

Röntgenabsorptionsspektroskopie an Fe-Oxid-Nanopartikeln

von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von
Anne Warland

Erstgutachter: Prof. Dr. Heiko Wende

Zweitgutachter: Prof. Dr. Claus M. Schneider

Tag der Disputation: 11.04.2013

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	1
Abstract	3
1 Motivation	5
2 Grundlagen	11
2.1 Magnetische Ordnung und Anisotropie	11
2.1.1 Ferro-, Ferri- und Antiferro-Magnetismus	11
2.1.2 Magnetische Anisotropien	13
2.2 Magnetismus in Nanopartikelsystemen	16
2.2.1 Superparamagnetismus und effektive Anisotropie	16
2.2.2 Spin-Canting	20
2.3 Spinelle	21
2.4 Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	22
2.5 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie	26
2.5.1 Fermis Goldene Regel	26
2.5.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie – XAS	27
2.5.3 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus – XMCD	28
2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie – XPS	30
3 Messapparaturen und experimentelle Techniken	37
3.1 Synchrotronstrahlung und Strahlrohr	37
3.2 Messungen bei BESSY	41
3.3 Mössbauer-Aufbau	42
3.4 XPS-Kammer	43
4 Synthese und Charakterisierung der Proben	47
4.1 Partikelsynthese	47
4.2 TEM-Charakterisierung der Proben	50
4.3 SQUID-Magnetometrie	52

4.4	Charakterisierung der Proben mittels Mössbauerspektroskopie	54
5	Röntgenabsorptionsmessungen von Nanopartikeln in Lösung	59
5.1	Experimenteller Aufbau	59
5.2	Messungen unbeschichteter Nanopartikel in Lösung	61
5.3	Messungen SiO ₂ -umhüllter Nanopartikel in Lösung	63
5.4	Vergleich der experimentellen Daten mit Multiplett-Rechnungen . . .	64
6	Analyse des Magnetitgehalts der Nanopartikelproben	69
6.1	Das Fitverfahren zur Abschätzung des Oxidationsgrades der Partikel	69
6.2	Magnetitgehalt der Proben mit Hilfe eines kombinierten XAS- und XMCD-Fits	71
7	Gitterplatzspezifisches Verkantungsverhalten	77
7.1	Magnetische Eigenschaften der 6 nm großen Fe-Oxid-Nanopartikel . .	78
7.2	Größenabhängige Untersuchungen des Verkantungs-Verhaltens	80
7.3	Einfluss von Bedeckungen auf die magnetischen Eigenschaften	88
8	Temperaturabhängige Untersuchungen zum Verwey-Übergang	95
8.1	Das heutige Verständnis des Verwey-Übergangs	95
8.2	Röntgenabsorptionsstudien an Nanopartikeln ohne und mit Umhüllung	97
8.3	Vergleich der experimentellen Spektren mit Simulationen	103
9	XPS-Untersuchungen an Fe-Oxid-Nanopartikelproben	109
9.1	Satellitenstrukturen in Fe-Oxiden	109
9.2	Entfaltung des Spektrums eines volumenartigen Magnetit-Films in Einzelbeiträge	113
9.3	Abschätzung des Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verhältnisses in den Nanopartikeln . . .	114
10	Zusammenfassung und Ausblick	121
	Liste der Abkürzungen	125
A	Anhang	127
A.1	Einstellungen für die XPS-Messungen	127
A.2	Asymmetrische Linienprofile	127
B	Publikationsliste	129
C	Beiträge zu Workshops und Konferenzen	131

D Lebenslauf	133
Literaturverzeichnis	135
Danksagung	151

Kurzfassung

Funktionalisierte Fe-Oxid-Nanopartikel in wässriger Lösung sind bei medizinischen Anwendungen weit verbreitet. Für einen erfolgreichen Einsatz dieser Partikel ist eine hohe Sättigungsmagnetisierung erforderlich. Diese ist reduziert, wenn verkantete Oberflächenspins in den Partikeln vorhanden sind oder Oxidationseffekte auftreten. Bezüglich dieser Eigenschaften wurden Fe_3O_4 -Nanopartikel mit Durchmessern zwischen 3 nm und 9 nm in dieser Arbeit untersucht. Die Partikel wurden nasschemisch synthetisiert und sind in Ethanol dispergierbar. In ferrimagnetischem Fe_3O_4 (Magnetit) unterscheiden sich die Fe-Ionen in ihrer Valenz und in ihrem Gitterplatz. XMCD-Spektroskopie an den Fe $L_{3,2}$ -Absorptionskanten ermöglicht eine Trennung der Beiträge der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen auf den tetraedrischen bzw. oktaedrischen Plätzen. Somit kann durch feldabhängige Messungen der XMCD-Asymmetrie das Verkantungsverhalten nicht nur größenabhängig, sondern auch in Abhängigkeit von ihrem Gitterplatz untersucht werden. Die Spinverkantung der 6-nm-Partikel ist an den drei inäquivalenten Gitterplätzen gering und ändert sich auch durch die Beschichtung mit SiO_2 nicht. Die Messergebnisse zeigen weiter, dass die Spinverkantung der 3 nm großen Partikel am deutlichsten ist. Zudem fanden wir Hinweise, dass die Verkantung überwiegend an dem Gitterplatz der Fe^{2+} -Ionen auftritt.

XAS-Messungen an den Partikeln direkt in Dispersion zeigten, dass die unbeschichteten Partikel nicht über mehrere Tage in Lösung stabil sind, sondern weiter oxidieren. Dagegen bleibt bei einer Umhüllung mit einer 3 nm dicken SiO_2 -Schicht ein hoher Magnetitanteil erhalten.

Neben dem medizinischen Anwendungsbereich sind die Magnetit-Nanopartikel auch für die Grundlagenforschung interessant. In volumenartigem Magnetit tritt bei ungefähr 120 K ein Phasenübergang auf, der als Verwey-Übergang bekannt ist. Temperaturabhängige XAS- und XMCD-Messungen deuten darauf hin, dass der Übergang in Nanopartikeln mit 6 nm Durchmesser bei einer reduzierten kritischen Temperatur auftritt. Bei Partikeln mit einer SiO_2 -Hülle traten die charakteristischen Sprünge in den Signalamplituden nicht mehr auf.

Abstract

Functionalized Fe oxide nanoparticles in aqueous solution are widely used for medical applications. For a successful use of these particles a high saturation magnetization is required. However, canted surface spins and effects of further oxidation reduce the saturation magnetization. In this thesis Fe_3O_4 (magnetite) nanoparticles of diameters between 3 nm and 9 nm have been analyzed with respect to canting and oxidation effects. The particles have been wet-chemically synthesized and dispersed in ethanol. In ferrimagnetic magnetite the Fe ions differ in charge and coordination symmetry. XMCD-spectroscopy at the Fe $L_{3,2}$ absorption edges allows to separate the contributions of the Fe^{2+} ions and the Fe^{3+} ions on their tetrahedral and octahedral lattice sites. By field-dependent XMCD measurements the canting behavior of the Fe spins has been studied site- and size-selectively. In case of 6 nm particles a small canting was observed at the three inequivalent lattice sites. This small canting was not affected even when the particles were coated by silica. The 3 nm particles exhibited the strongest canting. Our measurements indicated, that the canting is mainly due to the Fe^{2+} ions at octahedral sites.

XAS measurements of bare nanoparticles kept in dispersion showed further oxidation over a period of several days. In contrast, by coating with 3 nm silica the high amount of magnetite can be maintained.

Beside the wide range of medical use, the characteristic features of magnetite nanoparticles are very interesting for basic research. The Verwey transition, a phase transition at about 120 K, is well known in bulk magnetite. Our temperature-dependent XAS and XMCD measurements indicated that this transition is present also in bare nanoparticles of 6 nm. A suppression of the phase transition can be achieved by a silica shell.

1 Motivation

Magnetische Nanopartikel haben einen breiten Einsatzbereich. Dieser reicht von magnetischen Fluiden [1] über die Katalyse [2, 3] bis hin zu Anwendungen in der Biomedizin [4] oder bei bildgebenden Verfahren [5, 6]. Durch geeignete Synthesemethoden können die Eigenschaften der Partikel maßgeschneidert werden. Man erhält dabei Partikel, die in Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit perfekt an die beabsichtigten Anwendungen angepasst sind. Diese Flexibilität nutzt man vor allem beim Einsatz in der Medizin und Pharmazie. Die Gründe liegen zum Einen in ihrem geringen Durchmesser, der mit den von Proteinen (5 - 50 nm) und von Viren (20 - 450 nm) [7] vergleichbar ist. Da die Partikelgröße deutlich geringer ist als die Größe von Zellen (Durchmesser: 10 - 100 μm), können die Teilchen an Zellen angelagert bzw. in Zellen eingebracht werden. Zum Anderen weisen die Teilchen mit Durchmessern unter 100 nm bei Raumtemperatur superparamagnetisches Verhalten auf und zeigen keine Remanenz. Diese Eigenschaft ist bei sich schnell ändernden Magnetfeldern von Vorteil, zum Beispiel bei der Hyperthermie. Die relativ große Oberfläche der Nanopartikel bietet zudem die Möglichkeit, eine geeignete Umhüllung aufzubringen, so dass medizinische Wirkstoffe angelagert werden können [8, 9].

Eine solche Funktionalisierung lässt sich etwa durch eine Beschichtung mit SiO_2 und dem Aufbringen von organischen Liganden erreichen. Die Umhüllung vermindert eine Biodegradation und die Bildung größerer Agglomerate. Ein entsprechend funktionalisiertes Nanopartikel ist in Abb. 1.1 modellhaft dargestellt. Über die organischen Liganden lassen sich Medikamente ankoppeln. Je nach Anwendungsgebiet im Körper können spezifische Wirkstoffe ausgewählt werden, in der Regel zuckerhaltige Moleküle wie Dextran.

Als besonders günstig für derartige Anwendungen haben sich Nanopartikel mit Durchmessern zwischen 10 nm und 100 nm erwiesen [10]. Bei dieser Größe können die mit Wirkstoffen beladenen Partikel die schmalen Kapillargefäße passieren [11]. Die Suspension wird in die Nähe des Zielortes in die Arterie gespritzt und durch externe Magnetfelder können die Partikel gezielt an einen Krankheitsherd geleitet werden. Dieses Verfahren wird als „targeted drug delivery“ [12, 13] bezeichnet. Die Stärke des

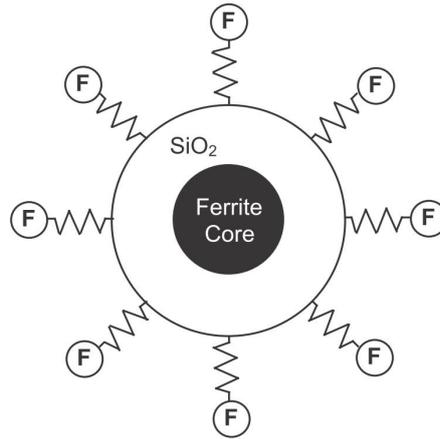


Abbildung 1.1: Darstellung eines funktionalisierten Nanopartikels. Den Ferrit-Kern umgibt eine SiO_2 -Hülle, an die verschiedene funktionelle Gruppen (F) angelagert werden können. Abbildung entnommen aus [7].

Magnetfeldgradienten ist abhängig von der Fließgeschwindigkeit des Blutes, gegen die das Partikel bewegt werden muss. Die dafür benötigten Magnetfeldgradienten liegen zwischen 8-100 T/m [14]. Eine Steuerung der Partikelverteilung ist daher nur in Bereichen möglich, in denen die Geschwindigkeit des Blutflusses gering ist und daher kleinere Magnetfeldgradienten verwendet werden können.

Der besondere Vorteil von Fe-Oxid-Nanopartikeln liegt in ihrer Biokompatibilität. Sie sind im Gegensatz zu vielen anderen Ferriten nicht toxisch und im menschlichen Körper leicht abbaubar. Diese Eigenschaft wird in der Tumorbehandlung beim Menschen ausgenutzt. In den Tumor wird eine Dispersion aus Fe-Oxid-Nanopartikeln injiziert. Durch ein magnetisches Wechselfeld wird künstlich eine Temperaturerhöhung des Körpergewebes, eine sogenannte Hyperthermie, herbeigeführt [15]. Die Temperatur des betroffenen Körpergewebes erhöht sich dabei auf 41°C - 42°C [16]. Die dabei erzeugte lokale Überhitzung schädigt bzw. zerstört das umgebende Tumorgebiet [17]. Häufig werden die Partikel auch zur Kontrasterhöhung in der Magnetresonanztomografie verwendet [18–21]. Wegen des hohen Wertes der Sättigungsmagnetisierung von $101 \text{ Am}^2/\text{kg}$ für 12 nm große Magnetitpartikel werden diese Teilchen den $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln vorgezogen [22]. Einen noch besseren Kontrast liefern nur MnFe_2O_4 -Partikel, wie in einer Studie über Ferrit-Nanopartikel in der Magnetresonanztomografie ermittelt wurde [23]. Die Erhöhung des Bildkontrastes erleichtert dabei eine Unterscheidung zwischen normalem und krankhaftem Gewebe [24]. Der Erfolg der medizinischen Anwendung hängt stark davon ab, ob die Partikel gegenüber unterschiedlichen chemischen Bedingungen (z. B. gegenüber pH-

Wert-Änderungen) stabilisiert werden können. Die Gründe liegen zum Einen in den unterschiedlichen pH-Werten in den Organen des menschlichen Körpers. Zum Anderen müssen die Partikel in verschiedenen Medien (Wasser oder Kochsalzlösung) stabil bleiben, um sie in die Blutbahn injizieren zu können [15]. Zudem soll der Partikelkern gegenüber einer Oxidation zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ geschützt werden. Die Frage der Stabilität der Teilchen gegenüber Oxidation haben wir daher in unsere Experimente einbezogen und die Partikel in einer Ethanoldispersion gemessen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Nanopartikel in einer stark ölhaltigen Trägerflüssigkeit zu dispergieren. Solche Ferrofluide werden etwa in Lautsprechern verwendet, um die Wärme zwischen der Schwingspule und der Magnetanordnung abzuleiten. Durch die 5-fach höhere thermische Leitfähigkeit von Ferrofluiden gegenüber Luft kann der thermische Widerstand zwischen der Schwingspule und den Polplatten gesenkt werden [25]. Neben dem biomedizinischen Anwendungsbereich werden die Partikel bei chemischen Prozessen eingesetzt. Ein Beispiel ist das katalytische Wachstum von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs), bei dem die Fe_3O_4 -Partikel als Wachstumskeime genutzt werden [26]. Auf diese Weise entstehen Reihen von CNTs mit definierten Durchmessern.

Für alle genannten Anwendungen ist eine Kontrolle der magnetischen Eigenschaften wichtig. Eine charakteristische Eigenschaft von Ferrit-Partikeln, die man in metallischen Partikelsystemen nicht beobachtet, ist das Auftreten eines sogenannten „Spin-Cantings“: Während sich die Fe-Spins im Kern schon bei vergleichsweise geringen Feldstärken vollständig in Richtung des äußeren Feldes ausrichten lassen, bleiben die Spins an der Oberfläche selbst bei hohen magnetischen Feldern gegen die Feldrichtung verkippt. Aus dem Blickwinkel medizinischer Anwendungen sind solche unvollständig ausgerichtete Spins sowie die damit verbundene Reduktion der Sättigungsmagnetisierung unerwünschte Effekte. In dieser Arbeit wird daher ein besonderer Fokus auf die Analyse des Verkantungsverhaltens der Fe-Spins gelegt. Zudem wird untersucht, ob die Verkantung der Spins durch eine Umhüllung mit organischen Liganden oder mit einer SiO_2 -Hülle beeinflusst werden kann. Zwar ist das „Spin-Canting“ in der Literatur schon seit etwa 40 Jahren bekannt, die Untersuchungen wurden jedoch in der Regel mittels Mössbauerspektroskopie an $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln durchgeführt [27–29]. Diese Oxidart enthält nur Fe^{3+} -Ionen. Über die Spinverkantung der Fe^{2+} -Ionen, die in Fe_3O_4 -Partikeln oder nicht-stöchiometrischen Fe-Oxid-Partikeln zusätzlich vorhanden sind, ist wenig bekannt. Zur Beantwortung dieser Frage wurden in dieser Arbeit Partikel mit einem hohen Anteil an Fe^{2+} verwendet. Wegen der großen Eindringtiefe der γ -Strahlung entspricht die magnetische Informa-

tion bei der Mössbauerspektroskopie einer Mittelung über das gesamte Partikelvolumen. Eine höhere Oberflächensensitivität erhält man mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und dem magnetischen Röntgenzirkulardichroismus (XMCD). Die Untersuchungen dieser Arbeit zur Analyse der magnetischen Eigenschaften der Partikeloberfläche wurden daher hauptsächlich mit diesen beiden Techniken durchgeführt. Ein Großteil der Information erhält man dabei aus den äußeren Schichten der Nanopartikel, in denen die verkippten Spins lokalisiert sind. Zudem bietet der magnetische Röntgenzirkulardichroismus die Möglichkeit einer gitterplatzspezifischen Untersuchung.

In volumenartigem Magnetit findet nahe $T_V = 120$ K ein Metall-Isolator Übergang statt, der als Verwey-Übergang bekannt ist. Experimentell beobachtet man bei T_V abrupte anomale Änderungen z.B. in der elektrischen Leitfähigkeit, der spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität oder der Magnetisierung [30]. Die Anomalien in einer Reihe von physikalischen Eigenschaften von Fe_3O_4 sind begleitet von einem Wechsel in der Kristallstruktur nahe der kritischen Temperatur T_V . Der Verwey-Übergang kann als struktureller Übergang von der kubischen Hochtemperaturphase in eine monokline Tieftemperaturphase beschrieben werden. Bei Raumtemperatur besitzt Magnetit eine kubische inverse Spinellstruktur mit Fe-Ionen an tetraedrischen (A) und oktaedrischen (B) Gitterplätzen (Fe^{3+} (A) $\text{Fe}^{2,5+}$ (B) O_4^{2-}). Nach Verwey wird der Phasenübergang durch die Ladungsordnung der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen auf den oktaedrischen Gitterplätzen verursacht. Neuere Studien zur Kristallsymmetrie, zu der Art der Ionenordnung in der Niedertemperaturphase von Magnetit und zu Wechselwirkungen, die den Übergang hervorrufen, führen zu einem vertieften Verständnis der Natur des Übergangs. Interessant für die Grundlagenforschung ist zudem, ob der Verwey-Übergang auch in Nanopartikeln stattfindet. Aus dem Nachweis ergibt sich die weitere Fragestellung, ob das Auftreten des Verwey-Übergangs von außen beeinflusst werden kann, etwa durch verschiedene Beschichtungen.

Die Arbeit befasst sich mit folgenden Fragen:

- Findet abhängig von der Partikelgröße eine Verkantung der Fe-Spins statt?
- Ist die Verkantung auf den inäquivalenten Plätzen gleich stark oder kann sie hauptsächlich einem Gitterplatz zugeordnet werden?
- Welchen Einfluss hat eine Beschichtung der Partikel auf die magnetischen Eigenschaften, insbesondere auf die Spinverkantung?

- Tritt auch bei Fe_3O_4 -Nanopartikeln ein temperaturabhängiger Phasenübergang bei 120 K auf, der im Volumenmaterial bekannt ist und als Verwey-Übergang bezeichnet wird?

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

In **Kap. 2** werden die Grundlagen zur magnetischen Anisotropie, zum Röntgenzirkulardichroismus und zum ferrimagnetischen System $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erläutert. Im folgenden **Kap. 3** werden die Funktionen der experimentellen Aufbauten am Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrums in Berlin und die Funktionen der im Labor in Duisburg verwendeten Apparaturen beschrieben. **Kap. 4** enthält die Darstellung der nasschemischen Synthese sowie der Methoden zur Charakterisierung der Partikelproben. Die Resultate der Röntgenabsorptionsmessungen an den Fe-Oxid-Partikeln in Dispersion werden in **Kap. 5** beschrieben. Die Analyse des Magnetitgehalts der deponierten Nanopartikel folgt in **Kap. 6**. Die Ergebnisse der feldabhängigen Messungen werden in **Kap. 7** zusammengestellt. Die temperaturabhängigen Untersuchungen zu dem strukturellen Phasenübergang in den Magnetit-Nanopartikeln von 6 nm Durchmesser werden in **Kap. 8** dargestellt. XPS-Analysen zur Qualitätssicherung bei der Probenherstellung werden in **Kap. 9** beschrieben. **Kap. 10** enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick auf zukünftige Untersuchungen.

2 Grundlagen

2.1 Magnetische Ordnung und Anisotropie

2.1.1 Ferro-, Ferri- und Antiferro-Magnetismus

Die spontane Magnetisierung eines Ferromagneten unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur T ist ein quantenmechanischer Effekt und hat seine Ursache in der Austauschwechselwirkung. Im Heisenberg-Modell ist die Energie eines Systems von Spins gegeben durch:

$$E_{aus} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.1)$$

Das Vorzeichen des Austauschintegrals J_{ij} bestimmt nun, ob das System ferromagnetisch ($J_{ij}>0$) oder antiferromagnetisch ($J_{ij}<0$) gekoppelt ist. Die Berechnung der Austauschwechselwirkung erfordert eine Summation über alle Spins. Zur Vereinfachung wird in der Molekularfeldnäherung die Austauschwechselwirkung durch ein effektives Magnetfeld (Austauschfeld) \vec{B} ersetzt, das proportional zur Magnetisierung \vec{M} ist:

$$\vec{B} = \lambda \mu_0 \vec{M} \quad (2.2)$$

Hierbei ist λ eine temperaturunabhängige Konstante.

Bei einer ferromagnetischen Ordnung sind unterhalb der Curie-Temperatur T_C die Spinmomente parallel zueinander ausgerichtet und es ergibt sich eine spontane Magnetisierung \vec{M} . Oberhalb dieser Ordnungstemperatur wird die ferromagnetische Ordnung durch die thermischen Fluktuationen der Spins zerstört. In der paramagnetischen Phase wird das temperaturabhängige Verhalten der magnetischen Suszeptibilität χ beschrieben durch:

$$\chi(T > T_C) = \frac{C}{T - C\lambda} = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.3)$$

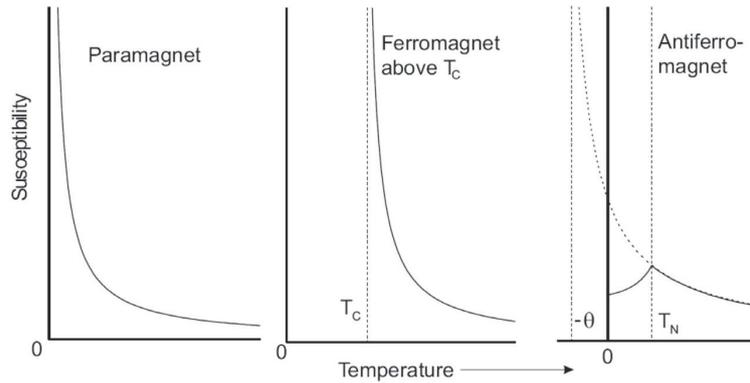


Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ für einen Paramagneten (links), Ferromagneten (Mitte) und Antiferromagneten (rechts). Abbildung entnommen aus ([31], S.377)

In der Abbildung 2.1 ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität grafisch dargestellt.

Bei einer antiferromagnetischen Ordnung koppeln die Spins antiparallel. Makroskopisch ist keine Magnetisierung messbar. Die kritische Temperatur ist hier die Néel-Temperatur T_N , oberhalb derer paramagnetisches Verhalten auftritt. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ bei antiferromagnetischer Ordnung wird beschrieben durch:

$$\chi(T > T_N) = \frac{C}{T + \theta} \quad (2.4)$$

Dabei sind C eine Konstante und θ eine charakteristische Temperatur. Wie in Abb. 2.1 ersichtlich, divergiert χ bei T_N nicht, sondern hat ein Maximum.

Im Gegensatz zum Antiferromagnetismus heben sich beim Ferrimagnetismus die antiparallelen magnetischen Momente der Atome gegenseitig nicht vollständig auf. Die kritische Temperatur ist gegeben durch die Curie-Temperatur.

Es gilt für $T > T_N$:

$$\chi(T) = \frac{(C_A + C_B) \cdot T - 2\mu C_A \cdot C_B}{T^2 + T_C^2}, \quad (2.5)$$

mit den Curie-Konstanten C_A und C_B für die antiferromagnetisch gekoppelten Untergitter A und B [31].

In ferro-, ferri- und antiferromagnetischen volumenartigen Filmen und Partikeln existieren Gebiete unterschiedlicher Magnetisierungsrichtungen, die voneinander durch

sogenannte Domänenwände getrennt sind. Frenkel und Dorfman haben Rechnungen für typische Domänengrößen von ferromagnetischen Kristallen durchgeführt. Sie fanden heraus, dass es eine minimale Domänengröße gibt, unterhalb derer in den Kristallen keine weiteren Domänenwände erzeugt werden. Es ist dann nicht mehr energetisch günstig, eine Domänenwand zu erzeugen, da dazu mehr Energie aufgewendet werden muss als durch die Reduktion der Streufeldenergie frei wird. Die Partikel befinden sich dann in einem eindomänigen Zustand. Die kritische Partikelgröße ist abhängig von der Anisotropiekonstanten, der Austauschkonstanten und der Sättigungsmagnetisierung des Partikels. Typische Werte des kritischen Partikeldurchmessers sind $d = 15$ nm für Fe und $d = 35$ nm für Fe_3O_4 [32]. Unterhalb dieser Größe sind die Partikel eindomänig.

2.1.2 Magnetische Anisotropien

Die magnetische Anisotropie bezeichnet die Tatsache, dass die Magnetisierung eines Körpers eine Vorzugsrichtung hat. Diese Richtung wird auch als leichte Richtung bezeichnet. Ohne äußeres Magnetfeld richtet sich die Magnetisierung entlang dieser Richtung aus, weil damit eine Minimierung der freien Energie verbunden ist. Es wird Energie benötigt, um die Magnetisierung aus der leichten Richtung in die harte Richtung zu drehen. Diese Energie wird als Anisotropieenergie bezeichnet.

Ursachen der magnetischen Anisotropie sind:

- Spin-Bahn-Kopplung
- Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Die Austauschwechselwirkung trägt im Heisenberg-Modell nicht zur magnetischen Anisotropie bei, da sie nur von der relativen Orientierung der Spins zueinander und nicht von der Orientierung bezüglich des Kristallgitters abhängt.

In den meisten Fällen wird bei magnetischen Nanopartikeln die Anisotropie als uniaxial angenommen. Dann gilt für die Anisotropieenergie:

$$E_{aniso} = KV \sin^2 \theta \quad (2.6)$$

θ beschreibt den Winkel, der von der Magnetisierungsrichtung und der leichten Richtung des Systems eingeschlossen wird. K bezeichnet die Anisotropiekonstante.

Da sich die Anisotropie wegen der vielen verschiedenen Beiträge oft sehr komplex zusammensetzt und schwierig zu bestimmen ist, stellt die obige Gleichung eine gute Näherung dar.

Befindet sich das eindomänige Partikel in einem äußeren Magnetfeld, lässt sich die Anisotropieenergie folgendermaßen beschreiben:

$$E = KV \sin^2 \theta - M \cdot V \cdot H \cdot \cos(\phi - \theta) \quad (2.7)$$

Hierbei bezeichnet ϕ den Winkel zwischen äußerem Magnetfeld und leichter Richtung.

Die magnetische Anisotropie lässt sich in verschiedene Arten unterteilen. Dies sind im Wesentlichen:

- magnetokristalline Anisotropie
- Formanisotropie oder magnetostatische Anisotropie
- Oberflächenanisotropie

Es werden zunächst die magnetokristalline Anisotropie und die Formanisotropie erläutert. Die Oberflächenanisotropie wird gesondert in Kap. 2.2 beschrieben, da ihr Beitrag bei den in dieser Arbeit genauer untersuchten sehr kleinen Partikelgrößen zum Tragen kommt.

Magnetokristalline Anisotropie

Die magnetokristalline Anisotropie wird verursacht durch die Spin-Bahn-Kopplung:

$$\hat{H}_{LS} = -\zeta \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.8)$$

Hierbei ist ζ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante. In einem klassischen Bild nach van Vleck [33] induziert die Relativbewegung der Elektronen zu den positiv geladenen Atomrümpfen ein Magnetfeld, welches mit dem Spinnmoment wechselwirkt. Die Bahnbewegung der Elektronen und damit das Bahnmoment ist durch das elektrische Potential der Ionenrümpfe an das Kristallgitter gekoppelt. Über das Bahnmoment kann dann auch das Spinnmoment an das Kristallgitter koppeln und man erhält ein anisotropes Verhalten entlang bestimmter Magnetisierungsrichtungen. Die magnetokristalline Anisotropieenergie wird als Abhängigkeit der freien Energiedichte vom Winkel zwischen der Magnetisierung und der Kristallachse beschrieben.

Zur Berechnung der Anisotropieenergie in Abhängigkeit von der Richtung der Magnetisierung muss die Gesamtenergie des Systems für jede Magnetisierungsrichtung bestimmt werden. Dies geschieht mittels eines störungstheoretischen Ansatzes. Abhängig von der Symmetrie des Kristalls wird die Störungsrechnung in verschiedenen

Ordnungen durchgeführt. Diese Rechnungen werden hier nicht vorgestellt. Es wird nur das Ergebnis für eine kubische Kristallsymmetrie dargestellt.

Die magnetokristalline Anisotropie kann dann beschrieben werden als [34]:

$$E_{kub} = K_4 V (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_x^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + K_8 V (\alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2) + \dots \quad (2.9)$$

mit α_i : Komponenten des Richtungskosinus der Magnetisierung, $\alpha_i = \frac{M_i}{M_s}$ ($i = x, y, z$) und den Anisotropiekonstanten K_4 und K_8 .

Formanisotropie

Die Formanisotropie hat ihre Ursache in den langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Betrachtet man zwei magnetische Momente $\vec{\mu}_i$ und $\vec{\mu}_j$ im Abstand \vec{r}_{ij} , so ist die potentielle Energie eines Dipols gegeben durch:

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{|\vec{r}_{ij}|^3} - \frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j)}{|\vec{r}_{ij}|^5} \right] \quad (2.10)$$

Wie der Name schon andeutet, ist die Formanisotropie in diesem Fall von der Probenform abhängig. Eine klassische Erklärung für die Formanisotropie sind magnetische Dipole, die an den Rändern der Probe vorhanden sind. Diese führen zu Streufeldern und erzeugen im Innern der Probe ein Entmagnetisierungsfeld, welches der Magnetisierung entgegenwirkt. Die Streufeldenergie für eine homogen magnetisierte Probe im eigenen Streufeld \vec{H}_{Str} ist gegeben durch:

$$E_{Str} = -\frac{1}{2} \mu_0 \int \vec{M} \cdot \vec{H}_{Str} dV \quad (2.11)$$

mit $\vec{H}_{Str} = -N\vec{M}$, hierbei ist N der Entmagnetisierungstensor.

Nach Auflösen des Integrals erhält man folgenden Ausdruck für die Formanisotropie eines gleichförmig magnetisierten Ellipsoids [35]:

$$E_{Form} = \frac{1}{2} \mu_0 V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \quad (2.12)$$

N_x, N_y, N_z und M_x^2, M_y^2, M_z^2 sind die Komponenten der Entmagnetisierungsfaktoren und der Sättigungsmagnetisierung relativ zu den x-, y- und z-Richtungen. Die Entmagnetisierungsfaktoren erfüllen die Gleichung: $N_x + N_y + N_z = 1$

Für kugelsymmetrische Systeme gilt: $N_x = N_y = N_z = 1/3$. Die Formanisotropie verschwindet auf Grund der Rotationsinvarianz von N .

Bei nicht-sphärischen Nanopartikeln wird üblicherweise eine ellipsoide Form des Partikels angenommen. Für ein Ellipsoid, das um die z-Achse rotiert, ist die Formanisotropie gegeben durch:

$$E_{Form} = \frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 (N_z \cos^2 \theta + N_x \sin^2 \theta) \quad (2.13)$$

Die magnetostatische Energie und die uniaxiale magneto-kristalline Anisotropieenergie können dann zusammengefasst werden zu:

$$E = \frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 (N_x - N_z) \sin^2 \theta \quad (2.14)$$

N_x und N_z sind die Entmagnetisierungskoeffizienten für die Halbachsen x und z und können Werte zwischen 0 und 1 annehmen. θ ist der Winkel zwischen dem Magnetisierungsvektor und der z-Achse.

Im Falle von starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Teilchen untereinander ist die Partikelanordnung als zweidimensionales System auffassbar [36].

Dabei gilt: $N_x = N_y = 0$ und $N_z = 1$. Man erhält dann eine Streufeldenergie, ähnlich der eines dünnen Films:

$$E_{Str} = -\frac{1}{2} \mu_0 f \int \vec{M}^2 V \alpha_z^3 \quad (2.15)$$

Hierbei ist α_z der Richtungskosinus der Magnetisierung entlang der z-Achse.

Dieser Term unterscheidet sich von der Streufeldenergie eines dünnen Films nur durch den zusätzlichen Füllfaktor f. Dieser berücksichtigt den Unterschied zwischen einzelnen, voneinander separierten Nanopartikeln und einem dünnen Film.

2.2 Magnetismus in Nanopartikelsystemen

2.2.1 Superparamagnetismus und effektive Anisotropie

Ein wichtiger Effekt, der bei ferro- und ferrimagnetischen Nanopartikeln auftritt, ist der Superparamagnetismus. Dieses Phänomen tritt in eindomänen Nanopartikeln auf, bei denen die magnetische Anisotropie eine Vorzugsrichtung hat. Die einzelnen Spins eines Partikels betrachtet man zusammengefasst als „Superspin“ oder „Makrospin“.

Bei Nanopartikeln geringer Größe ist ein zusätzlicher Oberflächenbeitrag zur Anisotropie zu berücksichtigen. Die Anisotropiekonstante K lässt sich dann in zwei Anteile

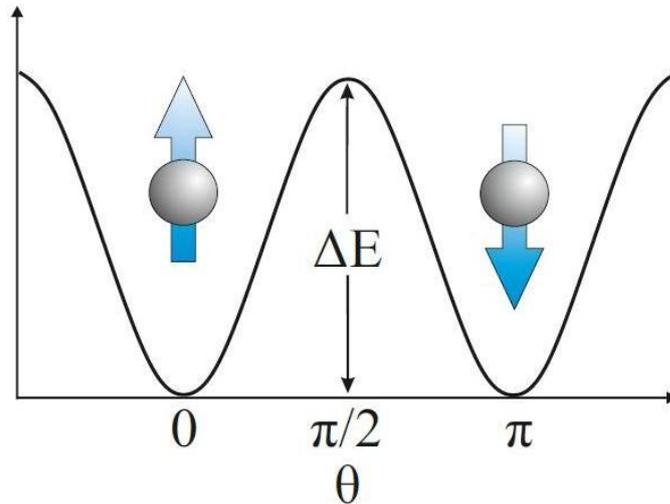


Abbildung 2.2: Freie Energie eines magnetischen Nanopartikels mit uniaxialer Anisotropie in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes. $\Delta E = K_{eff} \cdot V$. Skizze übernommen aus [41].

aufteilen, in einen Volumenanteil K_V und in einen Oberflächenanteil K_S . Die effektive Anisotropie für sphärische Nanopartikel kann durch folgende Gleichung [37] beschrieben werden:

$$K_{eff} = K_V + \frac{6}{d} K_S \quad (2.16)$$

mit K_V : Volumenanisotropie pro Einheitsvolumen, K_S : Oberflächenanisotropie pro Einheitsfläche, d : Durchmesser des Partikels.

Ergebnisse aus Untersuchungen an α -Fe-Nanopartikeln zeigen gute Übereinstimmungen mit Gl. 2.16. Ähnliche Untersuchungen an α -Fe₂O₃ und γ -Fe₂O₃ zeigen dagegen eher eine Abhängigkeit, die proportional zu d^{-2} ist [38–40].

K_{eff} ist eine in erster Näherung uniaxiale, effektive Anisotropiekonstante. Sie setzt sich neben einem Oberflächenbeitrag aus weiteren Beiträgen durch Abweichungen von der perfekt sphärischen Gestalt sowie aus Stufenanisotropien zusammen. In der Abb. 2.2 ist die uniaxiale Anisotropie als Funktion des Winkels θ zwischen der Magnetisierung und der leichten Richtung dargestellt.

Der Magnetisierungsvektor liegt für $\theta = 0$ und $\theta = 180^\circ$ parallel bzw. antiparallel zur leichten Achse der Magnetisierung. Bei dieser Orientierung verschwindet der Beitrag der magnetischen Anisotropie zur Gesamtenergie. Ein Wechsel zwischen paralleler

und antiparalleler Orientierung entspricht der Überwindung der Energiebarriere ΔE .

Es können, abhängig von der Temperatur, zwei Zustände unterschieden werden:

i) $k_B T \ll K_{eff} V$

In diesem Bereich ist die thermische Energie der Nanopartikel nicht groß genug, um die Energiebarriere zu überwinden. Das magnetische Moment des Partikels kann nicht spontan umgekehrt werden. Es fluktuiert nur geringfügig um die leichte Richtung. Das System verhält sich in diesem Zustand ferromagnetisch geblockt. Erhöht man die Temperatur, nähert sich die thermische Energie dem Wert für $K_{eff} V$ an. Man erreicht bei weiterer Temperaturerhöhung den folgenden Zustand:

ii) $k_B T \gg K_{eff} V$

In diesem Fall ist die thermische Energie der Partikel größer als die Höhe der Energiebarriere. Auf Grund der zugeführten thermischen Energie kann die Barriere nun überwunden werden. Die Partikelmomente fluktuieren zwischen den beiden zueinander antiparallelen leichten Richtungen. Die Frequenz der Fluktuationen ist gegeben durch $f = 2\pi/\tau$. Hierbei ist τ die Relaxationszeit der Partikel, d.h. die Zeit bis zur nächsten Spinumkehr. Dies wird im Stoner-Wohlfarth-Modell beschrieben [42]. Das System wird in diesem Zustand als superparamagnetisch bezeichnet. Der Zustand ii) kann auch bei fester Temperatur durch Reduktion der Partikelgröße erreicht werden. Sind die Partikel ausreichend klein, wird die Energie der thermischen Fluktuationen größer als $K_{eff} V$. Die thermische Energie reicht dann zur Überwindung der Energiebarriere aus. Die Partikel können spontan ihre Magnetisierung von einer leichten Richtung in die andere ändern.

Ohne äußeres Magnetfeld und ohne Wechselwirkungseffekte der Partikel untereinander kann die Relaxationszeit τ eines Systems nach dem Néel-Brown-Modell beschrieben werden als:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T) = \tau_0 \exp(K_{eff} V/k_B T) \quad (2.17)$$

Diese Gleichung ist bekannt als Arrhenius-Néel Formel. Hierbei ist τ die Zeit, in der sich die Magnetisierung des Partikels um 180° dreht. τ_0 beträgt etwa 10^{-9} s.

Der Übergangspunkt, an dem die thermischen Energie gerade nicht mehr ausreicht, um dem System die notwendige Energie zur Überwindung der Potentialbarriere und damit zur Spinumkehr in einer bestimmten Zeiteinheit zuzuführen, wird als Blocking-Temperatur bezeichnet. Sie ist keine exakte Größe, sondern hängt von der

Beobachtungszeit, der charakteristischen Messdauer τ_m der Messmethode ab. τ_m variiert stark zwischen 10^2 s für SQUID-Messungen und 10^{-8} s für Mössbauermessungen. Ist die Zeitdauer, die das Partikel zur Spinumkehr benötigt, kürzer als die charakteristische Messdauer, befindet sich das Partikel im superparamagnetischen Zustand. Die Magnetisierung kann dann mit dem Modell für einen Paramagneten beschrieben werden. Ist die charakteristische Messdauer kleiner als die Zeit, in der das Partikel seinen Spin umkehrt, erscheint das Partikel magnetisch geblockt. Die Blocking-Temperatur kann bei bekannter charakteristischer Messzeit mit Hilfe der Gl. 2.17 aus folgender Formel berechnet werden:

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (2.18)$$

Für Temperaturen $T < T_B$ sind die Spins geblockt oder eingefroren, während man oberhalb von T_B ein magnetisches Verhalten wie das eines Paramagneten beobachtet.

Oberflächenanisotropie

Die Oberflächenanisotropie und damit auch die Oberflächenanisotropiekonstante K_S gewinnt vor allem in kleinen Partikeln an Bedeutung, da mit abnehmender Partikelgröße das Verhältnis Oberfläche zu Volumen deutlich ansteigt und damit auch das Verhältnis der Oberflächenspins zu der Gesamtzahl der Spins zunimmt. Der Bruch der Kristallsymmetrie an der Oberfläche und die geringere Anzahl von Nachbaratomen führt zu einer gitterplatzspezifischen, lokalen unidirektionalen Oberflächenanisotropie. Bei der dem Symmetriebruch nachfolgenden Relaxation werden Oberflächenschichten zusammengezogen. Dies führt zu Leerstellen, atomarer Unordnung und zu lokalen Kristallfeldern, die „Easy-axis-Anisotropien“ und „Easy-plane-Anisotropien“ erzeugen [43]. Die Oberflächenanisotropie kann bei Nanopartikeln mit Durchmessern unterhalb von 10 nm deutlich größer sein als die magnetokristalline Anisotropie und die Formanisotropie. Dies wurde von Néel in einer phänomenologischen Theorie zur Oberflächenanisotropie gezeigt [43].

2.2.2 Spin-Canting

In vielen Ferrit-Nanopartikelsystemen tritt „Spin-Canting“ auf. Darunter versteht man die nicht vollständige Ausrichtung der magnetischen Momente. Selbst in hohen äußeren Magnetfeldern lassen sich die Spins nicht vollständig in Feldrichtung ausrichten. Man beobachtet eine Reduktion der Sättigungsmagnetisierung verglichen mit dem Wert im Volumenmaterial [44]. Diese Spinverkantung ist typisch für oxidische Nanopartikelsysteme. In ferromagnetischen metallischen Nanopartikeln wurde ein solches Verhalten nicht beobachtet [45]. Morrish et al. [46] zeigten, dass eine nicht-kollineare Spinanordnung unterhalb einer Partikelgröße von $d = 100$ nm auftritt. Als Ursachen für die Verkantung werden Oberflächeneffekte und finite-size-Effekte [47] genannt. Letztere entstehen durch die Einschränkung des Partikelvolumens, wenn dabei der Partikeldurchmesser eine charakteristische Länge, z.B. die Domänengröße unterschreitet. Oberflächeneffekte haben ihren Ursprung in einer geänderten Symmetrie an der Oberfläche des Partikels. Die geringere Anzahl nächster Nachbarn, abgebrochene magnetische Bindungen und Leerstellen führen zu Frustration der Oberflächen spins. Da eine Reduktion der Partikelgröße immer zu einem erhöhten Oberflächenanteil führt, sind Oberflächen- und finite-size-Effekte sehr schlecht voneinander unterscheidbar. Im Allgemeinen dominieren die Oberflächeneffekte jedoch die finite-size-Effekte [45]. Erste Untersuchungen zu verkanteten Spins in Fe-Oxid-Nanopartikeln wurden 1971 von Coey [27] durchgeführt. Er untersuchte Partikel mit einem Durchmesser von 6 nm mittels Mössbauerspektroskopie bei 5 K und in einem externen Magnetfeld von 5 T. Die verkantete Spinstruktur wurde von ihm als reiner Oberflächeneffekt interpretiert. Dieser entsteht durch die konkurrierenden Austauschwechselwirkungen zwischen den verschiedenen Untergittern (s. Abschnitt 2.3) und ist mit einer großen Oberflächenanisotropie verbunden. Die hohe Anisotropie verhindert eine kollineare Ausrichtung der Spins [29]. Spin-Canting wurde auch in Nanopartikeln anderer Oxide z.B. CrO_2 und CuFe_2O_4 beobachtet [48–50]. Mössbauerspektroskopische Messungen an $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln mit einer ^{57}Fe oder ^{57}Co angereicherten Oberfläche bestätigten, dass das Canting hauptsächlich an der Oberfläche stattfindet. Diese Interpretation wird auch von Morrish und Haneda vertreten [51, 52], die NiFe_2O_4 - und CoFe_2O_4 -Partikel untersuchten. Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse wurde das magnetische Kern-Hülle-Modell entwickelt. Bei diesem Modell wird angenommen, dass die verkanteten Spins sich an der Oberfläche in einer Schicht der Dicke d befinden, während die Spins im Partikelinneren kollinear zueinander angeordnet sind.

Nicht abschließend geklärt ist die Frage, ob sich der mittlere Canting-Winkel für die inäquivalenten Fe-Ionen unterscheidet (Abb. 2.3). In Morrish et al. [53] wird ange-

geben, dass der Verkantungswinkel für alle Gitterplätze gleich groß ist. Pollard [28] hingegen zeigt, dass die Spins der Fe-Ionen nur auf einem der insgesamt drei verschiedenen Gitterplätze verkantet sind und einen mittleren Verkantungswinkel von 15° haben.

2.3 Spinelle

Normale und inverse Spinelle

Ferrite mit Spinellstruktur bilden eine Materialklasse mit der allgemeinen chemischen Formel MFe_2O_4 . Hierbei bezeichnet M ein Übergangsmetall. In der kubischen Einheitszelle befinden sich 56 Atome, davon sind 32 Atome O^{2-} -Anionen und 24 Atome Übergangsmetall-Kationen. Die Sauerstoffanionen formen eine kubisch dichteste Kugelpackung mit Oktaeder- und Tetraederlücken, die von den Kationen besetzt werden. 8 Kationen besetzen die Tetraederlücken (A-Gitterplätze), die restlichen 16 Kationen die Oktaederlücken (B-Gitterplätze). Abb. 2.3 zeigt beispielhaft die Einheitszelle von Fe_3O_4 . Die Spinellstruktur kann mit der Formel



beschrieben werden. Hierbei beschreibt i den Inversionsgrad.

