

Strukturelle und magnetische Eigenschaften von FePt-Nanopartikeln aus der Gasphase

Vom Fachbereich Physik
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation von

Olga Dmitrieva

aus Dimitrowgrad

Referent : Prof. Dr. rer. nat. Günter Dumpich

Korreferent : Prof. Dr. rer. nat. Axel Lorke

Tag der mündlichen Prüfung : 21.09.2007

1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden strukturelle und magnetische Eigenschaften von FePt-Nanopartikeln untersucht. Die Nanopartikel mit einer Größe von ca. 6 nm wurden durch Intergaskondensation gebildet und vor dem Abscheiden auf dem Substrat im Fluge gesintert. Angestrebt wurde die Herstellung von $L1_0$ -geordneten hartmagnetischen einkristallinen FePt-Nanopartikeln. Die Struktur der Partikel wurde mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie, begleitet durch entsprechende Kontrastsimulationen, charakterisiert. Die Morphologie der Partikel variiert mit den Herstellungsparametern wie Nukleationsdruck und Sintertemperatur. Bei einem Druck von 0,5 mbar wurde keine Bildung der $L1_0$ -geordneten Phase beobachtet und die Nanopartikel besitzen vorwiegend eine mehrfachverzwillingte ikosaedrische Struktur. Bei einem höheren Druck von 1 mbar und bei einer Sintertemperatur von 1000 °C wurden die Nanopartikel zum Teil einkristallin und die Einstellung der geordneten Phase wurde in ca. 36 % aller Partikel erreicht, was durch statistische Auszählung mit Unterstützung von Simulationen der HRTEM-Abbildungen ermittelt wurde. Um die Volumendiffusion in den FePt-Partikeln anzuregen, auf der die Einstellung der geordneten $L1_0$ -Phase beruht, wurde Stickstoff bei der Partikelpräparation zugeführt. Die Idee ist dabei, dass die im Plasma der Sputterquelle dissoziierten Stickstoffatome von den primären Partikeln aufgenommen werden, beim Sintern aus den Partikeln heraus diffundieren und dabei die Volumendiffusion der Eisen- und Platinatome anregen. Die Analyse mittels Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) hat bestätigt, dass die Stickstoffatome tatsächlich von den FePt-Partikeln aufgenommen werden und beim Sintern bei 1000 °C vollständig freigesetzt werden. Die strukturellen Untersuchungen an den unter Stickstoffzugabe hergestellten und gesinterten FePt-Nanopartikeln haben ergeben, dass deren Struktur vorwiegend einkristallin ist und ca. 70 % aller Partikel sich in einer $L1_0$ -geordneten Phase befinden. Eine detaillierte strukturelle Analyse der FePt-Partikel wurde mit Hilfe der Methode der Exit Wave Reconstruction vorgenommen, wobei die Phasenabbildungen der Partikel auch berechnet wurden. Es wurde eine Expansion der äußeren Atomlagen der Partikel von ca. 10% beobachtet. Es wurde angenommen, dass die Relaxation des Gitters neben einer intrinsischen Gitterverspannung hauptsächlich durch eine Oberflächenoxidation der Partikel hervorgerufen wird. Der Zustand der Oxidation der Nanopartikel wurde mittels EELS und XAS charakterisiert. Darauf basierend wurde die Dicke der Oxidhülle auf ca. 1 - 2 atomare Lagen abgeschätzt. Mittels des Effektes des magnetischen Zirkulardichroismus (XMCD) wurden magnetische Bahn- und Spinmomente und das Magnetisierungsverhalten der Eisenatome in den FePt-Nanopartikeln untersucht. Die Analyse der Daten ergibt, dass die Fe-Atome ein erhöhtes Bahnmoment von $0,2 \mu_B$ besitzen, was auf die tetragonale Verzerrung des $L1_0$ -geordneten Gitters zurückgeführt wird.

2. Abstract

In this work, we present the structural and magnetic characterization of FePt nanoparticles. The nanoparticles with mean size of about 6 nm were prepared by sputtering in the gas and subsequent inert gas condensation. The particles are annealed in the furnace during their flight prior to deposition on a substrate. The aim of this work is to prepare magnetically hard FePt nanoparticles in the $L1_0$ -ordered phase. The structure of the particles was investigated by high-resolution transmission electron microscopy, and the investigations were supported by contrast simulations. The morphology of the particles varies with the sputter-gas pressure and with the annealing temperature. At a pressure of 0.5 mbar, the FePt-nanoparticles are multiply-twinned with an icosahedral structure and exhibit no formation of the $L1_0$ -ordered phase. At a higher pressure of 1 mbar and an annealing temperature of 1000 °C, the particles are partially single-crystalline. About 36 % of the particles are found to be in the $L1_0$ -ordered state as was estimated by statistical counting supported by simulations. In order to activate the volume diffusion in the particles and to stabilize the formation of the $L1_0$ -ordered state, the addition of nitrogen was used during the sputtering phase. In this phase, atomic nitrogen is incorporated interstitially into the structure of the primary particles. After annealing nitrogen effuses out of the particles and, thereby, increases the volume diffusion of the Fe and Pt atoms. The incorporation of nitrogen atoms during nucleation and their effusion at an annealing temperature of 1000 °C was verified by electron energy loss spectroscopy (EELS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). Structural investigations on particles prepared in the presence of nitrogen shows that most of the particles are single-crystalline and about 70 % of them are $L1_0$ -ordered. Detailed structural analysis of the nanoparticles was done by the exit wave reconstruction method. An expansion of about 10% of the outer shells of the particles was observed. This expansion can be attributed to the oxidation of the surface of the particles. The thickness of the oxide shell was estimated by EELS and XAS to be about 1-2 atomic layers. Using X-ray magnetic circular dichroism the spin and orbital magnetic moments and the magnetization loop corresponding to Fe atoms were obtained. The enhanced value of the orbital magnetic moment of $0.2 \mu_B$ observed in the particles can be attributed to the tetragonal distortion of the $L1_0$ -ordered lattice.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	2
2. Abstract	3
3. Einleitung	1
4. Grundlagen	4
4.1 Herstellung der Nanopartikel in der Gasphase	4
4.1.1 Keimbildung	4
4.1.2 Partikelwachstum	5
4.1.3 Sintern	8
4.2 Strukturelle Morphologie der Nanopartikel	11
4.2.1 Oberflächenenergie und die Partikelform	11
4.2.2 Facettierte einkristalline Partikel	12
4.2.3 Mehrfachverzwillingte Partikel	13
4.3 FePt-Legierung und die geordnete $L1_0$ -Phase	17
4.4 Magnetische Anisotropie und Magnetisierungsverhalten der Nanopartikel	21
5. Experimentelle Methoden	24
5.1 Herstellung der FePt-Nanopartikel	24
5.1.1 Anlage zur Herstellung der Partikel in der Gasphase	24
5.1.2 Herstellungsprozess und Prozessparameter	25
5.2 Transmissionselektronenmikroskopie	28
5.2.1 Bildentstehung in (HR)TEM und STEM	28
5.2.2 Methode der „Exit Wave Reconstruction“	37
5.2.3 HRTEM-Simulationen	41
5.3 Elementspezifische Analyse im TEM	43
5.3.1 EDXS	43
5.3.2 EELS	44
5.3.3 EFTEM	46
5.3.4 Vergleich zwischen EDX- und EEL-Spektroskopie	47
5.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie und magnetischer Zirkulardichroismus .	48
5.4.1 Synchrotron	48
5.4.2 Entstehung der Absorptionsmaxima	48
5.4.3 Magnetischer Zirkulardichroismus an der Eisenkante	50
6. Ergebnisse und Diskussion	53
6.1 Wahl der Herstellungsparameter	53

6.2	Struktur der FePt Nanopartikel, hergestellt bei 0,5 mbar in Ar/He	57
6.2.1	Morphologie der FePt Nanopartikel	57
6.2.2	HRTEM an den FePt Nanopartikeln	57
6.2.3	Beugungsmuster der ikosaedrischen Partikel	58
6.2.4	Sub-Angström-aufgelöste Aufnahmen der ikosaedrischen FePt Nanopartikel nach EWR-Methode	61
6.2.5	Atomzahl-sensitive Abbildung mittels STEM an ikosaedrischen FePt Nanopartikeln	63
6.3	Struktur der FePt Nanopartikel, hergestellt bei 1 mbar in Ar/He	66
6.3.1	TEM-Analyse der gesinterten FePt Nanopartikel bei 1 mbar	66
6.3.2	HRTEM an den gesinterten FePt Nanopartikeln	66
6.3.3	Einstellung der $L1_0$ -Ordnung in den Nanopartikeln	67
6.4	Einstellung der $L1_0$ -geordneten Struktur	71
6.5	Struktur der FePt Nanopartikel, hergestellt unter Stickstoffzugabe	75
6.5.1	Morphologien der FePt Nanopartikel unter verschiedenen Stickstoffflussraten und Sintertemperaturen	75
6.5.2	Einstellung der $L1_0$ -Ordnung in den Nanopartikeln	75
6.5.3	Strukturelle Merkmale und Facettierung der Nanopartikel	80
6.5.4	Größenverteilung der gesinterten FePt Nanopartikel unter Stickstoffzugabe	83
6.5.5	Gitterparameter der gesinterten FePt Nanopartikel unter Stickstoffzugabe	86
6.6	Mechanismen von Stickstoffeinbau und -effusion in FePt Nanopartikeln	90
6.6.1	Strukturelle Untersuchungen an ungesinterten Partikeln	90
6.6.2	Stickstoff-Nachweis mittels EELS	91
6.6.3	XAS-Analyse an der Stickstoffkante	94
6.6.4	Diffusionslänge der Stickstoff-Atome	96
6.6.5	Zusammenfassung	96
6.7	Strukturelle Analyse der kuboktaedrischen und dekaedrischen FePt Partikel	98
6.7.1	Phasenabbildung an den kuboktaedrischen FePt Partikeln mittels der EWR-Methode	98
6.7.2	Abbildung des Z-Kontrastes an den kuboktaedrischen FePt Partikeln mittels STEM	101
6.7.3	Strukturelle Untersuchungen an dekaedrischen FePt Partikeln	102
6.7.4	Ursachen der Oberflächenrelaxation	103
6.8	Ergebnisse der EELS-Analyse an FePt Nanopartikeln	107
6.8.1	EELS-Analyse an der Sauerstoff-Kante	107
6.8.2	EELS-Analyse an der Eisen-Kante	109

6.9	Röntgenabsorptionsspektroskopie an FePt Nanopartikeln an der Fe-Kante	111
6.9.1	XAS-Spektren an der L_3/L_2 -Kante von Eisen	111
6.9.2	Wie ist das Eisen in FePt oxidiert?	112
6.9.3	Zusammenfassung	115
6.10	Magnetische Eigenschaften der Partikel unter dem Einsatz von Stickstoff	116
6.10.1	Problematik der Anwendung makroskopischer Messmethoden	116
6.10.2	Magnetische Momente der Eisenatome	118
6.10.3	Feldabhängige Magnetisierungsmessung an Eisenatomen	125
7.	Zusammenfassung	129
A	Anhang	133
A1	Anhang A	133
A1.1	Berechnung des mittleren Partikelvolumens	133
A2	Anhang B	134
A2.1	Simulation der HRTEM-Kontraste der ikosaedrischen FePt-Partikel	134
A2.2	Simulation der HRTEM-Kontraste der kuboktaedrischen FePt-Partikel	136
A2.3	Simulation der HRTEM-Kontraste der dekaedrischen FePt-Partikel	137
	Literaturverzeichnis	139

3. Einleitung

Seit einigen Jahren wird untersucht, ob sich magnetische Nanopartikel für die zukünftige magnetische Datenspeicherung eignen. Wenn es gelingt, nur wenige Nanometer große, magnetisch hochanisotrope Nanopartikel auf einer Unterlage regelmäßig anzuordnen, können Speicherdichten von bis zu $1 \text{ Tbit}/\text{inch}^2$ erreicht werden. Dabei spielen die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel eine entscheidende Rolle. Um thermisch angeregten Ummagnetisierungsprozessen entgegenzuwirken, deren Einfluss mit abnehmender Korngröße zunimmt, müssen Nanomaterialien mit einer hohen uniaxialen magnetischen Anisotropie verwendet werden [1]. Als eines der geeigneten Materialien bietet sich die metallische Verbindung FePt an, da diese Legierung in ihrer geordneten Phase ($L1_0$ -Phase) eine sehr hohe magnetokristalline Anisotropieenergiedichte von $6 - 10 \cdot 10^6 \text{ J}/\text{m}^3$ besitzt [1–3].

Heutzutage werden verschiedene Methoden eingesetzt, um monodisperse FePt - Nanopartikel in der geordneten $L1_0$ -Phase herzustellen. Am meisten verbreitet sind die Präparation der Partikel mittels eines nass-chemischen Verfahrens und die Herstellung von Partikeln in der Gasphase mittels Inertgaskondensation. Neben diesen Methoden sind weitere Verfahren wie Erzeugung von FePt-Partikelgranulaten durch thermische Behandlung von Multilayern [4,5] und das Wachstum von FePt-Partikeln an epitaktisch hergestellten Keimpartikeln bekannt [6,7]. Die nass-chemisch präparierten FePt-Nanopartikel müssen nach ihrem Abscheiden auf Substrate nachträglich getempert werden, um die geforderte $L1_0$ -Phase zu erhalten. In zahlreichen Arbeiten wird allerdings berichtet, dass das Tempern der Partikel auf dem Substrat zur unerwünschten Koaleszenz benachbarter Partikel und zum Kornwachstum führt [8–12]. Ausserdem kann beim Tempern eine chemische Wechselwirkung mit dem Substrat stattfinden [13]. Ein neues Verfahren, bei dem die Nanopartikel während der nass-chemischen Präparation mit bis zu 100 nm langen Polymeren (Mizellen) umhüllt werden, verhindert das Verschmelzen der Partikel auf dem Substrat [14].

Die Herstellung der FePt-Partikel in der Gasphase bietet den Vorteil, die Nanopartikel bereits vor dem Abscheiden auf den Substrat thermisch behandeln zu können, um die Einstellung der $L1_0$ -geordneten Phase zu erreichen. Die durch Inertgaskondensation gebildeten gas-getragenen Nanopartikel können im Flug getempert werden und werden erst anschließend auf einem Substrat deponiert. Die thermische Energie wird durch Aufheizen des Gases [15–17] oder durch Bestrahlung mit UV-Licht auf die Partikel übertragen [18,19]. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Methode ist, dass die abgeschiedenen Partikel frei von organischen Materialien sind, im Gegensatz zu den nass-chemisch präparierten.

Die Partikel aus der nass-chemischen Herstellung besitzen im Gegensatz zu denen aus der Gasphase den Vorteil, dass sich die Partikel auf dem Substrat aufgrund der orga-

nischen Hüllenstruktur selbstorganisiert regelmäßig anordnen [20,21]. Eine regelmäßige Anordnung von Partikeln aus der Gasphase kann auch erreicht werden, wenn die Partikel beim Abscheiden auf eine Unterlage von vorher auf dem Substrat aufgebracht organischen Schichten eingebettet werden. In neueren Arbeiten wird das Verhalten der Selbstorganisation von FePt-Nanopartikeln aus der Gasphase auf organischen Schichten untersucht [22,23].

Im Rahmen dieser Arbeit werden FePt-Nanopartikel in der Gasphase hergestellt und untersucht. Vorarbeiten auf diesem Gebiet haben ergeben [15,24], dass die Morphologie und die Struktur der Partikel von den Herstellungsparametern wie Druck in der Nukleationszone und die Sintertemperatur abhängig sind. Es wurde auch eine partielle Einstellung der Ordnung in den gesinterten FePt-Partikeln erreicht [15,24].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Methode zur Erhöhung der Anzahl von $L1_0$ -geordneten einkristallinen FePt-Nanopartikeln zu entwickeln. Die Idee war, Stickstoff dem Sputtergas zuzusetzen, um die Volumendiffusion in den FePt-Nanopartikeln anzuregen und damit die Einstellung der $L1_0$ -geordneten Phase zu begünstigen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es durch Zugabe von Stickstoff während der Partikelherstellung gelungen, ca. 70 % der FePt-Nanopartikel in eine $L1_0$ -geordnete Phase zu überführen. Unter Verwendung optimaler Parameter sind die hergestellten Partikel vorwiegend einkristallin und monodispers mit einem mittleren Durchmesser von 5,7 ($\pm 0,5$) nm.

Die Struktur der Nanopartikel wurde mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) charakterisiert. Darüberhinaus wurden sub-Angström-aufgelöste Abbildungen (Phasenabbildungen) der Partikelstrukturen mittels der Methode der Exit Wave Reconstruction (EWR) ausgewertet, um Details über den Aufbau der Partikel zu gewinnen. In beiden Fällen wurde die Auswertung und Analyse von Modellbetrachtungen und darauf basierenden Simulationsrechnungen begleitet und mit Berechnungen theoretischer Gruppen verglichen. Spektroskopische Methoden, wie energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS), Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) wurden angewendet, um die Zusammensetzung und den Oxidationsszustand der Partikel zu untersuchen und den Einbau und das Herausdiffundieren von Stickstoff aus den Partikeln nachzuweisen. Mittels der Absorption zirkular polarisierter Röntgenstrahlen (magnetischer Zirkulardichroismus) (XMCD) wurden magnetische Bahn- und Spinmomente bestimmt und das Magnetisierungsverhalten der Eisenatome in den FePt-Nanopartikeln untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst auf die theoretischen Grundlagen (Partikelherstellung, Partikelstrukturen, magnetische Eigenschaften) eingegangen. Es folgt eine

Beschreibung der Anlage zur Partikelherstellung und der angewandten experimentellen Methoden zur Charakterisierung der Partikel. Danach werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Zuerst werden die strukturellen Eigenschaften der FePt-Partikel, die ohne Einsatz von Stickstoff hergestellt wurden, behandelt. Dem schließen sich die Ergebnisse zur strukturellen, chemischen und magnetischen Charakterisierung der größtenteils $L1_0$ -geordneten FePt-Nanopartikel an, die unter dem Einfluss von Stickstoff hergestellt wurden.

4. Grundlagen

4.1 Herstellung der Nanopartikel in der Gasphase

Eine der ersten und bekanntesten Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln ist die Herstellung in der Gasphase. Schon in den 30-ern Jahren wurde diese Methode entwickelt [25,26] und erst in den 70-ern wurde ein quantitatives Modell dazu von *Granqvist* und *Buhrmann* aufgestellt [27]. Die Methode besteht darin, dass die Metallatome in die Gasphase durch Verdampfen oder Sputtern gebracht werden und in einer Inertgasatmosphäre durch die Übersättigung des Metaldampfes zu Partikeln kondensieren. Diese Übersättigung wird meist durch einen Temperaturgradienten erreicht. Abhängig von den Herstellungsbedingungen, wachsen diese Partikel durch die Zusammenstöße zu den größeren Partikeln oder bilden Gefüge. In den nächsten Abschnitten wird die Partikelbildung in der Gasphase in drei Schritten beschrieben: Keimbildung, Partikelwachstum und kompaktierendes Sintern.

4.1.1 Keimbildung

Die Erzeugung des Metaldampfes findet durch thermisches Verdampfen, Laser- oder Funkenablation oder durch Sputtern mit schweren Inertgasionen (z. B. Ar) statt. Die Kondensation des Dampfes zu den Partikeln wird durch Übersättigung des atomaren Metaldampfes gewährleistet, die meistens durch Abkühlung erreicht wird. Um eine gute thermische Leitfähigkeit des Gemischs zu erreichen, findet die Herstellung meistens in einer Heliumatmosphäre statt. In diesem übersättigten, metastabilen Zustand treten Dichtefluktuationen auf, die zu ersten Clustern führen. Abhängig von der Größe dieser Cluster, bleiben sie stabil und wachsen oder sie verdampfen wieder. Die Cluster, die gerade so groß sind, dass sie wachsen können, bezeichnet man als kritische Keime. Aus thermodynamischer Sicht kann dieser Prozess als eine Änderung der freien Enthalpie ΔG (oder sog. Gibbs-Energie) beschrieben werden [28]. Die freie Enthalpie setzt sich aus den Beiträgen der Oberflächenenergie (ΔG_{Oberfl}) und des mit dem Wachstum verbundenen Energiegewinns durch die freiwerdende Bindungsenergie (ΔG_{Volum}) zusammen. Die Oberflächenenergie, die mit r^2 ansteigt ($\Delta G_{Oberfl} = 4\pi r^2 \gamma$, wobei γ die Oberflächenenergiedichte (Oberflächenspannung) ist), wirkt sich negativ auf die Bildung der kleinen Teilchen aus. Mit dem wachsenden Volumen, deren Energie mit r^3 die freie Enthalpie absenkt ($\Delta G_{Volum} = -4/3\pi r^3 f$, wobei f die freie Energiedichte ist), verringert sich der Oberflächenanteil und die Bildung und Wachstum der Partikel wird energetisch günstig. Abb. 4.1 zeigt den Verlauf der freien Enthalpie ΔG mit der Größe des Clusters r . Durch die Überlagerung der beiden Terme besitzt ΔG einen Maximum bei der Clustergröße r_{kr}

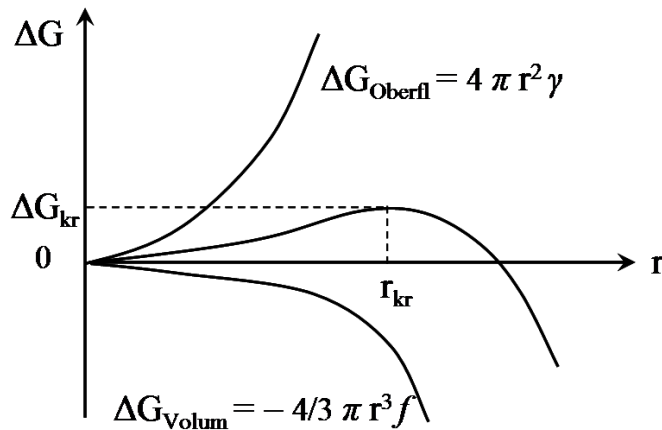


Abb. 4.1: Abhängigkeit der Änderung der freien Enthalpie ΔG gegen die Größe des Clusters r . Aus den Beiträgen von der Oberflächenenergie ΔG_{Oberfl} und der Volumenenergie ΔG_{Volum} ergibt sich das resultierende Verlauf mit einem Maximum bei r_{kr} – der kritischen Keimgröße. ΔG_{kr} wird als kritische Keimbildungsenergie berechnet.

(kritische Keimgröße). Unterhalb von r_{kr} ist die Änderung der freien Enthalpie positiv und es findet keine Keimbildung statt – der gebildete Cluster zerfällt. Oberhalb von r_{kr} überwiegt die Volumenenergie, somit bleibt der Cluster stabil und kann anwachsen. Aus der resultierenden Kurve in Abb. 4.1 kann die für die Bildung eines Keims notwendige Enthalpieänderung ΔG_{kr} (kritische Keimbildungsenergie) berechnet werden [29]:

$$\Delta G_{kr} = \frac{4}{3} \pi r_{kr}^2 \gamma, \quad (1)$$

wobei γ – Oberflächenspannung ist.

Die kritische Keimgröße kann r_{kr} aufgrund thermodynamischer Betrachtung wie folgt berechnet werden (sog. Gibbs-Kelvin-Gleichung) [29,30]:

$$r_{kr} = \frac{4\gamma\Omega}{k_B T \ln(S)}, \quad (2)$$

wobei Ω – Atomvolumen und S – Übersättigung sind. Übersättigung S wird als Verhältnis des Drucks des übersättigten Dampfes zu dem Druck von einer ebenen Fläche definiert (sog. p_∞) [29]. Aus den Gl. 1 und 2 folgt, dass je höher die Übersättigung des Gases ist, desto kleiner ist der Wert von r_{kr} und desto weniger Energie wird benötigt, um ein stabiles Tröpfchen zu bilden.

4.1.2 Partikelwachstum

Nach der Nukleation der Partikel, findet deren Wachstum statt. Hierbei unterscheidet man zwei Wachstumsprozesse: homogenes und inhomogenes Wachstum. Bei dem ho-

mogenen Wachstum verschmelzen zwei aufeinander kollidierte Cluster und bilden somit ein größeres Partikel. Dieses Verschmelzen wird als Koaleszenz bezeichnet. Heterogenes Wachstum findet statt, wenn die Dichte der primären Partikel so gering ist, dass es praktisch keine Kollisionen zwischen den Partikeln stattfinden. Dann wachsen die Primärpartikel nur durch Anlagerung von einzelnen Atomen an deren Oberfläche, d. h. durch Schichtwachstum (engl. layer-by-layer growth) und nicht mehr durch Koaleszenz. Dieses Wachstum führt somit zu einer schmaleren Größenverteilung der Partikel im Vergleich zu dem homogenen Wachstum [27].

Durch die hohe Übersättigung des Metaldampfes bei der Inertgaskondensation wird vorwiegend homogenes Wachstum der Partikel beobachtet. Um das Wachstum der Partikel durch Stöße zu quantifizieren, wurde von *Granqvist* und *Buhrmann* eine statistische Theorie des Partikelwachstums bei der Inertgaskondensation aufgestellt [27]. Die Annahme ist dabei, dass ausschließlich Koaleszenz die treibende Kraft des Wachstums ist. Partikelwachstum wird als eine Aufeinanderfolge diskreter Koaleszenzprozesse betrachtet. So wächst das Volumen des Partikels nach einer i -ten Koaleszenz von V_i auf V_{i+1} , wobei die Volumenänderung ein *zufälliger* Bruchteil von V_{i+1} ist. Dadurch kann folgende Abhängigkeit eingeführt werden:

$$V_{i+1} = T_{i+1}V_i, \quad (3)$$

wobei T_{i+1} zufälliger Volumenänderung entspricht. Nach n -Koaleszenzvorgängen beträgt das resultierende Volumen:

$$V_n = V_0 \prod_{i=1}^n T_i \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{V_n}{V_0} = \sum_{i=1}^n T_i \quad (4)$$

Da die Funktion T_i eine Menge von unabhängigen, stochastisch verteilten Variablen darstellt, unterliegt sie und somit auch die Variable $\ln \frac{V_n}{V_0}$ einer Gaußschen Verteilungsfunktion. Dies bedeutet, dass das Verhältnis $\frac{V_n}{V_0}$ dagegen eine logarithmische Normalverteilung besitzt (per Definition der logarithmischen Normalverteilung). Daraus folgt, dass sowohl V_n als auch der resultierende Durchmesser d der Nanopartikel der logarithmischen Normalverteilung unterliegen. Für die Verteilungsfunktion der Partikeldurchmesser gilt es dann:

$$f_{LN}(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma} \exp\left(-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (5)$$

wobei durch die Variablen μ und σ der Mittelwert $E(d)$ und die geometrische Standardabweichung σ_G aus einer Anpassung der $f_{LN}(d)$ -Funktion auf die experimentell erhaltene Verteilung berechnet werden können:

$$E(d) = \exp\left(\mu + \frac{1}{2}\sigma^2\right) \quad \text{und} \quad \sigma_G = E(d)\sqrt{\exp(\sigma^2) - 1} \quad (6)$$

Der Wert von σ_G bestimmt die Schwankung der Werte um dem Mittelwert, die im Bereich von $E(d)/\sigma_G$ bis $E(d) \times \sigma_G$ stattfindet. Typischerweise liegt die geometrische Standardabweichung der Partikel, hergestellt mittels Inertgaskondensation, im Bereich $1,36 \leq \sigma_G \leq 1,6$ [27]. Finden bei kleinerer Dichte der Primärpartikel nur binäre Koaleszenzprozesse statt (d. h. maximal zwei Primärpartikel können in der Nukleationszone koagulieren und zusammenwachsen), so reduziert sich die Breite der Größenverteilung auf bis zu $\sigma_G = 1,2-1,3$. Bei dem oben erwähnten heterogenen Wachstumsprozess ist die Größenverteilung noch enger mit $\sigma_G \leq 1,2$.

Ein erweitertes Modell für das homogene Wachstum der Partikel wurde von *Flagan* und *Lunden* im Jahr 1995 entwickelt [31]. Dabei wurden die Stoßprozesse zwischen den Partikeln im Zusammenhang mit der Partikelmorphologie detailliert betrachtet. Treffen zwei Primärpartikel aufeinander und bleiben durch die Wirkung der van-der-Waals-Kräfte zusammen, so wird von einer Koagulation gesprochen. Wenn die Partikel vollständig zusammenschmelzen (koaleszieren), bevor die nächste Kollision stattfindet, so bilden sich vorwiegend einzelne sphärische Nanopartikel. In diesem Fall ist die Zeit für den Koaleszenzprozess (τ_{Kool}) kleiner als die Zeit bis zum nächsten Stoß (τ_{Kollis}). Wenn die Partikel mit weiteren Partikeln zusammentreffen bevor sie zusammenschmelzen können ($\tau_{Kool} > \tau_{Kollis}$), bilden sich Partikelgefüge, sog. Agglomerate. Abhängig von den Herstellungsbedingungen kann sich hierbei auch ein Halswachstum entwickeln. Schematisch sind diese Prozesse in der Abb. 4.2 dargestellt. Die Fähigkeit der Partikel zu koaleszieren wird von der atomaren Diffusion bestimmt, die sowohl temperatur- als auch materialabhängig ist. Für die Koaleszenzzeit τ_{Kool} zweier Partikel mit den Durchmessern d_P gilt unter Betrachtung der Volumendiffusion, die für metallische Partikel die dominierende Triebkraft der Koaleszenz ist, folgende Beziehung [32,33]:

$$\tau_{Kool} \propto \frac{d_P^3 k_B T}{\gamma \delta^3 D_v}, \quad (7)$$

wobei γ – die Oberflächenspannung, δ – der mittlere interatomare Abstand und D_v – die Volumendiffusion sind. Die Temperaturabhängigkeit der Volumendiffusion wird folgend definiert:

$$D_v = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (8)$$

wobei D_0 – die Diffusionskonstante und E_a – die Aktivierungsenergie sind.

Andererseits beeinflusst die Anzahl der Primärpartikel pro Volumen deren mittlere freie Diffusionslänge und somit die Zeit zwischen zwei Kollisionen τ_{Kollis} . Die τ_{Kollis} hängt von der Temperatur und von dem mittleren Partikeldurchmesser d_P ab [31]:

$$\tau_{Kollis} \propto \sqrt{\frac{d_P^5}{T}} \frac{1}{\rho_{vol}}, \quad (9)$$

wobei ρ_{vol} – die Volumendichte der Partikel im Gas ist.

Da die Übersättigung des Gases in einem Bereich auftritt, in dem häufig ein Temperaturgradient vorhanden ist, findet in den Bereichen höherer Temperatur Wachstum der Partikel durch Koaleszenz, bei niedrigeren Temperaturen vorwiegend Wachstum von Partikelagglomeraten statt. Somit wird die Bildung und das Wachstum der Partikel stark von dem Temperaturverlauf im Nukleationsbereich und von dessen Geometrie beeinflusst. Insofern ist es oft nur empirisch möglich festzustellen, welche Wachstumsprozesse unter welchen Präparationsbedingungen dominieren. Da der Temperaturgradient bei der Inertgaskondensation meistens sehr hoch ist (z. B. durch Abkühlen mit flüssigem Stickstoff), wird eine vollständige Koaleszenz der koagulierten Partikel meist nicht erreicht. Um die vollständige Koaleszenz der Partikel oder Partikelagglomerate zu erhalten, werden die Nanopartikel nach deren Nukleation zusätzlich thermisch behandelt. Bei der Gasphasenpräparation geschieht dies durch das Aufheizen des Gases, um die für die vollständige Koaleszenz notwendige Diffusion der Atome in den Partikeln anzuregen. Dieser Prozess führt zur Kompaktierung der Partikel. Häufig erhalten die resultierenden Partikel dann eine sphärische Form. Dieser Prozess wird auch *Sintern* genannt.

4.1.3 Sintern

Die Sinterung der Partikel wird im Rahmen der klassischen Sintertheorie betrachtet, wo das Zusammenwachsen zweier sphärischer Partikel gleicher Größe modelliert wird

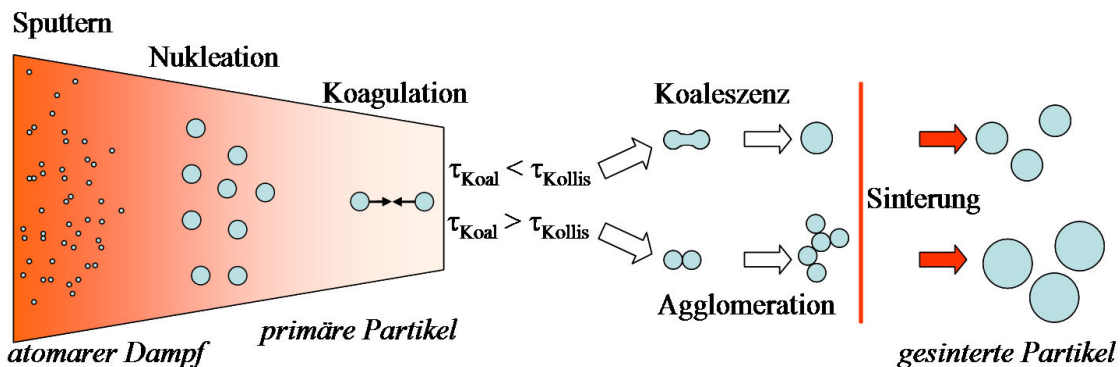


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des Wachstumprozesses der Partikel in der Gasphase.

[34–36]. Als treibende Kraft der Sinterung der kristallinen Materialien werden verschiedene Diffusionsmechanismen betrachtet wie Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusionsprozesse, aber auch Umpositionieren der Atome durch Verdampfung und Kondensation. Welche Mechanismen vorherrschend sind, ist von dem Sinterstadium abhängig [35,37]. Der Prozess der Sinterung wird in mehrere Stufen aufgeteilt, wobei in der ersten Phase die Halsbildung (die Anreicherung des Materials zwischen den Partikeln) betrachtet wird. Bei der Halsbildung dominiert die Oberflächendiffusion: Das Material diffundiert auf der Partikeloberfläche und lagert sich im Sinterhals an. Es kann auch dazu kommen, dass auch Materialtransport durch Verdampfung und Kondensation beiträgt, wobei sich die Atome in den Halsbereich umpositionieren.

In der fortgeschrittenen Phase der Sinterung wird ein anderes Modell angenommen, wo das Zusammenwachsen der Partikel als ein Zusammenrücken derer Zentren dargestellt wird. In dieser Betrachtung bewegen sich die Gitterdefekte entlang der Korngrenze zwischen den Partikeln (Korngrenzendiffusion). Durch den Materialtransport aus dem Inneren der Partikel (Volumendiffusion) findet die vollständige Kompaktierung der versinterten Partikel statt. Die dargestellten Mechanismen der Nukleation und des Sinterns der Nanopartikel wurden auch in den modernen Arbeiten durch Computersimulationen bestätigt [38,39].

Die Aktivierung der verschiedenen Diffusionsmechanismen in einem Material wird durch die Temperatur bestimmt. Allein die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion beträgt bei FePt ca. ein Viertel der Aktivierungsenergie für die Volumendiffusion (0,78 eV gegenüber 3,03 eV) [24]. Da der Diffusionskoeffizient nach Gl. 8 von der Temperatur abhängt, werden die Koaleszenzprozesse der Partikel durch die zugefügte Temperatur beeinflusst. Neueste Online-Experimente zur Sinterung der metallischen Partikel liefern erstmalig auch TEM-Abbildungen, die Aufschluss über den zeitlichen Verlauf des Sinterprozesses geben [40,41].

Beim Wachstum der Partikel durch vollständige Koaleszenz, die durch Sinterung bei entsprechend hohen Temperaturen gewährleistet wird, steigt der mittlere Partikeldurchmesser an, wobei die Breite der Größenverteilung nach [31] stabil bleibt und die Verteilung der Durchmesser der logarithmischen Normalverteilung entspricht [27].

Eine Bildung von Agglomeraten statt einzelnen Partikel ist bei Inertgaskondensation oft mit einem höheren Gasdruck bzw. höherer Materialdichte verbunden. Durch die vermehrten Kollisionen gebildeten Partikelagglomerate versintern in der Sinterphase zu Partikeln, die einen größeren mittleren Durchmesser besitzen als im Fall der Partikel ohne Agglomeration, die sich bei niedrigeren Materialdichten bilden (siehe dazu Abb. 4.2). Dabei soll aber nach [27] die Breite der Verteilung konstant bleiben. In der Praxis wird allerdings oft eine Verbreiterung der Verteilung festgestellt, da bei den ho-

hen Materialdichten unkontrollierte Nukleation und weiteres Wachstum von Partikeln auch außerhalb der Nukleationszone stattfinden. Durch die Auswahl der Nukleations- und Sinterparameter kann daher die Morphologie der hergestellten Partikel und ihre Größenverteilung beeinflusst werden. Der Einfluss der Herstellungsparameter auf die morphologischen Eigenschaften der FePt-Nanopartikel aus der Gasphase wurde in [24] detailliert diskutiert.

4.2 Strukturelle Morphologie der Nanopartikel

4.2.1 Oberflächenenergie und die Partikelform

Bei der Entstehung der Nanopartikel spielen Oberflächeneffekte eine große Rolle: schon bei einem 6 nm großen Partikel liegen ca. 20 % aller Atome an der Oberfläche¹. Die Einstellung der Gleichgewichtsform der Partikel wird daher vorwiegend von der Oberflächenspannung dominiert. Die Partikelform wird durch die Minimierung der Oberflächenenergie der das Partikel limitierenden atomaren Ebenen (sog. Facetten) bestimmt. Somit gilt es für die freie Oberflächenenergie F_G :

$$F_G = \sum_i \gamma_i A_i, \quad (10)$$

wobei γ_i – die freie Oberflächenenergie (oder Oberflächenspannung) der i -ten Facette und A_i – die Fläche der i -ten Facette sind. Durch die sog. Wulff-Konstruktion, die von *Wulff* im Jahr 1901 entwickelt wurde, kann eine 2-dimensionale Gleichgewichtsform entlang der gewählten kristallographischen Richtung ermittelt werden [42]. Das Grundprinzip dieser Konstruktion ist, dass die Fläche einer Facette umgekehrt proportional zu ihrer Oberflächenspannung ist. Wenn die Oberflächenspannung einer Ebene im Vergleich zu der der anderen Ebenen zu groß ist, so tritt diese Facette gar nicht auf. In der Wulff-Konstruktion wird eine richtungsabhängige freie Oberflächenenergie $\gamma_S(\varphi)$ in Abhängigkeit von der Kristallrichtung in Polarkoordinaten aufgetragen. In Abb. 4.3 ist eine Wulff-Konstruktion für eine (110)-Ebene eines kfz-Gitters dargestellt. Durch die Lage der Schnittpunkte bei niedrigsten Werten von $\gamma_S(\varphi)$ werden die Positionen der günstigsten Flächen beim maximalen Volumen bestimmt. Eine energetisch günstigste 3-dimensionale Partikelform beim festgelegten Volumen bildet sich somit durch das Zusammenspiel der Oberflächenspannung und der Fläche der Facetten. Dreidimensionale Strukturen, die durch die in verschiedenen Kristallorientierungen gerechnete Wulff-Konstruktionen aufgebaut werden, werden Wulff-Polyeder genannt. Solche Strukturen sind einkristallin, d.h. die Struktur solcher Partikel beinhaltet keine Korngrenzen oder Zwillings Ebenen.

Zusätzlich zu der freien Oberflächenenergie trägt häufig auch eine Zwillingsbildungenergie zu der Einstellung der Gleichgewichtsform der Nanopartikel bei, wobei eine modifizierte Wulff-Konstruktion unter Berücksichtigung von Zwillingsbildung von *Marks* im Jahr 1983 entwickelt wurde [43]. Hierbei wurde die Entstehung von experimentell

¹Der Oberflächenanteil δ_S wird in Abhängigkeit von der gesamten Anzahl der Atome N nach der Formel $\delta_S = 4/\sqrt[3]{N}$ berechnet [28]. Für ein 6 nm großes FePt-Nanopartikel gilt $N = 1,3 \cdot 10^4$. Somit ergibt sich $\delta_S \approx 0,2$.

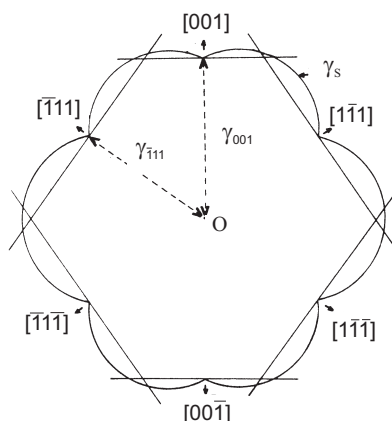


Abb. 4.3: Eine Wulff-Konstruktion in (110) -Ebene einer kfz-Struktur. Die Oberflächenspannung $\gamma_S(\varphi)$ ist in Polarkoordinaten in Abhängigkeit von der Richtung aufgetragen. Die niedrigsten Oberflächenspannungen $\gamma_{\bar{1}11}$ und γ_{001} sind eingezeichnet. Durch die Lage der Schnittpunkte bei kleinsten Werten von $\gamma_S(\varphi)$ werden die Positionen der günstigsten Flächen des Wulff-Polyeders bestimmt.

beobachteten mehrfachverzwillingten Strukturen der Partikel (engl. multiply twinned particles, MTP) durch ein lokales Energieminimum erklärt [44].

Im allgemeinen Fall ergibt sich im Rahmen eines Kontinuummodells für die freie Energie F eines Nanopartikels mit N Atomen [46,47]:

$$F = \varepsilon_B N + C \varepsilon_\gamma N^{2/3} + \varepsilon_t N + \varepsilon_\sigma N, \quad (11)$$

wobei ε_B – Volumenenergie pro Atom, C – eine formabhängige Konstante und ε_γ – mittlere Oberflächenspannung pro Fläche sind. ε_t und ε_σ – sind Zwillingsbildungsenergie bzw. Energie der elastischen Verzerrung pro Atom. Die elastische Verzerrung wird zum Schließen einer verzwillingten Struktur benötigt. Für einen Wulff-Polyeder gilt $\varepsilon_t = \varepsilon_\sigma = 0$.

4.2.2 Facettierte einkristalline Partikel

Wie im vorigen Abschnitt erläutert wurde, wird die Form von facettierten einkristallinen Partikeln durch die Form des aus der Wulff-Konstruktion erhaltenes Wulff-Polyeders bestimmt. Bei einem für kfz-Metalle typischen Verhältnis der Oberflächenspannungen $\gamma_{111}/\gamma_{100} > \sqrt{3}/2$ bildet sich ein in Abb. 4.4 a beispielhaft dargestelltes Partikel mit einer sog. kuboktaedrischen Form (engl. cuboctahedron) [45]. Dieses Partikel besitzt lediglich $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Facetten. Durch Vergrößerung der Flächen der 111-Facetten bildet sich bei dem Verhältnis $\gamma_{111}/\gamma_{100} = \sqrt{3}/2$ ein sog. abgeschnittenes Oktaeder (engl. truncated octahedron) [46]. Ein Beispiel für diese Form ist in Abb. 4.4 b dargestellt. Durch

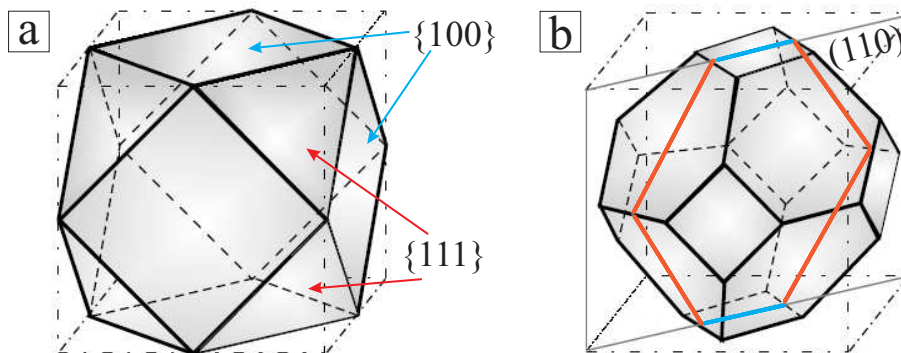


Abb. 4.4: Darstellung zweier Fälle von Wulff-Polyeder für kfz-Metalle. Die Facetten werden durch $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Netzebenenscharen gebildet: a) ein kuboktaedrisches Partikel b) ein Partikel in Form eines abgeschnittenen Oktaeders. Durch einen Schnitt in der (110) -Ebene wird die in Abb. 4.3 dargestellte Wulff-Konstruktion erkennbar.

den Schnitt in der (110) -Ebene wird die Form der 2-dimensionalen Wulff-Konstruktion erkennbar, die in Abb. 4.3 gezeigt wurde. Bildung weiterer Facetten wie z. B. entlang der $\{110\}$ -Ebenen ist nach dieser Konstruktion energetisch ungünstig. Generell gilt für kfz-Metalle: $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$ [46]. Allerdings, beschreibt die Wulff-Konstruktion die Form der Partikel nur bei niedrigen Temperaturen. Bei Raumtemperatur kann die Form der Partikel von der der Wulff-Polyeder abweichen. So werden oft Kanten und Ecken der Partikel „reduziert“, was zum Teil dann von einem Auftreten weiterer Facetten begleitet wird [48,49].

4.2.3 Mehrfachverzwilligte Partikel

Die mehrfachverzwilligten Partikel bestehen, wie schon der Name sagt, aus mehreren zu einander verzwilligten Kristalliten. Diese Kristallite haben eine tetraedrische Form wie in Abb. 4.5 a schematisch gezeigt ist, wobei es sich nicht um reguläre Tetraeder handelt. Typische Vertreter der mehrfachverzwilligten Partikel sind Dekaeder und Iko-saeder, beide gehören zu den sog. platonischen Körpern. Ein Dekaeder (Abb. 4.5 b) besteht aus 5 Tetraedern, die so zusammengestellt sind, dass sie eine gemeinsame Kante besitzen. Ein Iko-saeder beinhaltet zwei aufeinander gestellte Dekaeder, wobei der Raum dazwischen mit weiteren 10 Tetraedern gefüllt wird, wie in Abb. 4.5 c zu sehen ist. Ein Dekaeder besitzt eine 5-zählige bzw. eine 2-zählige Symmetrieachse (siehe Abb. 4.5 b). Ein Iko-saeder besitzt senkrecht zu einer seiner Flächen eine 3-zählige Symmetrie, entlang einer der äußeren Kanten – eine 2-zählige Symmetrie. Wenn ein Iko-saeder auf einer der Ecken liegt, so wird seine 5-Zählige Symmetrieachse erkennbar. In Abb. 4.6 a-c sind Modelle von Iko-saedern entlang dieser Achsen dargestellt. Dazu sind in Abb. 4.6

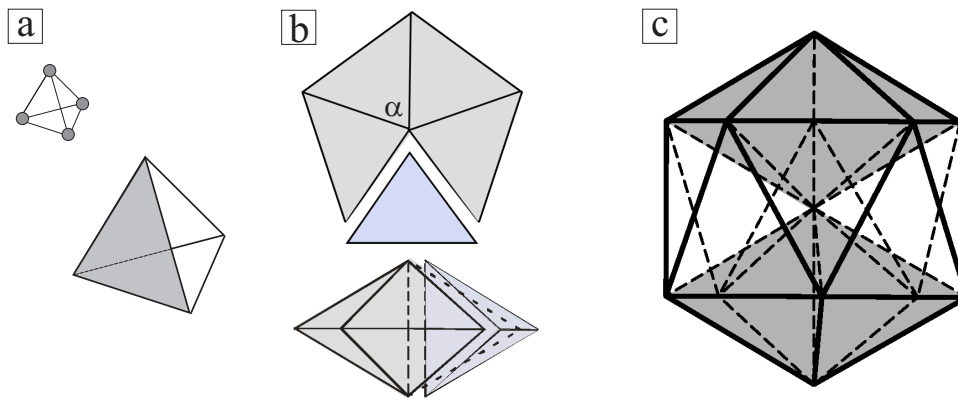


Abb. 4.5: Schematische Darstellung a) eines Tetraeders (atomares Modell und geometrisches Modell), b) eines Dekaeders in einer Ansicht von oben bzw. von der Seite, c) eines Iksosaeders.

d-f Simulationen der HRTEM-Abbildungen der Iksosaeder entlang der entsprechenden Symmetrieachsen gezeigt [24,50]. Wie man aus dem Vergleich der simulierten Abbildungen mit den Modellen feststellt, spiegelt sich die Symmetrie in den HRTEM-Kontrasten wieder.

Die Bildung von mehrfachverzwilligten Partikeln eines kfz-Metalls ist ausschließlich unter einer Verzerrung der Struktur möglich. Anschaulich kann es am Beispiel von einem Dekaeder dargestellt werden. Nimmt man 5 Tetraeder, die eine kfz-Struktur besitzen, und fügt sie zu einem Dekaeder zusammen, so bleibt eine Lücke von $7,35^\circ$, da bei den regulären Tetraedern der Winkel α zwischen zwei Ebenen $\alpha = 70,53^\circ$ beträgt ($360^\circ -$

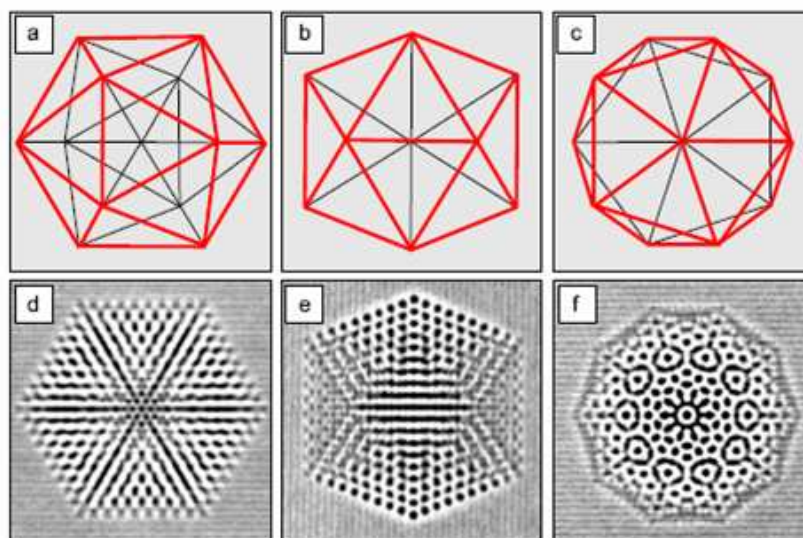


Abb. 4.6: Modelle eines Iksosaeders entlang einer a) 3-zähligen, b) 2-zähligen bzw. c) 5-zähligen Symmetrieachse. d)-f) HRTEM-Simulationen von Cu-Iksosaedern entlang der in a)-c) dargestellten Orientierungen [50].

$5 \times 70,53^\circ = 7,35^\circ$). Um das Volumen auszufüllen, müssen die Tetraeder so verzerrt werden, dass der Winkel $\alpha = 72^\circ$ ist. Analog dazu wird auch der Ikosaeder aufgebaut. Schon im 1969 wurden von *Ino* Verspannungsenergien von MTP's unter Annahme einer homogenen Verspannung berechnet [47]. Von *Howie* und *Marks* wurde 1984 ein Modell vorgeschlagen, in dem mehrfachverzwilligte Partikel inhomogen radial verzerrt sind [51]. Dadurch, dass bei den mehrfachverzwilligten Partikeln die Translationsymmetrie nicht erfüllt ist und die atomare Anordnung „quasiperiodisch“ ist, werden sie auch als Quasikristalle bezeichnet [52].

