



Einleitung

Magnetische Materialien sowie deren Anwendungsmöglichkeiten bilden eines der wichtigsten Forschungsgebiete der heutigen Zeit. Besonderes Interesse liegt dabei auf nanostrukturierten Materialien, da sie auf Grund ihrer geringen Größe völlig neue, auf quantenmechanischen Effekten basierende, Eigenschaften aufweisen. So können beispielsweise hochspezialisierte nanostrukturierte Systeme mit maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden, in denen durch vergrößerte Oberflächenanteile und Grenzflächeneffekte zusätzliche Beiträge zur Anisotropieenergie generiert werden. Solche Systeme finden heute bereits in der Medizin Anwendung, z.B. in der Hyperthermie-Therapie oder als Kontrastmittel in der Kernspintomographie. Zukünftig sind auch weitere Anwendungen von selbstorganisierten nanostrukturierten Materialien z.B. in der Entwicklung neuer magnetischer Datenspeicher mit höheren Speicherdichten denkbar.

Insbesondere magnetische Nanopartikel aus Eisenoxiden bzw. mit einer Eisenoxidhülle haben eine große Bedeutung für medizinische Anwendungen, da sie sich sehr gut in wässrigen Umgebungen lösen lassen und eine hohe Biokompatibilität besitzen. In Form von selbstorganisierten „Supergittern“ sind mögliche Anwendungen in miniaturisierten Bauteilen wie z.B. GMR/TMR-Elementen denkbar.

Allen Anwendungsfällen gemein ist die Notwendigkeit, sowohl die magnetischen als auch die nicht-magnetischen Eigenschaften genauestens zu kennen und gezielt während des Herstellungsprozesses einstellen zu können. Mögliche Ansatzpunkte sind z.B. die Variation der Größe bzw. der Zusammensetzung der Partikel oder aber die Kombination unterschiedlicher Materialien zu Hybrid-Kristallen (HNCs) oder Supergittern. Die magnetische Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Komponenten oder einzelnen Nanopartikeln spielt dabei eine besonders wichtige Rolle, da die Eigenschaften der Systeme in erster Linie durch sie festgelegt werden. In jedem Fall werden geeignete Analyse- und Charakterisierungsmethoden



benötigt, welche eine Kontrolle und daraus folgende Anpassung der physikalischen und chemischen Eigenschaften erlauben.

Aus diesem Grund beschäftigt sich diese Arbeit mit der Untersuchung und dem Verständnis grundlegender Systeme wie magnetischer „core/shell“-Nanopartikel und Supergittern aus magnetischen Nanopartikeln. Zu diesem Zweck werden geeignete Charakterisierungsmethoden auf unterschiedlichen Größenskalen entwickelt, welche insbesondere die chemischen mit den jeweiligen physikalischen Eigenschaften verknüpfen. Als prinzipielle Analysemethoden liegen allen Untersuchungen kombinierte XAS¹/XMCD²-Messungen zu Grunde.

Zunächst wird eine Einführung in die theoretischen (Kap. 1) und experimentellen (Kap. 2) Grundlagen des Magnetismus und magnetischer Festkörper auf unterschiedlichen Größenskalen gegeben. Hiernach werden alle in der Arbeit verwendeten Probensysteme vorgestellt (Kap. 3).

Anschließend an die Diplomarbeit (D. Nolle „Röntgenzirkulardichroische Untersuchungen an FePt/FeO_x-Nanopartikeln“) werden FePt/FeO_x-core/shell-Nanopartikel unterschiedlichen Durchmessers untersucht (Kap. 4). Durch einen Vergleich kombinierter oberflächensensitiver TEY- und volumensensitiver Transmissionsmessungen ist es möglich, ein vollständiges Modell der untersuchten Partikel zu entwickeln. Insbesondere können die magnetischen Eigenschaften auch quantitativ in Form von Spin- bzw. Bahnmomenten getrennt für jedes Element in der Probe untersucht werden. Darüber hinaus kann auch zwischen Oberfläche und Volumen der untersuchten Probe unterschieden werden, was z.B. Aufschlüsse über die radial variierende Zusammensetzung der Oxidhülle liefert.