Für $i = 0$ erhält man einen normalen Spinell, für $i = 1$ einen inversen Spinell und $i = 2/3$ entspricht einer zufälligen Kationenverteilung.

Bei einem normalen Spinell sind in der Einheitszelle die A-Gitterplätze von 8 zweiwertigen Metallkationen besetzt, die B-Gitterplätze von dreiwertigen Metallkationen. Ein typischer normaler Spinell ist $CoFe_2O_4$ (Cobaltferrit).

Bei einem inversen Spinell sind in der Einheitszelle dagegen die 8 zweiwertigen Metallkationen auf B-Gitterplätzen angesiedelt und die dreiwertigen Metallkationen besetzen je zur Hälfte A- bzw. B-Gitterplätze. Ein typischer Vertreter für den inversen Spinell ist Magnetit (Fe_3O_4). Eine Methode, die Kationenverteilung im Spinell zu berechnen, bietet die sogenannte octahedral site preference energy (OSPE). Sie ist die Differenz der Kristallfeldstabilisierungsenergien (CFSE) für tetraedrische und oktaedrische Koordination und bestimmt, ob eine Verbindung als inverser oder normaler Spinell vorliegt [54]. Der Wert der OSPE gibt die Wahrscheinlichkeit für

eine Kationeninversion [55] an. Diese Tendenz ist abhängig von der Anzahl der d-Elektronen. Das Fe-Kation mit der betragsmäßig größeren OSPE wird die Oktaederplätze besetzen und damit gleichzeitig die andere Ionensorte auf die tetraedrisch koordinierten Plätze zwingen.

In Magnetit (Fe_3O_4), aus dem die in dieser Arbeit untersuchten Proben bestehen, liegen die Fe^{2+} -Ionen und die Fe^{3+} -Ionen im High-Spin-Zustand vor. Für die d^5 -Elektronenkonfiguration von Fe^{3+} nimmt die OSPE den Wert Null an, für die d^6 -Elektronenkonfiguration der Fe^{2+} -Ionen beträgt sie dagegen $-0.13 \times 10 \text{ Dq}$. Hierbei bezeichnet 10 Dq die Aufspaltung des Kristallfeldes zwischen den t_{2g} - und e_g -Zuständen. Die nicht-verschwindende OSPE für Fe^{2+} zeigt, dass diese Ionen eine klare Tendenz haben, oktaedrische Gitterplätze zu besetzen. Dadurch verdrängen sie die Fe^{3+} -Ionen auf die Tetraederplätze und es entsteht eine geordnete Spinellstruktur.

In vielen anderen Spinellen hingegen wird eine Kationenunordnung beobachtet. In [55, 56] wurde dies für Mn-Ferrite berichtet und intensiv diskutiert. In den Mn-Ferriten besitzen sowohl Mn^{2+} als auch Fe^{3+} eine d^5 -Elektronenkonfiguration. Entsprechend verschwindet in beiden Fällen die OSPE und es ist keine klare Tendenz der Fe-Ionen zur Besetzung der oktaedrischen Plätze vorhanden. Die Größe der Oktaederlücken beträgt $r_{\text{okt}} = 0.414 \times r_{\text{ion}}$ [57], die Tetraederlücke ist mit $r_{\text{tet}} = 0.225 \times r_{\text{ion}}$ deutlich kleiner [57]. Hierbei bezeichnet r_{ion} den Radius der Sauerstoffionen. Wenn die Radien der Fe-Ionen sich unterscheiden, wird die Ionenart mit dem größeren Radius die Oktaederlücken besetzen. Da die Ionenradien recht ähnlich sind, gibt es eine hohe Wahrscheinlichkeit für Unordnung, da die Ionen sich zufällig auf die Oktaeder- und Tetraederlücken verteilen. Experimentell beobachtet man bei MnFe_2O_4 einen Inversionsgrad von $i = 0.2$ [58].

2.4 Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Magnetit (Fe_3O_4) ist ein ferrimagnetisches Material und kristallisiert bei Raumtemperatur in der kubischen Spinellstruktur (Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Die Gitterkonstante beträgt $a = 0.840 \text{ nm}$ [59]. Auf den tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen sind ausschließlich Fe^{3+} -Ionen lokalisiert. Die oktaedrisch koordinierten Plätze werden je zur Hälfte von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen besetzt. Insgesamt befinden sich 16 Fe-Ionen auf den oktaedrischen Gitterplätzen und 8 Fe^{3+} -Ionen auf den tetraedrischen Gitterplätzen (Abb. 2.3). Die Curie-Temperatur von Magnetit beträgt $T_C \approx 860 \text{ K}$ [60].

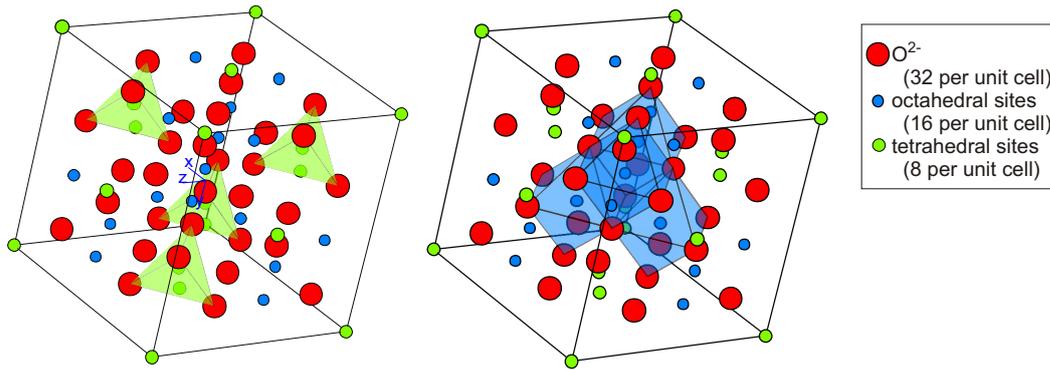


Abbildung 2.3: Schematische Abbildung der Einheitszelle von Magnetit. Die roten Kugeln repräsentieren die Sauerstoff-Ionen, die grünen Kugeln die Fe^{3+} - und die blauen die Fe^{2+} -Ionen. Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Umgebungen der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen sind Tetraeder und Oktaeder um die Fe-Kationen eingezeichnet.

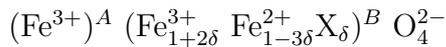
Das ferrimagnetische Verhalten von Magnetit lässt sich gut im Rahmen des Néel-Modells [61] verstehen, bei dem man von zwei Untergittern A und B ausgeht, wie in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. Die ferrimagnetische Ordnung resultiert aus den unterschiedlichen indirekten Austauschwechselwirkungen der Fe-Ionen auf den zwei Untergittern. Die stärkste Kopplung besteht zwischen den A- und B-Untergittern. Sie ist antiferromagnetisch und erfolgt durch Superaustausch über die Sauerstoffionen O^{2-} . Das Austauschintegral beträgt $J_{A-B} = -33.4$ K [62]. Zwischen den Fe-Ionen auf den A-A-Untergittern besteht ebenfalls eine antiferromagnetische Kopplung mit dem Austauschintegral $J_{A-A} = -2.1$ K [62]. Die Kopplung der Fe-Ionen (Fe^{2+} und Fe^{3+}) auf den B-Untergittern erfolgt hingegen über Doppelaustausch. Bei dieser ferromagnetischen Kopplung beträgt das Austauschintegral $J_{B-B} = 9.6$ K [62]. Im Yafet-Kittel-Modell wird beschrieben, dass eine Erhöhung des J_{B-B} und eine gleichzeitige Erniedrigung der A-B-Austauschwechselwirkung zu einer Spinverkantung der Fe(B)-Ionen führen kann [63]. Die Fe-Spins auf den A-A-Untergittern sind dagegen nicht verkantet.

In einem rein ionischen Modell lassen sich die magnetischen Momente von Fe_3O_4 und $\gamma-Fe_2O_3$ aus den Spinmomenten berechnen. Bei dieser Betrachtung wird ein Bahnmoment von $L = 0$ angenommen. Die Näherung ist zulässig, da bei Übergangsmetalloxiden wegen der kubischen Kristallsymmetrie das Bahnmoment (fast) ausgelöscht ist. Die Fe^{3+} -Ionen sollten wegen ($S = 5/2$ und $L = 0$) $5 \mu_B$ zum Sättigungsmoment beitragen. Das magnetische Moment der Fe^{2+} -Ionen beträgt auf Grund von 4 unkompenzierten Spins $m_{ges} = 4 \mu_B$. Da sich die Fe^{3+} -Ionen auf Untergittern befinden, die untereinander antiferromagnetisch gekoppelt sind, kompensieren sich

deren magnetische Momente gegenseitig. Es bleibt ein Netto-Moment von $m_{ges} = 4 \mu_B$. Dieser Wert stimmt gut mit Ergebnissen aus Magnetometriemessungen überein, die ein magnetisches Moment von $4 \mu_B$ bei 4.2 K liefern [60]. Bei Raumtemperatur beträgt das in [60] experimentell ermittelte Moment $3.83 \mu_B$ pro Formeleinheit.

Unter Zufuhr von Sauerstoff oxidiert Fe_3O_4 weiter. Bei diesem Prozess werden Fe^{2+} -Ionen in Fe^{3+} -Ionen umgewandelt und aus Gründen der Ladungsneutralität Fehlstellen eingebaut. Es ist in der Literatur [64, 65] allgemein akzeptiert, dass sich die Fehlstellen auf den oktaedrischen (B) Gitterplätzen befinden.

Die allgemeine Formel für Fe-Oxide mit einer spinell-artigen Struktur lautet:



Dabei bezeichnet X eine Fehlstelle und δ die Fehlstellenkonzentration im oktaedrischen Untergitter. Mit steigendem Oxidationsgrad wächst δ von 0 bis auf $1/3$ an. Damit sinkt die Anzahl der Fe^{2+} -Ionen sukzessive. Sind alle Fe^{2+} -Ionen in Fe^{3+} -Ionen umgewandelt, ist die γ - Fe_2O_3 -Phase erreicht. Mit zunehmender Abweichung von der idealen Stöchiometrie sinkt auch das magnetische Moment. Für nicht-stöchiometrisches Magnetit ($Fe_{3-\delta}O_4$) beträgt das magnetische Sättigungsmoment m_s pro Formeleinheit (f.u.) bei Raumtemperatur [60]:

$$m_s = \frac{3.83}{4} \cdot (4 - 2\delta) [\mu_B/f.u.] \quad (2.20)$$

Aus der obigen Formel erhält man für γ - Fe_2O_3 mit $\delta = 0.33$ ein magnetisches Moment von $3.19 \mu_B / f.u.$ In dem einfachen ionischen Modell beträgt das magnetische Moment für γ - Fe_2O_3 $m_s = 3.33 \mu_B$ pro Formeleinheit. Mit der oben angegebenen Formel für Fe-Oxide kann γ - Fe_2O_3 in der Form $Fe_A^{3+} [Fe_{5/3}^{3+}]_B O_4$ beschrieben werden.

In Magnetit zeigt sich bei Abkühlung unterhalb von $T_V = 120$ K ein starker Anstieg des elektrischen Widerstands um zwei Größenordnungen [30]. Dieser Metall-Isolator-Übergang wurde von Verwey [30] 1939 entdeckt. Verwey entwickelte 1947 auf der Grundlage der vorliegenden experimentellen und theoretischen Ergebnisse ein Konzept der Ladungsordnung [66]. Oberhalb der Übergangstemperatur T_V sind die Fe^{2+} -Ionen und die Fe^{3+} -Ionen zufällig im oktaedrischen (B) Untergitter verteilt. Die Elektronen können auf Grund ausreichender thermischer Energie zwischen den Ionen unterschiedlicher Valenzen hin und her hüpfen, so dass die Valenz der Fe_B -Kationen formal $+2.5$ beträgt. Bei Raumtemperatur besitzt volumenartiges Magnetit eine hohe elektrische Leitfähigkeit von $200 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [67]. Bei T_V findet ein struktureller Phasenübergang von der kubischen Hochtemperaturphase in

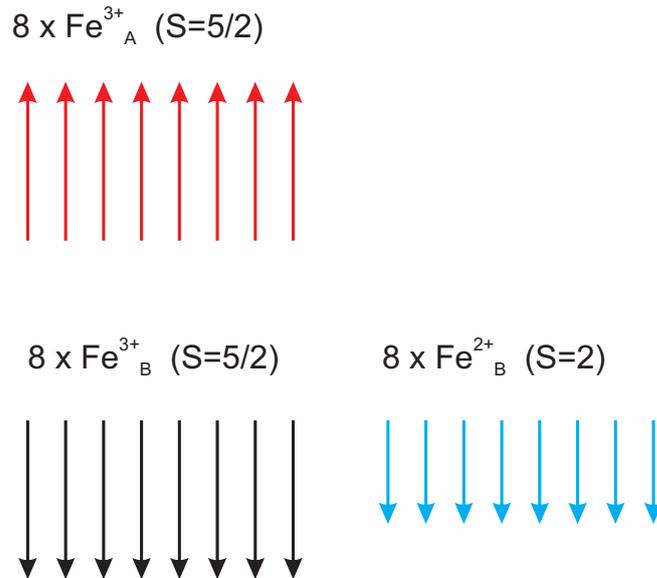


Abbildung 2.4: Anordnung der Spins auf den einzelnen Untergittern A und B in der Einheit zelle von Magnetit.

die monokline Phase [68, 69] niedriger Temperatur statt. Die strukturelle Verzerrung ist jedoch sehr gering [30, 70]. Im Verwey-Modell wird der Übergang durch eine langreichweitige, räumliche Ordnung der Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen verursacht. Dabei ordnen sich die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Kationen in alternierender Reihenfolge auf den (001) -Gitterebenen an. Die Elektronen sind an den Fe-Kationen der oktaedrischen Gitterplätze lokalisiert. Es tritt Ladungsordnung und damit verbunden, isolierendes Verhalten ein. Dieses Modell wurde jedoch durch neuere Untersuchungen widerlegt. Die strukturelle Analyse zeigte eine Kristallverzerrung beim Verwey-Übergang, die mit dem Modell nicht vereinbar ist [71, 72]. Über eine genaue Erklärung bzw. Beschreibung des Verwey-Übergangs wird in der Literatur intensiv diskutiert [73–77]. Neue Daten aus hochauflösenden Röntgenbeugungs- und Neutronenstreuungsexperimenten liefern Hinweise auf eine Ladungsträgerordnung [78, 79], die jedoch deutlich komplizierter ist als im ursprünglichen Verwey-Modell beschrieben. Diese Entdeckung führte zu einer Reihe von neuen Experimenten zur Untersuchung der Ladungsträgerordnung und einer damit verbundenen orbitalen Ordnung. Weitere Informationen zu den neueren Ergebnissen bezüglich des Verwey-Übergangs sind im Kap. 8 zu finden.

2.5 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

2.5.1 Fermis Goldene Regel

Bei der Absorption eines Photons kann ein Elektron aus seinem Anfangszustand $|i\rangle$ durch die einfallende elektromagnetische Welle der Energie $E = \hbar\omega$ in einen Endzustand $|f\rangle$ angehoben werden. Dieser Übergang wird durch die Ein-Teilchennäherung vereinfacht beschrieben. Dabei wird angenommen, dass sich das Elektron in einem effektiven Potential befindet, das durch die umgebenden Elektronen und Atomrümpfe gebildet wird. Der Übergang geschieht sehr schnell („sudden approximation“) [80], so dass sich die Elektronen nicht umordnen können und daher das effektive Potential gleich bleibt. Die Übergangsrates $\omega_{i \rightarrow f}$ kann mit *Fermis Goldener Regel* berechnet werden:

$$\omega_{i \rightarrow f} \propto |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \rho_f(E_f) \quad (2.21)$$

Hierbei ist $\rho_f(E_f)$ die Zustandsdichte der Endzustände und H der Hamilton-Störoperator der einlaufenden elektromagnetischen Welle.

Mit H_{int} wird eine zeitabhängige Störung beschrieben. Der Hamilton-Operator eines Elektrons mit der Ladung e und der Masse m in einem elektromagnetischen Feld, das durch das Vektorpotential \vec{A} und das Skalarpotential Φ beschrieben wird, ist gegeben durch

$$H = H_0 + H_{int} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + \Phi_0 = H_0 - \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \quad (2.22)$$

mit der Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Unter Vernachlässigung des letzten Terms in Gl. 2.22, der für einen 2-Photonen-Anregungs-/Annihilationsprozess steht, der nicht berücksichtigt wird.

Der (interne) Hamilton-Operator reduziert sich dann auf:

$$H_{int} = \frac{e\hbar}{2imc} A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \cdot \vec{\epsilon} \cdot \nabla \quad (2.23)$$

In Dipolnäherung $e^{i\vec{k}\vec{r}} \cong 1$ lässt sich der Störoperator schreiben als

$$H_{int} = \frac{e\hbar}{2imc} A_0 e^{i\omega t} \cdot \vec{\epsilon} \cdot \nabla \quad (2.24)$$

mit A_0 als Amplitude des Vektorpotentials \vec{A} des elektromagnetischen Feldes und dem Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$. Aus der Berechnung der Dipolmatrixelemente folgt, dass nur Übergänge unter Berücksichtigung folgender Auswahlregeln möglich sind:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta m_l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1; \quad \Delta m_s = 0 \quad (2.25)$$

Bei einem Übergang muss sich demnach der Bahndrehimpuls um ± 1 ändern. Zudem sind Übergänge verboten, die mit einer Umkehr des Spins verknüpft sind. Der Übergang kann von einem kernnahen Anfangszustand in einen weniger stark gebundenen Zustand oder Kontinuumszustand erfolgen, wie etwa bei der Röntgenabsorption. Bei der Analyse der XA-Spektren betrachtet man allerdings nur die unbesetzten Endzustände, in die Elektronen angeregt werden können.

2.5.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie – XAS

Das *Lambert-Beersche-Gesetz* beschreibt die Abschwächung der Intensität der auftretenden Strahlung I_0 beim Durchgang durch ein Material der Dicke x :

$$dI = -\mu I dx \Rightarrow I(x) = I_0 e^{-\mu x}. \quad (2.26)$$

In dieser Gleichung bezeichnet $I(x)$ die reduzierte Intensität nach dem zurückgelegten Weg x und μ den Abschwächungskoeffizienten. Dieser berücksichtigt neben der Absorption Beiträge elastischer und inelastischer Streuung (Rayleigh-Streuung und Compton-Streuung). Im Bereich weicher Röntgenstrahlung (200 - 1000 eV), in dem die Fe $L_{2,3}$ -Absorptionskanten liegen, dominiert die Absorption die inelastische und elastische Streuung um Größenordnungen. Es kann daher in guter Näherung der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ für den Abschwächungskoeffizienten verwendet werden. Über einen weiten Energiebereich fällt der Absorptionkoeffizient ab. Bei Photonenenergien, die der Bindungsenergie von Elektronen in bestimmten Niveaus entsprechen, steigt die Absorption stark an. Die Energie reicht dann aus, um diese Elektronen in Zustände oberhalb der Fermienergie anzuregen. Der sprunghafte Anstieg von $\mu(E)$ wird auch als Kante bezeichnet. Die Absorption erfolgt nach den in Gl. 2.25 angegebenen Auswahlregeln. Je nach Anfangszustand 1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2} spricht man von K-, L₁-, L₂-, L₃-Kanten. Die Energieposition der Kanten ist charakteristisch für das entsprechende Niveau und Element, so dass eine elementspezifische Untersuchung möglich ist.

Der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ kann mit verschiedenen Methoden detektiert werden. Eine Möglichkeit ist die Messung der Intensität vor und nach der Abschwächung

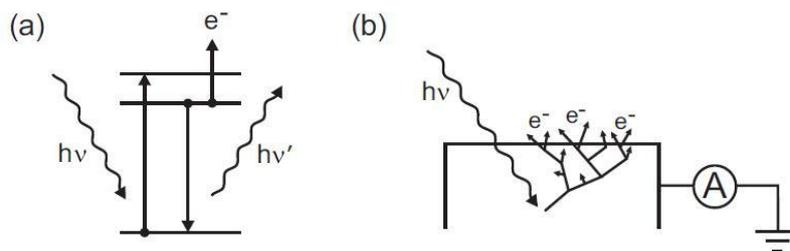


Abbildung 2.5: a) Absorption eines Photons und nachfolgende Besetzung des entstandenen Rumpflochs durch Emission eines Augerelektrons, b) Entstehung der Lawine aus Sekundärelektronen und Detektion des entsprechenden Stroms mit einem Pico-Amperemeter. Schematische Abb. aus [81].

durch die Materie. Wegen der hohen Absorption im Bereich weicher Röntgenstrahlung ist die Messung in Transmission schwierig zu realisieren und nur bei sehr dünnen Proben möglich. Die hier verwendete Messmethode ist die vollständige Elektronenausbeute (*total electron yield (TEY)*): Durch die Absorption der Photonen entstehen Rumpflöcher, die von Elektronen höherer Energieniveaus unter Emission eines Fluoreszenzphotons oder Augerelektrons wieder aufgefüllt werden. Die Augerelektronen erzeugen auf ihrem Weg zur Oberfläche durch inelastische Stöße eine Lawine von Sekundärelektronen. Unter der Bedingung, dass die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung viel größer ist als die Austrittstiefe der Elektronen [82, 83], ist die vollständige Elektronenausbeute, d.h die Anzahl der erzeugten Sekundär- und Augerelektronen proportional zum Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ [83]. Die geringe Austrittstiefe der Elektronen von ca. 20 Å [84] macht TEY zu einer oberflächensensitiven Methode.

2.5.3 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus – XMCD

Der XMCD-Effekt erlaubt eine unabhängige, elementspezifische Bestimmung von Spin- und Bahnmoment. Der Effekt wurde 1975 von Erskine und Stern theoretisch vorhergesagt [85] und von Schütz et al. [86, 87] experimentell bestätigt. Abbildung 2.6 illustriert den XMCD-Effekt an der $L_{3,2}$ -Kante, bei dem Elektronen aus dem Spin-Bahn-aufgespaltenen 2p-Niveau in das 3d-Band eines Übergangsmetalls angeregt werden. Das Stoner-Modell beschreibt den Bandferromagnetismus von Fe, Co und Ni. In diesem Modell ist das 3d-Band in ein Spin-up- und ein Spin-down-Band entlang der Magnetisierungsachse aufgespalten. Die Bänder sind um die Austauschenergie $\Delta_{ex} = J \cdot \mu_s$ gegeneinander verschoben. Hierbei ist J das Austausch-

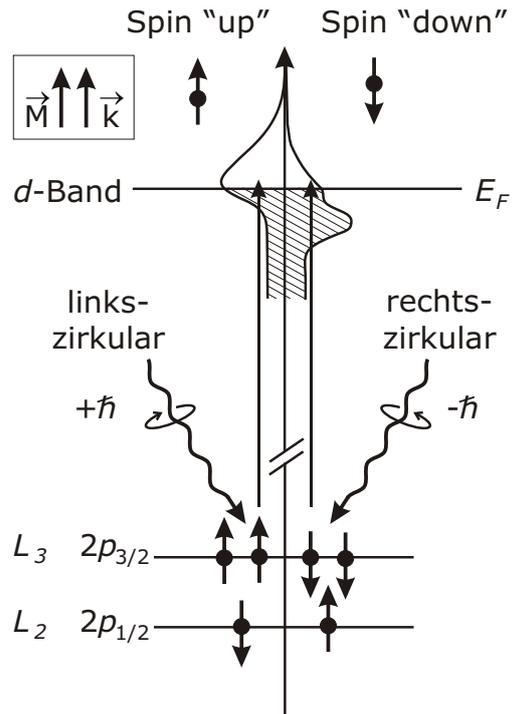


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des XMCD-Effekts. Abb. aus [88].

tegral und μ_s das Spinnmoment. Aus der Verschiebung resultiert eine unterschiedliche Besetzung mit Elektronen bis zur Fermienergie. Die Austauschspaltung des 3d-Bandes führt zu einer unterschiedlichen Zustandsdichte für Spin-up- und Spin-down-Elektronen. Zur Erläuterung des XMCD-Effekts wird das Zweistufen-Modell [88] verwendet. Die Definition von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht ist hier so gewählt, dass linkszirkular polarisierte Photonen einen Drehimpuls von $+\hbar$ haben. Rechtszirkular polarisierte Photonen besitzen dagegen einen Drehimpuls von $-\hbar$. Bei der Verwendung von zirkular polarisiertem Licht werden spinpolarisierte Photoelektronen durch die Spin-Bahn-Kopplung erzeugt (Fano-Effekt) [89, 90] und die Anregung der Elektronen findet spinselektiv statt. Dies geschieht im ersten Schritt. In einem zweiten Schritt werden die spinpolarisierten Elektronen unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für Dipolübergänge in unbesetzte Zustände des 3d-Bandes eingesetzt. Das 3d-Band fungiert somit als Spindetektor. Aus der Berechnung der Übergangsmatrixelemente folgt, dass linkszirkular polarisierte Röntgenstrahlung bevorzugt Spin-up Elektronen aus dem $2p_{3/2}$ -Niveau ($j = l+s$) und Spin-down Elektronen aus dem $2p_{1/2}$ -Niveau anregt. Für das rechtszirkular polarisierte Licht gilt das Umgekehrte. Dies bedeutet, dass bei Anregung mit linkszirkular polarisierter Röntgenstrahlung das Absorptionssignal an der L_3 -Kante erhöht und an der L_2 -Kante verringert ist. Das XMCD-Signal ist definiert als die Differenz der Absorptionskoeffizienten für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht:

$$\Delta\mu(E) = \mu^+(E) - \mu^-(E) \quad (2.27)$$

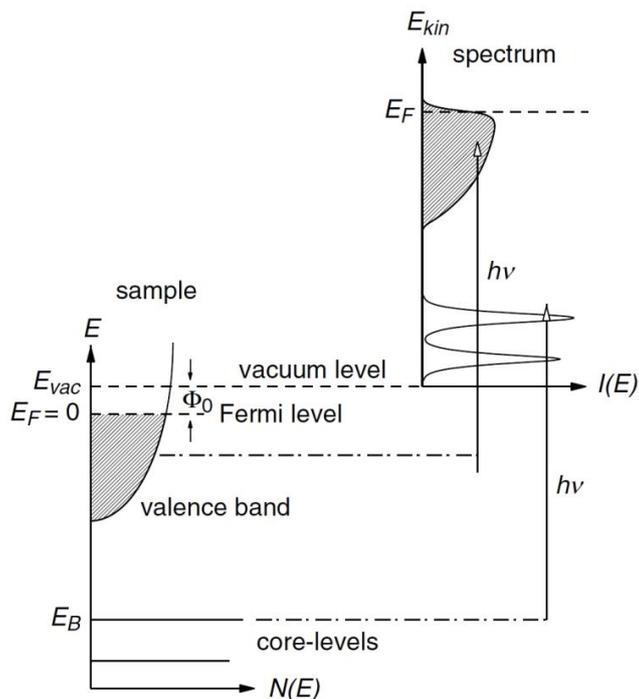


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Photoemissionprozesses. Abbildung modifiziert übernommen aus [92].

Es ist ein direktes Maß für die Unterschiede in der Besetzung des 3d-Bandes oberhalb der Fermienergie und ist proportional zum magnetischen Moment. Ob die Helizität konstant gehalten wird und die Magnetisierungsrichtung gewechselt wird oder umgekehrt, die Helizität geändert wird bei konstanter Magnetisierungsrichtung, hat keine Auswirkung auf den Absorptionskoeffizienten [91].

In Abb. 2.6 sind die Magnetisierungsrichtung \vec{M} und der \vec{k} -Vektor des Röntgenphotons parallel. In diesem Fall liegt maximaler Dichroismus vor. Schließen \vec{k} und \vec{M} einen Winkel θ ein, verringert sich die Größe des Dichroismus um $\cos \theta$.

2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie – XPS

Während man bei der Röntgenabsorption die unbesetzten Zustände untersucht, liefert XPS Informationen über die besetzte Zustandsdichte. Durch Röntgenstrahlung einer festen Photonenenergie $h\nu$ werden Rumpfelektronen angeregt. Die dabei verwendeten Energien liegen im Bereich von 200 – 2000 eV. Die Photoelektronen ver-

lassen die Probe und werden von einem Spektrometer bei ihrer kinetischen Energie E_{kin} detektiert.

Für ein Photoelektron ist die maximale kinetische Energie gegeben durch:

$$E_{kin} = h\nu - \phi \quad (2.28)$$

Minimale kinetische Energie besitzen Elektronen am Vakuumniveau, wie aus Abb. 2.7 ersichtlich ist. Die gemessene Bindungsenergie E_B der Elektronen wird dagegen relativ zum Fermi-niveau angegeben. E_F und das Vakuumniveau sind durch Austrittsarbeit Φ_0 des Spektrometers getrennt. Durch Photonen mit einer Energie $h\nu > E_B + \Phi_0$ können Elektronen der Bindungsenergie E_B über das Vakuumlevel E_{vac} hinaus angeregt werden. Die kinetische Energie der austretenden Elektronen ist gegeben durch:

$$E_{kin} = h\nu - \Phi_0 - E_B \quad (2.29)$$

ϕ_0 ist definiert als die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Probenelektron zum Übergang ins Vakuum anzuregen.

Eine anschauliche Beschreibung des Photoemissionsprozesses liefert das 3-Stufen-Modell von Berglund und Spicer [93]. Hierbei wird vereinfachend angenommen, dass folgende Schritte zeitlich nacheinander ablaufen:

1. Absorption des einfallenden Photons und Anregung des Elektrons: Ein Rumpfniveauelektron wird durch die Absorption eines Photons von einem gebundenen Zustand in einen unbesetzten Zustand oberhalb des Vakuumniveaus angeregt. Die Übergangswahrscheinlichkeit kann mit der oben beschriebenen "Goldenen Regel" von Fermi berechnet werden.
2. Das angeregte Elektron bewegt sich zur Oberfläche hin. Auf dem Weg kann das Elektron einen Teil seiner Energie durch Stöße mit den Ionenrümpfen oder Elektronen im Kristallgitter verlieren. Damit geht auch die Information über den Anfangszustand des Elektrons verloren. Das Elektron selber und die durch Streuprozesse erzeugten Elektronen tragen dann zum Sekundärelektronenhintergrund bei.
3. Transfer ins Vakuum: Elektronen mit ausreichend großer kinetischer Energie können die Potentialbarriere überwinden, in das Vakuum gelangen und dort detektiert werden. Reicht die kinetische Energie der Elektronen dafür nicht aus, werden die Elektronen an der Grenzschicht zurück ins Metall totalreflektiert.

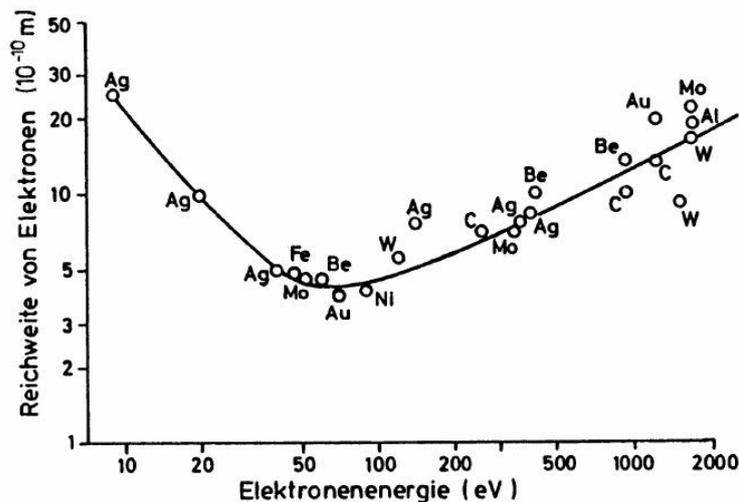


Abbildung 2.8: Mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper. Abb. aus [94].

Im Gegensatz zur Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, die mehrere μm beträgt, ist die Informationstiefe um Größenordnungen geringer und beträgt nur wenige nm. Die inelastische mittlere freie Weglänge λ der Elektronen ist abhängig von ihrer kinetischen Energie. Für unterschiedliche Materialien variieren die Werte für λ nur sehr leicht. Der Verlauf der mittleren freien Weglänge als Funktion der kinetischen Energie $\lambda(E_{kin})$ kann gut mit der universellen Kurve in Abb. 2.8 beschrieben werden. Diese hat ein Minimum bei $E_{kin} = 50$ eV, die mittlere freie Weglänge beträgt dort nur 0.5 nm.

Struktur des XP-Spektrums

Die intensitätsstärksten und schmalsten Linien im XP-Spektrum sind die Photoelektronenlinien. Bei Zuständen mit einem Bahndrehimpuls von $l > 0$ führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Aufspaltung in Dubletts: Man erhält einen Zustand mit $j = l + 1/2$ (Spin- und Bahndrehimpuls parallel) und einen Zustand mit $j = l - 1/2$ (antiparallele Stellung). Der energetische Abstand ΔE zwischen den Zuständen kann einige eV betragen und ist proportional zur Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ_{nl} . Für ein festes Niveau (n, l) nimmt der Abstand ΔE mit steigender Kernladungszahl Z ($\Delta E \propto Z^4$) zu. Die spektrale Form der Linien kann gut durch eine Voigt-Funktion beschrieben werden, d.h. durch eine Faltung einer Lorentz- und einer Gauss-Funktion. Neben den beschriebenen Rumpfniveaulinien finden noch weitere Anregungsprozesse statt, die Beiträge zum Spektrum liefern. Dies sind Augerprozesse und Beiträge von Sekundärelektronen. Die Augerprozesse sind eine Folge der Absorption des Photons. Das entstandene Rumpfloch wird durch ein Elektron eines

höheren Energieniveaus aufgefüllt. Wie in Kap. 2.5.2 beschrieben, wird durch die frei werdende Energie ein Augerelektron erzeugt. Verlässt das Augerelektron ohne Energieverlust die Probe, wird es bei seiner charakteristischen Energie detektiert. Da diese Energie keinen Aufschluss darüber gibt, aus welchem Energieniveau die Elektronen stammen, werden diese Linien nicht zur quantitativen Analyse hinzugezogen.

Untergrundkorrektur

Durch die inelastischen Streuprozesse und die dabei erlittenen Energieverluste werden die Elektronen nicht mehr bei ihrer charakteristischen Bindungsenergie detektiert, sondern tragen zum unspezifischen Untergrund bei. Da dieser Stoß ein zufälliges Ereignis ist, hat der Untergrund keine charakteristische Energieverteilung und kann nur näherungsweise erfasst werden. Die Schwierigkeit bei der Untergrundkorrektur besteht darin, aus dem gemessenen Spektrum das Primärelektronenspektrum, d.h. die Energieverteilung der ungestreuten Elektronen zu ermitteln. Eine direkte Methode, den Untergrundbeitrag zu erfassen, ist die Aufnahme eines Elektronenenergieverlustspektrums (EELS) [95, 96]. Da eine solche Kombination von XPS und EELS meist nicht möglich ist, muss nach anderen Korrekturmethode gesucht werden. Eine weit verbreitete Methode der Untergrunderfassung stellt die Korrektur nach Shirley [97] dar, die in dieser Arbeit verwendet wurde. Man geht hierbei davon aus, dass der Untergrund bei einer beliebigen Energieposition im Spektrum proportional zum Integral über alle Peakintensitäten höherer kinetischer Energie ist (Verfahren von Proctor und Sherwood) [98]. In einem ersten Schritt wird vor der Iteration ein konstanter Untergrund U_k abgezogen. Dieser konstante Untergrundbeitrag wird aus der Zählrate bei hohen Bindungsenergien (d. h. niedrigen kinetischen Energien) bestimmt. Dies beruht auf der Annahme, dass die Zahl der Sekundärelektronen, die bei geringen kinetischen Energien erzeugt werden, über den gesamten Energiebereich konstant ist. Der Untergrund wird bei dieser Methode in mehreren Iterationsschritten k angenähert:

$$F_{k+1}(E) = j(E) - j(E_{min}) \int_{E_{min}}^{E_{max}} \frac{F_k(T) dT}{F_{k-1}(T) dT} \quad (2.30)$$

Hierbei ist F_k das Untergrund-korrigierte Spektrum nach dem k -ten Iterationsdurchlauf. Wie man aus der Formel erkennt, werden bei dieser Untergrundkorrektur nur die Anfangs- und Endenergien des Integrationsbereichs benötigt.

Chemische Verschiebung

Die Lage der Bindungsenergien ist von der lokalen chemischen Umgebung und dem Oxidationszustand des untersuchten Elements abhängig. Eine modifizierte chemische Umgebung eines Atoms führt zu einer Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen bei den Rumpfniveaus. Die Valenzelektronen ordnen sich um und entsprechend ändert sich auch das Coulombpotential zwischen der positiven Kernladung und den Valenzelektronen. Bei Eisen-Sauerstoffverbindungen -wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht werden- sind die Elektronen zum elektronegativeren Partner (Sauerstoff) verschoben. Dadurch ist die Elektronendichte am Fe-Atom vermindert. Dies führt zu einer Erhöhung der effektiven Kernladung und entsprechend zu einer Erhöhung der Bindungsenergie. Daher werden Elektronen der Fe^{3+} -Ionen bei höheren Bindungsenergien detektiert, während Elektronen der Fe^{2+} -Ionen bei niedrigeren Bindungsenergien untersucht werden. Diese beschriebenen Energieverschiebungen können einige meV bis zu einigen eV betragen und werden als chemische Verschiebungen bezeichnet.

Satellitenlinien

Ein weiteres typisches Merkmal vieler Photoelektronenspektren sind sogenannte Satellitenlinien. Sie treten bei Übergangsmetalloxiden sowie bei Verbindungen der seltenen Erden auf und sind die Folge eines Zwei-Elektronenemissionsprozesses. Mit der Emission eines Elektrons aus einem Rumpfniveau wird ein weiteres Elektron angeregt. Aus der Sicht eines Valenzelektrons entspricht die Emission eines Rumpfelektrons einer Erhöhung der Kernladung. Die dieser Absorption nachfolgende Umordnung der Valenzelektronen kann zur Anregung eines weiteren Elektrons in ein höheres, gebundenes Niveau des Valenzbandes führen. Diese Zwei-Elektronenanregungen sind abhängig von der Kopplung der Elektronen untereinander [99]. Solche Folgeanregungen treten in den XP-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Fe_3O_4 -Proben auf. Das Elektron wird bei dem Übergang vom 3d-Niveau in das 4s- oder 4p-Niveau angeregt [100]. In diesem Fall spricht man von einem Shake-up-Elektron. Ein Shake-Off-Elektron wird ins Kontinuum angeregt. Dieses Photoelektron verlässt im Vergleich zum Primärelektron mit niedrigerer kinetischer Energie die Probe. Die Satellitenlinien treten daher um einige eV zu höheren Bindungsenergien bzw. zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben auf. In der Literatur ist noch eine weitere Theorie zum Ursprung der Satellitenstruktur verbreitet. Eine Hybridisierung zwischen den Fe 3d- und O 2p-Zuständen begünstigt einen Ladungstransfer von den Liganden zu den 3d-Orbitalen der Übergangsmetalloxide. Ist die Stärke der Hybridisierung groß genug, kann ein Elektron vom O 2p-Orbital in das Fe 3d-Niveau

angeregt werden [101]. Die Energie, die bei diesem Übergang aufgebracht werden muss, entspricht der Bindungsenergie, bei der der Satellit im Spektrum auftritt. Bisher hat sich keines der beiden Modelle eindeutig durchgesetzt.

3 Messapparaturen und experimentelle Techniken

Die in den Kapiteln 5-8 dargestellten Röntgenabsorptions- und XMCD-Messungen wurden am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin-Adlershof mit polarisierter Röntgenstrahlung von einem elliptischen Undulator durchgeführt. In den Abschnitten 3.1 und 3.2 werden die Funktionsweise eines Synchrotrons beschrieben und die Manipulation des erzeugten Röntgenstrahls durch die optischen Komponenten des Strahlrohres erklärt. Die Beschreibung der verwendeten experimentellen Aufbauten unserer Duisburger Arbeitsgruppe erfolgt in den Unterkapiteln 3.3 und 3.4.

3.1 Synchrotronstrahlung und Strahlrohr

Für eine ruhende Ladung entspricht das elektrische Feld $\vec{E}(r, t)$ dem eines klassischen Dipols. Für eine beschleunigte Ladung lässt sich das Strahlungsfeld mathematisch mit den Liénard-Wiechert-Gleichungen beschreiben [102, 103]. Ein Liénard-Wiechert-Feld $\vec{E}(r, t)$ beschreibt das elektrische Feld einer bewegten Punktladung. Im Grenzfall $v \approx c$ muss in den Gleichungen berücksichtigt werden, dass das Strahlungsfeld, das man zum Zeitpunkt t beobachtet, von einer Ladung zu einem früheren Zeitpunkt $t^* = t - r/c$ ausgesandt wurde.

Das Strahlungsfeld weicht dann von dem eines klassischen Dipols ab. Wegen der relativistischen Effekte ist das Strahlungsfeld derart deformiert, dass der größte Teil der Intensität in Vorwärtsrichtung emittiert wird. Die Abb. 3.1 zeigt links das Hertzsche Dipolfeld mit der charakteristischen $\sin^2 \theta$ - Symmetrie. Im rechten Bild ist das deformierte Strahlungsfeld eines beschleunigten Elektrons mit einer starken Komponente in Vorwärtsrichtung dargestellt. Der Öffnungswinkel des Strahlungskegels beträgt $2\theta_0 = \frac{2}{\gamma}$ mit dem Lorentzfaktor $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$. Bei der Erzeugung von Synchrotronstrahlung macht man sich diesen Effekt zu Nutze, indem man Elektronen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit auf Kreisbahnen beschleunigt. Gegenüber herkömmlicher

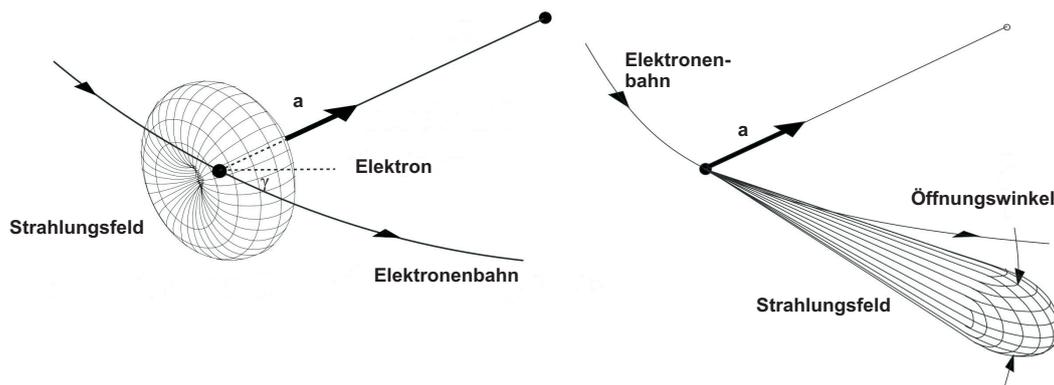


Abbildung 3.1: Links: Strahlungsfelder eines klassischen Dipols bei ruhender Ladung. Rechts: Deformation des Strahlungsfeldes mit starker Abstrahlung in Vorwärtsrichtung bei relativistischen Geschwindigkeiten $v \approx c$. Grafik modifiziert übernommen aus ([104], S. 33.)

Röntgenstrahlung, etwa bei Beschuss einer Al-Anode, bietet die Synchrotronstrahlung eine hohe Intensität der Photonen über einen weiten Energiebereich. Dieser reicht von Infrarot bis in den Bereich harter Röntgenstrahlung. Weitere Vorteile liegen in der scharfen Fokussierung der Strahlung und der Wahl der Polarisation des Röntgenlichts.

Erzeugung von Synchrotronstrahlung

Mit einer Elektronenkanone werden durch Glühemission Elektronen erzeugt. Die Fokussierung der Elektronen erfolgt durch elektrische Felder, welche die Elektronen durch ein kleines Loch am Ende der Elektronenkanone leiten. Der feine Elektronenstrahl gelangt in einen Linearbeschleuniger (LINAC) und wird dort durch Mikro- und Radiowellen in kleine Pakete (sogenannte *Bunches*) zerhackt. Die Elektronen erreichen eine Energie von einigen MeV und gelangen in den Vorbeschleuniger (*Booster-Ring*). Magnete an den Teilstücken des Rings führen die Elektronen auf Kreisbahnen. Erhöht man die Energie der Elektronen auf 1.7 GeV, bewegen sich die Elektronen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit. Danach werden die Elektronen in Gruppen (*Bunches*) in den evakuierten Speicherring injiziert (Abb. 3.2). Starke Magnete halten die Elektronen auf einer Kreisbahn. Meist verwendet man Dipolmagnete, an geraden Teilstücken werden Undulatoren eingesetzt. Auf ihrer Bahn senden die Elektronen Strahlung im GeV-Bereich aus. Da sie sich mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegen, spielen relativistische Effekte eine Rolle. Die Lorentz-Kontraktion und der relativistische Doppler-Effekt führen zu einer Frequenzänderung um γ^2 . Eine genaue

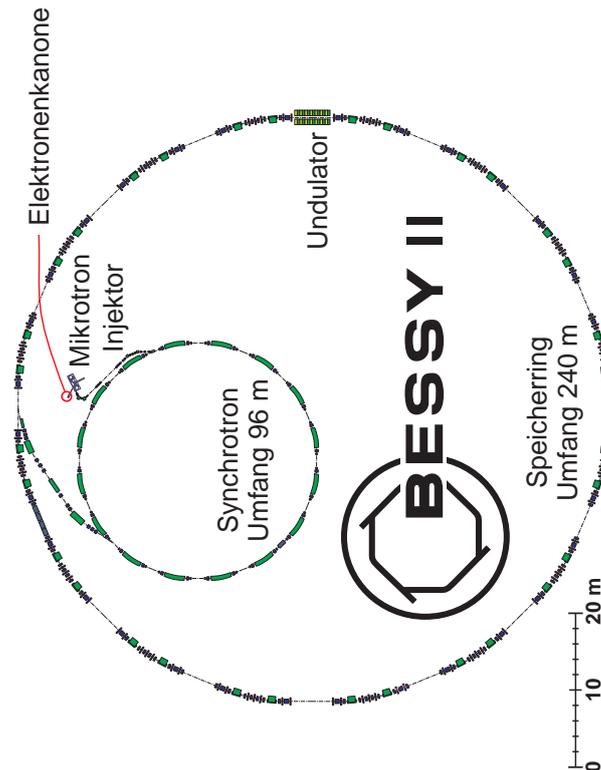


Abbildung 3.2: Skizze des Elektronenspeicherrings BESSY II mit Vorbeschleuniger (Synchrotron), Speicherring und Undulator. Grafik aus [106].