Die Bildung von Ikosaedern im Vergleich zu der Bildung von einkristallinen Partikeln erfordert zusätzliche Energie wie Zwillingsbildungsenergie und Verspannungsenergie ($\varepsilon_t N + \varepsilon_\sigma N$) wie in der Gl. 11 gezeigt ist. Dieser Energiezuwachs kann nur dann bei einem konstanten Volumen kompensiert werden, wenn gleichzeitig die Oberflächenenergie $C\varepsilon_\gamma N^{2/3}$ minimiert wird. Eine Minimierung der Oberflächenspannung ε_γ der mehrfachverzwilligten Partikel wird dadurch erreicht, dass diese Partikel ausschließlich (111)-Facetten besitzen, die eine niedrigste Oberflächenenergie von allen anderen Atomebenen bei kfz-Metallen haben. Die Verzerrungsenergie und die Zwillingsbildungsenergie steigen proportional zu der Anzahl der Atome N an, wogegen die Oberflächenenergie mit $N^{2/3}$ schneller zunimmt. Daher kann ein Energiegewinn durch Zwillingsbildung nur bis zu einer bestimmten Größe der Partikel erreicht werden.

Es ist schon seit 1969 [47] bekannt, dass die ikosaedrische Struktur für kleinere Cluster energetisch bevorzugt wird, wobei für Cluster größerer Durchmesser eine einkristalline Struktur erwartet wird. Bildung von dekaedrischen Partikel liegt energetisch zwischen diesen beiden Strukturen. Als schwierig erweist sich allerdings bis heute eine quantitative Bestimmung der Phasengrenze zwischen verschiedenen Partikelformen. Die Stabilitätsgrenzen erweisen sich als material- und temperaturabhängig. Z. B. bei Raumtemperatur sind die ikosaedrischen Strukturen für Gold-Nanopartikel bis zu der Größe von 5 nm bevorzugt, wogegen bei tiefen Temperaturen diese Partikel bis zu den Größen von 8,5 nm stabil sind [53]. Die Stabilität von Wulff-Polyedern (oder einkristallinen Partikeln) ist für Partikelgrößen oberhalb von 7 nm gewährleistet. Andererseits zeigen theoretische Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität, dass für Cu und Ni der Übergang von der ikosaedrischen zu der einkristallinen Struktur oberhalb einer Partikelgröße von 2-3 nm stattfindet, wogegen bei Pt und Pd ikosaedrische Cluster schon unter 1 nm nicht mehr stabil sein sollen [54]. Im Experiment beobachtet man dagegen Partikel auch außerhalb der erwarteten Stabilitätsbereiche, z. B. in [44]. Dies kann dann auf eine kinetisch bedingte „Erstarrung“ der Partikel in einem metastabilen Zustand zurückgeführt werden [54,55]. So wurden Transformationen von einer Struktur in eine andere unter Energiezufuhr durch Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl im TEM beobachtet [56,57]. Im Falle von „kleineren“ Partikeln (unter 2 nm) werden reversible Übergänge zwischen den

verschiedenen Strukturen schon bei Raumtemperatur festgestellt. Dieser Effekt wird als Zustand der „Quasi-Schmelze“ (engl. quasi melting) bezeichnet [53,45].

Für den für diese Arbeit relevanten Fall von FePt-Nanopartikeln ergeben die neuesten Rechnungen, dass die energetisch günstigste Form der aus ca. 10^4 Atomen bestehenden Partikeln (ergibt eine Partikelgröße von ca. 4-5 nm), die eines abgeschnittenen Oktaeders ist, gefolgt von dekaedrischen und ikosaedrischen Partikeln [58].

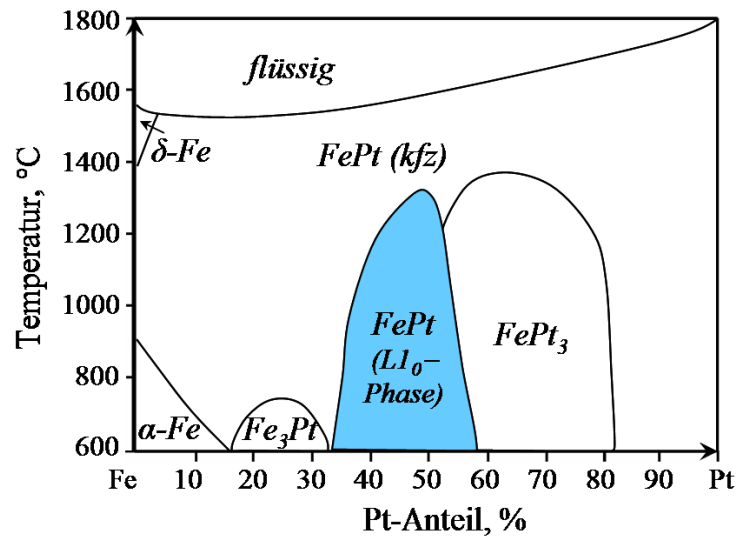


Abb. 4.7: Skizze des Phasendiagramms der FePt-Legierung nach [59].

4.3 FePt-Legierung und die geordnete $L1_0$ -Phase

Die Struktur der FePt-Legierung ist von dem atomaren Verhältnis der Fe- und Pt-Atome abhängig. Das Phasendiagramm der $Fe_{1-x}Pt_x$ -Legierung ist in Abb. 4.7 skizziert, wobei der atomare Pt-Anteil in Prozent von 0 bis 100 ansteigt. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur befindet sich die Struktur der Legierung in verschiedenen Phasen, wie aus der Abb. 4.7 zu sehen ist (detailliert beschrieben in [59,60]). Besonderes Interesse gilt in dieser Arbeit der sog. $L1_0$ -Phase der FePt-Legierung. Die $L1_0$ -Phase wird in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung (d. h. in der Nähe von $Fe_{50}Pt_{50}$) energetisch bevorzugt. Der Stabilitätsbereich dieser Phase (in Abb. 4.7 blau gezeichnet) liegt zwischen den Pt-Anteilen von ca. 35% bis ca. 58% bis maximal 1300°C. Oberhalb dieser Temperatur liegt FePt-Legierung in einer kfz-Phase. Die $L1_0$ -Phase wird aufgrund des atomaren Aufbaus als geordnete Phase bezeichnet: Atomare Ebenen, die ausschließlich aus Fe- bzw. Pt-Atomen bestehen, stapeln sich abwechselnd entlang einer [001]-Kristallorientierung. Dadurch, dass der Unterschied in den Atomradien der Fe- und Pt-Atome ca. 10% beträgt, wird das geordnete Gitter entlang der Stapelrichtung gestaucht. Somit wird das kfz-Gitter tetragonal verzerrt. Dadurch besitzt das FePt-Gitter in der $L1_0$ -Phase zwei unterschiedliche Gitterkonstanten c und a wie in Abb. 4.8 a gezeigt ist. In Abb. 4.8 b ist die Abhängigkeit der Gitterparameter der geordneten Phase (c bzw. a in blau bzw. in rot) und der ungeordneten Phase (in grün) nach [61] dargestellt. So betragen in einer geordneten $Fe_{50}Pt_{50}$ -Legierung $a = 0,385$ nm und $c = 0,371$ nm. In einer ungeordneten $Fe_{50}Pt_{50}$ -Legierung gilt es $a = 0,380(4)$ nm.

Das Verhältnis der Gitterkonstanten c/a liegt bei bis zu 0,96 in Abhängigkeit von der Vollständigkeit der Ordnung [62,63]. Als Parameter, der die Ordnung der $L1_0$ -Phase

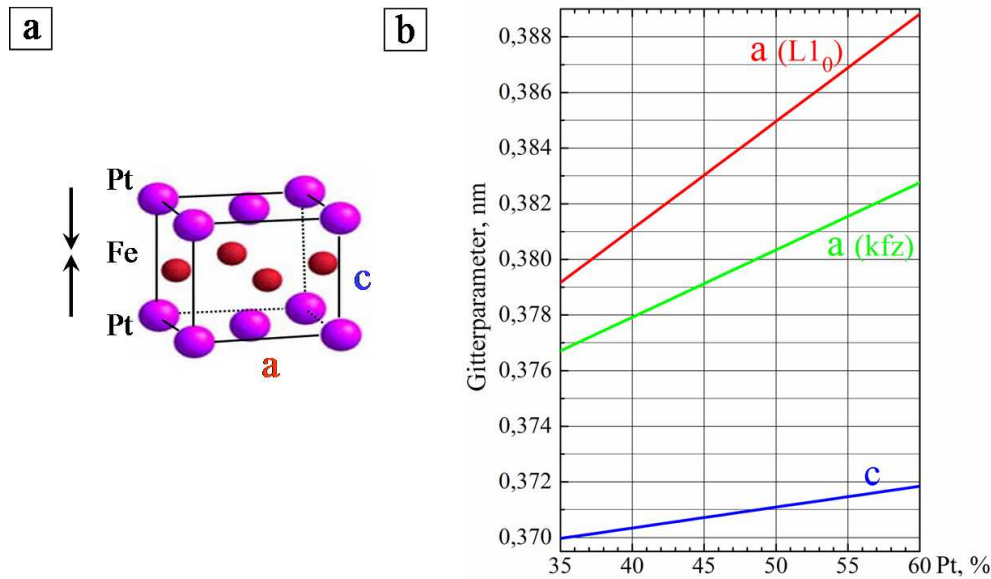


Abb. 4.8: a) Schematischer Aufbau der $L1_0$ -geordneten Phase von FePt. Durch eine tetragonale Verzerrung des kfz-Gitters (eine Stauchung entlang der Stapelrichtung), ergeben sich zwei Gitterkonstanten a und c b) Abhängigkeit der Gitterkonstanten a und c der geordneten Phase ($a(L1_0), c$) sowohl der Gitterkonstante a der ungeordneten Phase ($a(kfz)$) von dem Pt-Anteil (nach [61]).

charakterisiert, dient der sog. Ordnungsgrad S . Bei Definition des Ordnungsgrades wird der Ordnungsvorgang als ein diffusionsartiger Platzwechselfvorgang betrachtet und es werden alle möglichen Gitterfehler ausgeschlossen. Wird die Zahl, die den Bruchteil der Gitterplätze angibt, die von den „richtigen“ Atomen besetzt sind, als P bezeichnet, so wird der Ordnungsgrad S wie folgt definiert [64]:

$$S = 2P - 1 \quad (12)$$

Daher nimmt der Ordnungsparameter bei einer vollständigen Ordnung ($P = 1$) einen stöchiometrischen Verbindung seinen maximalen Wert $S = 1$ an. Mit zunehmender Unordnung geht der Wert gegen Null, da P bis zu 0,5 abnimmt. In der kfz-Phase der $Fe_{50}Pt_{50}$ -Legierung gilt immer $S = 0$. Weicht allerdings die Stöchiometrie davon ab, sinkt der maximal erreichbare Wert von S gemäß der Gl. 12, da $P < 1$ ist.

Der Übergang zwischen der geordneten $L1_0$ -Phase und der ungeordneten kfz-Phase findet durch Volumendiffusion statt. Beim Abkühlen aus der Schmelze wird allerdings die Einstellung der geordneten Phase oft kinetisch unterdrückt und die ungeordnete kfz-Phase bleibt erhalten. Die Anregung der Volumendiffusion kann durch Zugabe von thermischer Energie nachträglich initiiert werden, um die Struktur in ihre Gleichgewichtsphase zu überführen. Die Einstellung der Ordnung wird in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit des Anlassens erreicht. Zum Beispiel wird eine vollständige

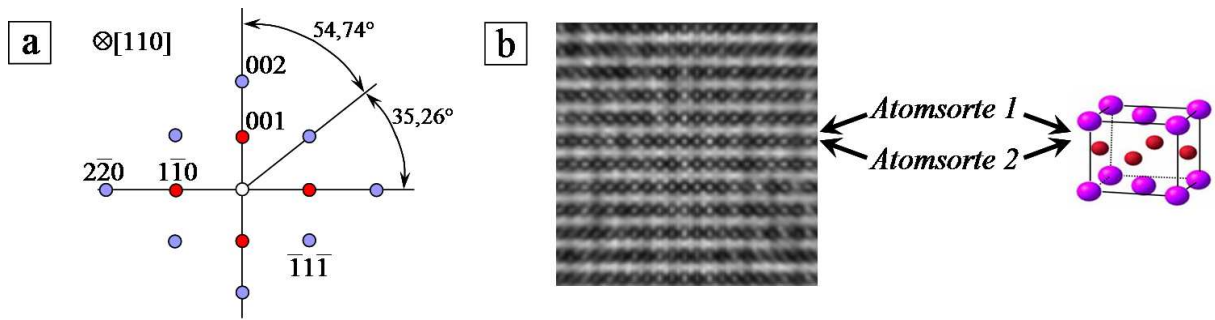


Abb. 4.9: a) Schematische Darstellung der Beugung an einem kfz-Einkristall mit Überstruktur, orientierten entlang der $[110]$ -Richtung. Die zusätzlich auftretende Überstrukturreflexe sind in rot gezeichnet. b) HRTEM-Simulation eines $L1_0$ -geordneten FePt-Kristalls entlang einer $[110]$ -Richtung. Die Atomlagen mit unterschiedlichen Atomsorten (hier Fe und Pt) werden als abwechselnde helle und dunkle Streifen abgebildet [66].

Ordnungseinstellung bei dünnen FePt-Schichten nach einem einstündigen Anlassen bei 600 °C erreicht [10].

Eine Bildung der geordneten $L1_0$ -Struktur kann mit Beugungsmethoden wie Röntgenbeugung und Elektronenbeugung sowie mit abbildenden Methoden wie HRTEM nachgewiesen werden. Dadurch, dass die Struktur sich durch Alternation von Fe- und Pt-Lagen auszeichnet, kommt es zu einer kristallographischen Überstruktur. Diese Überstruktur zeigt sich in einem Beugungsbild durch Auftreten von zusätzlichen, in einem kfz-Gitter verbotenen Reflexen. Daher treten bei einer geordneten Struktur neben den Beugungsreflexen $\{002\}$ und $\{022\}$ zusätzlich auch die Überstrukturreflexe $\{001\}$ und $\{011\}$ auf, wie in der schematischen Darstellung in Abb. 4.9 a gezeigt ist. Die Darstellung zeigt Beugung an einem geordneten kfz-Einkristall entlang der $[110]$ -Zonenachse. Auch mittels HRTEM kann das Vorhandensein der $L1_0$ -Ordnung im FePt festgestellt werden. Dadurch, dass die Atomlagen aus Fe und Pt unterschiedliche Streuquerschnitte für Elektronen besitzen, erscheinen die geordnete Lagen auch mit einem unterschiedlichen Kontrast. In Abb. 4.9 b ist eine Simulation des HRTEM-Kontrastes entlang einer $[110]$ -Zonenachse eines geordneten FePt-Kristalls dargestellt [66]. Die abwechselnden Atomlagen mit unterschiedlichen Atomsorten (hier Fe und Pt) werden als alternierende dunkle und helle Streifen in der HRTEM-Simulation abgebildet. Experimentell erhaltene Abbildungen der $L1_0$ -Phase an FePt-Partikeln werden im Kap. 6.5 dieser Arbeit vorgestellt.

Durch Berechnen eines fouriertransformierten Bildes (engl. fast Fourier transformation, FFT) aus dem HRTEM-Abbild kann näherungsweise ein „lokales Beugungsbild“ des abgebildeten Bereichs erzeugt werden (auch Diffraktogramm genannt). Sowohl aus dem FFT-Bild als auch aus einem Beugungsbild können Werte für die Netzebenenabstände und die Gitterkonstante gewonnen werden. So entspricht der Abstand zwischen einem

hkl	$L1_0$	kfz
200	0,385 nm	0,380(4) nm
020		
002	0,371 nm	
111	0,220 nm	0,220 nm
202	0,134 nm	0,135 nm
022		
220	0,136 nm	

Tab. 4.1: Netzebenenabstände zwischen den $\{200\}$ -, $\{111\}$ - und $\{220\}$ -Scharen für eine $L1_0$ -geordnete und für eine ungeordnete $Fe_{50}Pt_{50}$ -Legierung.

$\{hkl\}$ -Reflex und dem zentralen Spot dem reziproken Wert des entsprechenden Netzebenenabstandes $1/d_{hkl}$. Zwischen der Gitterkonstante a und dem Abstand zwischen den hkl -Netzebenen gilt im kfz-Gitter folgender Zusammenhang [65]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (13)$$

Für ein tetragonal verzerrtes Gitter in der $L1_0$ -Phase mit dem Gitterparameter a entlang der $[100]$ - und $[010]$ -Richtungen und dem Gitterparameter c entlang der $[001]$ -Richtung wird die Gl. 13 folgend modifiziert:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (14)$$

Nach den Gl. 13 und 14 können dann die Netzebenenabstände zwischen den Netzebenenscharen $\{200\}$, $\{111\}$ und $\{220\}$ für für ungeordnete und $L1_0$ -geordnete FePt-Legierung berechnet werden (bei $Fe_{50}Pt_{50}$). Die Werte sind in der Tab. 4.1 zusammengefasst.

4.4 Magnetische Anisotropie und Magnetisierungsverhalten der Nanopartikel

Die Magnetische Anisotropie beschreibt die Tatsache, dass einige Materialien eine Vorzugsrichtung für die Magnetisierung besitzen. Magnetische Anisotropieenergie ist die Energie, die notwendig ist, um die Magnetisierung entlang einer kristallographischen Richtung (leichten Richtung) in eine andere (schwere Richtung) umzudrehen. Die magnetische Anisotropie kann durch die geometrische Form zustande kommen und wird dann Formanisotropie genannt. Aus mikroskopischer Sicht wird die Formanisotropie durch langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Atome erzeugt. Z. B., in einem zylindrischen Festkörper verläuft die leichte Richtung entlang seiner Längsachse. Eine intrinsische, magnetokristalline Anisotropie tritt auf, wenn die Vorzugsrichtung durch die innere Struktur des Festkörpers erzeugt wird. Z. B. wird durch die lagenweise Anordnung der Fe- und Pt-Atome in der $L1_0$ -geordneten Phase und durch die tetragonale Verzerrung des Gitters die magnetokristalline Anisotropiekonstante K_U erhöht. So beträgt sie im $L1_0$ -geordneten FePt-Volumenmaterial $K_U = 6 - 10 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ und in einem ungeordneten FePt nur $K_U = 1 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ [1]. Die magnetokristalline Anisotropie wird durch Spin-Bahn-Wechselwirkung der Atome hervorgerufen. Das an das Gitter gebundene Bahnmoment ist in kristallinen Materialien anisotrop. Wenn die Bahnmomente entlang einer bestimmten Achse im Kristall maximal sind, so richten sich bei hoher Spin-Bahn-Wechselwirkung die Spinnomente ebenfalls entlang dieser Achse aus. Daher wird diese Richtung als eine leichte Achse für die Magnetisierung bezeichnet. Die mikroskopischen Ursachen für eine hohe magnetokristalline Anisotropie in der geordneten FePt-Legierung sind noch nicht vollständig verstanden. Neuere Rechnungen ergeben, dass von den beiden Legierungsmaterialien im FePt das Platin die höhere Spin-Bahn-Wechselwirkung besitzt. Daher tragen vorwiegend die Pt-Atome zu der magnetokristallinen Anisotropie bei [69,70]. Nach dem heutigen Stand der Forschung wird eine Anisotropie der Bahnmomente der Pt-Atome durch eine Hybridisierung zwischen $3d$ -Orbitalen von Fe und $5d$ -Orbitalen im lagenweise geordneten FePt verursacht [69]. Es wird erwartet, dass das Bahnmoment von Platin entlang der c -Achse maximal ist, und daher die leichte Richtung im geordneten FePt-Kristall entlang dieser Achse liegt.

Mit der abnehmenden Größe des Festkörpers spielen zusätzlich Oberflächeneffekte eine Rolle, und die intrinsische Anisotropie kann sich aus den Beiträgen der Volumenanisotropie und der Oberflächenanisotropie zusammensetzen. Die aus mehreren Beiträgen resultierende magnetische Anisotropie wird als *effektive Anisotropie* bezeichnet. Liegt die leichte Richtung entlang einer einzigen Richtung im Kristall, so wird die Anisotropie als *uniaxial* bezeichnet.

Für die Beschreibung des magnetischen Verhaltens von Partikeln wurde von *Stoner* und *Wohlfarth* im Jahr 1948 [71] ein Modell entwickelt, das ein Ensemble von nicht-wechselwirkenden eindomänen² Partikeln mit uniaxialer Anisotropie beschreibt. Für Anisotropieenergie eines Stoner-Wohlfarth-Partikels, die angewendet wird, um die Magnetisierungsrichtung aus einer leichten Achse heraus um den Winkel θ zu drehen, gilt es:

$$E(\theta) = VK_{eff} \sin^2 \theta, \quad (15)$$

wobei K_{eff} – die Energiedichte der effektiven Anisotropie (auch Anisotropiekonstante genannt) und V – das Partikelvolumen sind. D. h. um die Magnetisierungsrichtung umzukehren, wird eine Barrierenenergie $E_B = VK_{eff}$ benötigt. Mit kleiner werdendem Volumen wird die Energie E_B mit der Energie der thermischen Fluktuationen $E_{Th} = k_B T$ vergleichbar. Dies führt zum Effekt des sog. Superparamagnetismus der Nanopartikel. Dabei fluktuiert die Magnetisierung in einem Partikel zwischen zwei oder mehreren Richtungen. Die Temperatur, oberhalb deren die Magnetisierungsrichtung in den Partikeln zu fluktuieren anfängt, wird als *Blocking-Temperatur* (T_B) bezeichnet. Für das kritische Partikelvolumen, oberhalb dessen die Magnetisierungsrichtung in dem Partikel bei der Temperatur T stabil ist, gilt folgende Temperaturabhängigkeit (sog. Neel-Brown-Relation [72,73]):

$$V_p = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) \frac{k_B T}{K_{eff}} \quad (16)$$

Die Zeit τ bezeichnet eine sog. superparamagnetische Relaxationszeit (Zeitintervall, innerhalb dessen eine spontane Magnetisierungsumkehr stattfindet). Die Konstante τ_0 liegt bei $10^{-12} - 10^{-9}$ s. Wenn τ viel größer ist als die Messzeit zur Magnetisierungsbestimmung (z. B. 100 s bei der SQUID³-Magnetometrie), so wird ein ferromagnetisches Verhalten der Probe detektiert. Typischerweise wird der Wert von $\ln(\frac{\tau}{\tau_0}) = 25$ angenommen ($\tau = 100$ s, $\tau_0 = 10^{-9}$ s). Wenn es $\frac{V_p K_{eff}}{k_B T} \leq 25$ gilt, dann verhält sich die Probe superparamagnetisch. Somit wird der Wert der Blocking-Temperatur T_B durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{V_p K_{eff}}{k_B T_B} = 25 \quad (17)$$

²Typischerweise sind metallische Nanopartikel mit den Durchmessern unterhalb von ca. 50-100 nm eindomänig [68].

³SQUID – Superconducting QUantum Interference Device (Supraleitende Quanteninterferenzeinheit).

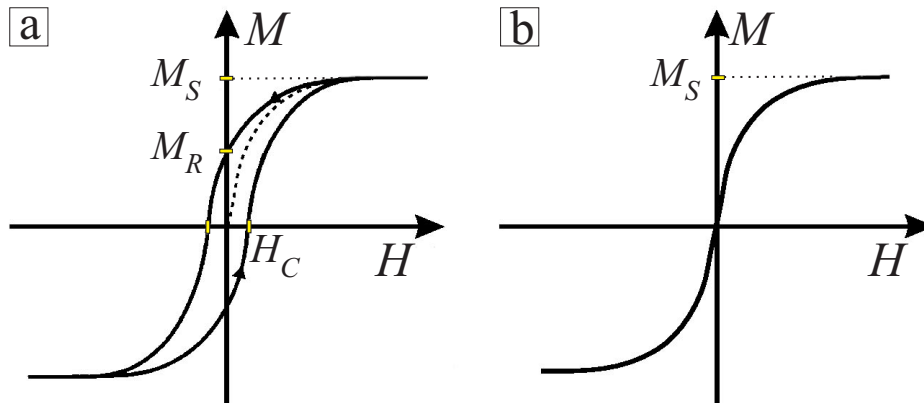


Abb. 4.10: a) Schematische Darstellung der Magnetisierungskurven für a) $T < T_B$ und b) $T \geq T_B$. H_C bezeichnet die Koerzitivfeldstärke, mit M_S bzw. M_R wird die Sättigungsmagnetisierung bzw. die Remanenzmagnetisierung bezeichnet.

Für 6 nm große FePt-Nanopartikel soll nach Gl. 17 die Blocking-Temperatur bei ca. 1700 °C (ca. 2000 K) liegen. Nach der Gl. 17 kann die kritische Partikelgröße, unterhalb deren die Magnetisierungsrichtung der Nanopartikel bei Zimmertemperatur instabil ist, berechnet werden. Für die oben angegebenen Werte von K_{eff} für geordnetes FePt liegt die kritische Partikelgröße bei ca. 2,8-3,3 nm [1,67]. Diese Größe legt das sog. superparamagnetische Limit für geordnete FePt-Partikel fest.

Die Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes H_C der Partikel bei $T < T_B$, die sich dann in einem sog. „geblockten“ Zustand befinden, kann im Rahmen des Modells der Stoner-Wohlfarth-Partikel beschrieben werden [68]:

$$H_C = \frac{0,96 K_{eff}}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{2/3} \right] \quad (18)$$

Diese Gleichung gilt für Partikel mit einer uniaxialen Anisotropie, deren leichte Achsen zufällig verteilt sind. Das Verhalten der Partikel ist bei $T < T_B$ ferromagnetisch. In Abb. 4.10 a ist ein Beispiel für die Magnetisierungskurve $M(H)$ mit einer offenen Hysterese gezeigt. Mit M_S bzw. M_R werden die Sättigungsmagnetisierung bzw. Remanenzmagnetisierung bezeichnet. Das Verhältnis M_R/M_S beträgt für ein Ensemble von Stoner-Wohlfarth-Partikeln einen Wert von 0,5. Bei $T \geq T_B$ nimmt Koerzitivfeldstärke H_C einen Wert von Null an, dies führt zu einem paramagnetischen Verhalten der Magnetisierungskurve, das in Abb. 4.10 b schematisch dargestellt ist.

5. Experimentelle Methoden

5.1 Herstellung der FePt-Nanopartikel

5.1.1 Anlage zur Herstellung der Partikel in der Gasphase

Zur Partikelherstellung wurde in Rahmen der vorliegenden Arbeit eine einsatzbereite Anlage benutzt und den durchzuführenden Versuchen angepasst. Bei der Anlage handelt es sich um eine Hochvakuumeinrichtung, die vereinfacht in drei Bereiche aufgeteilt werden kann: Bereiche der Nukleation, der Sinterung und der Deposition. Eine schematische Darstellung der Einrichtung ist in Abb. 5.1 gezeigt. Im Bereich der Nukleation befindet sich eine Magnetron-Sputterquelle (als *SQ* in Abb. 5.1 abgekürzt) mit einem darin eingebauten FePt-Target. Es werden unmittelbar an der Sputterquelle Argon (Sputtergas) und (optional) Stickstoff eingeführt. Um die Übersättigung des Metaldampfes und die Nukleation der Partikel zu initiieren, werden die Wände der Kammer mit flüssigem Stickstoff mittels eines Kühlschildes gekühlt (*KS* in Abb. 5.1). Um einen guten thermischen Kontakt des Gases mit den Wänden zu verschaffen, wird weiteres Gas - Helium - in die Nukleationszone eingeführt. Die Partikel werden nach der Nukleation mit dem Gasfluss durch den Sinterofen geführt, wo die gasgetragenen Partikel in einem von außen beheizten Keramikrohr gesintert werden. Nach der Sinterung werden die Partikel auf einem mit dem flüssigen Stickstoff gekühlten Probenhalter (*PH*) durch Thermophorese abgeschieden.

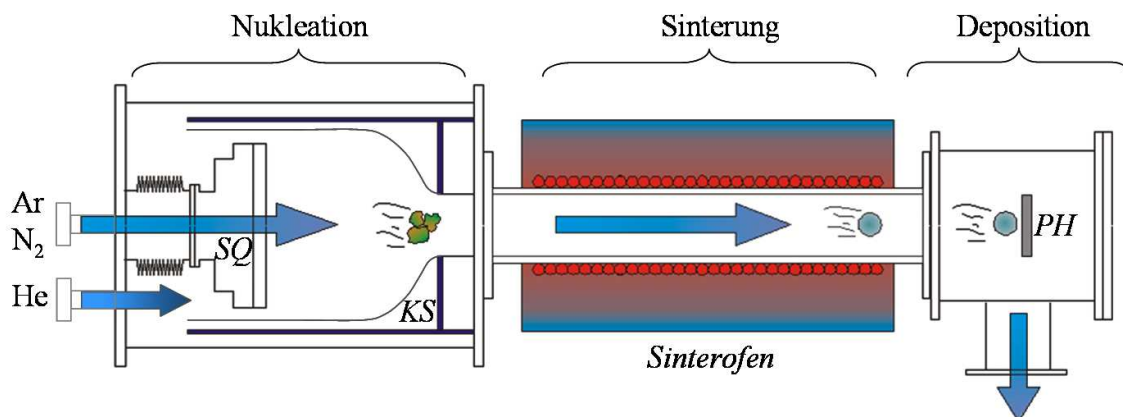


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Anlage zur Präparation der Partikel in der Gasphase. Mit Abkürzungen *SQ*, *KS* und *PH* werden Sputterquelle, Kühlschild und Probenhalter gekennzeichnet. Die blauen Pfeile zeigen die Flussrichtung des Gasgemischs in der Anlage.

5.1.2 Herstellungsprozess und Prozessparameter

In diesem Abschnitt werden einzelne Phasen der Partikelherstellung und die verwendeten Prozessparameter vorgestellt. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Systeme und der Vorgehensweise der Präparation wurde in [24] vorgenommen.

Sputtern und Nukleation

Beim Sputtern wird eine Magnetron-Sputterquelle des Typs AJA A320 im DC-Modus betrieben. Die Anordnung der NdFeB-Magnete der Sputterquelle wird so gewählt, dass eine effiziente Sputterausbeute für magnetische Materialien gewährleistet ist (äußere Reihe gleich gepolt, inneres Stück gegen gepolt). Eine schematische Darstellung der Sputterquelle wird in Abb. 5.2 gezeigt, wobei der innere Teil, der aus einem Kupferblock mit darin eingebauten Magneten und der Targethalterung besteht, von der äußeren Ummantlung der Sputtereinheit elektrisch isoliert ist. Es wird eine negative Spannung von ca. 350 V zwischen dem Target und der Ummantlung angelegt, wobei die Ummantlung geerdet wird. Die Spaltbreite s zwischen der Targethalterung und der Ummantlung beträgt ca. 2 mm. Es werden FePt-Targets mit einem Durchmesser von 50,4 mm (2 Zoll) und der Dicke von 1,5 mm verwendet. Die Zusammensetzung der Targets betrug $Fe_{55}Pt_{45}$. Das Sputtergas Argon wird direkt an der Sputterquelle eingeleitet. Die Gasmoleküle werden im Plasma der Sputterquelle ionisiert und die Argonionen werden im elektrischen Feld auf das Target beschleunigt. Die gemessene Stromstärke beträgt dabei ca. 0,7 A. Somit beträgt die Sputterleistung 250 W. Das Magnetfeld der unterhalb des Targets angeordneten Magnete bringt die Ionen auf eine Spiralbahn. Durch die auftreffenden Ionen bildet sich im Target eine Grube wie in Abb. 5.2 mit einer gestrichelten

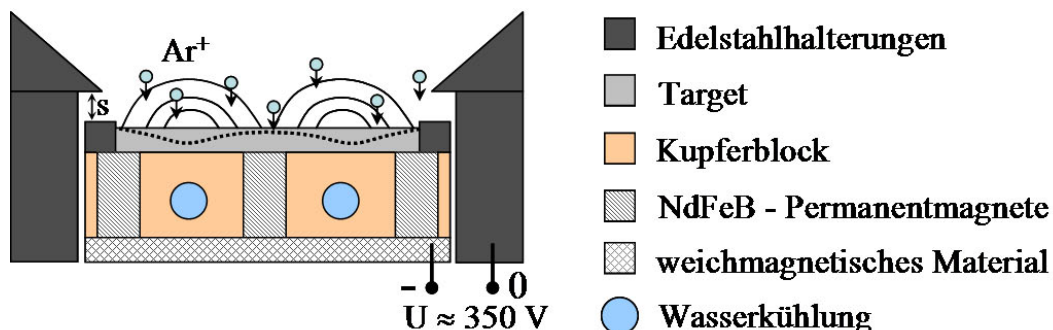


Abb. 5.2: Schematische Abbildung der Magnetron-Sputterquelle in der Seitenansicht. Die farbige markierten Bereiche sind rechts im Bild erläutert. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Sputtergrube im Target. Die in schwarz gezeichneten Linien sollen den Verlauf der Magnetfeldlinien andeuten. Die Breite der Spalte zwischen der Targethalterung und der Ummantlung wird mit s bezeichnet.

Linie angedeutet wird. Um das Aufheizen des Targets und der Magnete zu vermeiden, wird der Kupferblock von innen mit Wasser gekühlt.

Die beim Sputterprozess erzeugten Fe- und Pt-Atome erfahren im Gasgemisch eine rapide Abkühlung, die zur Übersättigung und zur Keimbildung führt. Das Kühlschild wird mit flussigen Stickstoff umflossen und die unmittelbar an der inneren Wand gemessene Temperatur beträgt $T_{KS} \approx -170$ °C. Zusätzlich wird durch die trichterartige Form des Kühlschildes entlang der Flussrichtung ein höherer lokaler Gasdruck erzeugt. Die in der Nukleationszone sich gebildeten primären FePt-Partikel werden mit dem Gasfluss in den Bereich der Sinterung getragen. Der Druck des Gasgemischs p wird in der Nukleationszone gemessen. Der für die Partikelherstellung experimentell ermittelte optimale Druckbereich liegt bei $0,5 \text{ mbar} < p < 1,0 \text{ mbar}$. Mittels der Gasflussregler können die Flussraten der Gase variiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Gesamtgasfluss von 100 sccm^4 gewählt.

Sinterung

Während der Sinterung fließt das Gasgemisch mit den primären Partikeln durch ein Rohr, das sich innerhalb eines Ofens befindet. Der verwendete Dreizonenofen kann Temperaturen bis zu 1200 °C erzeugen. Um die Höchsttemperatur von 1200 °C zu erreichen, wurde ein Rohr aus einem temperaturbeständigen oxidkeramischen Material (*Degussit AL23*) verwendet. Der innere Durchmesser des Rohrs beträgt $4,7$ cm und die beheizbare Länge liegt bei 70 cm. Somit beträgt das Volumen des durch die Sinterstecke fließenden Gases $1,22$ L.

Deposition

Nach der Nukleation und Sinterung werden die Partikel auf einem senkrecht zu der Flussrichtung des Gases aufgestellten Probenhalter abgeschieden. Der Probenhalter mit den darauf befestigten Substraten wird von innen mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um eine höhere Abscheidungsmenge der Partikel durch die Thermophorese zu erhalten. Die am Probenhalter gemessene Temperatur liegt typischerweise bei -100 °C. Das Gasgemisch wird mittels einer Wälzkolbenpumpe abgepumpt, wobei die damit erzeugte Druckdifferenz auf der gesamten Strecke (von der Sputterquelle aus) ca. $0,2$ mbar beträgt. Auf dem Probenhalter werden typischerweise mit einem Kohlenstofffilm bedeckte Kupfernetzchen (so genannte TEM-Grids, $\varnothing = 3,05$ mm) und $0,38$ - $0,5$ mm dünne Siliziumsubstrate (Größe 4×4 mm mit einer naturoxydierten Oberfläche) befestigt.

⁴sccm – standard cubic cm per minute

Die Anlage zur Partikelherstellung wird unter einem Basisdruck von ca. 10^{-6} – 10^{-7} mbar gehalten, um Kontaminationen zu vermeiden. Während der Partikelherstellung werden hochreine Gase verwendet (99,999 %). Die Reinheit der Targetmaterialien liegt bei 99,99 %.

5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

5.2.1 Bildentstehung in (HR)TEM und STEM

Die strukturellen Eigenschaften der FePt-Partikel werden in dieser Arbeit mittels transmissionselektronenmikroskopischer (TEM) Analyse untersucht. In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Informationen über die Abbildungsarten TEM und TEM im Rastermodus (Scanning-TEM, STEM) und über die hochauflösende TEM (HRTEM) vorgestellt.

Aufbau des Elektronenmikroskops

Ein TEM kann in drei Systeme aufgeteilt werden: Beleuchtungssystem, Abbildungssystem und Bildregistrierung. Die freien Elektronen werden im Beleuchtungssystem durch Glühemission oder Feldemission (Field Emission Gun, FEG) erzeugt. Durch zusätzlich angelegte Hochspannung werden sie typischerweise auf Energien von 100-300 keV beschleunigt. Die Elektronenquelle wird im oberen Teil des Mikroskops platziert. Unterhalb der Quelle befindet sich die Säule des Mikroskops mit einer Reihe von magnetischen Sammellinsen. In Abb. 5.3 ist das Beleuchtungssystem vereinfacht dargestellt. Die Elektronenquelle wird im Punkt A (sog. Crossover) mittels der Kondensorlinse *Kondensor 1 (C1)* abgebildet. Die aus A ausgehenden Strahlen werden auf die Kondensorlinse *Kondensor 2 (C2)* geleitet, wobei diese Linse durch ihre effektive Größe auch als eine Apertur dient – die Strahlen, die unter höheren Winkeln ankommen, werden ausgeblendet. Wird das Mikroskop in einem konventionellen Modus betrieben, d. h. die Probe wird mit parallelen Strahlen ausgeleuchtet (z. B. für HRTEM), so werden die Strahlen durch die *C2*-Linse in der vorderen Brennebene der Objektivlinse (Punkt B) zusammengeführt wie in Abb.5.3 a gezeigt ist. Somit werden die Strahlen nach dem Durchgang durch die obere Objektivlinse parallel gerichtet. Wird in einen Modus des konvergenten (fokussierten) Strahls gearbeitet (STEM), so wird die obere Objektivlinse deaktiviert und durch geeignete Fokussierung der *C2*-Linse kann der Strahl zu einem Punkt zusammengeführt werden wie in Abb.5.3 b dargestellt ist. Eine andere Anordnung für die Arbeit mit einem konvergenten Strahl ist in Abb. 5.3 c gezeigt, wo der Strahl mit einer stark fokussierenden Linse (sog. Kondensor-Objektivlinse), die sich unmittelbar oberhalb der Probe befindet, zusammengeführt wird. Diese Anordnung wird z. B. im VG-STEM verwendet.

Im weiteren Strahlengang erfährt die Elektronenwelle eine Wechselwirkung mit den Atomen des untersuchten Objektes und wird unter verschiedenen Winkeln abgelenkt. Es wird der Fall einer parallelen Beleuchtung betrachtet. Wird ein kristallines Material untersucht, so werden die auf die Probe auftreffenden Strahlen unter bestimmten

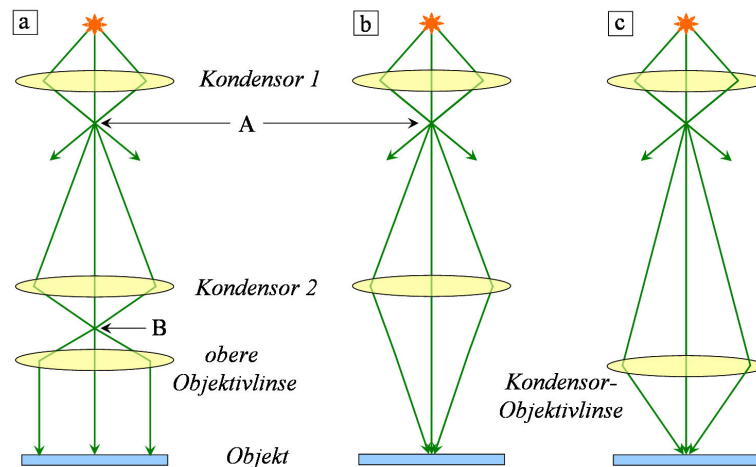


Abb. 5.3: Schematische Darstellung des Strahlenganges im Beleuchtungssystem eines TEM's zwischen der Elektronenquelle und dem Objekt. Im Punkt A wird die Quelle mittels der Kondensator1-Linse abgebildet. a) Durch die Kondensator2-Linse werden die Strahlen im Punkt B zusammengeführt und durch den Einsatz der oberen Objektivlinse parallel auf das Objekt geleitet (für (HR)TEM). b) Mittels der Kondensator2-Linse werden die Elektronenstrahlen zu einem Punkt in der Ebene des Objektes geführt (STEM-Modus). c) Eine andere Anordnung zur Erzeugung eines fokussierten Strahls wird durch den Einsatz von einer Kondensator-Objektivlinse, die in einer unmittelbaren Nähe zum Objekt aufgestellt wird, erreicht.

Winkeln (θ) abgelenkt, die die Bragg-Bedingung

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (19)$$

erfüllen. Die Strahlen, die aus dem Objekt unter gleichem Winkel austreten, werden in der hinteren Brennebene der (unteren) Objektivlinse, die sich unterhalb der Probe befindet, zu einem Punkt zusammengeführt wie in Abb. 5.4 a gezeigt ist. Hier entsteht das Beugungsbild des Objektes. In der Bildebene der Objektivlinse entsteht dagegen eine erste Abbildung der Probe, wo solche Strahlen zu einem Punkt fokussiert werden, die an dem gleichen Ort die Probe verlassen haben. Durch die Änderung der Brennweite der nächstliegenden Linse (Zwischenlinse) wird entschieden, ob das Beugungsbild oder die erste Abbildung weitergegeben und vergrößert werden. Die Vergrößerung eines HR-TEM liegt bei etwa 10^6 . Im Bildregistrierungssystem wird das Bild entweder auf einen Leuchtschirm projiziert oder mit einer CCD⁵-Kamera aufgenommen und kann dann digital verarbeitet werden. Eine detaillierte Beschreibung der Prozesse der Bildentstehung in der Transmissionselektronenmikroskopie ist der Fachliteratur zu entnehmen [74–79].

⁵CCD – Charge Coupled Device

Abbildung im HRTEM

Der Kontrast in einer hochauflösenden Abbildung wird durch Interferenz der Elektronenwelle in der Bildebene erzeugt. Hierbei benutzt man die Näherung des sog. schwachen Phasenobjektes, bei der nur die Phase und nicht die Amplitude der Welle durch die Wechselwirkung mit dem Objekt verändert werden. Das entstehende Interferenzmuster wird mit einem Detektor aufgenommen und wird somit zu einem Amplitudenkontrast umgewandelt, der aber ursprünglich durch den Phasenkontrast zustande kommt. Die HRTEM-Abbildung wird daher als eine Phasenkontrastabbildung bezeichnet.

In folgendem Abschnitt wird die Ausbreitung der Elektronenwelle im Linsensystem des Mikroskops beschrieben. Bei optimalen Beleuchtungsbedingungen sind die einfallenden parallelen Elektronenstrahlen nahezu kohärent und werden in einer guten Näherung als eine ebene monochromatische Welle betrachtet. Durch das elektrostatische Potential des Objektes werden die Bahnen der einfallenden Elektronen verändert, was zu einer Phasenverschiebung der Welle führt. Diese Phasenverschiebung ist nach dem Austritt aus dem Objekt ortsabhängig und ist an den Orten der Atomsäulen maximal. Somit

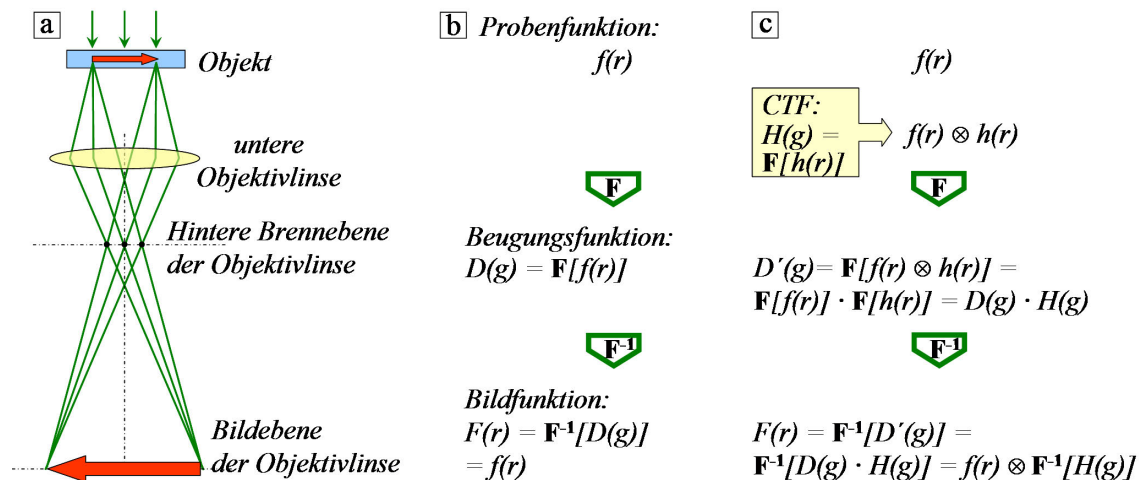


Abb. 5.4: a) Schematische Darstellung des Strahlenganges nach dem Durchgang durch das Objekt. Die untere Objektivlinse liefert die erste Abbildung des Objekts in ihrer Bildebene, wobei in der hinteren Brennebene der Objektivlinse die parallel abgebeugten Strahlen zusammenkommen und das Beugungsbild bilden. b) Formelle Interpretation der in a) dargestellten idealen Abbildungsprozesse. Die Probenfunktion $f(r)$ wird durch eine Fouriertransformation (\mathbf{F}) zu der Beugungsfunktion $D(g)$, die in der hinteren Brennebene der Objektivlinse das Beugungsbild liefert. Durch eine inverse Fouriertransformation (\mathbf{F}^{-1}) entsteht in der Bildebene die erste Abbildung, die mit der Bildfunktion $F(r) = \mathbf{F}^{-1}[D(g)] = f(r)$ beschrieben wird. c) Darstellung des realen Abbildungsvorgangs. Die Probenfunktion $f(r)$ wird durch die CTF-Aberrationsfunktion $H(g) = \mathbf{F}[h(r)]$ der Objektivlinse verändert, wobei eine Faltung von $f(r) \otimes h(r)$ abgebildet wird. Die Beugungsfunktion $D'(g)$ kann als ein Produkt der „idealen“ Beugungsfunktion $D(g)$ und der Aberrationsfunktion $H(g)$ dargestellt werden. Durch eine inverse Fouriertransformation wird in der Bildebene der Bildfunktion $F(r) = f(r) \otimes \mathbf{F}^{-1}[H(g)]$ erzeugt.

trägt die Austrittswelle die strukturellen Informationen des Objektes. Es wird eine sog. Probenfunktion $f(r)$ eingeführt, die die räumliche Verteilung der Streuzentren in der Probe beschreibt. Nach dem Austritt aus dem Objekt entspricht die Verteilung der Elektronen in der Elektronenwelle einer Fouriertransformation (\mathbf{F}) der Probenfunktion: $\mathbf{F}[f(r)]$. Durch die Objektivlinse werden parallel verlaufende Strahlen zum Beugungsbild $D(g)$ in der hinteren Brennebene zusammengeführt. Wird die Abbildung ideal durch die Objektivlinse weitergeleitet, so gilt $D(g) = \mathbf{F}[f(r)]$. Der formelle Abbildungsvorgang wird in Abb. 5.4 b dargestellt. In der Bildebene der Objektivlinse wird durch eine inverse Fouriertransformation (\mathbf{F}^{-1}) der Beugungsfunktion die erste Abbildung erzeugt, die mit einer Bildfunktion $F(r)$ beschrieben wird. Bei einer hier betrachteten idealen Abbildungsentstehung gilt es: $F(r) = f(r)$. Da die Objektivlinse dagegen Abbildungsfehler besitzt, wird ein Punkt des Objektes nicht mehr zu einem Punkt, sondern zu einem „ausgeschmierten“ Scheibchen abgebildet. Hierbei wird eine sog. Punktausschmierungsfunktion $h(r)$ eingeführt (oder engl. point spread function). Die Abbildungsfehler werden somit in die abzubildende Probenfunktion eingepreßt, was durch eine Faltung $f(r) \otimes h(r)$ dargestellt werden kann. In der Beugungsebene wird eine mit den Abbildungsfehlern behaftete „reale“ Beugungsfunktion $D'(g) = \mathbf{F}[f(r) \otimes h(r)]$ erzeugt. Wie in Abb. 5.4 c gezeigt, kann $D'(g)$ als ein Produkt aus der „idealen“ Beugungsfunktion $D(g)$ und einer sog. Kontrasttransferfunktion (CTF, engl. contrast transfer function) $H(g)$ dargestellt werden:

$$D'(g) = D(g) \cdot H(g) \quad (20)$$

$H(g)$ ist eine Aberrationsfunktion, d. h. sie beinhaltet die Abbildungsfehler des Mikroskops. Durch die nicht-idealen Abbildungsbedingungen enthält dann die Bildfunktion $F(r)$ Informationen sowohl über die Verteilung der Streuzentren in dem Objekt als auch über die Abbildungsfehler des Systems. Die Bildfunktion kann als eine Faltung der Probenfunktion mit der inversen Fouriertransformation der CTF dargestellt werden: $F(r) = f(r) \otimes \mathbf{F}^{-1}[H(g)]$. Auf die Kontrasttransferfunktion $H(g)$ wird im Paragraph „Abbildungsfehler und Auflösung“ näher eingegangen.

Abbildungsentstehung in STEM

Im STEM wechselwirkt ein stark fokussierter Strahl mit dem Atomen der Probe. Der untersuchte Bereich wird dann im Rasterverfahren abgescannt. Wird die Abbildung im STEM mittels eines Dunkelfelddetektors erzeugt, so werden solche Elektronen detektiert, die unter einem großen Streuwinkel die Probe verlassen haben. Diese werden dann mit dem ringförmigen HAADF (engl. high angle annular dark field)-Detektor gesammelt,

der sich unterhalb der Probe befindet. Da bei einer elastischen Streuung der Elektronen nach Rutherford der Streuwinkel annähernd mit dem Quadrat der Ordnungszahl anwächst, können Ordnungszahlkontrastabbildungen (oder Z-Kontrastabbildungen) erzeugt werden. Abhängig von der Ordnungszahl der untersuchten Elemente, kann der Detektor entlang der Ausbreitungsrichtung des primären Strahls bewegt werden und somit dem Winkelbereich der detektierten Elektronen angepasst werden. Neben der elastischen Rutherford-Streuung unterliegen die Elektronen des Elektronenstrahls weiteren Streueffekten wie einer diffusen Streuung an Defekten und Korngrenzen und einer quasi-elastischen Phononenstreuung. Diese Effekte werden in der Theorie der inkohärenten Abbildung mittels HAADF betrachtet, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter beschrieben wird. An dieser Stelle wird auf Literatur verwiesen [80–82]. Durch das Zusammenspiel dieser Effekte ist der ortsabhängige Kontrast in den HAADF-Aufnahmen proportional zu Z^a , wobei $1 \lesssim a \lesssim 2$ ist. In den Z-Kontrast-Abbildungen kann der Kontrast im Gegensatz zu den HRTEM-Abbildungen (siehe Paragraph „Abbildungsfehler und Auflösung“) eindeutig interpretiert werden, wobei die Qualität der Abbildungen der der HRTEM entsprechen kann. Besonders bei den Nanopartikeln ist die Analyse der Verteilung der unterschiedlich schweren Elementen mittels HAADF-STEM effektiv, da die Nanopartikel oft zu wenig Material für eine orts aufgelöste spektroskopische Analyse besitzen.

