte haben sich dünne Schichten und Nanoteilchen herausgebildet, wobei die Übergänge fließend sind. Aufgrund der besonderen strukturellen und magnetischen Eigenschaften sind Verbindungen wie Fe-Pt, Co-Pt oder auch Fe-Au von besonderem Interesse für solche Untersuchungen. Treibende Kraft für die Untersuchung dieser Systeme ist das sogenannte *superparamagnetische Limit*, welches bisher die physikalische Hürde für weiter wach-

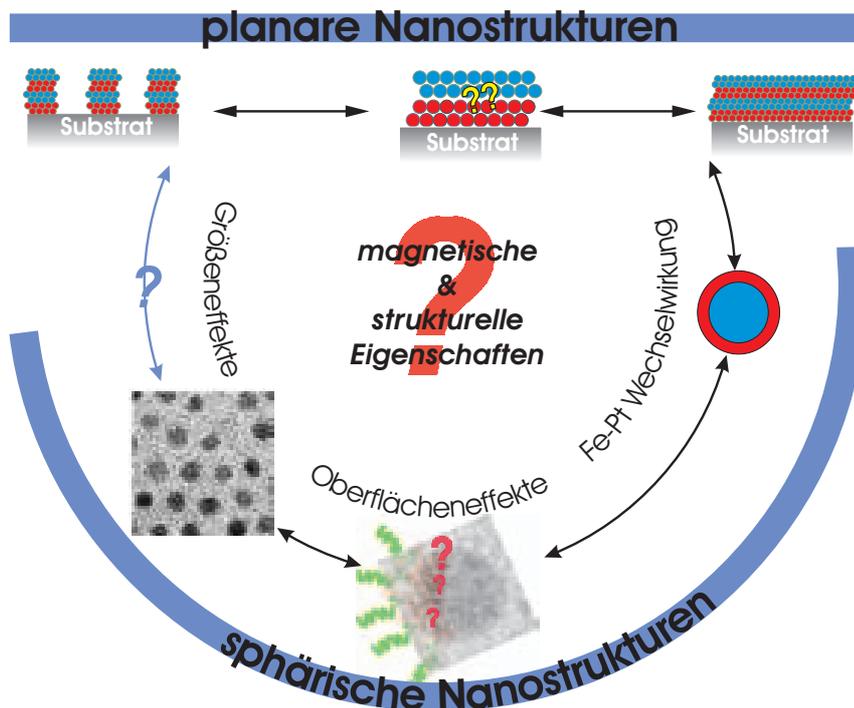
sende Speicherdichten in magnetischen Speichermedien darstellt. Bei fortschreitender Verkleinerung von charakteristischen Abmessungen führen thermische Anregungen zu dem Verlust der ferromagnetischen Ordnung in solchen Nanostrukturen. Die angesprochenen Systeme zeichnen sich durch die höchsten bekannten *magnetokristallinen Anisotropien* aus, die, unter Beibehaltung der ferromagnetischen Ordnung bei Raumtemperatur selbst in Strukturen von 10 nm, eine weitere Reduzierung der lateralen Abmessungen ermöglicht. Alle drei genannten Systeme sind Beispiele für die sogenannte  $L1_0$ -Struktur, die durch alternierende, atomare Lagen der Legierungspartner charakterisiert ist. Diese Überstruktur bewirkt durch eine tetragonale Verspannung die Ausbildung der großen magnetokristallinen Anisotropie in einer Richtung, nämlich senkrecht zu diesen Schichtpaketen. Daneben liegt für diese Systeme auch eine ungeordnete Struktur mit statistischer Besetzung der Atomplätze vor (s. S. 11ff).

### 1.1. Zielsetzung

Das komplexe Wechselspiel zwischen der Struktur und den magnetischen Eigenschaften in Fe–Pt Nanoteilchen mit einer Größe von unter 10 nm ist das Thema dieser Arbeit. Eine Aufklärung dieser Zusammenhänge erfordert gleichermaßen eine detaillierte Aufklärung der Struktur und der magnetischen Eigenschaften auf atomarem Niveau.

Ergeben sich schon in planaren Nanostrukturen allein durch die Einführung der Oberfläche große Änderungen z. B. der magnetischen Eigenschaften, sind in Nanoteilchen die Verhältnisse ungleich komplexer. Nanoteilchen in dieser Größenordnung sind durch eine Vielzahl unterschiedlicher Randbedingungen bestimmt. Einerseits bestimmt die Fe–Pt Wechselwirkung die grundlegenden magnetischen Eigenschaften, andererseits zieht die räumliche Einschränkung des elektronischen Systems ebenfalls eine Änderung der Eigenschaften gegenüber dem Volumenmaterial nach sich. Als dritter Faktor kommt der im Verhältnis zum Volumen stark erhöhte Anteil an Oberflächenplätzen hinzu, so dass schließlich für Nanoteilchen eines Durchmessers von 4 nm der Anteil der Atome auf Oberflächenplätzen gegenüber der Gesamtatomanzahl etwa 25 % beträgt. Einen kurzen Überblick über die unterschiedlichen Aspekte gibt Abbildung 1.1.