Fokussierung des Elektronenstrahls ist sehr wichtig. Leichte Abweichungen können mit computergesteuerten Quadrupol- und Sextupolmagneten korrigiert werden. Die pro Umlauf von den Elektronen abgestrahlte Energie wird ihnen durch elektromagnetische Felder in Hohlraumresonatoren wieder zugeführt. Wenn der Ringstrom auf etwa 70% seines Anfangswertes von 300 mA abgefallen ist, werden weitere Elektronen in den Speicherring injiziert [105].

Nach der Erzeugung im Undulator trifft die Röntgenstrahlung auf einen torodialen Vorspiegel und wird dort parallelisiert. Sie wird dann über einen ebenen Spiegel auf einen Plangitter-Monochromator gelenkt, der über einen Schrittmotor auf die gewünschte Energie eingestellt werden kann. Das monochromatisierte Licht wird durch einen Austrittsspalt auf die Probe fokussiert (Abb. 3.3).

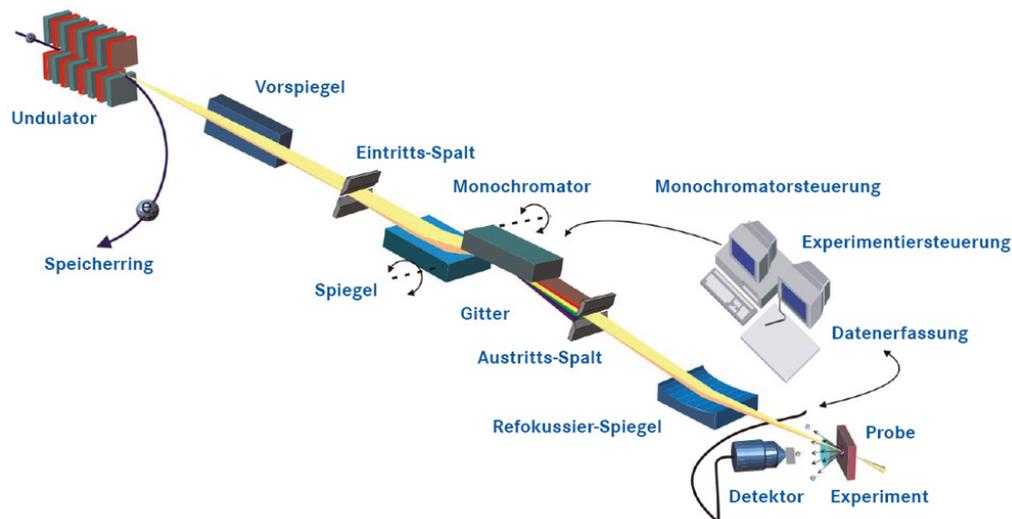


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines Strahlrohrs. Die Röntgenstrahlung wird im Strahlrohr monochromatisiert und durch die optischen Komponenten parallelisiert und fokussiert. Grafik aus [107].

Undulator

Undulatoren gehören zu den sogenannten „Insertion Devices“ (IDs), die in Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation zur Erzeugung von Röntgenstrahlung eingesetzt werden. Ein Undulator besteht aus einer sich periodisch wiederholenden Abfolge von Permanentmagneten. Die Länge $L = N \cdot \lambda_u$ eines Undulators wird von der Anzahl N der Magnetstrukturen mit der Periodenlänge λ_u bestimmt. In vielen Fällen wird ein Undulator des Typs APPLE II (Advanced Planar Polarized Light Emitter) zur Erzeugung von Röntgenstrahlung variabler Polarisation verwendet. Dieser helische Undulator ist in Abb. 3.4 dargestellt. Er besteht aus 4 Magnetreihen, von denen jeweils zwei Reihen oberhalb und unterhalb des Elektronenstrahls angeordnet sind. Diese Anordnung wurde zuerst von Sasaki [108] vorgeschlagen. Der vertikale Abstand g der Magnetreihenpaare bestimmt die Energie der emittierten Strahlung. Durch eine horizontale Verschiebung s der Magnetreihen gegeneinander kann die Polarisation der emittierten Röntgenstrahlung variiert werden.

Sind die Magnetreihen nicht bzw. um die Phase $s = \lambda_u/2$ gegeneinander verschoben, bewegen sich die Elektronen auf einer sinusförmigen Bahn in der horizontalen bzw. vertikalen Ebene. Die emittierte Röntgenstrahlung ist dann horizontal bzw. vertikal linear polarisiert. Für XMCD-Messungen wird zirkular polarisierte Röntgenstrahlung benötigt. Die Phasenverschiebung zwischen den Magnetreihen muss für rechtszirkular polarisiertes Licht $s = \lambda_u/4$ und für linkszirkular polarisiertes

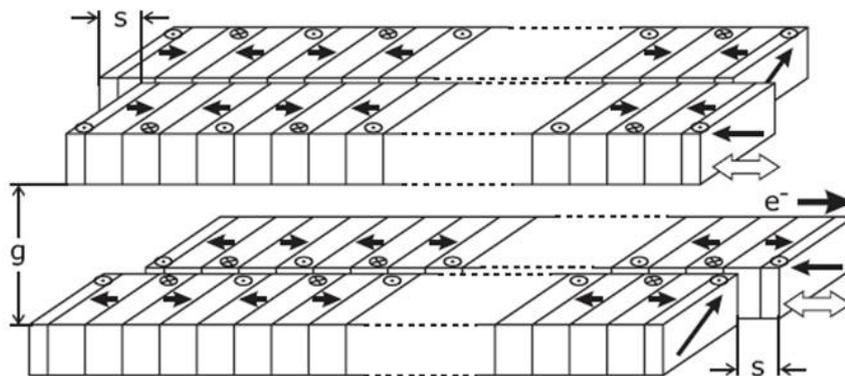


Abbildung 3.4: Schematische Skizze eines Undulators vom Typ APPLE II. Der Gap g bezeichnet den vertikalen Abstand der Magnetreihen. Durch die horizontale Verschiebung s lässt sich die Polarisierung der Röntgenstrahlung verändern. Die kleinen schwarzen Pfeile zeigen die Richtung des Magnetfeldes der Permanentmagnete an. Abb. aus [108].

Licht $s = 3 \lambda_u/4$ betragen. Beim Durchlaufen des Undulators wird an jedem Punkt, an dem sich die Bewegungsrichtung der Elektronen ändert, Strahlung emittiert. Da die Elektronen nur um einen kleinen Winkel von der Undulatorachse wegelenkt werden, können die emittierten Strahlungskeulen konstruktiv interferieren. Sie erzeugen ein Röntgenspektrum mit scharfen Linien. Die Intensität der im Undulator erzeugten Strahlung ist proportional zum Quadrat der Anzahl N der Undulatorperioden ($I \propto N^2$). Meist wird bei Röntgenabsorptions- und XMCD-Messungen die sogenannte „gap-scan-Technik“ [109] verwendet. Bei dieser Methode werden sowohl der Gap g als auch der Shift s parallel zum Monochromator gefahren, so dass bei jeder Energie ein Maximum an Intensität und Brillanz erzielt wird.

3.2 Messungen bei BESSY

Die in den Kapiteln 6 - 8 dargestellten Messungen wurden an einer Hochfeldkammer durchgeführt. Sie ist an dem Strahlrohr UE46-PGM1 als Messkammer angeschlossen. Der Basisdruck beträgt $p < 2 \times 10^{-10}$ mbar. Die Kammer enthält einen supraleitenden Magneten im Inneren eines Tanks mit flüssigem Helium und einen äußeren Tank mit flüssigem Stickstoff, der zur Vorkühlung dient. Im inneren Tank befindet sich eine supraleitende Spule, mit der Magnetfelder bis zu 5 T erzeugt werden können. Zur Messung kann die Probe mit einem schrittmotorgesteuerten Manipulator zwischen das Spulenpaar gefahren werden.

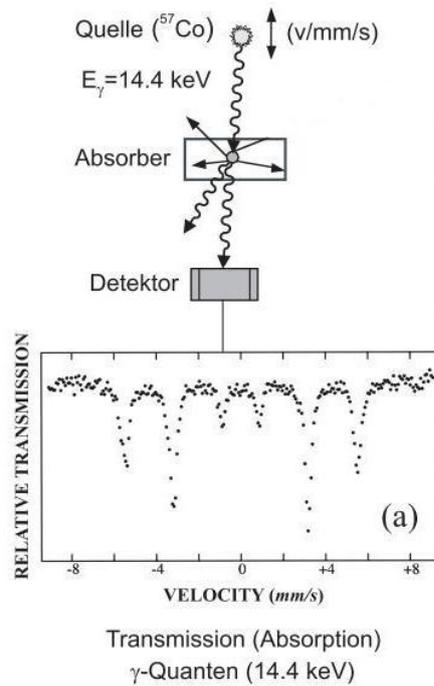


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung einer mössbauerspektroskopischen Messung in Transmissionsgeometrie. Abb. modifiziert übernommen aus [110].

Der Probenhalter ist direkt mit einem lHe-Kryostaten verbunden, der Messungen bei Temperaturen von 4.2 K ermöglicht. Die niedrige Probentemperatur und die hohen Magnetfelder bieten ideale Voraussetzungen für feldabhängige XMCD-Messungen an den Fe-Oxid-Nanopartikeln. Eine Heizung ermöglicht ein kontrolliertes Aufwärmen der Probe. Durch die Temperaturregelung wird eine zuverlässige Stabilisierung der Probentemperatur bei temperaturabhängigen Messungen erzielt. Die Untersuchung der Partikelproben erfolgte unter senkrechtem Einfall der Röntgenstrahlung. Das Absorptionssignal wurde in der vollständigen Elektronenausbeute mit einem Picoamperemeter über den abfließenden Probenstrom gemessen. Zur Deposition der Partikel wurden einige Tropfen der Dispersion auf ein Si-Substrat aufgebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Probe in das UHV-System eingebracht.

3.3 Mössbauer-Aufbau

Die in Kap. 4.4 dargestellten mössbauerspektroskopischen Messungen wurden in einem lHe-Badkryostaten der Firma Thor Cryogenics in Transmissionsgeometrie bei einer Temperatur von 4.2 K und in einem äußeren Magnetfeld von 5 T durchge-

führt. Der Badkryostat enthält einen supraleitenden Magneten. In dem äußeren He-Tank befindet sich flüssiges Helium zur Kühlung des supraleitenden Spulenpaares. Die Kühlung der Probe erfolgt durch einen inneren He-Tank, der im thermischen Kontakt mit dem Probenhalter steht. Ein Steigrohr verbindet die beiden Helium-Reservoirs. Durch Öffnen und Schließen des Nadelventils können der Druck und der He-Füllstand im äußeren und inneren Tank variiert werden. Um die Partikelproben in diesem Aufbau untersuchen zu können, werden sie in Pulverform überführt. Bei den unbeschichteten Partikeln geschieht dies durch Dekantieren und Verdampfen des Lösungsmittels. Die Partikel, die mit organischen Liganden umgeben sind, werden für die Messungen mit Bornitrid vermischt, da die Verbindung für γ -Strahlung transparent ist. Nach dieser Vorbereitung wird die präparierte Probe auf dem Probenhalter montiert. Dieser befindet sich am Ende eines Probenspießes, der in einen abpumpbaren Zylinder eingeführt wird. Zur thermischen Isolierung bei Tieftemperaturmessungen kann der Zylinder mit einem Austauschgas befüllt werden. Nach Einführung des Probenspießes in die Messapparatur befindet sich die Probe im unteren Teil des Kryostaten zwischen den beiden Spulen. In Probenhöhe wird außen die γ -Strahlungsquelle auf einem Mössbauerantrieb angebracht.

Die Mössbauerspektroskopie beruht auf dem Prinzip der rückstossfreien Resonanzabsorption. Die Quellengeschwindigkeit v mit der der Antrieb bewegt wird, erzeugt aufgrund des Dopplereffektes eine Verschiebung der Resonanzposition ($E_\gamma = E_0 \pm v/c$). Diese geringfügigen Variationen sind zur Messung notwendig, da die Kernniveaus im Absorber durch Hyperfeinwechselwirkungen aufgespalten sein können und mehrere Absorptionslinien entstehen können. Die Geschwindigkeit, mit der die Quelle bewegt wird, beträgt einige mm/s. Bei der Messung in Transmission wird die Schwächung der γ -Strahlung nach Durchgang durch die Probe gemessen. Der transmittierte Anteil wird mittels eines Proportionalitätszählrohrs detektiert.

3.4 XPS-Kammer

Die Aufnahmen der Röntgenphotoelektronenspektren, die in Kap. 9.1 gezeigt werden, erfolgte in der UHV-Kammer in Duisburg. Der Basisdruck in der Kammer betrug ca. $p = 2 \times 10^{-10}$ mbar. Für die Messungen wurde die Anregungsenergie $h\nu = 1487$ eV einer Al-Anode verwendet. Die Halbwertsbreite der Al $K\alpha$ -Linie ist mit 0.85 eV sehr gering. Der Röntgenstrahl trifft unter einem Winkel von 45° auf die Probenoberfläche auf und hat einen Querschnitt von $3.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$.

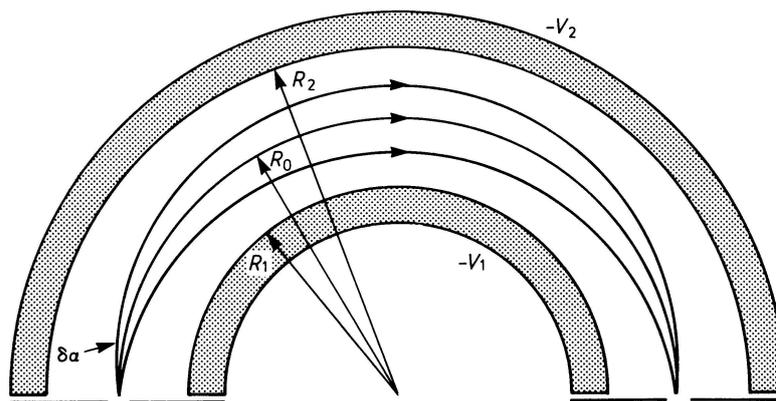


Abbildung 3.6: Seitenansicht des hemisphärischen Halbkugelanalysators. V_1 und V_2 bezeichnen die Potentiale an der inneren und äußeren Halbkugelschale, durch welche die Passenergie vorgegeben wird. R_1 bezeichnet den inneren, R_2 den äußeren Radius und R_0 den mittleren Radius der Halbkugelschalen. Der Winkel $\delta\alpha$ kennzeichnet den Öffnungskegel der Elektronenbahn. Graphik aus [111].

Zur Energieselektion wird ein hemisphärischer Halbkugelanalysator Typ HA150 mit einem mittleren Radius von $r = 150$ mm verwendet. Eine schematische Skizze des Analysators ist in Abb. 3.6 gezeigt. Zwischen Probe und Eintrittsspalt des Analysators ist eine Retardierungsspannung U_R angelegt, durch die die Elektronen auf eine gewünschte Energie abgebremst werden. Nur Elektronen mit dieser Passenergie durchlaufen eine Bahn entlang der neutralen Achse des Analysators und können detektiert werden. Die Passenergie wird durch die Potentialdifferenz ΔV zwischen den Hemisphären vorgegeben. Elektronen mit einer von der Passenergie abweichenden Energie werden abgelenkt und treffen auf den Innenseiten der Hemisphären auf. Bei dem verwendeten Analysator können diskrete Passenergien von 22 eV, 44 eV und 90 eV ausgewählt werden. Die Detektion der Elektronen erfolgt mit einem Channeltron.

Modus

Für den Betrieb des Spektrometers stehen zwei Modi zur Verfügung. Sie unterscheiden sich in der Art, wie die Abbremsung der Elektronen durchgeführt wird:

- Im **FRR-Modus** (Fixed-Retarding-Ratio) werden die Elektronen vor dem Eintritt in den Analysator auf ein konstantes Verzögerungsverhältnis von kinetischer Energie zu Passenergie abgebremst. Das Elektronenspektrum wird durch Änderung des Potentials der Hemisphären durchgeführt. Dadurch än-

dert sich jedoch die Auflösung entlang des Spektrums. Dementsprechend werden Peaks bei hohen kinetischen Energien oberhalb von 1000 eV schlecht aufgelöst. Dieser Modus wird vorzugsweise bei der Aufnahme von Augerspektren verwendet, da man sich dort für den Energiebereich unter 200 eV interessiert und die Augerlinien bei diesen kinetischen Energien gut aufgelöst werden. Bei XPS-Untersuchungen ist dieser Effekt jedoch unerwünscht, da er die Halbwertsbreite der Peaks beeinflusst und zu einer fehlerhaften Bestimmung der Peakflächen führt. Aus diesen Gründen wird bei der Aufnahme der XP-Spektren standardmäßig der FAT-Modus verwendet.

- **FAT-Modus** (Fixed Analyser Transmission): In diesem Modus wird die energetische Auflösung über dem gesamten Energiebereich nicht verändert. Um dies zu erreichen, wird die Energiedifferenz zwischen den Hemisphären konstant gehalten. Die Elektronen werden vor Eintritt in den Analysator durch eine Gegenspannung abgebremst und an die eingestellte Passenergie angepasst. Die Aufnahme des Spektrums erfolgt allein durch Variation der Retardierungsspannung U_R . Für die Übersichtsspektren wurde eine Passenergie von 90 eV verwendet. Die Spektren im Bereich ausgewählter Kanten wurden bei einer Passenergie von 44 eV oder 22 eV gemessen.

Weiterführende Informationen zu den Modi geben die Standardwerke der Photoelektronenspektroskopie [92, 112–115].

4 Synthese und Charakterisierung der Proben

In diesem Kapitel wird die Präparation der Proben und deren strukturelle Charakterisierung beschrieben. Es wurden unbedeckte Fe_3O_4 -Nanopartikel mit Durchmessern von 3 nm, 6 nm und 9 nm synthetisiert. Desweiteren wurden 6-nm-Partikel mit einer 3 nm dicken SiO_2 -Hülle sowie 6-nm-Partikel mit organischen Liganden hergestellt. Im Anschluss an die Synthese wurden Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM-) Aufnahmen von den Proben angefertigt, aus denen die Größe und die Größenverteilung der Partikel bestimmt werden konnten. Zur magnetischen Charakterisierung wurde die Superconducting Quantum Interface Device- (SQUID-) Magnetometrie verwendet. Im letzten Abschnitt 4.4 wird das Verkantungsverhalten der Partikel mittels Mössbauerspektroskopie untersucht.

4.1 Partikelsynthese

Die Magnetitproben mit den oben genannten Charakteristiken wurden in unserer Arbeitsgruppe in Duisburg von Dr. Masih Darbandi synthetisiert. Die Einstellung der Syntheseparameter erforderte mehrere aufeinanderfolgende Messreihen mit Photoelektronen- und XMCD-Spektroskopie, bis eine stabile, reproduzierbare Produktion von Fe_3O_4 -Proben für das hier beschriebene Projekt erreicht werden konnte.

Die verwendete Wasser-in-Öl Mikroemulsions-Technik eignete sich gut für die Präparation von kleinen Nanopartikeln mit einer schmalen Größenverteilung. Mischungen aus einer polaren Flüssigkeit (Wasser), einer unpolaren Flüssigkeit (Öl) und einem Tensid, sog. Mikroemulsionen, sind thermodynamisch stabile, optisch isotrope und transparente Mehrkomponentensysteme [116]. Bei einer Wasser-in-Öl Mischung ist Wasser das zu dispergierende Medium und Öl das Medium, in welches dispergiert wird. Das Tensid dient zur Stabilisierung der Mikroemulsion und verhindert, dass

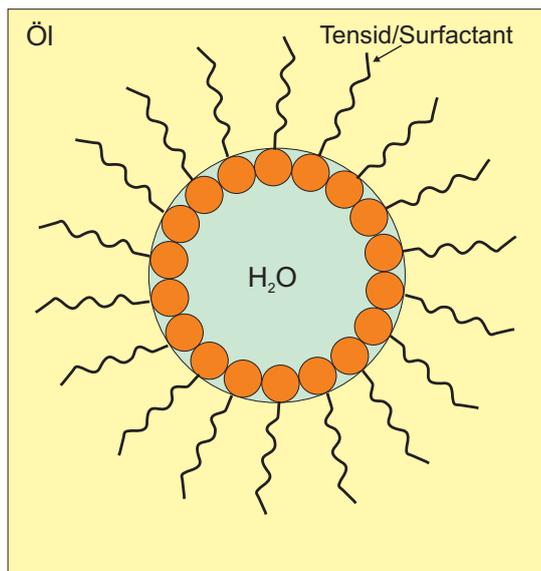


Abbildung 4.1: Schematische Abbildung eines Wassertropfens (blau) in der Ölmatrix (gelber Hintergrund). Die Tenside (orange Köpfe) befinden sich an der Grenzfläche von Wasser zu Öl.

eine Entmischung durch Koaleszenz stattfindet. Es lagert sich an der Grenzschicht zwischen Wasser und Öl an und erniedrigt die Oberflächenspannung [117]. Aufgrund der Lage des Tensids an der Grenzschicht wird es auch als Surfactant bezeichnet. Bei unserer Synthese wurde das Tensid IGEPAL[®]CO-520 (Polyoxyethylen Nonphenyl Ether) verwendet.

In Abb. 4.1 ist ein Wasser-in-Öl-Tröpfchen schematisch gezeigt. Der Wassertropfen befindet sich in einer kontinuierlichen Ölphase. An seiner Oberfläche lagert sich das Tensid an. Der hydrophile Kopf befindet sich in der wässrigen Phase, das andere Ende des Tensids in der Ölphase. Jeder Wassertropfen einer Mikroemulsion kann als Nanoreaktor angesehen werden, in dem sich ein einzelnes Magnetitpartikel bildet. In [118–120] wird die Synthese von Ferrit-Nanopartikeln in einer solchen Mikroemulsion beschrieben. Die Größe des Wassertropfchens ist einstellbar über das molare Verhältnis w von Wasser zu Tensid [121]:

$$w = \frac{[H_2O]}{[Tensid]} \quad (4.1)$$

Da das Wachstum der Nanopartikel durch die Größe des Mikroemulsionstropfens beschränkt ist, lässt sich die Größe der Partikel über das obige Verhältnis leicht steuern [122, 123]. Als Faustregel gilt: Je größer das molare Verhältnis w , desto

größer die Partikel. Die Mikroemulsionstechnik bietet zudem die Möglichkeit, bedeckte Nanopartikel herzustellen. Durch Hinzufügen von Tetraorthosilicat (TEOS) lässt sich eine SiO_2 -Hülle um die Nanopartikel erzeugen [124].

Der erste Teil der Synthese ist für alle Partikelarten gleich und wird hier am Beispiel von Fe_3O_4 -Nanopartikeln mit 6 nm Durchmesser erläutert. Weitere Hinweise zur Synthese werden in [123] gegeben. Die gesamte Synthese findet unter Schutzgasatmosphäre und bei Raumtemperatur statt. Im ersten Schritt werden 0.1 Mol FeCl_2 und 0.2 Mol FeCl_3 in Reinstwasser dispergiert. Parallel dazu werden im Destillationskolben 1600 μl IGEPAL[®]CO-520 und 15 ml Cyclohexan mechanisch verrührt. Dann wird 800 μl der Präkursorenlösung hinzugegeben. Sofort nach der Zugabe entsteht eine milchig-gelbe, undurchsichtige Suspension. Nach 10-minütigem Rühren wird die Suspension klar und durchsichtig. Dies zeigt die Bildung des Mikroemulsionssystems an. Nun wird die Rührfrequenz auf 700 rpm verdoppelt und 200 μl Ammoniumhydroxid (NH_4OH) als Katalysator hinzugegeben. Die schwarze Färbung der Lösung zeigt die Bildung der Magnetitnanopartikel an. Nach etwa 30-minütigem Rühren ist die Reaktion beendet. Durch Zentrifugieren und anschließendem Dekantieren des Lösungsmittels werden die entstandenen Partikel aus der Lösung abgeschieden.

Für die Partikel mit organischen Liganden ist die Synthese hier beendet. Die abgeschiedenen Partikel werden in einer Lösung aus Ethanol und 3% vol. IGEPAL[®]CO-520 redispergiert. Für die unbedeckten Nanopartikel müssen noch die organischen Liganden entfernt werden. Dies geschieht durch Auswaschen in verschiedenen Schritten. Zunächst mit Butanol, dann Propanol und zuletzt mit Ethanol.

Um die Größe der Nanopartikel zu variieren, ist eine Änderung der Größe des Wassertropfens, in dem die Partikel wachsen, nötig. Dies erreicht man durch eine Veränderung der Frequenz des mechanischen Rührers und des molaren Verhältnisses von Wasser zu Surfactant.

Die Präparation der Nanopartikel mit einer 3 nm dicken SiO_2 -Hülle verläuft zunächst so, wie für die unbeschichteten Partikel beschrieben. In einem weiteren Schritt wird die SiO_2 -Hülle gebildet. Dies geschieht durch kontrollierte Hydrolyse von TEOS in den einzelnen Wassertropfen der Dispersion. Dazu wird 150 μl TEOS in den Messkolben zur Nanopartikellösung gegeben und die Dispersion wird über Nacht gerührt. Nach Beendigung der Synthese werden die Partikel mit Butanol, Propanol und Ethanol ausgewaschen [124]. In [125] wird die Synthese von Magnetit-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 8-10 nm beschrieben. Dort wird angegeben, dass bei einer SiO_2 -Schicht von 2 nm nahezu keine unbedeckten Partikel mehr vorhanden sind.

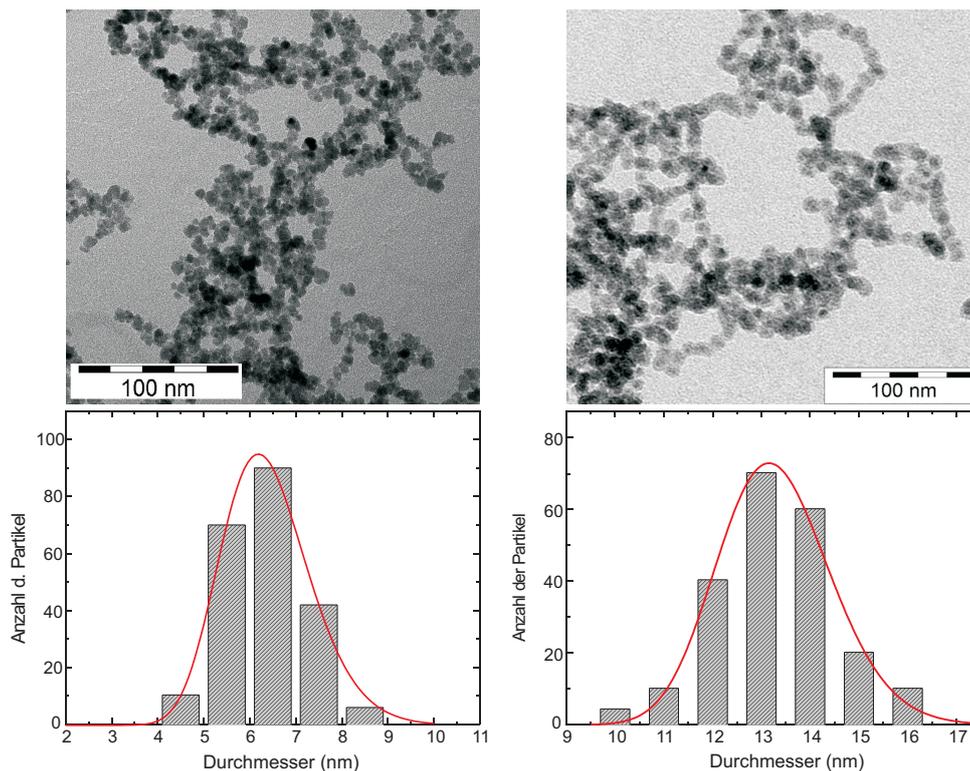


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahmen und Größenverteilungen für 6 nm große Fe-Oxid-Nanopartikel ohne Bedeckung (links) und mit einer 3 nm dicken SiO₂-Hülle (rechts).

4.2 TEM-Charakterisierung der Proben

Die synthetisierten Partikel wurden mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Dazu wurde ein Tropfen der Partikellösung auf ein mit amorphem Kohlenstoff bedecktes Cu-Netz aufgebracht und in die TEM-Messapparatur eingeführt. Ausschnitte zweier TEM-Aufnahmen zeigt Abb. 4.2 oben.

Aus den TEM-Bildern der Nanopartikel wurden in verschiedenen vergrößerten Bereichen die Durchmesser bestimmt. Hierbei wurde über mehrere Hundert Nanopartikel gemittelt. An das Histogramm wurde eine Log-Normalverteilung $f(x)$ angepasst. Die Verteilungsfunktion $f(x)$ ist gegeben durch:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma x}} \exp \left[-\frac{\ln^2(x/m)}{2\sigma^2} \right] \quad (4.2)$$

Hierbei ist m der Median und σ die Varianz der Größenverteilung.

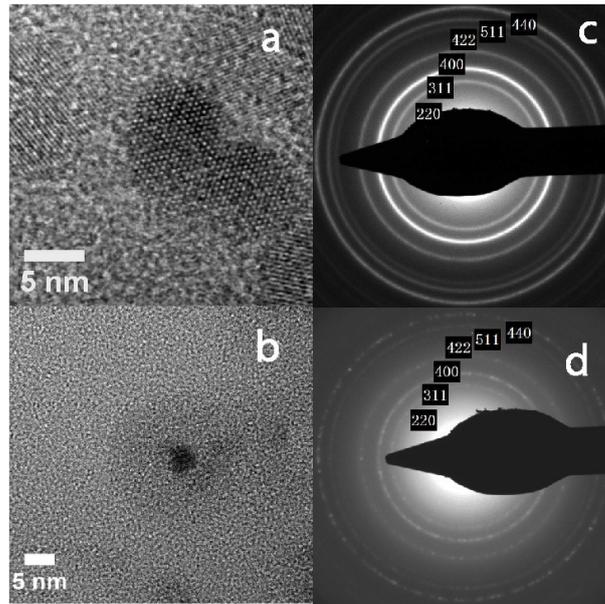


Abbildung 4.3: Linke Seite: Hochauflösende TEM-Aufnahme von 6 nm großen Partikeln ohne Beschichtung (a) und mit SiO_2 -Hülle (b). Rechte Seite: Zugehörige SAED-Aufnahmen.

Der mittlere Partikeldurchmesser $\langle x \rangle$ kann nun aus folgender Gleichung berechnet werden:

$$\langle x \rangle = m \exp(\sigma^2/2) \quad (4.3)$$

Das Maximum der Verteilung und damit der mittlere Durchmesser der unbedeckten Partikel beträgt 6.3 nm. Die Standardabweichung beträgt $\sigma = 0.9$ nm. Desweiteren ist aus dem linken TEM-Bild in der Abb. 4.2 ersichtlich, dass die Partikel eine Tendenz zur Agglomeration haben.

Die mit SiO_2 bedeckten Fe-Oxid-Nanopartikelkerne in Abb. 4.2 rechts sind durch die 3 nm dicke Hülle voneinander getrennt. Der aus der Log-Normalverteilung ermittelte mittlere Partikeldurchmesser beträgt 13.1 nm. Ausgehend von einer gleichmäßigen Umhüllung beträgt die Dicke der SiO_2 -Schicht etwa 3.5 nm. Die Standardabweichung beträgt $\sigma = 1.3$ nm.

Die Ausdehnung des Partikelkerns ist in den Abbildungen 4.3 a und b bei bedeutend höherer Auflösung an dem dunklen Kontrastbereich zu erkennen. In Abb. 4.3 a sind sogar einzelne Atomlagen sichtbar. Der Grenzbereich zwischen Partikelkern und SiO_2 -Hülle bildet sich auf Grund der Kontrastunterschiede gut ab (Abb. 4.3

b). Schlechter zu erkennen ist dagegen die Ausdehnung der Hülle. Sie liefert wegen der geringen Dichte von SiO_2 nur einen schwach-grauen Kontrast im TEM-Bild. Eine zusätzliche Untersuchungsmethode ist das Selected Area Electron Diffraction-Verfahren (SAED). Diese Beugungsmethode wurde ebenfalls in der TEM-Apparatur durchgeführt und dient zur Untersuchung der Kristallstruktur. Die Atome der Probe wirken dabei als Beugungsgitter für den Elektronenstrahl. Durch die Verwendung von Blenden wird nur ein ausgewählter Bereich der Probe durch den Elektronenstrahl beleuchtet. Abb. 4.3 zeigt rechts die jeweiligen SAED-Aufnahmen. Diese weisen die für Fe_3O_4 und das isostrukturelle $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ typischen Beugungsreflexe auf. Bei den SiO_2 -umhüllten Nanopartikeln sind die Reflexe intensitätsschwächer. Das Bild 4.3 d ist daher diffuser.

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen Magnetit und dem isostrukturellen Maghemit ist nur mit wenigen Methoden möglich. Eine Analyse mittels Röntgendiffraktometrie ist durch die breiten Beugungspeaks der kleinen Nanopartikel stark erschwert. Für Charakterisierungen der frisch synthetisierten Nanopartikelproben im Labor wurde daher die XPS-Technik verwendet. Die Bestimmung des Magnetitgehalts erfolgte über die Flächenberechnung von angepassten Unterspektren. Da die Analyse recht aufwändig ist, wird sie gesondert in Kap. 9 beschrieben.

4.3 SQUID-Magnetometrie

Zur magnetischen Charakterisierung der Nanopartikelproben wurden mittels eines SQUID-Magnetometers Messungen der feldabhängigen Magnetisierung $M(H)$ durchgeführt. Abb. 4.4 zeigt die Hysteresekurven für 3 verschiedene Proben: unbedeckte 6-nm-Partikel, 3 nm große Partikel mit organischen Liganden, sowie 6-nm-Partikel, die mit 3 nm dickem SiO_2 beschichtet sind. Die Werte der Magnetisierung wurden bei dem maximalen Feldwert von 5 T auf 1 normiert. Diese Darstellung ermöglicht einen direkten Vergleich und eine Beobachtung des Sättigungsverhaltens. Hierbei ist besonders der Bereich höherer Felder ab 2 T interessant, in dem sich die Magnetisierung langsam dem Sättigungswert annähert. Dieser negative Feldbereich wird in Abb. 4.4 unten noch einmal vergrößert gezeigt. Unterhalb von 1 T haben die drei Hysteresekurven einen deutlich unterschiedlichen Verlauf. Für Feldstärken über 2 T ist der Verlauf für die Probe mit unbedeckten 6-nm-Partikeln und 6 nm großen Partikeln mit SiO_2 -Hülle nahezu gleich. Die Kurven liegen aufeinander. Ihr Verlauf ist nicht horizontal, sondern hat einen sehr leichten linearen Untergrund. Dies ist ein Hinweis auf nicht vollständig in Feldrichtung ausgerichtete magnetische Momente.

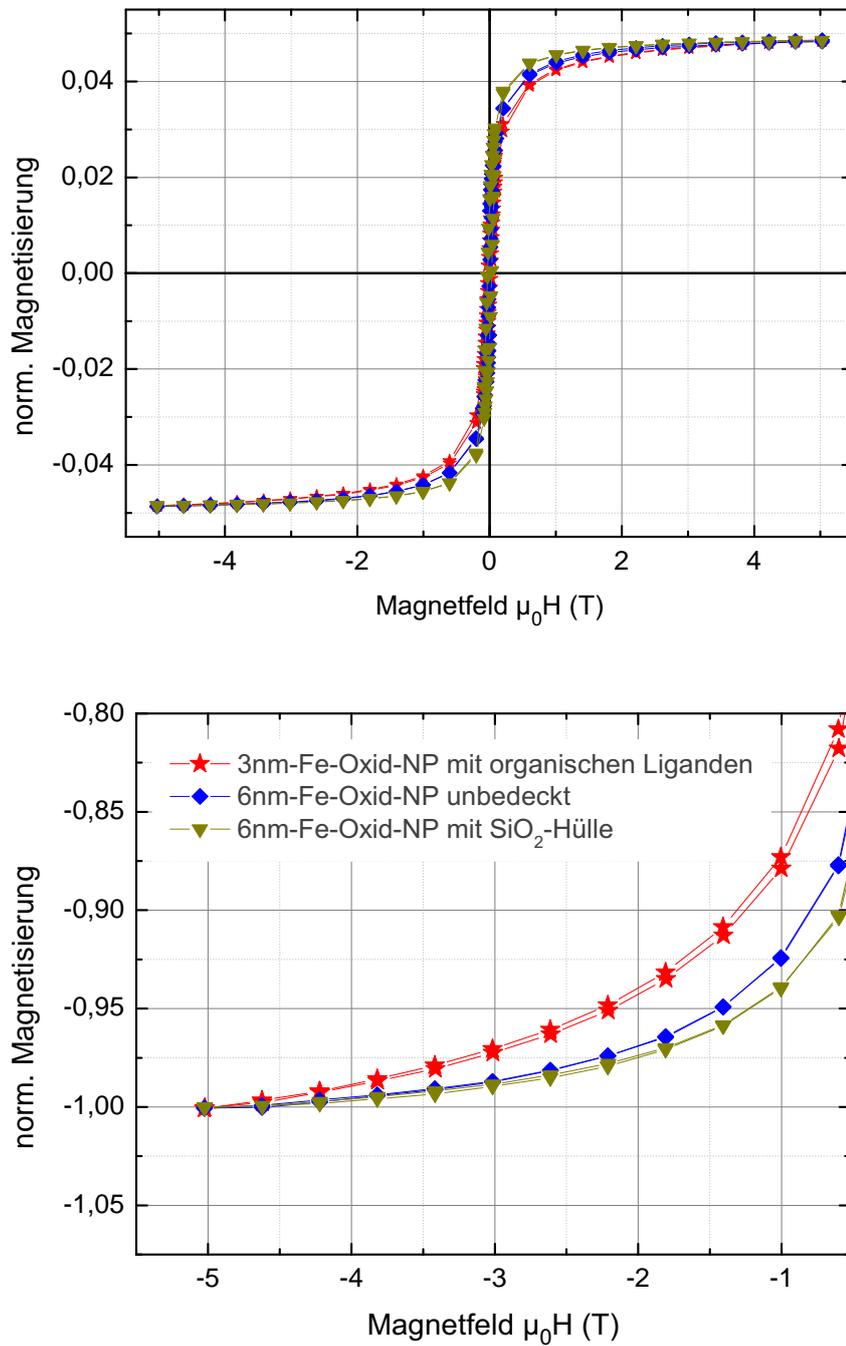


Abbildung 4.4: Oben: Hysteresekurve von 3 nm großen und 6 nm großen Partikeln mit unterschiedlichen Bedeckungen. Unten: Vergrößerung des Hochfeldbereichs der Hysteresekurve.

Dieses Verhalten ist bei den 3 nm großen Partikeln jedoch deutlich stärker ausgeprägt und die Sättigung ist bei 5 T noch nicht erreicht. Hier liegt demnach eine stärkere Verkantung der Spins vor.

4.4 Charakterisierung der Proben mittels Mössbauerspektroskopie

Zur Charakterisierung der ferrimagnetischen Spinellstruktur der Fe-Oxid-Nanopartikel ist die ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie gut geeignet, da mit ihr Aussagen über magnetische Wechselwirkungen, Gitterplatzbesetzungen und den Oxidationszustand der Fe-Ionen getroffen werden können. Die Mössbauerspektroskopie zeichnet sich durch sehr schmale Resonanzlinien aus. In [126] wird die Breite der Resonanzlinie von ^{57}Fe mit $5 \cdot 10^{-9}$ eV angegeben. Daher sind sehr kleine Energieverschiebungen der Kernzustände messbar, welche aus Wechselwirkungen mit magnetischen und elektrischen Feldern der umgebenden Atome - sog. Hyperfeinwechselwirkungen - resultieren. Desweiteren ist die Mössbauerspektroskopie gut geeignet, um geringe Änderungen in der lokalen Umgebung des Fe-Atoms zu detektieren. Fe-Ionen in oktaedrischer und tetraedrischer Symmetrie haben unterschiedliche Hyperfeinparameter. Mössbauermessungen an Fe-Oxid-Nanopartikeln ermöglichen ferner Rückschlüsse auf verkantete Spins an der Oberfläche. Hierzu wertet man die Linienverhältnisse der inneren und mittleren Linien des Mössbauerspektrums aus. Die Mössbauerspektroskopie stellt damit eine ergänzende Messmethode zu der in dieser Arbeit hauptsächlich verwandten XMCD-Spektroskopie dar.

Größenspezifische Untersuchungen an Fe_3O_4 -Nanopartikeln mit Durchmessern von 3 nm, 6 nm und 9 nm wurden zur Abschätzung der Größe des Verkantungswinkels der Fe-Spins in einem externen Magnetfeld von 5 T durchgeführt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Anpassungen durch Unterspektren in 4.5 dargestellt.

Als Quelle für die γ -Strahlung wird üblicherweise ^{57}Co in einer Rh-Matrix verwendet. Die Mössbauerspektren wurden in Transmissionsgeometrie in einem externen Magnetfeld von 5 T aufgenommen. Die Richtung des Feldes liegt parallel zur Richtung des γ -Strahls. Die Messungen wurden bei 4.2 K durchgeführt, da sich bei dieser Temperatur auch die 3 nm großen Partikel im ferromagnetisch geblockten Zustand befinden. Die magnetische Ordnung und das Einfrieren der thermischen Relaxation der Partikel-Magnetisierung unterhalb der Blockingtemperatur T_B führt zu einer Aufspaltung der Linien in ein Zeeman-Sextett. In massivem Material verläuft das

magnetische Hyperfeinfeld grob proportional zum magnetischen Moment des Fe-Ions, ist aber entgegengerichtet. Durch Anlegen eines hohen magnetischen Feldes von 5 T können die Beiträge der tetraedrisch- (A) und oktaedrisch (B) koordinierten Plätze der ferrimagnetischen Struktur voneinander getrennt werden.

Die magnetischen Momente der Fe(A)-Ionen sind antiparallel zum externen Feld ausgerichtet, die magnetischen Momente der Fe(B)-Ionen dagegen parallel zum äußeren Feld. Zum Hyperfeinfeld der Fe(A)-Ionen wird daher das externe Feld vektoriell addiert, was zu einer Zunahme des Betrags des effektiven Feldes führt. Bei den Fe(B)-Ionen hingegen wird das externe Feld vom Betrag des Hyperfeinfeldes vektoriell abgezogen. Daraus resultiert eine Abnahme des effektiven Feldes. Aus diesem Grund ist auch die Aufspaltung des Fe^{3+} (A)-Sextetts in Abb. 4.5 (gelbe Linie) größer als die des Fe^{3+} (B)-Sextetts (grünes Spektrum). Abb. 4.5 a-c zeigt Mössbauerspektren von unterschiedlich großen Fe-Oxid-Partikeln bei $T = 4.2$ K. Die experimentellen Daten (schwarze Messpunkte) wurden mit drei Sextett-Unterspektren mit lorentzförmigen Linien gefittet. Die drei Unterspektren berücksichtigen die Beiträge der Fe^{3+} -Ionen in oktaedrischer bzw. tetraedrischer Umgebung (grüne bzw. gelbe Linie) und die Beiträge der Fe^{2+} -Ionen (blaue Linie). Die rote Fitkurve entspricht der Summe über die drei Unterspektren. Bei dem verwendeten Fitverfahren wurden der B_{hf} -Wert (magnetisches Hyperfeinfeld) und die Isomerieverschiebung δ für das Fe^{2+} -Unterspektrum als feste Parameter gesetzt. Hierzu wurde ein experimentelles Spektrum von 9 nm großen Fe-Oxid-Partikeln, die mit organischen Liganden umgeben waren, aufgenommen. Bei Partikeln dieser Größe geht man von einer sehr geringen Oberflächenoxidation aus und erwartet einen hohen Magnetit-Anteil. Die aus dem Fit dieses Spektrums ermittelten Werte für das magnetische Hyperfeinfeld und die Isomerieverschiebung des Fe^{2+} -Sextetts wurden beim Fit in Abb. 4.5 für das Fe^{2+} -Unterspektrum übernommen. Diese Werte wurden bei den Fits für die verschiedenen Partikelgrößen nicht variiert. Freie Fitparameter waren die spektrale Fläche A und der Verkantungswinkel θ dieses Fe^{2+} -Unterspektrums. Alle Hyperfeinparameter der beiden Fe^{3+} -Sextette in Abb. 4.5 waren dagegen freie Fitparameter.

Der Fe^{2+} (B)-Beitrag zeigt sich in einer Schulter an der inneren Flanke der äußeren Fe^{3+} (B) Linie bei etwa -7 mm/s. Vergleicht man das Fe^{2+} -Unterspektrum für die drei verschiedenen Partikelgrößen, so stellt man fest, dass deren spektraler Flächenanteil von 9 nm zu 3 nm immer weiter abnimmt. Eine mögliche Erklärung liegt in der Oxidation der Fe^{2+} -Ionen zu Fe^{3+} -Ionen an der Oberfläche. Dieser Effekt macht sich mit abnehmendem Partikeldurchmesser und steigendem Oberflächenanteil deutlicher bemerkbar. Desweiteren besitzt die 5. Linie des Sextetts bei den 9 nm großen Partikeln eine nahezu verschwindende Signalhöhe. Die relative Intensität dieses Peaks bei ca.