Geräte zur mikroskopischen Untersuchung

Im folgenden Paragraph werden Mikroskope beschrieben, die in dieser Arbeit zur strukturellen Untersuchung verwendet wurden. In Tab. 5.1 werden die wichtigsten Parameter der Geräte zusammengefasst.

a. Tecnai F20 ST

Die HRTEM-Untersuchungen an Nanopartikeln und deren chemische Analyse wurden in dieser Arbeit an dem hochauflösenden TEM Tecnai F20 ST (Super Twin) an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Feldemissionskathode ausgerüstet, die bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben wurde. Der sphärische Aberrationskoeffizient C_S beträgt 1,2 mm und die Punkt-zu-Punkt - Auflösung des Mikroskops liegt bei 0,24 nm. Die HRTEM-Abbildungen wurden mittels einer CCD-Kamera aufgenommen. Die maximale Vergrößerung ist 10^6 -fach. Mit einem kommerziellen Programm *DigitalMicrograph* (Gatan Inc.) werden die digital aufgenommenen Bilder des Formats *dm3* aufgewertet und bearbeitet. Das Mikroskop ist mit den

spektroskopischen Einheiten für energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDXS) und Elektronen-Energieverlustspektroskopie (engl. Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) ausgerüstet (siehe dazu Kapitel 5.3).

b. CM300 UT

Das hochauflösende TEM CM300 UT (Ultra Twin) wurde im National Center for Electron Microscopy (NCEM, Berkeley, USA) für die Aufnahme der für die EWR (Exit Wave Reconstruction)-Methode notwendigen Defokus-Serien verwendet. Das Gerät besitzt eine FEG und wird bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben. Der sphärische Aberrationskoeffizient beträgt 0,6 mm und die Punktauflösung ist 0,17 nm. Die maximale Vergrößerung der Abbildungen liegt bei $3,8 \times 10^7$ -fach. Die Defokus-Serien wurden mit Hilfe des Programms *TrueImage Professional* (FEI Comp.) aufgenommen. Die Rekonstruktion der Phasenabbildung wurde durch die anschließende Auswertung der Defokus-Serien ebenfalls mit dem *TrueImage Professional*-Programm vorgenommen, dessen Bedienung detailliert in [83] beschrieben ist. Die rekonstruierte Phasenabbildung enthält strukturelle Informationen von bis zum Informationslimit von 0,08 nm.

c. VG-STEM 100kV

Die STEM-Abbildungen wurden an einem VG-STEM HB501 mit einem NION-Korrektor von Herrn Quentin Ramasse (NCEM, Berkeley, USA) aufgenommen. Das Gerät ist mit einer Feldemissionskathode ausgerüstet, wobei die Elektronen auf 100 kV beschleunigt werden. Mittels eines eingebauten NION-Korrektors, das eine Anordnung aus quadropolen und oktopolen Linsen darstellt, wird die sphärische Aberration der Kondensor-Objektivlinse minimiert (das resultierende $C_S = -26 \mu\text{m}$) [84]. Die Strahlen werden mit einem HAADF-Detektor in einem Winkelbereich von 4° bis 12° gesammelt. Das Signal vom Szintillator wird durch Photovervielfacher verstärkt und dient zur Ordnungszahlkontrastabbildung. Der Sondendurchmesser kann bis auf 0,1 nm fokussiert werden. Die Punkt-zu-Punkt-Auflösung des Gerätes liegt bei 0,12 nm, wobei durch die nahezu vollständige Korrektur des C_S Bildinformationen bis zum Informationslimit von 0,09 nm gewonnen werden können.

Abbildungsfehler und Auflösung

Ob ein Punkt des Objektes auch zu einem Punkt abgebildet wird, wird durch das abbildende System des Mikroskops bestimmt. Wie auch in einem lichteoptischen System wird die Qualität der Abbildung durch Aberrationen des Abbildungssystems beeinträchtigt.

Mikroskopie		Hochspannung	C_s	Punktauflösung	Infolimit
(HR)TEM	Tecnai F20 ST	200 kV	1,2 mm	0,24 nm	0,12 nm
	CM300 UT	300 kV	0,6 mm	0,17 nm	0,08 nm
STEM	VG-STEM (+ NION)	100 kV	- 26 μ m (NION-Korrektor)	0,12 nm	0,09 nm

Tab. 5.1: Parameter der in der Arbeit verwendeten Geräte für HRTEM (Tecnai F20 ST und CM300 UT) und STEM (VG-STEM).

Magnetische Linsen sind auch wie die optischen durch Abbildungsfehlern wie Astigmatismus und sphärische Aberration geprägt. Im TEM werden die Aberrationen des Abbildungssystems bzw. deren Einfluss auf die Phase der Welle in der Kontrasttransferfunktion $H(g)$ (engl. contrast transfer function, CTF) zusammengefasst:

$$H(g) = A(g) E(g) \sin(\chi(g)), \quad (21)$$

wobei g die sog. Raumfrequenz als inverser Ortsabstand bezeichnet. Die Gleichung gilt für dünne (ca. bis zu 20 nm) Proben, wo die Näherung eines schwachen Phasenobjektes gemacht werden kann, d. h. nur die Phase der Elektronenwelle wird durch die Wechselwirkung mit dem Objekt verändert. Hierbei beschreibt $A(g)$ den Einfluss der Objektivblende, d. h. mit diesem Term wird die Tatsache, dass die Strahlen ab einem bestimmten Winkel abgeschirmt werden, berücksichtigt ($A(g) = 1$ innerhalb und $A(g) = 0$ außerhalb des für Elektronenstrahl transparenten Teils der Blende). $E(g)$ beschreibt die Dämpfung der Amplitude der Welle bei höheren Raumfrequenzen g . Durch die $E(g)$ wird der maximale Wert für die ungedämpften Raumfrequenzen und somit der minimale Wert für die abgebildeten Abstände (so genannte Informationslimit) festgelegt. Die Komponente $\sin(\chi(g))$ beschreibt den Einfluss der sphärischen Aberration und des Defokuses. Da dieser Term sinusförmig verläuft, wird damit das Vorzeichen des weitergegebenen Kontrastes in Abhängigkeit von der Raumfrequenz g bestimmt. $\chi(g)$ wird folgend definiert:

$$\chi(g) = 0,5\pi C_s \lambda^3 g^4 + \pi \Delta f \lambda g^2, \quad (22)$$

wobei C_s sphärischer Aberrationskoeffizient der Objektivlinse, λ Wellenlänge des Elektronenstrahls und Δf Defokus sind. Die Wellenlänge des Strahls wird von der Beschleunigungsspannung der Elektronenquelle bestimmt und beträgt bei 200 kV ca. 0,003 nm (bzw. 0,002 nm bei 300 kV). Defokus Δf beschreibt den Abstand zwischen der scharf

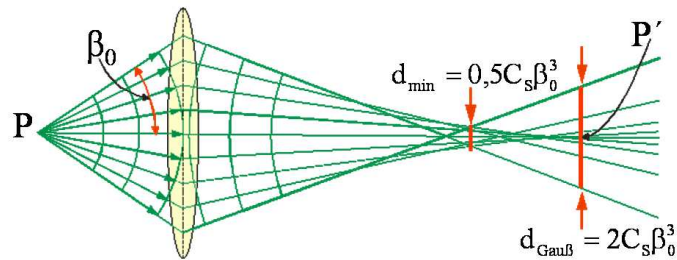


Abb. 5.5: Schematische Darstellung des Strahlengangs durch eine Linse unter sphärischer Aberration, wobei für die Strahlen, die durch den Randbereich der Linse gehen (Öffnungswinkel β_0), die Brennweite kürzer ist als für die achsennahe Strahlen. Dadurch wird ein Punkt P zu einem Scheibchen P' des Durchmessers $d_{Gauß} = 2 C_S \beta_0^3$ in der Gauß'schen Bildebene abgebildet. Der minimale Durchmesser liegt vor der Bildebene und beträgt $d_{min} = 0,5 C_S \beta_0^3$.

abzubildenden Objektebene und der Austrittsebene der Welle. Dieser Wert kann am Gerät präzise variiert werden und somit kann der Verlauf der CTF modifiziert und der entstehende Bildkontrast optimiert werden. Die sphärische Aberration der Objektivlinse (oder auch Öffnungsfehler genannt) beschreibt die Tatsache, dass für die Strahlen, die durch den Randbereich der Linse gehen, die Brennweite kürzer ist als für achsennahe Strahlen wie in Abb. 5.5 schematisch gezeigt ist. Elektronen, die ausgehend vom Punkt P die Linse unter Winkeln β mit $0 < \beta < \beta_0$ durchlaufen (β_0 – der Öffnungswinkel der Linse) würden gemäß der geometrischen Optik in der Gauß'schen Bildebene als Punkt P' abgebildet. Aufgrund der sphärischen Aberration verbreitert sich der Punkt zum „Scheibchen“ mit einem Durchmesser von $d_{Gauß} = 2 C_S \beta_0^3$. Wie man der Abb. 5.5 entnimmt, bündeln sich die Strahlen vor der Gauß'schen Bildebene so, dass der Durchmesser des Strahls nur einen Viertel von $d_{Gauß}$ beträgt und für die gegebenen Abbildungsverhältnisse minimal ist: $d_{min} = 0,5 C_S \beta_0^3$. Der Strahldurchmesser korreliert direkt mit der bereits oben eingeführten Punktausschmierungsfunktion $h(g)$. Daher wird der minimale Durchmesser d_{min} als Punkt der minimalen Verwirrung genannt (engl. point of least confusion).

Der Verlauf der CTF-Funktion ist in Abb. 5.6 exemplarisch für $\Delta f = -34$ nm dargestellt (berechnet für HRTEM des Types CM300 UT). Die Änderung der Funktion $E(g) \sin(\chi(g))$ ist gegen Raumfrequenzen (untere X-Achse k , nm^{-1}) bzw. Ortsabstände (obere X-Achse r , nm) aufgetragen. Die Oszillationen der Funktion kommen durch die Komponente $\sin(\chi(g))$ zustande, wobei der Dämpfungsterm $E(g)$ sich wie eine Einhüllende auf den Verlauf auswirkt und die Amplitude bei höheren k -Werten bzw. niedrigeren Ortsabständen r auf Null absinkt. Der minimale Wert von r legt das so genannte Informationslimit fest. Dieser Wert wird durch folgende Parameter bestimmt:

$$r_{Limit} \sim \sqrt{\lambda C_C \left(\frac{\Delta E}{E} + \frac{2\Delta I}{I} \right)^2}, \quad (23)$$

wobei C_C Koeffizient der chromatischen Aberration, $\frac{\Delta E}{E}$ relative Verbreiterung der kinetischen Energie der Elektronen und $\frac{\Delta I}{I}$ relative Schwankung des Linsenstroms der Objektivlinse sind. Durch diese Parameter wird der minimale Abstand zwischen den Objektpunkten, der aufgelöst werden kann, festgelegt.

Ändert die Funktion ihr Vorzeichen, so kehrt der abgebildete Kontrast um: bei den negativen Werten erscheinen zum Beispiel die abgebildeten Atome dunkel, bei den positiven Werten - hell. Während des Nulldurchgangs wird kein Kontrast weitergegeben – die Information bei diesen Raumfrequenzen geht dann verloren wie in Abb. 5.6 mit weißen Kreisen bzw. weißem Pfeil angedeutet wird. Eine direkte Interpretierung der Bilder kann daher nur vor dem ersten Nulldurchgang der CFT gemacht werden. Der erste Nulldurchgang liefert somit den Wert für die Punkt-zu-Punkt-Auflösung r_{ptp} :

$$r_{ptp} \sim C_S^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (24)$$

Die Punkt-zu-Punkt-Auflösungsgrenze liefert ein Limit für die quantitative Auswertung der Abbildung. Daher nur die Abstände $r < r_{ptp}$ können direkt interpretiert und

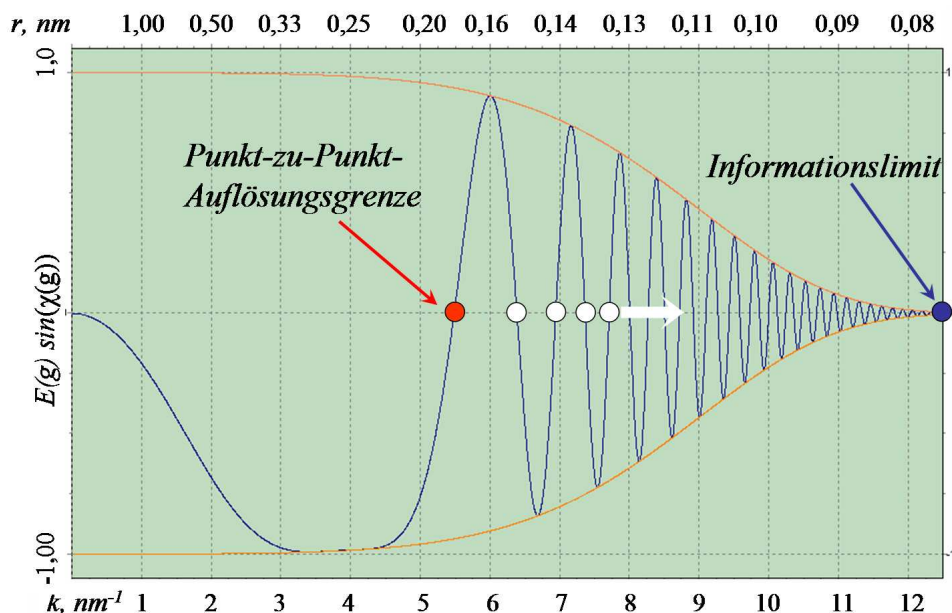


Abb. 5.6: Verlauf der CTF unter einem Defokus $\Delta f = -34 \text{ nm}$ für HRTEM CM300 UT in Abhängigkeit von den Raumfrequenzen (k, nm^{-1}) bzw. Ortsabständen (r, nm). Der erste Nulldurchgang der CTF bestimmt die Punkt-zu-Punkt-Auflösungsgrenze und die maximale Raumfrequenz (bzw. der minimale Abstand) – den Informationslimit. An jedem Nulldurchgang der Funktion geht die übertragene Information verloren (mit weißen Kreisen angedeutet).

ausgewertet werden, auch wenn die Abbildung strukturelle Informationen bis zu r_{Limit} enthält. Die Fläche unterhalb der CTF bei $r < r_{ptp}$ muss für eine intensitätsreiche Übertragung maximal sein. Die Lage der Punkt-zu-Punkt-Auflösungsgrenze und der Verlauf der CTF hängen stark vom Defokus ab. Die optimalen Bedingungen – maximale Punkt-zu-Punkt-Auflösung sowie maximale Amplitude der CTF – werden bei einem bestimmten Defokus erreicht, der als Scherzer-Defokus Δf_{Sch} bezeichnet wird. Die in der Abb. 5.6 dargestellte CTF wurde bei $\Delta f = -34$ nm berechnet, der für das ausgewählte Gerät CM300 UT als Scherzer-Defokus gilt. Daher beträgt die Punkt-zu-Punkt-Auflösung für dieses Mikroskop $r_{ptp} = 0,17$ nm wie aus der Tab. 5.1 zu entnehmen ist. Dieser für die Mikroskopie optimaler Defokus wird folgend berechnet:

$$\Delta f_{Sch} = -(C_S \lambda)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

Aufgenommen exakt im Scherzer-Defokus, besitzt eine HRTEM-Aufnahme einen minimalen hell-dunkel Kontrast, da die Amplitude im großen Bereich der Raumfrequenzen gleich bleibt. Um eine kontrastreichere Abbildung zu erhalten, wird typischerweise der Defokus auf $1,2\Delta f_{Sch}$ eingestellt (der Verlauf der CTF bei $1,2\Delta f_{Sch}$ ist im oberen Teil der Abb. 5.7 a zu sehen).

Allerdings auch dann, wenn man unter optimalen Abbildungsbedingungen arbeitet, können die Positionen der Atome nicht immer eindeutig bestimmt werden. Zu einem hängt der abgebildete Kontrast von der Dicke der Probe ab: die Intensität der Austrittswelle oszilliert in Abhängigkeit von der Dicke des Objekts [74]. Diese Oszillation ist zudem von der Atommasse des Materials abhängig. Bei FePt bleibt der Kontrast nur unterhalb einer Dicke von 3-4 nm stetig [85]. Somit kann sich der Kontrast innerhalb einer Probe durch die unterschiedliche Probendicke umkehren. Dieser Effekt kann insbesondere bei den Nanopartikeln durch ihre sphärische Form vorkommen. Zum anderen, haben sog. Delokalisierungseffekte einen starken Einfluss auf die Qualität und Interpretierbarkeit der HRTEM-Abbildungen. Bei der Delokalisierung wird ein Fortsetzen der Gitterabbildung außerhalb des Partikels beobachtet. Dies führt dazu, dass die Oberfläche nicht mehr korrekt abgebildet wird. Der Effekt der Delokalisierung hängt direkt mit der sphärischen Aberration zusammen. Eine Methode, die es erlaubt, direkt interpretierbare hochaufgelöste Abbildungen zu erzeugen, wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

5.2.2 Methode der „Exit Wave Reconstruction“

Wie schon in vorigen Abschnitt gezeigt wurde, wird die HRTEM-Abbildung von den Aberrationen des Abbildungssystems geprägt: $F(r) = f(r) \otimes \mathbf{F}^{-1}[H(g)]$. Durch eine Ermittlung der Kontrasttransferfunktion $H(g)$ kann die Probenfunktion $f(r)$, die die

Verteilung der Streuzentren in dem Objekt beschreibt, extrahiert werden. Dieser Ansatz beruht auf einem Zurückverfolgen der Elektronenwelle direkt nach dem Austreten aus dem Objekt. Die Austrittswelle wird aus der erhaltenen Abbildung „rekonstruiert“, daher trägt diese Methode den Namen „Exit Wave Reconstruction“ (EWR) [86–88]. Die Bildregistrierungseinheit kann nur die Intensitätsverteilung, die durch die Interferenz der Elektronenwellen zustande kommt, aufnehmen. Die Phaseninformation, die die Verteilung der Streuzentren (Atome) in dem Objekt wiedergibt, geht dabei verloren. Mittels der EWR-Methode ist es dagegen möglich, die Phasenabbildung des Objektes zu extrahieren. Dafür muss eine HRTEM-Bilderserie mit Defokusvariation aufgenommen werden. Eine Besonderheit der Methode ist dabei, dass die HRTEM-Aufnahmen für die Defokusserien nicht unter für die HRTEM-Abbildung optimalen Defokus aufgenommen werden, sondern unter einem sog. Defokus der minimalen Aberration: Lichte-Defokus. In den nächsten Paragraphen wird auf die einzelnen Punkte eingegangen.

Lichte-Defokus

Wie schon im vorigen Paragraph erwähnt, werden höhere Raumfrequenzen durch den Verlauf der CTF im Scherzer-Defokus gedämpft. So werden durch die geringere Amplitude der CTF die Bilddetails in der Nähe des Informationslimits nicht aufgelöst. Um den Verlauf der Einhüllenden zu verändern und die Dämpfung bei höheren Raumfrequenzen zu minimieren, wird der Defokus auf einen sog. Lichte-Defokus eingestellt [89]. Lichte-Defokus wird als Defokus der minimalen Ausschmierung genannt (engl. defocus of least confusion). Dies kann anschaulich durch ein Zusammenhang zwischen der Punktausschmierungsfunktion und dem sphärischen Aberrationskoeffizienten dargestellt werden (siehe auch Paragraph „Abbildungsfehler und Auflösung“, Abb. 5.5). Während im Scherzer-Defokus die Bildebene der Gauß’schen Ebene entspricht, wo die Bildpunkte auf $d_{Gauß}$ verbreitet werden, wird im Lichte-Defokus die Ebene abgebildet, wo die Verbreiterung minimal ist (sog. plane of least confusion) und der Strahl auf den Durchmesser d_{min} aufgeweitet ist (siehe Paragraph „Abbildungsfehler und Auflösung“). Somit ist die Punktausschmierung unter Lichte-Defokus minimal. Der Lichte-Defokus kann durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$\Delta f_{Lichte} = -0,75 C_S \left(\frac{\lambda}{r_{Limit}} \right)^2 \quad (26)$$

Der Verlauf der CTF im Lichte-Defokus ($\Delta f_{Lichte} = -273nm$) im Vergleich zu dem Verlauf im (optimierten) Scherzer-Defokus ist in Abb. 5.7 a für das Mikroskop CM300 UT dargestellt. Aus diesem Vergleich ist zu sehen, dass im Lichte-Defokus die Amplitude der CTF praktisch keine Dämpfung bis zu dem Informationslimit (blauer Punkt) erfährt.

Allerdings, im Gegensatz zu der CTF im Scherzer-Defokus, oszilliert der Kontrast dabei fast in dem ganzen Bereich der Raumfrequenzen und die Punkt-zu-Punkt-Auflösung (roter Punkt) verschlechtert sich dramatisch. Dabei verschlechtert sich auch die Qualität der HRTEM-Abbildung – die Aufnahme im Lichte-Defokus ist im Vergleich zu der Aufnahme im Scherzer (Abb. 5.7 b) unterfokussiert wie in Abb. 5.7 c zu sehen ist. Für eine direkte Darstellung sind die Aufnahmen im Lichte-Defokus also ungeeignet, aber sie enthalten strukturelle Informationen bis hin zum Informationslimit des Mikroskops.

Allerdings, entfallen dabei solche Informationen, die durch die zahlreichen Null-durchgänge der CTF verloren gehen. Sie können durch Aufnahme der HRTEM-Bilder mit schrittweise veränderndem Defokus zurückgewonnen werden [87,90]. Die Aufnahme der Defokus-Serien als ein „Lückenfüller“ wird im Verfahren der EWR verwendet, das im nächsten Paragraph beschrieben wird.

Rekonstruktion der Austrittswelle durch Defokusserie

Um die Phaseninformation der Austrittswelle zu gewinnen, werden n (typischerweise $n = 20$) HRTEM-Abbildungen mit Defokusvariationen im Bereich des Lichte-Defokuses in Schritten von ca. 2 nm aufgenommen. Diese Bilder werden anschließend zur Ermittlung der Phasenabbildung mittels eines iterativen Verfahrens MAL (maximum-likelihood method) [91] benötigt. Das Verfahren besteht aus folgenden Schritten:

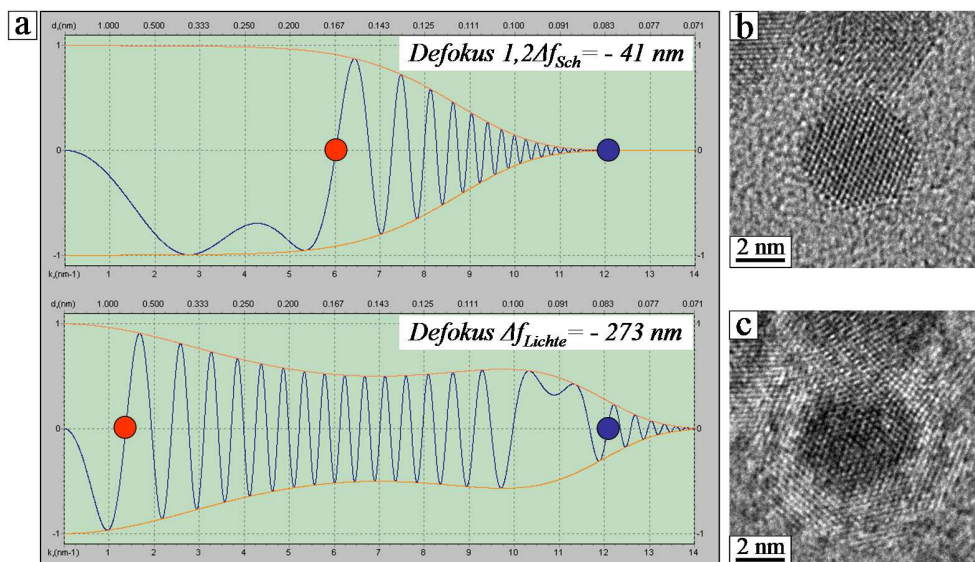


Abb. 5.7: a) Verlauf der CTF für das Mikroskop CM300 UT im optimierten Scherzer-Defokus ($1,2\Delta f_{Sch} = -41 \text{ nm}$) und im Lichte-Defokus ($\Delta f_{Lichte} = -273 \text{ nm}$). Der rote Punkt zeigt die Position der Punkt-zu-Punkt-Auflösungsgrenze, der blaue – den Informationslimit. b) bzw. c) HRTEM-Aufnahmen eines FePt-Nanopartikels im Scherzer-Defokus bzw. im Lichte-Defokus.

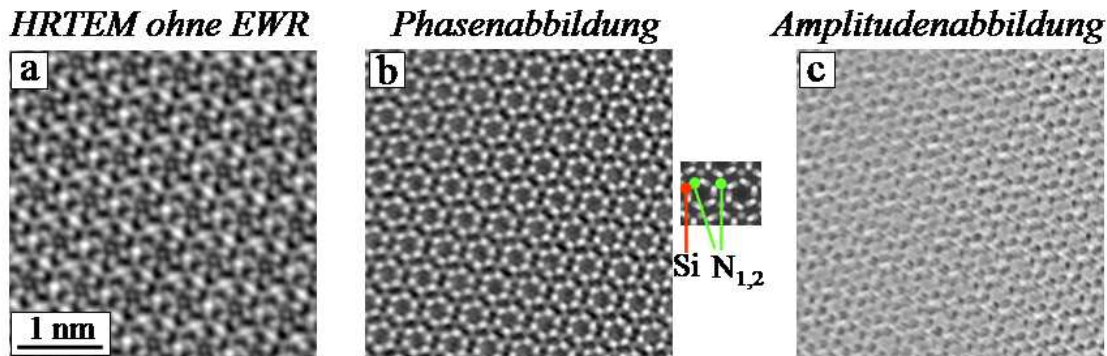


Abb. 5.8: Hochauflösende Abbildungen einer Schicht aus Siliziumnitrid (Si_3N_4) a) HRTEM-Abbildung im Scherzer-Defokus (CM300 UT). b) Mittels EWR-Methode rekonstruierte Phasenabbildung, wobei die Anordnung der Si- und N-Atome einer computersimulierten Abbildung (Ausschnitt rechts) entspricht [94]. c) Mittels EWR-Methode erhaltenes kontrastarmes Amplitudenbild.

Schritt 1. Die n Defokus-Aufnahmen werden als n Bildfunktionen $F(r)$ betrachtet. Aus den Bildfunktionen $F(r)$ können die „realen“ Beugungsfunktionen $D'(g)$ für jeden Defokus durch eine Fouriertransformation berechnet werden (siehe Ab. 5.4 b).

Schritt 2. Es wird durch Angabe der Parameter des Gerätes die Kontrasttransferfunktion $H(g)$ für jeden verwendeten Wert des Defokuses berechnet. Für das Berechnen von CTF müssen folgende Parameter in das Programm *TrueImage Professional* eingegeben werden: Beschleunigungsspannung, sphärische Aberrationskoeffizient, Öffnungswinkel, Informationslimit, Defokus und die Genauigkeit der Defokuseinstellung sowie die Parameter der aufnehmenden CCD-Kamera. Die Genauigkeit der eingegebenen Parameter ist für das Ergebnis von großer Bedeutung. Diese können auch nachgemessen werden, wozu es in der Literatur mehrere Verfahren angegeben werden [87,92].

Schritt 3. Mit Hilfe der Gl. 20 können aus $D'(g)$ und $H(g)$ die n „idealen“ Beugungsfunktionen $D(g)$ berechnet werden. Daraus wird mittels einer sog. Paraboloidmethode [93] ein erster „Vorschlag“ für die Austrittswelle erzeugt.

Schritt 4. Aus der simulierten Austrittswelle wird durch das Anwenden der Aberrationsfunktion $H(g)$ eine eigene Defokusserie simuliert und mit der experimentell aufgenommenen Serie verglichen (MAL-Methode). Stimmen sie nicht überein, so wird die Austrittswelle korrigiert und die MAL-Methode iterativ fortgesetzt. Stimmen die simulierten und die experimentell aufgenommenen Abbildungen überein, so wird die resultierende Austrittswelle in Form von Amplituden- und Phasenbilder dargestellt.

Amplituden- und Phasenabbildungen

In Abb. 5.8 sind Abbildungen von einer Siliziumnitridschicht dargestellt, die in der Fachliteratur als Beweis für eine erfolgreiche Anwendung der EWR-Methode vorgestellt wurden [94]. In Abb. 5.8 a ist eine HRTEM-Aufnahme, die im Scherzer-Defokus am CM300 UT gemacht wurde, dargestellt. Abb. 5.8 b zeigt eine mittels EWR rekonstruierte Phasenabbildung der Probe. Vergleicht man die Phasenabbildung mit der „konventionellen“ Aufnahme in Abb. 5.8 a, so fällt es auf, dass die rekonstruierte Abbildung viel mehr strukturelle Informationen bietet und die Positionen der Atome klarer definiert sind. Betrachtet man die Anordnung der Atome in Abb. 5.8 b, so stimmt sie mit der durch eine Computersimulation erwarteten, die rechts in Abb. 5.8 b dargestellt ist. Das Amplitudenbild in Abb. 5.8 c enthält praktisch keine strukturelle Informationen und ist relativ kontrastarm. Die Trennung der Amplitude und der Phase wird typischerweise manuell nachgearbeitet, wobei das Amplitudenbild so kontrastarm wie möglich eingestellt wird, da im HRTEM die abzubildenden Objekte als schwache Phasenobjekte gelten. Als Ergebnis der EWR wird dann meist die Phasenabbildung dargestellt. Dadurch, dass man noch zwischen den zueinander nächstliegenden Si- und N-Atomen im Phasenbild unterscheiden kann, die im Abstand von 0,08 nm liegen, wurde in [94] gezeigt, dass durch die EWR-Methode strukturelle Details bis zum Informationslimit des Mikroskops sichtbar werden (siehe Tab. 5.1). Auch solche Effekte wie Delokalisierung der Kontraste, die insbesondere bei den Nanopartikeln die Analyse erschweren, werden durch die Methode eliminiert, da deren Auftreten direkt mit der sphärischen Aberration verbunden ist, welche durch die EWR beseitigt wird.

5.2.3 HRTEM-Simulationen

Die in dieser Arbeit präsentierten HRTEM-Simulationen zur verschiedenen Strukturen der FePt-Nanopartikel wurden mittels eines kommerziellen Softwarepakets *Cerius2* (Accelrys, Inc.) erzeugt. Das Paket besteht aus zwei Modulen: Modul „Crystal Builder“ zur Aufbau der Nanopartikelkristalle und Modul „HRTEM“ zur Simulation der HRTEM-Kontraste. Die Kristallmodelle werden durch Eingabe der Atomsorte, der kristallinen Struktur und der realen Gitterparameter erzeugt. Die Modelle der Nanopartikel werden durch manuelle Facettierung oder durch Zusammensetzung aus mehreren Einheiten erhalten. Für die HRTEM-Simulation wird das Modell in eine größere Kristallzelle eingesetzt, um störende Randeffekte durch einprogrammierte periodische Randbedingungen zu vermeiden. Im „HRTEM“-Modul werden die Abbildungen mittels des sog. Multi-Slice-Verfahrens generiert [95]. Dieses iterative numerische Verfahren simuliert die Ausbreitung der Elektronenwelle durch das Kristallmodell und durch das Abbildungssystem des Mikroskops. Um die Ausbreitung der Welle im Objekt zu simulieren, wird

der Kristall in dem Multi-Slice-Verfahren senkrecht zum einfallenden Strahl in Schichten aufgeteilt, wodurch die Wechselwirkung der Welle mit dem Kristall als eine Aufeinanderfolge ebener Beugungsprozesse angenähert wird. Als theoretische Grundlage zur Beschreibung der Elektronenbeugung im Objekt dient eine von *Cowley und Moodie* gegebene Formulierung der dynamischen Beugungstheorie [96]. Im nächsten Schritt wird der Einfluss der Aberrationen des Abbildungssystems auf die Phase der Welle simuliert, wobei die realen Parameter des Gerätes benutzt werden. Eine ausführliche Beschreibung des Prozesses und der Programmbedienung ist in [66] zu finden. Die in dieser Arbeit vorgestellten HRTEM-Simulationen werden unter folgenden Parametern durchgeführt:

Die Dicke der Scheiben, in die der Kristall während der Simulation mittels der Multi-Slice-Methode geschnitten wird, beträgt 0,2 nm. Die Größe der Kristallzelle, in die die Modelle für die HRTEM-Simulation eingesetzt werden, beträgt 1,3- bis 1,5-fache des Partikeldurchmessers. Als Parameter des Mikroskops wurden benutzt: Beschleunigungsspannung $U = 300$ kV, Öffnungswinkel $\beta_0 = 0,15$ mrad, Radius der Objektivblende $k_{max} = 7nm^{-1}$. Da die HRTEM-Simulationen mit dem Ziel durchgeführt wurden, sie mit den EWR-rekonstruierten, aberrationskorrigierten Phasenabbildungen zu vergleichen, wird der Koeffizient der sphärischen Aberration C_S in der Simulation auf Null gesetzt.

5.3 Elementspezifische Analyse im TEM

Neben den strukturellen Untersuchungen ist im TEM eine elementspezifische ortsauflösende Analyse der Proben mittels der integrierten spektroskopischen Module möglich. Die spektroskopischen Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) und Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS).

5.3.1 EDXS

Die spektroskopische Analyse der Röntgenstrahlen, die durch Auftreffen der Elektronen auf das untersuchte Material im TEM erzeugt werden, erlaubt eine Bestimmung der Zusammensetzung der Probe. Ein hochenergetisches Elektron des Elektronenstrahls löst ein anderes Elektron aus dem Material der Probe heraus. Der hierbei freigewordene energetische Zustand wird von einem Elektron aus den höher liegenden Niveaus besetzt. Dabei wird die Energiedifferenz in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt wie schematisch in Abb. 5.9 a dargestellt wird. Die Energie des entstehenden Photons ist elementspezifisch. Findet z. B. ein Übergang des Elektrons von einer M- auf eine L-Schale, so wird der elektronische Übergang als L_α genannt. Wird die Anzahl der erzeugten Röntgenphotonen in Abhängigkeit von der Energie aufgetragen, so entstehen Intensitätsmaxima,

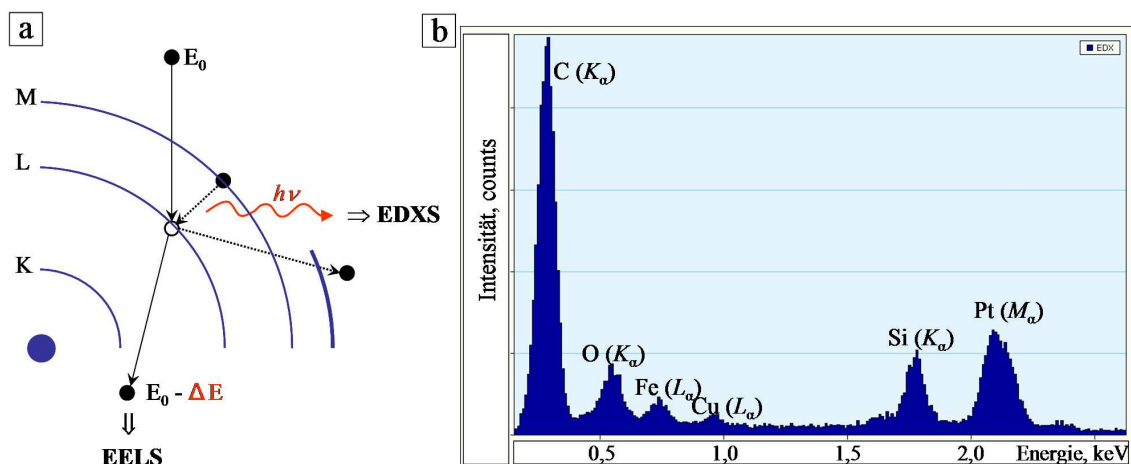


Abb. 5.9: a) Schematische Darstellung der inelastischen Wechselwirkung des Elektrons der Energie E_0 mit einem Atom. Durch eine Ionisation des Atoms findet ein Übergang von M- auf die L-Schale, wobei ein Röntgenphoton der Energie $h\nu$ ausgesandt wird. Die Anzahl der Photonen aufgetragen nach Energie liefert ein EDX-Spektrum. Der Energieverlust ΔE des auftreffenden Elektrons wird im EEL-Spektrum analysiert. b) Ein EDX-Spektrum mit den identifizierten Maxima, die mit Kennungen der entsprechenden elektronischen Übergänge markiert sind. Durch eine gewichtete Integration der einzelnen Maxima wird die atomare Zusammensetzung ermittelt.

deren Positionen der Energiedifferenz zwischen den inneren Schalen entsprechen und somit elementspezifisch sind. In Abb. 5.9 b ist ein EDX-Spektrum dargestellt, wo die Maxima mit den Kennungen der entsprechenden elektronischen Übergänge der identifizierten Elemente markiert sind. Durch eine gewichtete Integration der Maxima wird das Konzentrationsverhältnis der Elemente bestimmt.

Die Röntgenstrahlung wird von einem seitlich angebrachten Detektor erfasst, der die Energie jedes eintreffenden Röntgenphotons misst und analysiert. Wird ein Röntgenphoton im sensitiven Bereich des Detektors absorbiert, so entstehen im dessen halbleitenden Material Elektron-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie des Photons ist. Die Energieauflösung des verwendeten EDX-Detektors beträgt ca. 150 eV, wobei die Spektren mit einer Dichte von 10 eV pro Pixel dargestellt werden. Die gemessenen Energiemaxima werden dann den Elementen zugeordnet. Mit dem EDXS-System wird in dieser Arbeit die atomare Zusammensetzung der FePt-Partikel bestimmt. Die Analyse liefert eine Genauigkeit von ca. ± 5 at. %.

5.3.2 EELS

Bei der Wechselwirkung der hochenergetischen Elektronen mit den Atomen des Materials findet neben Erzeugung von Röntgenstrahlen ein weiterer wichtiger Effekt statt - das auftreffende Elektron verliert einen Teil seiner kinetischen Energie, ΔE , die zur Ionisation des Atoms benötigt wurde, wie schematisch in Abb. 5.9 dargestellt ist. Nachdem die Elektronen die Säule des Elektronenmikroskops durchgelaufen haben, werden sie in einem Energiefilter (Gatan Imaging Filter, GIF) durch ein so genanntes magnetisches Prisma geleitet und nach Energien räumlich aufgefächert. In Abb. 5.10 wird der schematische Aufbau des GIF's dargestellt. Die nach Energien aufgefächerte Elektronen werden dann mit einem orts aufgelösten Detektor (einer CCD-Kamera) aufgenommen und vervielfacht. Die Anzahl der Elektronen aufgetragen nach ihrem Energieverlust ΔE liefert ein Energieverlustspektrum. Typischerweise kann Energiebereich von 0 bis ca. 2 keV untersucht werden.

In einem EEL-Spektrum unterscheidet man drei Energiebereiche. Es wird zwischen Bereichen von 0 bis ca. 5 eV (Zero-loss), bis 50 eV (Low-loss) und ab 50 eV (High-loss) unterschieden wie in Abb. 5.11 schematisch dargestellt wird. Die vorwiegende Anzahl der Elektronen im TEM erfährt keine inelastische Wechselwirkung mit der Probe und wird zur hochauflösenden Abbildung benutzt. Diese Elektronen passieren entweder ungestreut oder elastisch gestreut die Probe und erzeugen das intensitätsreichste Zero-loss-Maximum im Spektrum. Die Halbwertsbreite dieses Maximums ergibt die Energieauflösung des Spektrums und wird durch Justieren der GIF-Einrichtung auf einen minimalen Wert eingestellt. Bei einem Energieverlust von ca. 10-30 eV tritt ein so genannter

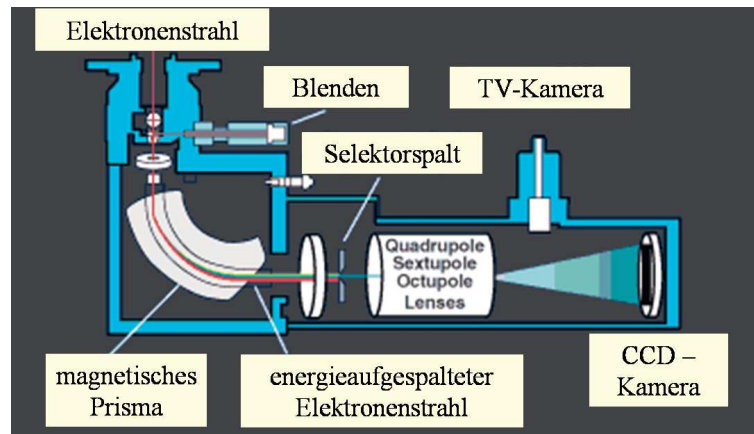


Abb. 5.10: Schematische Darstellung des Aufbaus von Gatan Imaging Filter (GIF).

Plasmon-Maximum im Spektrum auf. Dieser Energieverlust entsteht durch Erzeugen einer Plasmonschwingung - einer kollektiven Anregung der Valenzelektronen. Die relative Intensität des Plasmon-Maximums zum Zero-loss-Maximum steigt mit der Dicke der Probe an. Liegt das Verhältnis höher als 0,2, so erweist sich die Probe als zu dick für die EELS-Analyse. Die typischen Probendicken, die für die Analyse mittels EELS gefordert werden, liegen abhängig vom Material bei 10-30 nm. Im High-loss-Energiebereich befinden sich intensitätsärmere Anregungen, die durch Ionisation der Probenatome zustande kommen. Da die Wahrscheinlichkeit zur Anregung eines Schalelektrons mit zunehmender kinetischer Energie des auftreffenden Elektrons sinkt, entstehen im Energieverlustspektrum charakteristische Ionisationskanten wie in Abb. 5.11 schematisch gezeigt ist. Die energetische Lage der Kanten ist elementspezifisch. Reicht die übertragene

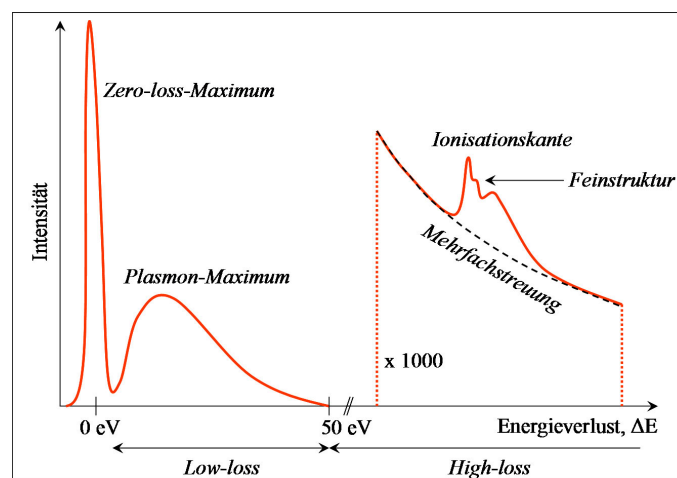


Abb. 5.11: Schematische Darstellung eines EEL-Spektrums aufgeteilt in drei Energiebereiche: Zero-loss, Low-loss und High-loss. Eine Ionisationskante im High-loss-Bereich wird durch exponentiell abfallenden Hintergrund untergeben, der durch Mehrfachstreuung der Elektronen zustande kommt.

Energie, um die Elektronen in die freie Zustände der äußersten Schalen anzuregen, so kommt es zu einer Feinstruktur (Abb. 5.11), sog. ELNES (engl. energy-loss near edge structure). Durch die Lage der Ionisationskanten und durch ihre Feinstruktur können Informationen über chemische Bindungen gewonnen werden [74–76].

Das EEL-Spektrum in High-loss-Bereich ist von einem exponentiell abfallenden Untergrund begleitet wie in Abb. 5.11 gezeigt ist. Dieser Untergrund kommt durch mehrfach gestreute Elektronen zustande und trägt keine charakteristischen Informationen. Ist die Probe zu dick, so überwiegt die Mehrfachstreuung und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Spektrums (d. h. das Verhältnis der Kantenintensität zum Untergrund) sinkt. Aus diesem Grund können wie schon oben erwähnt nur relativ dünne Präparate untersucht werden. Bevor die High-loss-Spektren analysiert werden, muss der Untergrund durch Abziehen einer angepassten Funktion entfernt werden. Die exponentiell abfallende Funktion wird auf das gegebene digitale Spektrum mittels des Tools „Background Subtraction“ im Programm *DigitalMicrograph* angepasst und abgezogen.

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten EEL-Spektren hat die Halbwertsbreite des Zero-Loss-Peaks und somit die Energieauflösung ca. 0,8-0,9 eV betragen. Das Signal wurde mit einer Dichte von 0,1 bis 0,3 eV pro Pixel mit dem CCD-Chip aufgenommen.

5.3.3 EFTEM

Wird ein Spalt (sog. Selektorspalt) in die energiedispersive Ebene des GIF-Spektrometers eingeführt, so werden nur Elektronen mit bestimmten Energien durchgelassen. Das in GIF vorhandene Abbildungssystem, das aus einer Reihe von Multipollinsen besteht, liefert dann ein ausschließlich durch diese Elektronen erzeugtes Bild. Dieser Aufnahmemodus wird energiegefiltertes TEM genannt (engl. Energy Filtered TEM, EFTEM). Um eine elementspezifische Abbildung zu erhalten, werden zuerst mittels EELS im ausgesuchten Energiebereich drei Energiefenster einer Breite von ca. 10-30 eV gesetzt: zwei vor der untersuchten Kante (pre-edge) und eins auf dem Intensitätsmaximum (post-edge) wie in Abb. 6.23 a gezeigt ist.

Die zwei pre-edge-Fenster dienen dazu, den Untergrund des EEL-Spektrums im Bereich des post-edge-Fensters zu berechnen und die Effekte der Mehrfachstreuung in der gefilterten Abbildung zu beseitigen. Dieses Verfahren wird als „three windows technique“ bezeichnet [97,98]. Ein Beispiel der energiegefilterten Abbildung ist in Abb. 6.23 b,c dargestellt. In Abb. 6.23 b ist eine Aufnahme der auf amorphen Kohlenstofffilm abgeschiedenen FePt-Nanopartikel dargestellt [24], wo alle Elektronen zur Abbildung beitragen, wogegen in Abb. 6.23 c nur die an Eisenatomen inelastisch gestreuten Elektronen zur Bildgebung genutzt wurden. Die Helligkeitsverteilung im EFTEM-Bild gibt die zweidimensionale Verteilung der Eisenatome wieder.

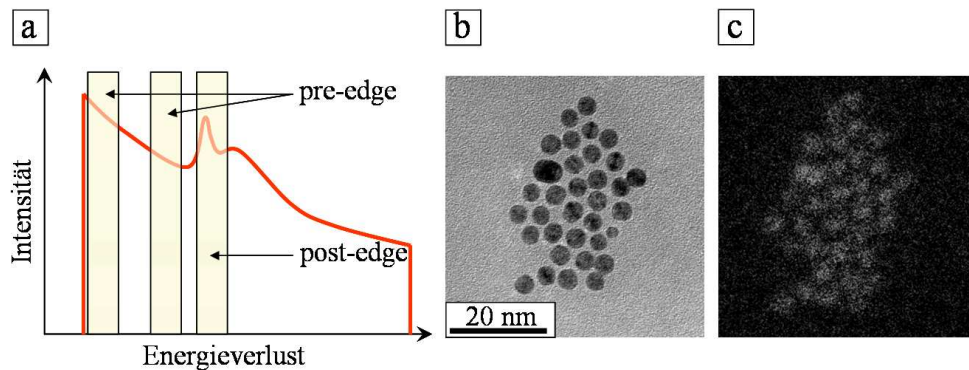


Abb. 5.12: a) Schematische Darstellung der „three windows“-Methode, wo zwei Energiefenster vor der Kante (pre-edge) und ein Fenster auf der Kante (post-edge) im EEL-Spektrum des selektierten Elements gesetzt werden. b) Eine Aufnahme der auf amorphem Kohlenstoff abgeschiedenen FePt-Nanopartikel ohne Einsatz vom Selektorspalt. c) Eine an der Eisenkante energiegefilterte Aufnahme desselben Probenbereichs [24]. Die Helligkeitsverteilung gibt die Verteilung der Eisenatome wieder.

5.3.4 Vergleich zwischen EDX- und EEL-Spektroskopie

Da sowohl EDXS als auch EELS in einem TEM betrieben werden können, werden in diesem Abschnitt die beiden Methoden miteinander verglichen. Die Analyse mittels EDX erlaubt eine einfache Probenpräparation, wobei die Dicke des Materials keine besondere Rolle spielt. Dagegen wird bei der EELS-Analyse eine Probendicke von 10-30 nm abhängig vom Material gefordert. Die einfache Realisierung der EDXS-Messung und die automatische quantitative Auswertung der Ergebnisse machen die EDXS-Analyse zu einer Standardmethode für die Bestimmung der Zusammensetzung. Es können Elemente ab der Atomzahl $Z = 8$ sicher quantifiziert werden. Dadurch, dass bei der Detektion der Röntgenstrahlen keine Abgrenzung der Streuwinkel vorliegt, tragen auch die Anregungen durch Sekundärprozesse zum Signal bei und der analysierte Bereich breitet sich weit über den Durchmesser des Elektronenstrahls hinaus. Bei der EELS-Messung werden die Elektronen vor dem Eintritt in GIF dagegen mit Hilfe der Eingangsblenden (siehe Abb. 5.10) energetisch selektiert, so dass nur der zentrale Bereich des Strahls zu der Messung beiträgt. Die örtliche Auflösung liegt dabei bei ca. 2-3 nm, somit kann diese Methode zu einer präzisen örtlichen elementspezifischen Untersuchung eingesetzt werden. Mittels EELS ist es ausserdem möglich, auch leichte Elemente mit $Z < 8$ zu detektieren. Da die Energieauflösung bei EELS ca. 1 eV beträgt, kann zusätzlich die elektronische Struktur des Materials untersucht werden.

5.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie und magnetischer Zirkulardichroismus

5.4.1 Synchrotron

Die in dieser Arbeit vorgestellten Absorptionsexperimente mittels der weichen Röntgenstrahlung (0,1-1 keV) wurden an der Synchrotroneinrichtung BESSY II ⁶ durchgeführt. Im Synchrotronring werden die Elektronen mithilfe von Magnetfeldern auf einer Bahn gehalten und senden dabei die so genannte Synchrotronstrahlung aus. Wird der Elektronenstrahl durch einen Dipolmagneten aus der ebenen Bahn abgelenkt, so wird eine polarisierte Strahlung ausgesandt: in der Ringebene - linear polarisiert, unterhalb eines bestimmten Winkels dazu - zirkular polarisiert. Experimentell wird eine spezielle magnetische Einrichtung (Undulator) eingesetzt, die die Elektronen so ablenkt und beschleunigt, dass eine zirkular polarisierte Strahlung mit einem hohen Polarisationsgrad (bis über 90%) in der Ringebene ausgestrahlt wird. Die Energie der auf die Probe auftreffenden Photonen wird durch Einsatz vom Monochromator, der eine Reihe von Reflexionsgittern und gekrümmten Spiegeln darstellt, variiert. Da die weiche Röntgenstrahlung an Luft absorbiert, werden die Experimente im Ultrahochvakuum durchgeführt. Die in der Arbeit vorgestellten Absorptionsspektren wurden unter einem zu der Probe senkrechten Strahleinfall gemessen.