Eine Auftrennung des Einflusses der einzelnen Beiträge auf die magnetischen Eigenschaften für solche nanopartikuläre Systeme setzt detaillierte Kenntnisse der grundlegenden Eigenschaften des Systems (hier Fe–Pt) voraus. Einerseits konnte auf die vorhandene Literatur zu diesem System zurückgegriffen werden, andererseits erforderte jedoch die erwünschte detaillierte Kenntnis der grundlegenden magnetischen Eigenschaften zwei ex-



**Abbildung 1.1.:** Überblick über die unterschiedlichen Effekte in nanostrukturierten Systemen (hier speziell für das System Fe–Pt).

perimentelle Ansätze, die bisher so noch nicht beschrieben wurden.

**Fe–Pt Grenzfläche;** in einem ersten Schritt wurden planare Fe–Pt Grenzflächen hergestellt und mit Hilfe der hochauflösenden Mössbauerspektroskopie charakterisiert. Dabei konnten die magnetischen Eigenschaften mit einer Auflösung von einer Monolage untersucht werden.

**L<sub>10</sub> geordnete Systeme;** aufgrund der technologischen Wichtigkeit einerseits und der Bedeutung für die weitere Charakterisierung der Fe–Pt Nanoteilchen andererseits wurden künstlich geordnete Fe–Pt Schichtsysteme durch atomlagenweise Deposition von Eisen und Platinlagen hergestellt und ebenfalls mit der Mössbauerspektroskopie untersucht. Die Besonderheit liegt hier in der geringen Schichtdicke und der Beobachtung einer senkrechten Magnetisierung für diese dünnen Filme.

Diese Arbeiten halfen bei der Untersuchung der Fe–Pt Nanoteilchen um die Einflüsse des eingeschränkten Volumens und der Oberfläche von den intrinsischen Eigenschaften zu unterscheiden.

### 1.2. Metallische Nanoteilchen

Die Eigenschaften von Materialien aus magnetischen Nanoteilchen ergeben sich aus Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und aus den intrinsischen Teilcheneigenschaften, die ganz wesentlich durch ihre Größe, Zusammensetzung und Struktur bestimmt werden. Ausführliche Übersichten über die magnetischen Wechselwirkungen zwischen Teilchen geben Dormann et al.<sup>3</sup> und Hansen<sup>4</sup>. In der Diskussion der Eigenschaften muss eine Grenze zwischen ionischen (z. B. Ferrite, Oxide) und metallischen Teilchen (Fe–Pt, Fe, Co, Co–Pt, Fe–Pd u.a.), die Gegenstand dieser Arbeit sind, gezogen werden.

Ferromagnetische Metalle, insbesondere jene der *3d*-Gruppe, haben unterschiedliche magnetische Momente, deren Größenordnung durch die Details der Bandstruktur bestimmt ist. Aufgrund der reduzierten Koordination von Oberflächenatomen und der resultierenden Veränderung der Bandstruktur in unmittelbarer Oberflächennähe kann sich das Moment örtlich drastisch ändern. Deshalb konnten beispielsweise in Fe-, Ni- und Co-Nanoteilchen größere magnetische Momente als im Festkörper beobachtet werden<sup>5,6</sup>.

Ionische Verbindungen dagegen sind durch lokalisierte Valenzelektronen ausgezeichnet. Daher sind die magnetischen Momente am Ort jedes einzelnen Ions lokalisiert, was zu einer wesentlich verringerten Oberflächenempfindlichkeit des magnetischen Momentes insgesamt führt. Gleichwohl kann die Ausrichtung dieser magnetischen Momente an der Oberfläche gestört sein, was zu einer Verringerung des mittleren Moments gegenüber dem Volumenmaterial führen kann<sup>7,8</sup>.