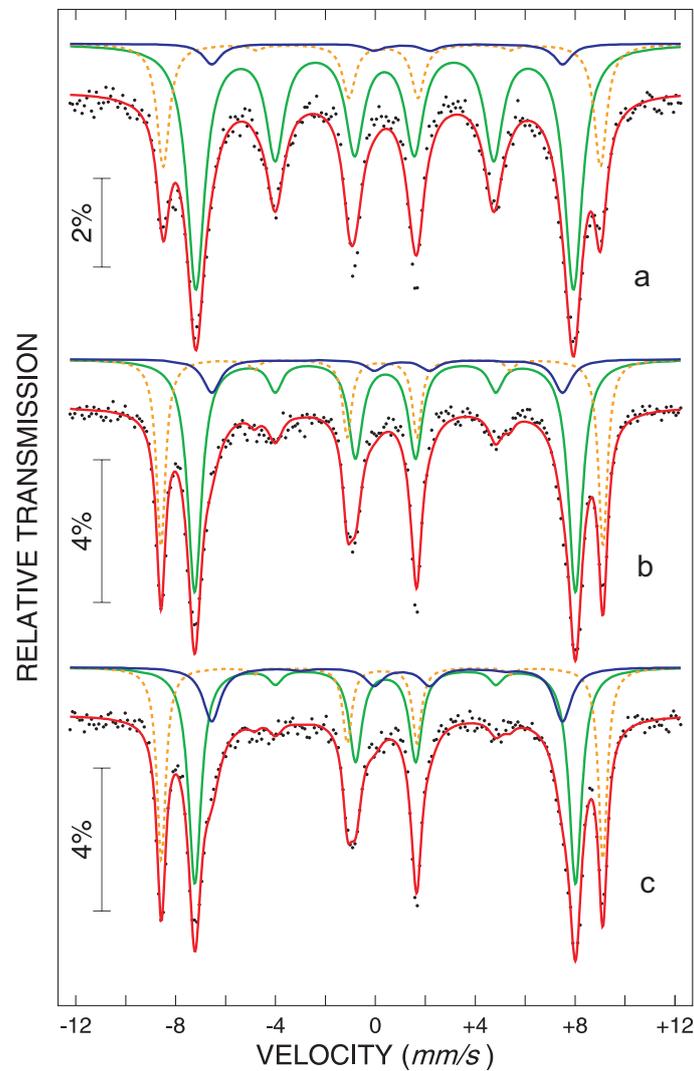


Abbildung 4.5: Mössbauerspektren von Fe-Oxid-Nanopartikeln mit Durchmessern von 3 nm (a), 6 nm (b) und 9 nm (c) in einem äußeren Magnetfeld von 5 T. Anpassung mit drei Unterspektren für die inäquivalenten Gitterplätze: $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ (blau), $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ (grün) und $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$ (gelb). Das rote Spektrum entspricht der Summe der Unterspektren. Abbildung AG Wende [123].

-5.5 mm/s liegt im gleichen Größenbereich wie die Streuung der Messpunkte. Beim Übergang zu den 6 nm großen Partikeln nimmt die relative Linienintensität der 5. Linie nur leicht zu. Bei den Partikeln mit einem Durchmesser von 3 nm hat diese Linie eine deutliche relative Intensität. Ein solches Verhalten ist ein Hinweis auf nicht vollständig in Feldrichtung ausgerichtete Fe-Spins.

Damit ergibt sich folgender Stand der Mössbaueruntersuchungen: Nur die Partikel mit 3 nm Durchmesser weisen eine signifikante Spinverkantung auf. Bei den beiden anderen untersuchten Partikelgruppen ist die Verkantung eher gering.

Der Grad der Verkantung wird für alle drei Partikelgrößen im Folgenden diskutiert. Er kann ermittelt werden, indem man die spektralen Flächen der 2. und 3. oder 5. und 4. Sextett-Linien in Abb. 4.5 miteinander vergleicht. Wird über alle Fe-Ionen und über die drei inäquivalenten Gitterplätze gemittelt, so ist der mittlere Verkantungswinkel $\langle\theta\rangle$ zwischen den verkanteten Fe-Spins und der Richtung des angelegten magnetischen Feldes gegeben durch

$$\langle\theta\rangle = \arccos\sqrt{\frac{4 - R_{23}}{4 + R_{23}}}, \quad (4.4)$$

mit $R_{23} = \frac{I_2}{I_3}$.

I_2 und I_3 entsprechen den spektralen Flächen der 2. und 3. Linie. Da $I_2 = I_5$ und $I_3 = I_4$ gilt, ergibt sich dasselbe Ergebnis bei Wahl des spektralen Flächenverhältnisses der 5. und 4. Linie.

Einen Winkel von $\theta = 0$ erhält man, wenn die magnetischen Momente vollständig in Feldrichtung ausgerichtet sind. Für die Partikel mit Durchmessern von $d = 3$ nm, 6 nm und 9 nm betragen die mittleren Verkantungswinkel $\langle\theta\rangle$ 35° , 19° und 15° [123]. Der Fehler bei der Bestimmung des mittleren Verkantungswinkels beträgt hier jeweils ($\pm 2^\circ$). Es wurde über alle Fe-Ionen und über alle drei Gitterplätze gemittelt.

Die Fe^{3+} -Ionen tragen nur deutlich zu der 3. und 4. Sextettlinie bzw. zu der 5. und 6. Sextettlinie bei. Die Beiträge zur 2. und 5. Sextettlinie sind sehr gering. Zu diesen Linien liefern nur die Unterspektren der oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen Beiträge, die sich jedoch überlappen. Die beobachtete Spinverkantung ist also im Wesentlichen den Spins dieser Ionen zuzuschreiben. Eine genaue Bestimmung des Verkantungswinkels ist nur möglich, wenn die spektrale Fläche des Unterspektrums ausreichend groß ist. Für die Fe^{3+} -Ionen trifft der Fall zu. Das Spektrum der Fe^{2+} -Ionen hat jedoch wegen der diskutierten Oxidationseffekte an der Oberfläche einen sehr kleinen Flächeninhalt. Da die spektrale Fläche des Fe^{3+} -Sextetts viel größer als

die des Fe^{2+} -Sextetts ist, wird der Hauptbeitrag zu der Spinverkantung den Fe^{3+} -Ionen zugewiesen. Der Verkantungswinkel der Fe^{2+} -Ionen ist stark fehlerbehaftet und erlaubt daher keine Aussage über den Beitrag dieser Fe-Ionen zur Spinverkantung. Das Verkantungsverhalten der Fe-Ionen an diesem Gitterplatz wird in Kap. 7 mittels XMCD-Spektroskopie analysiert.

5 Röntgenabsorptionsmessungen von Nanopartikeln in Lösung

Die in unserer Gruppe hergestellten Nanopartikel können in unterschiedlichen Lösungsmitteln (z.B. Cyclohexan und Ethanol) stabilisiert werden. Dies ist besonders interessant hinsichtlich zukünftiger in-vivo-Anwendungen von Fe-Oxid-Nanopartikeln, bei denen dispergierte Partikel verwendet werden. In der medizinischen Diagnostik werden schon heute Fe-Oxid-Nanopartikel mit Durchmessern von 3 - 10 nm verwendet, sogenannte kleine superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel (SPIOs). Sie kommen vor allem bei der Magnetresonanztomografie zur Kontrasterhöhung zum Einsatz. Eine deutliche Erhöhung des Bildkontrastes erreicht man mit einem möglichst hohen Anteil an Magnetit in den Proben. Für eine erfolgreiche Anwendung in der Biomedizin müssen die Eisenoxid-Nanopartikel unter verschiedenen Bedingungen stabil sein. Für unsere Untersuchungen haben wir biokompatible, in Ethanol dispergierbare Fe_3O_4 -Nanopartikel ausgewählt, da sie ein Protosystem für Ferrofluide darstellen. Im Unterabschnitt 5.2 wird die zeitliche Stabilität der Partikeldispersion gegenüber einer Weiteroxidation zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ untersucht. Die Messungen wurden mit dem experimentellen Aufbau „Liquidrom“ durchgeführt, welcher im folgenden Abschnitt näher erläutert wird.

5.1 Experimenteller Aufbau

Die Messungen der Fe-Oxid-Nanopartikel in Lösung wurden bei BESSY an dem Strahlrohr U41-PGM durchgeführt. Ein spezieller experimenteller Aufbau „Liquidrom“ ermöglicht, die nasschemisch hergestellten Partikel direkt in Lösung zu messen. Bei der Untersuchung von Proben mit Röntgenabsorption benötigt man Ultrahochvakuum-Bedingungen. Bei Drücken von $p = 10^{-8}$ - 10^{-10} mbar verdampfen jedoch die zu untersuchenden Flüssigkeiten. Aus diesem Grund muss die flüssige Phase vom Ultrahochvakuum getrennt werden. Daher befindet sich zwischen Strahlrohr

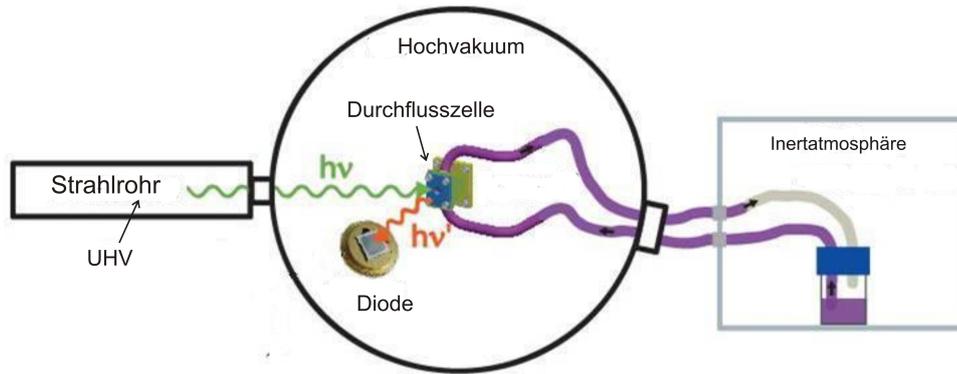


Abbildung 5.1: Schematische Abbildung des experimentellen Aufbaus. Modifiziert übernommen von [128].

und Experimentierkammer ein differentiell gepumpter Abschnitt, der das UHV des Strahlrohrs vom HV der Kammer ($p = 10^{-4}$ mbar) trennt.

Abb. 5.1 zeigt schematisch den Aufbau der Liquidrom-Endstation. Von links tritt die linear polarisierte Röntgenstrahlung nach dem Passieren des Monochromators und der optischen Komponenten im Strahlrohr in die Kammer und trifft auf die sogenannte Durchflusszelle. Diese besteht im Wesentlichen aus zwei 150 nm dicken Siliziumnitridmembranen (Si_3N_4), die einen Abstand von $2 \mu\text{m}$ zueinander haben [127]. Dazwischen befindet sich während der Messung die Partikellösung. Der Großteil der Nanopartikeldispersion befindet sich in einem verschraubten Glasbehälter (Abb. 5.1 rechts). Die Lösung wird in einem geschlossenen Kreislauf zur Durchflusszelle gepumpt. Die Partikel fließen zwischen die Membranen der Zelle. Im Inneren entsteht ein Flüssigkeitsfilm aus Lösungsmittel und Nanopartikeln. Trifft Röntgenstrahlung auf die Zelle, so werden Elektronen des Partikelfilms angeregt. Fluoreszenzphotonen, die die Probe verlassen, werden von einer GaAs-Photodiode detektiert. Der dabei entstehende Photostrom der Diode wird als Fluoreszenzausbeute gemessen. Abb. 5.2 zeigt das Innere der Experimentierkammer und in Vergrößerung den relevanten Bereich der Durchflusszelle und der Photodioden. Etwa in der Mitte der Abb. 5.2 B befindet sich die Durchflusszelle, die senkrecht zur Bildebene verläuft und zur Strahlrohrseite nach links gewandt ist. Gut zu erkennen sind die Schläuche und Verschraubungen an den oberen und unteren Enden. Am unteren Bildrand ist die Messdiode zu sehen. Das Bild wurde bei belüfteter Kammer und somit vor der Ausrichtung der Photodioden und der Durchflusszelle aufgenommen. Bei der eigentlichen Messung befindet sich die Messdiode sehr nahe vor der Durchflusszelle. Die genaue Position wird dann mit dem Fluoreszenzsignal optimiert. Eine Strahl-

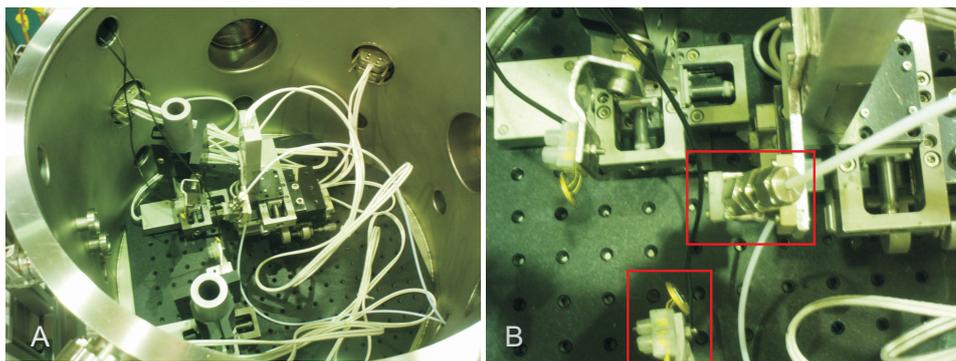


Abbildung 5.2: Foto der offenen Experimentierkammer (A) und Ausschnitt des Bereichs um die GaAs-Photodiode und die Durchflusszelle (B).

lagenkorrektur (evtl. notwendig nach der Injektion) wird mit der direkten Diode durchgeführt, die in Strahlrohrrichtung gewandt ist. Weitere Details über den Aufbau sind in [129–132] zu finden.

5.2 Messungen unbeschichteter Nanopartikel in Lösung

Oft wird implizit angenommen, dass Nanopartikel in Dispersion zeitlich stabil gegenüber Weiteroxidation sind. Um zu untersuchen, ob eventuell Alterungseffekte auftreten, wurden die Partikel frisch nach der Synthese gemessen. Eine weitere Messung erfolgte, nachdem die Nanopartikeldispersion 3 Tage an Luft in einem verschraubten Glasbehälter gelagert wurde. Für einen Vergleich mit oxidierten Partikeln wurden einige Tropfen der Lösung auf ein Si-Substrat aufgebracht und an Luft getrocknet, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war. Diese Vorgehensweise führt zu einer schnellen Weiteroxidation der Partikel in einen γ - Fe_2O_3 -artigen Zustand. Abb. 5.3 zeigt das XA-Rohspektrum der frisch präparierten 6 nm großen Partikel. Aufgrund der geringen Konzentration der Fe-Ionen von 18 mmol/l in der Partikellösung hat das Rohspektrum einen hohen linearen Hintergrund. Für die weitere Analyse wurden die Spektren auf die einfallende Intensität (I_0) normiert. Der lineare Hintergrund, der in den gemessenen Rohspektren vorhanden ist, wurde abgezogen.

Das Röntgenabsorptionsspektrum der L_3 -Kante ($2p_{3/2}$) und L_2 -Kante ($2p_{1/2}$) wird dominiert von den dipolerlaubten Übergängen von $2p$ nach $3d$. Darüber hinaus gibt

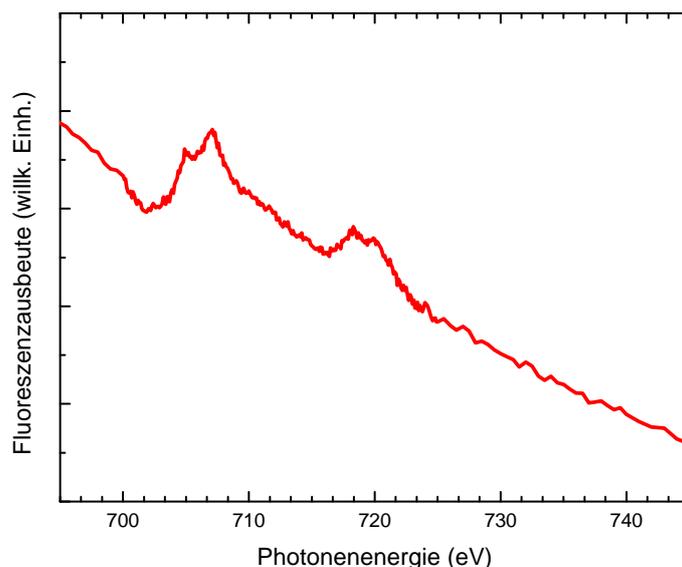


Abbildung 5.3: Gemessenes Rohspektrum von 6 nm großen Fe-Oxid-Nanopartikeln.

es noch Übergänge in höhere unbesetzte Zustände und ins Kontinuum. Diese erhalten allerdings keine wichtigen Informationen über die elektronische Struktur. Die von den letztgenannten Übergängen bereinigten Spektren wurden für einen besseren Vergleich der Intensitäten am Maximum der L_3 -Kante auf 1 normiert.

In Abb. 5.4 werden die normierten Spektren unbedeckter 6-nm-Partikel gezeigt. Die Messungen erfolgten in unterschiedlichen zeitlichen Abständen nach der Synthese: Die Partikellösungen wurden kurz nach der Synthese (schwarzes Spektrum) und nach 3 Tagen Lagerung im verschlossenen Behältnis unter Umgebungsbedingungen (rotes Spektrum) untersucht. Zusätzlich wurden an Luft getrocknete Partikel gemessen (blaues Spektrum).

Die frisch präparierten Partikel zeigen eine deutliche Multiplett-Struktur an der L_3 -Kante. Der Peak bei niedrigeren Photonenergien wird im Folgenden mit A bezeichnet, der Hauptpeak mit B. Der A-Peak hat bei den frisch synthetisierten Partikeln eine recht hohe Intensität relativ zu dem Hauptpeak. Nach 3 Tagen Lagerung unter Umgebungsbedingungen ist die Signalhöhe des A-Peaks deutlich reduziert und stimmt mit der Intensität des A-Peaks der an Luft getrockneten Partikel überein. Nach drei Tagen sind demnach die unbedeckten, in Lösung aufbewahrten Partikel deutlich weiteroxidiert.

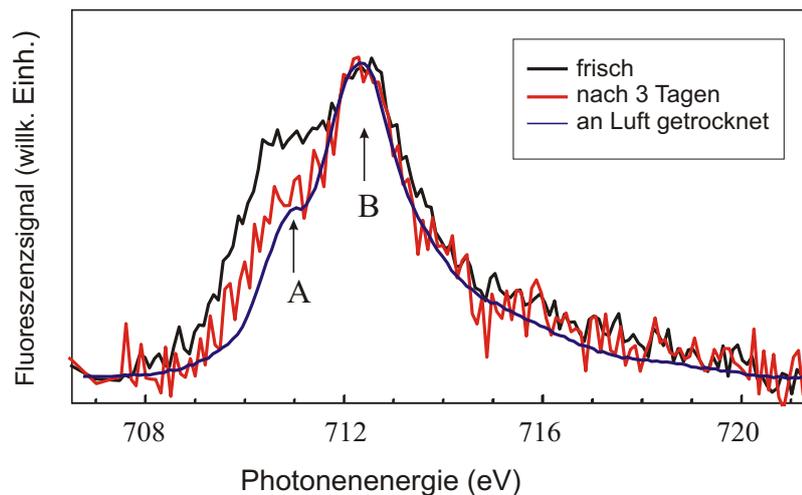


Abbildung 5.4: XA-Spektren unbedeckter 6-nm-Partikel unter verschiedenen Bedingungen. Abb. aus [133].

5.3 Messungen SiO_2 -umhüllter Nanopartikel in Lösung

Um den Partikelkern vor Oxidation zu schützen, wurde er mit einer 3 nm dicken SiO_2 -Schicht umhüllt. In-vivo-Anwendungen der Partikel können nur erfolgreich durchgeführt werden, wenn eine chemische Stabilisierung der Partikel gegenüber äußeren Einflüssen gegeben ist. Es wird nun diskutiert, ob eine SiO_2 -Hülle einen solchen Schutz bieten kann. In Abb. 5.5 wird das normierte XA-Signal für unbedeckte und SiO_2 -umhüllte 6 nm große Partikel gezeigt. In beiden Spektren ist wieder die Multipllett-Struktur an den Kanten deutlich zu erkennen. Daneben sind Unterschiede in der spektralen Form, insbesondere an der L_3 -Kante, zu erkennen. Die erniedrigte L_3 -Kante in beiden Spektren ist auf Selbstabsorptions- und Sättigungseffekte zurückzuführen. Sie treten auf, wenn Fluoreszenzelektronen von der Photodiode oder von der Probe selbst reabsorbiert werden. Sie werden beobachtet, wenn die Fluoreszenzausbeute nicht mehr direkt proportional zum Wirkungsquerschnitt der Absorption ist. Dies ist vor allem bei sehr stark verdünnten Systemen der Fall oder wenn die Photodiode übersättigt ist [134]. Eine Korrektur der Sättigungseffekte bei Messungen im Fluoreszenzyield ist im Allgemeinen schwierig [135, 136]. Wichtig hierbei ist u. a. eine Kenntnis der Oberflächenbeschaffenheit der Proben. Bei Messungen von Partikellösungen mit der Durchflusszellentechnik sind die Dimension sowie die Oberflächenbeschaffenheit nicht bestimmbar. Bei den in Abb. 5.5 und

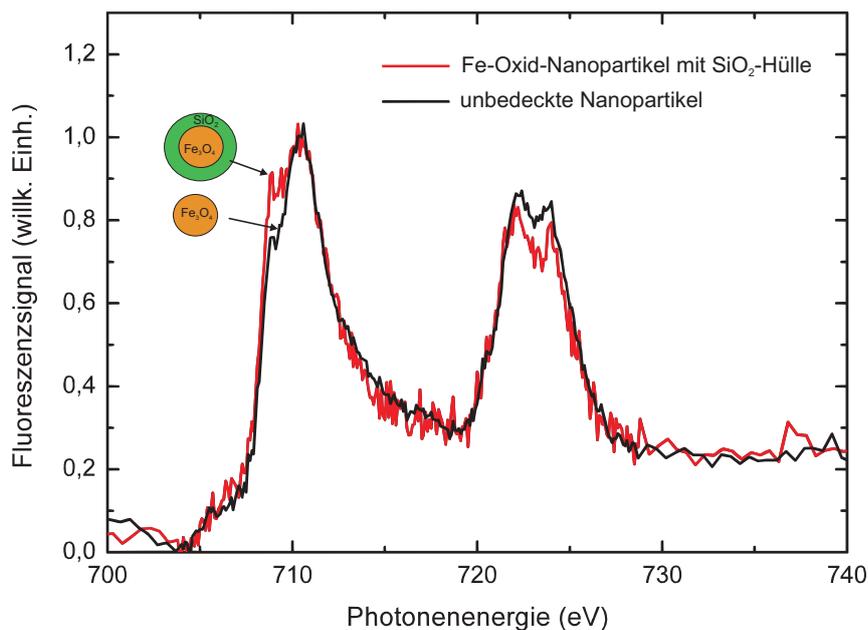


Abbildung 5.5: XA-Spektrum im Bereich der L_3 - und L_2 -Kante für 6-nm-Partikel mit SiO_2 -Hülle (rot) und ohne Hülle (schwarz).

im nachfolgenden Kapitel dargestellten Spektren konnte deshalb keine Sättigungseffektkorrektur durchgeführt werden. Da Siliziumoxid nur aus leichten Elementen besteht, sind andererseits die zu erwartenden Sättigungseffekte für unbedeckte und bedeckte Partikel gleich und ändern daher nicht das Verhältnis von Vorpeak (A) zum Hauptpeak (B) an der L_3 -Kante. Das schlechte Signal-Rausch (S/N)-Verhältnis im Falle der SiO_2 -beschichteten Partikel ist auf eine geringere Anzahl gemittelter Spektren zurückzuführen. Im folgenden Abschnitt werden beide Spektren mit simulierten Unterspektren aus Multiplett-Rechnungen verglichen.

5.4 Vergleich der experimentellen Daten mit Multiplett-Rechnungen

Um die Beiträge der verschiedenen Fe-Gitterplätze voneinander zu trennen, werden XA-Spektren mit dem CTM4XAS (Charge-Transfer-Multiplett) Code (Version 5.2) [137] gerechnet. Dieses Programm ermöglicht eine getrennte Berechnung des Fe^{2+} -Ionen-Anteils und des Fe^{3+} -Ionen-Beitrags in tetraedrischer und oktaedrischer Symmetrie. Der semi-empirische Code basiert auf der Multiplett- und Kristallfeldtheorie [138]. Eine ausführliche Beschreibung des Programms ist in [139, 140] zu fin-

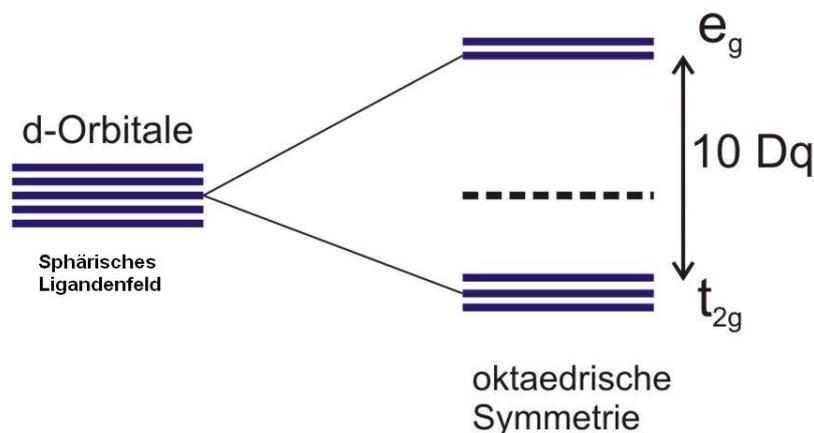


Abbildung 5.6: Links: Energetisch entartete 3d-Niveaus unter der Annahme eines sphärischen Kristallfeldes. Rechts: Aufspaltung der Energieniveaus durch ein von den Liganden erzeugtes oktaedrisches Kristallfeld.

den. Bei der Kristallfeldtheorie wird die Wechselwirkung zwischen den d-Elektronen und den umgebenden Komplexen (hier: Sauerstoffanionen) betrachtet. Es wird eine rein elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Sauerstoff-Liganden und dem Metallion angenommen. Die Liganden werden als Punktladungen betrachtet, die ein elektrostatisches Feld erzeugen, das bei den hier untersuchten Ferriten eine kubische Symmetrie besitzt. Die Stärke des elektrostatischen Feldes bestimmt den Wert der Kristallfeldaufspaltung $10 Dq$. Bei einem Zentralion, das sphärisch von Liganden umgeben ist, sind die fünf d-Orbitale energetisch entartet. Das von den Sauerstoffionen erzeugte oktaedrische Ligandenfeld führt zu einer Aufhebung der Entartung.

Es resultiert eine Aufspaltung in Subniveaus: Einzelne d-Orbitale werden energetisch abgesenkt bzw. erhöht. Man erhält zwei Sets von Unterniveaus: t_{2g} - und e_g -Niveaus. Abbildung 5.6 veranschaulicht die Lage der Energieniveaus in Anwesenheit eines oktaedrischen Ligandenfeldes. Die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} - Orbitale werden energetisch abgesenkt und werden als t_{2g} -Orbitale bezeichnet. Die Energie der d_{z^2} - und die der $d_{x^2-y^2}$ - Orbitale nimmt dagegen zu, da sich die Loben dieser Orbitale näher an den O 2p-Orbitalen der Liganden befinden und daher stärker abgestoßen werden. Die als e_g - bezeichneten Orbitale werden energetisch erhöht. Bei tetraedrisch koordinierten Fe-Ionen sind die Verhältnisse umgekehrt, die e_g -Orbitale werden abgesenkt und die t_{2g} -Orbitale werden zu höheren Energien verschoben. Aus den unterschiedlichen Umgebungen der Fe-Ionen mit oktaedrischer und tetraedrischer Koordination resultiert eine unterschiedlich starke Kristallfeldaufspaltung der d-Orbitale. Der ener-

getische Abstand $10 Dq$ dieser Niveaus beträgt $4/9$ des Wertes bei oktaedrischer Koordination.

Bei den Rechnungen werden folgende Parameter verwendet: Die Kristallfeldaufspaltung (d.h. der energetische Abstand der e_g - und t_{2g} -Zustände) wird für die Fe-Ionen in oktaedrischer Symmetrie auf $10 Dq = 1.5$ eV gesetzt. Für die Fe-Ionen in tetraedrischer Symmetrie wird $10 Dq = -0.7$ eV verwendet. Diese Werte finden sich bei Kuiper et. al [141] und resultieren aus Messungen mittels optischer Spektroskopie. Die Werte der Slater-Integrale werden in der Hartree-Fock-Näherung berechnet. Sie werden auf 80% reduziert, um Konfigurationseffekte zu berücksichtigen. Die experimentellen Spektren in Abb. 5.7 werden mit Gauss- und Lorentzfunktionen verbreitert. Die Gaussverbreiterung (0.3 eV) berücksichtigt apparative Einflüsse, die Lorentzverbreiterung (0.25 eV) trägt der endlichen Lebensdauer des Rumpflochs Rechnung. In Abb. 5.7 werden die experimentellen Spektren mit den gerechneten Spektren verglichen. Um die experimentellen Spektren an die simulierten Spektren anzupassen, wurden die experimentellen Spektren um 3.7 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Die gerechneten Spektren zeigen drei Beiträge, die von den inäquivalenten Fe-Ionen stammen. Die Spektren der Fe^{3+} -Ionen sind geringfügig gegeneinander verschoben. Da ihr energetischer Abstand kleiner als das Auflösungsvermögen des Monochromators in diesem Energiebereich ist, sieht man im experimentellen Spektrum (Abb. 5.7 unten) den gemittelten Beitrag. Der Anteil der Fe^{2+} -Ionen ist um ca. 2 eV zu niedrigeren Photonenenergien verschoben und in der Intensität reduziert. Letzteres liegt an der geringeren Anzahl unbesetzter d-Zustände ($3d^6$ im Vergleich zu $3d^5$ für Fe^{3+}).

Der direkte Vergleich zwischen der Messung und der Simulation zeigt, dass sich das Maximum des experimentellen Spektrums aus Beiträgen der Fe^{3+} -Ionen auf den oktaedrischen und tetraedrischen Gitterplätzen zusammensetzt. Der Peak A des gemessenen Spektrums kann zum Großteil dem Beitrag der Fe^{2+} -Ionen zugeordnet werden. Dieser Beitrag ist für die SiO_2 -umhüllten Nanopartikel noch recht hoch, sinkt aber deutlich für die unbedeckten Partikel. Da Fe^{2+} -Ionen nur in Magnetit vorhanden sind, ist die Intensität des Peaks A ein direktes Maß für den Magnetitanteil in der Lösung. Die Partikel mit SiO_2 -Hülle haben demnach einen hohen Anteil an Fe^{2+} -Ionen und somit einen hohen Anteil an Magnetit. Ist der Partikelkern dagegen ungeschützt, wird Fe^{2+} in Fe^{3+} umgewandelt und die Partikel oxidieren weiter in einen Zustand, der mehr γ - Fe_2O_3 -artig ist. Eine weitere quantitative Analyse des Oxidationsgrades bzw. des Magnetitgehalts ist wegen der bereits diskutierten, deutlich sichtbaren Sättigungseffekte des Fluoreszenz yields nicht möglich.

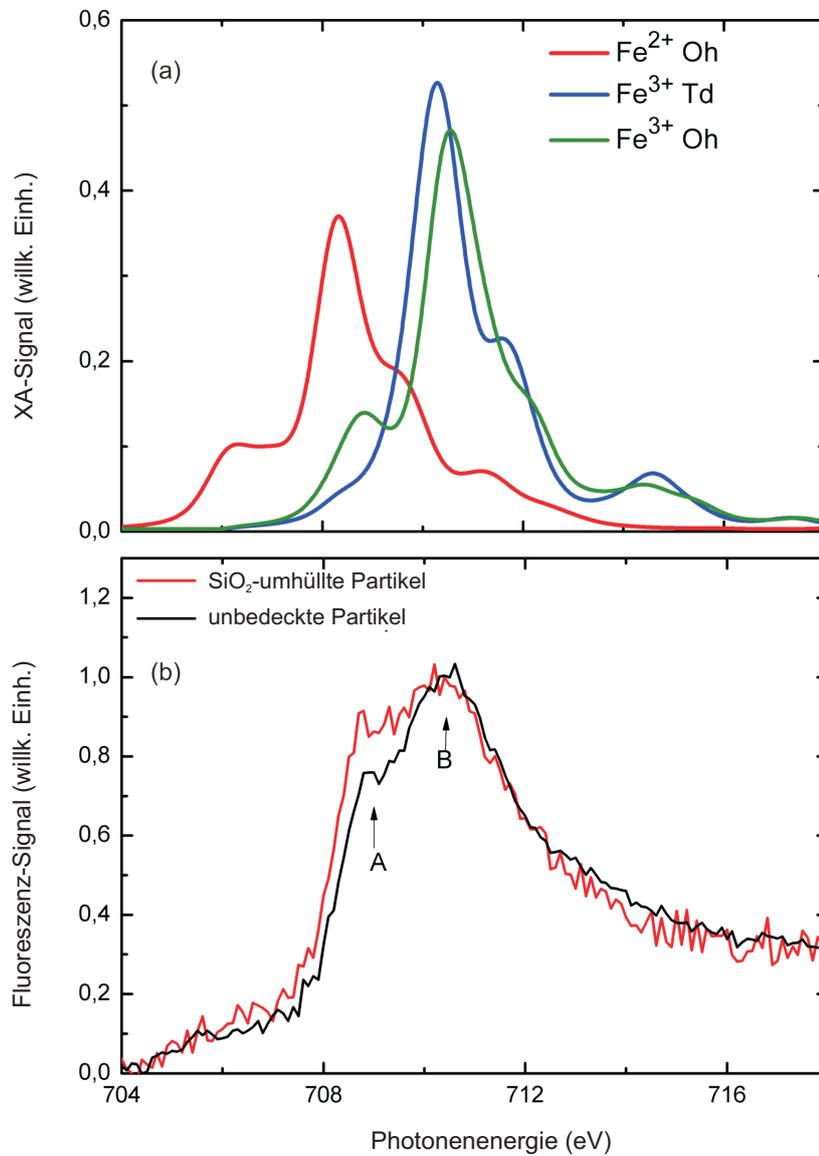


Abbildung 5.7: a) Gerechnete Einzelbeiträge der Fe²⁺ und Fe³⁺-Ionen zum XA-Spektrum für Magnetit an der Fe-L₃-Kante, b) normiertes experimentelles XA-Spektrum an der Fe-L₃-Kante bei Raumtemperatur. Die Abbildung ist der eigenen Veröffentlichung [142] entnommen.

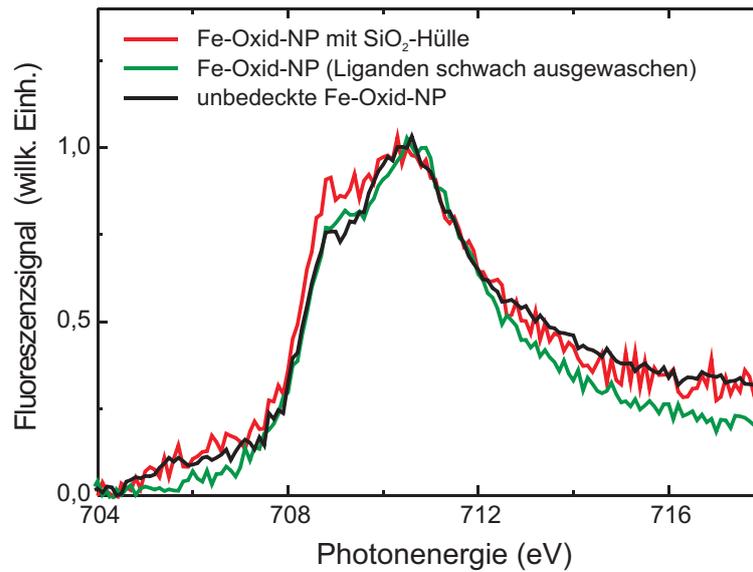


Abbildung 5.8: XA-Spektren im Bereich der L₃-Kante für Nanopartikel mit 6 nm Durchmesser: Unbedeckt (schwarz), mit SiO₂-Hülle (rot) und mit teilweise ausgewaschenen Liganden (grün).

Neben den bereits diskutierten XA-Spektren der SiO₂-umhüllten und unbedeckten Partikel werden in Abb. 5.8 zusätzlich Röntgenabsorptionsspektren von Partikeln mit 6 nm Durchmesser und teilweise ausgewaschenen organischen Liganden gezeigt. Bei diesen Nanopartikeln war die Dauer des Auswaschens verkürzt, so dass sich noch Liganden an den Partikeln befinden. Im Vergleich zu den Spektren der unbedeckten Nanopartikel weist das Fluoreszenzsignal an der niederenergetischen Schulter (A-Peak) bei Partikeln mit teilweise ausgewaschenen organischen Liganden darauf hin, dass ihr Fe²⁺-Gehalt vergleichbar ist mit dem Fe²⁺-Gehalt der unbedeckten Partikel. Einen Schutz vor Oxidation bietet demnach eine 3.5 nm dicke SiO₂-Hülle, nicht das Vorhandensein der Liganden.

6 Analyse des Magnetitgehalts der Nanopartikelproben

6.1 Das Fitverfahren zur Abschätzung des Oxidationsgrades der Partikel

Zur Charakterisierung der Stöchiometrie der Proben ist die Analyse des Magnetit- bzw. Maghemit-Anteils in den Nanopartikelproben notwendig. Dazu verwendet man idealerweise Referenzproben, die unter identischen Bedingungen gemessen werden. Da uns keine volumenartige γ - Fe_2O_3 -Referenzprobe vorlag, wurden die Referenzspektren aus der Veröffentlichung von Pellegrin et al. [143] verwendet. Zur Anpassung unserer experimentell erhaltenen Spektren wurden Linearkombinationen aus den beiden Referenzspektren für Magnetit (Fe_3O_4) und für Maghemit (γ - Fe_2O_3) gebildet.

Für die Anpassung wurde das Fit-Programm *Pi* [144] verwendet, das in mehreren Iterationsschritten die Anteile von Magnetit und Maghemit in der Linearkombination variiert. Durch Minimierung der Fehlerquadrate wurde der Fit an das jeweilige experimentelle Spektrum angepasst. Dieses Prozedere wurde zunächst für die Röntgenabsorptionsspektren und für die XMCD-Spektren getrennt durchgeführt. Für die 6 nm großen Partikel ergab sich die beste Übereinstimmung zwischen Fit und gemessenem XA-Spektrum für einen Magnetit-Anteil von 63%. Die Anpassung des zugehörigen XMCD-Spektrums lieferte dagegen einen Magnetit-Anteil von 23%. Solche systematischen Abweichungen fanden sich für alle Proben. Ein Grund für die Unterschiede in den Ergebnissen, die aus den unabhängigen Fits der XAS- und XMCD-Spektren ermittelt wurden, kann in einer Spinverkantung liegen. Bei einer Verkantung der Oberflächenspins ist die Sättigungsmagnetisierung reduziert. Dies führt zu einer Verringerung der XMCD-Beiträge der Ionen, deren magnetische Momente verkantet sind. Nimmt man an, dass die Spins auf den Fe^{2+} -Gitterplätzen am

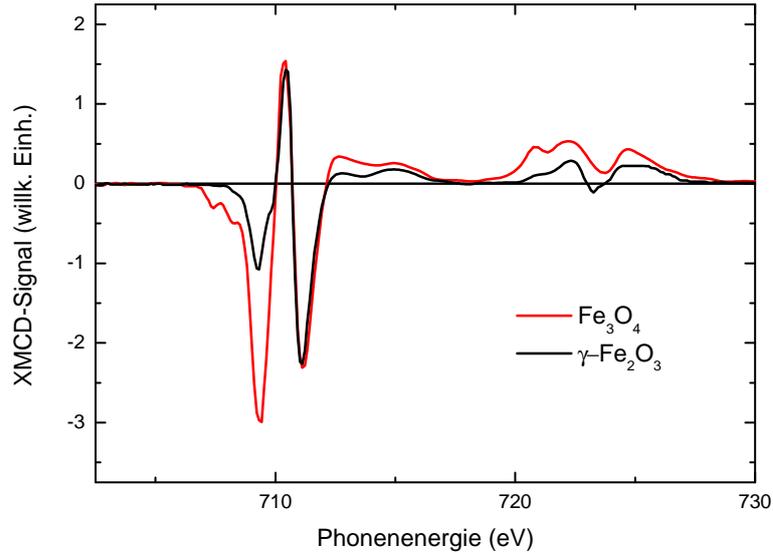


Abbildung 6.1: XMCD-Spektren für Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Referenzspektren aus [143] entnommen.

stärksten verkantet sind, wäre der Beitrag im XMCD-Spektrum bei einer Photonenenergie von 708.3 eV reduziert. Wie in der Abb. 6.1 erkennbar, ähnelt die spektrale Form des XMCDs dann der von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (schwarzes Spektrum). Der Magnetitgehalt wird dann als zu klein bestimmt. Das XA-Spektrum enthält dagegen keine magnetische Information. Die spektrale Form bleibt daher von Verkantungseffekten unbeeinflusst. Wie stark reduzierend sich die Spinverkantung auf den Fe^{2+} -Beitrag zum XMCD auswirkt, kann nicht abgeschätzt werden. Eine exakte Korrektur dieses Einflusses ist daher nicht möglich. Um den Effekt dennoch zu berücksichtigen, wurde ein kombinierter Fit der XAS- und XMCD-Spektren durchgeführt.

Die dabei verwendeten Fitfunktionen lauten:

$$F_{WL} = B_{WL} \cdot (A \cdot f_1(x - x_0) + (1 - A) \cdot f_2(x - x_0)) \quad (6.1)$$

$$F_{XMCD} = B_{XMCD} \cdot (A \cdot f_3(x - x_0) + (1 - A) \cdot f_4(x - x_0)) \quad (6.2)$$

Die Funktion f_1 beschreibt die Form des XA-Spektrums des Magnetitreferenzfilms, während die Funktion f_2 den Verlauf des XA-Spektrums des Maghemitfilms wiedergibt. f_3 und f_4 beschreiben die entsprechenden XMCD-Referenzspektren. Der Faktor A bezeichnet den Magnetitanteil in der Linearkombination. Die Schwierigkeit bei dem Fit besteht darin, dass man zwei Funktionen gleichzeitig anpassen möchte durch Minimierung des (gemeinsamen) Fehlerquadrats. Bei deutlich unterschiedlicher Signalamplitude wird im Allgemeinen das größere Signal bevorzugt angepasst,

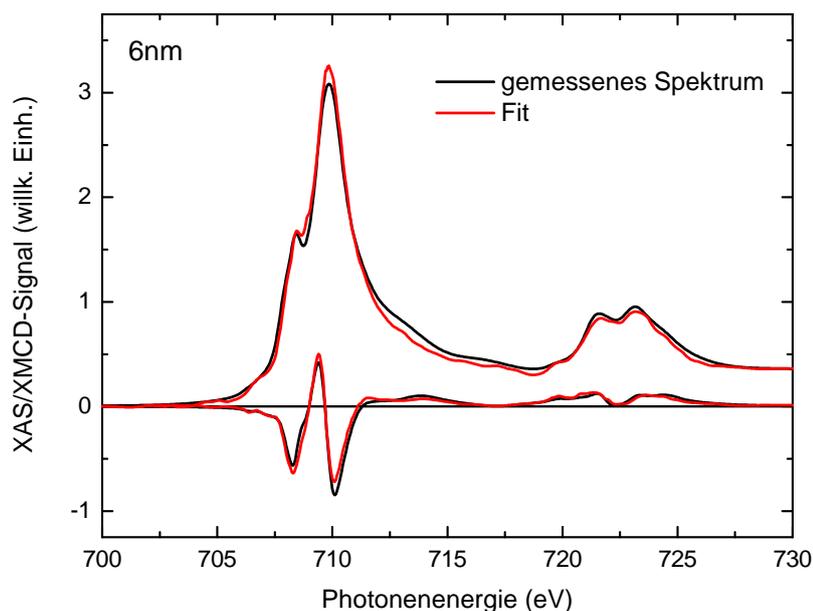


Abbildung 6.2: Vergleich der gemessenen XAS- und XMCD-Signale der unbedeckten 6-nm-Partikel mit den Linearkombinationen zweier Referenzspektren. Gemessene Spektren (schwarz) und Fits aus einer Linearkombination der Referenzspektren (rot).

da hierbei auch die Absolutwerte der Fehlerquadrate bei Abweichungen groß werden können. Bei einem kleineren Signal führen erst deutlich größere relative Abweichungen zum gleichen Absolutwert des Fehlerquadrats. Das resultierende Fehlerquadrat χ^2 liefert daher keine Aussage über die Güte des Fits. Um einen solchen Effekt zu vermeiden, werden die beiden Spektren aufeinander skaliert. B_{WL} und B_{XMCD} beschreiben die Faktoren, welche die XAS- und XMCD-Spektren vor Durchführung des Fits auf gleiche Höhe skalieren.

6.2 Magnetitgehalt der Proben mit Hilfe eines kombinierten XAS- und XMCD- Fits

In Abb. 6.2 ist eine gemeinsame Anpassung der XAS- und XMCD-Spektren am Beispiel der 6 nm großen Partikel gezeigt. Aus dem Fit (rotes Spektrum) erhält man einen Magnetitanteil von 59%.

Bei den 9-nm-Partikeln liefert der gemeinsame Fit vom XAS- und XMCD-Spektrum (Abb. 6.3) einen Magnetitanteil von 45%.