5.4.2 Entstehung der Absorptionsmaxima

Durch Absorption eines Röntgenquants wird ein kernnahes Elektron in unbesetzte Energiezustände oberhalb der Fermienergie unter Berücksichtigung der Auswahlregeln angeregt wie in Abb. 5.13 a am Beispiel vom Eisen schematisch dargestellt wird. Durch Absorption eines Photons im weichen Bereich der Röntgenstrahlung können Übergänge von den durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Niveaus in unbesetzte Zustände der $3d$ - und $4s$ -Schalen angeregt werden. Die charakteristischen Absorptionskanten kommen dann zustande, wenn die Photonenergie gerade ausreicht, um ein Rumpfelektron in einen unbesetzten Zustand anzuheben. In Abb. 5.13 b ist exemplarisch ein Absorptionsspektrum des Eisenoxids Fe_3O_4 dargestellt [100]. Durch die Spin-Bahn-Aufspaltung der $2p$ -Niveaus besitzt das Spektrum zwei Absorptionsmaxima an der L-Kante. Die Wahrscheinlichkeit, bei einer bestimmten Energie ein Elektron anzuregen, ist proportional zur Anzahl der freien Zustände pro Energieintervall (Zustandsdichte). Somit wird im Absorptionsspektrum die Zustandsdichte abgebildet.

⁶BESSY - Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung

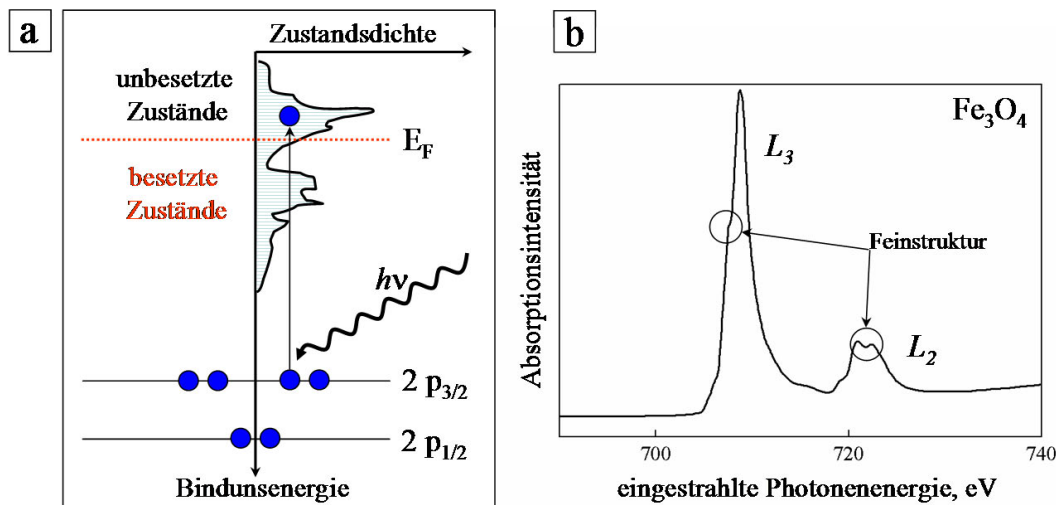


Abb. 5.13: a) Schematische Darstellung eines Übergangs vom $2p_{3/2}$ -Energieniveau in die unbesetzte Zustände oberhalb der Fermienergie durch Röntgenabsorption in Eisen b) Beispiel eines Absorptionsspektrums eines Eisenoxids Fe_3O_4 [100]. Die Maxima der L_3 - und L_2 -Kanten zeigen eine Feinstruktur.

Da die Form, die Position und die Feinstruktur der Kanten Informationen über die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände geben, können Informationen über die chemische Umgebung der Atome wie Bindungen oder Oxidation der Atome gewonnen werden. Zum Beispiel in Abb. 5.13 b zeigen die Maxima der L_3 - und L_2 -Kanten des Eisenoxids eine Feinstruktur, die als ein Merkmal der Oxidation im Eisen dient.

Der nach der Anregung bleibende freie Zustand kann durch ein Elektron höherer Energie wieder besetzt werden, wobei durch ein strahlungsloser Übergang ein anderes Elektron aus einer höheren Schale ins Kontinuum übergehen kann (Auger-Prozess). Da die Anzahl der Auger-Elektronen proportional zu der Anzahl der ursprünglich angeregten Elektronen ist, so ist die ein Maß für den Absorptionskoeffizienten. Die hochenergetischen Auger-Elektronen verlieren ihre Energie durch inelastische Streuung an anderen Elektronen. Die zahlreichen Sekundärelektronen, die die Probe verlassen, erzeugen einen Ladungsunterschied zwischen der Probe und der an das Substrat angeschlossenen geerdeten Elektrode. Zur Ladungsneutralität wird der Strom nachgeführt (Probenstrom). Die Stromstärke des Probenstroms wird dann in Abhängigkeit der Energie der einfallenden Strahlung gemessen und ist proportional zu der Absorptionsintensität. Diese Methode wird als Total Electron Yield (TEY)-Methode genannt. Die Austrittswahrscheinlichkeit der Sekundärelektronen sinkt exponentiell mit der Tiefe. Demzufolge ist die TEY-Methode ausgeprägt oberflächensensitiv. Z. B. eine Abschwächung des Signals auf $1/e$ findet in FePt bei einer Tiefe von ca. 2 nm statt. Zudem treten so genannte Selbsabsorptionseffekte auf, die eine Abweichung von der Proportionalität zu dem Absorptionskoeffizienten an den Absorptionsmaxima verursachen [101]. Diese Effekte

müssen dann im Fall von Nanopartikeln speziell berücksichtigt werden [102]. Um die zeitlichen Schwankungen der Photonenintensität zu berücksichtigen, wird parallel eine Absorptionsmessung der Primärintensität an einem Goldgitter vorgenommen. Das Gitter wird im Strahl vor der Probe positioniert. Das an der Probe gemessene Signal wird dann auf das vom Goldgitter normiert. Zusätzlich dient die Absorptionsmessung an Gold zur Kalibrierung der Energieskala.

An der L-Kante von Eisen werden außer der Übergänge von $2p$ nach $3d$ gleichzeitig auch Übergänge ins Kontinuum erzeugt ($2p \rightarrow 4s$ Anregungen). Möchte man diese Anregungen, die weniger auf die chemische Umgebung der Atome empfindlich sind, abseparieren, so wird eine Stufenfunktion mit einem Stufenverhältnis von 2:1 vom gemessenen Absorptionssignal abgezogen [106]. Die Knickpunkte der Stufen liegen bei den Maxima der beiden Absorptionspeaks. Die Stufe an der L_3 -Kante beträgt $1/3$ und die an der L_2 -Kante $2/3$ der minimalen normierten Intensität nach dem L_2 -Peak. Diese Anteile stimmen mit der relativen Anzahl der entsprechend besetzten $2p$ -Zustände überein.

Dadurch, dass sowohl in XAS als auch in EELS unbesetzte elektronische Zustände des untersuchten Materials abgefragt werden, liefern die Spektren der beiden Methoden eine nahezu identische Information. Allerdings aufgrund der höheren Empfindlichkeit und besseren Energieauflösung von bis zu 0,1 eV kann die Analyse mittels XAS an Nanopartikeln sehr effektiv eingesetzt werden.

5.4.3 Magnetischer Zirkulardichroismus an der Eisenkante

Werden die Elektronen mit einer zirkular polarisierten Strahlung angeregt, so hängt die Anregungswahrscheinlichkeit von der Spinorientierung der Elektronen ab. Durch Absorption eines rechts zirkular polarisierten Photons geeigneter Energie wird mit einer Wahrscheinlichkeit von 62,5 % ein Spin-up-Elektron des $2p_{3/2}$ -Niveaus in die freien $3d$ -Zustände angeregt, wogegen die Wahrscheinlichkeit zur Anregung eines Spin-down-Elektron bei ca. 37,5 % liegt. Bei der Absorption eines links polarisierten Photons wären die Anregungswahrscheinlichkeiten genau umgekehrt. Die möglichen Übergänge werden durch Auswahlregeln bestimmt, wobei die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Übergänge durch die sog. Clebsch-Gordan-Koeffiziente charakterisiert sind [99]. Durch die Austauschwechselwirkung der Eisenatome in FePt ist die Verteilung an unbesetzten $3d$ -Zuständen bezüglich Spin-up und Spin-down asymmetrisch wie es in Abb. 5.14 a schematisch dargestellt ist. Daher unterscheiden sich die Absorptionsspektren für links (μ_+) und rechts (μ_-) polarisierte Röntgenstrahlen wie in Abb. 5.14 b gezeigt ist. Dies führt auf den so genannten XMCD-Effekt (engl. X-ray magnetic circular dichroism). Durch Subtraktion der Spektren voneinander erhält man dann das sog. XMCD-Signal. Für den XMCD Effekt spielt nur die relative Orientierung des Polarisationsvektors der

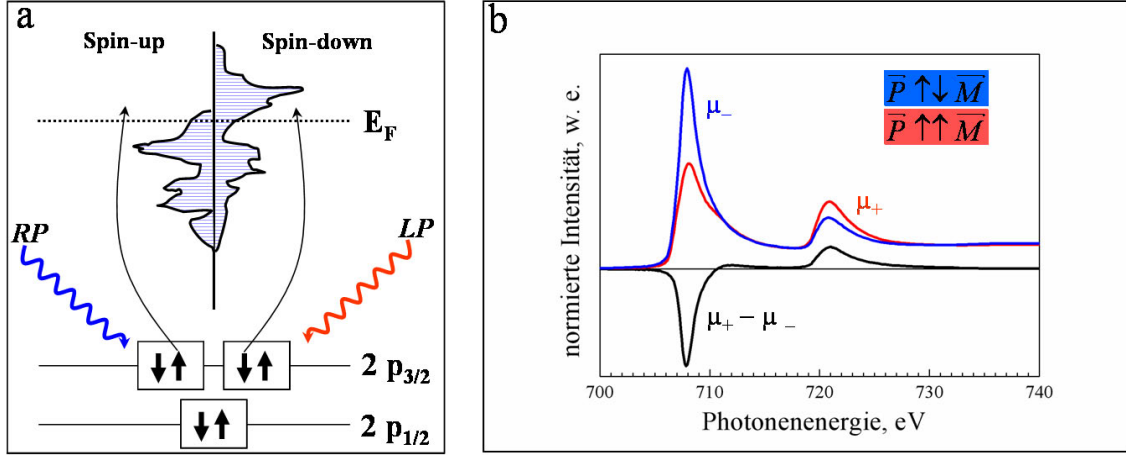


Abb. 5.14: a) Schematische Darstellung der Dipolübergänge vom $2p$ -Energieniveau in die freie Zustände des austauschgespaltenen $3d$ -Niveaus in Eisen. Mit einer rechts polarisierten Strahlung (RP) werden vorwiegend die Spin-up-Elektronen angeregt, mit einer links polarisierten (LP) – die Spin-down-Elektronen. b) Dichroische Absorptionsspektren der links (μ_+) bzw. rechts (μ_-) polarisierten Photonen. (Polarisationsvektor \vec{P} ist parallel bzw. antiparallel zu der Magnetisierungsrichtung \vec{M}). Die Differenz ($\mu_+ - \mu_-$) stellt das XMCD-Signal dar.

zirkular polarisierten Strahlung (\vec{P}) zu der Magnetisierungsrichtung der Probe (\vec{M}) eine Rolle [103]. Wegen des experimentellen Aufwands wird im XMCD-Experiment die Helizität der zirkularpolarisierten Strahlung festgehalten und nur die Magnetisierungsrichtung der Probe wird umkehrt. Bei der parallelen Orientierung der Magnetisierung zum Polarisationsvektor ergibt sich die in Abb. 5.14 b in rot dargestellte Spektrum (μ_+) und bei der antiparallelen Orientierung ergibt sich das blaue Spektrum (μ_-). Die Differenz $\mu_+ - \mu_-$ liefert das in schwarz gezeichnete XMCD-Signal.

Aus dem XMCD-Signal lassen sich Informationen über das magnetische Bahnmoment μ_L und das effektive magnetische Spinmoment μ_S^{eff} der einzelnen Atomsorten gewinnen [103–105]. In dieser Arbeit werden die magnetischen Momente der Eisenatome in FePt Nanopartikeln ausgewertet. Aus den Absorptionskurven μ_+ und μ_- werden Werte für μ_L und μ_S^{eff} mit Hilfe von Summenformeln folgend ausgerechnet [106,107]:

$$\mu_S^{eff}/n_h = \frac{4q - 6p}{2r \cdot PG} \quad (27)$$

$$\mu_L/n_h = \frac{-2q}{3r \cdot PG} \quad (28)$$

wobei n_h - Anzahl der freien $3d$ -Zustände (Lochzustände) und PG - Polarisationsgrad der zirkular polarisierten Strahlung sind. Die Parameter p , q und r werden durch folgende Integrationen der Absorptionsspektren ermittelt:

$$q = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) \quad (29)$$

$$p = \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) \quad (30)$$

$$r = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) \quad (31)$$

In Gl. 31 wird allerdings vor der Integration eine Stufenfunktion vom Spektrum $\mu_+ + \mu_-$ abgezogen, wodurch die Übergänge außerhalb des $3d$ -Niveaus ausgeschlossen werden (siehe dazu Kap. 6.10). Durch den Effekt des magnetischen Zirkulardichroismus ist es möglich, Magnetisierungsverhalten der Eisenatome zu untersuchen: Die Stärke des XMCD-Signals ist proportional zu der Magnetisierung [108,109]. Die Röntgenabsorption der zirkular polarisierten Strahlen an FePt-Nanopartikeln wird in dieser Arbeit unter senkrecht zur Probenebene alternierendem Magnetfeld gemessen. Die Fläche unter dem resultierenden dichroischen Signal entspricht dann der Magnetisierung der Eisenatome senkrecht zum Substrat. Die Höhe des Magnetfeldes variiert von $-2,8$ T bis $+2,8$ T .

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Wahl der Herstellungsparameter

Während der Gasphasenherstellung der Nanopartikel spielen Parameter wie Druck in der Nukleationszone und Temperatur auf der Sinterstrecke eine entscheidende Rolle bei der Partikelbildung. Das Ziel der Herstellung ist, möglichst monodisperse einkristalline Nanopartikel in der $L1_0$ -Phase zu generieren. Die Wahl der Parameter wird durch verschiedene Prozesse auf einen Bereich eingegrenzt. Der Nukleationsdruck ist gleichzeitig auch der Druck im Sputterprozess. Die untere Grenze für Sputterdruck wird dadurch festgelegt, dass die Nukleationskeime und dann die primären Partikel sich bilden können. Andererseits, steigt die unerwünschte Agglomeration der Partikel durch eine erhöhte Partikeldichte mit dem Druck an. Experimentell haben sich Drücke von 0,5 mbar bis 1 mbar als optimal erwiesen. Die Sintertemperatur ist sowohl für die Kompaktierung und Bildung von facettierten Partikeln als auch für die Transformation in die $L1_0$ -Phase entscheidend, wobei der oberste Wert durch den Phasenübergang zum ungeordneten Zustand bei ca. 1300 °C festgelegt wird. Im Experiment kann eine Höchsttemperatur von 1200 °C erreicht werden. Die richtige Wahl der Herstellungsparameter muss bei der Erzeugung von $L1_0$ -geordneten Nanopartikeln getroffen werden. Die Einstellung der Ordnung wird im Sinterprozess durch Volumendiffusion aktiviert, wobei die Temperatur und die Verweilzeit der Partikel auf der Sinterstrecke für diesen Prozess eine entscheidende Rolle spielen. Die Volumendiffusion wird durch die Diffusionslänge λ bestimmt. Die Diffusionslänge der Atome innerhalb der Nanopartikel hängt von der Diffusionszeit τ wie folgt ab:

$$\lambda = \sqrt{D\tau} \quad (32)$$

Die Diffusionszeit τ ist im Fall der Gasphasenpräparation der Partikel als die Verweilzeit der Partikel in der Sinterstrecke zu verstehen. Der Diffusionskoeffizient D ist von der Diffusionskonstante D_0 , der Sintertemperatur T und von der Aktivierungsenergie E_a abhängig:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (33)$$

Da die Platinatome aufgrund ihrer Masse träger als die Eisenatome sind, wird der Diffusionskoeffizient anhand der Parameter für Volumendiffusion von Platin in kfz-Fe berechnet ($D_0 = 2,7 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $E_a = 3,07 \text{ eV}$ (296 kJmol^{-1}) [110]).

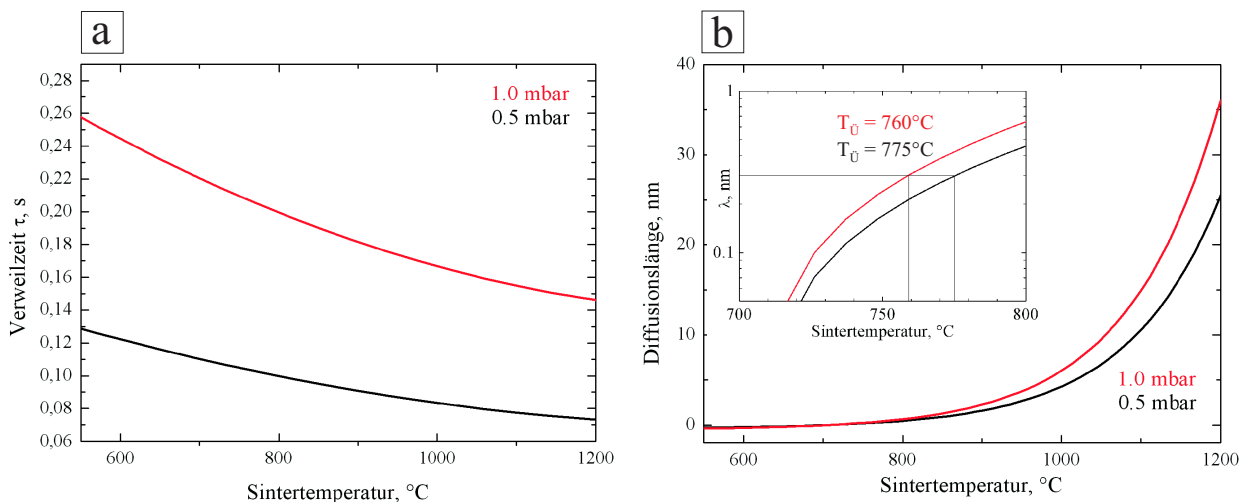


Abb. 6.1: a) Abhängigkeit der Verweilzeit der Nanopartikel auf der Sinterstrecke von der Temperatur bei 0,5 mbar (schwarze Linie) bzw. bei 1 mbar (rote Linie). b) Diffusionslänge λ der Pt-Atome in FePt-Legierung in Abhängigkeit von der Sintertemperatur der Nanopartikel. Mit schwarzer bzw. roter Linie ist der Verlauf bei 0,5 bzw. bei 1 mbar eingezeichnet. Im Einsatz: ein Ausschnitt der Funktion mit einer logarithmisch aufgetragenen Y-Skala. Bei $\lambda=0,3$ nm liegen die für Transformation notwendige Temperaturen bei ca. 775 bzw. 760 °C.

Die Verweilzeit der Partikel in dem Sinterofen hängt von dem gesamten Volumengasfluss f_G in der Sinterstrecke:

$$\tau = \frac{V}{f_G} \quad (34)$$

wobei V - das Volumen des Sinterofenrohrs ist ($V = 1,22$ L, siehe Kap. 5.1.2). Der Volumengasfluss kann durch die folgende Formel berechnet werden [24]:

$$f_G = f_{ein} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{p} \cdot \frac{T}{293 \text{ K}} \quad (35)$$

Der Volumenfluss des eingelassenen Gases f_{ein} wird bei 100 sccm konstant gehalten (0,1 L/min). Somit hängt die Verweilzeit in der Gasphasenherstellung sowohl vom Druck als auch von der Temperatur ab. In Abb. 6.1 a ist die Verweilzeit τ in Abhängigkeit von der Sintertemperatur nach der Gl. 34 dargestellt. Die Absenkung der Sinterzeit mit der Temperatur ist mit der thermischen Expansion des Trägergases in der Sinterstrecke verbunden. Die Verweilzeit beim höheren Druck von 1 mbar ist größer als bei 0,5 mbar, weil die Gasströmung sich unter höherem Druck verlangsamt. Nach den Gl. 32 und 33 kann dann die Temperaturabhängigkeit der Diffusionslänge berechnet werden. In Abb. 6.1 b ist Abhängigkeit der Diffusionslänge von der Sintertemperatur bei Drücken von 0,5 bzw. 1 mbar dargestellt. Wie aus der Abb. 6.1 b zu entnehmen ist, steigt die Diffusionslänge rapide bei den höheren Temperaturen an. Z. B. Bei 0,5 mbar und bei der

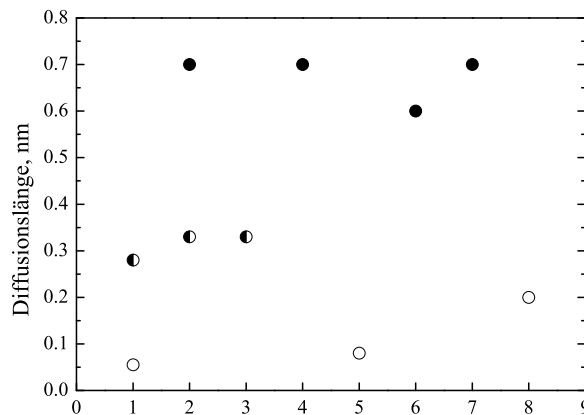


Abb. 6.2: Diffusionslängen, die unter verschiedenen Preparationsbedingungen für FePt Nanopartikel erreicht wurden. Berechnet anhand der in der Literatur angegebenen Sintertemperaturen und Behandlungszeiten. Bei den Diffusionslängen, die den offenen Kreisen entsprechen, wurde keine Einstellung der $L1_0$ -Ordnung festgestellt. Diffusionslängen, die mit geschlossenen Kreisen markiert sind, führen zu einer ausgeprägten Bildung der Ordnung, wobei die halb-gefüllten Kreise solche Proben markieren, wo es erste Anzeichen der partiellen Ordnung vorgefunden wurden. Literatur: 1 - [9], 2 - [111], 3 - [8], 4 - [112], 5 - [113], 6 - [114], 7 - [115], 8 - [116].

Sintertemperatur von 1000 °C beträgt die Diffusionslänge einen Wert von 4 nm, wobei bei 800 °C sie nur noch bei 0,4 nm liegt. Die für die Transformation in den geordneten Zustand notwendige Diffusionslänge kann sowohl aus den vereinfachten Vorstellungen über einen Platzwechsel der Atome als auch empirisch aus anderen Experimenten ermittelt werden. Damit ein Platzwechsel stattfinden kann, muss der Wert der Diffusionslänge einen mittleren Abstand zwischen den Nachbaratomen überschreiten. Im Fall der FePt-Legierung beträgt dieser Abstand ca. 0,27 nm. Ein Wert von ca. 0,3 nm ergibt sich auch anhand der in der Literatur präsentierten Methoden. In Abb. 6.2 sind Diffusionslängen vorgestellt, die anhand der Parameter ausgerechnet wurden, die verschiedene Autoren für die Transformation der FePt Partikel in den geordneten Zustand angewendet haben [8,9,111–116] (vorwiegend Partikel aus nass-chemischen Präparation). Mit offenen Kreisen sind Diffusionslängen markiert, die zu keiner Ordnungseinstellung geführt haben, wobei die geschlossenen einer fortgeschrittenen $L1_0$ -Transformation entsprechen. Die halb-gefüllten Kreise bezeichnen solche Proben, wo erste Anzeichen der partiellen Ordnung vorgefunden wurden. Der Schwellwert für die Einstellung der $L1_0$ -Ordnung liegt somit bei ca. 0,3 nm. Diese Diffusionslänge entspricht bei der in dieser Arbeit vorgestellten Methode den Sintertemperaturen von ca. 760 bzw. 775 °C, wie es dem Graphen in Abb. 6.1 b für 1 mbar bzw. 0,5 mbar entnommen werden kann. Um die Daten besser ablesen zu können, wird ein Ausschnitt des Kurve, deren Y-Skala loga-

rhythmisch aufgetragen wird, im Inset der Abb. 6.1 b präsentiert. Die in dieser Arbeit untersuchten Partikel wurden bei Temperaturen T_Z (Zimmertemperatur), 600 °C, 1000 °C und 1200 °C hergestellt.

6.2 Struktur der FePt Nanopartikel, hergestellt bei 0,5 mbar in Ar/He

In diesem Kapitel werden strukturellen Eigenschaften der FePt-Partikel vorgestellt, die unter einem Nukleationsdruck von 0,5 mbar in einer Ar/He Atmosphäre hergestellt wurden.

6.2.1 Morphologie der FePt Nanopartikel

Die Nanopartikel wurden bei einem Druck von 0,5 mbar in einer Ar/He Atmosphäre erzeugt und im Fluge gesintert. Die Sintertemperatur wurde zwischen Zimmertemperatur T_Z und 1200 °C variiert. In Abb. 6.3 a ist TEM-Übersichtsaufnahme einer Probe vorgestellt, die bei einer Sintertemperatur von 1000 °C hergestellt wurde. Die Nanopartikel liegen getrennt von einander auf dem Kohlenstofffilm der Unterlage und sind sphärisch. Eine Häufigkeitsverteilung der aus TEM-Aufnahmen ermittelten Partikeldurchmesser ist in Abb. 6.3 b präsentiert. Die Verteilung der Nanopartikel wurde mittels logarithmischen Normalverteilung angepasst. Der mittlere Durchmesser der Partikel d_P liegt bei 5,8 nm mit einer geometrischen Standardabweichung von $\sigma_G = 1,07$. Die Morphologie der Partikel ändert sich bei Temperaturen von T_Z bis 1200 °C nur geringfügig: sowohl der mittlere Durchmesser als auch die Standardabweichung bleiben innerhalb der statistischen Abweichung konstant, wie der Tab. 6.1 zu entnehmen ist. Eine Größenverteilung der Nanopartikel kann als monodispers bezeichnet werden, wenn die Bedingung $\sigma_G < 1,2$ [117] erfüllt ist. Somit ergeben sich diese Partikel als monodispers.

6.2.2 HRTEM an den FePt Nanopartikeln

Mittels hochauflösender TEM-Analyse wurde die Struktur der Nanopartikel untersucht. Als dominierende Struktur der Partikel wurde eine ikosaedrische Struktur beobachtet: in Abhängigkeit von der Sintertemperatur beträgt der Anteil der ikosaedrischen Partikel bis zu 87%, die restlichen Strukturen werden als polykristallin bezeichnet (siehe Tab. 6.1). Aufgrund des mehrfachverzwilligen symmetrischen Aufbaus der ikosaedrischen Partikel, werden diese Strukturen in der Mikroskopie durch ihre charakteristischen Muster leicht identifiziert (siehe auch Abb. 4.6 in Kap. 4.2.3). In Abb. 6.4 sind TEM-Aufnahmen und FFT-Bilder der ikosaedrischen FePt Partikel entlang der 3-zähligen (a), der 2-zähligen (b) und der 5-zähligen Symmetrieachsen (c) vorgestellt. Die oben genannten Symmetrien sind sowohl an der Anordnung der Netzebenen in den TEM-Aufnahmen als auch an den Positionen der FFT-Reflexe zu erkennen. In keiner dieser

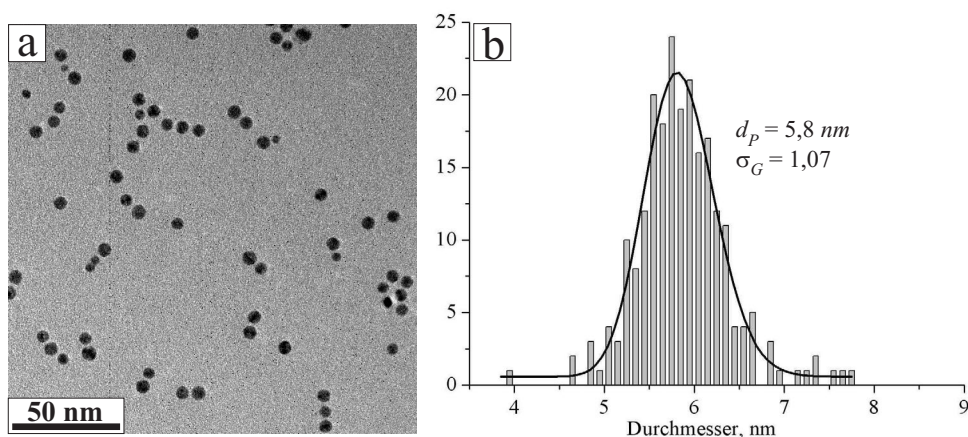


Abb. 6.3: a) TEM-Übersichtsaufnahme der FePt Partikel, die unter Ar/He Atmosphäre bei 0,5 mbar hergestellt und bei 1000 °C gesintert wurden. b) Häufigkeitsverteilung der Nanopartikeldurchmesser mit dem Mittelwert von $d_p = 5,8 \text{ nm}$ und mit geometrischer Standardabweichung $\sigma_G = 1,07$.

Sinter-temperatur, °C	d_p, nm	σ_G	ikosaedrische Nanopartikel, %	polykristalline Nanopartikel, %
T_Z	5,6	1,08	49	51
600	5,7	1,06	84	16
1000	5,8	1,07	87	13
1200	5,8	1,07	81	19

Tab. 6.1: Änderungen der mittleren Durchmesser d_p , geometrischen Standardabweichungen σ_G und der Strukturen der Partikel, die unter einem Nukleationsdruck von 0,5 mbar hergestellt wurden, in Abhängigkeit der Sintertemperatur.

und weiterer Orientierungen sind jegliche Anzeichen der Einstellung von $L1_0$ -Phase beobachtet worden. Die Nanopartikel behalten ihre ikosaedrische Struktur und bilden keine $L1_0$ -Ordnung bis zu der Höchsttemperatur von 1200 °C.

6.2.3 Beugungsmuster der ikosaedrischen Partikel

In Abb. 6.5 a ist eine Beugungsaufnahme von einer Vielzahl von ikosaedrischen FePt Nanopartikeln, die auf einer Kohlenstoffunterlage abgeschieden wurden, dargestellt. Der charakteristische Beugungsmuster lässt die Struktur der Partikel als eine kfz-Struktur identifizieren. Die Beugungsringe sind mit entsprechenden Miller-Indizes der Netzebenen gekennzeichnet. Es sind keine Ringe der Überstruktur zu sehen, deren erwartete Positionen mit grauen Strichen markiert sind. Betrachtet man genauer die Struktur der

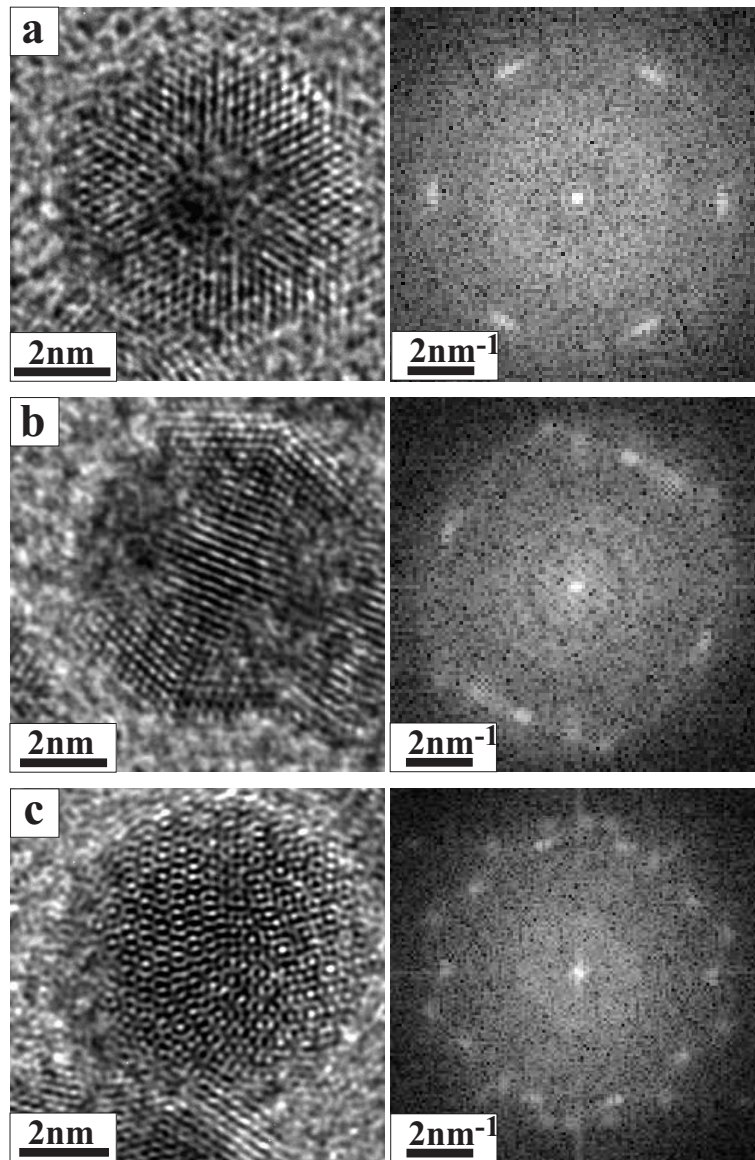


Abb. 6.4: HRTEM-Aufnahmen unterschiedlich orientierter ikosaedrischer FePt Partikel (links) und entsprechende FFT-Bilder (rechts). Auf den Aufnahmen sind Ikosaeder dargestellt, die entlang der 3-zähligen (a), der 2-zähligen (b) und der 5-zähligen Symmetrieachse (c) orientiert sind.

ersten Beugungsringe der ikosaedrischen FePt Nanopartikel (siehe Abb. 6.5 b), so stellt man fest, dass es noch einen zum kfz-Beugungsmuster zusätzlichen schwachen Ring gibt, der sich zwischen den Positionen der 111- und 200-Ringe befindet. Da es keine weiteren zusätzlichen Beugungsringe in der Aufnahme gibt, kann ein Beitrag durch eine weitere Struktur - z.B. durch eine kristalline Oxidschicht oder durch Segregation der Legierungsmaterialien - ausgeschlossen werden. Auswertung der Beugungsaufnahme, die durch Beugungsbild eines Gold-Films kalibriert wurde, ergibt, dass der erste, hellere Ring, der mit d_{111}^a bezeichnet wurde, einen Netzebenenabstand von 0,223 nm liefert, was einem Gitterparameter von 0,387 nm ($\pm 1,5\%$) entspricht.

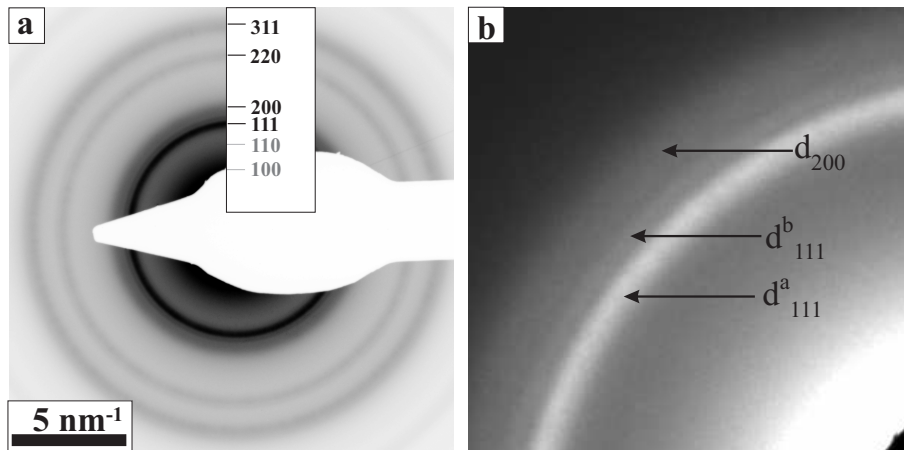


Abb. 6.5: a) Beugungsaufnahme an den ikosaedrischen FePt Nanopartikeln. Die Positionen der Ringe eines kfz-Gitters mit zusätzlichen (100)- und (110)-Überstrukturebenen sind mit Strichen und entsprechenden Miller-Indizes kennzeichnet. b) Vergrößerter Ausschnitt des Beugungsbildes: ein zusätzlicher Beugungsring d_{111}^b ist zwischen den Ringen, die durch Beugung an (111)-Ebenen (mit d_{111}^a gezeichnet) und an (200)-Ebenen zustande kommen, zu sehen.

Der nächste Ring („Zusatzring“) stammt von den Netzebenen mit einem Abstand von 0,210 nm. Wenn diese Netzebenen (200)-Ebenen wären, erhält man einen Gitterparameter von 0,420 nm, der die erwartete Gitterkonstante um 10% übersteigt. Wie oben erwähnt, kann dieser Wert nicht durch Oxidbildung erklärt werden, da weitere Ringe fehlen. Wird der Zusatzring durch Beugung an (111)-Ebenen verursacht, so liefert der nun mit d_{111}^b bezeichnete Abstand einen Gitterparameter von 0,364 nm. Aus der Literatur ist es bekannt, dass eine geschlossene ikosaedrische Struktur nur durch Verzerrung aufgebaut werden kann. Diese Verzerrung kommt zum Ausdruck durch ein Zusammenspiel von Relaxation der Gitterkonstante gegen des Zentrums des Ikosaeders und Aufspaltung der Abstände zwischen den (111)-Kristallebenen [46,50,51]. Die Aufspaltung der d_{111} -Abstände folgt aus den unterschiedlichen zwischenatomaren Abständen in den (111)-Ebenen der tetraedrischen Einheiten des Ikosaeders [50]. Erst durch diese Verzerrung der Tetraeder ist der Aufbau eines Ikosaeders aus geometrischer Sicht möglich. Das Verhältnis dieser zwei Abstände liegt bei ca. 1,05-1,07. Bildet man das Verhältnis d_{111}^a/d_{111}^b für die aus der Beugung ermittelten Werte, so kommt man auf 1,06. Somit wird es bestätigt, dass es sich um zwei unterschiedliche d_{111} -Abstände bei ikosaedrischen Partikeln handelt. Unterstützend dazu kann es noch bemerkt werden, dass weitere Beugungsringe der Partikel einen relativ diffusen Charakter haben (siehe z. B. d_{200} -Ring in Abb. 6.5), was dadurch verursacht werden kann, dass diese Netzebenenabstände sich auf die Aufspaltung der d_{111} -Werte anpassen und sich homogen verzerren.

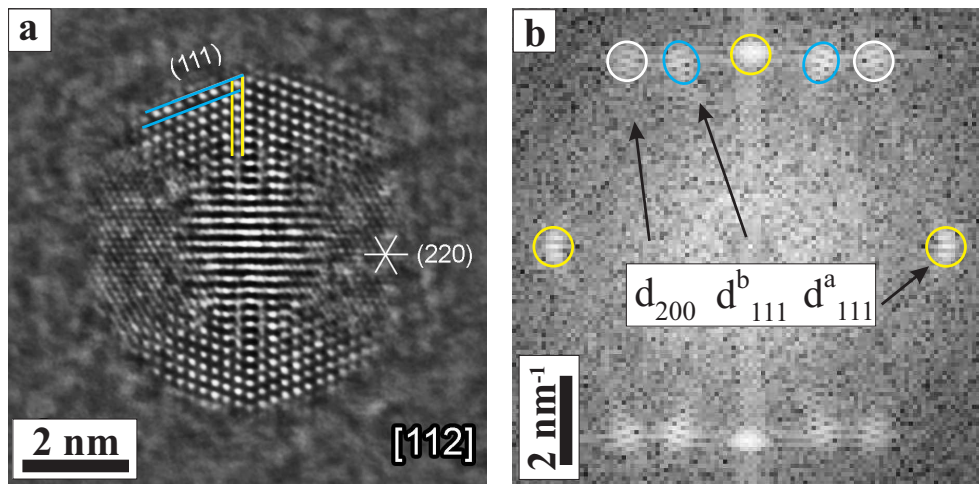


Abb. 6.6: a) Mittels EWR erhaltene Abbildung eines ikosaedrischen FePt Partikels entlang der 2-zähligen Symmetrieachse. b) entsprechendes FFT-Bild, zugeschnitten auf den Bereich der reziproken Abstände oberhalb der Punktauflösungsgrenze (ca. 12 nm^{-1}). Mit weißen Kreisen sind d_{200} markiert. Die Ebenen, die den d_{111}^a - bzw. d_{111}^b -Beugungsreflexen entsprechen (mit gelb bzw. blau angedeutet), sind in a) mit farbigen Linien eingezeichnet.

6.2.4 Sub-Angström-aufgelöste Aufnahmen der ikosaedrischen FePt Nanopartikel nach EWR-Methode

Durch Anwenden der Methode der EWR wurden sub-Angström-aufgelöste Aufnahmen von ikosaedrischen Partikeln erzeugt [118]. In Abb. 6.6a ist ein EW-rekonstruiertes Bild eines dieser mehrfachverzwillingten Partikel entlang der 2-zähligen Symmetrieachse präsentiert. Diese Aufnahme wurde von Hrn. R. Wang im National Center for Electron Microscopy in Berkeley, USA gemacht. Die Abbildung zeigt vier Tetraeder entlang der [110]-Kristallrichtung, wo (200)- und (111)-Netzebenen gut aufgelöst zu sehen sind. Im mittleren Bereich ist ein Kristallit in [112]-Richtung orientiert, wo man gut ausgeprägte (111)-Ebenen sieht. Ausserdem sind in den seitlichen Teilen des Partikels (220)-Ebenen zu erkennen. Diese liegen unter der Punktauflösungsgrenze des Mikroskops (ca. $0,13 \text{ nm}$ gegenüber $0,17 \text{ nm}$) und tragen nicht zur weiteren Auswertung bei. In Abb. 6.6 b ist das entsprechende FFT-Bild dargestellt. Mit weißen Kreisen sind Positionen der Reflexe der (200)-Kristallebenen angedeutet. Mit blauen und gelben Kreisen sind $\{111\}$ -Reflexe umkreist. Dieses Muster resultiert aus Überlagerung der Reflexe der zu einander verzwillingten Kristallite, die entlang der [110]-Richtung zum Strahl orientiert sind. Die in Abb. 6.6 b gelb umkreisten d_{111}^a -Reflexe ergeben einen mittleren Gitterparameter von $a = 0,389 \text{ nm}$. Homogene Helligkeitsverteilung der einzelnen Reflexe führt zu einer Ausschmierung der Werte auf $\pm 2,5 \%$. Diese Netzebenen erzeugen den ersten Ring in der Beugungsaufnahme (d_{111}^a , Abb. 6.5). Die mit blauen Kreisen markierten Reflexe besitzen einen elongierten Charakter und sind entlang der k -Werte verbreitert. Dies würde eine inhomogene Vergrößerung der Gitterkonstante bedeuten. Die Netzebenenabstände, die

diesen Reflexen entsprechen, sind in Abb. 6.6 a mit blauen Linien angedeutet. Da die EW-Rekonstruierte Abbildung eine Auflösung von unter 0,1 nm besitzt [118], wird es möglich, lagenweise diese Gitterabstände zu vermessen. In Abb. 6.7 ist die Änderung der vermessenen Abstände (als d_{111}^b -definiert) bzw. der daraus berechneten Gitterkonstante a zwischen den sieben äußeren Atomlagen über die vier Kristallite gemittelt dargestellt. Durch Anpassen einer Fitfunktion wird ein exponentieller Abfall der Abstände von den äußeren zu den inneren Lagen festgestellt. Verschiedene Farben zeigen eine zeitliche Änderung der Messwerte, die später diskutiert wird. Mit einer gestrichelten Linie ist der Wert der Gitterkonstante für das Volumenmaterial eingezeichnet. Die Expansion der äußeren Lage liegt bei ca. 5 - 9 % im Vergleich zum Wert des Volumenmaterials und bei 9 - 12 % im Vergleich zu den inneren Lagen. Eine Relaxation der Gitterkonstante wurde für ikosaedrische Partikel als eine der Komponenten erwartet, die zum Ausgleich der inneren Verzerrung dienen. Neben der Gitterrelaxation wird in der Literatur auch eine Aufspaltung der d_{111} -Abstände erwähnt, wie im vorigen Abschnitt 6.2.3 durch Elektronenbeugung beschrieben. Um ein Gesamtbild zu erhalten, werden folgende Überlegungen gemacht.

Die Relaxation der Gitterkonstante (Abb. 6.7) wurde durch Ausmessung der d_{111}^b -Abstände ermittelt und betrifft im Wesentlichen die ersten 3-4 Außenlagen der Partikel. Nach innen relaxiert das Gitter dann auf einen Wert von ca. $a = 0,364 - 0,367$ nm, soweit dies aus Abb. 6.7 a zu entnehmen ist. Die Verbreiterung der Reflexe im zugehörigen FFT-Bild (Abb. 6.6 b) spiegelt dieses Verhalten wider. Durch die verzwilligte Struktur werden die d_{111}^b -Netzebenen im Zentrum des Partikels nicht weiter abgebildet, da sie von anderen Gitterebenen überdeckt werden. Mittels Elektronenbeugung (Abb. 6.5) werden dagegen alle vorhandenen Gitterabstände detektiert. Der im Abschnitt 6.2.3 diskutierte d_{111}^b -Ring, deren Entstehung auf die Beugung an den Netzebenen mit den Abständen von ca. 0,364 nm zurückzuführen ist, wird wesentlich durch den Kern der Partikel dominiert und weniger stark durch die äußeren Schalen. Da der mittels Elektronenbeugung bestimmte Netzebenenabstand von 0,364 nm dem relaxierten Abstand von 0,364 - 0,367 nm in Abb. 6.7 in etwa entspricht, ist davon auszugehen, dass die Gitterkonstante im Inneren des Partikels annähernd konstant ist.

Wie schon oben erwähnt, beträgt die Expansion der Gitterkonstante zwischen den abgebildeten äußeren Lagen im Vergleich zu den inneren Gitterabständen (7 Atomlagen) ca. 9 bis 12 %. In der Literatur wird eine Relaxation des inhomogen verspannten ikosaedrischen Gitters vorhergesagt [51], die ca. 8-9 % zwischen den äußeren und der inneren siebten Lage (analog zu Abb. 6.7) beträgt [46]. Daher kann die beobachtete Relaxation vorwiegend durch die Verspannung eines Ikosaeders erklärt werden. Eine ausführliche Diskussion über die weiteren möglichen Ursachen für eine Expansion der äußeren Atomlagen wird im Abschnitt 6.7.4 vorgestellt. Als eine der möglichen Ursachen wird eine

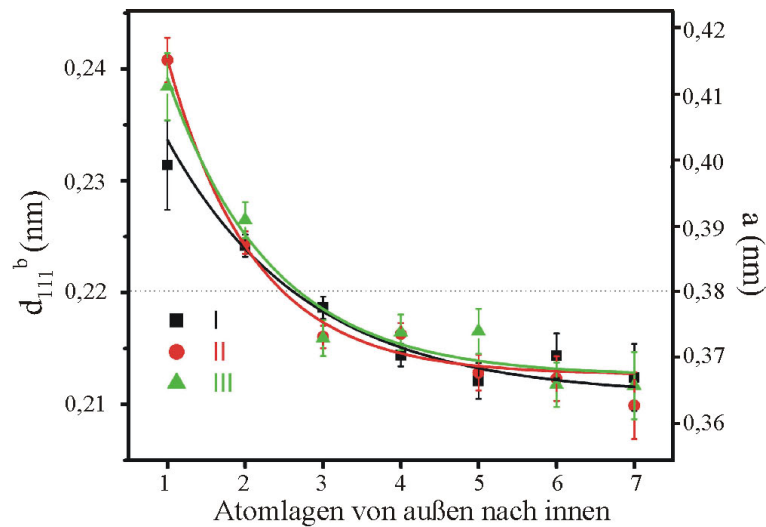


Abb. 6.7: Änderung der d_{111}^b -Abstände und der Gitterkonstante a mit der Atomlage des Partikels, gemessen von aussen nach innen und gemittelt über die vier entlang der $[110]$ -Achse orientierten Tetraeder des in Abb. 6.6 präsentierten Partikels. Die verschiedene Farben markieren die Messwerte und die an diese Werte angepassten exponentiell abfallenden Funktionen, die sich 20 min (rot) bzw. 30 min (grün) nach der ersten Aufnahme (schwarz) ergeben haben. Die Gitterkonstante relaxiert nach innen auf einen Wert von ca. 0,364 - 0,367 nm.

Oberflächenoxidation der Partikel diskutiert.

Während der EWR-Untersuchungen an den ikosaedrischen FePt-Partikeln wurde ein Positionswechsel der Atome beobachtet. Der geschah in der äußeren atomaren Schicht unter dem Einfluss des Elektronenstrahls, dabei wurde eine Steigerung der Gitteraufweitung in den äußeren Schichten festgestellt wie in Abb. 6.7 gezeigt ist. Je länger das Partikel bestrahlt wurde, desto schwächer wurde die Helligkeit der Atome in dieser Schicht [118]. Das bedeutet, dass die Anzahl der Atome in den Atomsäulen senkrecht zum Strahl sich verringert hat. Vorwiegend nimmt die Zahl der Atome an den Kanten bzw. Ecken ab. Diese Atome können sich auf der Oberfläche rearrangiert haben oder sich gar von dem Partikel abgelöst haben. Bei den Simulationen an einem CuPt-System wurde eine vergleichbare Expansion der äußeren Atomlage bei (111)-facettierten Clustern mit *fehlenden Eckatomen* als energetisch günstig vorgefunden [118].

6.2.5 Atomzahl-sensitive Abbildung mittels STEM an ikosaedrischen FePt Nanopartikeln

Die mittels EWR-Methode ermittelten Netzebenenabstände wurden aus methodischen Gründen mit Gitterabständen verglichen, die mit dem in Kap. 5.2 beschriebenen Verfahren der STEM mittels HAADF ermittelt wurden. Bei diesem Verfahren wird mit einem konvergenten Strahl gearbeitet und durch die Detektion der inelastisch gestreuten

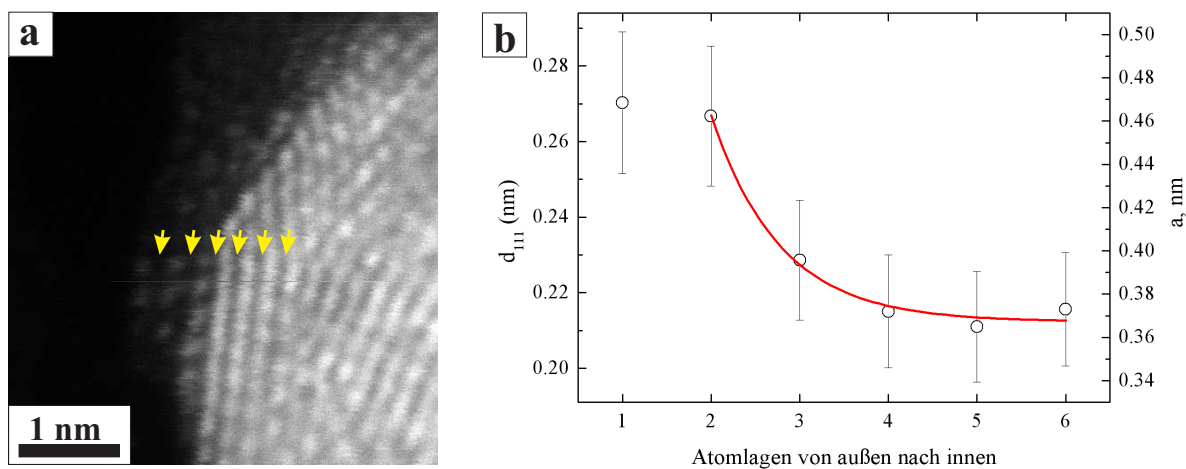


Abb. 6.8: a) Atomzahlsensitive HAADF-Aufnahme eines ikosaedrischen FePt Partikels mittels STEM. b) Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Atomlage von außen nach innen. Die Abstände wurden an 4 Aufnahmen abgemessen und gemittelt. Die vermessenen Abstände sind exemplarisch in a) mit Pfeilen markiert. Die Kalibrierung wurde anhand des relaxierten Gitterparameters aus der Abb. 6.7 vorgenommen.