Zwei Hauptarbeitsrichtungen kristallisieren sich in Bezug auf metallische Nanoteilchen (z. B. Fe–Pt) heraus :

1. Untersuchungen zum Einfluss von Oberfläche und modifizierter Bandstruktur auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Nanoteilchen. Dies betrifft neben der Größe der atomaren Momente auch die magnetokristalline Anisotropie. Durch die veränderte Bandstruktur kann zudem ein neuartiges Legierungsverhalten beobachtet werden<sup>9</sup>, wie beispielsweise eine größenabhängige Oberflächensegregation der beteiligten Legierungspartner.
2. Auf der anderen Seite wird die Vielfalt der magnetischen und magneto-elektronischen Eigenschaften und deren Beeinflussung durch die direkte und indirekte Austauschkopplung in periodischen zwei- und dreidimensionalen Anordnungen der Teilchen bedeutend erweitert. Hinzu kommt der Einfluss der Substrat- bzw. Matrix-Teilchen Wechselwirkung (oberflächenaktive Gruppen, Spinbias-Systeme, Grenz-/Oberflächen etc.).

Besonders der erste Punkt ist experimentell schwer zugänglich, da hier die magnetischen Eigenschaften als Funktion der Größe und Oberfläche auf einer Längenskala von unter einem Nanometer untersucht werden müssen. Für die vorliegende Arbeit wurde diese Herausforderung angenommen und das Ziel verfolgt, ein möglichst umfassendes Bild der Korrelation zwischen den magnetischen und strukturellen Eigenschaften für Fe-Pt Nanoteilchen zu zeichnen.

Die Definition eines Metalls beruht auf der translatorischen Invarianz eines unendlich ausgedehnten periodischen Gitters. Umso überraschender ist die Beobachtung, dass selbst Goldcluster mit nur 55 Atomen noch metallische Eigenschaften, wie zum Beispiel metallische Reflektivität oder freie Zustände an der Fermienergie zeigen. Dabei hängen diese *metallischen* Eigenschaften stark von der Größe aber auch von der chemischen Umgebung ab<sup>10</sup>. Als prominentes Beispiel für einen Größeneffekt sei die unterschiedliche Farbigkeit von Goldkolloiden unterschiedlicher Größe genannt, die ihren Ursprung in einer Änderung der charakteristischen Parameter von kollektiven elektronischen Anregungen wie zum Beispiel der Lebensdauer von Zuständen oder Resonanzfrequenzen des elektronischen Systems haben<sup>11</sup>. Unterhalb einer gewissen Größe ist der Anteil von Oberflächenatomen an der Gesamtatomanzahl sehr groß (z. B. ca. 25% in Teilchen mit 4 nm Durchmesser) und wird damit bestimmend für die elektronischen wie auch strukturellen Eigenschaften der Nanoteilchen<sup>12</sup>. Selbst edle Metalle wie Gold oder Platin können als Nanoteilchen eine außergewöhnlich große chemische Aktivität entwickeln, die bis zu einer vollständigen Oxidation der Teilchen führen kann<sup>13,14</sup>.

Der Diskussion von Oberflächen- und Größeneffekten wird folglich eine zentrale Rolle in dieser Arbeit zukommen.

Zur Synthese und zum Schutz gegen Oxidation sind die hier untersuchten Nanoteilchen mit einer Hülle aus organischen Liganden umgeben. Daher wird besonderes Augenmerk auf die Einflüsse der organischen Liganden gelegt werden müssen, da die physikalischen Eigenschaften der Nanoteilchen durch die chemische Bindung zwischen organischen Molekülen und Metallatome nachhaltig beeinflusst<sup>15</sup> werden. Neben anderen Systemen sind die bereits angeführten Au<sub>55</sub>-Cluster<sup>16,17</sup> ein besonders geeignetes Beispiel. Hier kann ein Metall-Isolator Übergang beobachtet werden, wenn zusätzlich zu 12 Triphenylphosphin Liganden sechs Chlor-Atome an der Oberfläche absorbiert werden<sup>10</sup>.

Das Studium der magnetischen Eigenschaften von *nackten* Teilchen erfordert spezielle experimentelle Techniken mit UHV *in-situ* Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden. Obwohl dies die Charakterisierungsmethoden und zugänglichen Systeme stark einschränkt, konnten auf diesem Wege Eigenschaften, wie beispielsweise die sogenannten magischen Zahlen,

ein erhöhtes magnetisches Moment<sup>18-21</sup> pro Atom oder der Ferromagnetismus in Rh<sup>22</sup>, einem als Festkörper unmagnetischen Material, erforscht werden.

Neben den angesprochenen magnetischen und elektronischen Effekten der reduzierten Dimension sei hier auch noch auf strukturelle Effekte, wie der Stabilisierung von metastabilen Zuständen oder größenabhängige Phasenübergänge hingewiesen.