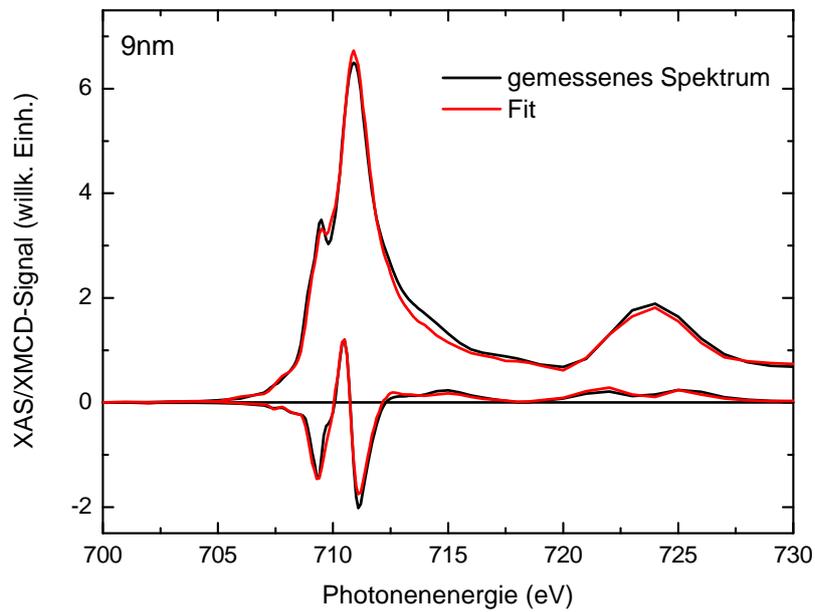


Abbildung 6.3: Vergleich der gemessenen XA- und XMCD-Signale der unbedeckten 9-nm-Partikel mit den Linearkombinationen zweier Referenzspektren. Gemessene Spektren (schwarz) und Fits aus einer Linearkombination der Referenzspektren (rot).

Partikelgröße	3 nm	6 nm	9 nm	Referenzfilm
XAS	79%	63%	59%	95%
XMCD	45%	23%	30%	100%
XAS+XMCD	72%	59%	45%	97%
Fehlstellenkonzentration δ	0.09	0.14	0.18	0.01

Tabelle 6.1: Übersicht über die aus den XAS- und XMCD-Fits ermittelten Magnetitanteile in den untersuchten Partikelproben. Der Fehler bei der Bestimmung des prozentualen Magnetitgehalts beträgt $\pm 2\%$.

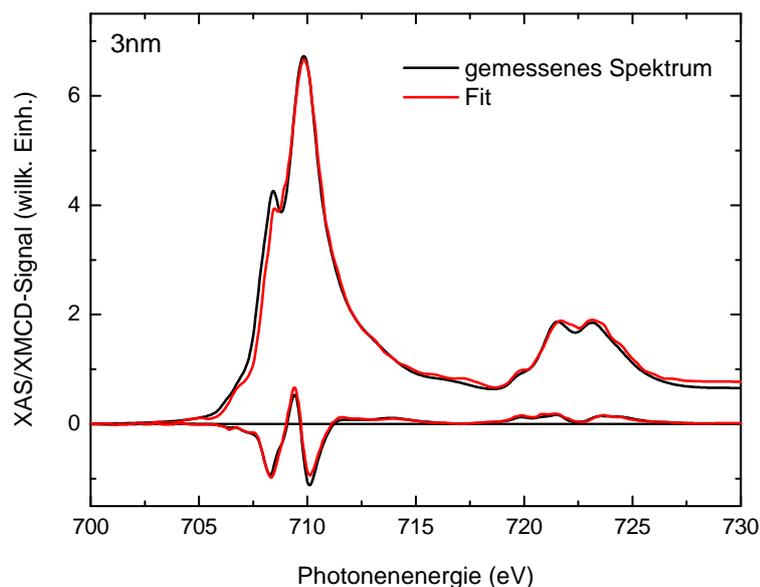


Abbildung 6.4: Oben: XA-Signale der unbedeckten 3-nm-Partikel. Unten: Entsprechende XMCD-Signale. Gemessene Spektren (schwarz) und Fits aus Linearkombination der Referenzspektren (rot).

Die ermittelten Werte sind in der Tabelle 6.1 zusammengestellt. In den ersten beiden Zeilen sind die Fitresultate der Einzelfits aufgeführt. Die zugehörigen Spektren werden in diesem Kapitel nicht dargestellt. Die in der Zeile (XAS+XMCD) aufgeführten Werte sind die Ergebnisse des kombinierten Fits.

Bei den Spektren der 3-nm-Partikel in Abb. 6.4 ist der ermittelte Magnetitanteil mit 72% recht hoch und ist wahrscheinlich darin begründet, dass diese Probe zuerst gemessen wurde und für eine Oxidation wenig Gelegenheit bestand. Die anderen Proben wurden kurz danach präpariert, indem einige Tropfen der Dispersion auf ein Si-Substrat gegeben wurden. Die auf diese Weise präparierten Partikelproben wurden bis zu ihrer Messung im Probenmagazin der Schleusenkammer bei einem Druck von $p \approx 10^{-6}$ mbar aufbewahrt.

Neben den Partikelproben wurden auch Spektren eines volumenartigen Magnetitfilms gemessen. Dieser 180 nm dicke Film wurde von Sven Stienen (AG Farle) mittels gepulster Laserdeposition hergestellt. Eine Verkantung der Fe-Spins ist bei dem Film nicht zu erwarten. Die Sättigungsmagnetisierung war bei relativ niedrigen magnetischen Feldstärken unterhalb von 3 T erreicht. Die Einzelfits von XAS- und

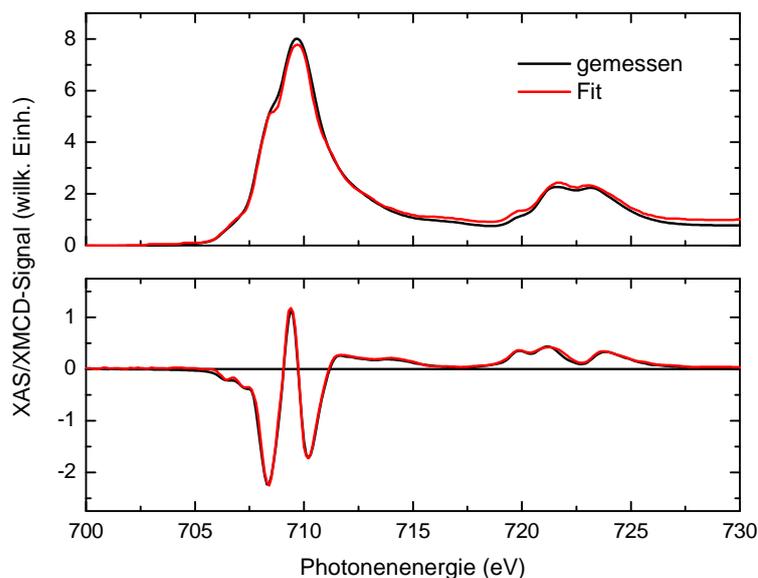


Abbildung 6.5: Oben: XA-Signale eines volumenartigen Magnetitfilms. Unten: Entsprechende XMCD-Signale. Gemessene Spektren (schwarz) und Fits aus Linearkombination der Referenzspektren (rot).

XMCD wiesen keine deutliche Diskrepanz auf. Der ermittelte Magnetitgehalt liegt bei 95% (XAS) bzw. 100% (XMCD).

Die untersuchten Proben sind unterschiedlich stark an der Oberfläche oxidiert. Bei Abweichungen von der perfekten Stöchiometrie spricht man auch von nicht-stöchiometrischem Magnetit der Form $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ (siehe auch Kap. 2.4). Der Grad der Weiteroxidation kann mit der Fehlstellenkonzentration δ beschrieben werden. $\delta = 0$ entspricht perfekt stöchiometrischem Magnetit. Bei einer Weiteroxidation erhöht sich die Fehlstellenkonzentration und erreicht ihren Maximalwert von $\delta = 0.33$ bei $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Durch Umrechnung des Magnetitanteils in Werte für δ kann bestimmt werden, aus welcher nicht-stöchiometrischen Form von Magnetit die äußere Hülle der Partikel besteht. Die Werte für δ sind in der untersten Zeile der Tabelle 6.1 aufgeführt. Die größeren unbedeckten Partikel zeigen den höheren $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil und dadurch eine größere Anzahl von Fehlstellen.

Fazit

Bei den untersuchten Partikeln liefern die durchgeführten Anpassungen der experimentellen XA-Spektren systematisch höhere Magnetitgehalte, als sie sich aus den

Anpassungen der zugehörigen XMCD-Spektren ergeben. Die Ursache liegt vermutlich in einer Spinverkantung der Partikel, die nur das XMCD-Signal beeinflusst und zu einem geringeren Wert für den Magnetitgehalt führt. Unterstützt wird diese Vermutung durch Messungen an einem volumenartigen Magnetitfilm, bei dem keine Verkantung der Fe-Spins vorhanden ist und die Sättigung schon bei niedrigen Feldstärken erreicht wird. Wie erwartet, weist der Film keine Diskrepanz zwischen XA- und XMCD-Fit auf. Verlässliche Werte des Magnetitgehalts in den Nanopartikelproben erhält man durch einen gemeinsamen Fit von XA- und XMCD-Spektren. Die ermittelten Werte stellen eine untere Schranke für den Magnetitgehalt in den Proben bzw. für die Fehlstellenkonzentration δ dar. Den höchsten Magnetitgehalt weist der 180 nm dicke Fe_3O_4 -Referenzfilm auf. Der geringere Magnetitgehalt der unbedeckten 6 nm und 9 nm großen Partikel weist auf eine Oxidation von Fe^{2+} -Ionen in Fe^{3+} -Ionen an der Oberfläche hin.

7 Gitterplatzspezifisches Verkantungsverhalten

Wie im Kap. 2.2.2 beschrieben, tritt in Fe-Oxid-Nanopartikeln eine Verkantung der Spins an der Oberfläche auf. Zum Ausrichten dieser Oberflächenspins werden hohe Magnetfelder benötigt. Die folgenden Messungen wurden beim Helmholtz-Zentrum Berlin am Undulatorstrahlrohr UE46-PGM mit der Hochfeldkammer durchgeführt. Bei diesem experimentellen Aufbau ist es möglich, Magnetfelder bis zu 5 T anzulegen. Felder in dieser Größe sollten ausreichen, um einen Großteil der magnetischen Momente der Nanopartikel in Richtung des äußeren Feldes auszurichten. Klassische Methoden der Magnetometrie wie SQUID sind integrale Methoden und liefern Informationen über die Magnetisierung der gesamten Probe. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist hingegen eine sehr oberflächensensitive Methode. Man erhält größtenteils Informationen aus den äußeren Schichten der Partikel. Auf Grund der Durchstimmpbarkeit der Energie bei Verwendung von Synchrotronstrahlung können bei XMCD-Messungen die Beiträge der einzelnen Gitterplätze energetisch gut voneinander getrennt werden. Dies ermöglicht, die feldabhängige Magnetisierung gitterplatzspezifisch zu untersuchen. Die Mössbauerspektroskopischen Messungen in Unterabschnitt 4.4 weisen darauf hin, dass die Spinverkantung hauptsächlich an den Gitterplätzen auftritt, an denen die Fe-Ionen oktaedrisch von den Sauerstoff-Ionen umgeben sind. Mit den feldabhängigen Messungen soll untersucht werden, ob die Spinverkantung auf beiden oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen (Fe^{2+} und Fe^{3+}) oder nur auf einem der beiden Plätze vorhanden ist.

Zur Vorbereitung der im Folgenden dargestellten Messungen wurden ein paar Tropfen der Nanopartikellösung auf ein Si-Substrat gegeben. Nachdem das Lösungsmittel (Ethanol) verdampft war, wurden die Proben in das UHV-System eingeschleust. Anders als bei den Messungen in Kap. 5, bei denen im Fluoreszenz-Yield gemessen wurde, fand die Detektion bei diesen XA- und XMCD-Messungen in der vollständigen Elektronenausbeute (TEY) statt. Die Austrittstiefe der Elektronen wird hierbei durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen begrenzt und beträgt 1-2 nm. Die

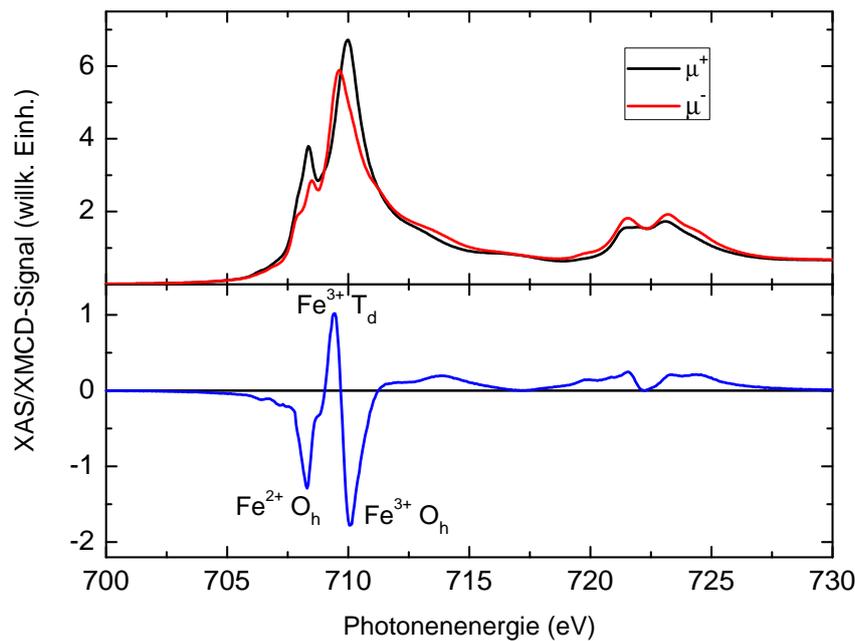


Abbildung 7.1: Oben: XA-Spektren mit links- bzw. rechtszirkular polarisierter Röntgenstrahlung aufgenommen. Unten: Zugehöriges XMCD-Spektrum für 6 nm große Fe-Oxid-Partikel bei $\mu_0 H = 5$ T.

magnetische Information entspricht damit einer Mittelung über das gesamte Partikel mit einem starken Beitrag von Fe-Ionen an der Oberfläche. Die vollständige Elektronenausbeute ist die am häufigsten verwendete Detektionsart im Bereich weicher Röntgenstrahlung. Dieses Verfahren wurde bereits im Kap.2.5 beschrieben. Um eventuell vorhandene Streufelder in der Messkammer auszuschließen, wurde beim Einkühlen der Proben von Raumtemperatur auf 4 K ein Gegenfeld von -0.5 T angelegt.

7.1 Magnetische Eigenschaften der 6 nm großen Fe-Oxid-Nanopartikel

Abb. 7.1 oben zeigt zwei Röntgenabsorptionsspektren von Partikeln mit 6 nm Durchmesser, die mit links- und rechtszirkular polarisierter Strahlung aufgenommen wurden. Das magnetische Feld wurde dabei konstant gehalten. An der L_3 - und L_2 -Kante

ist die für Fe-Oxide typische Multiplett-Struktur zu erkennen. Das schwarze Spektrum weist an der L_3 -Kante zwei scharfe Peaks bei $E = 708.3$ eV und bei $E = 710.1$ eV auf. Dies entspricht der Anregung von Elektronen der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen in oktaedrischer (O_h) Umgebung. Beim Spektrum mit rechtszirkular polarisierter Strahlung (rot) ist der niederenergetische Peak sehr klein und ein prominenter Peak liegt bei $E = 709.35$ eV. Dieses Absorptionssignal spiegelt die Anregung von Elektronen der Fe^{3+} -Ionen in tetraedrischer (T_d) Symmetrie wider (siehe auch Kap. 2.4). Abb. 7.1 unten zeigt das zugehörige XMCD-Spektrum um den Bereich der L_3 - und L_2 -Kante. Die W-Form an der L_3 -Kante entsteht durch die negativen Beiträge der Fe^{2+} -Ionen und Fe^{3+} -Ionen in O_h -Symmetrie und durch den positiven Beitrag der Fe^{3+} -Ionen in T_d -Symmetrie (s. Kap. 2.4). In den folgenden Kapiteln werden XMCD-Asymmetriespektren miteinander verglichen und diskutiert. Danach erfolgt ein Vergleich der feldabhängigen Magnetisierung ($M(H)$) der drei Partikelgrößen (3 nm, 6 nm und 9 nm).

Das Asymmetriespektrum erhält man, indem man die Differenz der Röntgenabsorptionsspektren bildet, die mit links- und rechtszirkular polarisiertem Licht aufgenommen wurden, und durch deren Summe dividiert. Die XMCD-Asymmetrie entspricht damit einer Normierung des XMCD-Signals auf die Anzahl der unbesetzten Zustände oberhalb der Fermienergie. Der Wert der magnetischen Asymmetrie ist proportional zur Magnetisierung M . Es gilt:

$$M \propto \frac{\mu^+ - \mu^-}{\mu^+ + \mu^-} \quad (7.1)$$

Das isotrope Spektrum, auch *Whiteline* genannt, ist ein Maß für die Anzahl der Elektronen, die in unbesetzte Zustände angeregt wurden. Es wird gebildet durch $(\mu^+ + \mu^-)/2$. Dieses Spektrum ist in Abb. 7.2 gezeigt. Im Folgenden wird die XMCD-Asymmetrie als Funktion des äußeren Feldes untersucht, da durch die Normierung auf die *Whiteline* eine mögliche Feldabhängigkeit der vollständigen Elektronenausbeute entfernt wird.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden Spektren immer in dem Bereich der L_3 -Kante gezeigt. Dieser Energiebereich wird für die Analyse verwendet, da aus den relativen Intensitäten der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Peaks Aussagen über die Verkantung der Spins, den Oxidationsgrad der Partikel (Abschnitt 6.2) und die Art des Oxids getroffen werden können.

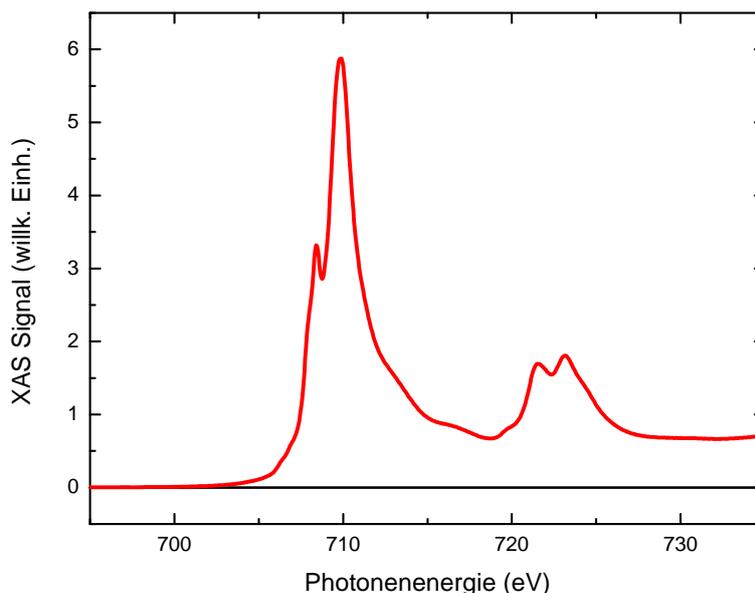


Abbildung 7.2: Isotropes Spektrum von 6 nm großen Fe-Oxid-Nanopartikeln.

7.2 Größenabhängige Untersuchungen des Verkantungs-Verhaltens

Um die Verkantung der Partikelmomente größenabhängig und gitterplatzaufgelöst mittels Röntgenzirkulardichroismus zu untersuchen, wurden XAS- und XMCD-Messungen bei verschiedenen Magnetfeldstärken durchgeführt. Es wurden unbeschichtete Partikel mit Größen von 3 nm, 6 nm und 9 nm untersucht. Das maximale Magnetfeld betrug $\mu_0 H = 3$ T im Fall der 9-nm-Partikel und $\mu_0 H = 5$ T für die 3 nm und 6 nm großen Partikel. Diese feldabhängigen Messungen werden im Folgenden exemplarisch für die 6-nm-Partikel dargestellt und diskutiert.

Abb. 7.3 zeigt die XMCD-Asymmetriespektren bei stufenweiser Erhöhung des Magnetfeldes von -0.2 T bis zu -5 T. Nicht gezeigt sind hier XMCD-Asymmetriespektren, die bei den entsprechenden positiven Feldwerten aufgenommen wurden. Die magnetischen Beiträge der Fe-Ionen auf den drei inäquivalenten Gitterplätzen sind energetisch gut voneinander getrennt und in Abb. 7.3 bezeichnet. Mit steigendem Magnetfeld nimmt die Signalhöhe der Peaks zunächst stetig zu. Ab 2 T ist die Zunahme der Intensität nur noch gering. Per Auge sind die Peakmaxima nur noch schwer voneinander trennbar und liegen fast aufeinander.

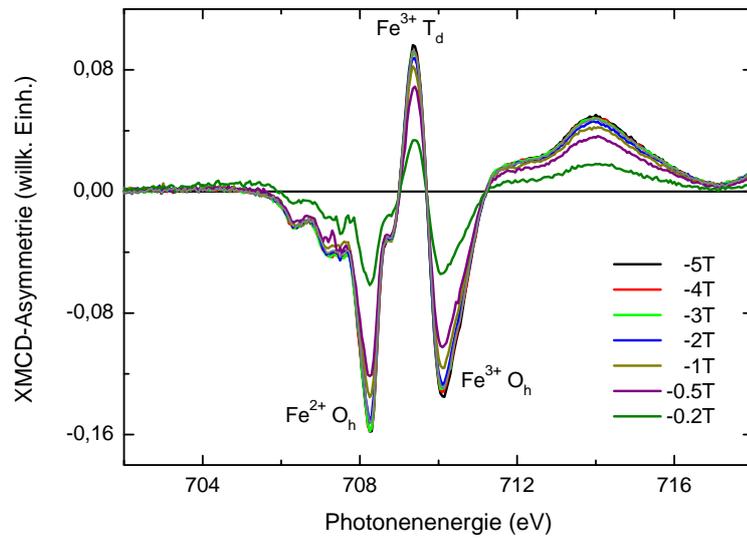


Abbildung 7.3: XMCD-Asymmetrie-Spektren von 6 nm großen Partikeln für verschiedene Feldstärken von $\mu_0 H = -0.2$ T bis $\mu_0 H = -5$ T.

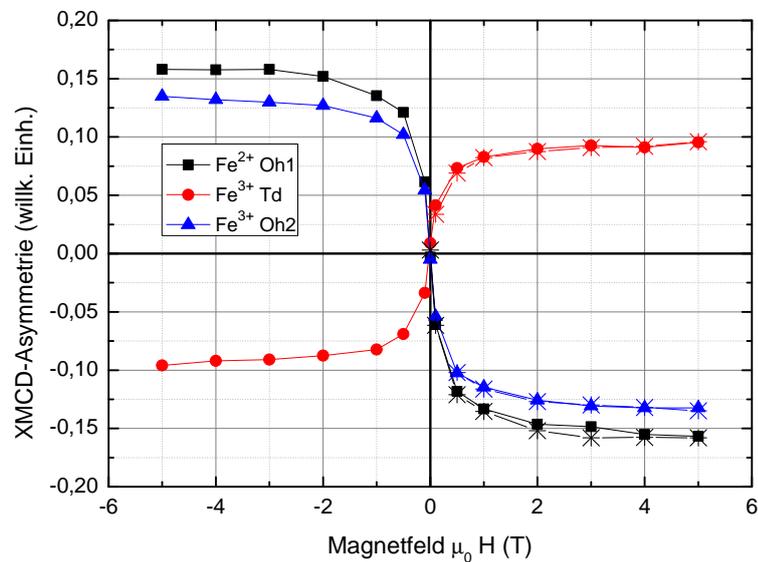


Abbildung 7.4: XMCD-Asymmetrie-Werte der 6 nm großen Partikel für positive und negative Magnetfeldstärken nach Gitterplätzen getrennt.

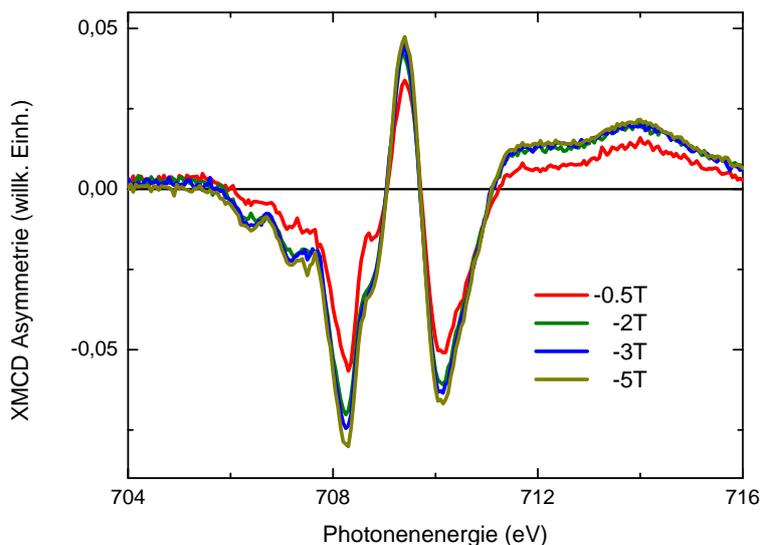


Abbildung 7.5: XMCD-Asymmetrie-Spektren von 3 nm großen Fe-Oxid-Nanopartikeln für verschiedene Magnetfelder von -0.5 T bis -5 T.

Um das Magnetisierungsverhalten der Fe-Ionen auf den inäquivalenten Gitterplätzen bei hohen Feldern besser verfolgen zu können, wurde das Asymmetrie-Signal an den drei Photonenergien (708.3 eV, 709.4 eV und 710.1 eV) abgelesen und gegen das externe Magnetfeld aufgetragen. Die so ermittelten Asymmetriewerte sind in Abb. 7.4 in Abhängigkeit vom angelegten magnetischen Feld für positive und negative Feldrichtungen dargestellt. Um die magnetischen Asymmetrien der beiden Feldrichtungen miteinander vergleichen zu können, wurden die Werte für negative Feldrichtungen (linke Hälfte der Abbildung) am Ursprung punktgespiegelt in den Bereich der Werte mit positiver Feldrichtung (sternförmige Symbole). Die Linien verbinden die Messpunkte und dienen der optischen Führung der Augen. Sie sind keine gemessenen Hysteresekurven. Abgesehen von einem Messpunkt bei $\mu_0 H = 3$ T liegen die gemessenen und gespiegelten Werte sehr gut aufeinander. Das Magnetisierungsverhalten ist für beide Feldrichtungen gleich.

Die grafische Darstellung 7.4 zeigt zudem deutlich die antiparallele Kopplung der magnetischen Momente der Fe-Ionen an den oktaedrischen und tetraedrischen Gitterplätzen.

Entsprechende Asymmetriespektren der 3-nm-Partikel sind in Abb. 7.5 für verschiedene Magnetfeldstärken gezeigt. An den tetraedisch koordinierten Gitterplätzen bei 709.35 eV unterscheiden sich die Signalhöhen bei den größeren Feldern kaum. Übereinstimmend mit den Mössbauermessungen unserer Arbeitsgruppe [123] zeigt die

magnetfeldabhängige Messreihe (Abb. 7.5), dass die Verkantung der Fe-Spins den tetraedrischen Gitterplätzen (T_d) schwächer ist als an den oktaedrischen (O_h). An den beiden Energiepositionen der Fe-Ionen auf O_h -Gitterplätzen zeigt sich eine feldabhängige Auffächerung der Asymmetriesignale. Die Unterschiede scheinen an der Energieposition der Fe^{2+} -Ionen stärker ausgeprägt zu sein.

Analog zu den 6-nm-Partikeln wurden auch für die 9 nm großen Partikel Asymmetriespektren gebildet, die hier nicht dargestellt werden. Die Werte der Asymmetrien wurden an den Peakmaxima der L_3 -Kante abgelesen. Die Abbildungen 7.6 - 7.8 stellen die ermittelten normierten Werte in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld nach Gitterplätzen getrennt dar. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Asymmetriewerte bei 5 T auf 1 skaliert. Die eingezeichneten Fehlerbalken betragen 2 % des Messwertes. Bei den 9 nm großen Partikeln wurden nur Spektren bis zu einer Magnetfeldstärke von $\mu_0 H = 3$ T aufgenommen. Bei der Auftragung der Asymmetriewerte gegen das externe Magnetfeld wurde der weitere Verlauf von 3 T bis 5 T extrapoliert.

Der Bereich niedriger Feldstärken ($\mu_0 H < 1$ T), in dem die Magnetisierung stark ansteigt, wird hier nicht näher betrachtet. Eine Verkantung der Oberflächenspins, wie sie in Ferrit-Nanopartikeln häufig vorkommt, zeichnet sich durch einen linearen Anstieg der Magnetisierung bei hohen Feldern aus (Abb. 7.6 - 7.8). Die Magnetisierung nähert sich keinem Sättigungswert an, sondern nimmt mit steigendem Magnetfeld stetig zu. Um diesen linearen Verlauf im Hochfeldbereich zu approximieren, wurden Ausgleichsgeraden durch die Messpunkte in diesen Bereich gelegt. Aus dem Vergleich der Steigungen der Ausgleichsgeraden für die drei verschiedenen Größen der Nanopartikel können nun Rückschlüsse auf die Stärke der Verkantung bzw. Änderung der Spinverkantung durch das externe Magnetfeld gezogen werden.

Fe^{2+} -Ionen in oktaedrischer Symmetrie

Die Messpunkte in der Abb. 7.6 wurden an der Energieposition der Fe^{2+} -Ionen bei $E = 708.3$ eV abgelesen. Die Asymmetriewerte steigen zunächst für alle Partikelgrößen deutlich an. Bei den 6 nm und 9 nm großen Partikeln werden schon bei 2 T hohe Magnetisierungswerte erreicht, da ein großer Teil der Fe-Spins bereits durch magnetische Feldstärken unterhalb von 2 T ausgerichtet wird. Der weitere $M(H)$ -Verlauf ist flach. Daraus lässt sich jedoch nicht ableiten, dass die magnetischen Momente schon vollständig in Feldrichtung ausgerichtet sind. Der Verlauf zeigt vielmehr, dass sich ein Teil der magnetischen Momente nur noch geringfügig weiter ausrichten lässt und die Magnetisierung sich nur sehr langsam dem Sättigungswert der Magnetisie-

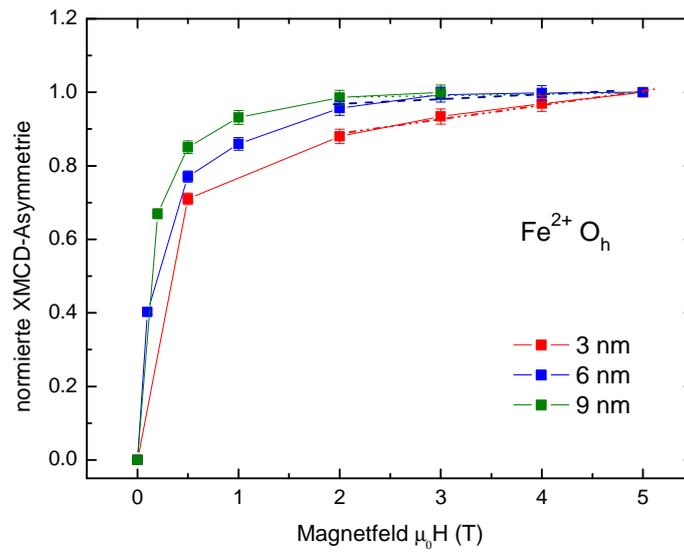


Abbildung 7.6: Feldabhängiger Verlauf der XMCD-Asymmetrien der Fe^{2+} -Ionen in oktaedrischer Symmetrie für verschiedene Partikelgrößen.

rung nähert. Experimentell konnte dieser Wert jedoch nicht bestimmt werden, da die dafür benötigten Magnetfelder nicht zur Verfügung standen.

Der $M(H)$ -Verlauf zeigt die feldabhängige Veränderung der Verkantung der Fe-Spins. Der Verlauf der feldabhängigen Magnetisierung wurde mit Ausgleichsgeraden approximiert. Die Steigungen m der eingezeichneten Geraden beträgt für 9 nm große Partikel $m_{9nm} = (7 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$ und $m_{6nm} = (12 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$ für 6 nm große Partikel (Abb. 7.6).

Aus der minimalen und maximalen Geradensteigung wurde der Fehler bezüglich der eingezeichneten Geraden bestimmt. Da sich die Fehlerbalken der Geradensteigungen für die 6 nm und 9 nm großen Partikel überlappen, sind keine signifikanten Unterschiede im Verkantungsverhalten für die beiden Partikelgrößen erkennbar. Oberhalb von 2 T sind größenabhängig deutliche Unterschiede im Magnetisierungsverhalten zu erkennen. Die Verkantung der Fe-Spins der 3 nm großen Partikel wird zwar durch einer Erhöhung des Magnetfeldes von 3 T auf 4 T weiter reduziert. Allerdings wird im untersuchten Magnetfeldbereich keine Abflachung der Kurve, wie bei den 6-nm-Partikeln, erreicht. Dieses Magnetisierungsverhalten zeigt, dass die magnetischen Momente noch stark gegen die Richtung des externen magnetischen Feldes verkippt sind. Die ermittelte Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt m_{3nm}

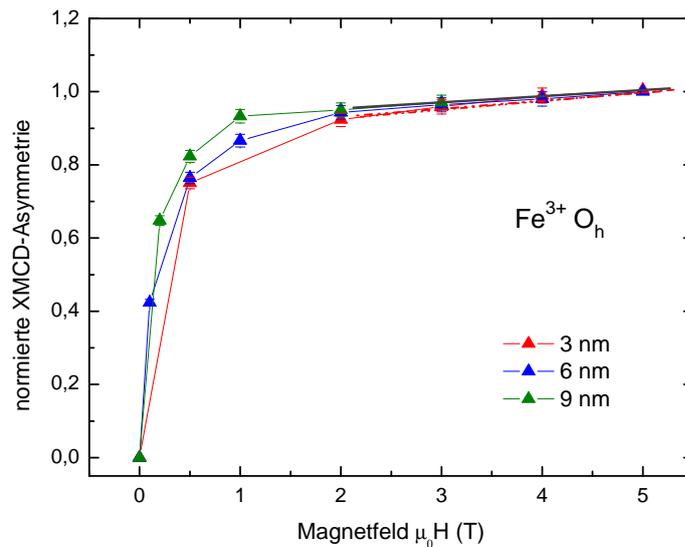


Abbildung 7.7: Feldabhängiger Verlauf der XMCD-Asymmetrien der Fe^{3+} -Ionen in oktaedrischer Symmetrie für verschiedene Partikelgrößen.

= $(36 \pm 5) \times 10^{-3}$ 1/T und ist damit etwa dreifach größer als die entsprechenden Geradensteigungen für die größeren Partikel (Abb. 7.6) .

Fe^{3+} -Ionen in oktaedrischer Symmetrie

Für die Fe^{3+} -Ionen in oktaedrischer Umgebung in Abb. 7.7 sind nur sehr geringe Unterschiede im Verkantungsverhalten der 9-nm- und 6-nm-Partikel zu den 3 nm großen Partikeln zu erkennen (Abb. 7.7). Einen im Wesentlichen linearen Anstieg weisen alle drei Proben im Bereich höherer Magnetfelder auf. Die Geradensteigungen betragen $m = (18 \pm 4) \times 10^{-3}$ 1/T für die 6-nm- bzw. 9-nm-Partikel und $m_{3nm} = (24 \pm 5) \times 10^{-3}$ 1/T für die 3-nm-Partikel. Auch hier ist die Verkantung der Spins für die 3 nm großen Partikel tendenziell stärker. Wie an dem Überlappen der Fehlerbalken der Messpunkte erkennbar, ist der Effekt allerdings nicht signifikant. Die größenabhängigen Unterschiede in der Verkantung der Spins der $\text{Fe}^{3+} \text{O}_h$ -Ionen sind deutlich geringer als für die $\text{Fe}^{2+} \text{O}_h$ -Ionen.

Fe^{3+} -Ionen in tetraedrischer Symmetrie

Abb. 7.8 zeigt den Verlauf der Magnetisierung der $\text{Fe}^{3+} \text{T}_d$ -Ionen für 3 nm und 6 nm große Partikel.

Der Verlauf der Magnetisierung ist für beide Partikelgrößen in diesem Bereich sehr ähnlich. Die Fe-Ionen dieses Gitterplatzes weisen demnach eine gleich starke Spinverkantung auf. Das Magnetisierungsverhalten kann mit einer einzigen Geraden ap-

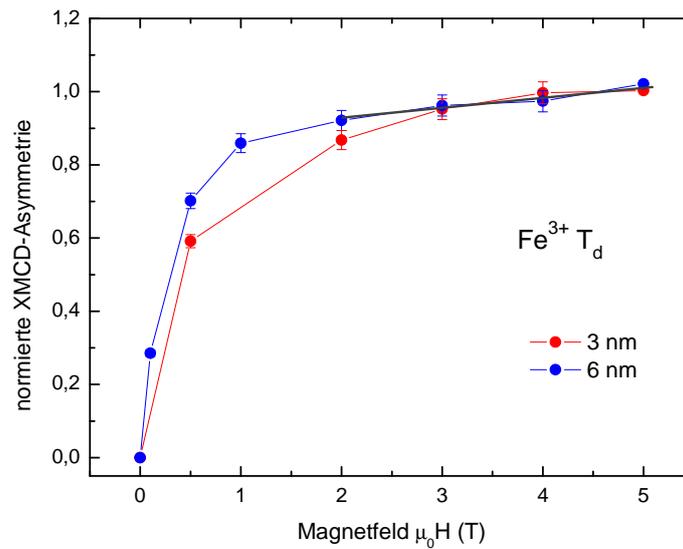


Abbildung 7.8: Feldabhängiger Verlauf der XMCD-Asymmetrien der Fe^{3+} -Ionen in tetraedrischer Symmetrie für verschiedene Partikelgrößen.

proximiert werden. Die Geradensteigung beträgt $m = (20 \pm 6) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$. Die Messwerte für die 9 nm großen Partikel werden hier nicht dargestellt, da die Werte zu stark streuten.

Die Geradensteigungen, die aus den gitterplatzspezifischen $M(H)$ -Verläufen der drei Partikelgrößen bestimmt wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle 7.1 zusammengestellt. Für die 6 nm und 9 nm großen Partikel ist das Verkantungsverhalten für die Fe-Ionen an den drei inäquivalenten Gitterplätzen im Rahmen des Fehlers gleich. Die Auswertung der Asymmetriespektren und der daraus ermittelte $M(H)$ -Verlauf liefern Informationen über die Veränderung des Verkantungswinkels mit steigendem Magnetfeld. Erst bei einer Reduktion des Partikeldurchmessers auf 3 nm treten Unterschiede im Verkantungsverhalten an den oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen auf. Eine mögliche Erklärung für die stärkere Verkantung der Fe^{2+} -Spins auf den oktaedrischen Gitterplätzen liegt in zusätzlichen Fehlstellen und Defekten an der Oberfläche. In nicht-stöchiometrischem Magnetit bilden sich Defekte bevorzugt an den Gitterplätzen, die oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind [145]. Diese Beobachtung wird durch feldabhängige XMCD-Untersuchungen an reinen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln bestätigt [146]. In $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind jedoch nur Fe^{3+} -Ionen vorhanden. Im Gegensatz zu den Messungen von Brice-Profeta [146], ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Partikeln noch ein deutlicher Anteil an Fe^{2+} -Ionen vorhanden. Die Ergebnisse der dargestellten feldabhängigen Untersuchungen lassen vermuten, dass die Fehlstellen

Partikelgröße	m_{Oh1}	m_{Td}	m_{Oh2}
9 nm	$(7 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$		$(18 \pm 4) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$
6 nm	$(12 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$	$(20 \pm 6) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$	$(18 \pm 4) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$
3 nm	$(36 \pm 5) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$	$(20 \pm 6) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$	$(24 \pm 5) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$

Tabelle 7.1: Ermittelte Geradensteigungen m und deren Fehler für die verschiedenen Partikelgrößen und Gitterplätze. m_{Oh1} bzw. m_{Oh2} bezeichnet die Steigungen des $M(H)$ -Verlaufs an den oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Ionen. m_{Td} entspricht der Steigung, die aus dem Verlauf der feldabhängigen Magnetisierung der tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen ermittelt wurde.

vermehrt an Plätzen der Fe^{2+} lokalisiert sind. Die Fehlstellen an diesen Ionen führen möglicherweise zu einer gitterplatzspezifischen lokalen Erhöhung der magnetischen Anisotropie und verhindern eine kollineare Ausrichtung dieser Spins.

Bei sehr geringen Partikelgrößen von 3 nm ist der Oberflächenanteil (d.h. das Verhältnis Oberfläche zu Volumen) stark erhöht. Bei dem Kern-Hülle-Modell wird angenommen, dass sich die Ausrichtung der Spins im Innern des Partikels von der Ausrichtung in der Oberflächenschicht unterscheidet. Im Kern des Partikels können die Spins dem äußeren Feld folgen und sich in Richtung des Feldes ausrichten. Die Spins in der Oberflächenschicht lassen sich dagegen nicht vollständig in Feldrichtung ausrichten und tragen zu dem Anstieg der Magnetisierung bei hohen Feldern bei.

Im Rahmen des Kern-Hülle-Modells kann die deutliche Spinverkantung bei den kleinsten Partikeln folgendermaßen verstanden werden: Die Fe-Spins in Partikeln mit einem vergleichsweise niedrigen Oberflächenanteil (im Falle der Partikel mit 9 nm und 6 nm Durchmesser) lassen sich leichter in Richtung des Feldes ausrichten. Der Grund dafür ist, dass es im Partikelinneren noch eine ausreichende Anzahl von Spins gibt, die schon in Richtung des äußeren Feldes ausgerichtet sind. Zudem ist der mittlere Verkantungswinkel (Mittelung über die Fe-Spins aller Gitterplätze) mit $(19 \pm 2)^\circ$ für die 6 nm großen Partikel bzw. $(15 \pm 2)^\circ$ für die 9 nm großen Partikel relativ gering. Der mittlere Verkantungswinkel der 3 nm großen Partikel beträgt dagegen $(35 \pm 2)^\circ$. Dies geht aus Mössbauermessungen unserer Arbeitsgruppe hervor [123]. Bei dieser Partikelgröße ist der Anteil der vollständig ausgerichteten Spins im Kern gering. Der überwiegende Teil der Fe-Spins an der Oberfläche muss noch ausgerichtet werden. Dies geschieht zu einem gewissen Grad, jedoch nicht vollständig.

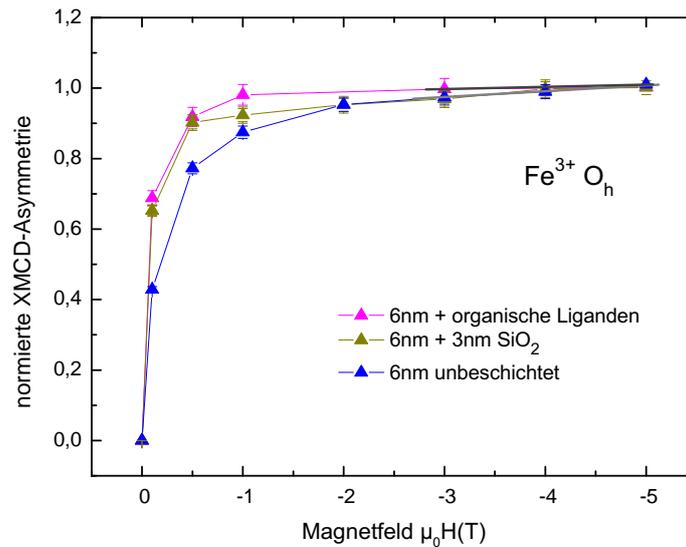


Abbildung 7.9: Feldabhängiger Verlauf der XMCD-Asymmetrien der Fe^{3+} -Ionen in oktaedrischer Symmetrie für verschiedene Bedeckungen der Partikel.

7.3 Einfluss von Bedeckungen auf die magnetischen Eigenschaften

Im vorangegangenen Kap. 7.2 wurden die Auswirkungen einer Reduktion der Partikelgröße auf die Verkantung der Fe-Spins untersucht. In diesem Kapitel werden Messungen beschrieben, bei denen die Partikelgröße konstant gehalten und der Einfluss von unterschiedlichen Beschichtungen auf die Oberflächeneigenschaften und das Verkantungsverhalten der Partikel analysiert wird. Als Bedeckungen für den Fe-Oxid-Kern wurde zum Einen eine SiO_2 -Schicht verwendet. Die Umhüllung der Nanopartikel mit der 3 nm dicken Schicht geschieht, wie in Kap. 4.1 beschrieben, während des Syntheseprozesses. Sie dient sowohl zur Verhinderung bzw. zur Reduktion der Weiteroxidation der Partikel, als auch zur Separation der Fe-Oxid-Kerne voneinander. Zum Anderen wurden Partikel mit organischen Liganden untersucht. Während der Synthese dienen die Liganden der Stabilisierung der Partikel und werden normalerweise am Ende der Synthese ausgewaschen. Bei den folgenden Messungen soll untersucht werden, ob sich durch die hier verwendeten organischen Liganden (IGEPAL[®]CO-520) die Oberflächeneigenschaften ändern und das Verkantungsverhalten der Partikel modifiziert wird.