Elektronen wird eine atomzahlsensitive Abbildung erzeugt. Um die Kontaminationen zu beseitigen, die durch Ablagerung der Fremdmoleküle an Luft entstehen, wurde die Probe im Vakuum bei 170 °C über 10 Stunden unter Vakuum ausgeheizt. Nach dieser Behandlung konnten die Aufnahmen der Partikel ohne abbildungsstörenden Kontaminationen gemacht werden.

Mit Hilfe des HAADF-Detektors im STEM wurden atomzahlsensitive Abbildungen der ikosaedrischen FePt Nanopartikel erzeugt. In Abb. 6.8 a ist eine solche Aufnahme vorgestellt. In dieser Aufnahme ist ein Ausschnitt eines entlang der 2-zähligen Symmetrieachse orientierten Partikels zu sehen. Da die Auflösung des Gerätes bei 0,12 nm liegt, können hier die Abstände zwischen den (111)-Lagen ebenfalls ausgewertet werden. Bei der verwendeten Messapparatur wurden die Bilder unkalibriert aufgenommen, und der Maßstab kann nur relativ, durch einen Vergleich der Abstände in den Bildern bestimmt werden. Somit kann ein absoluter Wert für die gemessenen Abstände nicht ermittelt werden. Die äußeren Lagen des Partikels erscheinen relativ diffus, was an der Besonderheit der abbildenden Methode liegt: Der Kontrast der abgebildeten Atomsäulen hängt stärker von den Atomzahl und von der Dicke der Probe ab als bei der konventionellen TEM-Analyse. Somit erscheinen die nicht vollständig besetzten äußeren Lagen des Partikels sehr kontrastarm im Vergleich zu den inneren Lagen. Die Abstände zwischen den Lagen wurden ausgemessen und die erhaltenen Gitterkonstanten sind in Abb. 6.8 b vorgestellt (Messpunkte sind Mittelwerte über 4 Partikel gleicher Orientierung). Die angepasste Kurve (in rot) wurde auf den Wert kalibriert, auf den sich die inneren La-

gen in Abb. 6.7 stabilisieren (schwarze Kurve, 0,365 nm). Die Messungen verlaufen von außen nach innen und die vermessenen Abstände sind in Abb. 6.8 a mit Pfeilen angedeutet. Wie auch in vorigen Abschnitt gezeigt wurde, fallen die Abstände zum Zentrum des Partikels exponentiell ab. Im Vergleich zu den Ergebnissen, die mittels Analyse des EWR-Bildes gewonnen wurden, zeigen Partikel eine höhere Expansion der äußeren Lagen, wobei die Abstände der ersten Lagen gegenüber den inneren Lagen um mehr als 20% größer sind. Diese etwas von den vorigen Beobachtungen abweichende Ergebnisse können durch die verstärkte Oberflächenoxidation verursacht wurden.

Aus der Literatur ist es bekannt, dass schon bei einem „milden“ Ausheizen der Eisenoxide (bei 150-190°C) die Diffusion der Eisenatome angeregt werden kann, was bei einer inhomogenen Oxidierung zur Absenkung des Oxidationsgradienten und zum Wachstum der oxidierten Schicht führt [119–121]. Schon durch die erste Oxidationsstufe steigt die Gitterkonstante des kfz-Eisens um ca. 20% an⁷. Dieser Effekt kann die beobachtete erhöhte Relaxation der Hülle bei den oberflächlich oxidierten FePt Nanopartikeln erklären.

⁷Als erste Oxidationsstufe von Eisen wird hier FeO bezeichnet, bestehend aus zwei in einander verschachtelten kfz-Gitter von Eisen- und Sauerstoffatomen. Der Abstand zwischen den Eisenatomen entlang der [100]-Richtung ist ca. 0,43 nm [122], wobei in einem kfz-strukturierten Gitter von purem Eisen dieser Abstand bei 0,357 nm liegt [123].

6.3 Struktur der FePt Nanopartikel, hergestellt bei 1 mbar in Ar/He

6.3.1 TEM-Analyse der gesinterten FePt Nanopartikel bei 1 mbar

Werden die Nanopartikel unter einem höheren Druck von 1 mbar hergestellt, so verändert sich durch die modifizierten Nukleations- und Sinterbedingungen deren Morphologie. In Abb. 6.9 sind eine TEM-Übersichtsaufnahme (a) und ein Beugungsbild (b) der bei 1000 °C gesinterten Nanopartikel dargestellt. Im Vergleich zu den Partikeln bei 0,5 mbar (siehe Abb. 6.3), sind diese Partikel mit der geometrischen Standardabweichung von 1,53 polydispers. Der mittlere Durchmesser der Partikel ist mit 6,9 nm größer als bei den Partikeln bei 0,5 mbar. Derartige Veränderungen wurden schon in vorigen Arbeiten beobachtet und diskutiert [15,24]. Die Vergrößerung des mittleren Durchmessers wird durch eine erhöhte Konzentration der Atome in der Nukleationszone hervorgerufen, die durch eine höhere Sputterrate und langsameren Gasfluss verursacht wird. Somit erhöht sich die Stoßwahrscheinlichkeit der primären Partikel und die Agglomeration setzt an. Versintern die sich vorher gebildeten Agglomerate in der Sinterstrecke, so verbreitet sich die Größenverteilung und der mittlere Durchmesser driftet zu höheren Werten. Die Breite der Größenverteilung ist mit $\sigma_G = 1,53$ typisch für Wachstum der Partikel in der Gasphase durch die Inertgaskondensation im Rahmen des Modells von Flagan und Lunden [31]. Der Wachstum solcher Partikel wird durch Stöße und anschließende Koaleszenz beschrieben und wird als homogene Nukleation bezeichnet [27]. Die Werte von d_p und σ_G der ungesinterten (T_Z) und der bei 1000 °C gesinterten Partikel sind in Tab. 6.2 zusammengefasst. Der Durchmesser der primären Partikeln (4,8 nm) liegt unterhalb des Wertes, gemessenen bei 0,5 mbar (5,6 nm). Dies ist offensichtlich mit der Absenkung der Größe des kritischen Partikeldurchmessers beim höheren Druck bzw. höherer Sputterrate verbunden, die zu einer stärkeren Übersättigung des Metaldampfes führen (siehe dazu Gl. 2 in Kap. 4.1).

6.3.2 HRTEM an den gesinterten FePt Nanopartikeln

Mittels HRTEM wurde die Struktur der bei 1 mbar präparierten Partikel charakterisiert. Die Verteilung der Strukturen der ungesinterten Partikeln (T_Z) ähnelt der den bei 0,5 mbar hergestellten Partikeln: ca. die Hälfte der Partikel sind ikosaedrisch, die andere Hälfte – polykristallin. Die bei 1000 °C gesinterten Partikel zeigen dagegen eine ganz andere Strukturenverteilung: zu den polykristallinen und ikosaedrischen Partikeln kommen einfachverzwillingte und einkristalline dazu. Die drei letzteren Strukturen wurden ungefähr gleich oft vorgefunden. Die prozentualen Anteile sind in Tab. 6.2 angegeben.

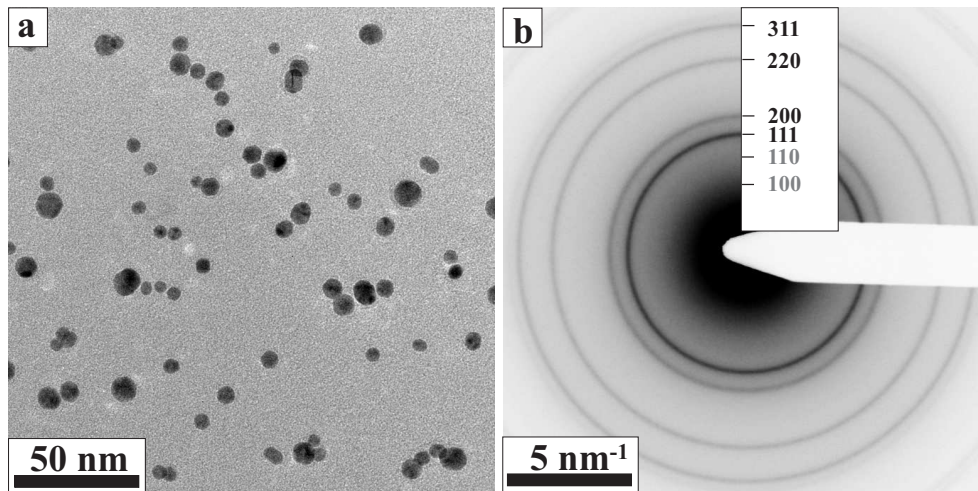


Abb. 6.9: a) TEM-Übersichtsaufnahme und Beugungsbild der bei 1000 °C gesinterten FePt Nanopartikel unter 1 mbar. b) Aufnahme der Elektronenbeugung an diesen Nanopartikeln. Die Nanopartikel besitzen eine kfz Struktur.

Sinter- temperatur, °C	d_p , nm	σ_G	ikosaedrische NP, %	polykristalline NP, %	einfach- verzwilligte NP, %	einkristalline NP, %
T_Z	4,8	1,07	52	48	–	–
1000	6,9	1,53	28	14	31 (20 $L1_0$)	27 (19 $L1_0$)

Tab. 6.2: Änderungen der mittleren Durchmesser d_p , geometrischer Standardabweichungen σ_G und der Strukturen der Partikel, die unter einem Nukleationsdruck von 1 mbar hergestellt und bei Zimmertemperatur bzw. 1000 °C gesintert wurden. Die Zahlen in Klammern liefern einen relativen Anteil der im TEM gezählten geordneten Partikeln für jeweiligen Strukturen.

6.3.3 Einstellung der $L1_0$ -Ordnung in den Nanopartikeln

$L1_0$ geordnete FePt-Nanopartikel in TEM

Die Einstellung der geordneten $L1_0$ -Phase wurde bei den bei 1000 °C gesinterten Partikeln beobachtet. In Abb. 6.10 a ist eine HRTEM-Aufnahme eines der typischen Partikel dargestellt. Das dargestellte einfachverzwilligte Partikel besteht aus zwei Kristalliten, eines davon fällt durch einen abwechselnden hell-dunkel Kontrast der abgebildeten Netzebenen auf. Dies ist ein deutliches Anzeichen für die Einstellung der $L1_0$ -Ordnung in FePt. Aufgrund der unterschiedlichen Streuquerschnitte der Fe- und Pt-Atome werden die geordneten Lagen im TEM mit einem unterschiedlichen Kontrast abgebildet. Damit lässt sich die Ordnung der Struktur der FePt-Partikel visuell feststellen. In Abb. 6.10 b ist ein FFT-Bild des Partikels dargestellt. Neben den $\{002\}$ -Reflexen sind zusätzliche $\{001\}$ -Reflexe zu sehen, die durch die Bildung der sog. Überstruktur in dem $L1_0$ -

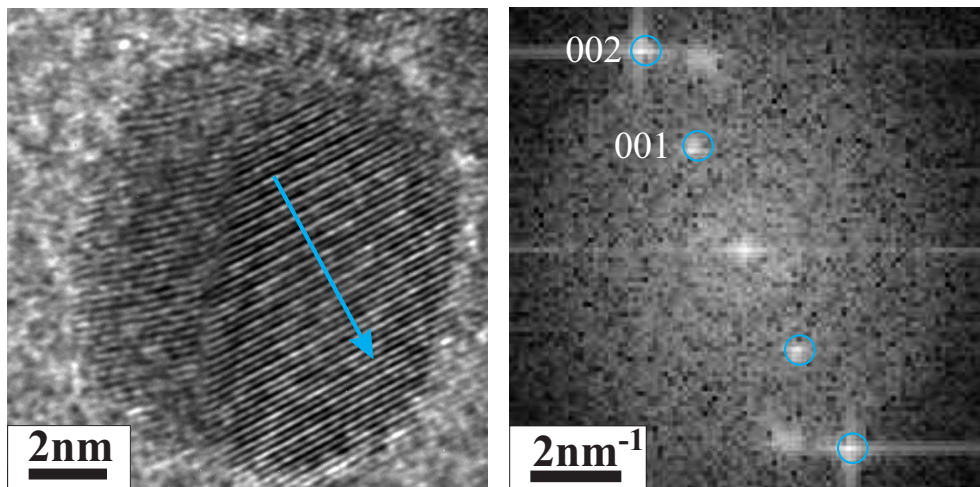


Abb. 6.10: a) HRTEM-Aufnahme eines der FePt Partikel, die unter einem Nukleationsdruck von 1 mbar und Sintertemperatur von 1000 °C hergestellt wurden. Das Partikel besteht aus mindestens zwei Kristalliten, eins davon zeigt typischen Kontrast einer $L1_0$ -Struktur in Form von abwechselnden hellen und dunklen Streifen, die die geordneten Netzebenen abbilden. Die Stapelrichtung ist mit dem Pfeil markiert. b) ein FFT der HRTEM-Aufnahme. Neben 002-Reflexen sind zusätzliche 001-Reflexe der Überstruktur zu sehen.

geordneten Gitter zustande kommen. Die $\{002\}$ -Reflexe werden als Hauptstrukturreflexe und die $\{001\}$ – als Überstrukturreflexe bezeichnet.

Werden die Partikel im TEM in Hinblick auf die Ordnungseinstellung gezählt (ca. 200 Partikel), so zeigen ca. 20 % aller einfachverzwillingten und einkristallinen Partikel die sichtbaren Anzeichen der $L1_0$ -Ordnung (siehe Tab.6.2).

Quantitative Auswertung der Anzahl der $L1_0$ -geordneten Partikel

Die Auszählung der sichtbar geordneten Partikel liefert nur ein relatives Maß für die Menge der Partikel in der $L1_0$ -geordneten Struktur. So kann qualitativ festgestellt werden, unter welchen Bedingungen die Menge der statistisch orientierten geordneten Partikel zu- oder abnimmt. Um den absoluten Anteil dieser Partikel zu bestimmen, wurden Kriterien für die Sichtbarkeit der geordneten sowohl ungeordneten Struktur der FePt-Partikel im TEM ausgearbeitet. Ob ein Partikel eine geordnete oder eine ungeordnete Struktur zeigt, wird für diese Auswertung durch das Auftreten entsprechender Reflexe in den FFT-Bildern der einzelnen Partikel entschieden. Wenn die zusätzlichen $\{001\}$ -Überstrukturreflexe im FFT-Bild auftreten, so wird das Partikel als geordnet eingestuft und die Anzahl dieser Partikel wird als n_{ord} bezeichnet. Eine ungeordnete Struktur wird mit dem Vorhandensein von *nur* $\{002\}$ -Reflexen im FFT-Bild verbunden und die Zahl dieser Partikel wird als n_{disord} benannt. Die mittels HRTEM charakterisierten Nanopartikel wurden nach ihren Strukturen und nach dem Auftreten der $\{001\}$ - und $\{002\}$ -

bzw. nur {002}-Reflexe sortiert. Die Ergebnisse sind in Tab.6.3 präsentiert.

Zuerst muss festgestellt werden, bei welchen Kristallorientierungen die geordnete bzw. die ungeordnete Struktur identifiziert werden kann. Da die Stapelung der $L1_0$ -geordneten Schichten in einer [001]-Kristallrichtung erfolgt, wird die Überstruktur in allen dazu senkrechten Orientierungen erkennbar, d.h. in allen $\langle hk0 \rangle$ -Richtungen. Dagegen ist die ungeordnete kfz Struktur, die hier durch Auftreten ausschließlich der {002}-Reflexe gekennzeichnet wird, in allen $\langle hk0 \rangle$ -, $\langle h0l \rangle$ - und $\langle 0kl \rangle$ -Richtungen sichtbar. Im nächsten Schritt wird untersucht, in wie weit sich die Verkipfung aus den oben aufgezählten Zonenachsen auf die Sichtbarkeit der Struktur auswirkt. Dazu wurden kubische, 3-7 nm große Modelle eines FePt-Partikels erstellt und anschließend HRTEM-Kontraste unter dem Verkippen der Modelle aus der zum Strahl senkrechten Position simuliert. Die Simulationen haben ergeben, dass eine geordnete Struktur nur bis zu einem Kippwinkel von 3° als geordnet identifiziert werden kann. Zwischen 3° und 5° zeigt die geordnete Struktur ausschließlich {002}-Reflexe und erscheint somit als ungeordnet. Ab dem Kippwinkel von 5° werden die atomaren Netzebenen nicht mehr sichtbar und auch die {002}-Reflexe verschwinden. Aus diesen Informationen werden Kriterien für die Sichtbarkeit der geordneten und der ungeordneten Struktur der FePt-Partikel hergeleitet. Um den Rahmen dieses Kapitels nicht zu sprengen, wird an dieser Stelle auf die im Rahmen dieser Arbeit publizierte Literatur verwiesen [124]. Durch die so gewonnenen Sichtbarkeitskriterien kann der tatsächliche Anteil der geordneten Partikel auf der Probe N_{ord}^{total} ermittelt werden. Da nur einkristalline und einfachverwilligte Partikel eine Einstellung der geordneten Phase zeigen, wird der tatsächliche Anteil der geordneten Partikeln in diesen Strukturen als ν_{ord}^{total} bezeichnet. Die Zahlen n_{disord}^{total} und n_{ord}^{total} geben die Zahl der statistisch orientierten Partikel an, die die beobachtete Menge der ungeordneten (n_{disord}) bzw. der geordneten Partikel (n_{ord}) liefert würde. Aus diesen beiden Zahlen lässt sich dann der tatsächliche Anteil der geordneten Partikel mittels folgender Formeln berechnen:

$$n_{ord}^{total} = 19,1 \cdot n_{ord} \quad (36)$$

$$n_{disord}^{total} = 4,04 \cdot n_{disord} - 0,03 \cdot n_{ord}^{total} \quad (37)$$

$$\nu_{ord}^{total} = \frac{n_{ord}^{total}}{n_{ord}^{total} + n_{disord}^{total}} \quad (38)$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 6.3 präsentiert. Die Zahl ν_{ord}^{total} gibt an, wie viel der einkristallinen und einfachverwilligten Partikeln tatsächlich geordnet sind, die 27 % bzw.

Anzahl der Nanopartikel	ikosaedrische NP	polykristalline NP	einfachverzwillingte NP		einkristalline NP		
$\Sigma = 367$	103	52	114		98		
$n_{ord}^{total} = 802$ $n_{disord}^{total} = 489$ $\nu_{ord}^{total} = 62\%$ $N_{ord}^{total} = 36\%$			$\leftarrow n_{ord} = 42$ $n_{disord} = 127 \leftarrow$	{002} Reflexe	{002} & {001} Reflexe	{002} Reflexe	{002} & {001} Reflexe
				68	23	59	19

Tab. 6.3: Auszählung der Partikel, die unter $p = 1$ mbar und $T_S = 1000$ °C hergestellt worden sind, sortiert nach deren Strukturen und nach der Sichtbarkeit der {002} bzw. der zusätzlichen {001} Reflexe. Im unteren linken Teil der Tabelle ist die Anzahl der geordneten bzw. der ungeordneten Partikeln **vor** ($n_{(dis)ord}$) und **nach** der Anwendung der Sichtbarkeitskriterien ($n_{(dis)ord}^{total}$) und der prozentuale Anteil der geordneten Partikeln gegenüber den einkristallinen und einfachverzwillingten (ν_{ord}^{total}) und gegenüber der gesamten Anzahl der Partikel (N_{ord}^{total}).

31 % der Partikel auf der Probe ausmachen. Aus dieser Zahl ν_{ord}^{total} kann der prozentuale Anteil der geordneten Partikeln gegenüber allen Partikeln auf der Probe N_{ord}^{total} berechnet werden:

$$N_{ord}^{total} = \frac{\nu_{ord}^{total} \cdot (27\% + 31\%)}{100\%} \quad (39)$$

Nach der Anwendung dieser Formel, beträgt der tatsächliche Anteil der geordneten Partikeln auf der Probe N_{ord}^{total} ca. 36 %.

Obwohl etwa ein Drittel aller Partikel geordnet ist, wird kein Ring der Überstruktur in der Beugungsaufnahme beobachtet (siehe Abb. 6.9 b). Dies kann ein Indiz dafür sein, dass die im TEM geordnet erschienen Partikeln nicht vollständig geordnet sind, d.h. der Ordnungsgrad der $L1_0$ -Phase in den Partikeln auch unterhalb des maximalen Wertes von 1 liegen kann. Mittels Simulation der HRTEM-Kontraste wurde festgestellt, dass die FePt-Partikel bis zu einem Ordnungsgrad von 0,3 – 0,4 noch als $L1_0$ -geordnet identifiziert werden können [66]. Somit sinkt der gesamte Ordnungsgrad der Probe und der Beugungsring einer Überstruktur kommt nicht zur Geltung.

6.4 Einstellung der $L1_0$ -geordneten Struktur

Wie in der Kapitel 6.2 vorgestellt wurde, bilden sich bei einem Druck von 0,5 mbar monodisperse FePt Partikel, die vorwiegend eine mehrfachverzwilligte ikosaedrische Struktur besitzen. Die bei Sintertemperaturen ab 1000 °C zugefügte thermische Energie ist für die Bildung der geordneten Phase ausreichend, wie die Rechnungen der Diffusionslänge sowie die Ergebnisse der Herstellung der Partikel bei $p = 1$ mbar belegen. Trotzdem bildet sich in diesen Partikeln keine geordnete Phase. Die Anordnung der Atome in einer mehrfachverzwilligten Struktur ist hier offensichtlich energetisch günstiger als die Bildung von der $L1_0$ -geordneten Phase. Die Facettierung der ikosaedrischen Partikel mit niedrigstenergetischen (111)-Flächen spielt dabei eine entscheidende Rolle.

Die Bedingungen, unter denen die Partikel nukleieren, können für die entstehende Struktur maßgebend sein. Die schmale Größenverteilung der ikosaedrischen Partikel und Unabhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Temperatur deuten auf eine heterogene Nukleation in der Gasphasenherstellung der Partikel (Schichtwachstum), während bei einer homogenen Nukleation die primären Partikel durch Koaleszenz der Keimpartikel wachsen, was zu einer breiten Größenverteilung der Partikel aus der Gasphase führt [31]. Ein solches Schichtwachstum, das durch Kondensation der einzelnen Atome stattfindet, führt zur Entstehung von ikosaedrischen Partikeln [125].

Wird der Druck auf 1 mbar erhöht, so verändern sich die Nukleationsbedingungen. Die Größenverteilung der erhaltenen Nanopartikel verbreitet sich, wobei Partikel mit größeren Durchmesser dann teilweise $L1_0$ -Ordnung zeigen. Die bei 1 mbar hergestellten Partikel sind mit der geometrischen Standardabweichung von bis zu 1,53 polydispers. Erstrebenswert ist aber der Erhalt monodisperser Partikel, also der für eine enge Größenverteilung optimale Parameter von 0,5 mbar sollte festgehalten werden. Das weitere Ziel ist, bei diesem Parameter unter Erhalt der Nukleationsbedingungen $L1_0$ -geordnete Nanopartikel zu erzeugen.

Es wird nach dem entscheidenden Faktor in der Frage, warum sich keine geordnete Phase in den ikosaedrischen Partikeln bildet, gesucht. In früheren Arbeiten wurden geometrische Modelle für einen aus $L1_0$ -geordneten Tetraedern bestehenden FePt Ikosaeder aufgestellt, allerdings gibt es keine Anzeichen der $L1_0$ -Ordnung in den Ikosaedern in HRTEM (siehe Anhang B). Diese Partikel sind zudem superparamagnetisch bei Raumtemperatur, was gegen das Vorhandensein der geordneten Phase spricht. Allerdings kann dies auch ein Effekt der hohen kristallinen Symmetrie sein, wodurch der gesamte Betrag der effektiven Anisotropie im Nanopartikel gegen Null geht. Gegen einen $L1_0$ -geordneten Ikosaeder spricht zusätzlich, dass die Volumina der einzelnen Tetraeder mit der Kantenlänge von ca. 3 nm unter der Stabilitätsgrenze für $L1_0$ -geordnete Kristalle lie-

gen, die bei 2,8-3,3 nm [1] erwartet wird⁸. Die hochsymmetrische verspannte Struktur der ikosaedrischen Partikel bildet sich durch eine kinetisch bedingte „Erstarrung“ in einem metastabilen Zustand wie schon in Kap. 4.2.3 erwähnt wurde. Als eine Gleichgewichtsstruktur der FePt-Nanopartikel mit der Größe von ca. 6 nm wird dagegen die Struktur eines Wulff-Polyeders erwartet (siehe Kap. 4.2), d. h. eine einkristalline Struktur. Auch die Energiezufuhr durch das Sintern bei hohen Temperaturen regt den Platzwechsel der Atome offensichtlich nicht genug an. Dies kann auf eine reduzierte Anzahl von Leerstellen und Defekten in den layer-by-layer gewachsenen FePt-Ikosaedern zurückgeführt werden. Durch gezielten Einbau von Defekten in die Struktur der Partikel kann die Volumendiffusion angeregt werden. Dadurch wird der Übergang der Partikelstruktur in einen Gleichgewichtszustand unterstützt. Durch Einbringen von zusätzlichen Störstellen kann also die ikosaedrische Struktur destabilisiert werden und gleichzeitig die Einstellung der $L1_0$ -Phase in den Partikeln begünstigt werden.

Eine Methode, die gezielt zur Erhöhung der Diffusion in FePt verwendet wurde, ist der Ionenbeschuss. Sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten belegen, dass Bestrahlung mit Ionen eine erhöhte Konzentration von Defekten erzeugt und die Einstellung der $L1_0$ -Struktur forciert [126–129]. Ikosaedrische FePt Nanopartikel, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wurden mit 5 keV He^+ -Ionen beschossen. Bei einem Ionenfluss von über 10^{17} Ionen/cm² wurde eine Destabilisierung der ikosaedrischen Struktur beobachtet [130]. Bei niedrigeren Bestrahlungsdosen wurde ein Zusammenwachsen der nahe beieinander liegenden Partikel festgestellt, was auf eine erhöhte Oberflächendiffusion hindeutet. Bei höheren Bestrahlungsdosen ($3 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm²) wird beobachtet, dass die Struktur der Partikel von einer ikosaedrischen in die einkristalline überführt wird. Dies würde auf ein Ansetzen der Volumendiffusion hindeuten. Allerdings wurde keine $L1_0$ -Ordnung in diesen Partikeln beobachtet. Es wurde zusätzlich eine Verringerung des mittleren Partikeldurchmessers von 6,2 auf 5,2 nm festgestellt, was auf eine Sputterwirkung der auftreffenden Ionen zurückzuführen ist. Da das Sputtern im Allgemeinen elementspezifisch ist, werden vorwiegend Eisenatome entfernt. Dadurch driftet die Zusammensetzung der Partikel in Richtung einer Pt-reichen. Angenommen, dass durch Ionenbestrahlung pro Pt-Atom zwei Fe-Atome entfernt werden, würde sich die Zusammensetzung der Partikel durch die oben erwähnte Änderung der Partikeldurchmesser von ursprünglich $\text{Fe}_{42}\text{Pt}_{58}$ auf ca. $\text{Fe}_{25}\text{Pt}_{75}$ ändern. Diese Veränderung der Zusammensetzung kann dazu führen, dass die Einstellung der geordneten $L1_0$ -Struktur nicht mehr begünstigt wird, obwohl die Struktur der Partikel einkristallin wurde. Bei einem anderen Experiment wurden mittels der sog. mizellaren nass-chemischen Methode präparierte FePt Nanopartikel mit hochenergetischen 350 keV He-Ionen behandelt

⁸Das Volumen der Tetraeder mit Kantenlänge von 3 nm beträgt ca. $3,2 \text{ nm}^3$ ($V = \sqrt{2}a^3/12$). Das entspricht dem Volumen eines unter 2 nm großen Partikels.

[128]. Durch Bestrahlung wurde die Einstellung der Ordnung während des Ausheizens der auf dem Substrat abgeschiedenen Partikel bei einer niedrigeren Temperatur erreicht. Diese beiden Beispiele belegen, dass durch Einbringen von Defekten die ikosaedrische Struktur destabilisiert bzw. die Einstellung der $L1_0$ -Ordnung gefördert werden kann.

Bei der Gasphasenpräparation der FePt Nanopartikel kann durch gezielte Zugabe von Gasen während der Herstellung die Struktur der Partikel beeinflusst werden. In vorigen Arbeiten wurde gezeigt, dass durch Zugabe von Sauerstoff während der Partikelherstellung es möglich wurde, die ikosaedrischen Strukturen zu unterdrücken und die Bildung von einkristallinen Partikeln zu fördern [24,131]. Dieser Effekt wurde durch Absenkung der Oberflächenenergie für (100)-Facetten, an denen die Sauerstoffatome bevorzugt adsorbieren, erreicht [132]. So bildeten sich einkristalline, mit (100)- und (111)-Ebenen facettierte Partikel. Aber auch bei hohen Sintertemperaturen bis zu 1000 °C ist keine Bildung von der $L1_0$ -geordneten Phase beobachtet worden. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass durch die Bindung von Eisenatomen an die Sauerstoffatome an der Oberfläche die Diffusionsfähigkeit der ersteren abgesenkt wird [133] und somit die Einstellung der Ordnung verhindert wird.

In einer anderen erfolgreichen Methode zur gezielten Erhöhung der Diffusion in FePt wird Zugabe von Stickstoff angewendet [134,135]. Es wurden mit Stickstoff versetzte FePt Filme und FePt Filme ohne Stickstoff präpariert und ausgeheizt. Eine Erhöhung der Koerzitivfeldstärke um 50 % wurde bei den nitrierten Filmen im Vergleich zu den stickstofffreien Filmen festgestellt. Das Ansteigen des Koerzitivfeldes wird auf die Erhöhung des Ordnungsgrades in den FePt Filmen zurückgeführt. Wichtigster Punkt dabei ist, dass der eingebaute Stickstoff durch Ausheizen der Proben wieder freigegeben wird. Die während des Ausheizens effundierenden Stickstoffatome erhöhen die Mobilität der Fe- und Pt-Atome und unterstützen somit die Einstellung der geordneten $L1_0$ -Phase.

Mit Hilfe dieses Ansatzes kann auch die Einstellung der geordneten Phase in den FePt Nanopartikeln erreicht werden. Stickstoff kann in mehreren Elementen der $3d$ -Gruppe gelöst werden, z. B. liegt die Löslichkeitsgrenze des Stickstoffs in Eisen bei ca. 11 %, wobei die Stickstoffatome sich in den oktaedrischen Gitterlücken des kfz-Gitters einlagern [123,136]. Die Eindringtiefe des Stickstoffs beim Nitrieren von Stählen liegt bei einigen Millimetern, so wird es sowohl bei den FePt-Filmen als auch bei FePt Nanopartikeln erwartet, dass die Stickstoffatome weit in die Struktur hineindiffundieren können. Um dann das rückgängige Herausdiffundieren (die Effusion) der Stickstoffatome anregen zu können, müssen die Materialien bei Temperaturen oberhalb 650 °C aufgeheizt werden. Bei dieser Temperatur wird eine vollständige Effusion des Stickstoffs bei Eisennitriden erwartet [136,137].

Für die Bildung einer chemischen Bindung und die Aufnahme in die Struktur von

3d-Metallen muss atomarer Stickstoff angeboten werden. In einem Herstellungsprozess durch Sputtern geschieht dies durch Zugabe von molekularem Stickstoff zum Sputtergas: die Moleküle des zusammen mit Sputtergas eingeführten Stickstoffgases werden einem Zerfall im Plasma der Magnetron-Sputterquelle ausgesetzt. So können die Stickstoffatome in der Nukleationskammer direkt in die Struktur der sich bildenden Primärpartikel aufgenommen werden. Um die Stickstoffatome aus den Partikeln wieder herausdiffundieren zu lassen, muss die entsprechende Temperatur in dem Sinterofen eingestellt werden.

Die strukturellen Untersuchungen an FePt Partikeln, die mit Zugabe von Stickstoff hergestellt wurden, werden im nächsten Kapitel 6.5 vorgestellt. Die Mechanismen von Stickstoffeinbau und -effusion in FePt Nanopartikeln werden dann im Kapitel 6.6 diskutiert.

6.5 Struktur der FePt Nanopartikel, hergestellt unter Stickstoffzugabe

6.5.1 Morphologien der FePt Nanopartikel unter verschiedenen Stickstoffflussraten und Sintertemperaturen

Bei der Zugabe von Stickstoff während der Nukleation von Nanopartikeln wurden Änderungen derer strukturellen Eigenschaften mittels TEM untersucht. In Abb. 6.11 wird prozentuale Verteilung von FePt-Nanopartikel unterschiedlicher Struktur dargestellt, die unter Stickstoffflussraten f_N von 0 (siehe auch Kap. 6.2) bis maximal 16 sccm und bei Sintertemperaturen von Zimmertemperatur bis 1000 °C hergestellt worden sind. Der Nukleationsdruck beträgt 0,5 mbar. Ohne Zugabe von Stickstoff sind die primären Nanopartikel (T_Z) polykristallin und mehrfachverzwilligt. Die mehrfachverzwilligte Struktur ist in diesem Fall die eines Ikosaeders. Die ikosaedrischen Partikel dominieren dann bei höheren Sintertemperaturen über die polykristallinen mit bis zu 87%. Betrachtet man dagegen die primären Partikel, die unter Stickstoffzugabe hergestellt wurden, so fällt es auf, dass diese neben polykristallinen auch einkristalline Struktur besitzen. Außerdem ist der Anteil der ikosaedrischen Partikel auf 2% minimiert. Werden diese Nanopartikel bei Temperaturen von 600 bis 1000 °C gesintert, so bleiben die ikosaedrischen Strukturen unterdrückt und die Mehrheit der Nanopartikel, die bis zu 70% beträgt, weist eine einkristalline Struktur auf. Ein weiteres bedeutsames Merkmal ist, dass die unter Stickstoff präparierten und bei hohen Temperaturen gesinterten Partikel eine $L1_0$ -Phase aufweisen. Im nächsten Abschnitt wird die Einstellung der $L1_0$ -Ordnung in den Nanopartikeln vorgestellt und quantifiziert.

6.5.2 Einstellung der $L1_0$ -Ordnung in den Nanopartikeln

$L1_0$ geordnete Partikel in TEM

Die Nanopartikel, die unter Zugabe von Stickstoff bei den Sintertemperaturen ab 1000°C hergestellt worden sind, zeigen deutliche Anzeichen einer $L1_0$ -Ordnungseinstellung [138]. In Abb. 6.12 ist eine HRTEM-Aufnahme eines $L1_0$ -geordneten einkristallinen FePt Nanopartikels und eine entsprechende Fouriertransformation präsentiert. Die hell-dunkel Kontraste der Netzebenen des Partikels weisen auf eine geordnete Struktur sowie die zusätzlichen $\{001\}$ -Überstrukturreflexe in dem FFT-Bild. Neben den einkristallinen, wird die Einstellung der $L1_0$ -Ordnung auch in den einfachverzwilligten Partikeln beobachtet. In Abb. 6.13 ist ein solches Partikel mit einer Zwillingssebene vorgestellt. Das obere Teil des Partikels zeigt keine Anzeichen von Ordnung, wobei das untere Teil $L1_0$ -geordnet ist. Das dazugehörige FFT-Bild zeigt Reflexe der Netzebenen des ungeordneten

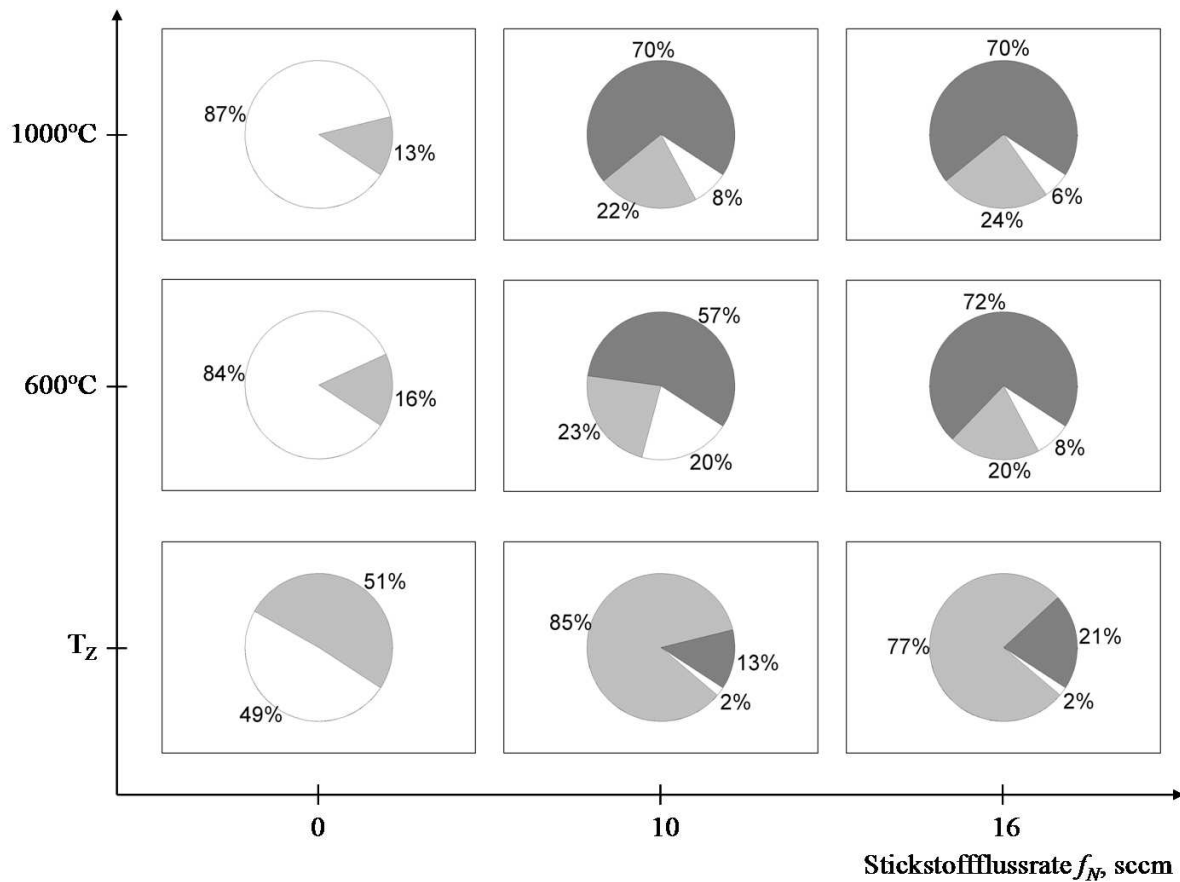


Abb. 6.11: Variation der Nanopartikelstrukturen bei verschiedenen Flussraten von Stickstoff und verschiedenen Temperaturen. Farbenerklärung: weiß - ikosaedrische Struktur, hellgrau - polykristalline und einfachverzwilligte, dunkelgrau - einkristalline Struktur der Nanopartikel.

Kristallits (mit magentafarbenen Kreisen markiert) und des Kristallits in der geordneten Phase (mit blauen Kreisen markiert). Allerdings, lässt es sich nicht eindeutig über den möglichen Ordnungszustand des ungeordnet erscheinenden Kristallits aussagen, da das Partikel etwas verkippt liegt und man nur eine einzige Schar von Netzebenen sieht.

Quantitative Auswertung der Anzahl der $L1_0$ geordneten Partikel

Um die relative Anzahl von geordneten FePt-Partikeln abzuschätzen, wird mit Hilfe der HRTEM-Aufnahmen die Anzahl von geordneten und ungeordneten Partikeln ermittelt. In Tab. 6.4 ist die Aufteilung der Partikelmorphologien bei verschiedenen Stickstoffflussraten in Prozent dargestellt. Die Zahlen in Klammern zeigen, wie viel Partikel davon prozentual $L1_0$ -geordnet sind. Ohne Stickstoff sind alle Partikel ungeordnet, und die Anzahl der geordneten Partikeln wächst mit der Stickstoffflussrate an. Der Anteil der $L1_0$ -geordneten Partikel ist annähernd gleich bei den einfachverzwilligten (bzw. polykristallinen) und bei den einkristallinen Partikeln und beträgt etwas mehr als 20 %.

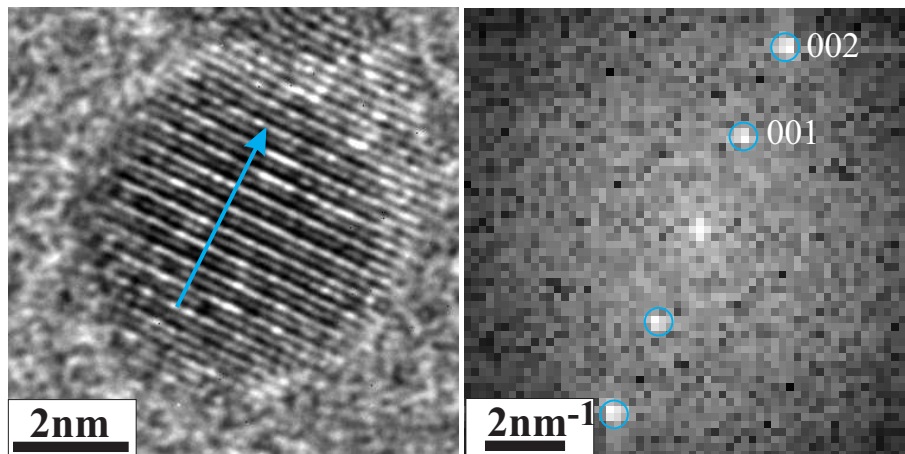


Abb. 6.12: a) HRTEM-Aufnahme eines einkristallinen $L1_0$ -geordneten FePt Partikels. Die hell-dunkel-Kontraste zeigen die Einstellung der Ordnung auf. b) FFT-Bild der Partikelaufnahme mit zusätzlichen $\{100\}$ -Reflexen der $L1_0$ -Überstruktur.

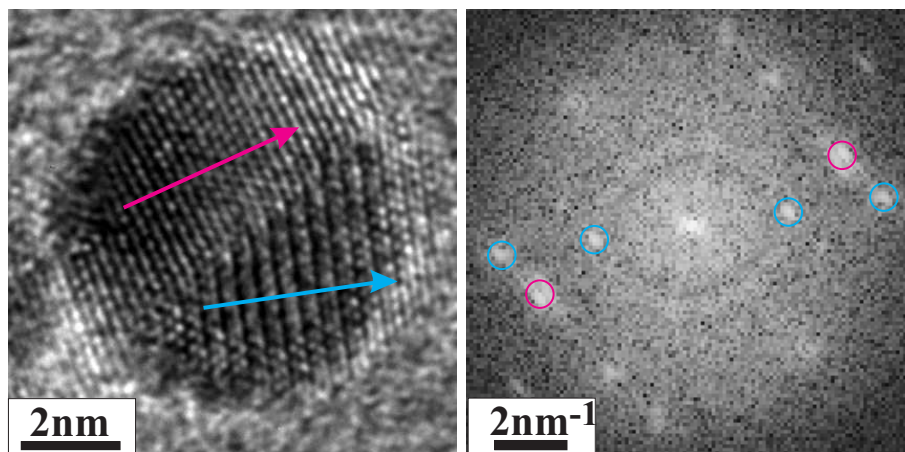


Abb. 6.13: a) HRTEM-Aufnahme eines einfachverzwillingten FePt Partikels. Das obere Teil des Partikels ist ungeordnet, wobei das untere Anzeichen von $L1_0$ -Ordnung aufweist. b) Ein FFT-Bild der Aufnahme. Mit blauen Kreisen sind die Haupt- bzw. Überstrukturreflexe der im rechten Bild mit einem Pfeil angedeuteten Netzebenen im geordneten Teil markiert, mit magentafarbenen Kreisen die Reflexe der Netzebenen des ungeordneten Teils.

Diese Zahl gibt an, wie viel Partikel die sichtbaren Anzeichen einer $L1_0$ -Ordnung bei der Auszählung im TEM gezeigt haben. Analog zu den in Kapitel 6.3 vorgestellten Berechnungen, wird diese Zahl durch die Sichtbarkeitskriterien korrigiert. Dafür wurden Partikel danach sortiert, ob sie nur $\{002\}$ Reflexe (n_{disord}) oder auch zusätzliche $\{001\}$ Reflexe der Überstruktur im Beugungsbild zeigen (n_{ord}). Die Zahlen sind in Tab. 6.5, sortiert nach der Morphologie der Partikel und nach der Sichtbarkeit der oben genannten Reflexe, vorgestellt. Die Auszählung wurde an Partikeln durchgeführt, die unter $p = 0,5$ mbar, $f_N = 16$ sccm und $T = 1000$ °C hergestellt worden sind.

Entsprechend der im Kap. 6.3 vorgestellten Methode wird das tatsächliche Verhältnis

Stickstoffflussrate, sccm	ikosaedrisch, %	einfachverzwilligt/polykristallin, %	einkristallin, %
0	87	13	0
5	29	32 (9 $L1_0$)	39 (19 $L1_0$)
10	8	22 (21 $L1_0$)	70 (23 $L1_0$)
16	6	24 (20 $L1_0$)	70 (24 $L1_0$)

Tab. 6.4: Variation der Nanopartikelstrukturen und der Anteile der $L1_0$ -geordneten Partikel bei verschiedenen Stickstoffflussraten bei Sintertemperatur von 1000°C .

Anzahl der Nanopartikel	ikosaedrische NP	einfachverzwilligte/polykristalline NP		einkristalline NP	
$\Sigma = 274$	17	65		192	
$n_{ord}^{total} = 1127$ $n_{disord}^{total} = 318$ $\nu_{ord}^{total} = 78\%$ $N_{ord}^{total} = 73\%$	$n_{ord} = 59$ $n_{disord} = 87$	{002} Reflexe	{002} & {001} Reflexe	{002} Reflexe	{002} & {001} Reflexe
		20	13	67	46

Tab. 6.5: Auszählung der Partikel, die unter $f_N = 16$ sccm und $T = 1000^\circ\text{C}$ hergestellt worden sind, sortiert nach Strukturen und nach der Sichtbarkeit der {200} bzw. der zusätzlichen {100} Reflexe. Im unteren linken Teil der Tabelle ist die Anzahl der geordneten bzw. der ungeordneten Partikeln vor ($n_{(dis)ord}$) und nach der Anwendung der Sichtbarkeitskriterien ($n_{(dis)ord}^{total}$) und der prozentuale Anteil der geordneten Partikeln gegenüber den teilweise geordneten (ν_{ord}^{total}) und gegenüber der gesamten Anzahl der Partikel (N_{ord}) (siehe Text).

der geordneten und der ungeordneten Partikeln ermittelt. Nach den Gleichungen 36 und 37 (siehe Abschnitt 6.3.3) werden Zahlen von n_{ord}^{total} und n_{disord}^{total} ermittelt. Daraus kann ein realer Anteil der geordneten Partikel ν_{ord}^{total} berechnet werden (siehe Tab. 6.5). Diese Zahl wird von 78% auf 73% (N_{ord}) reduziert, wenn die gesamte Anzahl untersuchter Partikel einschließlich der ikosaedrischen berücksichtigt wird. Partikel, die unter einem Stickstofffluss von 10 sccm präpariert wurden, enthalten auch einen vergleichbaren Anteil von geordneten Partikeln (siehe Tab. 6.4). Zusammengefasst ergibt es sich, dass ca. 70 % aller Nanopartikel, die unter einem Stickstofffluss von 10 bis 16 sccm und bei $T = 1000^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, sich in der geordneten $L1_0$ -Phase befinden. Allerdings lassen sich dabei keine Aussagen über die Vollständigkeit der Ordnung in den Nanopartikeln machen.

Da die atomare Diffusion, die zur Ordnungseinstellung führt, stark von der Tem-

Stickstoffflussrate, sccm	Temperatur des Sinterofens, °C	ikosaedrisch, %	einfach-verzwillingt/polykristallin, %	einkristallin, %
10	1000	8	22 (21 $L1_0$)	70 (23 $L1_0$)
10	1200	8	25 (15 $L1_0$)	67 (19 $L1_0$)
16	1000	6	24 (20 $L1_0$)	70 (24 $L1_0$)
16	1200	5	23 (17 $L1_0$)	72 (20 $L1_0$)

Tab. 6.6: Variation der Nanopartikelstrukturen und der Anteile der $L1_0$ -geordneten Partikel bei Flussraten von 10 bzw. 16 sccm und Temperaturen von 1000 °C bis 1200 °C.

peratur abhängt, wurden Nanopartikel auch unter einer höheren Sintertemperatur von 1200 °C hergestellt. Ohne Einsatz von Stickstoff bilden sich die mehrfachverzwilligten ikosaedrischen Nanopartikel, wie in Kapitel 6.2 bereits vorgestellt wurden. Wird Stickstoff mit $f_N = 10$ bzw. $f_N = 16$ sccm bei der Präparation dazu gegeben, so liegen die Anteile der verschiedenen kristallinen Strukturen bei 1200 °C (siehe Tab. 6.6) etwa bei den gleichen Werten wie bei den Nanopartikeln, die unter 1000 °C gesintert wurden, die ebenfalls in Tabelle 6.6 nochmal präsentiert sind. Im Gegensatz dazu ist der Anteil der $L1_0$ -geordneten Partikeln bei höherer Temperatur niedriger als bei den bei $T = 1000$ °C gesinterten. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass der Konzentrationsbereich, in dem die Bildung der geordneten Phase in der FePt-Legierung energetisch begünstigt ist, mit höheren Temperaturen enger wird (siehe das Phasendiagramm in Abb. 4.7). Ab 1300 °C findet der Übergang zu einem ungeordneten Zustand statt. Wandert die Zusammensetzung der einzelnen Partikel aus dem Stabilitätsbereich der geordneten Phase, so wird eine $L1_0$ -Ordnung nicht mehr bevorzugt. Im Volumenmaterial der FePt muss dafür die Konzentration des Eisens (x) in der Legierung ausserhalb des Bereichs $35 \text{ at.}\% \leq x \leq 58 \text{ at.}\%$ liegen. Die Zusammensetzung der einzelnen Partikel schwankt bei den untersuchten Proben noch innerhalb dieses Bereichs (in $Fe_{49}Pt_{51}$ -Nanopartikeln liegt die Schwankung der einzelnen Partikel bei $\pm 6 \text{ at.}\%$). Allerdings, gelten das Phasendiagramm und die Übergangstemperatur für FePt-Volumenmaterial. Aus der Literatur ist es bekannt, dass die Nanopartikel, abhängig von ihrer Größe, eine andere Übergangstemperatur besitzen. Für ca. 5 nm große Nanopartikel wird ein Wert von 1130 - 1230 °C theoretisch vorhergesagt [139]. Wenn der Phasenübergang bei den Partikeln bei einer tieferen Temperatur stattfindet, kann eine noch kleinere Abweichung von der stoichiometrischen Konzentration aus dem Stabilitätsbereich der geordneten Phase führen. Als eine alternative Erklärung zur Verringerung des Anteils der $L1_0$ -geordneten Partikeln bei $T = 1200$ °C können auch Entmischungsprozesse der Legierungsmaterialien in Betracht

gezogen werden. Eine Oberflächensegregation von Pt wird in den FePt-Nanopartikeln mit ansteigender Temperatur erwartet [140–142]. Durch die mögliche Pt-Entmischung können die Zusammensetzung der Partikel im Volumen verändert und die Einstellung der $L1_0$ -Ordnung dadurch verhindert werden.