Trotz aller Anstrengungen zur Synthese von monodispersen und selbstorganisierten Lagen aus Nanoteilchen bleibt (bisher) die Herausforderung einer intrinsischen Charakterisierung dieser Teilchen bestehen. Nur die Anwendung umfassender und sich ergänzender Charakterisierungsmethoden ermöglicht einen Einblick in die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften.

### 1.3. Dünne Schichten – Nanostrukturierte Filme

Die technologische Anwendung von Dünnschichtsystemen für magnetische Speicher hat zu einem großen Interesse an den zugrunde liegenden Materialklassen geführt. Besonders der Anstieg in der Speicherdichte hat die Forschungstätigkeit mit dem Ziel motiviert, ein tiefgreifendes Verständnis des Magnetismus in magnetischen, metallischen Dünnschichtsystemen zu erlangen. Speziell die Beobachtung einer senkrechten Anisotropie<sup>23,24</sup> (d.h. einer zur Schichtebene senkrechten Magnetisierungsausrichtung) in kompositionell modulierten Pt-Co und Fe-Pt Multilagen hat einerseits naturgemäß das Interesse an einer technologischen Verwertung aber andererseits auch die Grundlagenforschung zu den physikalischen Details stimuliert. Als Herstellungsmethoden werden alle gängigen Dünnschichttechnologien eingesetzt, für die gezielte, atomlagenweise Deposition von Eisen und Platin bietet sich jedoch besonders die Molekularstrahlepitaxie<sup>25</sup> an. Bei Untersuchungen zur physikalischen Herkunft der senkrechten Magnetisierungsrichtung spielen vor allem strukturelle Aspekte wie der Einfluss der Schichtdicken, Gitterverspannungen, Orientierungen sowie Substrateinflüsse eine Rolle. In der Literatur werden besonders Fe/Pt Multilagen, die in  $\langle 111 \rangle$ -<sup>26</sup> bzw.  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung<sup>27</sup> aufgewachsen wurden, diskutiert. Dabei ist die Verknüpfung der strukturellen Parameter mit den lokalen magnetischen und elektronischen Eigenschaften eine Herausforderung, für die sich die Mössbauerspektroskopie einen festen Platz erobern konnte<sup>25,28,29</sup>. Von herausgehobenem Interesse sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen zum Verhalten der magnetischen Momente in der unmittelbaren Umgebung der Grenzfläche zwischen den beteiligten Metallen. Besonders der Einfluss von stark polarisierenden Metallen wie Platin und Palladium

ist hier Gegenstand der Diskussion. Auch hier kann die Mössbauerspektroskopie Antworten liefern. So lassen sich zum Beispiel Oszillationen des Hyperfeinfeldes in der unmittelbaren Umgebung einer Grenzfläche wie Fe/Pd experimentell nachweisen<sup>30</sup>. In dieser Arbeit soll dies mit einer Auflösung von einer Monolage für das System Fe–Pt demonstriert werden.

### 1.4. Aufbau der Arbeit

- Kapitel 2 wird einige grundlegende strukturelle und magnetische Eigenschaften des Systems Eisen-Platin einführen. Ausserdem werden unterschiedliche Methoden zur Herstellung von Nanostrukturen dieses Systems einschließlich eines kurzen historischen Abrisses vorgestellt.
- Kapitel 3 stellt die Mössbauerspektroskopie als zentrale Methode dieser Arbeit vor.
- Das Thema von Kapitel 4 sind die Herstellung sowie die magnetischen Eigenschaften von planaren und dreidimensional gekrümmten Eisen-Platin Grenzflächen.
- Kapitel 5 stellt anschließend die magnetischen Eigenschaften von dünnen, geordneten Fe–Pt-Filmen vor.
- Im Kapitel 6 werden schließlich Fe–Pt Nanoteilchen vorgestellt, dabei werden folgende Aspekte behandelt :
  - Herstellung auf nasschemischem Wege
  - Selbstorganisation in zwei- und dreidimensionalen Strukturen
  - Strukturelle Eigenschaften wie Morphologie, Größe und Größenverteilung sowie die innere Struktur
  - Magnetische Eigenschaften (kollektive Anregungen, Superparamagnetismus etc.) einschließlich einer Diskussion des Einflusses von Grösse und Stöchiometrie auf die magnetischen Eigenschaften
  - Oberflächeneffekte, die von der Belegung der Partikeloberfläche mit organischen Molekülen herrühren. Weiterhin werden unterschiedliche Methoden zur gezielten Modifikation der Oberflächeneigenschaften durch Wärme- und Plasmabehandlung vorgestellt.
- Die Kapitel 7 und 8 fassen abschließend die Ergebnisse kurz zusammen und ordnen sie in die aktuelle Literatur ein. Ausserdem werden