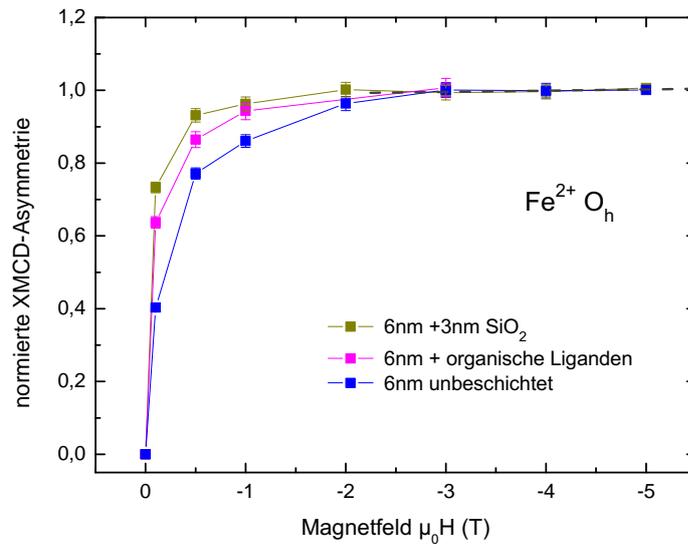


Abbildung 7.10: Feldabhängiger Verlauf der XMCD-Asymmetrien der Fe²⁺-Ionen in oktaedrischer Symmetrie für verschiedene Bedeckungen der Partikel.

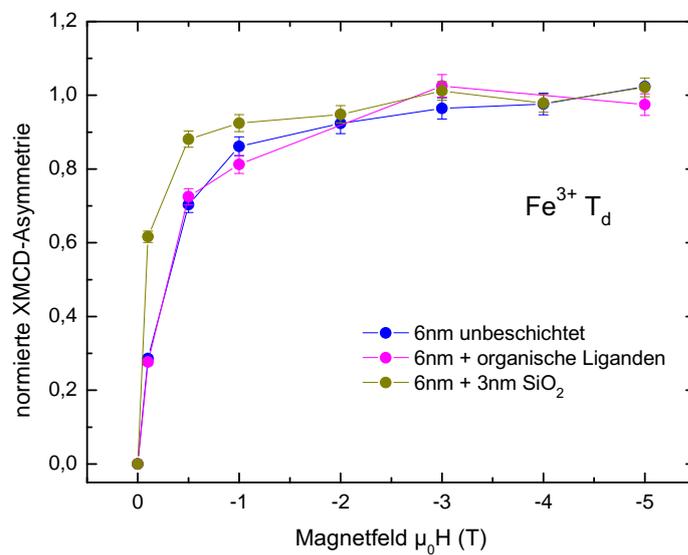


Abbildung 7.11: Feldabhängiger Verlauf der XMCD-Asymmetrien der Fe³⁺-Ionen in tetraedrischer Symmetrie für verschiedene Bedeckungen der Partikel.

Die Auswertung der magnetfeldabhängigen Messungen lief analog zu Kap. 7.1 ab. In den Abbildungen 7.9 - 7.11 sind die Asymmetriespektren der Fe-Oxid-Partikel mit verschiedenen Bedeckungen getrennt für die drei Gitterplätze dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren bei 5 T auf 1 normiert.

Fe³⁺-Ionen in oktaedrischer (O_h) Symmetrie

Bei den oktaedrisch koordinierten Fe³⁺-Ionen treten Unterschiede im Magnetisierungsverlauf auf (Abb. 7.9). Die Magnetisierung der beschichteten Partikel steigt bei niedrigen Feldern stärker an als für die unbeschichteten Nanopartikel. Im Hochfeldbereich weisen die unbedeckten Partikel und die mit SiO₂-umhüllten Nanopartikel einen nahezu identischen Verlauf auf. Eine leichte Verkantung der Spins ist vorhanden, wie man an dem linearen Anstieg bei hohen Feldern erkennen kann. Dagegen ist bei den Partikeln mit organischen Liganden der M(H)-Verlauf in diesem Bereich flach. Die eingezeichneten Geraden, mit welchen der Verlauf der Magnetisierung im Hochfeldbereich angenähert wird, haben eine Steigung von $m = (7 \pm 5) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$ (Partikel mit organischen Liganden) bzw. $m = (16 \pm 4) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$ (unbedeckte und SiO₂-bedeckte Partikel). Bei den Fe³⁺-Ionen in oktaedrischer Umgebung gibt es Hinweise, dass die Spinverkantung durch die umgebenden organischen Liganden weiter reduziert wird. Da sich die Fehlerbalken der Messpunkte überlappen, kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, sondern nur eine Tendenz festgestellt werden.

Fe²⁺-Ionen in oktaedrischer (O_h) Symmetrie

Bei den Fe²⁺-Ionen, die oktaedrisch von Sauerstoffanionen umgeben sind (Abb. 7.10), liegen die Spektren im Hochfeldbereich etwa ab 2.5 T aufeinander. Unterschiede liegen nur bei niedrigen Magnetfeldern vor. Die beschichteten Partikel haben bei 1 T schon 95% des Endwertes bei 5 T erreicht. Die Steigung der Geraden beträgt: $m = (7 \pm 5) \times 10^{-3} \text{ 1/T}$. Der flache M(H)-Verlauf legt nahe, dass die Spins schon vollständig ausgerichtet sind und der Verkantungswinkel daher etwa Null beträgt. An diesen 6 nm großen Partikeln mit und ohne Ligandenhülle wurden zudem Mössbauermessungen in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Die Analyse der Spektren lieferte für beide Partikelarten einen mittleren Verkantungswinkel von etwa 19° bei einem Magnetfeld von 5T. Es ist daher davon auszugehen, dass die Fe²⁺-Spins noch leicht verkantet sind und durch das maximale Feld von 5 T nicht weiter ausgerichtet werden können.

Fe³⁺-Ionen in tetraedrischer (T_d) Symmetrie

Art der Bedeckung	Fe ²⁺ O _h -Symmetrie m in 10 ⁻³ 1/T	Fe ³⁺ O _h -Symmetrie m in 10 ⁻³ 1/T
keine	7 ± 5	16 ± 4
organische Liganden	7 ± 5	7 ± 4
SiO ₂ -Hülle (3 nm)	7 ± 5	16 ± 4

Tabelle 7.2: Steigungen m der Geraden, mit denen der M(H)-Verlauf der Fe-Ionen bei hohen Feldern angenähert wurde.

Genaue Aussagen über den Magnetisierungsverlauf der Fe³⁺-Ionen in tetraedrischer Symmetrie zu treffen, war wegen der breiten Streuung der Messwerte recht schwierig (Abb. 7.11). Auf Grund der Beschichtungen ist das Signal stark abgeschwächt. Da der positive T_d-Peak an der L₃-Kante generell schon klein ist, tritt die Streuung an diesem Gitterplatz besonders stark auf. Der Magnetisierungsverlauf konnte nicht quantitativ bestimmt werden. Aussagen über das Verkantungsverhalten der Fe-Spins können daher nur für Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen in oktaedrischer Umgebung getroffen werden. Die Fe²⁺-Ionen zeigen bedeckungsabhängig keine Unterschiede im Verkantungsverhalten. Aus der feldabhängigen Magnetisierung der Fe²⁺-Ionen lässt sich ableiten, dass eine Umhüllung der Partikel mit organischen Liganden die Spinverkantung tendenziell reduziert, während eine 3 nm dicke SiO₂-Schicht keinen Einfluss auf das Verkantungsverhalten hat. Die Unterschiede sind jedoch geringer als bei der größenabhängigen Untersuchung.

Es existiert eine Vielzahl von Untersuchungen zum Einfluss von organischen Liganden, sog. „Surfactant“-Molekülen, auf die Verkantung der Oberflächenspins. Einige Autoren [147–149], die Ölsäuremoleküle zur Umhüllung der Partikel verwenden, berichten von einer Reduktion der Verkantung der Oberflächenspins, verglichen mit unbedeckten Partikeln. Als Grund wird dort die kovalente Bindung der Ölsäuremoleküle an die Partikeloberfläche angegeben. Andere Arbeiten [150] zeigen, dass mit „Surfactant“-Molekülen eine Verkantung der Oberflächenspins herbeigeführt werden kann. Die unterschiedlichen Messergebnisse zeigen, dass die Verkantung der Oberflächenspins stark von der Wahl der „Surfactant“-Moleküle abhängt.

Abb. 7.12 zeigt die XA-Spektren für unbedeckte und mit SiO₂-bedeckte Partikel von 6 nm. Das Röntgenabsorptionsspektrum der SiO₂-bedeckten Nanopartikel weist am Maximum der L₃-Kante eine erhöhte Intensität auf. Die höherenergetische Flanke der L₃-Kante ist dagegen schmaler als bei den unbedeckten Partikeln. Eine Integration über den L₃-Kantenbereich zeigt, dass die Anzahl der unbesetzten d-Zustände

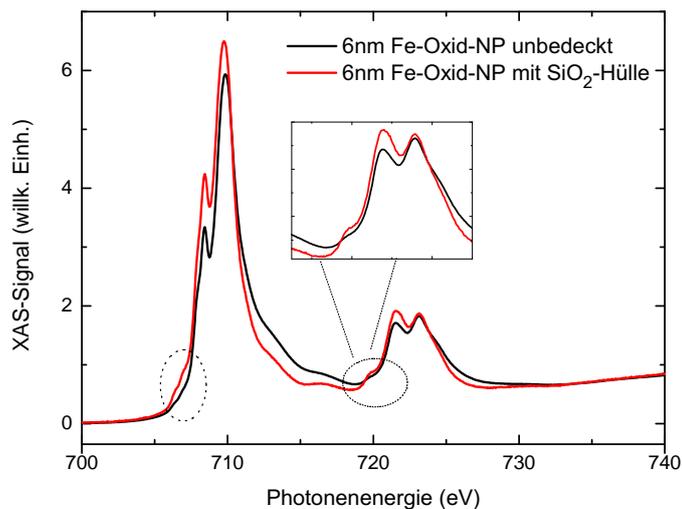


Abbildung 7.12: XA-Spektren für unbedeckte 6 nm und mit SiO₂-umhüllte Fe-Oxid-Nanopartikel.

unverändert ist, da sich zwei Effekte kompensieren: Zum Ersten die Intensitätserhöhung an dem L₃-Kantenmaximum, zum Zweiten die schmalere Linienform im Energiebereich zwischen 711 eV und 715 eV. Die naheliegende Erklärung für die beobachteten Änderungen in der Linienform ist der Einfluss der SiO₂-Hülle. Eine Hybridisierung zwischen Fe- und Si-Atomen und der damit verbundene Elektronentransfer von Si zu Fe hätte eine Linienverbreiterung zur Folge. Dies wurde in Arbeiten über Fe₃Si-Filme [151] und über andere Heusler-Systeme [152] gezeigt. Unterschiedliche Oxidationszustände der Proben können ebenfalls ein Grund für die Intensitätserhöhung sein.

Bei reinem Magnetit liegt eine breite Linienform vor. Entsprechend erwartet man bei der SiO₂-umhüllten Probe mit dem höheren Magnetitgehalt eine Verbreiterung der Linienform statt einer Verschmälerung. Die Intensitätserhöhung an der L₃-Kante gegenüber dem Spektrum der unbedeckten Partikel ist möglicherweise durch den Einfluss nicht vollständig ausgewaschener Liganden begründet. Die Liganden könnten den Überlapp zwischen den O 2p- und Fe 3d-Orbitalen erhöhen und somit einen Elektronentransfer von den Fe-Ionen zu den Liganden begünstigen. Der Abzug der Elektronen von dem Fe-Zentralion erhöht die Anzahl unbesetzter 3d-Zustände. Dies würde die Vergrößerung des Signals an der L₃- und L₂-Kante erklären. Die schmalere Linienform kann dadurch jedoch nicht erklärt werden.

Neben den diskutierten Änderungen an der L₃-Kante gibt es noch weitere Unterschiede in der Feinstruktur der XA-Spektren. Dieser Bereich sind in der Abb. 7.12 durch Kreise markiert. Der Anstieg der Flanke bei einer Photonenenergie von ca. 707 eV ist bei den bedeckten Partikeln (rotes Spektrum) nahezu linear und steiler als bei den unbeschichteten Partikeln. Desweiteren zeigt das Spektrum der beschichteten Partikel bei Energien von ca. 720 eV eine Schulter. Sehr ähnliche Merkmale weisen XA-Spektren von Fe₃O₄ in [143, 153, 154] auf. Dieser Bereich um die L₂-Kante ist in dem Inset vergrößert dargestellt. In [153, 155] werden diese Merkmale auf die in Fe₃O₄ (Magnetit) enthaltenen Fe²⁺-Ionen zurückgeführt. Daher wird das Auftreten dieses Features als ein Indiz für einen hohen Magnetitgehalt der Probe angesehen.

Zusammenfassung: Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die relativ geringe Spinverkantung der 6-nm-Partikel durch organische Liganden noch weiter reduziert werden kann. Eine SiO₂-Schicht hat dagegen keinen Einfluss. Für Anwendungen der Partikel im medizinischen Bereich wäre eine Kombination der Oberflächenbeschichtungen interessant. Geeignete organische Liganden können die Verkantung verringern und eine SiO₂-Hülle erlaubt, funktionelle Gruppen an die Partikel anzukoppeln.

8 Temperaturabhängige Untersuchungen zum Verwey-Übergang

8.1 Das heutige Verständnis des Verwey-Übergangs

Magnetit durchläuft einen temperaturabhängigen Phasenübergang, der erstmals von Verwey 1939 entdeckt wurde und der als abrupte Änderung des Widerstands beschrieben wurde [30]. Das Verständnis des Übergangs verfeinerte sich durch die Durchführung struktureller Analysen zur Ladungs- und Orbitalordnung der Fe-Kationen in Magnetit. Frühere Modelle zum Verwey-Übergang wurden am Ende von Kap. 2.4 beschrieben. Wright et al. [78, 79] haben 2001 auf der Grundlage von Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen die Kristallstruktur von Magnetit in der Tieftemperaturphase bestimmt. Damit bestätigten sie die Ergebnisse von Izumi et al. [156] hinsichtlich der monoklinen Kristallsymmetrie. Darüberhinaus gibt es in ihrer Studie Hinweise auf eine Ladungsordnung der Fe-Kationen auf den Untergittern. Diese ist das Ergebnis einer Analyse der Fe-O-Bindungslängen („Bondlength-valence sum“(BVS)), welche sensitiv auf den Ladungszustand der Kationen ist. Die BVS-Methode ergab, dass in der Tieftemperaturphase von Magnetit vier unterschiedliche B-Kationensorten in der monoklinen Einheitszelle vorhanden sind.

Die oktaedrischen B-Kationen können hinsichtlich ihrer Valenz in zwei Gruppen unterteilt werden: Auf den B1- und B4-Gitterplätzen befinden sich Fe-Kationen mit einer Ladung von $+2.4 e$, die B2- und B3-Gitterplätze werden von Fe-Ionen mit einer Valenz von $+2.6 e$ besetzt. Es liegt also eine Ladungsdisproportion von 20% vor. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die Ionen der Einfachheit halber weiterhin mit $2+$ und $3+$ bezeichnet. Die beiden Gruppen in der Einheitszelle von Magnetit können auch beschrieben werden als Anordnungen von elektronenreichen Würfeln, deren Ecken mit $(3 \text{ Fe}^{2+} + 1 \text{ Fe}^{3+})$ -Ionen besetzt sind und von elektronenarmen Würfeln,

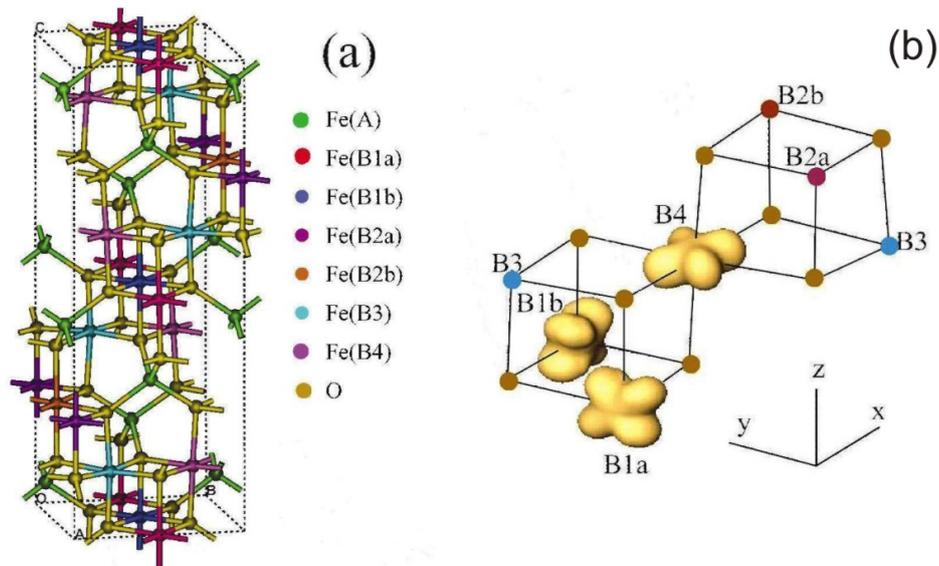


Abbildung 8.1: a) Kristallstruktur von Magnetit in der monoklinen Phase ($T < T_V$). b) Orbitale Ordnung auf dem Untergitter der oktaedrisch koordinierten Fe-Ionen in der Tieftemperaturphase. Darstellung des elektronenreichen Würfels (links) und des elektronenarmen Würfels (rechts). Die Bezeichnungen 1a, 1b, 2a, 2b, 3, 4 beziehen sich auf die inäquivalenten oktaedrischen Gitterplätze in der monoklinen Phase. Skizze modifiziert übernommen aus [157].

die entsprechend 1 Fe^{2+} -Ion und 3 Fe^{3+} -Ionen enthalten. Die genauen Bezeichnungen und Positionen der B1-B4-Fe-Ionen sind in Abb. 8.1 ersichtlich.

Diese neuen Ergebnisse hatten eine Reihe von theoretischen Untersuchungen [157–160] zur Folge. Bandstrukturrechnungen mittels lokaler Dichtenäherung (LDA+U) sagen voraus, dass Fe_3O_4 einen Grundzustand hat, in dem eine spezifische Ladungsordnung vorliegt. Die Rechnungen von Jeng et al. [157] ergaben, dass in der kubischen Phase die Fermienergie in der Mitte des spin-down- t_{2g} -Fe (B)-Niveaus liegt. Beim Übergang von der kubischen in die monokline Phase entsteht bei der Fermienergie eine Energielücke von 0.2 eV. Diese Ergebnisse zeigen sich in Übereinstimmung mit Photoemissionsmessungen [161]. Mit einer Ladungsordnung ist oftmals eine orbitale Ordnung verbunden, d.h. eine räumliche Ordnung der Ladungen in einem bestimmten Orbital, wie in [157, 159] gezeigt wurde. Die LDA+U-Rechnungen von Jeng zeigen weiter, dass die Fe^{2+} -Ionen ein schmales spin-down $3d$ - t_{2g} -Band knapp unterhalb der Fermienergie haben [157]. Aufgrund von Abschirmungseffekten ist die Ladungsdisproportion geringer als bei einer rein ionischen Betrachtung erwartet wird und beträgt nur 0.2 e. Der orbital-geordnete Grundzustand wird von Fe^{2+} -Ionen gebildet, die d_{xz} -, d_{yz} - und d_{xy} -Orbitale in den B Fe^{2+} -Untergittern formen. Die or-

bitale Ordnung entsteht durch eine Verschiebung eines der oktaedrischen Fe^{3+} -Ionen entlang der Raumdiagonalen des Würfels. Die Fe^{3+} Ionen nähern sich den unbesetzten t_{2g} -Orbitalen der Fe^{2+} -Ionen. Durch diese Verschiebung wird die Gesamtenergie des Systems wegen der anziehenden Coulombwechselwirkung zwischen dem Fe^{3+} -Ion und den t_{2g} -Orbitalen der Fe^{2+} -Ionen erniedrigt. Daraus resultiert eine Ordnung von Leitungselektronen in den t_{2g} -Orbitalen der Fe^{2+} -Ionen.

Neben diesen theoretischen Rechnungen konnte die t_{2g} -orbitale Ordnung unterhalb von T_V auch experimentell durch resonante Röntgenbeugungsmessungen direkt nachgewiesen werden [162, 163]. Diese Messungen wurden an Fe_3O_4 -Einkristallen durchgeführt. Es ist bei diesen Messungen zu beachten, dass sich an der Oberfläche des Einkristalls eine Schicht bildet, die zur Absorption beiträgt, jedoch keinen Beugungsreflex liefert [164]. Von Tanaka et al. [165] wurde gezeigt, dass beim Übergang in die monokline Phase die Verzerrung der 3d-Orbitale viel größer ist als die Gitterverzerrung. Eine direkte Bestätigung der Ladungsdisproportion konnte bisher experimentell nicht gezeigt werden.

Bisherige Untersuchungen des Verwey-Übergangs in Magnetit wurden hauptsächlich an volumenartigen Filmen mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Mittels Magnetowiderstandsmessungen wurde der Verwey-Übergang auch in Nanopartikeln von 5.5 nm Durchmesser gefunden [166]. Entsprechende Untersuchungen an Nanopartikeln mit XAS- und XMCD-Methoden sind aus der Literatur bislang nicht bekannt.

8.2 Röntgenabsorptionsstudien an Nanopartikeln ohne und mit Umhüllung

Im Folgenden werden Untersuchungen des temperaturabhängigen Phasenübergangs bei Fe_3O_4 -Nanopartikeln von im Mittel 6.3 nm Durchmesser dargestellt und verglichen mit Untersuchungen an Fe_3O_4 -Nanopartikeln gleicher Größe, die mit einer etwa 3.5 nm dicken SiO_2 -Schicht bedeckt wurden (Kap. 4.1). Die Spektren wurden mit den experimentellen Methoden XAS und XMCD erhalten.

Fe^{2+} -Ionen liefern bei Photonenenergien von 708.3 eV ihren Hauptbeitrag zum XASpektrum. Bei Energien von 709.4 eV und 710.1 eV wird das Spektrum von Beiträgen der tetraedrisch- bzw. oktaedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen dominiert. Durch Auswertung der XMCD-Asymmetriesignale an den verschiedenen Photonenenergien können Änderungen der Magnetisierung der jeweiligen Fe-Ionen detektiert werden. Hierbei ist zu beachten, dass sich einzelne Beiträge überlappen. Zum Hauptbeitrag

der Fe^{2+} -Ionen bei 708.3 eV liefern die Fe^{3+} O_h -Ionen einen zusätzlichen Beitrag, wie in Abb. 5.7 an den Einzelbeiträgen der Ionen zum XA-Spektrum an der Fe L_3 -Kante ersichtlich ist.

Die Proben beider Partikelgruppen wurden zuerst in einem Magnetfeld von -0.5 T auf 4 K heruntergekühlt und danach schrittweise auf Temperaturen von 50 K bis 300 K geheizt. Die Messungen erfolgten in einem äußeren Magnetfeld von 3 T. Die Partikelproben wurden exakt gleich behandelt, da sie die gleichen beschriebenen Abkühl- und Aufwärmprozesse durchlaufen haben.

Die gemessenen XA-Spektren und die zugehörigen XMCD-Asymmetriespektren der beiden Partikelgruppen im Bereich der L_3 -Kante zeigt Abb. 8.2. Man erkennt 2 Sets von Spektren, innerhalb derer die Intensitätsunterschiede nur sehr gering sind. Die erste Gruppe wird von XA-Spektren bei 4 K und 50 K gebildet. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung steigt die Signalhöhe plötzlich sprunghaft an. Die Erhöhung beträgt an der Vorkante und am Hauptmaximum der L_3 -Kante etwa 15%. Die zweite Gruppe besteht aus Spektren bei Temperaturen zwischen 100 K und 200 K. In den zugehörigen XMCD-Asymmetriespektren (Abb. 8.2 b) sind temperaturabhängige Sprünge in der Intensität deutlich an den Energiepositionen der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen in oktaedrischer Symmetrie zu erkennen. Es zeigt sich derselbe Trend wie bei den isotropen Spektren. Ab 100 K steigt das Asymmetriesignal über die Werte, die sich bei tiefen Temperaturen von 4 K und 50 K ergeben. An der Energieposition der Fe^{3+} -Ionen auf tetraedrischen Plätzen ist dagegen die Temperaturabhängigkeit kaum ausgeprägt.

Bei den SiO_2 -beschichteten Partikeln treten die beschriebenen temperaturabhängigen Änderungen wesentlich schwächer auf: Die in Abb. 8.2 c dargestellten isotropen Spektren unterscheiden sich in der Höhe der einzelnen Peakmaxima nur minimal. Auch in den Asymmetriesignalen (Abb. 8.2 d) ist im Gegensatz zu den unbedeckten Partikeln keine Auffächerung der Signale zu beobachten.

Eine bessere Betrachtung der temperaturabhängigen Änderungen ergibt sich aus Abb. 8.3. Dort wurden die Asymmetriepeakwerte von Abb. 8.2 als Funktion der Temperatur getrennt nach den Gitterplätzen der verschieden valenten Fe-Ionen aufgetragen. Die Temperaturwerte wurden bei Energien von 708.3 eV, 709.4 eV und 710.1 eV bestimmt. Die Asymmetriewerte der Fe^{3+} -Ionen auf den Tetraederplätzen (rote Messpunkte) zeigen keine temperaturabhängigen Änderungen. Die Asymmetriewerte der oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen (blaue und schwarze Messpunkte) steigen dagegen ab 50 K zu einem breiten Plateau an. In Abb. 8.3 unten zeigt sich bei den 6 nm Partikeln, die mit 3 nm SiO_2 bedeckt sind, ein gänzlich

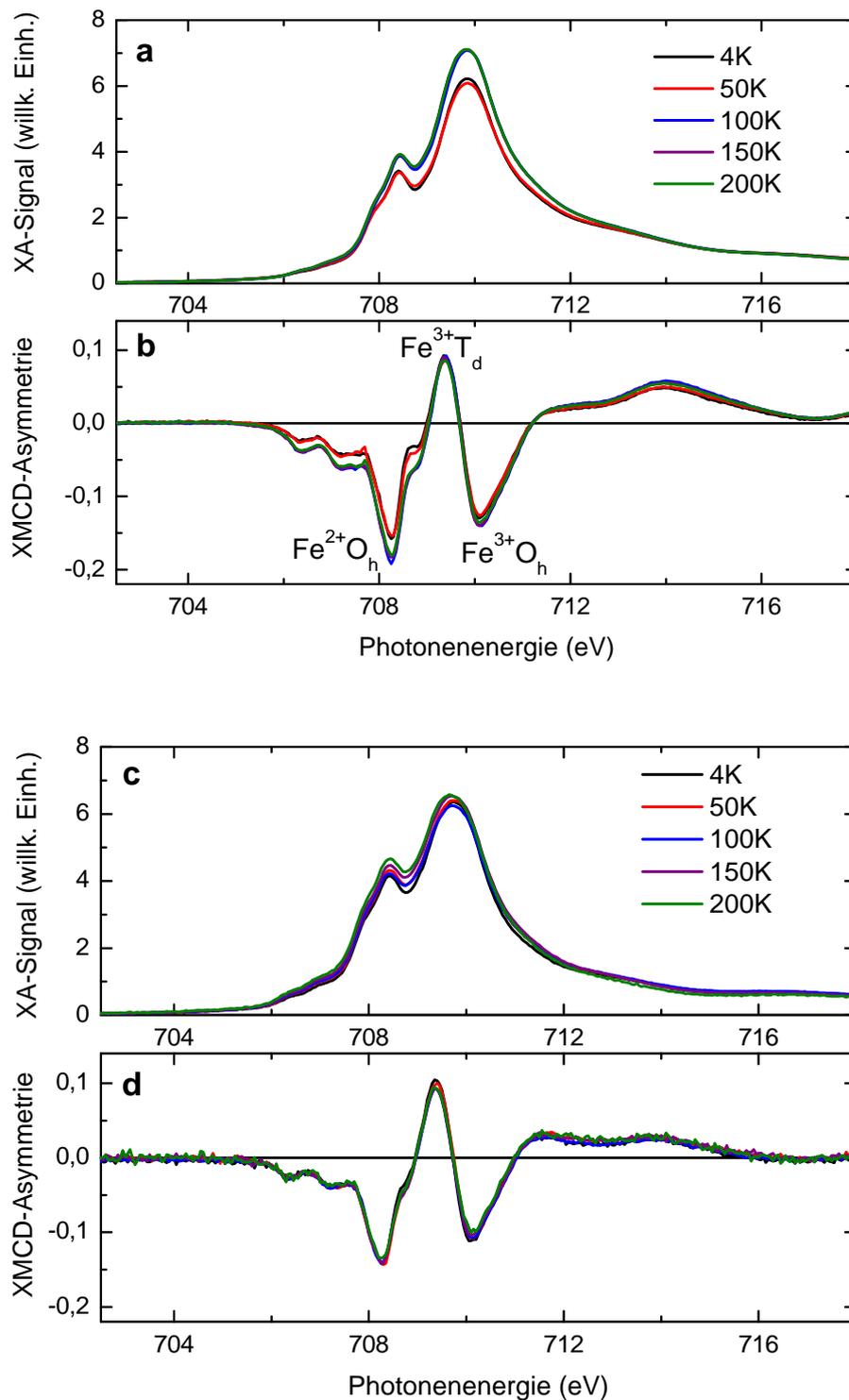


Abbildung 8.2: Oben: Temperaturabhängige Röntgenabsorptions (a) - und XMCD-Asymmetriespektren (b) der 6 nm großen Partikel im Bereich der Fe L_3 -Kante. Unten: Temperaturabhängige Röntgenabsorptions- und XMCD-Asymmetriespektren der mit SiO_2 umhüllten 6 nm Partikel (c und d)

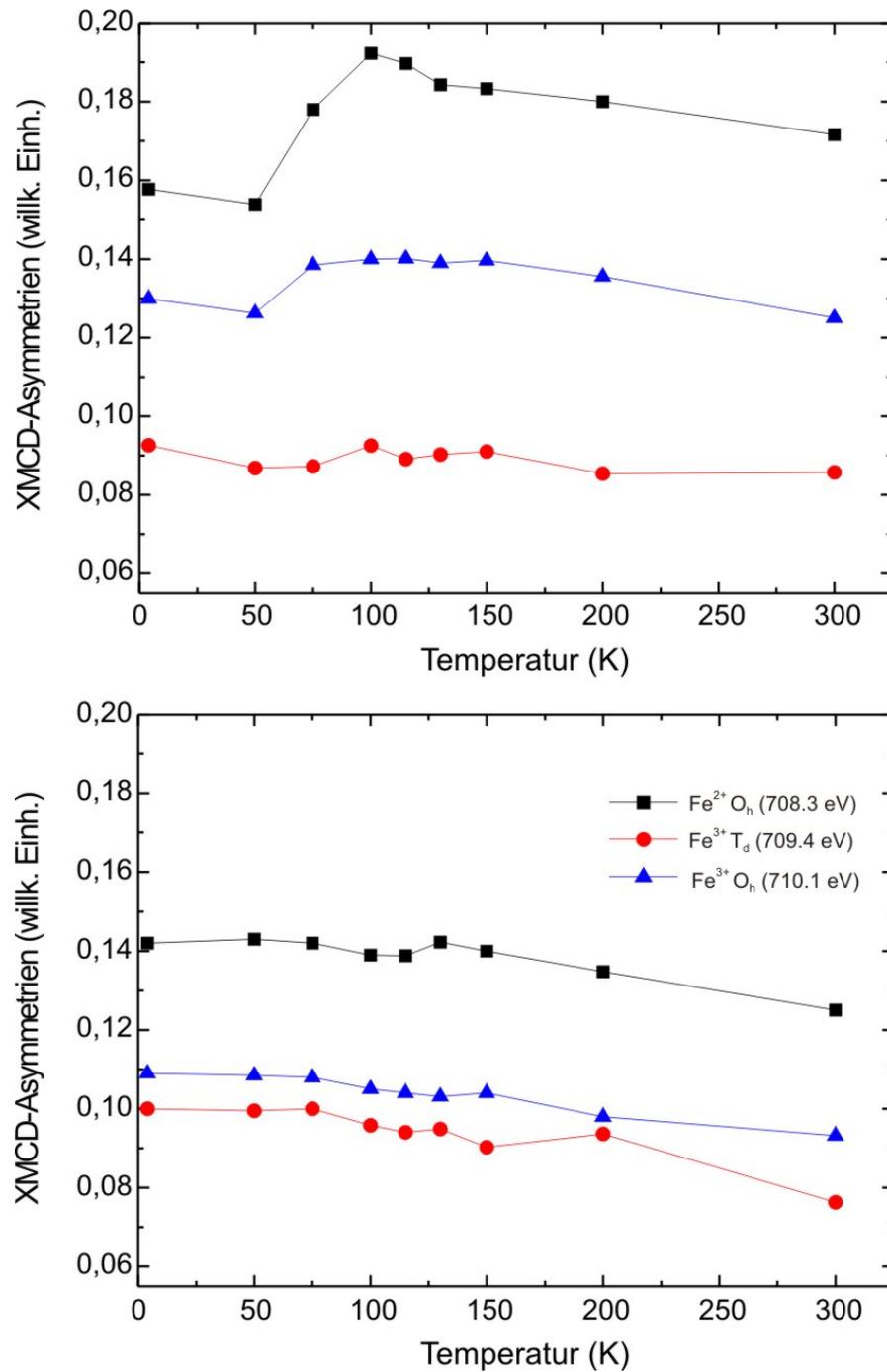


Abbildung 8.3: Werte der XMCD-Asymmetrie bei verschiedenen Temperaturen für unbedeckte 6-nm-Partikel (oberes Bild) und mit SiO₂-umhüllte Fe-Oxid-Nanopartikel (unteres Bild).

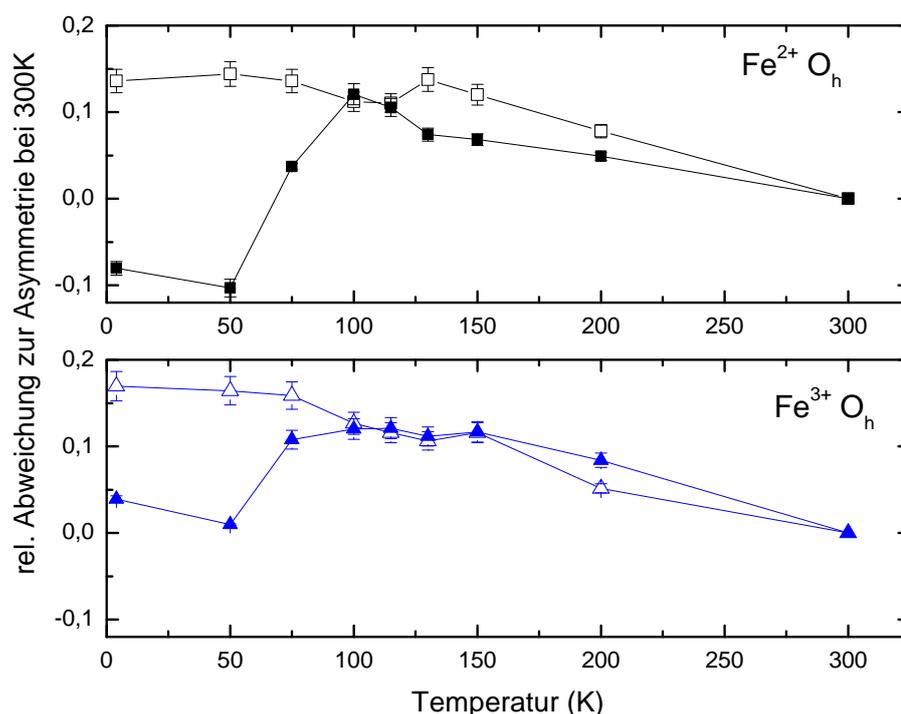


Abbildung 8.4: Relative Abweichungen der Asymmetriewerte von den Werten bei 300 K in Abhängigkeit von der Temperatur für unbedeckte (ausgefüllte Symbole) und umhüllte Partikel (offene Symbole). Die Werte wurden aus den Spektren bei den Energiepositionen der oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} -Ionen (Quadrate) und Fe^{3+} -Ionen (Dreiecke) bestimmt. Die Verbindung der Messpunkte dient nur zur optischen Führung der Augen.

anderes Verhalten. Die Asymmetriewerte zeigen an keinem der drei inäquivalenten Fe-Gitterplätzen eine signifikante Temperaturabhängigkeit.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Asymmetrieverläufe der unbedeckten und der umhüllten Partikelproben zu erzielen, wird in Abb. 8.4 die Änderung der Asymmetriewerte relativ zu den Werten bei 300 K aus Abb. 8.3 als Funktion der Temperatur für beide Partikelgruppen dargestellt.

In der Grafik 8.4 werden nur die Änderungen an den oktaedrisch koordinierten Gitterplätzen berücksichtigt. Die tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen werden hier nicht betrachtet, da sie keine signifikanten temperaturabhängigen Unterschiede zeigen. Die relativen Änderungen der XMCD-Asymmetriewerte als Funktion der Temperatur haben für beide Proben (mit und ohne SiO_2 -Hülle) einen deutlich unterschiedlichen Verlauf.

An der Energieposition der Fe^{2+} -Ionen liegt bei den beschichteten Partikeln (offene

schwarze Symbole) zwischen 4 K und 100 K ein weitgehend horizontaler Verlauf der XMCD-Asymmetriewerte vor. Mit steigender Temperatur ab 150 K nimmt die Magnetisierung wegen der thermischen Relaxationen leicht ab. Bei den unbedeckten Partikeln sind die Asymmetriewerte für tiefe Temperaturen deutlich geringer. Zwischen 50 K und 100 K findet dann ein starker Anstieg der Werte um etwa 22% bei den $\text{Fe}^{2+} \text{O}_h$ -Ionen statt. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die $\text{Fe}^{3+} \text{O}_h$ -Ionen. Jedoch sind hier die Unterschiede zwischen 50 K und 100 K nicht so stark wie bei den Fe^{2+} -Ionen. Zwischen 100 K und 150 K zeigen beide Proben einen sehr ähnlichen Verlauf der Asymmetriewerte.

Da die Proben gleich behandelt wurden, können Unterschiede in der Vorgeschichte der Proben etwa hinsichtlich unterschiedlicher magnetischer Einkühlfelder als Gründe für die beobachteten Sprünge im temperaturabhängigen Magnetisierungsverlauf ausgeschlossen werden. Die Tatsache, dass der starke Anstieg der Asymmetriewerte zwischen 50 K und 100 K stattfindet, lässt vermuten, dass in den unbedeckten Partikeln ein temperaturabhängiger Phasenübergang (Verwey-Übergang) beobachtet wurde. Eine genaue Bestimmung der kritischen Temperatur aus dem Asymmetrieverlauf in Abb. 8.4 ist wegen der geringen Messpunktdichte im relevanten Bereich nicht möglich.

Dennoch lässt sich aus dem Verlauf der Asymmetriewerte der oktaedrisch koordinierten Fe-Ionen folgende Argumentation ableiten: Der Verwey-Übergang für volumenartige Proben liegt in einem Temperaturbereich um 120 K. Bei den hier vorliegenden Messreihen steigen in diesem Temperaturbereich die Werte nicht mehr an, sondern fallen ab. Der in den Experimenten beobachtete Sprung im Magnetisierungsverlauf geschieht schon zwischen 50 K und 100 K. Die kritische Temperatur der unbeschichteten Partikel ist damit reduziert im Vergleich zur Übergangstemperatur in einem volumenartigen Film. Die in den untersuchten Partikelproben beobachtete Verkantung der Oberflächenspins, die im Kap. 7 beschrieben wurde, kann möglicherweise zu einer solchen Reduktion führen. Goya gibt in [167] eine ähnliche Interpretation für die Reduktion der Verwey-Temperatur bei Fe_3O_4 -Nanopartikeln, die er mittels SQUID-Magnetometrie untersuchte. Ebenso beobachteten Poddar et al. [166] mittels Magnetowiderstandsmessungen an Tunnelkontakten geschichteter Monolagen aus 5.5 nm großen Partikeln eine reduzierte Übergangstemperatur von etwa $T_V = 96$ K.

8.3 Vergleich der experimentellen Spektren mit Simulationen

Die experimentelle Untersuchung wird ergänzt durch eine theoretische Analyse mittels angepasster Simulationen mit dem Ladungs-Transfer-Multiplett Code für XAS (CTM4XAS) [137]. Der dabei verwendete Multiplett-Code basiert auf der Kristallfeldtheorie, mit der die elektronische Struktur der Übergangsmetalloxide wie Fe_3O_4 beschrieben wird. Das Programm ermöglicht, die Einzelbeiträge der Fe-Ionen von Magnetit zu XA- und XMCD-Spektren an der Fe L_3 -Kante zu berechnen. Es wurde in Kap. 5.4 bereits für die Analyse der experimentellen Spektren der Nanopartikelproben bei Raumtemperatur eingesetzt. Zum Verständnis der experimentellen temperaturabhängigen Spektren wurden von Dr. Detlef Schmitz (Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin) die angepassten Simulationen mit dem CTM4XAS-Programm durchgeführt. In der Hochtemperaturphase von Magnetit liegt bei kubischer Symmetrie eine Kristallfeldaufspaltung von $10 Dq$ vor. Die Stärke der Aufspaltung der d-Orbitale (d.h. der energetische Abstand der e_g - und t_{2g} - Orbitale) hängt davon ab, ob die Fe-Ionen oktaedrisch oder tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert sind. Die Gitterverzerrungen der Einheitszelle beim Übergang in die Tieftemperaturphase sind nur sehr gering [168]. Daher wurde in erster Näherung in kubischer Symmetrie gerechnet.

Für Fe-Ionen in oktaedrischer Symmetrie wurde zunächst die Aufspaltung auf $10 Dq = 1.5 \text{ eV}$ und für die Fe-Ionen in tetraedrischer Symmetrie auf $10 Dq = -0.7 \text{ eV}$ gesetzt. Diese Werte werden von Kuiper [141] für die Hochtemperaturphase von 150 K angegeben.

Zur Beschreibung der experimentell beobachteten Änderungen beim Übergang in die Tieftemperaturphase wurden die Kristallfeldparameter schrittweise für verschiedene Anteile von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen variiert. Mit Hilfe der Simulationen kann so ermittelt werden, welche der drei inäquivalenten Fe-Ionen den Hauptbeitrag zu den beobachteten Änderungen liefern. Die beste Anpassung an die zu diskutierenden experimentellen Spektren in der Tieftemperaturphase von 4 K ergab sich für folgende Werte der Simulationsparameter: Erhöhung von $10 Dq = 1.5 \text{ eV}$ auf $10 Dq = 2 \text{ eV}$ für 60% der oktaedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen und 20% der Fe^{2+} -Ionen. Für 16% der tetraedrisch von Sauerstoff koordinierten Fe^{3+} -Ionen wurde das Kristallfeld von -0.7 eV auf -1 eV erniedrigt. Durch Mittelung über die Beiträge der drei Typen von Fe-Ionen auf den inäquivalenten Gitterplätzen ergibt sich eine Aufspaltung

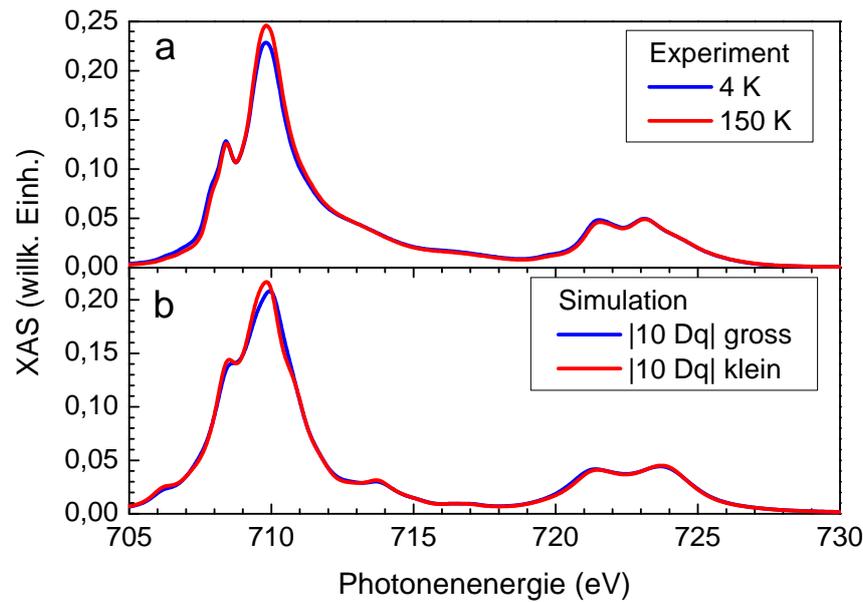


Abbildung 8.5: Normierte gemessene (a) und simulierte (b) XA-Spektren für unbedeckte 6-nm-Partikel im Bereich der $L_{3,2}$ -Kanten.

des Kristallfeldes für die Hochtemperaturphase $|10Dq| \text{ klein} = 1.2 \text{ eV}$ und für die Tieftemperaturphase $|10Dq| \text{ groß} = 1.4 \text{ eV}$.

In Abb. 8.5 werden die gemessenen XA-Spektren mit simulierten Spektren verglichen. Dazu wurde von den experimentellen Spektren eine Stufenfunktion abgezogen. Damit wurden Beiträge der elektronischen Anregungen von den 2p-Zuständen in die 4s-Zustände und ins Kontinuum entfernt. In einem zweiten Schritt wurden die Spektren normiert, indem durch die Fläche des isotropen Spektrums geteilt wurde. Mögliche Unterschiede in der Anzahl der 3d-Löcher können so korrigiert werden. Abb. 8.5 a zeigt ein experimentelles XA-Spektrum der unbedeckten Nanopartikel aus der Hochtemperaturphase bei 150 K (rotes Spektrum) und ein Spektrum aus der Tieftemperaturphase bei 4 K (blaues Spektrum) .

Der Vergleich der gemessenen XA-Spektren mit den Simulationen in Abb. 8.5 zeigt, dass durch eine Erhöhung der o.a. Werte der Kristallfeldaufspaltung die Reduktion der Intensität beim Übergang in die Tieftemperaturphase gut beschrieben werden kann. Mit dem gleichen Parametersatz wurden auch die XMCD-Spektren angepasst (Abb. 8.6).