Ergänzend zu rein spektroskopischen XAS/XMCD-Untersuchungen bietet die Verwendung von Röntgenmikroskopen weitere Vorteile. Bedingt durch die Wellenlänge von Röntgenstrahlung ist die mögliche Auflösung bis zu einem Faktor 100

¹ X-ray absorption spectroscopy

² X-ray magnetic circular dichroism

höher als bei konventionellen Mikroskopen. Auch hier sind die Messungen getrennt für jedes Element der Probe quantitativ durchführbar. Bisher existierten diese Mikroskope rein für Transmissions-Experimente, welche für Röntgenstrahlung durchlässige gedünnte Proben voraussetzen.

In Kap. 5 wird daher die Umsetzung der bereits etablierten Untersuchungsmöglichkeit kombinierter TEY-/Transmissionsmessungen in hohen variablen externen Magnetfeldern in einem Röntgenmikroskop beschrieben. Dies bietet zusätzlich die Möglichkeit orts aufgelöster Messungen, was z.B. bei der Untersuchung geschichteter, sog. „Exchange-Bias“-Proben bei der Suche nach lokal variierenden Effekten sehr hilfreich ist. Im Gegensatz zu anderen Untersuchungsmethoden wie z.B. PEEM oder SEMPA sind hier gleichzeitig oberflächen- und volumensensitive Messungen in einem hohen externen Feld mit einer Ortsauflösung von bis zu 20nm möglich.

In Kap. 6 der Arbeit werden dann selbstorganisierte Supergitter bestehend aus FeO_x- und FePt-Nanopartikeln (16nm/5nm) untersucht, welche auf einer SiN-Membran hergestellt worden sind. Intention der Messungen ist, die gezielte Veränderung der magnetischen und physikalischen Eigenschaften der hergestellten BNSL-Membranen mit Hilfe einer Anlassprozedur im Anschluss an die Selbstorganisation vollständig zu untersuchen und nachzuvollziehen. Dadurch sollen die innerhalb dieser Arbeit entwickelten neuen Untersuchungsmethoden kombinierter spektroskopischer und mikroskopischer TEY-/Transmissionmessungen als gängiges Verfahren zur Charakterisierung vielfältiger magnetischer Systeme etabliert werden.



1 Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel der Arbeit werden die Grundlagen der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern sowie deren theoretische Beschreibung vorgestellt, mit besonderem Fokus auf den Besonderheiten beim Übergang zu magnetischen Nanopartikeln. Darüber hinaus werden der XMCD (**X**-Ray **M**agnetic **C**ircular **D**ichroism)-Effekt und die zugehörigen Summenregeln beschrieben. Viele der im Folgenden gezeigten Einführungen sind aus [1-3] entnommen und können dort auch im Detail nachvollzogen werden. Eine ausführliche Darstellung des XMCD-Effektes und möglicher Anwendungen ist z.B. in [4-5] zu finden.

1.1 Magnetismus

Bei der Beschreibung des Magnetismus kann zwischen einer rein klassischen und einer quantenmechanischen Beschreibung unterschieden werden. Die klassische Beschreibung und insbesondere ihre Grenzen werden in diesem Abschnitt kurz aufgegriffen. Im Anschluss werden dann die mikroskopischen quantenmechanischen Ursachen und Wechselwirkungen magnetischer Materie untereinander dargestellt.

1.1.1 Materie im Magnetfeld

Magnetische Felder können auf unterschiedliche Weise generiert werden und treten auch in unserer Umgebung auf. Das Erdmagnetfeld ist mit einer Flussdichte von $\approx 50 \mu\text{T}$ relativ schwach im Gegensatz zu den größten in der Natur auftretenden Flussdichten in Neutronensternen oder Pulsaren von bis zu 10^{11}T [6].

Im Jahre 1820 entdeckte Hans Christian Oersted, dass ein elektrischer Strom durch einen Draht senkrecht dazu positionierte Kompassnadeln auslenkt, also in seiner Umgebung ein Magnetfeld erzeugt. Mathematisch beschrieben wird dieses Feld am Punkt \vec{r} mit Hilfe des Biot-Savart Gesetzes (nach [7])

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{I}{4\pi c} \oint \frac{d\vec{l} \times (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3}. \quad (1.1)$$

Im Labor erzeugte Magnetfelder können heutzutage mit Hilfe gepulster oder selbstzerstörender Magnete Feldstärken von bis zu 300T erreichen [7].