6.5.3 Strukturelle Merkmale und Facettierung der Nanopartikel

In diesem Abschnitt werden die Morphologien der gesinterten Nanopartikel näher betrachtet. Auf die strukturellen Eigenschaften der *primären* Partikeln bei der Stickstoffzugabe wird in Kapitel 6.6 näher eingegangen. Die Mehrheit der unter Einsatz von Stickstoff hergestellten gesinterten Partikel ist einkristallin. In Abb. 6.14 sind TEM-Aufnahmen von einkristallinen FePt Nanopartikeln vorgestellt. Neben den HRTEM-Bildern der Partikel sind die entsprechenden FFT-Bilder präsentiert. Die Reflexe in den FFT-Bildern sind farbig markiert und entsprechen den gleich indizierten Kristallnetzebenen in den HRTEM-Aufnahmen. Daraus lassen sich die Netzebenen, die das Partikel von außen limitieren, die so genannten Facetten, identifizieren. Deren Schnittkanten sind durch farbige Linien gekennzeichnet. In Abb. 6.14 a ist ein ungeordnetes facettiertes Partikel vorgestellt, das entlang der $[011]$ -Kristallrichtung orientiert ist. Aus dem dazugehörigen FFT-Bild folgt, dass (200) - und (111) -Ebenen die Oberfläche des Partikels bilden. In Abb. 6.14 b ist ein gleich orientiertes einkristallines Partikel vorgestellt. Im Gegensatz zu dem Partikel im vorigen Bild, besitzt dieses eine $L1_0$ -geordnete Struktur und ist zusätzlich mit (110) -Ebenen facettiert. Ein geordnetes Partikel ist ebenfalls in Abb. 6.14 c präsentiert, was in einer (001) -Zone orientiert ist. In dieser Orientierung zeigt das Partikel (200) - und (110) -Facetten. Aus diesen unterschiedlichen Ansichten der Partikel lässt es sich schliessen, dass die einkristallinen facettierten Partikel dreidimensionale Wulff-Polyeder sind [46,45]. Die aus den HRTEM-Bildern ermittelte Art der Facettierung identifiziert die Struktur dieser Partikel als die des abgeschnittenen Oktaeders (engl. *truncated octahedron*). In Abb. 6.15 ist Modell eines abgeschnittenen Oktaeders vorgestellt. Ein Schnitt durch das Modell entlang der (110) - bzw. (010) -Kristallebene wurde eingezeichnet und die Schnittkanten farblich markiert. Die roten und blauen Schnittlinien bilden ein Polygon (oder ein Vieleck), das der Form des Partikels in der 2-dimensionalen Projektion in Abb. 6.14 a,b entspricht. Zusätzlicher Schnitt entlang der $(1\bar{1}0)$ -Ebene (gelb markiert) führt zur einer weiteren Seitenfläche, die bei den polyedrischen Partikeln auch oft vorzufinden ist [161]. Diese Fläche wird bei dem in Abb. 6.14 b präsentierten Partikel beobachtet. Eine andere Schnittfläche entlang der (010) -Zone eines abgestumpften Oktaeders liefert ein solches Polygon, das der Form des in dieser Zone aufgenommenen Partikels in Abb. 6.14 c entspricht. Somit wird die Morphologie der einkristallinen FePt Nanopartikel der eines abgeschnittenen Oktaeders

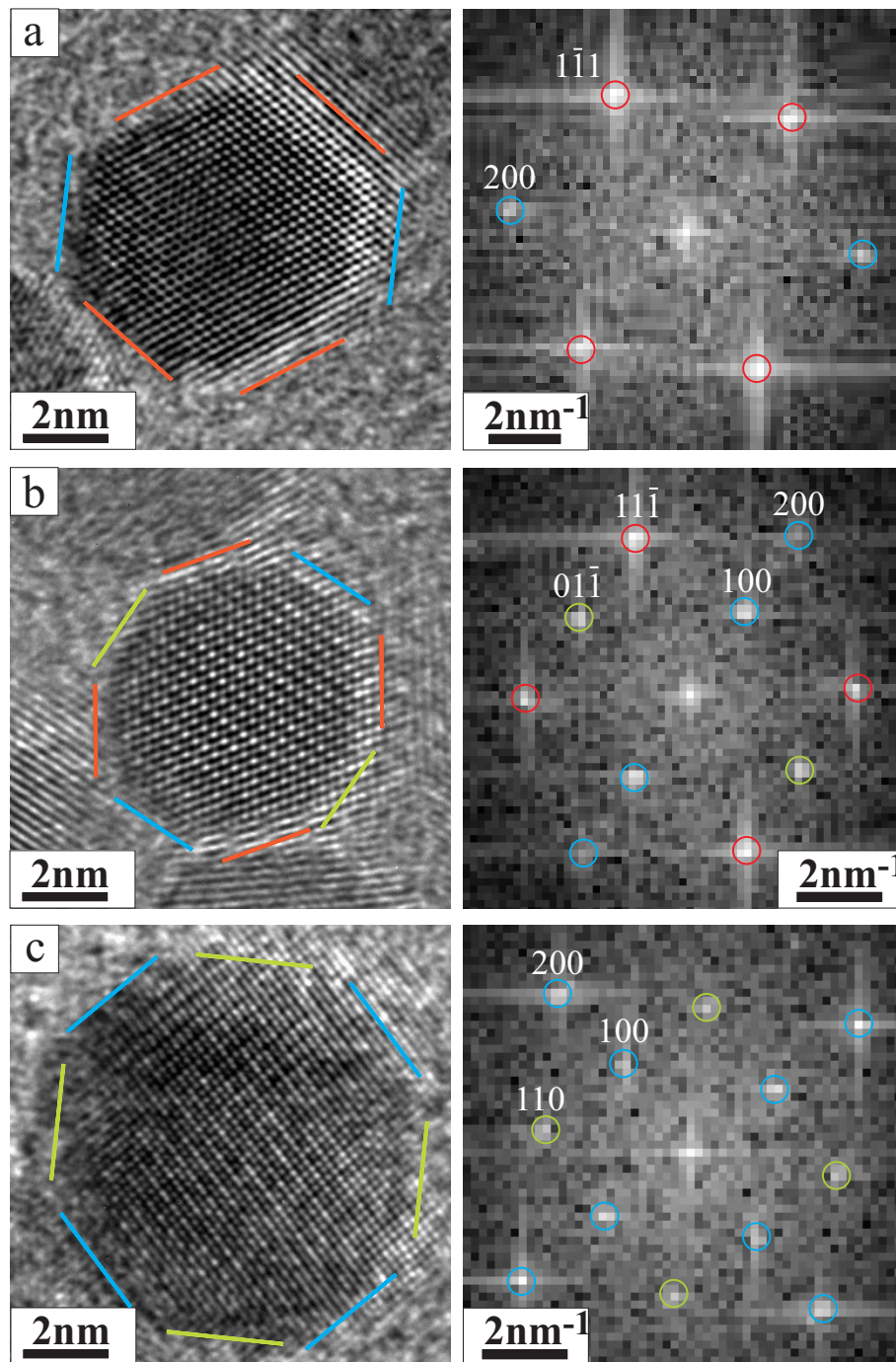


Abb. 6.14: HRTEM-Aufnahmen der einkristallinen FePt Nanopartikel, die unter Einsatz von Stickstoff hergestellt wurden ($T_S = 1000^\circ\text{C}$) mit dazugehörigen FFT-Bildern. Die kreisförmigen Farbmarkierungen der Reflexe stimmen mit den Farbmarkierungen der entsprechenden Facetten der Partikel überein. (a) Ein ungeordnetes Nanopartikel, das entlang der $[011]$ -Kristallrichtung auf der Unterlage orientiert und mit (200) - und (111) -Ebenen facettiert ist. (b) ein $L1_0$ -geordnetes Partikel in $[011]$ -Orientierung. Zusätzliche (110) -Facetten sind deutlich zu erkennen. (c) ein geordnetes Nanopartikel, aufgenommen entlang der $[100]$ -Richtung und durch (200) - und (110) -Ebenen begrenzt.

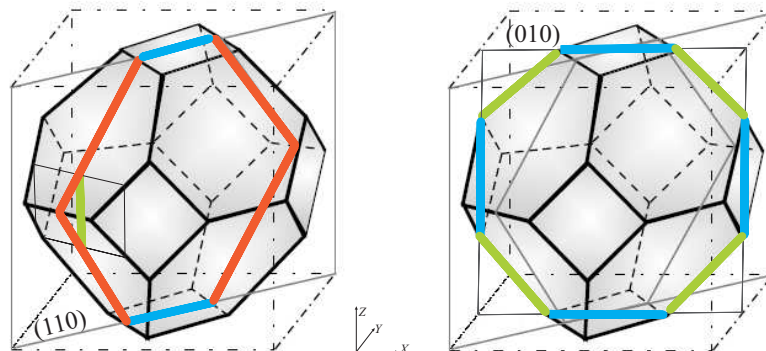


Abb. 6.15: Modell eines abgestumpften Oktaeders mit zwei Schnittflächen in (110) - bzw. in (010) (rechts bzw. links dargestellt). Die Schnittkanten sind in Anlehnung auf die in Abb. 6.14 verwendeten Markierungen farblich gekennzeichnet.

zugeordnet. Zur Vereinfachung wird diese Struktur im Weiteren als kuboktaedrisch in Anlehnung auf die übergeordnete Form bezeichnet.

Eine andere oft anzutreffende Struktur der Nanopartikel, die in den HRTEM-Bildern zu den polykristallinen Partikeln zugeordnet wurde, ist dekaedrische Struktur. Diese Struktur besitzt eine 5-zählige Symmetrieachse, wobei durch Verkippungen auch weitere Symmetrieachsen vorgefunden werden. In oberen Teilen der Abb. 6.16 a und b sind Modelle und HRTEM-Simulationen dekaedrischer Partikel (Marks-Dekaeder) gezeigt [45].

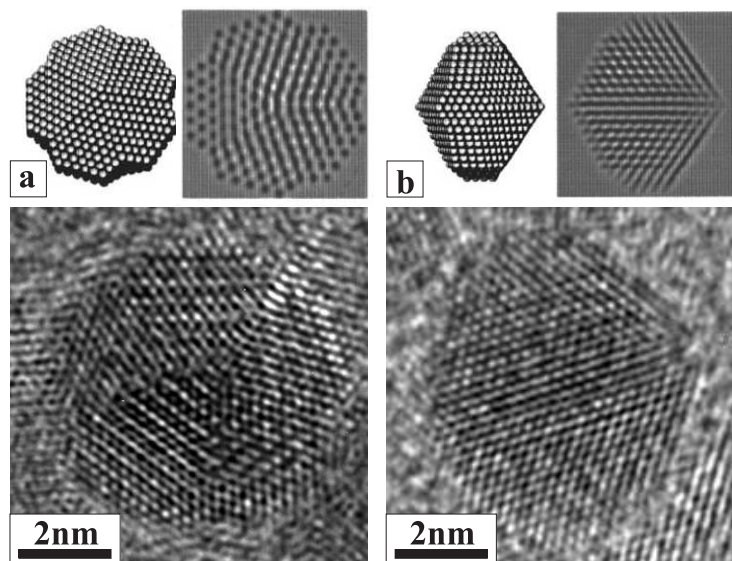


Abb. 6.16: a) Ein Modell, eine Simulation [45] und eine HRTEM-Aufnahme eines dekaedrischen Partikels, das aus der 5-zähligen Symmetrieachse geringfügig verkippt ist (b) Ein Modell, eine Simulation [45] und eine HRTEM-Aufnahme eines dekaedrischen Partikels entlang einer $[1\bar{2}0]$ -Richtung.

In unteren Teilen der Abbildungen sind HRTEM-Aufnahmen dekaedrischer FePt Nanopartikel vorgestellt. In Abb. 6.16 a ist ein etwas von der 5-zähligen Symmetrieachse verkipptes Marks-Dekaeder dargestellt. Durch eine Verkipfung wird die Struktur eines der fünf Tetraeder, aus denen ein Dekaaeder besteht, hervorgehoben. In Abb. 6.16 b wird ein Marks-Dekaeder entlang der $[\bar{1}20]$ -Richtung gezeigt („Seitenansicht“ eines Dekaeders). Erst durch einen Vergleich der HRTEM-Aufnahme mit der Simulation kann diese Struktur als dekaedrisch identifiziert werden. Ein dekaedrisches FePt Nanopartikel aus der Abb. 6.16 a zeigt in einem der Tetraeder die für die $L1_0$ -geordnete Struktur typischen Kontraste, wobei die Stapelung der Ordnung gegen das Zentrum des Partikels gerichtet ist. Aus weiteren mikroskopischen Untersuchungen, die in 6.7 ausführlich vorgestellt werden, folgt, dass alle 5 Tetraeder in den dekaedrischen FePt Nanopartikeln $L1_0$ -geordnet sind.

6.5.4 Größenverteilung der gesinterten FePt Nanopartikel unter Stickstoffzugabe

In diesem Abschnitt wird die Größenverteilung der gesinterten Nanopartikel vorgestellt. Die Partikeldurchmesser wurden manuell anhand der TEM-Bilder analysiert. Für die jeweiligen Häufigkeitsverteilungen werden ca. 300 Nanopartikel ausgewertet. Der mittlere Partikeldurchmesser und die geometrische Standardabweichung wurden durch eine Anpassung mittels logarithmischer Normalverteilung ermittelt. In Abb. 6.17 sind Häufigkeitsverteilungen der Durchmesser der Partikel d_p bei verschiedenen Stickstoffflussraten dargestellt. In dem unteren Teil der Abbildung sind TEM-Übersichtsbilder der entsprechenden Proben präsentiert. Die Häufigkeitsverteilung der Partikeldurchmesser bei einer Stickstoffzugabe von 5 sccm ist in Abb. 6.17 a vorgestellt. Mit einer geometrischen Standardabweichung σ_G von 1,06 ist die Verteilung relativ schmal und um den Mittelwert von 5,9 nm symmetrisch. Die Verteilung der Durchmesser der Partikel wird durch den Zusatz von Stickstoff von 5 sccm praktisch nicht beeinflusst (siehe zum Vergleich Abb. 6.3). Bei einer Flussrate von 10 sccm weist die Verteilung in Abb. 6.17 b neben einem Maximum bei 5,6 nm ein Zusatzmaximum bei 6,9 nm auf. Es gilt für die gesamte Verteilung $d_p = 5,7$ nm mit $\sigma_G = 1,14$. Bei einem höheren Stickstofffluss verbreitert sich die Verteilung der Durchmesser mit $d_p = 6,1$ nm und $\sigma_G = 1,23$ weiter, wobei die Verteilung durch eine Überlagerung zweier logarithmischer Normalverteilungen mit den Mittelwerten bei 5,6 bzw. 6,7 nm angepasst werden kann (siehe Abb. 6.17 c).

Daraus folgt, dass die Verteilungen der Durchmesser der Partikel unter dem Stickstoffeinfluss einen dualen Charakter bekommen. Zur Verständnis wird eine Annahme gemacht, dass das Maximum bei höheren Werten (d_2) solchen Partikeln entspricht, die durch Koaleszenz und anschließende Kompaktierung zweier Partikel mit kleine-

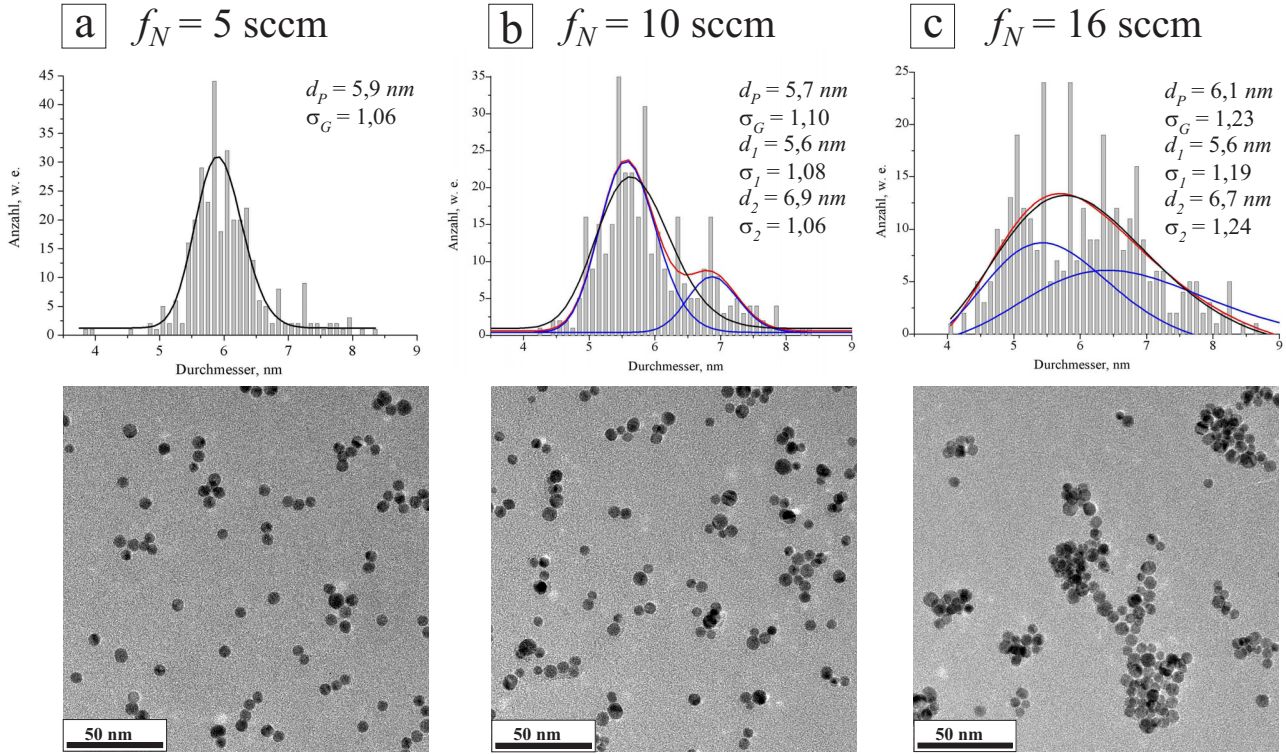


Abb. 6.17: Oben: Häufigkeitsverteilung der Durchmesser der Nanopartikel, die unter Stickstoffflussraten von 5 (a), 10 (b) bzw. 16 (c) sccm hergestellt worden sind. In den jeweiligen Spektren wird mit der schwarzen Linie die Anpassung mittels logarithmischer Normalverteilung dargestellt, die blauen zeigen eine Anpassung mit Rücksicht auf duale Verteilung, deren Resultierende dann mit rot gezeichnet wird. Unten: entsprechende TEM-Übersichtsbilder der Proben. Die Sintertemperatur beträgt 1000 °C.

rem Durchmesser (d_1) entstanden sind. Um dies zu bestätigen, wird das Verhältnis der mittleren Volumen der Partikel ausgerechnet. Das mittlere Volumen wird aus einem Partikeldurchmesser $\langle d \rangle_{vol}$ mittels der unten aufgeführten Formel berechnet (gilt für logarithmische Normalverteilung [27]):

$$\langle d \rangle_{vol} = \exp(\ln \langle d \rangle + \frac{3}{2} \ln^2 \sigma_G) \quad (40)$$

wobei die σ_G eine Standardabweichung der einzelnen Komponenten der dualen Verteilung ist. Es gilt dann für das Verhältnis der Volumen:

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{\langle d \rangle_{vol2}}{\langle d \rangle_{vol1}} \right)^3 \quad (41)$$

Wendet man diese Formel auf die gegebenen Verteilungen an, so beträgt das Volumenverhältnis der Partikel $\frac{V_2}{V_1}$ ca. 1,9 für die Verteilungen in Abb. 6.17(b) und (c). Eine detaillierte Rechnung dazu wird im Anhang A vorgestellt. Das bedeutet, wie oben angenommen, dass größere Partikel sich durch Koaleszenz zweier kleinerer Partikel bilden,

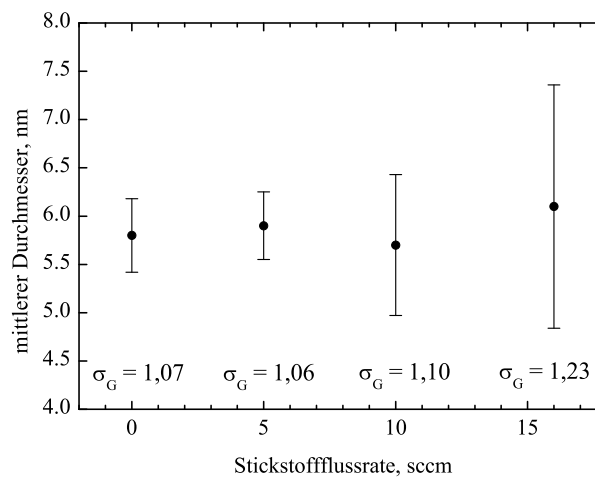


Abb. 6.18: Abhängigkeit des Durchmessers und der Standardabweichung der unter 1000 °C hergestellten Partikel von der Stickstoffflussrate. Die entsprechenden Werte sind unter den Messwerten präsentiert.

deren Durchmesser dem ersten Maximum bei (d_1) in der Häufigkeitsverteilung entsprechen.

In Abb. 6.18 ist die Abhängigkeit des mittleren Durchmessers der Partikel einschließlich Standardabweichung von der Stickstoffflussrate dargestellt. Der mittlere Durchmesser der Nanopartikel bleibt auf einem innerhalb der Statistik konstanten Wert, wobei die geometrische Standardabweichung σ_G von 1,07 auf 1,23 mit der Stickstoffflussrate ansteigt. Aus der Abb. 6.18 folgt, dass die Monodispersität der Nanopartikel unter Zugabe von Stickstoff sinkt und die Partikel, bei denen maximale Stickstoffrate eingestellt wird, polydispers werden, wobei die Nanopartikel bei 10 sccm mit $\sigma_G = 1,1$ monodispers sind. Wie oben diskutiert wurde, verbreitet sich die Verteilung der Durchmesser durch Koaleszenz zweier Partikel, infolgedessen sich größere Partikel in der Verteilung vorzufinden sind. Es werden auch gleichzeitig Nanopartikel mit etwas kleineren Durchmessern vermehrt beobachtet. Dies kann auf eine verringerte Anzahl der Atome in der Nukleationszone zurückgeführt werden, was durch die abnehmende Menge vom Sputtergas Argon bei der zunehmenden Stickstoffzugabe hervorgerufen wird.

Eine erhöhte Koagulationsrate der unter Stickstoffzugabe hergestellten Partikel lässt sich auch aus den TEM-Übersichtsaufnahmen in Abb. 6.17 erkennen: die Agglomeration der Nanopartikel schreitet mit der zunehmenden Stickstoffflussrate voran. Koagulation der einzelnen Partikel, die *vor* oder *während* des Sinterungsprozesses stattgefunden hat, führt durch deren Zusammenwachsen zur Bildung von größeren Partikeln. Kommen aber die schon gesinterten Partikel vor dem Abscheiden auf den Substrat zusammen, so bilden sich Partikelagglomerate. Diese zwei Ereignisse tragen dazu bei, dass die

Größenverteilung der hergestellten Partikel mit der Stickstoffzufuhr breiter wird bzw. eine Tendenz zur Agglomeration der Partikel ansetzt. Somit führt der Stickstoffzusatz zu einer veränderten Wechselwirkung zwischen den Partikeln, sowohl bei der Nukleation als auch während der Sinterns. Die erhöhte Koagulation der Partikel in der Nukleationszone unter Einsatz von Stickstoff kann durch eine verringerte Kollisionszeit τ_{Kollis} in Frage kommen. Nach Gl. 9 hängt die Zeit zwischen zwei Kollisionen τ_{Kollis} von $d_P^{2,5}$ ab, wo d_P die Größe der Partikel ist. Wie später in Kap. 6.6.1 präsentiert wird, verringert sich unter Einsatz von Stickstoff die Größe der Primärpartikel (auf ca. 4,6 nm im Vergleich zu 5,6 nm bei $f_N = 0$). Dadurch kann die Anzahl der koagulierten Partikel vor dem Sintern zugenommen haben. Welche Ursachen aber zu Agglomeration der schon gesinterten Partikeln führen können, wird in folgenden Absatz behandelt.

Es können zwei Triebkräfte zur Agglomeration der Partikel unter Stickstoffzusatz nach dem Sintern genannt werden: Minimierung deren Oberflächenenergie und Anziehung zwischen ferromagnetischen Partikeln. Ohne Stickstoffzufuhr bilden sich ikosaedrische Partikel, die durch ihre (111)-Facetten eine niedrigste Oberflächenenergie besitzen. Im Gegensatz dazu besitzen die einkristallinen und polykristallinen Partikel, die sich nach dem Einsatz von Stickstoff vorwiegend bilden, auch energetisch weniger günstige (100)- und (110)-Flächen. Um ihre Oberflächenenergie zu minimieren, kann es für diese Partikel energetisch günstiger sein dann Agglomerate zu bilden. Die ikosaedrische Partikel sind zudem superparamagnetisch bei Zimmertemperatur und es gibt vermutlich keine „magnetische“ Wechselwirkung zwischen den Partikeln im Flug. Dagegen befinden sich die Partikel, die unter Stickstoffzusatz hergestellt und gesintert wurden, zum großen Teil in einem hartmagnetischen $L1_0$ -geordneten Zustand und sind somit bei Zimmertemperatur ferromagnetisch (siehe dazu Kap. 6.10.3). Daher kann die Anziehung zwischen diesen Partikeln auch zu einem ansetzenden Agglomerationsverhalten gesintertter FePt-Nanopartikel führen.

6.5.5 Gitterparameter der gesinterten FePt Nanopartikel unter Stickstoffzugabe

Mittels Elektronenbeugung wurden die Gitterparameter der gesinterten FePt Nanopartikel bestimmt, die unter Stickstoffzugabe hergestellt wurden. Die Kalibrierung der Aufnahmen wurde mit Beugungsstandards vorgenommen. Aufgrund einer radialen Verzerrung der aufnehmenden CCD-Kamera, werden für die Kalibrierung der Probe solche Beugungsstandards gewählt, die eine vergleichbare Gitterkonstante und Struktur besitzen. Die Beugungsmessungen an FePt Nanopartikeln wurden mit zwei Proben kalibriert: mit aufgedampften Aluminium- und Goldschichten mit der Gitterkonstanten von $a(\text{Al}) = 0,404$ nm bzw. $a(\text{Au}) = 0,407(8)$ nm. Die Beugungsbilder wurden bei zwei verschie-

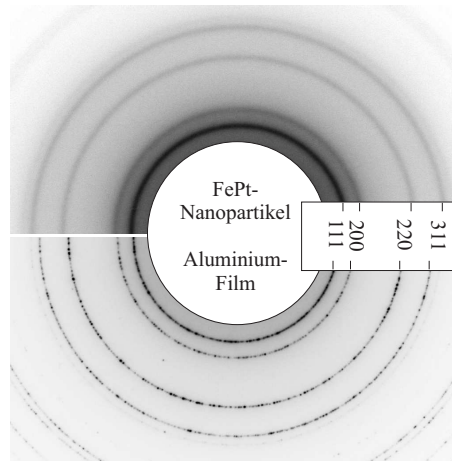


Abb. 6.19: Beugungsaufnahmen an den FePt Nanopartikeln ($f_N = 10 \text{ sccm}$, $T_S = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) (oben) bzw. an dem Aluminium-Film (unten). Die Beugungsringe dieser kfz-Proben sind mit Miller-Indizes der entsprechenden Netzebenenscharen gezeichnet.

denen Kameralängen L von 680 und 470 mm aufgenommen. Der Einfluss der radialen Verzerrung der Kamera wurde ausserdem dadurch minimiert, dass jeder Beugungsring der Probe separat kalibriert wurde. Die Streuung der so ermittelten Werte liegt dann unter 1 %. In Abb. 6.19 sind exemplarisch Beugungsbilder von FePt Nanopartikeln ($T_S = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) und von der Aluminiumschicht bei $L = 470 \text{ mm}$ dargestellt. Beugungsringe der Nanopartikel sind etwas verschwommen in Vergleich zu den der dünnen Schicht aufgrund der kleineren Kristallitgrößen und der schwächeren Bedeckung der Probe. Die Kalibrierung wurde Anhand der Aluminiumschicht mit einer vom Hersteller angegebenen Gitterkonstante von 0,404 nm vorgenommen. Die mittlere Gitterkonstante, die aus den so kalibrierten Beugungsbildern für Goldschicht ermittelt wurde, stimmt mit dem Literaturwert im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein (siehe Tab. 6.7). Benutzt man die Kalibrierung, um die Gitterkonstante von FePt-Nanopartikeln zu bestimmen, so bekommt man eine Gitterkonstante $a = (0,386 \pm 0,002) \text{ nm}$ ($\pm 0,5 \%$). Diese Gitterkonstante liegt ca. 1,5 % oberhalb des Literaturwertes für $Fe_{50}Pt_{50}$ -Volumenmaterial. Somit ist das Gitter in den FePt-Nanopartikeln in Vergleich zum Volumenmaterial erweitert.

Zur Erklärung der Gitteraufweitung in den FePt Nanopartikeln können mehrere Effekte betrachtet werden. Als erstes wird eine thermische Aufweitung in Betracht gezogen. Das untersuchte Material wird im TEM unter dem Elektronenstrahl durch inelastische Streuprozesse erwärmt. Betrachtet man in dieser Hinsicht die Gitteraufweitung der FePt Partikel mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten für $Fe_{50}Pt_{50}$ -Volumenmaterial $\alpha = 1,05 \cdot 10^{-5} \frac{1}{^\circ\text{C}}$, so bekommt man nach einem klassischen Ausdehnungsgesetz:

$$L_2 = L_1(1 + \alpha\Delta T) \quad (42)$$

Gitterkonstante von: Kamerallänge	Al-Schicht, nm	Au-Schicht, nm	FePt-Nanopartikel ($T_S = 1000^\circ\text{C}$), nm	FePt-Nanopartikel ($T_S = 1200^\circ\text{C}$), nm
$L=680\text{mm}$	gesetzt auf 0,404	0,407	0,387	0,387
$L=470\text{mm}$	gesetzt auf 0,404	0,409	0,384	0,385
Mittelwert		0,408	0,386	0,386
Literaturwert	0,404	0,407(8)	0,380(4)	0,380(4)

Tab. 6.7: Mittels Beugung ermittelte Gitterkonstanten des Au-Films und der FePt-Nanopartikel, die unter $T_S = 1000^\circ\text{C}$ bzw. 1200°C hergestellt wurden ($p = 0,5\text{mbar}$, $f_N = 10\text{sccm}$). Die Werte wurden mit der Gitterkonstante des Al-Film-Beugungsstandards mit $a = 0,4041\text{ nm}$ (Angabe des Herstellers) kalibriert. Gitterkonstanten von Au und FePt wurden der Literatur entnommen [143,61].

dass die beobachtete Aufweitung durch eine Erwärmung auf ca. 1400°C erreicht werden kann. Es ist aus der Literatur bekannt, dass nanokristalline Materialien einen anderen thermischen Verhalten zeigen und dass deren thermische Ausdehnungskoeffizient α etwa zwei- bis dreimal so hoch sein kann im Vergleich zum Volumenmaterial [144,145]. Somit kann die Temperatur, die der erhaltenen Expansion entspricht, auf bis zu 500°C gesenkt werden. Thermische Energie, die auf die Probe während der Untersuchung im TEM übergeben wird, hängt von der Fokussierung und der Intensität des Elektronenstrahls und kann nicht absolut berechnet werden. Eine Erwärmung der Probe im TEM bis auf $300 - 400^\circ\text{C}$ wurde in der Literatur berichtet [146,147]. Der Aspekt der Aufheizung der Nanopartikel im TEM soll nicht vernachlässigt werden, kann aber nur zum Teil für die beobachtete Gitteraufweitung verantwortlich gemacht werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung der Legierung. Der Gitterparameter der FePt-Legierung wächst nach dem Vegard'schen Gesetz linear mit der Pt-Konzentration. Die an Partikeln ermittelte Gitterkonstante von $0,386\text{ nm}$ würde einer Zusammensetzung von $Fe_{26}Pt_{74}$ entsprechen, was aber den EDX-Messungen an den Partikeln widerspricht. Die Genauigkeit der Messmethode liegt bei ca. $\pm 5\text{ at.}\%$. Damit kann der Wert der ermittelten Gitterkonstante $\pm 0,002\text{ nm}$ um den Mittelwert schwanken. Das bedeutet, dass die resultierende Gitterkonstante aufgrund der Messungenauigkeit in Bestimmung der Zusammensetzung um $0,002\text{ nm}$ größer sein kann. Damit kann aber nicht die gesamte Gitteraufweitung von $0,006\text{ nm}$ in den Partikeln erklärt werden.

Eine vergleichbar erhöhte mittlere Gitterkonstante der FePt-Nanopartikel wurde mittels der EXAFS-Messungen an chemisch präparierten Partikeln ebenfalls ermittelt (ca. $a = 0,388\text{ nm}$) [148,149]. Diese chemisch präparierte Partikel sind nachgewiesen ober-

flächlich oxidiert. Daher wurde die Oxidhülle durch eine Behandlung mit Wasserstoffplasma entfernt. Auch *nach* der Entfernung der Oxidschicht wurde die oben genannte Gitteraufweitung in den Partikel beobachtet. Somit kann ein Einfluss der Oxidation auf die *mittlere* Gitterkonstante der Partikel ausgeschlossen werden. Weitere detaillierte strukturelle Untersuchungen und Bestimmung der Oxidation an den FePt-Nanopartikeln aus der Gasphase werden im Kap. 6.7 vorgestellt. In wie weit sich der Stickstoff hinsichtlich der Struktur bzw. Gitterkonstante der gesinterten FePt-Nanopartikel auswirkt, wird im nächsten Kapitel behandelt. Zusätzlich werden Fragen über die Mechanismen von Einbau und Diffusion von Stickstoff bei der Partikelherstellung diskutiert.

6.6 Mechanismen von Stickstoffeinbau und -effusion in FePt Nanopartikeln

Bei der Zugabe von Stickstoff während der Partikelpräparation werden vorerst zwei Annahmen gemacht: Erstens, dass die Stickstoffatome bei der Nukleation in die Struktur der Nanopartikel aufgenommen werden, und zweitens, dass die beim anschließenden Sintern aus den Nanopartikeln wieder heraus diffundieren. Um diese beiden Annahmen zu überprüfen, wurden stickstoffsensitive Spektroskopiemethoden – EELS und XAS – auf die mit Stickstoff hergestellten FePt Nanopartikel angewendet. Proben, die ohne Sinterstrecke hergestellt wurden, enthalten so genannte primäre Partikel, und die spektroskopische und strukturelle Untersuchungen daran liefern Aufschlüsse über den Einbau von Stickstoff im Nukleationsprozess. Daraufhin werden die bei 1000°C gesinterten Partikel zur Aufklärung der Frage untersucht, ob die Stickstoffatome während des Sinterprozesses wieder vollständig effundieren.

In diesem Abschnitt werden FePt Nanopartikel vorgestellt, die bei $p = 0,5$ mbar und $f_N = 10$ sccm hergestellt wurden.

6.6.1 Strukturelle Untersuchungen an ungesinterten Partikeln

In Abbildung 6.20 sind (HR)TEM-Aufnahmen und ein Beugungsbild der primären Partikel vorgestellt. Der Durchmesser der Partikel beträgt 4,6 nm mit geometrischer Standardabweichung von $\sigma_G=1,07$. Der mittlere Durchmesser der Partikel ist etwas kleiner als der der primären Partikel ohne Stickstoff (5,6 nm). Wie aus der TEM-Übersichtsaufnahme in Abb. 6.20 a hervorgeht, sind die Nanopartikel agglomeriert und bilden Ketten bzw. Cluster auf dem Substrat. Die Struktur der Nanopartikel ist vorwiegend polykristallin wie die hochaufgelöste TEM-Aufnahme in 6.20 b zeigt (siehe auch Abb. 6.11). Die Beugungsaufnahme in Abb.6.20 c besitzt den typischen kfz-Charakter. Allerdings sind die Beugungsringe sehr diffus im Vergleich zu den der gesinterten Partikel, was auf eine kleinere Kristallitgröße der polykristallinen Partikel zurückgeführt werden kann. Die mittlere Gitterkonstante, die aus dem Beugungsbild bestimmt wurde, beträgt $0,390 \pm 0,01$ nm ($\pm 2,5\%$). Somit liegt der Mittelwert der Gitterkonstante über dem Literaturwert von FePt (0,380 nm) und auch über dem Wert der mittleren Gitterkonstante, die an gesinterten FePt Partikeln gemessen wurde (0,386 nm). Diese Aufweitung des Gitters kann auf eine Einlagerung von Stickstoffatomen im FePt-Gitter zurückgeführt werden. Ob der Stickstoff allerdings in das Gitter von FePt Nanopartikel einlagert, kann durch spektroskopische Analysen ermittelt werden. In den nächsten Kapiteln werden diese Untersuchungen vorgestellt.

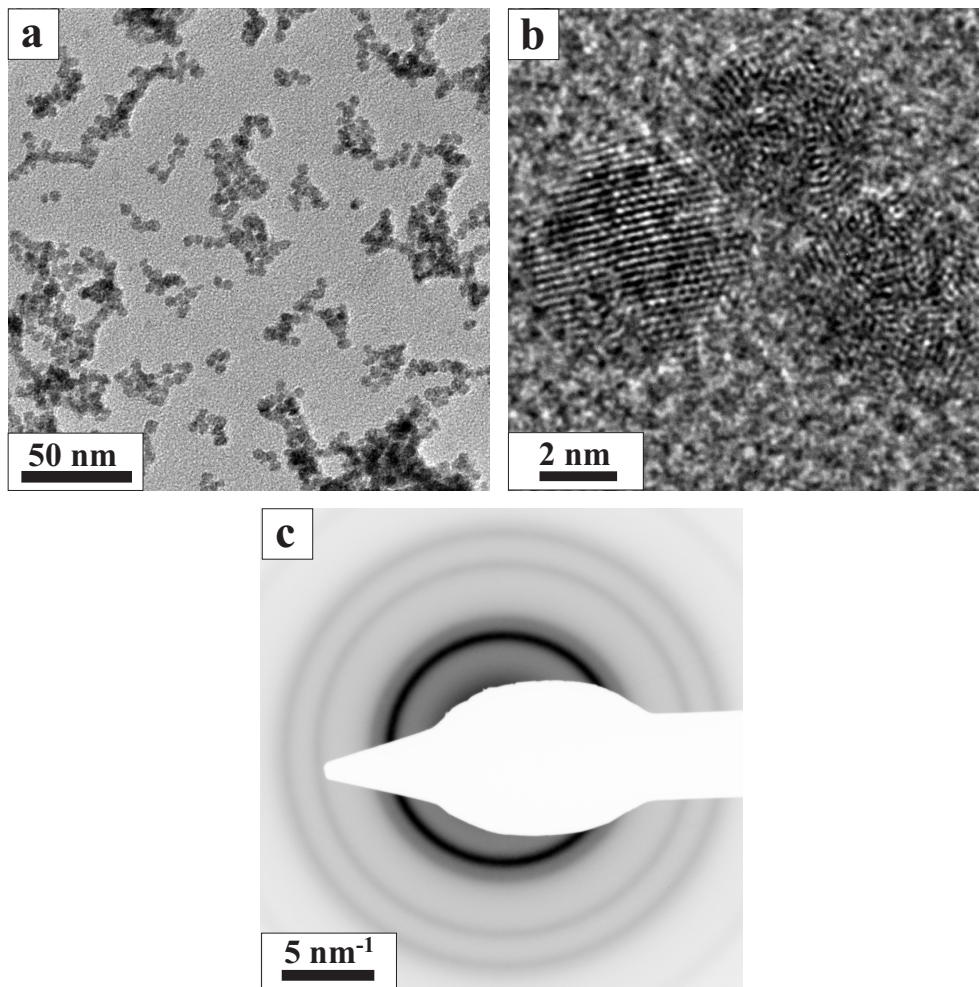


Abb. 6.20: TEM-Übersichts- und hochauflösende Aufnahmen (a bzw. b) und Beugungsaufnahme (c) der primären FePt Nanopartikel, die unter Stickstoffzugabe hergestellt sind.

6.6.2 Stickstoff-Nachweis mittels EELS

Analyse der Energieverlustspektren

Eine Analyse, die während der TEM-Untersuchungen der Probe angewendet werden kann, ist die Energieverlustspektroskopie (EELS). Ortsaufgelöste EEL-Spektren werden an primären Partikeln und an bei 1000°C gesinterten FePt Partikeln aufgenommen. Die Nanopartikel wurden auf TEM-Grids abgeschieden und befinden sich auf einem amorphen Kohlenstofffilm. Die Kantenenergien sind der Literatur entnommen [150,151].

In Abbildung 6.21 ist die Intensität des Signals in Abhängigkeit von der Verlustenergie für primäre Partikel (aufgenommen an einer Gruppe von Partikeln) und für deren Unterlage (aufgenommen auf einer Stelle ohne Partikel) aufgetragen [152]. In den beiden Kurven ist ein massives EELS-Signal an der Kohlenstoff-Kante bei ca. 300 eV zu sehen (Kantenenergie 284 eV), das von der Unterlage stammt. Im Spektrum der primären

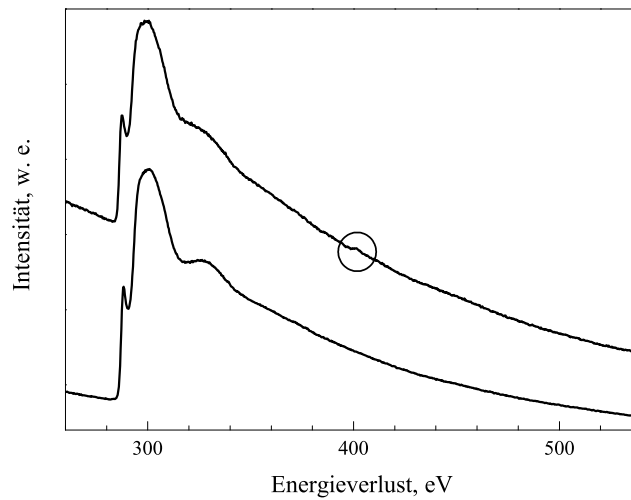


Abb. 6.21: EELS-Daten aufgenommen an einer Gruppe von primären FePt-Nanopartikeln hergestellt mit Stickstoffzugabe (obere Kurve) und an deren Kohlenstoff-Unterlage (untere Kurve). Bei ca. 300 eV ist die Kante von Kohlenstoff zu sehen. Im oberen Spektrum der primären Partikel ist zusätzlich ein schwacher Peak bei 400 eV zu erkennen (mit einem Kreis markiert) [152].

Nanopartikel (obere Kurve der Abb. 6.21) ist ein relativ schwacher Peak bei ca. 400 eV, das dem Stickstoff zuordenbar ist (Kantenenergie 401 eV), zu sehen. Im Gegensatz dazu, hat das untere Spektrum keinen Beitrag von Stickstoff. Dies weist darauf hin, dass (im Rahmen der Messempfindlichkeit) die Stickstoffatome oder -moleküle sich nicht in der Unterlage abgelagert haben, sondern sich vorwiegend in den Nanopartikeln befinden. Die Stickstoff-Kante liegt im Bereich der EXELFS (Extended Energy-Loss Fine Structure) Oszillationen der davor liegenden, hier stark ausgeprägten Kohlenstoff-Kante. Um das Signal des Stickstoffes von dem Kohlenstoff-Beitrag zu separieren, wurde das EEL-Spektrum, das an Nanopartikeln aufgenommen worden ist, durch das von der Unterlage dividiert. Die Ergebnisse für primäre und für gesinterte Nanopartikel sind in Abbildung 6.22 dargestellt, wobei der exponentiell abfallende Untergrund der Spektren, der durch Mehrfachstreuung zustande kommt, im Vorfeld abgezogen wurde. Das Energieverlustspektrum der primären Partikel zeigt einen deutlichen Anstieg ab ca. 400 eV, d.h. die Partikel enthalten Stickstoff. Hingegen ist das Spektrum der gesinterten Partikel in diesem Energiebereich relativ strukturlos, was bedeutet, dass der Stickstoff nach dem Ausheizen der Partikel im Fluge heraus diffundiert. Um die hervorgehenden Informationen über die Lokalisierung der Stickstoffatome in den Nanopartikeln zu bestätigen, wird eine weitere Methode angewendet: elementspezifische Abbildung mittels EELS-Filtration (engl. energy filtered transmission electron microscopy, EFTEM).

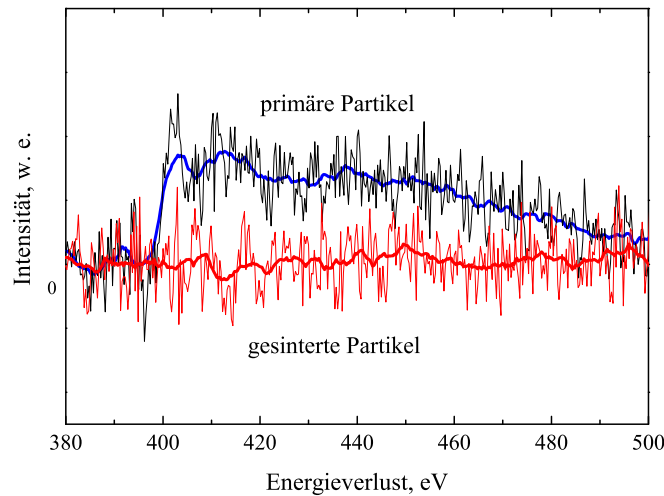


Abb. 6.22: Energieverlustspektren der primären und gesinterten FePt-Nanopartikel, dividiert durch die Signale von der Unterlage und nach dem Abzug des exponentiell abnehmenden Beitrags durch Mehrfachsteuprozesse. Die fett gedruckten Linien glätten die Daten über 20 Messpunkte [138].

EFTEM-Aufnahmen an der Stickstoff-Kante

Primäre Nanopartikel, die mit Stickstoff-Zugabe hergestellt worden sind, werden mittels EFTEM untersucht. In dieser Abbildungsmethode werden die inelastisch gestreuten Elektronen energiegefiltert im zusätzlichen optischen System weiter abgebildet und liefern damit eine elementspezifische Abbildung (siehe Kap. 5.3.3). In der verwendeten Methode („three windows technique“), die in Kap. 5.3.3 beschrieben ist, wurde die Spaltbreite auf 20 eV eingestellt und die drei Energiefenster bei 380 eV, 388 eV bzw. 408 eV gesetzt. In Abbildung 6.23 a ist eine TEM-Übersicht eines Probenbereichs von 70 nm \times 70 nm dargestellt. In Abbildung 6.23 b ist eine energiegefilterte TEM-Aufnahme desselben Bereichs, aufgenommen an der Stickstoff-Kante, präsentiert [152]. Die hellen Stellen zeigen Verteilung des Stickstoffs auf der Probe auf. Diese Verteilung stimmt vorwiegend mit der Verteilung der Partikel auf dem Substrat überein. Somit wird zusätzlich bestätigt, dass der Stickstoff sich in den primären Partikeln einlagert.

Mittels der beiden Methoden (EELS und EFTEM) wurde die Einlagerung des Stickstoffs in die Primärpartikel bestätigt. Gleichzeitig wurde es gezeigt, dass die Stickstoffatome während der Sinterung der Partikel im Fluge heraus diffundieren. Um feststellen zu können, wie die Stickstoffatome in die Struktur der Partikel eingebunden werden, wurden weitere spektroskopische Analysen erforderlich. Im nächsten Kapitel werden Ergebnisse der Röntgenabsorptionsspektroskopie an FePt Nanopartikeln vorgestellt.

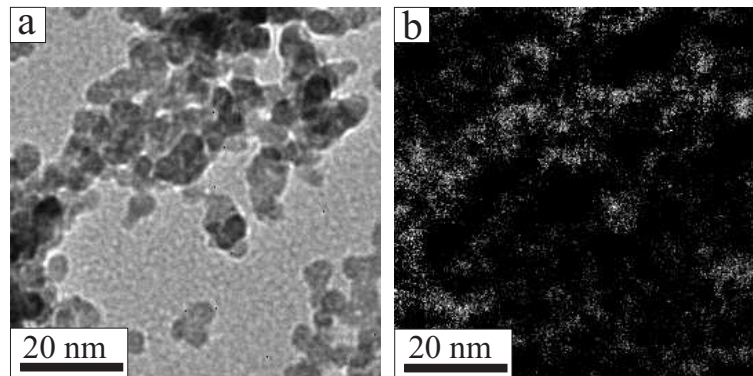


Abb. 6.23: (a) TEM-Abbildung der primären FePt Partikel, die unter Zugabe von Stickstoff hergestellt worden sind. (b) Eine an der Kantenenergie von Stickstoff gefilterte TEM-Aufnahme desselben Probenbereiches. Die hellen Bereiche entsprechen der Ortsverteilung des Stickstoffs auf der Probe [152].

6.6.3 XAS-Analyse an der Stickstoffkante

Absorptionsspektroskopische Untersuchungen mittels weicher Röntgenstrahlen wurden an primären und an gesinterten Partikeln durchgeführt. Die Empfindlichkeit und die Energieauflösung dieser Methode erlauben, die chemischen Bindungen des Probenmaterials zu charakterisieren. In Abbildung 6.24 sind Absorptionsspektren der Partikel in der Nähe der Absorptionskante von Stickstoff dargestellt. Energiebereich zwischen 395 und 410 eV wird vorgestellt, aufgenommen mit Auflösung von 0,2 eV. Betrachtet man das Spektrum der primären Partikel (offene Kreise, \circ), so findet man zwei ausgeprägte Maxima bei 398 und 401 eV. Der Schwellenwert des ersten Maximums liegt bei ca. 396-397 eV. Aus der Literatur ist es bekannt, dass der Schwellenwert einer XAS-Kante mit der entsprechenden Bindungsenergie übereinstimmt [156]. In diesem Energiebereich liegen Bindungsenergien diverser Eisennitride (von 396,5 bis 398 eV), wie mittels XPS-Analysen⁹ ermittelt wurden [153–155]. Somit entspricht das erste Absorptionsmaximum der Bindung des Stickstoffs mit Eisen in der FePt Legierung. Das zweite Maximum im Spektrum liegt bei 401 eV und wird durch seine schmale Form und Position auf der Energieskala der Absorption des molekularen Stickstoffs zugeordnet [157,158]. Aus der Literatur ist es bekannt, dass der molekulare Stickstoff zwar an der Oberfläche einiger Übergangsmetalle (von Ti bis W) bei Zimmertemperatur chemisorbiert wird, desorbiert aber schon bei 85 K von der Oberfläche von Fe [158]. Chemisorption von molekularem Stickstoff bei Zimmertemperatur wurde auch an der Oberfläche der Edelmetalle wie Pt und Pd beobachtet, allerdings nur nachdem die Oberfläche mit atomarem Stickstoff behandelt wurde [159]. Einbau des atomaren Stickstoffs in die Nanopartikel während der Nukleation, schafft somit vermutlich eine Bedingung für die Chemisorption des mole-

⁹XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgen-induzierte Photoemission.