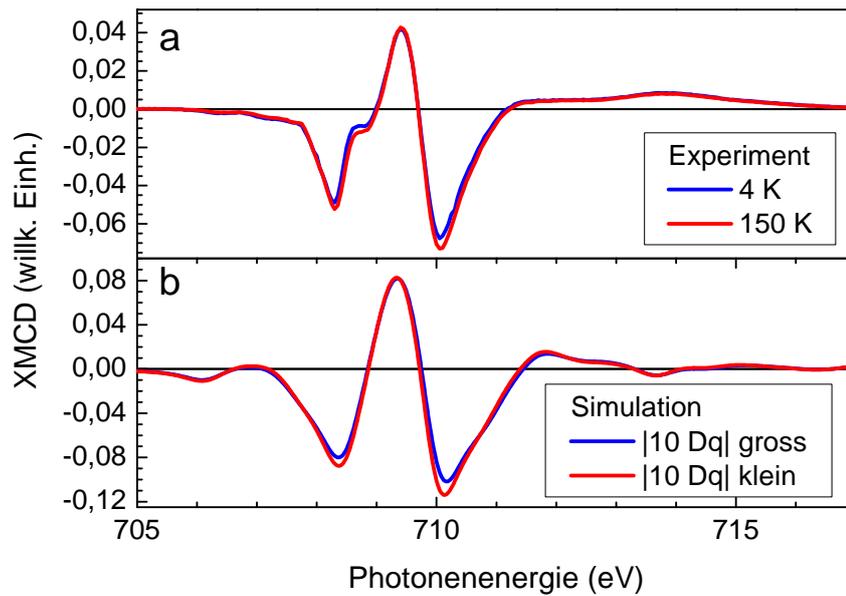


Abbildung 8.6: Normierte gemessene (a) und simulierte (b) XMCD-Spektren für unbedeckte 6-nm-Partikel im Bereich der L_3 -Kante.

Folgerungen aus den experimentellen Befunden:

1. Die Struktur von Magnetit unterhalb der Verwey-Temperatur $T_V^{bulk} = 120$ K wird als eine Anordnung von sog. elektronenreichen und elektronenarmen Würfeln aus Eisen- und Sauerstoffionen von Wright [78, 79] beschrieben und in Abb. 8.1 schematisch dargestellt. Innerhalb der elektronenreichen Würfel findet am Verwey-Übergang eine Verzerrung des Gitters statt, bei der einige der Fe^{3+} -Ionen (B3) entlang der Würfeldiagonalen verschoben werden. Durch diese Positionsänderung nähert sich das B3 Fe^{3+} -Ion dem besetzten t_{2g} -Orbital der anderen Fe^{2+} -Ionen an und erfährt eine stärker anziehende Coulombwechselwirkung, wie Jeng et al. [157] mit theoretischen Rechnungen zeigt. Diese Positionsänderung führt zu einer Erniedrigung der Energie. Die Änderungen des Kristallfeldes wurden hauptsächlich für die Fe^{3+} -Ionen auf oktaedrischen Plätzen bei den CTM4XAS-Rechnungen vorgenommen. Sie dienen als Indiz dafür, dass die bei den unbeschichteten Partikeln beobachteten abrupten Asymmetrie-Änderungen durch den Verwey-Übergang (VT) hervorgerufen werden.

2. Die temperaturabhängigen relativen Abweichungen der Asymmetriewerte (Abb. 8.4) bei den unbedeckten Partikeln zeigen einen Sprung zwischen 50 K und 100 K, der auf eine reduzierte Übergangstemperatur (T_V) gegenüber T_V^{bulk} für volumenartiges Magnetit von 120 K hinweist. Eine ähnliche Reduktion der T_V in Nanopartikeln haben Poddar [166] 2002 und Goya [167] 2003 gefunden. Der Grund dafür könnte in einer Spinverkantung oder einer reduzierten thermischen Stabilität liegen. Mit Mössbauerspektroskopie wurde eine Verkantung der Oberflächenspins in Fe-Oxid-Nanopartikeln nachgewiesen [123].
3. Das Auftreten des Verwey-Übergangs ist stark abhängig von der Fe:O-Stöchiometrie [169, 170], da der Übergang bei Abweichung von der idealen Stöchiometrie verschwinden kann. Der Nichtstöchiometrie-Parameter δ wurde für unbedeckte 6-nm-Partikel zu $\delta \approx 0.14$ in Kap. 6 bestimmt und weist auf eine Weiteroxidation der Partikeloberfläche hin. Eine ähnliche Form der XA-Spektren ergibt sich auch bei restlichen, nicht vollständig ausgewaschenen Liganden an der Oberfläche. Eigentlich sollte der VT bei einem solchen Wert für δ nicht mehr auftreten [169]. Die experimentellen Spektren jedoch zeigen temperaturabhängige Sprünge, die bei einem VT auftreten können. Dies kann damit erklärt werden, dass die unbedeckten Nanopartikel einen hohen Magnetitanteil im Kern besitzen, die Oberfläche aber aus nichtstöchiometrischem Magnetit $Fe_{3-\delta}O_4$ besteht.

Die untersuchten bedeckten Nanopartikel besitzen einen Fe_3O_4 -Kern in nahezu idealer Stöchiometrie $Fe_{3-\delta}O_4$ mit $\delta \approx 0$, wie sich aus dem relativen Verhältnis von Vor- zu Hauptpeak der Fe L_3 -Kante in Abb. 8.2 c ergibt. Daher sollten die umhüllten Partikel eine deutlich stärkere Ausprägung des VT als die unbedeckten Partikel zeigen. In den experimentellen Spektren der bedeckten Nanopartikel ist der VT jedoch, wenn überhaupt, nur sehr schwach ausgeprägt (Abb. 8.2 c, d und Abb. 8.4). Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen lassen vermuten, dass die SiO_2 -Hülle zu einer weitgehenden Unterdrückung des Verwey-Übergangs führt.

Die Abweichungen der Asymmetriepkwerte als Funktion der Temperatur (Abb. 8.4) haben besonders im relevanten Temperaturbereich von 50 K - 120 K zu große Temperaturabstände. Eine vergrößerte Messpunktdichte könnte zu genaueren Aussagen über den Wert der reduzierten Verwey-Übergangstemperatur T_V führen.

Ein Vergleich der XAS- und XMCD-Analysen mit Untersuchungen mittels weiterer Messmethoden an diesen Nanopartikel-Proben wären wünschenswert. Dies könnten

etwa Untersuchungen mit SQUID-Magnetometrie (ZFC/FC- Magnetisierungsmessungen) oder Magnetowiderstandsmessungen im Bereich von 4 K - 300 K sein.

Theoretische Rechnungen, die eine Aufhebung der Energieentartung der t_{2g} - und e_g - Orbitale in der monoklinen Phase berücksichtigen, sind aufwändig. Solche ab initio gerechnete XAS- und XMCD-Spektren der Fe L_3 - und Fe L_2 Kanten, die in kubischer und monokliner Symmetrie ausgeführt werden, wären zur genaueren Beschreibung der gemessenen Spektren von Vorteil. Mit Hilfe dieser Rechnungen ließen sich die Effekte der Symmetrierniedrigung beim Übergang in die monokline Phase und die lokale Gitterverzerrung aufgrund der Positionsänderung der Fe^{3+} -Ionen voneinander entkoppeln. Durch die getrennte Betrachtung der sich überlagernden Effekte ließe sich aufschlüsseln, welchen Einfluss sie auf den Übergang haben.

9 XPS-Untersuchungen an Fe-Oxid-Nanopartikelproben

9.1 Satellitenstrukturen in Fe-Oxiden

Bei einer Bestimmung des Magnetitgehaltes durch XAS- und XMCD-Analysen ist ein Vergleich mit Referenzspektren nötig. Derartige Untersuchungen liefern wegen der hohen Brillanz der Röntgenstrahlung und der variablen Anregungsenergien eine hohe energetische Auflösung der elektronischen Struktur und detaillierte Informationen über die magnetischen Eigenschaften der Magnetitproben. Die Messungen am Synchrotron erfordern eine Vorcharakterisierung der Proben. Die nasschemische Synthese von Fe_3O_4 -Proben ist aufwändig. Daher ist eine zeitnahe Kontrolle der Qualität mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie im Labor wünschenswert. XPS-Untersuchungen sind oberflächensensitiv und liefern Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe. Eine Weiteroxidation an der Oberfläche kann leicht festgestellt werden. Im Gegensatz zu Verfahren der Röntgendiffraktometrie und Magnetometrie können mit der Photoelektronenspektroskopie die Fe-Oxide voneinander unterschieden werden.

Die Nanopartikelproben wurden mit Hilfe von XPS-Messungen noch am Herstellungsort in Duisburg einer Qualitätskontrolle unterzogen. Dabei wurde insbesondere überprüft, ob Probenserien mit einem konstant hohen Magnetitgehalt hergestellt werden konnten. Die ausgewählten nasschemischen Proben wurden dann nach Berlin überführt und zu XAS- und XMCD-Messungen auf einem Substrat in die UHV-Kammer eingeführt.

Im Folgenden wird die Anwendung des XPS-Verfahrens zur Probenauswahl beschrieben. Bei der XPS-Analyse von Magnetit wird das experimentelle Spektrum durch Beiträge der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen angepasst. Eisenoxide sind durch sogenannte „Shake-up“-Satelliten gekennzeichnet, die im Bereich der 2p-Niveaus zwischen den $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Bindungsenergien auftreten. Sie sind von den Hauptlinien um

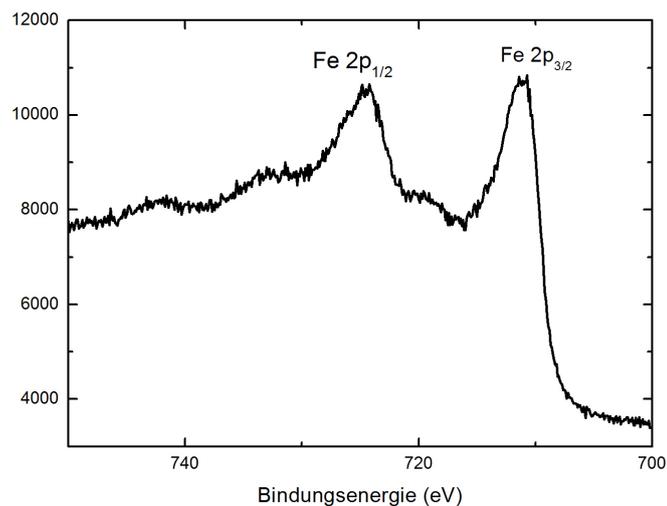


Abbildung 9.1: XP-Spektrum von 9 nm großen Fe-Oxid-Nanopartikeln im Bereich der Fe 2p-Niveaus.

einige eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben. Die Entstehung dieser Linien kann als Endzustandseffekt verstanden werden, der durch die Relaxation der Elektronen nach einem Photoemissionsprozess ausgelöst wird. Eine genauere Beschreibung des Shake-up-Prozesses erfolgte in Kap. 2.6. Mit der Anregung eines Elektrons aus dem 2p-Niveau kann ein weiteres Elektron angeregt werden, das aus einem besetzten höheren Niveau stammt. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines „Shake-up“-Effekts hängt vom Potential des Rumpflochs und dem räumlichen Überlapp der d- und p-Orbitale ab [171]. Diese beiden Faktoren beeinflussen den Abstand der Satelliten zu den zugehörigen Hauptlinien.

Abb. 9.1 zeigt das Spektrum von 9-nm großen Fe-Oxid-Nanopartikeln. Der zum $2p_{3/2}$ -Niveau zugehörige Satellit zeigt sich in einer Erhöhung des Untergrundes bei einer Energie in der Umgebung von 719 eV. Zwei weitere Satelliten liegen bei Bindungsenergien oberhalb von 730 eV.

Laut Asada et al. [172] hängt der Abstand zwischen dem Satelliten und der Hauptlinie von der Anzahl der d-Elektronen ab. Die Verschiebung beträgt 11 bis 14 eV für eine Anzahl n der d-Elektronen zwischen $0 \leq n \leq 2$ und weniger als 10 eV für $5 \leq n \leq 9$ [173]. Diese Energiedifferenzen zwischen der Hauptlinie und dem Shake-up entsprechen der Energie, die benötigt wird, um ein Valenzelektron in ein unbesetztes Niveau oberhalb der Fermienergie anzuregen.

Die energetischen Abstände für Fe^{2+} betragen 6 eV [174–177] und 8 eV für Fe^{3+} [175, 178]. Diese Energiedifferenz entspricht dem Übergang eines Elektrons aus dem 3d-Niveau in das 4s-Niveau [179]. Da die Satellitenstrukturen recht breit sind und ihr energetischer Abstand gering ist, kommt es im Fall von Fe_3O_4 (Magnetit) zu einer Überlagerung der beiden Satelliten. Sie ist so stark, dass man experimentell keine einzelnen Satelliten, sondern nur eine Erhöhung des Untergrundes beobachtet [180]. Bei reinem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist dagegen nur ein einziger Satellit bei etwa 719 eV vorhanden [181]. Diese Strukturen können zur Bestimmung der Art des Oxids und des Grades der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} verwendet werden [182–184].

In Magnetit liegen die Fe-Ionen in zwei- und dreiwertigen Zuständen vor. Aufgrund des starken energetischen Überlapps der beiden chemischen Zustände ist ein Peakfitting notwendig. Dies ermöglicht, die gemessenen Spektren zu entfalten und aus den Linienprofilen den Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Anteil in der Probe zu bestimmen. Im ersten Schritt wird eine Untergrundfunktion angepasst, durch die einerseits der Beitrag inelastischer Streuprozesse der Elektronen beim Austritt aus der Probe entfernt wird. Zum anderen werden dadurch Beiträge von Übergängen in höhere unbesetzte Zustände entfernt. Zur Anpassung wurde eine Shirley-Untergrundfunktion [97] verwendet.

Die Wechselwirkung zwischen 2p-Elektronen und ungepaarten 3d-Elektronen führt zu einer Vielzahl von Endzuständen. Die Einzellinien liegen energetisch sehr dicht beieinander. Innerhalb des Auflösungsvermögens des Spektrometers wird daher nur eine asymmetrische Verbreiterung detektiert. Eine Möglichkeit der Anpassung liegt nun in der Simulation mehrerer Einzellinien. Eine solche Verteilung von Endzuständen wird beim Doniach-Sunjic-Profil [185] erzeugt. Es wird häufig bei der Anpassung der Fe 2p-Niveaus von Metallen verwendet und stellt eine mathematische Beschreibung der Peakform dar. Das Profil ist aber bei den meisten Auswertungsprogrammen wie CasaXPS [186] nicht verfügbar. Stattdessen kann mit diesem Programm die Form der Rumpfniveaulinien der oxidischen Peaks durch ein asymmetrisches Linienprofil $\text{LA}(\alpha, \beta, m)$ berücksichtigt werden. Die Parameter α und β geben die Stärke der Asymmetrie vor, m bezeichnet den Gauss-Anteil des Voigt-Profiles. Eine genaue mathematische Beschreibung der verwendeten Peakform erfolgt im Anhang A.2.

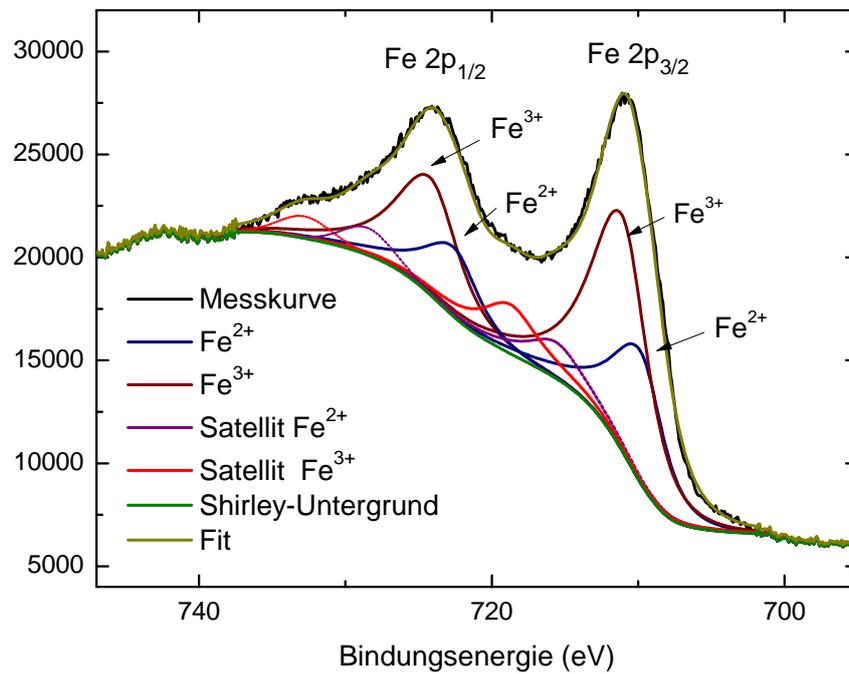


Abbildung 9.2: XP-Spektrum der Fe 2p-Niveaus eines 180 nm dicken Magnetitfilms mit Anpassung eines Shirley-Untergrundes. Beiträge der Fe^{3+} -Ionen sind rot durchgezogen, die der Fe^{2+} -Ionen blau durchgezogen. Die Satellitenlinien sind hellrot und violett gekennzeichnet.

Art der Ionen	Fe 2p _{3/2} Max: 710.9 eV	Fe 2p _{1/2} Max: 724.1 eV
Fe ³⁺	711.5 eV	724.6 eV
Fe ²⁺	710.1 eV	723.2 eV
Fe ³⁺ -Sat.-Verschiebung	8.0 eV	
Fe ²⁺ -Sat.-Verschiebung	5.8 eV	

Tabelle 9.1: Ergebnisse des Fits eines 180 nm dicken Magnetitfilms.

9.2 Entfaltung des Spektrums eines volumenartigen Magnetit-Films in Einzelbeiträge

Als Referenz für die späteren Messungen an Fe-Oxid-Nanopartikeln wurde ein 180 nm dicker Magnetitfilm gemessen. Dieser Film wurde von Sven Stienen (AG Farle, Uni Duisburg) mittels gepulster Laserdeposition hergestellt. In dem Fe₃O₄-Referenzfilm liegen die Fe-Ionen in unterschiedlich valenten Zuständen vor: Fe²⁺ und Fe³⁺ (s. Abb. 9.2). Um deren Beiträge zum Spektrum zu entfalten, können die 2p_{3/2}- und 2p_{1/2}-Photoelektronenlinien mit zwei Komponenten angepasst werden. Die Maxima der 2p_{3/2}- und 2p_{1/2}-Linien liegen bei 710.9 eV bzw. 724.1 eV.

Es wurden folgende Randbedingungen hinsichtlich der Peakpositionen und Linienformen festgelegt: Der energetische Abstand zwischen den Beiträgen der Fe³⁺- und Fe²⁺-Ionen wurde auf 1.4 eV gesetzt, da dieser Wert die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren liefert. Für alle Photoelektronenlinien wurde die gleiche asymmetrische Linienform gewählt. Die Satellitenstrukturen wurden mit zwei Komponenten für Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen angepasst. Dabei wurde eine symmetrische Linienform mit einem Gauss-Anteil von 100% verwendet. Für den Energieabstand der Satelliten zu den zugehörigen Hauptlinien wurde die Einhaltung der theoretischen Werte von 6 eV und 8 eV angestrebt. Der Energiebereich, in dem die Shirley-Untergrundfunktion angepasst wurde, erstreckte sich auf das Energieintervall von 704 eV bis 735 eV.

Das gemessene Spektrum mit den zugehörigen Fits ist in Abb. 9.2 dargestellt. Aus dem Flächenanteil der Fe²⁺- und Fe³⁺-Beiträge an der Gesamtfläche kann nun der Fe²⁺-Anteil bestimmt werden. Bei Magnetit in perfekter Stöchiometrie sollten die Fe²⁺- und die Fe³⁺-Ionen ein Verhältnis von 1:2 zueinander haben. Der Fe²⁺-Anteil sollte also 33% betragen. Der für den volumenartigen Magnetit-Film ermittelte Wert des Fe²⁺-Anteils von 35.1% ± 3% entspricht etwa diesem Verhältnis. Wie man aus

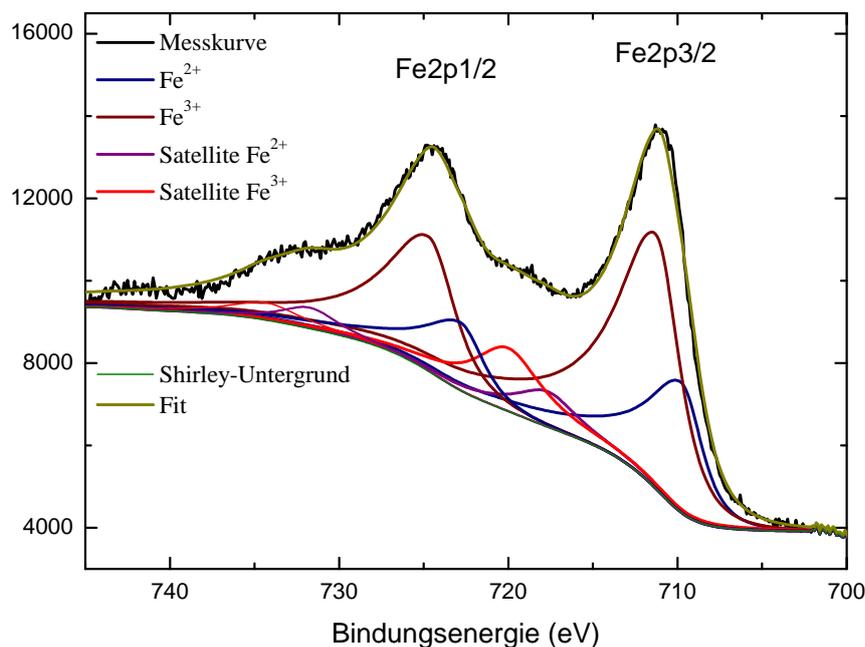


Abbildung 9.3: XP-Spektrum der kurz nach der Synthese gemessenen 9 nm großen Partikel. Zusätzlich erfolgte eine Anpassung von Linienprofilen zur Entfaltung der Fe^{3+} - und der Fe^{2+} -Beiträge in der Fe 2p-Region.

der Tabelle 9.1 entnehmen kann, liegen die Shake-up-Satellitenpeaks nahezu bei den idealen Werten (6 eV bzw. 8 eV von den entsprechenden Hauptlinien entfernt). Der energetische Abstand der Spin-Bahn-aufgespaltenen Niveaus von 13.2 eV wird bei der Entfaltung gut wiedergegeben. Das Fitresultat eines Fe^{2+} -Anteils von $35\% \pm 3\%$ zeigt, dass (nahezu) perfekt stöchiometrisches Fe_3O_4 vorliegt. Die aus dem Fit ermittelten Parameter sind in der Tabelle 9.1 aufgeführt.

9.3 Abschätzung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses in den Nanopartikeln

In der Abb. 9.3 sind XP-Spektren von 9 nm großen Partikeln kurz nach der Synthese gezeigt. Es wurde eine Anpassung wie bei der Referenzprobe durchgeführt. Der Fe^{2+} -Anteil beträgt $(31 \pm 3)\%$. Diese Probe weist damit einen etwas geringeren Anteil an Magnetit als die Referenzprobe in Abb. 9.2 auf. Zum Vergleich wird nun

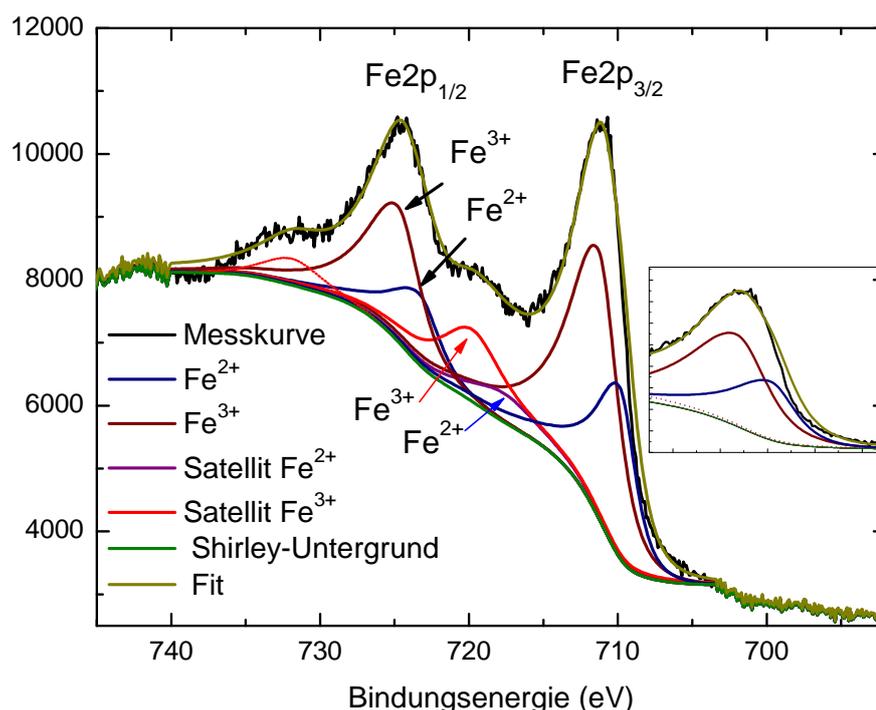


Abbildung 9.4: XP-Spektrum der Fe 2p-Niveaus der weiter oxidierten 9-nm-Probe mit angepassten Unterspektren für Fe^{3+} -Ionen (rot) und Fe^{2+} -Ionen (blau). Der Shirley-Untergrund (grün) ist angepasst. Die gelbe Kurve entspricht der Summe über die Einzelbeiträge.

eine Probe untersucht, die längere Zeit der Luft ausgesetzt war und bei der man daher von stärkeren Alterungseffekten ausgeht (Abb. 9.4). Bei dieser Probe von 9 nm großen Partikeln ist zwischen den Fe 2p-Niveaus ein Satellit zu erkennen. Sein Auftreten deutet auf eine Veränderung des Verhältnisses der Fe^{2+} - zu Fe^{3+} -Ionen von 1:2 zu Gunsten der dreiwertigen Ionen hin. Um die Abweichungen von der idealen Stöchiometrie zu untersuchen, wurde wie bei dem Referenzspektrum eine Anpassung mit den zwei Fe-Komponenten durchgeführt. Hierzu wurden gleiche Parameter verwendet, wie Asymmetrieform der Unterspektren und Positionen der Hauptlinien und der Satelliten. Die Anpassung gelingt nur schlecht und weist deutliche Mängel auf, da die niederenergetischen Flanken der Fe 2p-Peaks zu breit wiedergegeben werden. In dem Inset in Abb. 9.4 wird die unzureichende Anpassung im Energiebereich zwischen 708 eV und 710 eV sichtbar. An der niederenergetischen Flanke des Fe 2p_{3/2}-Niveaus fällt das gemessene Signal stärker ab als der durch den Beitrag von den Fe^{2+} -Ionen verbreiterte Fit aus der Summe der Einzelbeiträge (gelb). Aus der Summation der Peakflächen (beider Fe-Hauptlinien und beider Fe 2p_{3/2}-Satelliten)

Partikelart	Fe ²⁺ -Anteil
Fe ₃ O ₄ -Referenzfilm	35%
9 nm Partikel kurz nach Synthese	31%
9 nm Partikel gealtert	20%

Tabelle 9.2: Aus den gemessenen Proben ermittelte Fe²⁺-Anteile.

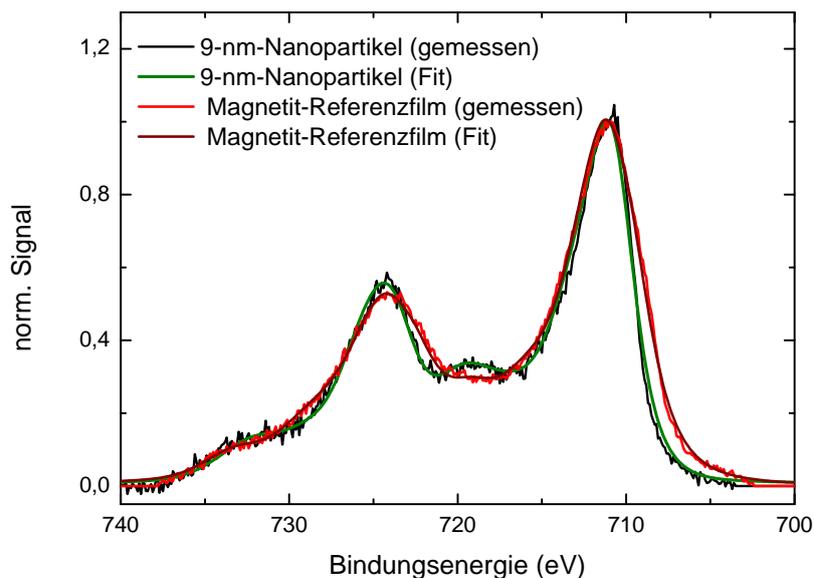


Abbildung 9.5: Vergleich der Linienform der 9 nm großen weiter oxidierten Partikel (schwarzes Spektrum) mit der Magnetit-Referenz (rotes Spektrum). Die braunen und grünen Linien entsprechen den Fitkurven.

ergibt sich das Verhältnis der Fe²⁺- zu Fe³⁺-Ionen. Der Fe²⁺-Anteil beträgt $(20 \pm 2)\%$. Dieser reduzierte Anteil an divalenten Fe-Ionen zeigt, dass an der Partikeloberfläche eine Oxidation von Fe²⁺- in Fe³⁺-Ionen stattgefunden hat.

Abb. 9.5 zeigt die an dem Fe 2p_{3/2}-Niveau auf 1 normierten Signale der Magnetit-Referenz und der 9 nm großen Partikel. Der Shirley-Untergrund ist bei dieser Darstellung bereits abgezogen. An der Linienform der Fe 2p-Linien wird der Grund für die schlechte Anpassung deutlich sichtbar. Das Referenzspektrum ist an der niederenergetischen Flanke des Fe 2p_{3/2}-Peaks breiter. Unterhalb von 710 eV ist eine leichte Schulter erkennbar. Dort liegt das Maximum des Fe²⁺-Peaks.

Die Verbreiterung des experimentellen Spektrums des Magnetitfilms zeigt, dass eine Anpassung mit dem Fe^{2+} -Beitrag erforderlich ist. Bei Bindungsenergien zwischen 717 eV und 721 eV bildet sich im Falle der Partikelprobe (grün) eine Satellitenstruktur aus. Der Magnetit-Referenzfilm (rot) weist hingegen einen flachen Verlauf in diesem Bereich auf.

Es stellt sich die Frage, ab welcher Abweichung von der idealen Fe_3O_4 -Stöchiometrie eine Anpassung mit einer Fe^{2+} -Komponenten noch angemessen ist. Schon bei geringen Abweichungen von der perfekten Stöchiometrie bildet sich die Satellitenstruktur aus. Die Anzahl der Fe^{2+} -Ionen sinkt leicht. Entsprechend verringert sich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Fe^{2+} -Shake-up-Satelliten. Es bleibt größtenteils nur der Fe^{3+} -Satellit. Eine Anpassung durch Fe^{2+} -Unterspektren ist dann nicht mehr möglich. Das Spektrum kann dann nur als Summe von zwei Photoelektronenlinien und zwei Satelliten bei Energien von 719 eV und 732 eV reproduziert werden.

Im Folgenden wird das gemessene Spektrum der weiteroxidierten 9-nm-Partikel nur mit Beiträgen der Fe^{3+} -Ionen angepasst. Das Ergebnis ist in der Abb. 9.6 dargestellt. Die beiden Satelliten bei 719 eV und 732 eV gehören zu den Fe $2p_{3/2}$ - und Fe $2p_{1/2}$ -Linien. Die Verschiebung zu den Hauptlinien beträgt jeweils 8.1 eV. Der zweite Satellit bei höherer Energie von etwa 742 eV entspricht einem Übergang von Elektronen vom

O 2p-Niveau in das Fe 4s-Niveau [179]. Die Anpassung an das experimentelle Spektrum mit diesen Parametern gelingt gut.

Für die mit SiO_2 -umhüllte Probe wurden ebenfalls XPS-Messungen durchgeführt. Durch die 3 nm dicke SiO_2 -Schicht wird das Signal stark abgeschwächt. Es hebt sich kaum über dem Untergrund ab. Ein Peakfitting war hier nicht möglich. Ähnliche Schwierigkeiten ergaben sich bei der Messung der Partikel mit organischen Liganden. Das entsprechende XP-Spektrum ist in Abb. 9.7 gezeigt. Im Vergleich zu dem Spektrum der unbedeckten Partikel besitzen die Hauptlinien der Fe 2p-Niveaus in diesem Fall eine deutlich geringere Signalhöhe. Eine Beurteilung über das Auftreten der Satelliten ist hier auf Grund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses schwierig.

Zusammenfassung

Die Anpassungen der Photoelektronenspektren mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Beiträgen haben gezeigt, dass ein Peakfit mit zwei Komponenten durchgeführt werden kann, wenn die Probe keine oder eine geringe Abweichung von der perfekten Stöchiometrie hat. Dann ist eine quantitative Bestimmung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses möglich, wie für den Magnetit-Referenzfilm und die sofort nach der Synthese gemessene unbedeckte

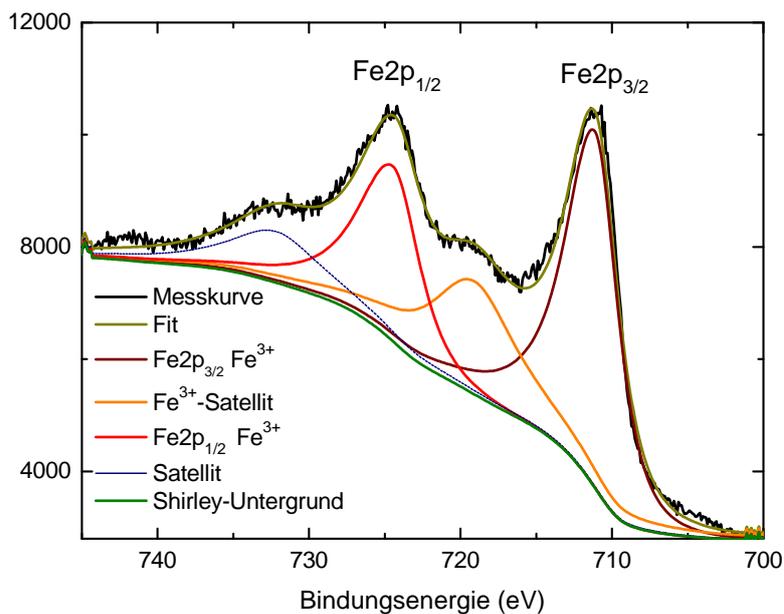


Abbildung 9.6: Anpassung der Fe 2p-Region der 9 nm großen, gealterten Partikel mit Beiträgen der Fe³⁺-Ionen.

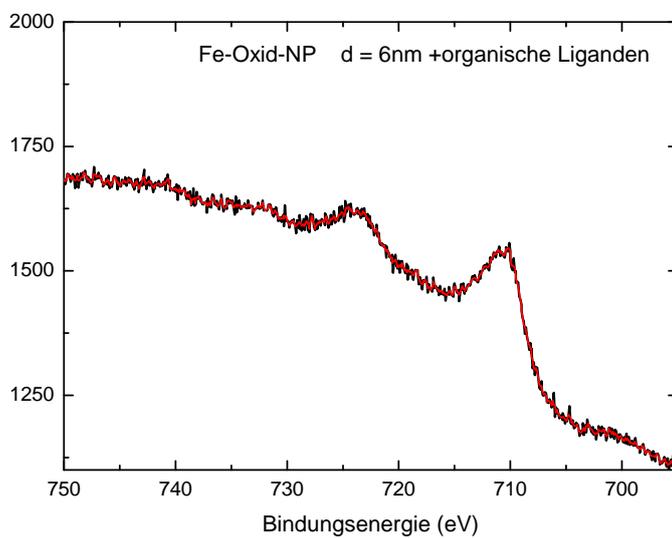


Abbildung 9.7: Spektrum der 6-nm-Partikel mit organischen Liganden im Bereich der Fe 2p Niveaus. Die rote Kurve entspricht dem Spektrum nach Glättung.

Nanopartikelprobe nachgewiesen wurde (s. Abb. 9.3). Bei größeren Abweichungen von der Stöchiometrie zeigt die Satellitenstruktur eine Umwandlung von Fe^{2+} -Ionen in Fe^{3+} -Ionen an.

Zusätzliche Messungen am Synchrotron könnten auf Grund der hohen Brillanz der Röntgenstrahlung und durch Verwendung eines Monochromators die Analyse des chemischen Zustands optimieren. Dadurch könnte etwa auch das Signal-Rausch-Verhältnis des in Abb. 9.7 dargestellten Spektrums der 6 nm großen Nanopartikel mit organischen Liganden verbessert werden und zusätzlich der Einfluss der organischen Liganden auf die elektronische Struktur untersucht werden. Hierzu wären weitere Messungen im Bereich des Valenzbandes bei Bindungsenergien unterhalb von 40 eV notwendig. Eine weitere Möglichkeit, die Informationstiefe zu erhöhen, ist die Durchführung von Photoemissionsmessungen im harten Röntgenbereich ($E = 1.5 \text{ keV} - 15 \text{ keV}$).

10 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften von Fe-Oxid-Nanopartikeln ($d < 10$ nm) größenabhängig und in Abhängigkeit von der Beschichtung mittels Röntgenabsorption (XAS) und Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) untersucht. Die Partikel wurden nasschemisch mit einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsionstechnik hergestellt und in Ethanol stabilisiert.

Ein Schwerpunkt lag auf der Untersuchung des „Canting“-Verhaltens der Partikel. Mössbauerspektroskopische Messungen zeigten größenabhängig eine deutliche Zunahme des mittleren Verkantungswinkels bei einer Reduktion des Partikeldurchmessers auf 3 nm. Die Analyse der Spektren ergab, dass die tetraedrisch koordinierten Ionen nur gering verkantet sind. Der Hauptbeitrag zur Verkantung ist den Fe^{2+} - und den Fe^{3+} -Ionen auf den oktaedrischen Gitterplätzen zuzuschreiben. Durch feldabhängige Messungen des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus wurde untersucht, auf welchem der beiden Gitterplätze die Fe-Ionen am deutlichsten verkantet sind.

Ein weiterer Schwerpunkt lag in der temperaturabhängigen Untersuchung von Fe-Oxid-Nanopartikeln mit 6 nm Durchmesser ohne und mit SiO_2 -Hülle. Die gemessenen Spektren der unbedeckten Proben zeigten auffällige Verlaufssprünge im Temperaturbereich von 50 K bis 100 K, die dem Verwey-Übergang zugeschrieben werden. Vergleichende Studien mit CTM4XAS-Simulationen lassen auf eine Änderung der Kristallfeldaufspaltung schließen.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden im Folgenden zusammengefasst:

Nanopartikel in Lösung

Bei Röntgenabsorptionsmessungen an Nanopartikelsystemen werden üblicherweise auf ein Substrat aufgebrachte Partikel untersucht. Die Eigenschaften der deponierten Partikel können sich jedoch von denen in der flüssigen Phase unterscheiden. Mit dem hier verwendeten Messaufbau war es möglich, die Partikel direkt in Lösung zu messen und Änderungen in der spektralen Form, z.B. auf Grund von Alterungseffekten, aufzudecken. Es wurden unbeschichtete 6 nm große Partikel mit

und ohne SiO₂-Hülle untersucht. Durch einen Vergleich mit CTM4XAS-Multiplett-Rechnungen konnten die beobachteten Veränderungen in der spektralen Form auf Änderungen des Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnisses zurückgeführt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Partikel nicht über längere Zeit in Ethanol stabil gegenüber einer Oxidation sind. Eine Lösung dieser Problematik bietet eine Umhüllung mit SiO₂. Durch diese Bedeckung bleibt ein hoher Anteil an Magnetit erhalten. Diese Ergebnisse sind in Hinblick auf zukünftige in-vivo-Anwendungen von Partikeln interessant: Medizinische Anwendungen erfordern einen Schutz des Partikelinneren vor äußeren Einflüssen. Eine SiO₂-Schicht erfüllt diese Anforderungen und bietet zudem die Möglichkeit, die Hülle etwa zur Ankopplung funktioneller Gruppen (Medikamente) zu benutzen.

Für alle weiteren Messungen wurden die Partikel auf dem Substrat deponiert.

Verkantungsverhalten

Die größen- und beschichtungsabhängigen Messungen wurden bei magnetischen Feldstärken zwischen 0.5 T und 5 T durchgeführt. Durch Auswertung der feldabhängigen XMCD-Asymmetriesignale an den Energiepositionen der Fe-Ionen konnte das Verkantungsverhalten gitterplatzspezifisch untersucht werden. Während die 6 nm und 9 nm großen Partikel im Rahmen des Fehlers keine Unterschiede im Verkantungsverhalten zeigten, wurden bei einer deutlichen Reduktion des Partikeldurchmessers auf 3 nm Effekte der Spinverkantung deutlich. Die Analyse der Spektren liefert deutliche Hinweise, dass die Spins der Fe²⁺-Ionen, die oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind, am stärksten verkantet sind. In einer weiteren Untersuchung wurden Unterschiede im Verkantungsverhalten in Abhängigkeit von der Art der Partikelumhüllung analysiert. Hierbei wurde die Kerngröße der Partikel konstant auf einem Durchmesser von 6 nm gehalten. Die Partikel wurden mit einer 3 nm dicken SiO₂-Schicht bzw. mit organischen Liganden umhüllt. Als Referenz wurden unbeschichtete Partikel gleicher Größe verwendet. Es zeigte sich, dass die Ligandenhülle die Verkantung tendenziell verringert. Die beobachteten Unterschiede waren jedoch geringer als bei der größenabhängigen Untersuchung. Die mit SiO₂-beschichteten Partikel zeigten hingegen einen sehr ähnlichen Verlauf der feldabhängigen Magnetisierung wie die Partikel ohne Umhüllung. Eine SiO₂-Hülle, wie sie z.B. bei medizinischen Anwendungen zur Funktionalisierung eingesetzt wird, hat keinen Einfluss auf die Spinverkantung.

Bei zukünftigen Untersuchungen wäre ein Vergleich zwischen 3 nm großen Partikeln ohne und mit einer SiO₂-Hülle von Interesse. Da bei den kleinsten Partikeln der Verkantungseffekt am stärksten war, sollten Änderungen in der Verkantung bei dieser

Partikelkerngröße am deutlichsten sichtbar sein. Auf diese Weise könnte der Einfluss der Hülle auf die Spinverkantung eindeutig geklärt werden. Eine Reduktion der Spinverkantung durch die SiO₂-Hülle wäre für in-vivo-Anwendungen bedeutsam, bei denen eine geringe effektive Anisotropie und damit eine geringe Spinverkantung gewünscht wird. Für diese Anwendungen bietet die SiO₂-Umhüllung eine ideale Oberfläche, die leicht für die Anlagerung von medizinischen Wirkstoffen funktionalisiert werden kann.

Temperaturabhängige Untersuchungen zum Verwey-Übergang

6 nm große Partikel wurden auf ein Auftreten des Verwey-Übergangs hin untersucht und auf den Einfluss, den eine veränderte Partikeloberfläche auf den Mechanismus des Übergangs hat. Zur Beantwortung der beiden Fragestellungen wurden 6 nm große Partikel ohne und mit einer SiO₂-Umhüllung im Temperaturbereich zwischen 4 K und 300 K mittels XAS und XMCD untersucht.

Eine deutliche Temperaturabhängigkeit in der XMCD-Asymmetrie und in den isotropen Spektren wiesen nur die unbeschichteten Partikel auf. Deren gemessene Spektren zeigten abrupte temperaturabhängige Verlaufswechsel an der Energieposition der Fe²⁺- und Fe³⁺- Ionen auf den O_h-Plätzen beim Übergang von 150 K in die Tieftemperaturphase von 4 K. Zur Interpretation der experimentellen Spektren wurden CTM4XAS-Rechnungen durchgeführt. Eine Erhöhung des Kristallfeldparameters hauptsächlich für die Fe³⁺ O_h-Ionen lieferte die gute Übereinstimmung der gerechneten mit den experimentellen Spektren. Da hauptsächlich die Fe³⁺-Ionen auf den O_h-Gitterplätzen beim Verwey-Übergang ihre Kristallgitterposition verändern, liegt es nahe, die Änderungen in den Signalamplituden dem Verwey-Übergang zuzuschreiben.

Die temperaturabhängigen Asymmetrieverläufe der unbedeckten Nanopartikel weisen auf eine Reduktion der Verwey-Übergangstemperatur auf einen Wert zwischen 50 K und 100 K hin. Gegenüber dem Wert für volumenartiges Magnetit von 120 K ist die Übergangstemperatur T_V reduziert. Mögliche Gründe sind Spinverkantung oder eine reduzierte thermische Stabilität an der Oberfläche.

Mit SiO₂-beschichtete Partikel wiesen hingegen keine signifikanten temperaturabhängigen Änderungen der spektralen Verläufe auf. Dies ist insofern überraschend, da diese Partikel einen hohen Magnetitgehalt besitzen und der Verwey-Übergang daher stärker als bei unbeschichteten Partikeln ausgeprägt sein sollte. Der experimentelle Befund lässt auf eine Unterdrückung oder starke Abschwächung des Übergangs bei einer Beschichtung der Nanopartikel schließen. Um diese Vermutung zu bestätigen, könnten zukünftig gleichartige Messungen auch an größeren Nanopartikeln ohne und

mit SiO₂-Hülle durchgeführt werden. Hierbei wäre es interessant zu untersuchen, ob die Verwey-Übergangstemperatur durch eine Änderung des Durchmessers der unbeschichteten Partikel zu höheren Temperaturen verschoben wird. Wünschenswert ist auch eine Erhöhung der Messpunktdichte im Temperaturbereich des zu erwartenden Verwey-Übergangs. Auf diese Weise könnte die reduzierte Verwey-Temperatur in entsprechenden Nanopartikeln genauer bestimmt werden.