Im Vakuum gilt zwischen dem Magnetfeld \vec{H} und der magnetischen Flussdichte \vec{B} folgender Zusammenhang, wobei μ_0 die Permeabilität des Vakuums angibt [8]:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H}. \quad (1.2)$$

Wird nun zusätzlich Materie in das Magnetfeld eingebracht, „reagiert“ diese darauf und wird aufmagnetisiert. Die magnetische Suszeptibilität $\chi_{ij} = \partial M_i / \partial H_j$ ist im allgemeinen Fall ein Tensor und beschreibt die Verknüpfung zwischen Magnetisierung \vec{M} und erregendem Magnetfeld \vec{H} .

$$\vec{M} = \underline{\underline{\chi}} \vec{H} \quad (1.3)$$

Für Materie ergibt sich daher insgesamt [7]

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \underline{\underline{\chi}} \vec{H}) = \mu_0 \underbrace{(\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{\chi}})}_{\underline{\underline{\mu}}} \vec{H}, \quad (1.4)$$

wobei μ als magnetische Permeabilität bezeichnet wird.

An dieser Stelle kann eine erste Einordnung unterschiedlicher Stoffe vorgenommen werden, auf die in Kapitel 1.1.3 im Detail eingegangen wird.



- Für $\chi > 0$ bzw. $\mu > 1$ haben das äußere Magnetfeld und die induzierte Magnetisierung das gleiche Vorzeichen und man spricht von Paramagnetismus.
- Für $\chi < 0$ bzw. $\mu < 1$ wird das Magnetfeld dagegen aus dem Stoff verdrängt und man spricht von Diamagnetismus.

Ferromagnetische Stoffe dagegen besitzen lokal auch ohne äußeres Feld ein permanentes magnetisches Moment.

Das Auftreten des Magnetismus kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen intrinsische Eigenschaften der Materie wie magnetische Momente oder Polarisierbarkeit (z.B. beim Ferro-, Ferri- oder Paramagnetismus), oder zum anderen elektrische Ströme.

Allerdings bewiesen Niels Bohr und J. H. van Leeuwen (1911 bzw. 1919), dass das Auftreten jeglicher Form des Magnetismus rein klassisch nicht verstanden werden kann, sondern Erkenntnisse der Quantenmechanik zur Interpretation benötigt werden.

Daher werden in den folgenden Abschnitten magnetische Momente bzw. Stoffe ausgehend von der atomaren Skala beschrieben.

1.1.2 Magnetismus eines einzelnen Atoms

Bahn- bzw. Spinmomente der einzelnen Elektronen sind die Ursache der magnetischen Momente in einem Atom oder Ion. Das magnetische Moment des Kerns kann im Normalfall gegenüber dem der Hülle vernachlässigt werden.

Die Eigenzustände eines Elektrons im Potential des Kernes und der übrigen Elektronen können als Produkt einer Orts- und einer Spin- Wellenfunktion beschrieben werden und sind durch folgende drei Quantenzahlen charakterisiert:

- $n=1,2,3\dots$ bezeichnet die Hauptquantenzahl und beschreibt anschaulich die Schale, in der sich das Elektron mit 90%iger Wahrscheinlichkeit aufhält.
- Die Drehimpulsquantenzahl $l=0,1,\dots,n-1$ kennzeichnet die Form des jeweiligen Orbitals und damit den Wert des kinetischen Bahndrehimpulses $\langle l^2 \rangle = l(l+1) \cdot \hbar^2$.
- Die magnetische Quantenzahl $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ schließlich gibt die Komponente des Bahnmomentes entlang der z-Achse an.

Jedem Elektron kann daher auf Grund seiner Kreisbahn um den Atomkern ein magnetisches Bahnmoment zum Bahndrehimpuls \vec{l} zugeordnet werden

$$\vec{m}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}, \quad (1.5)$$

wobei μ_B als Bohrsches Magneton die kleinste „magnetische Einheit“ ist [5].

Analog kann dem Spin \vec{s} des Elektrons als intrinsischem Drehimpuls ebenfalls ein magnetisches Moment zugeordnet werden:

$$\vec{m}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}, \quad (1.6)$$

wobei $g_s \approx 2$ den Landéschen g-Faktor bezeichnet.

Wenn sich mehrere Elektronen in einem Atom befinden und sich deren Einzelmomente zu einem Gesamtmoment überlagern, gibt es je nach Stärke der Spin-Bahn-Kopplung unterschiedliche Möglichkeiten.