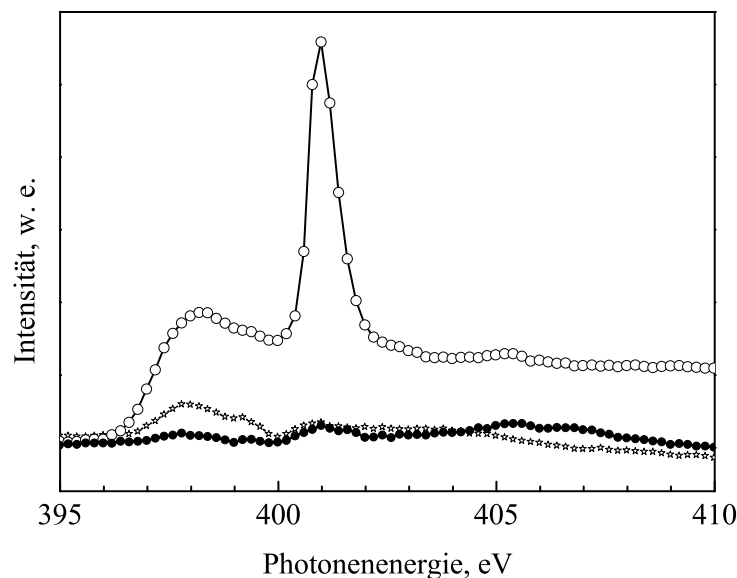


Abb. 6.24: XAS an primären (\circ) und an gesinterten (\bullet) FePt Nanopartikeln. Mit Sternsymbolen (\star) gezeichnete Spektrum entspricht der Absorption der primären Partikel nach einer Behandlung mit Wasserstoffplasma.

kularen Stickstoff an der Oberfläche der primären FePt-Partikel. Werden die nitrierten Partikel einer vorwiegend oberflächlich greifenden Wasserstoffplasmabehandlung unterstellt, verschwindet das Absorptionsmaximum der molekularen Phase fast vollständig, wobei der in den Partikeln gebundene Stickstoff zum Teil vorhanden bleibt wie aus dem mit Sternsymbolen gezeichneten Spektrum in Abbildung 6.24 hervorgeht. Dies ist ein Indiz dafür, dass der molekulare Stickstoff sich bevorzugt an der Oberfläche befindet und der gebundene eher im Volumen der Partikel. Eine alternative Erklärung zum Vorhandensein von molekularem Stickstoff im Spektrum wäre Bildung von Gasbläschen innerhalb der Partikel oder der Partikelgefüge, eingefangen während der Nukleation durch eine rapide Abkühlung in der Nukleationskammer. Das XA-Spektrum der gesinterten Partikel in Abbildung 6.24 (geschlossene Kreise, \bullet) zeigt nur schwach ausgeprägte Strukturen an den Stellen der oben diskutierten Maxima. Das bedeutet, dass das sowohl im Gitter gebundene als auch an der Oberfläche chemisorbierte Stickstoff beim Sintern bei 1000°C aus den Nanopartikeln nahezu vollständig heraus diffundiert. Partikel, die dann auf den Substrat abgeschieden werden, gelten dann als stickstofffrei. Eine diese Aussage unterstützende Rechnung der Diffusionslänge der effundierenden Stickstoffatome wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

6.6.4 Diffusionslänge der Stickstoff-Atome

Zur Unterstützung der spektroskopischen Analysen, die die Effusion des Stickstoffs aus den Nanopartikeln beim Sintern bei 1000°C belegen, wird in diesem Abschnitt die Diffusionslänge der Stickstoffatome in Abhängigkeit von der Temperatur ausgerechnet. Es wird angenommen, dass die gebundenen Stickstoffatome nur während des Flugs der Partikel durch die Sinterstrecke aus den herausdiffundieren. Für die Diffusionslänge λ als Funktion der Verweilzeit τ und des Diffusionskoeffizienten D gilt:

$$\lambda = \sqrt{D\tau} \quad (43)$$

Der Diffusionskoeffizient D hängt von der Diffusionskonstante D_0 , Temperatur T (Sintertemperatur) und Aktivierungsenergie E_a folgend ab:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (44)$$

Die Parameter D_0 und E_a sind für Stickstoff in Eisennitrid-Umgebung als $250 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. 2,75 eV aus der Literatur bekannt [160]. Mittels dieser Parameter wird Diffusionslänge der Stickstoffatome in Anhängigkeit von der Sintertemperatur berechnet. Es wird auch berücksichtigt, dass die Verweilzeit τ bei der Herstellung der Partikel temperaturabhängig ist wie im Kapitel 6.1 vorgestellt wurde. Die Kurve ist in Abb. 6.25 für Sintertemperaturen von 550 bis 1200 °C dargestellt. Es wird angenommen, dass für eine vollständige Effusion der Stickstoffatome eine Diffusionslänge notwendig ist, die den mittleren Radius der Partikel überschreitet. Somit wird erwartet, dass bei einer Temperatur oberhalb 680 °C, bei der $\lambda = 3 \text{ nm}$ gilt (siehe Einsatz in der Abb.6.25), die vollständige Effusion der Stickstoffatome stattfindet.

6.6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde durch spektroskopische Analyse mittels EELS und XAS gezeigt, dass die Stickstoffatome bei der Nukleation der Partikel in deren Struktur aufgenommen werden, gleichzeitig chemisorbiert molekularer Stickstoff an der Oberfläche der Partikel. Nach dem Ausheizen der Partikel während des Fluges durch die Sinterstrecke bei 1000 °C, wird kein Stickstoff in den abgeschiedenen Partikeln nachgewiesen. Die vollständige Effusion der Stickstoffatome oberhalb der 680 °C wird durch die Berechnung deren Diffusionslänge während des Sinterns bestätigt. Der an Eisen in FePt Legierung gebundene Stickstoff wird im Volumen der Partikel vermutet. Allerdings es folgt aus den spektroskopischen Untersuchungen nicht, *wo* die Stickstoffatome im Gitter eingelagert werden. Bei

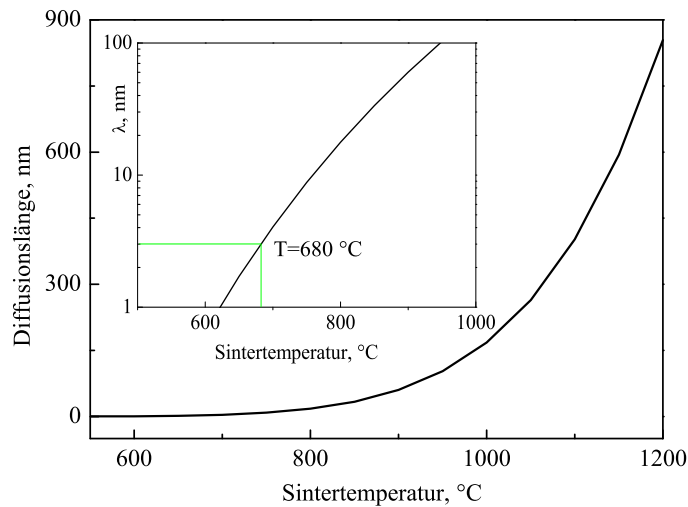


Abb. 6.25: Diffusionslänge λ der Stickstoffatome in einer Eisennitrid-Umgebung in Abhängigkeit von der Sintertemperatur der Nanopartikel. Im Einsatz: ein Ausschnitt der Funktion mit logarithmisch aufgetragenen Y-Skala. Bei $\lambda = 3$ nm liegt die für vollständige Effusion notwendige Temperatur bei ca. 680 °C.

den 3d-Metallen lagern sich die Stickstoffatome in den oktaedrischen Gitterlücken des kfz-Gitters ein [123]. Da die FePt Partikel nach dem Nitrieren ihre kfz-Struktur behalten, kann dieses Modell auch auf die FePt Partikel übertragen werden. Im Abschnitt 6.6.1 wurde eine Gitterexpansion der nitrierten Primärpartikel mit einer Stickstoffeinlagerung assoziiert. Dieses erhöhte Gitterparameter von ca. 0,390 nm würde einer Aufnahme von bis zu 10% Stickstoff in FePt Legierung entsprechen [135]. Dieser Wert stimmt mit der Löslichkeitsgrenze von Stickstoff im Fe und in FePt überein [123,135,160].

Dadurch, dass der mittlere Durchmesser der Primärpartikel mit Einsatz von Stickstoff kleiner wird (4,6 nm statt 5,6 nm bei $f_N = 0$), kann man darauf schließen, dass der Stickstoff auch die Oberflächenspannung der Nanopartikel beeinflusst: Nach der Gl. 2 sinkt der kritische Partikeldurchmesser mit der abnehmenden Oberflächenspannung. Dieser Effekt wurde in vorigen Arbeiten in einem höheren Maß [24,131] bei dem Einsatz von Sauerstoff auch beobachtet.

Da der Stickstoff vollständig aus den gesinterten Partikeln bei 1000°C heraus diffundiert, kann eine im Vergleich zum Literaturwert für Volumenmaterial erhöhte Gitterkonstante dieser nicht durch eine restliche Stickstoff-Einlagerung erklärt werden. Im nachfolgendem Kapitel werden weitere strukturelle Untersuchungen an diesen Partikeln vorgestellt.

6.7 Strukturelle Analyse der kuboktaedrischen und dekaedrischen FePt Partikel

6.7.1 Phasenabbildung an den kuboktaedrischen FePt Partikeln mittels der EWR-Methode

Mittels der EWR-Methode können aberrationskorrigierte Abbildungen der Phase- und der Amplitude der aus dem Objekt ausgehenden Elektronenwelle gewonnen werden. Abb. 6.26 a stellt eine HRTEM-Aufnahme eines einkristallinen FePt Partikels entlang einer $[110]$ -Zonenachse unter optimalen Bedingungen dar (im Scherzer-Defokus). Das Partikel besitzt eine kuboktaedrische Facettierung (siehe Kap. 6.5). In Abb. 6.26 b und c sind mittels der EWR-Methode ermittelte Phasenbild bzw. Amplitudenbild vorgestellt. Da der Kontrast des Amplitudenbilds während der Optimierung zum minimalen geführt wird (siehe Kap. 5.2.2), wird im Weiteren nur auf das Phasenbild eingegangen. Die „rekonstruierte“ Elektronenwelle im Phasenbild liefert strukturelle Informationen, die in einer konventionell aufgenommenen Abbildung in Abb. 6.26 a verloren gegangen sind. Zum Beispiel in Abb. 6.26 b sind die einzelnen Atomsäulen in den Facetten des Partikels zu erkennen. Im Gegensatz dazu kann es in Abb. 6.26 a nicht eindeutig festgestellt werden, wo die äußere Lage des Partikels sich befindet, was zum Teil durch die Delokalisierungseffekte verursacht wird. In der „rekonstruierten“ Abbildung werden jegliche Effekte der Delokalisierung beseitigt. Dadurch können solche Oberflächenstrukturen wie atomare Stufen und Fehlen der Kantenatome beobachtet werden, wie in Abb. 6.26 b bzw. in Abb. 6.27 a zu sehen ist. Aus dem Abbild ist es zu erkennen, dass die äußeren atomaren Ebenen des Partikels nicht vollständig belegt sind (siehe dazu auch Anhang B). Bildung von Schnittkanten entlang der (110) -Ebene zwischen zwei benachbarten (111) -Facetten wird bei diesem Nanopartikel beobachtet (Abb. 6.27 a). Bildung von solchen zusätzlichen (110) -Facetten wird relativ häufig bei kuboktaedrischen Partikeln festgestellt [161]. Allerdings, da diese Fläche bei kfz-Metallen energetisch höher liegt als (111) - und (100) -Facetten, bilden sich darauf solche atomare Stufen, wo die Anordnung der Atome nach Außen der energetisch günstigsten (111) -Ebene entsprechen. In Abb. 6.27 b sind die atomaren Stufen an dem Übergang zwischen zwei (111) -Facetten mit Pfeilen angedeutet. Die Zickzackanordnung der Atome auf (110) -Ebenen wird als „missing row reconstruction“ bezeichnet. Dieses Verhalten ist für kfz-Metalle aus der Literatur bekannt [162,163].

Da durch das Anwenden der EWR-Methode an dem zu Abbildung genutzten Gerät eine Auflösung von unter 1 Angström erreicht wird, können die Netzebenenabstände des Partikels lagenaufgelöst vermessen werden. In Abb. 6.28 sind Ergebnisse so einer Auswertung vorgestellt. Die vorgestellten Abstände wurden über 3 EWR-Aufnahmen

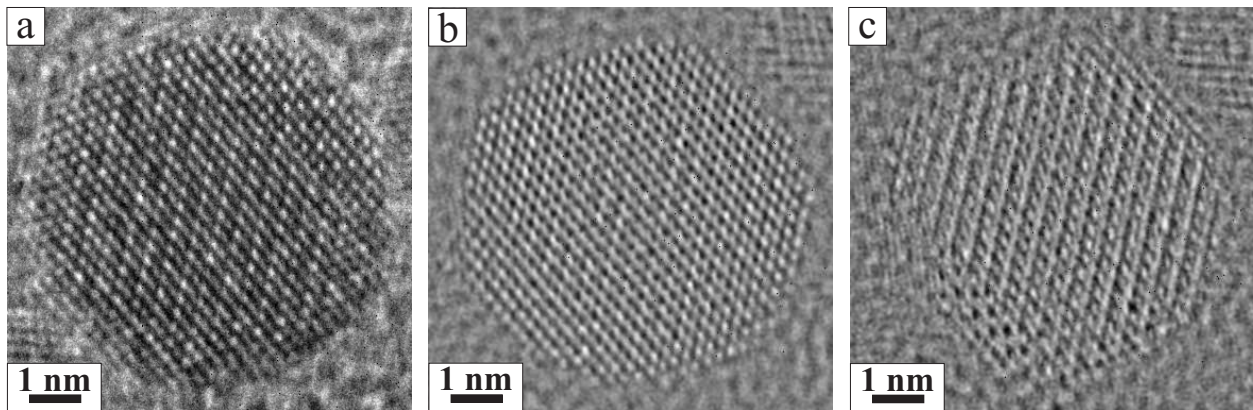


Abb. 6.26: a) eine HRTEM-Aufnahme eines einkristallinen FePt Partikels entlang einer $[110]$ -Zonenachse. Die Abbildung wurde im Scherzer-Defokus aufgenommen. Die mittels EWR-Methode erhaltene Phasen- und Amplitudenabbildung des Partikels sind in b) bzw. c) vorgestellt.

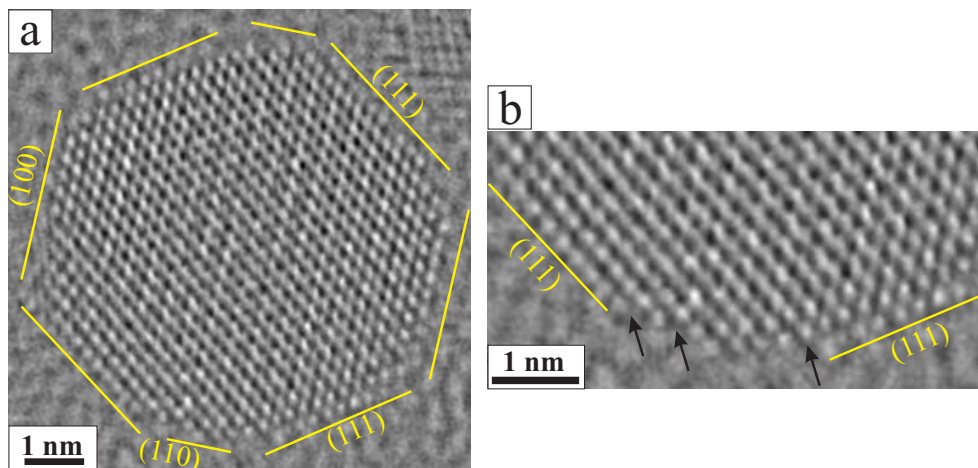


Abb. 6.27: a) Eine mittels EWR-Methode erhaltene Phasenabbildung eines einkristallinen FePt Partikels entlang einer $[110]$ -Zonenachse. Das Partikel ist mit (111) - und (100) -Ebenen facettiert und ist somit kuboktaedrisch. Ausserdem sind zusätzliche Schnittkanten entlang der (110) -Ebene zu beobachten. b) ein vergrößerter Ausschnitt der Aufnahme zwischen zwei (111) -Facetten. Die entlang der (110) -Ebene beobachteten atomaren Stufen sind mit Pfeilen markiert.

verschiedener einkristallinen FePt Partikel, die entlang der $[110]$ -Zonenachse orientiert waren, gemessen und über mehrere Facetten dieser Partikel gemittelt. Die Änderung der Abstände wird durch eine exponentielle Funktion (in rot) angefüttet. Im Gegensatz zu den ikosaedrischen Partikeln, betrifft der exponentielle Abfall nur die äußere Schicht der kuboktaedrischen Partikeln. Die nachfolgenden Netzebenenabstände bleiben innerhalb der statistischen Schwankungen und der Messungenauigkeit gleich. Allerdings liegen die inneren Abstände mit einem Wert von ca. $0,397 (\pm 3\%)$ oberhalb des für Volumenmaterial erwarteten Wert von $0,380\text{-}0,381$ nm (ist um ca. 5% höher). Auch der mittels Elektronenbeugung ermittelte Wert von $0,386$ nm ($\pm 0,5\%$) stimmt nicht mit dem aus ERW-

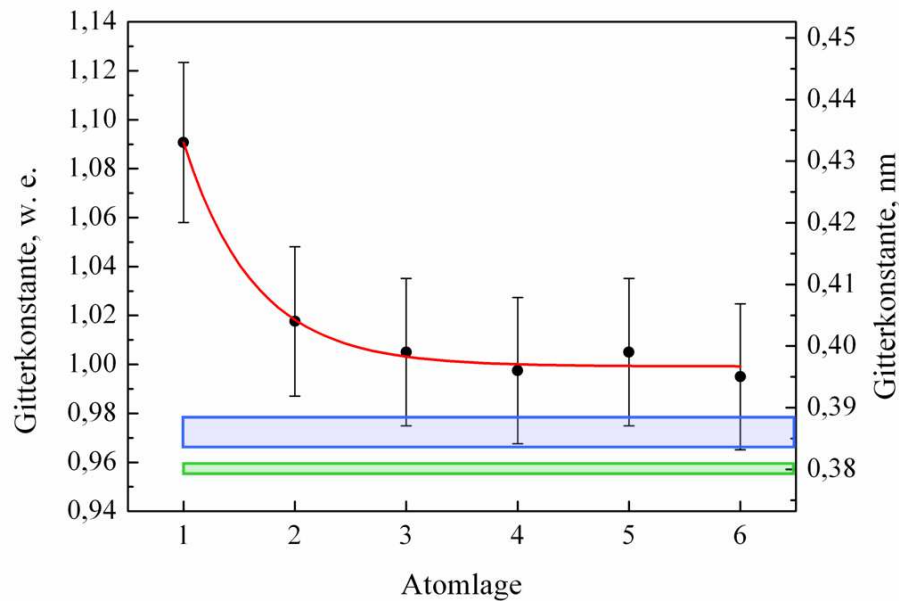


Abb. 6.28: Änderung der Netzebenenabstände bei den einkristallinen kuboktaedrischen FePt Partikeln, gemessen von außen nach innen. Präsentierte Werte sind über mehrere EWR-Abbildungen der Partikel und über mehrere Facetten gemittelt. In rot ist eine exponentiell abfallende Fitfunktion dargestellt. Der blaue Balken stellt den durch Elektronenbeugung ermittelten Wert mitsamt dem Fehlerbalken dar ($0,386 \text{ nm} \pm 0,002 \text{ nm}$), der grüne zeigt die für Volumenmaterial erwartete Gitterkonstante von $0,380\text{-}0,381 \text{ nm}$.

Bildern erhaltenen Mittelwert überein. Allerdings, überlappen die für innere Abstände gemessenen Werte mit den aus der Elektronenbeugung innerhalb des Fehlerbalkens wie in Abb. 6.28 graphisch dargestellt ist. Der Gitterparameter für die äußere Atomlage besitzt einen Wert von ca. $0,433 \text{ nm}$, was um ca. 9% höher als die Gitterkonstante für innere Abstände ist. Die Werte für die inneren Abstände, die aus den Abbildungen erhalten wurden, überlappen zwar innerhalb des Fehlerbalkens mit dem Wert aus der Elektronenbeugung, liegen aber stets oberhalb von diesem Wert wie in Abb. 6.28 zu sehen ist. Die absoluten Werte, die aus den EWR-Abbildungen abgelesen werden, hängen mit der Kalibrierung des Geräts zusammen. Diese Differenz zwischen den Werten, die durch Elektronenbeugung und durch Auswertung der EWR-Abbildungen erhalten wurden, kann durch unterschiedliche Kalibrierung zustande kommen. Im Gegensatz zu den HRTEM-Aufnahmen wurde das Beugungsmuster der FePt-Nanopartikel unmittelbar bei der Aufnahme mit zwei Schichtproben kalibriert, wie in Kap. 6.5.5 beschrieben wurde.

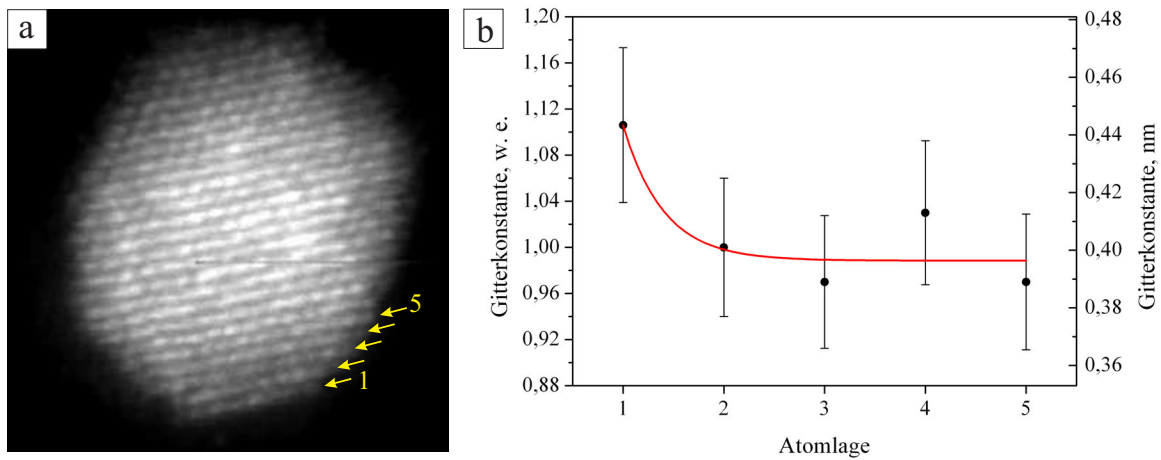


Abb. 6.29: a) STEM-Aufnahme eines einkristallinen FePt Partikels. Mit Pfeilen sind Atomlagen markiert, zwischen denen die Abstände in dieser Aufnahme vermessen wurden. Die Ergebnisse der Messungen gemittelt über mehrere Partikel sind in b) vorgestellt.

6.7.2 Abbildung des Z-Kontrastes an den kuboktaedrischen FePt Partikeln mittels STEM

Mittels STEM-Gerätes mit der korrigierten sphärischen Aberration wurden Z-Kontrast-Aufnahmen an den FePt Partikeln gemacht und die Netzebenenabstände wurden auf den Aufnahmen von einkristallinen Partikeln lagenweise abgemessen. In Abb. 6.29 a ist eine STEM-Aufnahme eines einkristallinen FePt Partikels vorgestellt. Die bei diesem Partikel vermessenen Atomlagen wurden mit Pfeilen markiert. In Abb. 6.29 b sind die Ergebnisse der Vermessung der Netzabstände vorgestellt, die über mehrere Partikel gemittelt wurden. Der Verlauf der Kurve ist von außen nach innen exponentiell abfallend und hat einen gleichartigen Verhalten wie der aus den EWR-Bildern dieser Partikel: es wird eine Expansion der äußeren Atomlage festgestellt, wobei die weiteren Netzebenen einen innerhalb des Fehlerbalkens konstanten Gitterparameter besitzen. Die Kalibrierung der Bilder kann nur relativ gemacht werden, daher kann ein absoluter Wert für die gemessenen Abstände nicht ermittelt werden. In Abb. 6.29 b wurde die linke X-Achse auf einen Mittelwert normiert, wobei es sich um einen Mittelwert der zwischen zweiten und fünften Schicht gemessenen Abstände ausschließlich den ersten, äußeren Messwert handelt. Aus den EWR-Bildern ermittelte Wert, auf den sich die Abstände in den inneren Schichten stabilisieren, liegt bei ca. 0,397 nm. Kalibriert man mit diesem Wert den Graphen in Abb. 6.29 b, so liegt der Wert des äußeren Gitterparameters, wie man auf der rechten X-Achse ablesen kann, bei ca. 0,444 nm ($\pm 6\%$). Dieser Wert stimmt innerhalb des Fehlers mit dem Gitterparameter überein, der für die äußeren Lage in den EWR-Bildern gemessen wurde.

Somit wurde es mit zwei abbildenden Methoden wie HRTEM mit nachträglicher Aberrationskorrektur mittels EWR und wie hochaufgelöste aberrationskorrigierte STEM eine Relaxation der Gitterabstände in kuboktaedrischen Partikeln festgestellt. Eine Expansion der Atomlagenabstände wurde an der Oberfläche der Partikel beobachtet. Die weiteren Lagen zeigen einen innerhalb des Fehlerbalkens konstanten Gitterparameter. Der Gitterparameter der äußeren Atomschicht ist gegenüber der inneren Lagen um ca. 9 % expandiert.

Die Expansion der äußeren Schicht wird bei den kuboktaedrischen Partikeln vorwiegend durch die Bildung einer Oxidhülle in dieser Schicht erklärt. Im Abschnitt 6.7.4 werden mögliche Ursachen für eine Expansion der äußeren Atomlage vorgestellt. Es wurde bei diesen Nanopartikeln keine Bildung von einer tieferen Oxidschicht durch das milde Ausheizen der Probe bei 155 °C beobachtet, im Gegensatz zu der Probe mit den ikosaedrischen Partikeln, die bei einer höheren Temperatur von 170 °C behandelt wurden (siehe Kap. 6.2.5).

6.7.3 Strukturelle Untersuchungen an dekaedrischen FePt Partikeln

Unter gleichen Bedingungen wie die kuboktaedrischen FePt Partikel, bilden sich auch dekaedrische Partikel. Hochauflösende aberrationskorrigierte Aufnahmen dieser Partikel wurden mittels EWR-Methode und mittels STEM gewonnen. In Abb. 6.30 a und b sind diese Aufnahmen vorgestellt. Die beiden Aufnahmen besitzen eine typische 5-fache Symmetrie, die diese mehrfachverzwilligte Partikel auszeichnet. Durch die detaillierte Auflösung der Facetten wird das Fehlen der äußeren Ecken der einzelnen Tetraeder und Bildung von zusätzlichen (111)-Facetten beobachtet, was die Partikel als sog. Marks-Dekaeder identifizieren lässt [45,164]. Dies wird in Abb. 6.30 a mit gelben Linien verdeutlicht. In Kapitel 6.5.3 wurde auf die Anzeichen einer $L1_0$ -Ordnung in diesen Partikeln angewiesen. Besonders auf der STEM-HAADF-Aufnahme in Abb. 6.30 b, die den Z-Kontrast abbildet, ist es deutlich zu sehen, dass alle der 5 Tetraeder $L1_0$ -geordnet sind, wobei die Stapelrichtung der einzelnen Kristalliten gegen Zentrums des Partikels weist. Die hell abgebildeten Netzebenen entsprechen Lagen mit schwereren Pt-Atomen und die dunkel erscheinenden - den mit Fe-Atomen. Da der Z-Kontrast auch von der Dicke abhängt, sinkt die Differenz der Intensitäten zwischen den geordneten Fe- und Pt-Ebenen in den äußeren Bereichen. Auch in diesen Aufnahmen werden die Netzebenen lagenweise vermessen. Allerdings, liefern die Messungen eine höhere Ungenauigkeit von ca. ± 5 % aufgrund der kleineren Kristalliten der Partikel. In Abb. 6.30 c ist die Änderung der Abstände vorgestellt, die in den Abb. 6.30 a und b gemessen wurden, gemittelt über alle Kristalliten und angefüttet mit einer exponentiell abfallenden Funktion (in rot). Der exponentiell abfallende Verlauf der Gitterkonstante in diesen Partikeln

ähnelt sich dem beobachteten Verlauf bei den kuboktaedrischen aber auch dem bei den ikosaedrischen Partikeln. Die äußere Lage ist mit 0,425nm um ca. 9% im Vergleich zu den inneren Lagen expandiert wie es bei den beiden oben genannten „Sorten“ von Partikeln festgestellt wurde.

Trotz dass diese Partikel auch zu den mehrfachverzwillingten gehören wie die ikosaedrischen Partikel, wird bei den FePt-Dekaedern keine Verspannung des Gitters erwartet. Dies gilt für solche Partikel, die aus den $L1_0$ -geordneten Tetraedern bestehen wie in Abb. 6.30 präsentiert ist. Durch die tetragonale Verzerrung des geordneten Gitters kann die verzwilligte Struktur ohne eine zusätzliche Verspannung aufgebaut werden (siehe auch Anhang B) [165].

6.7.4 Ursachen der Oberflächenrelaxation

Sowohl bei den Nanopartikeln, die ohne Stickstoff hergestellt wurden (Ikosaeder), als auch bei den unter Einsatz von Stickstoff präparierten Partikeln (Kuboktaeder, Dekaaeder) wurde eine Expansion der äußeren Atomlage festgestellt. In diesem Abschnitt werden mögliche Ursachen dieser Gitterrelaxation vorgestellt.

In Abb. 6.31 sind die *relativen* Änderungen der Gitterabstände mit der Atomlage für ikosaedrische, kuboktaedrische und dekaedrische FePt-Nanopartikel zusammengefasst. Die Daten für ikosaedrische Partikel wurden aus der Abb. 6.7 (schwarze Kurve) übernommen, die für die kuboktaedrische – aus der Abb. 6.28. Bei den dekaedrischen Partikeln wurden die dargestellten Punkte aus der Abb. 6.30 c gemittelt übernommen. Erstaunlicherweise liegen die Kurven innerhalb ihrer Fehlerbalken beinahe aufeinander. Obwohl bei den Ikosaedern eine verspannte, mehrfachverzwillingte Struktur vorliegt, zeigen die äußeren Atomlagen im Vergleich zu den inneren Lagen die auch bei den einkristallinen Kuboktaedern beobachtete Expansion von bis zu 10 %. Daraus lässt sich schließen, dass nicht nur die besonderen strukturellen Merkmale der Partikel wie die radiale Verspannung eines Ikosaeders (siehe Kap. 6.2.4) diese Aufweitung verursachen, sondern auch die gemeinsamen Bedingungen, in den sich die Partikel während der Herstellung, Aufbewahrung oder Untersuchung befinden. Zum Beispiel kann eine der Ursachen für die Expansion der äußeren Atomlagen der Partikel eine Aufladung oder ein Aufheizen der Partikel unter dem Elektronenstrahl im TEM sein. Da eine Aufladung von \pm zwei Elektronenladungen bei einem 2 nm großen Partikel eine Abstandsänderung in den äußeren Lagen von ca. 0,3 % bewirkt [166], liefern Aufladungseffekte keinen dominierenden Beitrag zur Gitterexpansion (im Vergleich zu der beobachteten Expansion von ca. 10 %).

Allerdings kann den Nanopartikeln durch die inelastische Wechselwirkung mit Elektronen auch thermische Energie zugefügt werden. Über anormale thermische Expansion

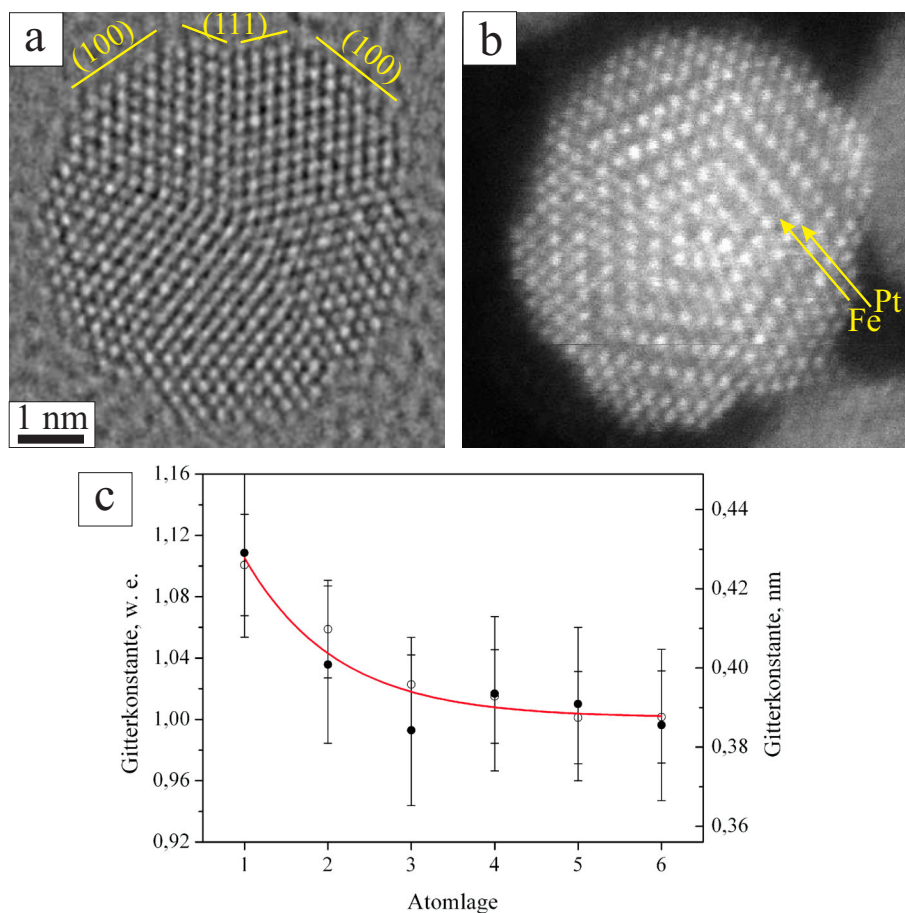


Abb. 6.30: a) Eine durch EWR-Methode erhaltene Aufnahme eines dekaedrischen FePt Nanopartikels, das eine 5-fache Symmetrie zeigt und mit (100)- und (111)-Ebenen facettiert ist. b) eine mittels STEM erhaltene hochaufgelöste Aufnahme eines dekaedrischen Partikels. Die hellen Atomsäulen im inneren Bereich des Partikels bilden die Positionen der Pt-Atome ab, die etwas dunkleren - die der Fe-Atome. Die einzelnen Kristallite sind $L1_0$ -geordnet. c) Änderung des Gitterparameters in den einzelnen Kristalliten der in a) und b) vorgestellten Partikel, gemessen von außen nach innen. Die rote Kurve stellt eine angepasste Fitfunktion dar. Die offenen Kreise stellen die Ergebnisse aus der mittels EWR erhaltenen Abbildung dar, die geschlossenen Kreise - die aus dem STEM-Bild.

von Nanomaterialien wird in der Literatur berichtet [144,145]. Wie in Kap. 6.5.5 diskutiert, kann eine Gitteraufweitung nur im geringen Maß (unter 1,5 %) durch diesen Effekt erklärt werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass eine stärkere Aufweitung der *äußersten* Atomlage durch thermische Expansion bei nanokristallinen Materialien zu erwarten ist [167,168]. Der Effekt der thermischen Aufweitung könnte somit stärker als im Partikelvolumen zur beobachteten Aufweitung der äußeren Lagenabstände beitragen.

Eine weiterer Aspekt zur Erklärung der beobachteten Gitterrelaxation könnte eine Segregation der Legierungsmaterialien sein, die während des Sinterns der Partikel stattfindet. Ansammlung von Platinatomen an der Oberfläche der Partikel kann zu einem erhöhten Gitterparameter führen. In zahlreichen Artikeln wird eine Tendenz zu Pt-

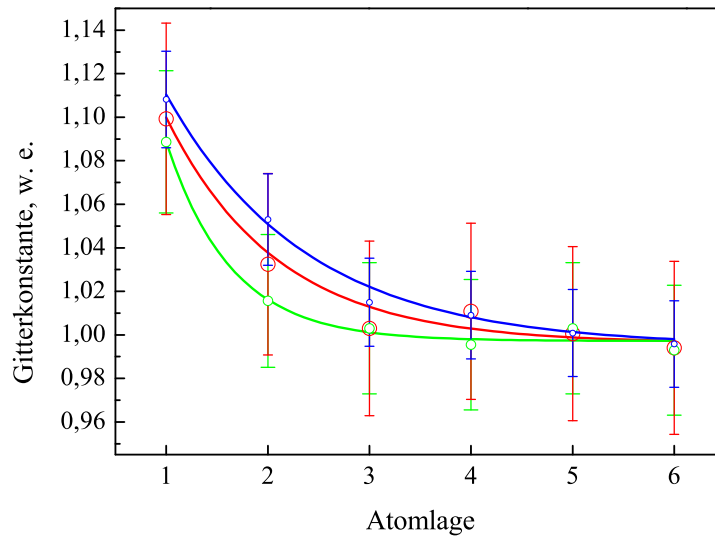


Abb. 6.31: Die relativen Änderungen der Gitterkonstanten von außen nach innen für ikosaedrische (in blau), kuboktaedrische (in grün) und dekaedrische (in rot) FePt-Nanopartikel.

Segregation in FePt Partikeln vorhergesagt [169–171]. Experimentell wurde die Segregation an Pt-reichen FePt-Schichten beobachtet [172]. Gegen eine vollständige Besetzung der äußeren Schicht durch Pt-Atome sprechen die in weiteren Kapiteln vorgestellten EELS- und XAS-Ergebnisse, die eine Oberflächenoxidation belegen. In Frage würde nur ein sog. „Sandwich“-System kommen, wo die Eisenatome in der zweiten oder dritten Atomschicht sitzen und nur an den Eck- und Kantenstellen eine Möglichkeit zur Oxidation haben. Ein solches Segregationsverhalten ist bisher nur für NiPt-Systeme bekannt [173,174]. Allerdings kann *allein* durch Pt-Segregation ein solcher Anstieg der Gitterkonstante bis auf 0,41 nm (siehe Abb. 6.7 und Abb. 6.28) und höher trotzdem nicht stattfinden, da der Gitterparameter von Platin bei 0,392 nm liegt.

Als ein weiterer sehr bedeutsamer Aspekt kann Oberflächenoxidierung der Partikel an Luft genannt werden. Ergebnisse der EXAFS-Messungen an FePt-Nanopartikeln haben gezeigt, dass der *mittlere* Gitterparameter der Partikel nicht durch eine Oberflächenoxidation beeinflusst wird [148,149]. Die Oxidation kann aber zur Erhöhung des Gitterparameters *an der Oberfläche* der Partikel führen. Wie in Kap. 6.2.5 erwähnt wurde, steigt die Gitterkonstante des kfz-Eisens schon in der ersten Oxidationsstufe um ca. 20 % an. Dass die untersuchten FePt Nanopartikel an der Oberfläche oxidiert sind, wird mittels EELS und XAS-Analysen an unter Einsatz von Stickstoff präparierten und gesinterten Partikeln in den Kapiteln 6.8 und 6.9 gezeigt. Da die Anordnung der Atome in den äußeren Lagen sich nicht von der in den weiteren Lagen unterscheidet (wie die EWR-Abbildungen solcher Partikel zeigen), liegt keine strukturelle Änderung durch Oxidation vor. Ob jedoch die Sauerstoffatome sich an bzw. zwischen den außen

liegenden Fe-Atomen einlagern und dadurch das Gitter erweitern, wird im nächsten Kapitel diskutiert. Wie sich herausstellen wird, sind die FePt-Nanopartikel tatsächlich oberflächlich oxidiert. Damit ist davon auszugehen, dass die Relaxation in der äußeren Schicht hauptsächlich durch die Oxidation der Oberfläche zustande kommt. Thermische Effekte und Effekte der Segregation sind somit zweitrangig.

In Abb. 6.31 sind nur die relativen Änderungen der Gitterabstände in den FePt-Nanopartikeln dargestellt. Betrachtet man allerdings die in Abb. 6.7 bzw. Abb. 6.28 gezeigten experimentell ermittelten Absolutwerte für die Gitterparameter, so verlaufen die Kurven für ikosaedrische und für kuboktaedrische Partikel unterschiedlich. Bei den kuboktaedrischen Partikeln ist vorwiegend nur die erste atomare Schicht von der Relaxation betroffen, wobei bei den Ikosaedern die Kurve etwas langsamer abnimmt und auch tiefere Lagen etwas expandiert sind. Bei den ikosaedrischen Partikeln werden sowohl vergrößerte als auch verkleinerte Gitterparameter gegenüber dem Literaturwert nachgewiesen (siehe Kap. 6.2.4, 6.2.5), wogegen bei kuboktaedrischen und dekaedrischen Partikeln alle gemessenen Gitterabstände oberhalb der Werte für das FePt-Volumenmaterial liegen. Daher kann man schließen, dass bei den ikosaedrischen FePt-Partikeln zu einer Überlagerung der in Kap. 6.2.4 beschriebenen radialen inhomogenen Verspannung mit dem Effekt der Oberflächenoxidation kommt.

6.8 Ergebnisse der EELS-Analyse an FePt Nanopartikeln

Mittels der im HRTEM integrierten EELS-Einheit wurden Energieverlustmessungen an FePt Nanopartikeln durchgeführt. Für die EELS-Untersuchungen wurden Partikel, die unter $p = 0,5$ mbar, $T = 1000$ °C und $f_N = 5-10$ sccm hergestellt wurden, auf Kohlenstofffilm eines TEM-Substrates abgeschieden. Die Belegung der Proben für EELS-Untersuchungen betrug 0,3 bis 0,5 Partikellagen. Eine Übersichtsaufnahme von einer der Proben ist in Abb. 6.32 a dargestellt.

6.8.1 EELS-Analyse an der Sauerstoff-Kante

Das EELS-Spektrum wurde an der Ionisationskante von Sauerstoff zwischen 510 und 600 eV an den FePt Nanopartikeln aufgenommen. In Abb. 6.32 b ist das Energieverlustspektrum der Partikel nach dem Abzug des Untergrunds dargestellt. Die rote Linie stellt eine 5-Punkte-Mittelung über die in blau gezeichneten Messpunkte dar, die ihrerseits Mittelwerte über 3 EEL-Spektren der Probe sind. Die Energieskala des gemessenen Spektrums wurde nachträglich auf das Maximum bei 540 eV kalibriert [175]. Neben diesem stark ausgeprägten Maximum zeigt das an FePt Nanopartikeln gemessene Spektrum einen schwächeren Peak bei 532 eV. Zum Vergleich gibt die grüne Linie in der Abb. 6.32 b das Referenzspektrum von Sauerstoff im Eisenoxid (Fe_2O_3) aus dem digital vorliegendem EELS-Atlas [176] wider. Das Spektrum wurde analog zu dem der Nanopartikel auf die maximale Intensität normiert und auf das Maximum bei 540 eV kalibriert. Durch Vergleich der dargestellten Spektren miteinander fällt es auf, dass das erste Eisenoxid-Maximum bei ca. 530 eV deutlich stärker ausgeprägt ist als das bei den FePt Nanopartikeln. Dazu ist es aus der Literatur bekannt, dass die relative Intensität des ersten Maximums an der K-Kante des an Eisen gebundenen Sauerstoffs wie auch Entstehung von weiteren Multiplett-Strukturen direkt mit einer fortschreitenden Oxidation verbunden ist [175]. Auch die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Maxima ist ein Maß für die Oxidationsstufe. Diese Energiedifferenz beträgt bei dem an FePt Nanopartikeln gemessenen Spektrum ca. 8 eV. Bei Eisenoxid der ersten Oxidationsstufe (hier FeO) ist diese Differenz minimal und liegt bei 9 eV. Auch aus dem qualitativen Vergleich der beiden Spektren in Abb. 6.32 b lässt es sich schließen, dass die Eisenatome in den Partikeln nicht vollständig oxidiert sind.

Da die Oxidation der Partikel erst durch Kontakt zur Luft stattfindet, greifen die Sauerstoffatome vorerst die Oberfläche der Partikel an. Auch aus der Literatur ist es bekannt, dass die Oxidation der Oberfläche eine weitere Oxidation der inneren Schichten verhindert [177]. Somit sprechen die Befunde für die Bildung einer Oxidhülle an der Oberfläche der FePt-Partikel. Allerdings kann das erhaltene Spektrum nicht quantitativ

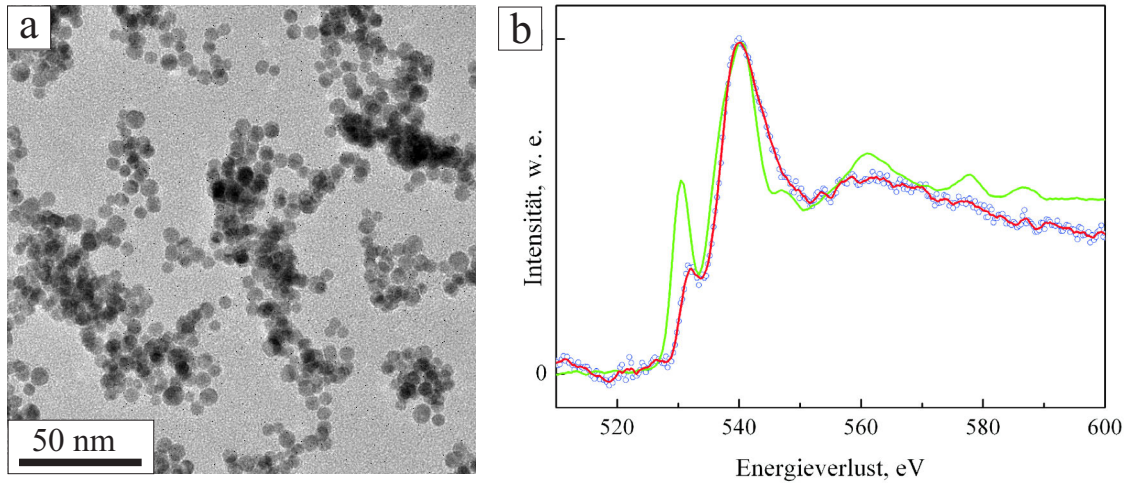


Abb. 6.32: a) eine TEM-Übersichtsaufnahme der untersuchten FePt Nanopartikel, die unter $p = 0,5$ mbar, $T = 1000$ °C und $f_N = 5$ sccm hergestellt wurden. b) EEL-Spektren an der Sauerstoffkante. Die rote Linie stellt eine 5-Punkte-Mittelung über die in blau gezeichneten Messpunkte dar, die an FePt Nanopartikeln erhalten wurden. Zum Vergleich ist ein EEL-Spektrum von Fe_2O_3 durch eine grüne Linie vorgestellt.

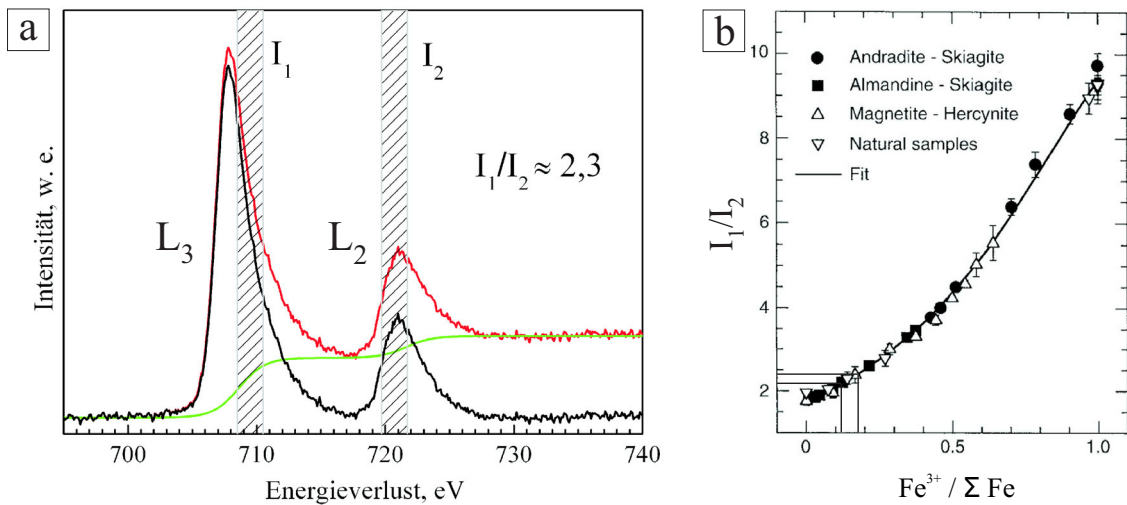


Abb. 6.33: a) EEL-Spektrum der FePt Nanopartikel an der L_3 - und L_2 -Kanten von Eisen nach dem Abzug des Untergrundes (rote Linie) Nach der Subtraktion einer Stufenfunktion (grün) werden die Übergänge von $2p$ - in die $3d$ -Niveaus abgebildet (schwarzes Spektrum). Die Integrationsintervalle nach der Methode von van Aken et al sind mit gestrichelten Feldern schematisch dargestellt. b) die Abhängigkeit des I_1/I_2 -Verhältnisses von der Konzentration des trivalenten Eisens Fe^{3+} [180].

charakterisiert werden, da der Beitrag von molekularem Sauerstoff in der Unterlage nicht abgeschätzt werden kann.

6.8.2 EELS-Analyse an der Eisen-Kante

Die mit EELS beobachtete Ionisationskante des Eisens zeigt zwei charakteristische Ionisationsmaxima, die so genannten L_3 - und L_2 -Kanten, deren Entstehung durch die Aufspaltung des 2p-Niveaus durch Spin-Bahn-Wechselwirkung zustande kommt. In Abb. 6.33 a sind diese beiden Kanten der FePt Nanopartikel vorgestellt (rote Linie). Da ein EEL-Spektrum die Übergänge in die freien Zustände des 3d-Niveaus und ins Kontinuum abbildet und da die Oxidation die elektronische Struktur und somit die Verteilung der freien Zustände beeinflusst, kann durch die Feinstruktur im Spektrum eine Zuordnung des Oxid-Typs mittels so genannten „fingerprint“-Methode gemacht werden. Bei den nicht vollständig oxidierten Präparaten ist es sinnvoll, eine Methode anzuwenden, bei der ein Anteil der oxidierten Eisenatome ermittelt werden kann. Diese Methode basiert darauf, dass für die Übergangsmetalle das Verhältnis der Intensität der L_3 -Kante zu der Intensität der L_2 -Kante von dem Valenzzustand der Atome abhängt. Das valenzabhängige Verhältnis der Intensitäten der beiden Kanten wurde zuerst von *Leapman et al* [178] beschrieben und wurde in weiteren Arbeiten diskutiert [175,179]. Eine solche Methode wurde von *van Aken et al* entwickelt [180]. Im Gegensatz zu vorigen Arbeiten wurde hier eine nahezu kontinuierliche Abhängigkeit der Konzentration des trivalenten Eisens (Fe^{3+} -Ionen) von dem Verhältnis der integrierten Intensitäten der L_3 - und L_2 -Kanten experimentell ermittelt. Diese Kurve wurde von den Autoren somit als universell bezeichnet und ist in Abb. 6.33 b präsentiert. Durch diese Methode wird es erst möglich, die Oxidation in den Zwischenstufen besonders bei kleinen Fe^{3+} -Konzentrationen zu charakterisieren. Bevor die gemessenen Spektren analysiert werden, müssen die elektronischen Übergänge in die 3d-Niveaus von denen ins Kontinuum separiert werden. Es geschieht durch Subtraktion einer Stufenfunktion von dem gemessenen Spektrum. Die angepasste Stufenfunktion ist als grüne Linie in Abb. 6.33 a dargestellt. Die Energieskala wurde auf die Position des ersten Maximums bei 707,8 eV kalibriert. Wie in [180] angegeben wurde, wurden die Umkehrpunkte der Stufenfunktion auf Energien von 708,7 bzw. 721,7 eV festgelegt und die Höhe der Stufen auf die Intensitätsminima der entsprechenden Kanten angepasst. Nach dem Abziehen der Stufenfunktion von dem gemessenen Signal erhält man die Intensitätskurve, die den Übergängen von den 2p-Niveaus auf das 3d-Niveau entspricht (schwarzes Spektrum). Zwei Integrationsfenster wurden zwischen 708,5 und 710,5 eV bzw. zwischen 719,7 und 721,7 eV gesetzt wie in Abb. 6.33 a demonstriert wird. Das somit erhaltende Verhältnis der integrierten Flächen beträgt ca. 2,3 ($\pm 4\%$). Dieser Wert entspricht in der universalen Kurve von *van Aken et al* einem Anteil des trivalenten Eisens von unter 0,2 wie der Abb. 6.33 b zu entnehmen ist. Dieser Wert bedeutet, dass ca. 20% aller Eisenatome in den FePt Nanopartikeln trivalent sind und sich in einer oxidischen Umgebung befinden. Der Oberflächenanteil für die Nanopartikel mit einem Durchmesser von 6 nm liegt auch bei 20%. Folglich kann daraus

geschlossen werden, dass die Eisenatome, die sich in der äußersten Lage der Partikel befinden, oxidiert sind. Oxidtypen, die aufgrund der Herstellungsbedingungen in Frage kommen können, sind Fe_2O_3 (Hämatit/Maghemit) und Fe_3O_4 (Magnetit). In Fe_2O_3 ist Eisen trivalent. Fe_3O_4 beinhaltet sowohl trivalente als auch bivalente Fe-Atome. Das Verhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} liegt dabei bei 1 : 2. Das bedeutet, dass wenn es sich um dieses Oxid handelt, wird bei der Anwendung dieser Methode der ermittelte Oxidierungsgrad von einer atomaren Lage etwa um ein Drittel unterschätzt. Aus später in Kap. 6.9 diskutierten XAS-Messungen geht hervor, dass das Oxid vorwiegend Fe_3O_4 ist. In diesem Fall liefern die oben aufgeführten Ergebnisse, dass die Dicke der Oxidhülle bei den untersuchten Nanopartikeln bis zu 1,3 atomaren Lagen beträgt.