Liste der Abkürzungen

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
APPLE	Advanced Planar Polarized Light Emitter
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring- Gesellschaft für Synchrotronstrahlung am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie
CEMS	Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie
DOS	density of states
E_F	Fermi-Energie
FAT	fixed analyzer transmission
fcc	kubisch-flächenzentriert
FM	Ferromagnet
FRR	fixed retarding ratio
FY	fluorescence yield
ID	insertion device
LDA+U	local density approximation + Hubbard U
M	Magnetisierung
m_L	Bahnmoment
m_S	Spinmoment
PGM	plane grating monochromator
RT	room temperature
SAED	selected area electron diffraction
SQUID	superconducting quantum interference device
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEY	total electron yield
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	ultraviolet photoelectron spectroscopy
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XMCD	Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgendiffraktometrie

A Anhang

A.1 Einstellungen für die XPS-Messungen

Für die XPS-Messungen wurden folgende Einstellungen der Messapparatur verwendet:

Spektren

Übersichtsspektren: Passenergie 90 eV

Detailspektren: Passenergie 44 eV.

Dauer eines Übersichtsspektrums: ca. 5 Min, sweep-time: 120 s

Bei Detailspektren: sweep-time: 200 s und mehrere Durchläufe

Einstellungen der Röntgenröhre:

Maximale Leistung: 300 W

Mg-Anode : 12,5 kV und 20 mA

Al-Anode : 12,5 kV und 20 mA

A.2 Asymmetrische Linienprofile

Die Linienform LA, die den Anpassungen in Kap. 9.1 zu Grunde liegt, entspricht einer Lorentzlinie. Ihre Form $L(x)$ an der Energieposition E ist gegeben durch:

$$L(x) = \frac{1}{1 + 4\left(\frac{x-E}{\Delta E}\right)^2} \quad (\text{A.1})$$

ΔE entspricht der Halbwertsbreite der Linie. Dieses asymmetrische Linienprofil wurde für alle in diesem Kapitel dargestellten Fits verwendet.

$$L(\alpha, \beta) = \underbrace{[L(x)]^\alpha}_{x \leq E}, \underbrace{[L(x)]^\beta}_{x > E} \quad (\text{A.2})$$

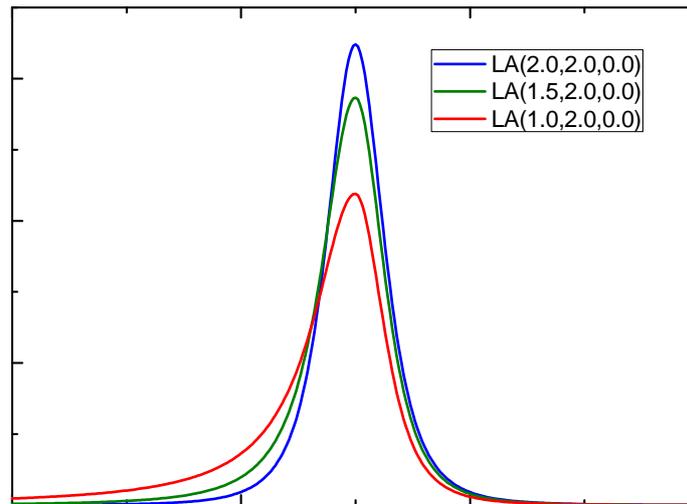


Abbildung A.1: Asymmetrische Linienprofile $LA(\alpha, \beta)$ für verschiedene Asymmetriean-teile α der linken Flanke. Der Parameter β , mit dem die Asymmetrie rechts verändert werden kann, bleibt konstant. $LA(2.0,2.0,0.0)$ repräsentiert die symmetrische Linienform.

Durch dieses Linienprofil können zur Anpassung sowohl die standardmäßige Voigt-Linienform als auch ein asymmetrisches Linienprofil verwendet werden.

Zur Veranschaulichung der asymmetrischen Linienform werden in der Abb. A.1 Linienprofile mit drei unterschiedlichen Asymmetriean-teilen α geplottet. Hierbei gilt: Je größer der Wert für α , desto weniger stark ist die Asymmetrie der linken Flanke ausgeprägt, desto schmaler und intensitätsstärker wird der Peak. In diesem Beispiel wurde nur die linke Seite des Peaks verändert. Der Asymmetriean-teil der rechten Seite wurde konstant gehalten. Dies entspricht der experimentell beobachteten asymmetrischen Flanke zu höheren Bindungsenergien.

B Publikationsliste

In direktem Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen folgende Publikationen:

1. A. Warland, C. Antoniak, M. Darbandi, C. Weis, J. Landers, W. Keune and H. Wende
Effect of silica capping on the oxidation of Fe_3O_4 nanoparticles in dispersion revealed by x-ray absorption spectroscopy
Phys. Rev. B **85**, 235113, (2012)
2. C. Antoniak, A. Warland, M. Darbandi, M. Spasova, A. Trunova, K. Fauth, E.F. Aziz, M. Farle and H. Wende
X-Ray absorption measurements on nanoparticle systems: self-assembled arrays and dispersion
J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 474007 (2010)

Weitere Publikationen

3. B. Krumme, D. Ebke, C. Weis, S. I. Makarov, A. Warland, A. Hütten and H. Wende
Depth-selective electronic and magnetic properties of a Co_2MnSi tunnel magnetoresistance electrode at a MgO tunnel barrier
Appl. Phys. Lett. **101**, 232403, (2012)
4. C. Antoniak, H. C. Herper, Y. N. Zhang, A. Warland, T. Kachel, F. Stromberg, B. Krumme, C. Weis, K. Fauth, W. Keune, P. Entel, R.Q. Wu, J. Lindner and H. Wende
Induced magnetism on silicon in Fe_3Si quasi-Heusler compound
Phys. Rev. B **85**, 214432, (2012)
5. C. Antoniak, M. E. Gruner, M. Spasova, A. V. Trunova, F. M. Römer, A. Warland, B. Krumme, K. Fauth, S. Sun, P. Entel, M. Farle and H. Wende
A guideline for an atomic design and understanding of ultrahard nanomagnets
Nature Communications **2**, Article number 528, (2011)

6. B. Krumme, H.C. Herper, D. Erb, C. Weis, C. Antoniak, A. Warland, K. Westerholt, P. Entel and H. Wende
Induced magnetic Cu moments and magnetic ordering in Cu_2MnAl thin films on $\text{MgO}(001)$ observed by XMCD
J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 415004 (2011)
7. H.C. Herper, B. Krumme, D. Ebke, C. Antoniak, C. Weis, A. Warland, A. Hütten, H. Wende and P. Entel
 $\text{Co}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Si}/\text{MgO}(001)$ Heusler alloys: Influence of off-stoichiometry and lattice distortion on the magnetic properties in bulk and on $\text{MgO}(001)$
J. Appl. Phys. **109**, 07E128 (2011)
8. B. Sanyal, C. Antoniak, T. Burkert, B. Krumme, A. Warland, F. Stromberg, C. Praetorius, K. Fauth, H. Wende and O. Eriksson
Forcing Ferromagnetic Coupling Between Rare-Earth-Metal and 3d Ferromagnetic Films
Phys. Rev. Lett. **104**, 156402 (2010)
9. C. Weis, B. Krumme, H. C. Herper, F. Stromberg, C. Antoniak, A. Warland, P. Entel, W. Keune and H. Wende
Magnetic properties of ultrathin Fe_3Si films on $\text{GaAs}(001)$
J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 072105 (2010)
10. B. Krumme, C. Weis, H. C. Herper, F. Stromberg, C. Antoniak, A. Warland, E. Schuster, P. Srivastava, M. Walterfang, K. Fauth, J. Minár, H. Ebert, P. Entel, W. Keune and H. Wende
Local atomic order and element-specific magnetic moments of Fe_3Si thin films on $\text{MgO}(001)$ and $\text{GaAs}(001)$ substrates
Phys. Rev. B **80**, 144403 (2009)

C Beiträge zu Workshops und Konferenzen

- Poster, SNI *Interdiffusion at a ferromagnetic/semiconductor interface: experiment and theory*, Berlin, (Januar 2010)
- Vortrag, Frühjahrstagung der deutschen physikalischen Gesellschaft, *Interdiffusion at a ferromagnetic/semiconductor interface: experiment and theory*, Regensburg, (März 2010)
- Poster, Abschlusskonferenz SFB445, *Fe₃O₄/γ-Fe₃O₄ nanoparticles-x-ray absorption and Mössbauer spectroscopy*, Venedig, (September 2010)
- Poster, BESSY-Nutzertreffen *Fe₃O₄/γ-Fe₃O₄ nanoparticles in dispersion measured by x-ray absorption spectroscopy*, Berlin, (Dezember 2010)
- Vortrag, Frühjahrstagung der deutschen physikalischen Gesellschaft, *Fe oxide nanoparticles in dispersion measured by XAS* Dresden, (März 2011)
- Poster, *Fe oxide nanoparticles in dispersion measured by XAS*, Landau, (August 2011)
- Vortrag, Frühjahrstagung der deutschen physikalischen Gesellschaft, *Site specific spin canting in Fe oxide nanoparticles* Berlin, (März 2012)

D Lebenslauf

Der Lebenslauf ist aus Gründen des Datenschutzes in der Online-Version der Dissertation nicht enthalten.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Chikazumi, S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, M. Setogawa, and Y. Kurihara: *Physics of magnetic fluids*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **65**, 245 - 251 (1987).
- [2] A. H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, and F. Schüth: *Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst*. Angewandte Chemie (International ed. in English) **43**, 4303–4306 (2004).
- [3] S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompsett, et al.: *Magnetically separable, carbon-supported nanocatalysts for the manufacture of fine chemicals*. Angewandte Chemie-International Edition **43**, 5645–5649 (2004).
- [4] A. K. Gupta and M. Gupta: *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. Biomaterials **26**, 3995 - 4021 (2005).
- [5] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, and E. Duguet: *Magnetic nanoparticle design for medical applications*. Progress in Solid State Chemistry **34**, 237 - 247 (2006).
- [6] Z. Li, L. Wei, M. Y. Gao, and H. Lei: *One-pot reaction to synthesize biocompatible magnetite nanoparticles*. Advanced Materials **17**, 1001–1001 (2005).
- [7] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson: *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. Journal of physics D: Applied physics **36**, R167 (2003).
- [8] A. K. Gupta and M. Gupta: *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. Biomaterials **26**, 3995–4021 (2005).
- [9] A. L. Morel, S. I. Nikitenko, K. Gionnet, A. Wattiaux, J. Lai-Kee-Him, B. Labrugere, C. and Chevalier, G. Deleris, C. Petibois, A. Brisson, and M. Simonoff: *Sonochemical approach to the synthesis of $Fe_3O_4@SiO_2$ core-shell nanoparticles with tunable properties*. ACS Nano **2**, 847-856 (2008).

- [10] S. A. Wahajuddin: *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: magnetic nanoplatforms as drug carriers*. International Journal of Nanomedicine **7**, 3445 (2012).
- [11] A. K. Gupta and S. Wells: *Surface-modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization, and cytotoxicity studies*. Nanobioscience, IEEE Transactions on **3**, 66–73 (2004).
- [12] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, and B. von Rechenberg: *Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system*. (2005).
- [13] M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M. R. Ibarra, and J. Santamaría: *Magnetic nanoparticles for drug delivery*. Nano Today **2**, 22–32 (2007).
- [14] J. Dobson: *Magnetic nanoparticles for drug delivery*. Drug Development Research **67**, 55–60 (2006).
- [15] C. L. Dennis, A. J. Jackson, J. A. Borchers, P. J. Hoopes, R. Strawbridge, A. R. Foreman, J. van Lierop, C. Grüttner, and R. Ivkov: *Nearly complete regression of tumors via collective behavior of magnetic nanoparticles in hyperthermia*. Nanotechnology **20**, 5103 (2009).
- [16] M. Johannsen, U. Gneveckow, B. Thiesen, K. Taymoorian, C. H. Cho, N. Waldöfner, R. Scholz, A. Jordan, S.A. Loening, and P. Wust: *Therapy of prostate cancer using magnetic nanoparticles: feasibility, imaging, and three-dimensional temperature distribution*. European urology **52**, 1653–1662 (2007).
- [17] J. W. M. Bulte and D. L. Kraitchman: *Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging*. NMR in Biomedicine **17**, 484–499 (2004).
- [18] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, and S. Sun: *Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage*. Chemical Society Reviews **38**, 2532–2542 (2009).
- [19] C. Corot, P. Robert, J.M. Idée, and M. Port: *Recent advances in iron oxide nanocrystal technology for medical imaging*. Advanced drug delivery reviews **58**, 1471–1504 (2006).
- [20] D. Artemov, Z.M. Bhujwalla, and J.W.M. Bulte: *Magnetic resonance imaging of cell surface receptors using targeted contrast agents*. Current pharmaceutical biotechnology **5**, 485–494 (2004).

- [21] C. G. Hadjipanayis, M. J. Bonder, S. Balakrishnan, X. Wang, H. Mao, and G. C. Hadjipanayis: *Metallic Iron Nanoparticles for MRI Contrast Enhancement and Local Hyperthermia*. *Small* **4**, 1925–1929 (2008).
- [22] Y. Jun, Y. M. Huh, J. Choi, J. H. Lee, H. T. Song, Kim S., S. Yoon, K. S. Kim, J. S. Shin, J. S. Suh, and J. Cheon: *Nanoscale Size Effect of Magnetic Nanocrystals and Their Utilization for Cancer Diagnosis via Magnetic Resonance Imaging*. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 5732–5733 (2005).
- [23] J. H. Lee, Y. M. Huh, Y. Jun, J. Seo, J. Jang, H. T. Song, S. Kim, E. J. Cho, H.G. Yoon, J. S. Suh, et al.: *Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging*. *Nature medicine* **13**, 95–99 (2006).
- [24] E. A. Schellenberger, A. Bogdanov Jr, D. Högemann, J. Tait, R. Weissleder, and L. Josephson: *Annexin V-CLIO: a nanoparticle for detecting apoptosis by MRI*. *Molecular imaging* **1**, 102 (2002).
- [25] Vorteile von Ferrofluiden, URL: <http://www.ferrotec-europe.de/> .
- [26] X. Wang, P. J. Krommenhoek, P. D. Bradford, B. Gong, J. B. Tracy, G. N. Parsons, T. J. M. Luo, and Y. T. Zhu: *Coating Alumina on Catalytic Iron Oxide Nanoparticles for Synthesizing Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays*. *ACS applied materials & interfaces* **3**, 4180–4184 (2011).
- [27] J. M. D. Coey: *Noncollinear Spin Arrangement in Ultrafine Ferrimagnetic Crystallites*. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971).
- [28] R. J. Pollard: *The spin-canting anomaly in ferrimagnetic particles*. *Journal of Phys. Condes. Matt.* **2**, 983 (1990).
- [29] Q. A. Pankhurst and R. J. Pollard: *Origin of the spin-canting anomaly in small ferrimagnetic particles*. *Physical review letters* **67**, 248–250 (1991).
- [30] E. J. W. Verwey: *Electronic Conduction of Magnetite (Fe_3O_4) and its Transition Point at Low Temperatures*. *Nature* **144**, 327–328 (1939).
- [31] Ch. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 14. Auflage, (2005).
- [32] D. Givord, Q. Lu, and M. F. Rossignol: *Science and Technology of Nanostructured Materials*. New York: Plenum Press, S.635, (1991).
- [33] J. H. van Vleck: *On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals*. *Phys. Rev.* **52**, 1178–1198 (1937).

- [34] O'Handley R. C: *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley, (2000).
- [35] M. Farle: *Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers*. Reports on Progress in Physics **61**, 755 (1999).
- [36] M. Spasova, U. Wiedwald, R. Ramchal, M. Farle, M. Hilgendorff, and M. Gierzig: *Magnetic properties of arrays of interacting Co nanocrystals*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **240**, 40 - 43 (2002).
- [37] F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderoth: *Surface effects in metallic iron nanoparticles*. Phys. Rev. Lett. **72**, 282 (1994).
- [38] F. Bødker and S. Mørup: *Size dependence of the properties of hematite nanoparticles*. EPL (Europhysics Letters) **52**, 217 (2007).
- [39] S. Mørup and C. W. Ostefeld: *On the use of Mössbauer spectroscopy for characterisation of iron oxides and oxyhydroxides in soils*. Hyperfine interactions **136**, 125–131 (2001).
- [40] E. Tronc: *Nanoparticles*. Il Nuovo Cimento D **18**, 163–180 (1996).
- [41] Nina Friedenberger: *Single Nanoparticle Magnetism : Hysteresis of Monomers, Dimers and Many-Particle Ensembles*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, (2011).
- [42] C. Tannous and J. Gieraltowski: *The Stoner–Wohlfarth model of ferromagnetism*. European Journal of Physics **29**, 475 (2008).
- [43] L. Néel: *Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation*. Journal de physique et le Radium **15**, 225-239 (1954).
- [44] C. J. Serna, F. Bødker, S. Mørup, M. P. Morales, F. Sandiumenge, and S. Veintemillas-Verdaguer: *Spin frustration in maghemite nanoparticles*. Solid state communications **118**, 437–440 (2001).
- [45] X. Batlle and A. Labarta: *Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties*. Journal of Physics D: Applied Physics **35**, R15 (2002).
- [46] A. Morrish, K. Haneda, P. Schurer, et al.: *Surface magnetic structure of small γ -Fe₂O₃ particles*. (1976).
- [47] F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies, and A. E. Berkowitz: *Spin canting, surface magnetization, and finite-size effects in γ -Fe₂O₃ particles*. Physical Review B **47**, 7885 (1993).

- [48] K. Haneda, H. Kojima, A. H. Morrish, P. J. Picone, and K. Wakai: *Noncollinearity as a size effect of CrO₂ small particles*. Journal of Applied Physics **53**, 2686–2688 (1982).
- [49] A. H. Morrish and K. Haneda: *Surface magnetic properties of fine particles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **35**, 105 - 113 (1983).
- [50] J. Z. Jiang, G. F. Goya, and H. R. Rechenberg: *Magnetic properties of nanostructured CuFe₂O₄*. Journal of Physics: Condensed Matter **11**, 4063 (1999).
- [51] A. H. Morrish and K. Haneda: *Magnetic structure of small NiFe₂O₄ particles*. Journal of Applied Physics **52**, 2496–2498 (1981).
- [52] K. Haneda and A. H. Morrish: *Noncollinear magnetic structure of CoFe₂O₄ small particles*. Journal of Applied Physics **63**, 4258–4260 (1988).
- [53] A. H. Morrish and K. Haneda: *Surface magnetic properties of fine particles*. J. Magn. Mater **35**, 105 (1983).
- [54] G. D. Price J. K. Burdett and S. L. Price: *Role of the crystal-field theory in determining the structure of spinels*. J. Am. Chem. Soc. **104**, 92-95 (1982).
- [55] D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, and A. Corrias: *A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals MFe₂O₄ (M= Mn, Co, Ni)*. The Journal of Physical Chemistry C **113**, 8606–8615 (2009).
- [56] Y. Pu, X. Tao, X. Zeng, Y. Le, and J. F. Chen: *Synthesis of Co-Cu-Zn doped Fe₃O₄ nanoparticles with tunable morphology and magnetic properties*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **322**, 1985–1990 (2010).
- [57] Ulrich Müller: *Anorganische Strukturchemie*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, (2006).
- [58] E. Kravtsov, D. Haskel, A. Cady, A. Yang, C. Vittoria, X. Zuo, and V. G. Harris: *Site-specific local structure of Mn in artificial manganese ferrite films*. Phys. Rev. B **74**, 104114 (2006).
- [59] M. E. Fleet: *The structure of magnetite*. Acta Crystallographica Section B **37**, 917–920 (1981).
- [60] M. Pénicaud, B. Siberchicot, C. B. Sommers, and J. Kübler: *Calculated electronic band structure and magnetic moments of ferrites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **103**, 212 - 220 (1992).

- [61] N. Louis: *Propertiés Magnétique des Ferrites; Ferrimagnetism et Antiferromagnetism*. **3**, 137–198 (1948).
- [62] M. Uhl and B. Siberchicot: *A first-principles study of exchange integrals in magnetite*. Journal of Physics: Condensed Matter **7**, 4227 (1999).
- [63] Y. Yafet and C. Kittel: *Antiferromagnetic Arrangements in Ferrites*. Phys. Rev. **87**, 290–294 (1952).
- [64] R. J. Armstrong, A. H. Morrish, and G. A. Sawatzky: *Mössbauer study of ferric ions in the tetrahedral and octahedral sites of a spinel*. Physics Letters **23**, 414 - 416 (1966).
- [65] K. Haneda and A. H. Morrish: *Vacancy ordering in γ -Fe₂O₃ small particles*. Solid State Communications **22**, 779 - 782 (1977).
- [66] E. J. W. Verwey and P. W. Haayman: *Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe₃O₄)*. Physica **8**, 979–987 (1941).
- [67] P. A. Cox: *Transition Metal Oxides*. Oxford, (1995).
- [68] J. Yoshida and S. Iida: *X-Ray Diffraction Study on the Low Temperature Phase of Magnetite*. Journal of the Physical Society of Japan **42**, 230-237 (1977).
- [69] J. M. Zuo, J. C. H. Spence, and W. Petuskey: *Charge ordering in magnetite at low temperatures*. Phys. Rev. B **42**, 8451–8464 (1990).
- [70] Friedrich Walz: *The Verwey transition - a topical review*. Journal of Physics: Condensed Matter **14**, R285 (2002).
- [71] E. J. Samuelsen, E. J. Bleeker, L. Dobrzynski, and T. Riste: *Neutron scattering from magnetite below 119 K*. Journal of Applied Physics **39**, 1114–1115 (1968).
- [72] T. Yamada, K. Suzuki, and S. Chikazumi: *Electron microscopy of orthorhombic phase in magnetite*. Applied Physics Letters **13**, 172–174 (1968).
- [73] K. Siratori, Y. Ishii, Y. Morii, S. Funahashi, S. Todo, and A. Yanase: *Neutron Diffuse Scattering Study of the High Temperature Phase of Fe₃O₄ - I, Determination of Atomic Displacements at the X Point in the Brillouin Zone*. Journal of the Physical Society of Japan **67**, 2818-2827 (1998).
- [74] J. García, G. Subías, M. G. Proietti, J. Blasco, H. Renevier, J. L Hodeau, and Y. Joly: *Absence of charge ordering below the Verwey transition temperature in magnetite*. Physical Review B **63**, 54110 (2001).

- [75] G. Subías, J. García, J. Blasco, P. M. Grazia, H. Renevier, and S. M. Concepción: *Magnetite, a model system for mixed-valence oxides, does not show charge ordering*. Physical review letters **93**, 156408 (2004).
- [76] P. Novák, H. Štěpánková, J. Englich, J. Kohout, and V. A. M. Brabers: *NMR in magnetite below and around the Verwey transition*. Phys. Rev. B **61**, 1256–1260 (2000).
- [77] J. García, G. Subías, M. G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J. L. Hodeau, J. Blasco, M. C. Sánchez, and J. F. Béjar: *Resonant “Forbidden” Reflections in Magnetite*. Physical Review Letters **85**, 578 (2000).
- [78] J. P. Wright, J. P. Attfield, and P. G. Radaelli: *Charge ordered structure of magnetite Fe_3O_4 below the Verwey transition*. Phys. Rev. B **66**, 214422 (2002).
- [79] J. P. Wright, J. P. Attfield, and P. G. Radaelli: *Long Range Charge Ordering in Magnetite Below the Verwey Transition*. Phys. Rev. Lett. **87**, 266401 (2001).
- [80] G. Borstel: *Theoretical aspects of photoemission*. Applied Physics A: Materials Science & Processing **38**, 193–204 (1985).
- [81] Matthias Bernien: *X-Ray Absorption Spectroscopy of Fe Complexes on Surfaces: Electronic Interactions and Tailoring of the Magnetic Coupling*. Dissertation, FU Berlin, (2009).
- [82] W. L. O’Brien and B. P. Tonner: *Orbital and spin sum rules in x-ray magnetic circular dichroism*. Phys. Rev. B **50**, 12672 (1994).
- [83] W. Gudat and C. Kunz: *Close Similarity between Photoelectric Yield and Photoabsorption Spectra in the Soft-X-Ray Range*. Phys. Rev. Lett. **29**, 169 (1972).
- [84] W. L. O’Brien and B. P. Tonner: *Surface-enhanced magnetic moment and ferromagnetic ordering of Mn ultrathin films on fcc $\text{Co}(001)$* . Phys. Rev. B **50**, 2963–2969 (1994).
- [85] J. L. Erskine and E. A. Stern: *Calculation of the M_{23} magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel*. Phys. Rev. B **12**, 5016 (1975).
- [86] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik: *Absorption of circularly polarized x rays in iron*. Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).
- [87] G. Schütz, M. Knülle, R. Wienke, W. Wilhelm, W. Wagner, P. Kienle, and R. Frahm: *Spin-dependent photoabsorption at the L-edges of ferromagnetic Gd and Tb metal*. Z. Phys. B **73**, 67 (1988).

- [88] J. Stöhr: *X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films*. J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **75**, 253 (1995).
- [89] U. Fano: *Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circularly Polarized Light*. Phys. Rev. **178**, 131 (1969).
- [90] U. Fano: *Spin Orientation of Photoelectrons: Erratum and Addendum*. Phys. Rev. **184**, 250 (1969).
- [91] M. Tischer: *Temperaturabhängige Untersuchung der magnetischen Eigenschaften ultradünner Filme der 3d-Übergangsmetalle mit Magnetischen Zirkularem Röntgendichroismus*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, (1995).
- [92] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*. Springer, (2003).
- [93] C. N. Berglund and W. E. Spicer: *Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory*. Phys. Rev. B **136**, 1030 (1964).
- [94] M. Henzler und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag, (1994).
- [95] K. Wandelt: *Photoemission studies of adsorbed oxygen and oxide layers*. Surface Science Reports **2**, 1–121 (1982).
- [96] C. R. Brundle, T. J. Chuang, and K. Wandelt: *Core and valence level photoemission studies of iron oxide surfaces and the oxidation of iron*. Surface Science **68**, 459–468 (1977).
- [97] D. A. Shirley: *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Phys. Rev. B **5**, 4709–4714 (1972).
- [98] A. Proctor and P. M. A. Sherwood: *Data analysis techniques in x-ray photoelectron spectroscopy*. Anal. Chem. **54**, 13–19 (1982).
- [99] M. H. M. Henzler und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B.G. Teubner Stuttgart, (1991).
- [100] D. C. Frost, A. Ishitani, and C. A. McDowell: *X-ray photoelectron spectroscopy of copper compounds*. Molecular Physics **24**, 861–877 (1972).
- [101] K. Okada and A. Kotani: *Theory of core level X-ray photoemission and photoabsorption in Ti compounds*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **62**, 131 - 140 (1993).
- [102] A. Liénard: *L'Eclairage Électrique* **16**, 5 (1898).

- [103] E. Wiechert: *Archives Néerlandaises*, (1900).
- [104] Rajagopalan Subramanian: *Mössbauer spectroscopy, nuclear inelastic scattering and density functional theory studies on oxo-bridged iron complexes and their reaction under Gif-type conditions*. Dissertation, Universität Stuttgart, (2010).
- [105] Philip Willmott: *An Introduction to Synchrotron Radiation*. Wiley, (2011).
- [106] <http://www.bessy.de> .
- [107] <http://www.helmholtz-berlin.de> .
- [108] S. Sasaki: *Analyses for a planar variably-polarizing undulator*. Nucl. Instrum. Meth. A **347**, 83 (1994).
- [109] A. Rogalev, V. Gotte, J. Goulon, C. Gauthier, J. Chavanne, and P. Elleaume: *XAFS and X-MCD spectroscopies with undulator gap scan*. J. Synchrotron Rad. **5**, 989 (1998).
- [110] Robert Peters: *Strukturelle, magnetische und gitterdynamische Grenzflächeneigenschaften von epitaktischen Eisenfilmen auf InAs(001)- und GaAs (001)-Substraten*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, (2009).
- [111] M. P. Seah D. Briggs: *Practical Surface Analysis by Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, (1983).
- [112] P. van der Heide: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy-An Introduction to Principles and Practices*. Wiley, (2011).
- [113] C. D. Wagner: *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*. , (1979).
- [114] T. L. Barr: *Modern ESCA-The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. CRC Press, Boca Raton, (1994).
- [115] P. E. Sobol K. D. Bomben J. Moulder, W. F. Strickle: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Inc, (1992).
- [116] S. Yamaguchi and H. Kunieda: *Determination of a three-phase tie triangle (the hydrophile-lipophile balance plane) in a composition tetrahedron: Evaluation of the composition of adsorbed mixed-surfactant and the monomeric solubilities of short-chain surfactant*. Langmuir **13**, 6995–7002 (1997).

- [117] S. Santra, R. Taped, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard, and W. H. Tan: *Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: The effect of nonionic surfactants*. *Langmuir* **17**, 2900–2906 (2001).
- [118] J. A. L. Perez, M. A. L. Quintela, J. Mira, J. Rivas, and S. W. Charles: *Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the microemulsion method*. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 8045–8047 (1997).
- [119] P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, R. J. Gambino, and B. Chu: *Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles*. *Langmuir* **15**, 1945–1951 (1999).
- [120] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang: *Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic $MnFe_2O_4$ spinel ferrite nanocrystallites*. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 1141–1145 (2000).
- [121] T. Spehr, B. Frick, I. Grillo, P. Falus, M. Müller, and B. Stühn: *Structure and dynamics of reverse micelles containing supercooled water investigated by neutron scattering*. *Physical Review E* **79**, 031404 (2009).
- [122] E. Lee and A. Manthiram: *One-Step Reverse Microemulsion Synthesis of Pt-CeO₂/C Catalysts with Improved Nanomorphology and Their Effect on Methanol Electrooxidation Reaction*. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 21833–21839 (2010).
- [123] M. Darbandi, F. Stromberg, J. Landers, N. Reckers, B. Sanyal, W. Keune, and H. Wende: *Nanoscale size effect on surface spin canting in iron oxide nanoparticles synthesized by the microemulsion method*. *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**, 195001 (2012).
- [124] T. Tago, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro, and K. Wakabayashi: *Novel Synthesis of Silica-Coated Ferrite Nanoparticles Prepared Using Water-in-Oil Microemulsion*. *Journal of the American Ceramic Society* **85**, 2188–2194 (2004).
- [125] M. Zhang, B. L. Cushing, and C. J. O'Connor: *Synthesis and characterization of monodisperse ultra-thin silica-coated magnetic nanoparticles*. *Nanotechnology* **19**, 085601 (2008).
- [126] D. Barb: *Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie*. Akademie-Verlag, Berlin, (1980).

- [127] R. Seidel, S. Ghadimi, K.M. Lange, S. Bonhommeau, M.A. Soldatov, R. Golnak, A. Kothe, R. Könnecke, A. Soldatov, S. Thürmer, et al.: *Origin of Dark-Channel X-ray Fluorescence from Transition-Metal Ions in Water*. Journal of the American Chemical Society **134**, 1600–1605 (2012).
- [128] LIQUIDROM: Aufbau für Röntgenabsorptionsspektroskopie an flüssigen Probensystemen, URL: www.helmholtz-berlin.de/forschung/funkma/materialienloesung/setup .
- [129] Emad Flear Aziz: *Local electronic and geometric structure of Ions, Molecules and Polymers in Liquid Phase*. Dissertation, FU Berlin, (2007).
- [130] Emad F. Aziz: *The solvation of ions and molecules probed via soft X-ray spectroscopies*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **177**, 168 - 180 (2010).
- [131] B. Winter: *Liquid microjet for photoelectron spectroscopy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **601**, 139 - 150 (2009).
- [132] E. F. Aziz, N. Ottosson, S. Bonhommeau, N. Bergmann, W. Eberhardt, and M. Chergui: *Probing the Electronic Structure of the Hemoglobin Active Center in Physiological Solutions*. Phys. Rev. Lett. **102**, 068103 (2009).
- [133] C. Antoniak, A. Warland, M. Darbandi, M. Spasova, A. Trunova, K. Fauth, EF Aziz, M. Farle, and H. Wende: *X-ray absorption measurements on nanoparticle systems: self-assembled arrays and dispersions*. Journal of Physics D: Applied Physics **43**, 474007 (2010).
- [134] J. Kawai, Y. Mizutani, T. Sugimura, M. Sai, T. Higuchi, Y. Harada, Y. Ishiwata, A. Fukushima, M. Fujisawa, M. Watanabe, et al.: *High resolution soft X-ray absorption spectroscopy for the chemical state analysis of Mn*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **55**, 1385–1395 (2000).
- [135] L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm, and E. Zschech: *Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure*. Phys. Rev. B **46**, 3283–3289 (1992).
- [136] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson, and W. Eberhardt: *Determination of absorption coefficients for concentrated samples by fluorescence detection*. Phys. Rev. B **47**, 14103–14109 (1993).

- [137] E. Stavitski and F.M.F. De Groot: *The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges*. *Micron* **41**, 687–694 (2010).
- [138] Robert D. Cowan: *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, (1981).
- [139] H. Ikeno, F. M. F. de Groot, E. Stavitski, and I. Tanaka: *Multiplet calculations of $L_{2,3}$ x-ray absorption near-edge structures for 3d transition-metal compounds*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 104208 (2009).
- [140] F. M. F. De Groot: *X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds*. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* **67**, 529–622 (1994).
- [141] P. Kuiper, B. G. Searle, L. C. Duda, R. M. Wolf, and P. J. van der Zaag: *Fe $L_{2,3}$ linear and circular magnetic dichroism of Fe_3O_4* . *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **86**, 107 - 113 (1997).
- [142] A. Warland, C. Antoniak, M. Darbandi, C. Weis, J. Landers, W. Keune, and H. Wende: *Effect of silica capping on the oxidation of Fe_3O_4 nanoparticles in dispersion revealed by x-ray absorption spectroscopy*. *Phys. Rev. B* **85**, 235113 (2012).
- [143] E. Pellegrin, M. Hagelstein, S. Doyle, H. O. Moser, J. Fuchs, D. Vollath, S. Schuppler, M. A. James, S. S. Saxena, L. Niesen, O. Rogojanu, G. A. Sawatzky, C. Ferrero, M. Borowski, O. Tjernberg, and N. B. Brookes: *Characterization of Nanocrystalline γ - Fe_2O_3 with Synchrotron Radiation Techniques*. *physica status solidi (b)* **215**, 797–801 (1999).
- [144] U. von Hörsten: Programm Pi, online verfügbar unter, URL: <http://www.uni-due.de/physik/wende/hoersten/> .
- [145] W. E. Henry and M. J. Boehm: *Intradomain Magnetic Saturation and Magnetic Structure of γ - Fe_2O_3* . *Physical Review* **101**, 1253 (1956).
- [146] S. Brice-Profeta, M.-A. Arrio, E. Tronc, N. Menguy, I. Letard, C. Cartier dit Moulin, M. Noguès, C. Chanéac, J.-P. Jolivet, and Ph. Saintavrit: *Magnetic order in γ -nanoparticles: a XMCD study*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **288**, 354 - 365 (2005).
- [147] C. J. Serna, F. Bødker, S. Mørup, M. P. Morales, F. Sandiumenge, and S. Veintemillas-Verdaguer: *Spin frustration in maghemite nanoparticles*. *Solid State Communications* **118**, 437 - 440 (2001).

- [148] P. Guardia, B. Batlle-Brugal, A. G. Roca, O. Iglesias, M. P. Morales, C. J. Serna, A. Labarta, and X. Batlle: *Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **316**, e756 - e759 (2007).
- [149] A. G. Roca, D. Niznansky, J. Poltiero-Vejpravova, B. Bittova, M. A. González-Fernández, C. J. Serna, and M. P. Morales: *Magnetite nanoparticles with no surface spin canting*. Journal of Applied Physics **105**, 114309–114309 (2009).
- [150] D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao, and M. Muhammed: *Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles*. Journal of magnetism and Magnetic Materials **225**, 30–36 (2001).
- [151] B. Krumme, C. Weis, H. C. Herper, F. Stromberg, C. Antoniak, A. Warland, E. Schuster, P. Srivastava, M. Walterfang, K. Fauth, J. Minár, H. Ebert, P. Entel, W. Keune, and H. Wende: *Local atomic order and element-specific magnetic moments of Fe_3Si thin films on $MgO(001)$ and $GaAs(001)$ substrates*. Phys. Rev. B **80**, 144403 (2009).
- [152] M. Kallmayer, H. J. Elmers, B. Balke, S. Wurmehl, F. Emmerling, G. H. Fecher, and C. Felser: *Magnetic properties of $Co_2Mn_{1-x}Fe_xSi$ Heusler alloys*. Journal of Physics D: Applied Physics **39**, 786 (2006).
- [153] D. H. Kim, H. J. Lee, G. Kim, Y. S. Koo, J. H. Jung, H. J. Shin, J.-Y. Kim, and J.-S. Kang: Phys. Rev. B **79**, 033402 (2009).
- [154] D. Nolle, E. Goering, T. Tietze, G. Schütz, A. Figuerola, and L. Manna: *Structural and magnetic deconvolution of $FePt/FeOx$ -nanoparticles using x-ray magnetic circular dichroism*. New Journal of Physics **11**, 033034 (2009).
- [155] K. Kuepper, I. Balasz, H. Hesse, A. Winiarski, K. C. Prince, M. Matteucci, D. Wett, R. Szargan, E. Burzo, and M. Neumann: *Electronic and magnetic properties of highly ordered Sr_2FeMoO_6* . physica status solidi (a) **201**, 3252–3256 (2004).
- [156] M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui, and S. Todo: *Structure of magnetite (Fe_3O_4) below the Verwey transition temperature*. Acta Crystallographica Section B **38**, 2121–2133 (1982).
- [157] H. T. Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang: *Charge-Orbital Ordering and Verwey Transition in Magnetite*. Phys Rev Lett **93**, 156403 (2004).

- [158] P. Piekarz, P. Krzysztof, and A. M. Oleś: *Mechanism of the Verwey Transition in Magnetite*. Phys. Rev. Lett. **97**, 156402 (2006).
- [159] I. Leonov, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov: *Charge and Orbital Order in Fe₃O₄*. Phys. Rev. Lett. **93**, 146404 (2004).
- [160] P. Piekarz, K. Parlinski, and A. M. Oleś: *Origin of the Verwey transition in magnetite: Group theory, electronic structure, and lattice dynamics study*. Physical Review B **76**, 165124 (2007).
- [161] A. Chainani, T. Yokoya, T. Morimoto, T. Takahashi, and S. Todo: *High-resolution photoemission spectroscopy of the Verwey transition in Fe₃O₄*. Physical Review B **51**, 17976 (1995).
- [162] J. Schlappa, C. Schüßler-Langeheine, C. F. Chang, H. Ott, A. Tanaka, Z. Hu, M. W. Haverkort, E. Schierle, E. Weschke, G. Kaindl, and L. H. Tjeng: *Direct Observation of t_{2g} Orbital Ordering in Magnetite*. Phys. Rev. Lett. **100**, 026406 (2008).
- [163] J. E. Lorenzo, C. Mazzoli, N. Jaouen, C. Detlefs, D. Mannix, S. Grenier, Y. Joly, and C. Marin: *Charge and orbital correlations at and above the Verwey phase transition in magnetite*. Physical review letters **101**, 226401 (2008).
- [164] C. F. Chang, J. Schlappa, M. Buchholz, A. Tanaka, E. Schierle, D. Schmitz, H. Ott, R. Sutarto, T. Willers, P. Metcalf, L. H. Tjeng, and C. Schüßler-Langeheine: *Intrinsic and extrinsic x-ray absorption effects in soft x-ray diffraction from the superstructure in magnetite*. Phys. Rev. B **83**, 073105 (2011).
- [165] A. Tanaka, C. F. Chang, M. Buchholz, C. Trabant, E. Schierle, J. Schlappa, D. Schmitz, H. Ott, P. Metcalf, L. H. Tjeng, and C. Schüßler-Langeheine: *Symmetry of Orbital Order in Fe₃O₄ Studied by Fe L_{2,3} Resonant X-Ray Diffraction*. Phys. Rev. Lett. **108**, 227203 (2012).
- [166] P. Poddar, T. Fried, and G. Markovich: *First-order metal-insulator transition and spin-polarized tunneling in Fe₃O₄ nanocrystals*. Physical Review B **65**, 172405 (2002).
- [167] G. F. Goya: *Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles*. J., Appl. Phys. **94**, 3520 (2003).
- [168] L. R. Bickford: *The Low Temperature Transformation in Ferrites*. Rev. Mod. Phys. **25**, 75–79 (1953).

- [169] J. P. Shepherd, R. Aragón, J. W. Koenitzer, and J. M. Honig: *Changes in the nature of the Verwey transition in nonstoichiometric magnetite (Fe₃O₄)*. Phys. Rev. B **32**, 1818–1819 (1985).
- [170] R. Aragón: *Magnetization and exchange in nonstoichiometric magnetite*. Phys. Rev. B **46**, 5328–5333 (1992).
- [171] I. N. Shabanova, A. N. Maratkanova, and V. A. Sosnov: *Satellites in core level XPS spectra of the Fe-based systems*. Journal of electron spectroscopy and related phenomena **88**, 339–342 (1998).
- [172] S. Asada and S. Sugano: *Satellites in X-Ray photoelectron Spectra of Transition-Metal Compounds*. Journal of the Physical Society of Japan **41**, 1291-1299 (1976).
- [173] A. Rosencwaig, G. K. Wertheim, and H. J. Guggenheim: *Origins of Satellites on Inner-Shell Photoelectron Spectra*. Phys. Rev. Lett. **27**, 479–481 (1971).
- [174] P. Mills and J. L. Sullivan: *A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics **16**, 723 (2000).
- [175] M. Muhler, R. Schlögl, and G. Ertl: *The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene 2. Surface chemistry of the active phase*. Journal of Catalysis **138**, 413 - 444 (1992).
- [176] S. J. Roosendaal, B. van Asselen, J. W. Elsenaar, A. M. Vredenberg, and F.H.P.M. Habraken: *The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O₂*. Surface Science **442**, 329 - 337 (1999).
- [177] P. C. J. Graat and M. A. J. Somers: *Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra*. Applied Surface Science **100–101**, 36 - 40 (1996).
- [178] M. Aronniemi, J. Sainio, and J. Lahtinen: *Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: the effect of the background subtraction method*. Surface science **578**, 108–123 (2005).
- [179] B. Mayer, S. Uhlenbrock, and M. Neumann: *XPS satellites in transition metal oxides*. Journal of electron spectroscopy and related phenomena **81**, 63–67 (1996).

- [180] D. D. Hawn and B. M. DeKoven: *Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides*. Surface and Interface Analysis **10**, 63–74 (1987).
- [181] W. Temesghen and P. Sherwood: *Analytical utility of valence band X-ray photoelectron spectroscopy of iron and its oxides, with spectral interpretation by cluster and band structure calculations*. Analytical and bioanalytical chemistry **373**, 601–608 (2002).
- [182] T. Fujii, F. M. F. De Groot, G. A. Sawatzky, F. C. Voogt, T. Hibma, and K. Okada: *In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy*. Physical Review B **59**, 3195 (1999).
- [183] C. Ruby, B. Humbert, and J. Fusy: *Surface and interface properties of epitaxial iron oxide thin films deposited on MgO (001) studied by XPS and Raman spectroscopy*. Surface and interface analysis **29**, 377–380 (2000).
- [184] Y. Gao and S. A. Chambers: *Heteroepitaxial growth of α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ thin films by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy: American crystal growth 1996*. Journal of crystal growth **174**, 446–454 (1997).
- [185] S. Doniach and M. Sunjic: *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*. Journal of Physics C: Solid State Physics **3**, 285 (2001).
- [186] CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More, URL: <http://www.casaxps.com> .

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich während der Promotionszeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Heiko Wende für die umsichtige Betreuung der Dissertation, für Verbesserungsvorschläge und für die Diskussionen über Untersuchungsergebnisse.

Prof. Dr. Werner Keune für sein Interesse am Fortschritt der Arbeit und für seine Kommentare zu den Untersuchungen.

Dr. Carolin Schmitz-Antoniak für die Zusammenarbeit in den Tag- und Nachtschichten bei Messzeiten in Berlin, für die Diskussion unserer experimentellen Ergebnisse und für ihre Kommentare zum Manuskript.

Dr. Masih Darbandi für die Synthese der Partikel-Proben und deren Charakterisierung mittels TEM.

Dipl.-Phys. Joachim Landers für das zur Verfügungstellen seiner Mössbauerspektren sowie für nützliche Diskussionen über die Fe-Oxid-Nanopartikel.

Dr. Detlef Schmitz (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) für die Diskussionen über die an die temperaturabhängigen Spektren angepassten Simulationsrechnungen.

Dipl.-Phys. Sven Stienen (AG Farle) für die Präparation der Magnetit-Referenzprobe mittels PLD.

Dr. Claudia Weis und Dr. Bernhard Krumme für die Unterstützung bei den Messzeiten, vor allem in der Anfangszeit der Promotion. Zudem bedanke ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre im gemeinsamen Büro und nützliche Fachgespräche.

Dipl.-Phys. Sergey Makarov und Dipl.-Phys. David Klar für ihre Hilfsbereitschaft und ihre Unterstützung im Labor.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Aziz (Helmholtz-Zentrum Berlin) für die Einführung in den Umgang mit der „Liquidrom“-Kammer und ihre freundliche Hilfe während zweier Messzeiten.

Dipl.-Ing. Uli von Hörsten für die schnelle Hilfe, wenn technische Probleme bei den Messungen im Labor auftraten.

Bei **Christiane Leuchtenberger** bedanke ich mich für die schnelle Abwicklung bürokratischer Aufgaben, sowie für das Nachsenden einzelner Proben zu BESSY per Over-Night-Kurier.

Zudem möchte ich allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ihre Hilfsbereitschaft und eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, alle wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen als solche kenntlich gemacht und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Zudem bestätige ich, dass ich die vorliegende Dissertation nur in diesem Promotionsverfahren an der Fakultät für Physik an der Universität Duisburg-Essen eingereicht habe.

Duisburg, den 23.01.2013