Im Falle von leichten Atomen, d. h. geringer Spin-Bahn-Kopplung, koppeln alle Einzel-Spin- bzw. alle Einzel-Bahnmomente zu je einem kombinierten Spinmoment \vec{S} bzw. Bahnmoment \vec{L} . Das Gesamtmoment berechnet sich für die **Russel-Saunders-** oder **LS-Kopplung** daher über



$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (1.7)$$

Bei Atomen mit starker Spin-Bahn-Kopplung (z.B. bei stark gebundenen Elektronen) sind der Gesamtdrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} keine guten Quantenzahlen mehr. Für jedes einzelne Elektron i koppeln hier \vec{L}_i und \vec{s}_i zu

$$\vec{j}_i = \vec{L}_i + \vec{s}_i \quad (1.8)$$

und diese dann zum Gesamtmoment \vec{J} . Daher nennt man diese Art der Kopplung auch **jj-Kopplung**.

Meist tritt eine Mischung aus LS- und jj-Kopplung auf, da beide nur Grenzfälle darstellen. Man nennt diese Art der Kopplung dann „**intermediate coupling**“, sie tritt z.B. bei den magnetischen 4f-Elektronen der seltenen Erden, bei den beim Photoeffekt ausgelösten 2p-Elektronen im Eisen, sowie in nicht vollständig besetzten Elektronenschalen in Atomen mit großer Kernladungszahl auf.

Der Grundzustand in einem Atom mit mehreren Elektronen kann dann mit Hilfe der Hundschen Regeln bestimmt werden. Danach werden die Elektronenzustände in nicht vollständig gefüllten Schalen so besetzt, dass:

1. sich die Einzelspins zu einem maximal möglichen Gesamtspin addieren (minimale Coulomb-Abstoßung),
2. gleichzeitig die z-Komponente des Drehimpulses $|\vec{L}_z|$ maximiert wird und
3. für den Gesamtdrehimpuls bei weniger als halbgefüllten Schalen $J = |L - S|$ bzw. bei mehr als halbgefüllten Schalen gilt $J = |L + S|$.

1.1.3 Magnetismus im Festkörper

Für das Auftreten des magnetischen Verhaltens in einem Festkörpers sind mikroskopisch folgende Ursachen verantwortlich, anhand derer er verschiedenen Kategorien zugeordnet wird:

1. Die Ausrichtung der durch die Bahnbewegung und den Spin der Elektronen vorhandenen permanenten magnetischen Momente in einem Magnetfeld. Hierbei unterscheidet man zwischen einer Ausrichtung auf Grund eines äußeren Magnetfeldes (Paramagnetismus) und einer Ausrichtung auf Grund einer Wechselwirkung mit anderen Gitteratomen (Ferro-, Antiferro-, Ferrimagnetismus).
2. Das Induzieren magnetischer Momente in den Atomen eines Festkörpers auf Grund eines externen Magnetfeldes (Diamagnetismus).

Dabei kann sowohl beim Dia- als auch beim Paramagnetismus die Wechselwirkung zwischen externem Feld und Spin- bzw. Bahnmoment im Rahmen der klassischen Physik als elektromagnetische (Dipol-Dipol-) Kopplung erklärt werden, während es sich bei der ferromagnetischen Wechselwirkung um ein rein quantenmechanisches Phänomen handelt.

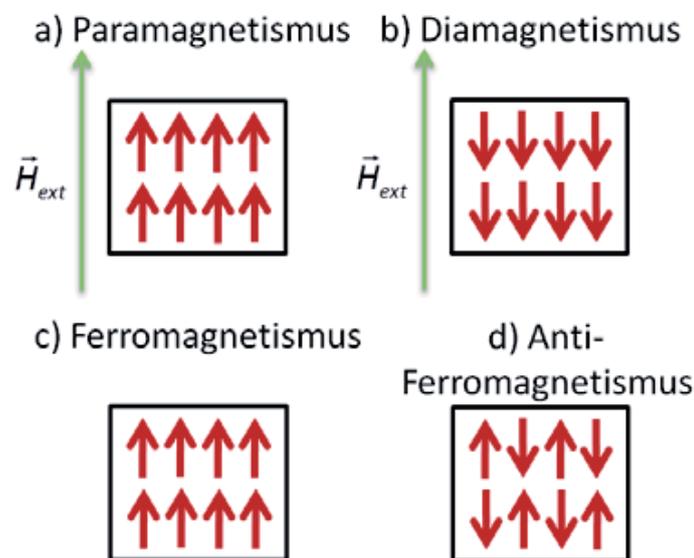


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Formen des Magnetismus. Nicht dargestellt ist hier der Ferrimagnetismus, eine Art des Anti-Ferromagnetismus, bei dem sich die Magnetisierung der Untergitter gegenseitig nicht aufhebt.

Da im Rahmen dieser Arbeit vorrangig Para- und Ferro-/Antiferro- bzw. Ferrimagnetismus eine Rolle spielt und der Diamagnetismus im Vergleich dazu vernachlässigt



sigt werden kann, soll im Folgenden nur auf diese Formen kurz eingegangen werden.

Langevin-Paramagnetismus

Bei paramagnetischen Materialien mit teilweise gefüllten Schalen werden durch ein äußeres Magnetfeld vorhandene magnetische Momente entgegen ihrer thermischen Bewegung ausgerichtet (Abb. 1.1). Da es sich im Gegensatz zum Diamagnetismus um keine induzierten Momente handelt, ist die Magnetisierung des Festkörpers im Mittel parallel zum äußeren Feld.

Sind alle magnetischen Momente ausgerichtet, nimmt der paramagnetische Beitrag einen Sättigungswert M_s an. Der Verlauf der Magnetisierung lässt sich in Abhängigkeit von äußerem Feld und Temperatur mit Hilfe der Brillouin-Funktion (Abb. 1.2) darstellen:

$$M = M_s \cdot \underbrace{\left(\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J} \right)}_{B_J(y)}, \quad (1.9)$$

wobei $y = (g_J \mu_B B \cdot J) / k_B T$ ist, g_J den Landéschen g-Faktor und J die Quantenzahl des Systems beschreibt [2, 9].

Für den Grenzfall großer Quantenzahlen J erhält man die klassische Näherung von Langevin

$$L(y) = \coth(y) - \frac{1}{y}. \quad (1.10)$$

Die in Kapitel 1.1.1 eingeführte Suszeptibilität ist, wie schon oben aufgeführt, positiv und kann durch das Curie-Gesetz mit der so genannten Curie-Konstanten C beschrieben werden:

$$\chi_{para}^{Langevin} = \frac{C}{T} = \frac{N \mu_0 \mu_{eff}^2}{V 3k_B} \cdot \frac{1}{T}. \quad (1.11)$$

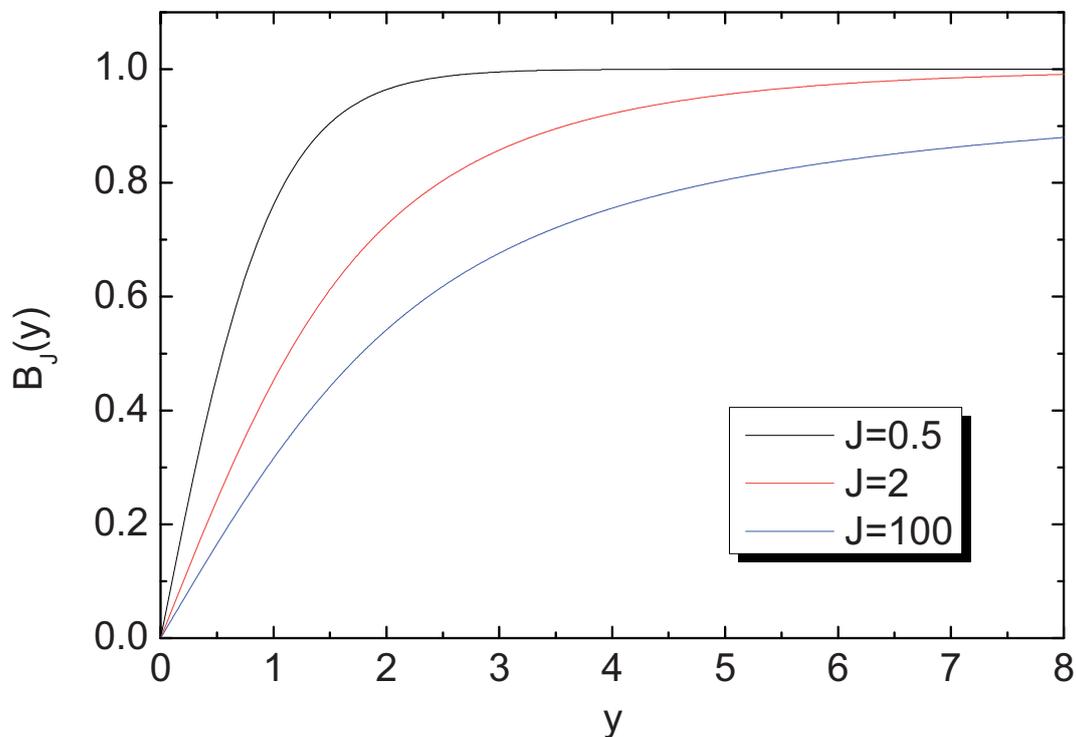


Abb. 1.2: Theoretischer Verlauf der Brillouin-Funktion für $J=0.5$, 2 und 100 . Sie beschreibt den normierten Verlauf der Magnetisierung der Probe bis zur Sättigungsmagnetisierung M_S (in diesem Fall gleich eins).

Dabei beschreibt $\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ die effektive Magnetonenzahl, V das Volumen der Probe und N die Anzahl der vorhandenen Atome [9].

Kollektiver Magnetismus

Über den Rahmen der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung hinaus kann auf Grund der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung (siehe Kapitel 1.1.4) entgegen der thermischen Fluktuation eine spontane Magnetisierung ohne äußeres Magnetfeld auftreten. Diese übertrifft bei typischen Ferromagneten wie z.B. Eisen die Stärke des Dia- bzw. Paramagnetismus um Größenordnungen.



In ferromagnetischen Stoffen (Abb. 1.1a)) sind alle magnetischen Momente in den so genannten Weiss'schen Bezirken parallel ausgerichtet. Oberhalb der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ_c geht der Stoff in den paramagnetischen Zustand über und die Suszeptibilität kann in einer zu Formel (1.11) leicht abgeänderten Form geschrieben werden:

$$\chi_{ferro} = \frac{C}{T - \Theta_c}. \quad (1.12)$$

Bei tiefen Temperaturen weisen die feldabhängigen Magnetisierungskurven eine Hysterese auf, wohingegen sie oberhalb von Θ_c erneut mit Hilfe der Brillouin-Funktion (1.9) beschrieben werden können.

Beim Ferrimagnetismus existieren mehrere magnetische Untergitter mit antiparalleler Orientierung ihrer Momente. Im Gegensatz zum Anti-Ferromagnetismus (Abb. 1.1d)) heben sich die Beiträge nicht vollständig auf und der Stoff zeigt nach außen hin ferromagnetisches Verhalten mit reduziertem magnetischem Moment. Die charakteristische Temperatur für den Übergang zum paramagnetischen Zustand wird hier mit antiferromagnetischer Néel-Temperatur T_N bezeichnet. Ein bekanntes Beispiel für einen Ferrimagnet ist Magnetit (siehe auch Kapitel 3.1).

1.1.4 Wechselwirkungen zwischen magnetischen Momenten

Wie schon in Kapitel 1.1.3 erwähnt, reicht die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung für das Auftreten einer spontanen Magnetisierung nicht aus [10]. Diese wird erst durch die Austauschwechselwirkung möglich.

Auf Grund des Pauli-Prinzips muss die Gesamtwellenfunktion der Elektronen antisymmetrisch sein. Wenn die Ortswellenfunktion symmetrisch ist, muss die Spinwellenfunktion antisymmetrisch sein und umgekehrt.

Entscheidend ist, dass Zustände mit parallelem bzw. antiparallelem Spin auf unterschiedlichen Energieniveaus liegen. Sind die Spins parallel orientiert, muss die Ortswellenfunktion antisymmetrisch sein und die Elektronen besitzen einen im Mittel größeren Abstand zueinander. Dies wiederum bedeutet eine Verringerung des auf der Elektron-Elektron-Wechselwirkung beruhenden Anteils der Coulombenergie im Vergleich zu einer antiparallelen Ausrichtung der Elektronenspins zueinander.

Allerdings muss bei zwei Elektronen mit parallelem Spin, um das Pauli-Prinzip zu erfüllen, eines einen energetisch höher liegenden Zustand einnehmen. Dies muss in der Energiebetrachtung berücksichtigt werden.

Ist der Gewinn an potentieller Energie größer als die Energie, die benötigt wird, um das Elektron in den angeregten Zustand zu bringen, tritt ferromagnetische Ordnung auf.

Findet die Wechselwirkung durch direkte Überlappung der zugehörigen Orbitale statt, spricht man von direkter Austauschkopplung. Sie kann jedoch auch über mehrere Atome hinweg wirksam werden (wie z.B. beim Superaustausch oder dem Doppelaustausch). Hier wird die Austauschwechselwirkung über virtuelle Hüpfprozesse z.B. über ein Sauerstoffatom als Zwischen-Ion vermittelt, weshalb man die Kopplung in diesem Fall indirekt nennt [7]. Insbesondere für Magnetit und Maghemit sind diese Arten der Kopplung entscheidend.

Ein Ansatz für die Erklärung des Ferromagnetismus in Metallen ist z.B. mit Hilfe des Bändermodells möglich. Unter Annahme eines freien Elektronengases kann die Zustandsdichte der Leitungselektronen spinabhängig bestimmt werden.

Auf Grund der Austauschwechselwirkung (Spin-Bahn-Kopplung) sind die Zustandsdichten für unterschiedliche Spinrichtung in der Energie gegeneinander verschoben, was zu einem Überschuss an Elektronen einer bestimmten Spinpolarisation führt (Abb. 1.3).

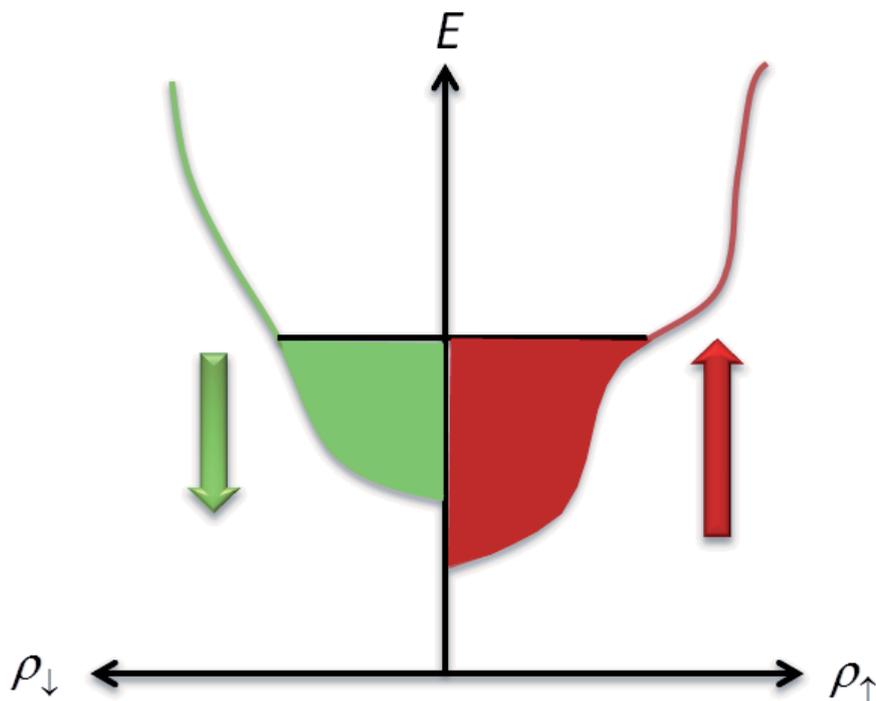


Abb. 1.3: Schematische Darstellung zur Erläuterung des Bandmagnetismus. Die spinabhängige Zustandsdichte ist auf Grund der Austauschwechselwirkung aufgespalten, was in diesem Fall zu einem Überschuss an „spin-up“ Elektronen und einem resultierenden magnetischen Moment führt (nach [7]).

Ist das Stoner-Kriterium

$$J^* \cdot \rho(E_F) \geq 1, \quad (1.13)$$

tritt Ferromagnetismus auf. Dabei ist J^* (auch Stoner-Parameter genannt) die austauschbedingte mittlere Reduktion der Elektron-Elektron-Wechselwirkung (auf Grund des so genannten Austauschlochs). Für ein freies Elektronengas kann J^* z.B. analytisch berechnet werden - Details hierzu sind in [11] zu finden.