6.9 Röntgenabsorptionsspektroskopie an FePt Nanopartikeln an der Fe-Kante

6.9.1 XAS-Spektren an der L_3/L_2 -Kante von Eisen

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an der Eisenkante (im Weiteren Fe-Kante) der FePt Nanopartikel dargestellt. Die Absorptionmessungen wurden an $Fe_{50}Pt_{50}$ -Nanopartikeln durchgeführt, die unter $p = 0,5$ mbar, $T = 1000$ °C und $f_N = 10$ sccm hergestellt wurden. Die Belegung der Probe betrug 0,2 Partikellagen. In Abb. 6.34 ist die Intensität der Röntgenabsorption gegen Photonenenergie zwischen 700 und 740 eV aufgetragen. Mit gefüllten Kreisen wird ein Absorptionsspektrum der FePt Nanopartikel abgebildet. Die beiden L_3 - und L_2 -Absorptionsspeaks zeigen eine Feinstruktur: die beiden Maxima besitzen eine Multiplett-Aufspaltung. Diese charakteristische Multiplett-Struktur deutet auf Oxidation der Eisenatome hin. Im Inset der Abb. 6.34 ist ein Spektrum des Eisenoxidfilms (Fe_2O_3) präsentiert (in schwarz), publiziert von *Regan et al* [100]. Eine stark ausgeprägte Feinstruktur ist in diesem Spektrum zu sehen. Aus dem qualitativen Vergleich der beiden Spektre ist es offensichtlich, dass die Multiplett-Struktur der Absorptionsmaxima der FePt Nanopartikel weniger stark ausgeprägt ist als die vom vollständig oxidierten Eisenfilm. Daraus kann geschlossen werden, dass die Oxidation der Nanopartikel nicht das gesamte Partikel betrifft, was auch schon durch die Analyse des EEL-Spektrums im Kapitel 6.8 bestätigt wurde. Die aus der EELS-Messung ermittelte Oxidierung von etwas über einer Monolage Eisenatome an der Oberfläche bringt einen oxidischen Anteil ins Absorptionsspektrum. Der oxidische Beitrag wird deutlich verstärkt durch die Wahl der Methode für die Absorptionmessung. Diese Methode (Total Electron Yield, TEY) basiert auf der Strommessung der Sekundärelektronen und ist stark oberflächensensitiv.

Das Oberflächenoxid kann durch Behandlung mit einer milden, chemisch reaktiven Wasserstoffplasma entfernt werden, wie schon in anderen Arbeiten vorgestellt wurde [181,182]. Die durchgeführte kurzzeitige Plasmabehandlung (Dauer 20 min) greift vorwiegend die Oberfläche der Partikel an. Die mit Wasserstoffplasma behandelten Nanopartikel wurden ohne den Kontakt zu Luft in die Messkammer transferiert, und so konnten Röntgenabsorptionmessungen an oxidfreien Partikeln durchgeführt werden. In Abb. 6.34 ist ein Absorptionsspektrum der FePt Nanopartikel nach Plasmabehandlung vorgestellt (offene Kreise). Wie man sieht, verschwindet die in nicht behandelten Proben vorhandene Multiplett-Aufspaltung und das Spektrum ähnelt sich dem von reinem Eisen, welches im Inset der Abb. 6.34 präsentiert ist (in grau).

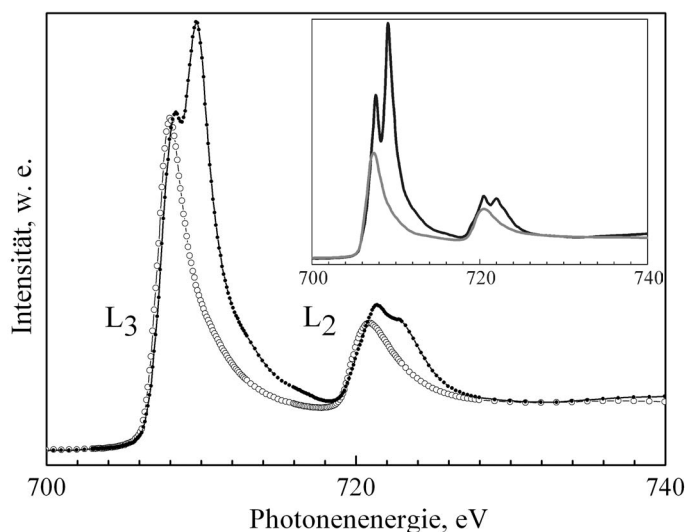


Abb. 6.34: Röntgenabsorptionsspektren der FePt Nanopartikel an der L₃/L₂-Kanten von Fe vor (gefüllte Kreise) und nach der Plasmabehandlung (offene Kreise). Inset: Absorptionsspektren von einem Fe₂O₃-Film (schwarz) und von einem reinen Fe-Film (grau) [100].

6.9.2 Wie ist das Eisen in FePt oxidiert?

Die Feinstruktur und die Position der Absorptionsmaxima lassen sich auf die chemische Umgebung der jeweiligen Atome zurückführen. Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionsspektren des Eisens und seiner Oxide an der L-Kante wurde von *Regan et al.* ausführlich untersucht [100]. So kann es aus der Form des Spektrums abgelesen werden, um welchen Oxidtyp es sich handelt („fingerprint“-Methode). Die quantitative Auswertung des Spektrums ist bei der hier verwendeten Messmethode wegen der nicht-linearen Tiefenabhängigkeit nicht direkt möglich. Das bedeutet, dass das Signal im Wesentlichen die Oberfläche der Partikel abbildet, mit einem unbekanntem Beitrag aus dem Partikelvolumen. Ein qualitativer Vergleich des vorliegenden Spektrums mit einem bekannten oxidischen Spektrum ermöglicht aber eine Abschätzung des Oxidierungszustandes. Im unteren Teil der Abb. 6.35 sind die einzelnen L₃-Kanten der oxidischen Spektren der Fe₃O₄- und Fe₂O₃-Filmen (dünnen Schichten) [100] und des Spektrums von FePt Nanopartikeln vor Plasmabehandlung dargestellt. Alle Spektren zeigen eine für eine oxidische Umgebung charakteristische Multiplett-Struktur, deren Ausprägung direkt mit der Stärke des oxidischen Beitrags verbunden ist [100]. Durch einen visuellen Vergleich der beiden Eisenoxid-Spektren mit dem der FePt Nanopartikel stellt man fest, dass die Feinstruktur der Absorptionsmaxima der Nanopartikel weniger stark ausgeprägt ist als die des Fe₂O₃-Films und stärker ist als die von Fe₃O₄. Vergleicht man das Spektrum von FePt Nanopartikeln nach der Plasmabehandlung mit dem vom reinen

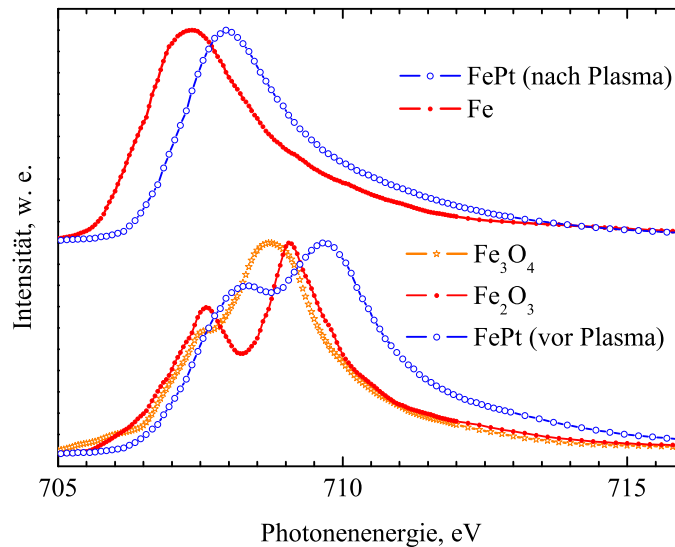


Abb. 6.35: Unten: XAS an FePt Nanopartikeln vor Plasmabehandlung und an zwei oxidierten Fe-Filmen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 . Oben: XAS an oxidfreien FePt Nanopartikeln (nach Plasmabehandlung) und an einem reinen Fe-Film. Die XAS-Daten für Fe-Filme sind der Literatur entnommen [100].

Fe-Film (siehe oberen Teil der Abb. 6.35), so stimmen die Formen der beiden Spektren überein. Allerdings, beobachtet man eine Energieverschiebung von etwa 0,7 eV. Diese Energieverschiebung kann durch veränderte elektronische Umgebung (bzw. andere kristallographische Struktur) von Fe in einer FePt Legierung erklärt werden. Da sowohl die oxidischen als auch die oxidfreien Spektren an der Fe-Kante der Fe-Schichten und der FePt-Partikel einen vergleichbaren Charakter zeigen, so kann das Absorptionssignal der FePt Nanopartikel als eine Superposition der oxidischen Spektren (Fe_3O_4 und Fe_2O_3) mit dem Spektrum der oxidfreien FePt Nanopartikeln dargestellt werden. Dabei muss die Verschiebung auf der Energieachse berücksichtigt werden. Die Energieverschiebung für eine optimale Überlagerung der Maxima der oxidischen Spektren von Fe und FePt liegt bei ca. 0,9 eV. Die vorher auf Maximum normierten Absorptionssignale wurden überlagert und so gewichtet, dass das resultierende Spektrum das Spektrum der FePt Nanopartikel optimal nachbildet wie es in Abb. 6.36 dargestellt ist. Dabei wurden die Gewichte wie folgt festgelegt: 0,6 von dem Fe_3O_4 -Signal, 0,25 von dem Fe-Signal der oxidfreien FePt Nanopartikel und 0,15 von dem Fe_2O_3 -Signal. In Abb. 6.36 sind die gewichteten Spektren, deren Summe (grün) und das Spektrum der FePt Nanopartikel vor Plasma (blau) dargestellt.

Dadurch, dass die anoxidierte Oberfläche einen überwiegenden Beitrag zum Signal liefert, wird es möglich abzuschätzen, welcher Oxidtyp dominiert. Bei der Superposition der Spektren hat sich eine Mischung aus Fe_3O_4 -Signal und einem schwach beitragenden

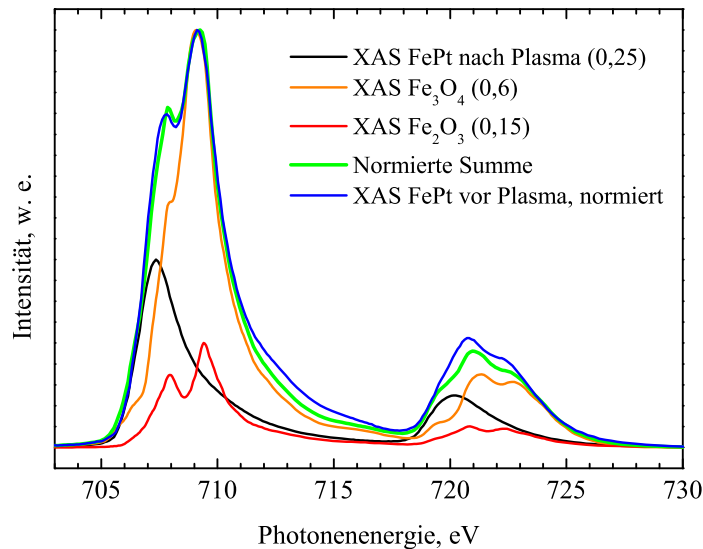


Abb. 6.36: Superposition der oxidischen Spektren mit dem Spektrum von plasmabehandelten FePt Nanopartikeln (Fe_2O_3 in rot, Fe_3O_4 in orange, oxidfreie FePt Partikel in schwarz). Die gewichtete Überlagerung dieser Spektren (grün) bildet in einer guten Näherung das Absorptionsprofil der FePt Nanopartikel vor der Plasmabehandlung nach (blau).

Fe_2O_3 -Signal als optimal erwiesen. Der oxidische Beitrag liegt dabei bei 80 % Fe_3O_4 und 20 % Fe_2O_3 .

Wie schon oben erwähnt, stammt bei der hier angewendeten Messmethode zur Bestimmung der Absorption das gemessene Signal überproportional von der Oberfläche der Partikel. Aus diesem Grund ist es schwierig, die Beiträge zum Absorptionssignal von der oxidierten Oberfläche von denen des Volumens quantitativ voneinander zu trennen. Von *K. Fauth* wurde eine Tiefenabhängigkeit des TEY-Signals unter Berücksichtigung des vorgegebenen Materials und der Geometrie der Partikel ($d_P = 6$ nm) berechnet [183]. Die Anpassung des Absorptionssignals durch eine mittels dieser exponentiell abfallenden Tiefenabhängigkeit gewichtete Kombination aus oxidischen (Fe_3O_4) und oxidfreien Spektren ergibt eine Oxiddicke von ca. 0,45 ($\pm 0,02$) nm [184]. Dieser Wert würde einer Oxidierung von bis zu 2 Monolagen in FePt entsprechen. Allerdings würde die so ermittelte Dicke der Oxidschicht unter Berücksichtigung des Beitrags von Fe_2O_3 etwas absinken und insofern mit der im vorigen Abschnitt mittels EELS bestimmten Dicke der Oxidhülle übereinstimmen.

Allerdings wegen der geringen Dicke der Oxidhülle sollte man nicht erwarten, dass sich eine kristalline Oxidstruktur bildet. Auch der Oxidationszustand in der Oxidhülle muss eher als ein Zusammenspiel der verschiedenen chemischen Bindungslängen in der Umgebung der Eisenatome betrachtet werden.

6.9.3 Zusammenfassung

Mittels der spektroskopischen Methoden EELS und XAS wurde die Oxidation der FePt-Nanopartikel untersucht. Aus der Analyse der Spektren an der Sauerstoff- bzw. an der Eisenkanten geht hervor, dass die Partikel eine oxidierte Oberfläche besitzen. Durch eine vorwiegend oberflächlich greifende, kurzzeitige Wasserstoffplasmabehandlung können die Sauerstoffatome entfernt werden. Durch eine Auswertung der mittels EELS- bzw. XAS erhaltenen Messergebnisse wird die Dicke der oxidierten Schicht auf ca. 1 bis 2 Atomlagen abgeschätzt. Durch einen Vergleich des Spektrums der FePt-Nanopartikel mit den oxidischen Spektren des Eisens wird es festgestellt, dass das Oxid in der oxidierten Schicht der FePt-Partikel vorwiegend einem Fe_3O_4 entspricht, wo eine Mischung aus dem bivalenten und dem trivalenten Eisen vorliegt. Da durch die geringe Dicke der Hülle keine Bildung von einem kristallinen Oxid stattfindet, wird es angenommen, dass die Sauerstoffatome in die äußeren Schichten der FePt-Nanopartikel eindringen und da eine chemische Bindung mit den Eisenatomen bilden. Wie schon im Abschnitt 6.7.4 erwähnt wurde, wird es erwartet, dass das Eindringen der Sauerstoffatome in FePt-Legierung zu einer Aufweitung des Gitters führt. Daher unterstützen die durchgeführten Analysen ein Modell von den oberflächlich oxidierten FePt-Nanopartikeln mit den in Kap. 6.7 diskutierten aufgeweiteten äußeren Atomlagen.

6.10 Magnetische Eigenschaften der Partikel unter dem Einsatz von Stickstoff

6.10.1 Problematik der Anwendung makroskopischer Messmethoden

Die Herstellung der FePt-Nanopartikel in der Gasphase ohne Zugabe von Stickstoff erlaubt es, hoch belegte Proben von mehreren Partikellagen herzustellen, die makroskopischen Messmethoden z. B. mittels SQUID-Magnetometers zugänglich sind. Wie im Folgenden dargestellt wird, ergeben sich beim Sputtern unter Zugabe von Stickstoff Schwierigkeiten, die dazu führen, dass Proben nur mit Partikelmengen von weit unter einer Lage belegt werden können.

Die Belegungsichte der Substrate wird durch die Sputterrate bestimmt, die wiederum bei der Gasphasenpräparation vom Druck beeinflusst wird. Herstellungsbedingt variiert der Gasdruck zwischen 0,5 und 1 mbar. Bei einem konstanten Druck wird die Sputterrate nur noch von der Sputterzeit bestimmt. Werden die Nanopartikel ohne Zugabe von Stickstoff hergestellt, beträgt der Fluss des Sputtergases Argon 50 sccm. Um eine Probe mit einer Belegung von 0,2 Partikellagen zu erhalten, wird die Sputterquelle für 10-12 Minuten betrieben. In Abb. 6.37 a ist beispielhaft eine Probe mit dieser Belegung dargestellt, die unter $p = 0,5$ mbar, $T = 1000$ °C und einer Sputterzeit von ca. 10 min präpariert wurde. Bei der Stickstoffzugabe wird der Fluss des Sputtergases Argon entsprechend abgesenkt, um den Gesamtfluss konstant zu halten. Somit sinkt die Sputterrate, und die Sputterzeit steigt bei gleicher Belegung linear an. In Abb. 6.37 b ist der Anstieg der für die gleiche Belegung von ca. 0,2 Partikellagen notwendigen Sputterzeit mit dem zunehmenden Stickstoffanteil dargestellt. Auf der Y-Achse ist der prozentuale Anteil des Stickstoffs im Gasgemisch von Stickstoff und Argon aufgetragen. Zusätzlich wurden die Werte des (partiellen) Gasflusses f_N von Stickstoff in sccm-Einheiten den eingetragenen Messpunkten zugeordnet.

Bei der Partikelproduktion unter dem Einsatz von Stickstoff hat sich herausgestellt, dass bei der Abscheidung neben einzelnen Partikeln unerwünschte FePt-Splitter auf den Substraten vorhanden sind. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei einer Mischung von Stickstoff und Argon die Fähigkeit des Gemischs zur Gasentladung im Vergleich zu den reinen Gasen stark erhöht wird (gilt auch bei Drücken im mbar-Bereich) [185]. Zudem wird eine erhöhte Dissoziation der Stickstoffatome in Argonatmosphäre erwähnt [186]. Eine unerwünschte Gasentladung zwischen dem negativen und dem geerdeten Teil des Sputterkopfes kann dann stattfinden. Durch die hohe Dichte des abgesputterten Materials in der unmittelbaren Nähe zum Target, „kondensiert“ dieses während des Entladungsprozesses und lagert sich im Hochspannungsspalt ab. Die erhöhte Materialablagerung an der Sputtereinheit und besonders im Spalt wurde auch beobachtet. Diese

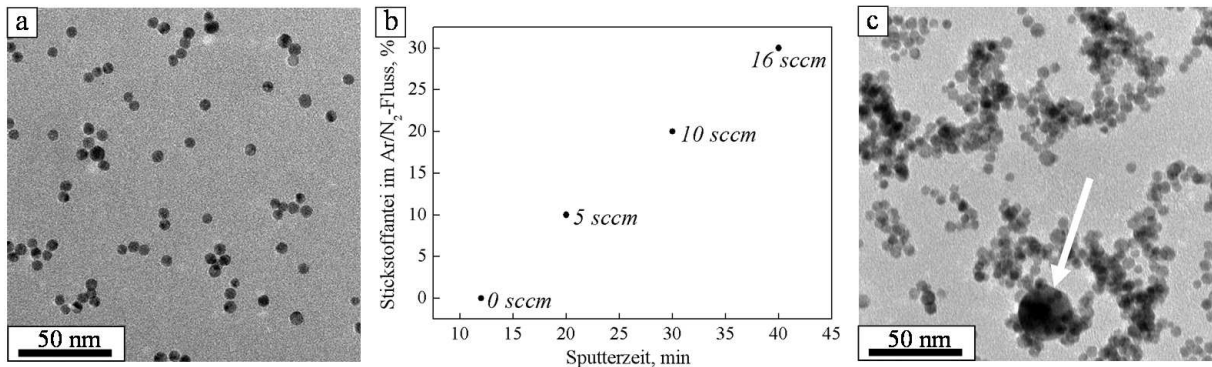


Abb. 6.37: a) eine TEM-Aufnahme einer Probe mit Belegung von 0,2 Partikellagen. Die Partikel wurden bei $p = 0,5$ mbar, $T = 1000$ °C und einer Sputterzeit von ca. 10 min hergestellt. b) Abhängigkeit der Sputterzeit von dem prozentualen Anteil des Stickstoffs in Ar/N₂-Gasmischung (bzw. partiellen Stickstofffluss, in sccm), die für eine Belegung der Proben von ca. 0,2 Partikellagen notwendig ist. c) TEM-Aufnahme der Probe mit FePt-Partikeln, die bei $p = 0,5$ mbar, $T = 1000$ °C und $f_N = 5$ sccm hergestellt wurde, wobei die Sputterzeit ca. 45 min betragen hat. Die Probe weist Abscheidungen der FePt-Splitter. Ein solcher Splitter ist mit einem Pfeil markiert.

Abscheidung führt zusätzlich zu einer erhöhten Kurzschlussrate während des Sputterprozesses. Diese Ablagerungen lösen sich während der Partikelherstellung ab, was zur „Verunreinigung“ der Proben führt. Die TEM-Aufnahme in Abb. 6.37 c zeigt beispielhaft einen neben den Nanopartikeln abgeschiedenen FePt-Splitter (mit einem Pfeil angedeutet). Diese Probe wurde bei $p = 0,5$ mbar, $T = 1000$ °C und $f_N = 5$ sccm hergestellt, wobei die Sputterzeit ca. 45 min betragen hat. Die Belegung der Probe liegt bei etwa einer halben Partikellage. Da die Wahrscheinlichkeit der Bildung und des Ablösens der Ablagerungen des Targetmaterials mit der Sputterzeit zunehmen, sind die Proben mit hoher Sputterzeit bzw. hoher Belegungsdichte besonders davon betroffen. Längere Sputterzeiten führen dann dazu, dass die Proben stark mit den Sputterkopfablagerungen belegt werden und zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften der Partikel nicht geeignet sind. Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit darauf verzichtet, Magnetisierungsmessungen mittels SQUID vorzunehmen. Daher wurde eine andere Methode zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von FePt-Nanopartikeln angewendet, bei der man mit geringer Partikeldichte auskommt. Es wurden dafür Proben mit einer Belegung von ca. 0,2 Partikellagen ohne Splitterabscheidung hergestellt. Die Ergebnisse der auf dem XMCD-Effekt beruhenden Methode werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

6.10.2 Magnetische Momente der Eisenatome

Mittels des XMCD-Effektes ist es möglich, magnetische Momente - Bahnmoment μ_L und effektives Spinmoment μ_S - von einzelnen Atomsorten zu ermitteln. Aus dem Absorptionsverhalten von entgegengesetzt zirkular polarisierten bzw. der linear polarisierten Röntgenphotonen können mit Hilfe von Summenregeln die magnetischen Momente berechnet werden. In dieser Arbeit werden die magnetischen Momente der Eisenatome in FePt Nanopartikeln untersucht. Die $Fe_{50}Pt_{50}$ Nanopartikel wurden unter $p = 0,5$ mbar, $T = 1000$ °C und $f_N = 10$ sccm mit einer Belegung von 0,2 Partikellagen hergestellt.

In Abb. 6.38 sind die normierten Absorptionsspektren der linear polarisierten Röntgenstrahlung an FePt Nanopartikeln vor (a) bzw. nach Plasmabehandlung (b) vorgestellt (in schwarz). Um die elektronischen Übergänge in die $3d$ -Zustände von denen ins Kontinuum zu separieren, wird eine Stufenfunktion mit einem Stufenverhältnis von 2:1 abgezogen (grüne Linie). Die Differenz der Spektren ist mit einer roten Linie dargestellt. Der Verlauf der Integration über die resultierenden Kurve wird in blau gezeichnet, und die Fläche wird als Parameter r definiert. Im unteren Teil der Abb. 6.38 sind die normierten Absorptionsspektren der zirkular polarisierten Röntgenstrahlung vor (c) bzw. nach Plasmabehandlung (d) dargestellt. Einzelne Spektren sind bei einer parallelen (geschlossene Kreise ●) bzw. antiparallelen (offene Kreise ○) Orientierung der Magnetisierung der Probe zum Polarisationsvektor der auftreffender Röntgenstrahlung aufgenommen. Die Differenz der Spektren ergibt das entsprechende XMCD-Signal (Abb. 6.38 c bzw. d, schwarze Linie). An dem XMCD-Spektrum werden zwei weitere Integrationen durchgeführt (Verlauf mit einer blauen Linie gezeichnet), separat an den L_3 - und an der L_2 -Kanten. Die Integrationsintervalle liegen bei 690-718 eV und 718-790 eV. Diese Flächen werden als p bzw. q bezeichnet. Die ermittelten Werte von r , p und q sind in der Tab. 6.8 zusammengefasst. Anhand der Summenregeln haben *Chen et al.* in [106] Formeln für Berechnung der Bahn- und Spinmomente mittels oben genannter Parameter angegeben. Diese Formeln wurden hier für den gegebenen Einfallswinkel (senkrecht zur Probenebene) und Polarisationsgrad angepasst:

$$\mu_S^{eff}/n_h = \frac{4q - 6p}{2r \cdot PG} \quad (45)$$

$$\mu_L/n_h = \frac{-2q}{3r \cdot PG} \quad (46)$$

wobei n_h - Anzahl der freien $3d$ -Lochzustände ist und PG - der Polarisationsgrad der zirkular polarisierten Strahlung ($PG = 0,92$). Die Bahn- und Spinmomente pro Lochzahl n_h müssen aufgrund von Sättigungseffekten [101,102] korrigiert werden. Im vorliegenden Fall ergeben die Korrekturen für 6 nm große FePt Partikel +2,6 % für μ_S^{eff}/n_h bzw. +22

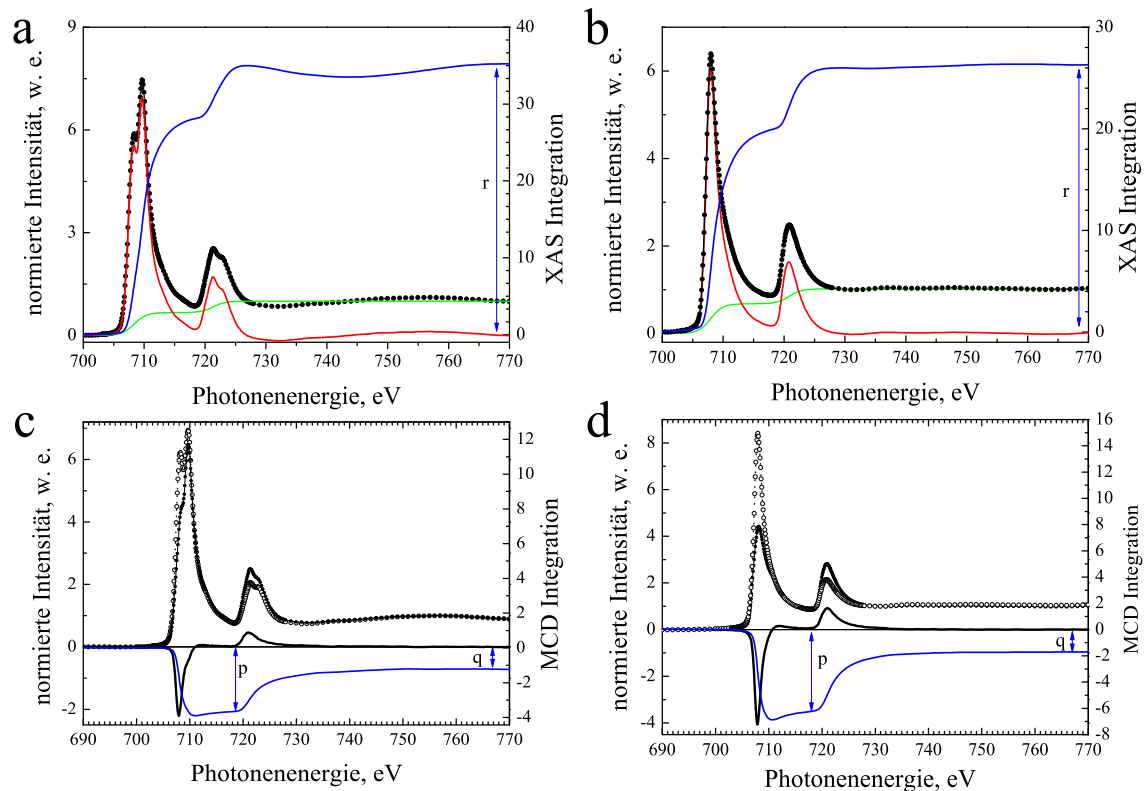


Abb. 6.38: XAS-Spektrum der FePt Nanopartikel vor (a) bzw. nach (b) der Plasmabehandlung (schwarz). Die nach dem Abzug der Stufenfunktion (grün) verbleibende Differenz ist mit roter Linie gezeichnet. Die Fläche des gesamten Spektrums (der Verlauf der Integration mit blauer Linie dargestellt) wird als r definiert. c) bzw. d) Absorptionsspektren der zirkular polarisierten Röntgenstrahlen der FePt Nanopartikel vor bzw. nach der Plasmabehandlung: Die Helizität der einfallenden Strahlung ist parallel (geschlossene Kreise) oder antiparallel (offene Kreise) zu der Magnetisierungsrichtung der Probe. Mit schwarzer Linie ist die Differenz der Spektren vorgestellt (XMCD-Signal). Die Integration (blau) liefert Parameter p und q .

% für μ_L/n_h [187]. Die korrigierten Werte sind in Tabelle 6.8 für FePt Nanopartikel vor und nach Plasmabehandlung dargestellt. Die Anzahl der freien Zustände n_h für Fe im FePt wird theoretisch berechnet und beträgt 3,4 [188]. Durch Multiplikation mit n_h ergeben sich die Werte für die Bahn- und effektiven Spinmomente pro Atom μ_L und μ_S (siehe Tab. 6.8). Die Werte für μ_L wurden bis auf die zweite Nachkommastelle abgerundet. Betrachtet man die magnetischen Momente vor und nach Plasmabehandlung, so fällt auf, dass sowohl Bahn- als auch Spinmomente der Partikel vor der Plasmabehandlung nur etwa die Hälfte der entsprechenden Momente der plasmabehandelten Partikeln betragen. Da – wie in vorigen Kapiteln gezeigt – die Nanopartikel vor der Plasmabehandlung mit einer Oxidhülle versehen sind, übt das Vorhandensein der Oxidhülle einen starken Einfluss auf die Größe der magnetischen Momente aus. Wie in Kap. 6.9.1 erläutert wurde, handelt es sich vorwiegend um Magnetit Fe_3O_4 . Die Eisenatome, die sich in der

	r	p	q	$\mu_S^{\text{eff}}/n_h (\mu_B)$	$\mu_L/n_h (\mu_B)$	$\mu_S^{\text{eff}} (\mu_B)$	$\mu_L (\mu_B)$
vor Plasma	35,0	-3,61	-1,21	0,27	0,031	0,92	0,11
nach Plasma	26,3	-6,23	-1,70	0,65	0,057	2,21	0,20

Tab. 6.8: Parameter aus der Integration an XAS bzw. XMCD-Spektren r , p und q und die daraus ausgerechneten magnetischen Momente pro Anzahl der freien Zustände μ_L/n_h und μ_S^{eff}/n_h nach der Sättigungskorrektur (siehe Text). Mit $n_h = 3,4$ werden die Momente μ_L und μ_S^{eff} pro Atom berechnet.

oxidischen Umgebung befinden, sind dann vorwiegend ferrimagnetisch und liefern somit einen deutlich niedrigeren Beitrag zu dem XMCD-Signal. Da das Signal aber auf die Gesamtzahl der Eisenatome normiert wird, ergeben sich folglich niedrigere Werte für die magnetischen Momente im Vergleich zu den Partikeln nach Oxidreduktion. Zudem ist der Anteil im Absorptionsspektrum, der von den oxidierten Eisenatomen in den äußeren Atomlagen der Partikel abstammt, wegen der oberflächensensitiven TEY-Methode überproportional groß.

Effektives Spinmoment der Eisenatome

In diesem und in folgenden Abschnitten werden magnetische Momente der *oxidfreien* FePt-Partikel diskutiert. Als erstes wird das effektive Spinmoment der Eisenatome in oxidfreien FePt-Nanopartikeln betrachtet. Das effektive Spinmoment μ_S^{eff} setzt sich zusammen aus dem Spinmoment μ_S und einem Term, der das magnetische Dipolmoment μ_T beschreibt:

$$\mu_S^{\text{eff}} = \mu_S + 7\mu_T \quad (47)$$

μ_S hängt nicht von der kristallinen Symmetrie ab und besitzt den gleichen Betrag sowohl im kfz als auch im tetragonal verzerrten $L1_0$ -Gitter [192]. μ_T gibt einen quadrupolen Beitrag der Spinverteilung im Atom wieder und beschreibt die Asphärität der Spinmagnetisierung [103]. In einer kubischen („isotropen“) Kristallsymmetrie kann der Term $7\mu_T$ vernachlässigt werden [193]. Für eine nicht-kubische Symmetrie ergeben theoretische Rechnungen, dass μ_T einen negativen Wert gemessen entlang der leichten magnetischen Achse besitzt und einen positiven Wert senkrecht dazu [188]. Eine experimentelle Bestimmung dieses Terms kann mittels einer winkelabhängigen XMCD-Messung erfolgen [194], die allerdings nur für 3d-Metalle mit *schwacher* Spin-Bahn-Wechselwirkung angewendet werden kann. Da eine geordnete FePt-Legierung eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung besitzt, kann diese Methode zur Bestimmung der μ_T nicht angewendet werden. Allerdings, da die untersuchten Partikel keine bevorzugte Orientierung auf der

Unterlage besitzen, wird der Beitrag von μ_T zu dem gemessenen Signal im Mittel gleich Null sein.

Das effektive magnetische Spinmoment der Eisenatome, das für oxidfreie FePt-Nanopartikel erhalten wurde, beträgt $\mu_S^{eff} = 2,21 (\pm 0,20) \mu_B$ gemäß der Tab. 6.8. Magnetische Spinmomente von ca. $2,3 \mu_B$ wurden durch XMCD-Messungen auch an dünnen FePt-Schichten ermittelt [195], was innerhalb des Fehlerbalkens mit dem Spinmoment der Eisenatome in den FePt-Partikeln von ca. $2,2 \mu_B$ übereinstimmt. Für Volumenmaterial wurde ein höheres Spinmoment von $2,6 \mu_B$ ermittelt [196]. Somit ist der Wert von μ_S^{eff} für Nanopartikel und dünne Schichten ca. 15 % kleiner als für das Volumenmaterial. Dies könnte zum Teil durch eine nicht-kollineare Orientierung der Spinmomente an der Oberfläche zustande kommen. Zudem ist denkbar, dass eine Entmischung der Pt-Atome an der Oberfläche der Partikel stattfindet, die antiferromagnetische Wechselwirkungen hervorruft. In diesem Fall wird μ_S^{eff} der Fe-Atome zusätzlich durch eine eisenhaltige Umgebung abgesenkt [189].

Bahnmoment der Eisenatome

Für die $3d$ -Metalle ist bekannt, dass das Bahnmoment in der kubischen Kristallsymmetrie unterdrückt wird [197]. Für die teilweise $L1_0$ -geordneten oxidfreien FePt-Nanopartikeln beträgt das Bahnmoment pro Eisenatom jedoch $\mu_L = (0,2 \pm 0,04) \mu_B$. Also dass der Wert des Bahnmomentes nicht gleich Null ist, wird in erster Linie auf die Einstellung der $L1_0$ -Ordnung in den Partikeln zurückgeführt. In der $L1_0$ -Phase wird das kfz-Gitter von FePt tetragonal verzerrt. Somit wird die kubische Kristallsymmetrie gestört und die Auslöschung des Bahnmomentes wird aufgehoben. Dann kann der Beitrag des Bahnmomentes nicht mehr vernachlässigt werden. In der Literatur wurde ein erhöhtes Bahnmoment für Übergangsmetallsysteme im Zusammenhang mit einer hohen magneto-kristallinen Anisotropie diskutiert [198,199].

Da sich ca. 70 % der untersuchten Partikel sich in der $L1_0$ -Phase befinden, liefern sie den Hauptanteil zum Bahnmoment. Wie weiter unten diskutiert wird, besitzen die Eisenatome in den ungeordneten Phase (ca. 30 % der Partikel) ein deutlich niedrigeres Bahnmoment von ca. $0,05 \mu_B$. Da dieser Beitrag gegenüber dem gemessenen Wert klein ist ($\mu_L = (0,2 \pm 0,04) \mu_B$), wird er im Rahmen des angegebenen Fehlers vernachlässigt.

In der Literatur werden experimentell ermittelte Bahnmomente für dünne geordnete FePt-Schichten zwischen $\mu_L = 0,13 \mu_B$ und $\mu_L = 0,24 \mu_B$ angegeben [191,200].

Aufgrund theoretischer Rechnungen werden deutlich kleinere Bahnmomente für Eisenatome in der $L1_0$ -geordneten Struktur der FePt von ca. $0,06 - 0,11 \mu_B$ erwartet [188,201–203]. Allerdings gibt es in der Literatur Hinweise, dass bei den verwendeten

theoretischen Rechenmethoden die Werte für Bahnmomente systematisch unterschätzt werden [202,204,205]. Ob auch Oberflächeneffekte den Wert des Bahnmoments beeinflussen, wird im nachfolgenden Abschnitt „Vergleich mit den magnetischen Momenten der nass-chemisch hergestellten FePt-Nanopartikel“ diskutiert.

Gesamtes magnetisches Moment

Das gesamte magnetische Moment pro Eisenatom kann aus der Summe der Beträge des Bahnmomentes und des effektiven Spinnomentes ermittelt werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass die beiden Momente parallel zueinander orientiert sind [206,207]. Da das an FePt-Nanopartikeln ermittelte effektive Spinnmoment bei ca. $\mu_S^{eff} = 2,2 \mu_B$ und das Bahnmoment bei ca. $\mu_L = 0,2 \mu_B$ liegen, so beträgt das gesamte magnetische Moment der Eisenatome in den FePt-Partikeln $\mu_{Fe} = 2,4 \mu_B$.

Das in einer FePt-Legierung induzierte magnetische Moment des Platins orientiert sich parallel zu den atomaren magnetischen Momenten des Eisens und trägt zu der Magnetisierung bei [208]. Die Werte, die sich experimentell bzw. durch theoretische Berechnungen für die Pt-Atome ergeben, liegen bei $\mu_{Pt} = 0,4 \mu_B$ bzw. $\mu_{Pt} = 0,3 \mu_B$ [188,189,209]. Somit liefern ein Fe- und ein Pt-Atom zusammen einen magnetischen Moment von 2,7-2,8 μ_B . Bei einer Zusammensetzung von $Fe_{50}Pt_{50}$ ergibt sich damit ein mittlerer Wert für das magnetische Moment pro Atom in den teilweise geordneten FePt Partikeln $\langle \mu_{at} \rangle = 1,35-1,4 \mu_B$.

Demgegenüber beträgt $\langle \mu_{at} \rangle$ für geordnetes FePt-Volumenmaterial einen Wert von $\langle \mu_{at} \rangle = 1,6 \mu_B$ [196,210], der sowohl experimentell als auch theoretisch ermittelt wurde. Dieser Wert ergibt sich auch durch eine Summierung und Mittelung der einzelnen, schon aufgeführten Komponenten μ_{Fe} und μ_{Pt} für FePt-Volumenmaterial. Der Term μ_{Fe} wird als Summe $\mu_S^{eff} + \mu_L$ definiert. Die Summierung der oben aufgeführten Werte $2,6 \mu_B + 0,2 \mu_B$ ergibt für Volumenmaterial $\mu_{Fe} = 2,8 \mu_B$. Dieser Wert wird auch in der Literatur für Volumenmaterial angegeben [211]. Mit dem oben angegebenen Wert für μ_{Pt} erhält man $\langle \mu_{at} \rangle = 1,6 \mu_B$. Damit ist der Wert für Nanopartikel mit $\langle \mu_{at} \rangle = 1,35-1,4 \mu_B$ kleiner als für Volumenmaterial. Durch Vergleich der einzelnen Komponenten wird ersichtlich, dass dieser Unterschied vorwiegend durch den Unterschied zwischen den effektiven Spinnomenten μ_S^{eff} der Nanopartikel und dem Volumenmaterial von ca. 15 % zustande kommt.

FePt Nanopartikel	$\mu_S^{\text{eff}}, \mu_B$	μ_L, μ_B	$\mu_L + \mu_S^{\text{eff}}, \mu_B$	$\mu_L / \mu_S^{\text{eff}}, \mu_B$
nach Plasma (Gasphase, LI_0/kfz)	2,21	0,20	2,40	0,09
nach Plasma (Chemie, LI_0/kfz)	2,38	0,20	2,58	0,09
nach Plasma (Chemie, kfz)	2,27	0,05	2,32	0,02

Tab. 6.9: Magnetische Bahn- und Spinmomente pro Fe-Atom μ_L und μ_S^{eff} der FePt Nanopartikel aus der Gasphase und aus nass-chemischen Herstellung, deren Summe und Verhältnis $\mu_L / \mu_S^{\text{eff}}$.

Vergleich mit den magnetischen Momenten der nass-chemisch hergestellten FePt-Nanopartikel

Die für FePt-Nanopartikel erhaltenen Werte der magnetischen Momente werden mit denen der nass-chemisch hergestellten FePt Partikel *nach Entfernung* der Oxidhülle verglichen [187]. Die aus der Lösung auf dem Substrat abgeschiedenen Partikel haben analog zu den Partikeln aus der Gasphase keine bevorzugte Orientierung auf der Unterlage. Sie besitzen eine vergleichbare Größe von 6,3 nm und sind somit im gleichen Maße durch Oberflächeneffekte geprägt. Die magnetischen Momente der Partikel sowohl in der ungeordneten kfz-Phase als auch in dem teilweise geordneten Zustand sind experimentell bestimmt worden [189]. Die Werte der effektiven Spin- und Bahnmomente der FePt Partikel aus der Gasphase und aus der nass-chemischen Herstellung sind in Tab. 6.9 dargestellt. Ausserdem sind in Tab. 6.9 deren Summe $\mu_S^{\text{eff}} + \mu_L$ und die Verhältnisse von Bahn- zum Spinmoment ($\mu_L / \mu_S^{\text{eff}}$) aufgenommen. Die Momente der nass-chemisch hergestellten Partikel wurden mit den oben erwähnten Sättigungskorrekturen für FePt Partikel korrigiert und die Zahl der freien Zustände $n_h = 3,4$ wurde angewendet.

a) Magnetische Bahn- und Spinmomente

Die Genauigkeit, mit der die Spinmomente μ_S^{eff} mittels XMCD bestimmt werden, liegt bei ca. 10%. Somit stimmen die μ_S^{eff} der FePt-Partikel aus der Gasphase und aus der nass-chemischen Phase überein. Da der Beitrag von μ_S von der kristallinen Symmetrie unabhängig ist und der Dipolmoment μ_T sowohl in einer kubischen als auch in einer tetragonal verzerrten Symmetrie durch die zufällige Orientierung der Partikel auch keinen effektiven Beitrag leistet, wird auch erwartet, dass die Spinmomente μ_S^{eff} der ungeordneten und der teilweise geordneten FePt Partikel aus den beiden Herstellungsmethoden

sich nicht unterscheiden.

Betrachtet man die Bahnmomente μ_L der teilweise geordneten FePt Partikel aus der Gasphase und aus der nass-chemischen Präparation (siehe zwei oberen Zeilen in Tab. 6.9), so stimmen die erhaltenen Werte gut miteinander überein (ca. $0,2 \mu_B$). Das Bahnmoment der ungeordneten FePt-Partikel liegt dagegen bei ca. $0,05 \mu_B$. Ein Fehler, der durch die Auswertung der Spektren in die Werte der Bahnmomente eingebracht wird, liegt bei ca. 20%. Die beobachtete Differenz zwischen den Bahnmomenten der geordneten und der ungeordneten FePt-Partikel liegt somit außerhalb des Fehlerbalkens.

Wie schon oben erwähnt, findet in einer kubischen Kristallsymmetrie eine Auslöschung des Bahnmomentes statt. Die untersuchten ungeordneten FePt-Partikel aus der nass-chemisch Präparation liegen in einer kfz-Struktur vor, besitzen aber trotzdem ein offensichtlich nicht vollständig ausgelöschtes Bahnmoment von $0,05 \mu_B$. Zur Erklärung müssen Oberflächeneffekte in den Nanopartikeln betrachtet werden. Die Oberfläche der Partikel stellt einen Symmetriebruch der kristallinen Struktur dar. Dadurch dass die Oberflächenatome, deren Anteil bei ca. 20 % liegt, sich in einer reduzierten Kristallsymmetrie befinden, werden deren Bahnmomente nicht mehr unterdrückt und tragen so zu der Messung bei [212]. Bei sehr kleinen Clustern (mit unter 100 Atome) wird das Bahnmoment zusätzlich durch auftretende Quanteneffekte (sog. quantum confinement) erhöht [213].

b) Summe und Verhältnis der Bahn- und Spinmomente

Das gesamte magnetische Moment der Eisenatome μ_{Fe} in FePt wird als Summe $\mu_{Fe} = \mu_S^{eff} + \mu_L$ definiert. Die für Partikel erhaltenen Werte sind in Tab. 6.9 dargestellt. Unabhängig von der Präparation und von dem Vorhandensein der Ordnung in den Partikeln, stimmen die Werte für alle μ_{Fe} innerhalb des Fehlerbalkens überein und der Mittelwert beträgt $\mu_{Fe} = (2,43 \pm 0,14) \mu_B$. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass das effektive Spinmoment des Eisens μ_S^{eff} etwa 10 mal größer ist als das zugehörige Bahnmoment μ_L und damit den Wert von μ_{Fe} dominiert. Um jedoch das unterschiedliche Verhalten des Bahnmomentes in geordneten ($\mu_L=0,2 \mu_B$) und ungeordneten ($\mu_L=0,05 \mu_B$) FePt Partikeln zu charakterisieren, bildet man das Verhältnis μ_L/μ_S^{eff} .

Das Verhältnis der Bahn-zu-Spinmomente wird in der Literatur oft verwendet, da es unmittelbar aus dem XMCD-Spektrum berechnet werden kann, ohne die Anzahl der freien Zustände n_h einzubeziehen, die theoretisch berechnet werden müssen. Vergleicht man die Wert für μ_L/μ_S^{eff} von chemisch präparierten Partikeln mit denen der geordneten Partikel aus der Gasphase bzw. aus nass-chemischen Phase, so stellt man eine

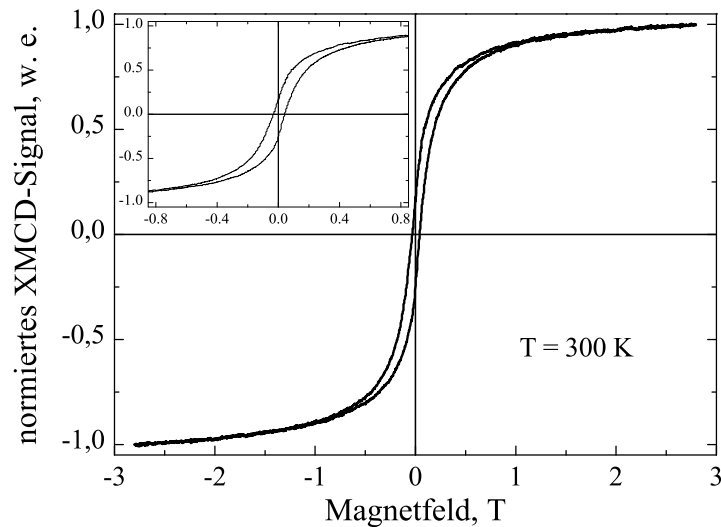


Abb. 6.39: Mittels XMCD erhaltene Magnetisierungskurve der Eisenatome in den oxidfreien FePt Nanopartikel bei Zimmertemperatur. Inset: ein vergrößerter Ausschnitt der Kurve bei $\pm 0,85$ T.

Zunahme von 0,02 auf 0,09 fest (siehe Tabelle 6.9). Diese Änderung wird hier vorwiegend durch ein stark erhöhtes Bahnmoment der L_{10} -geordneten Partikel verursacht, da die Spinnomente der untersuchten Partikel annähernd gleich sind.

In der Literatur wurden μ_L/μ_S^{eff} -Werte für ungeordnete, 4 nm große FePt Nanopartikel angegeben, die zwischen 0,04 und 0,05 liegen [214,215] und somit höher sind als der für ungeordnete 6 nm große Partikel ermittelte Wert von $\mu_L/\mu_S^{eff} = 0,02$. Da kleinere Partikel einen höheren Anteil der Oberflächenatome besitzen, wird bei den 4 nm großen Partikeln ein höheres Bahnmoment als bei den 6 nm großen Partikeln erwartet, wobei die Spinnomente als konstant angenommen werden. Das hohe Bahnmoment führt dann zu einem höheren Wert von μ_L/μ_S^{eff} .

6.10.3 Feldabhängige Magnetisierungsmessung an Eisenatomen

Mittels XMCD-Effektes ist es möglich, das Magnetisierungsverhalten von einzelnen Atomsorten zu untersuchen. Das normierte dichroische Signal entspricht dabei der Magnetisierung der Fe-Atome. Die Kurve in Abb. 6.39 zeigt die normierte Fläche des dichroischen Signals (Y-Achse) an der L_3 -Kante des Eisens in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Das Feld variiert von -2,8 T bis +2,8 T. Die Kurve zeigt das Hystereseverhalten der Eisenatome in den plasmabehandelten oxidfreien FePt Nanopartikeln bei Zimmertemperatur. Der schwache Anstieg des Signals bei hohen Feldern weist darauf hin, dass die Magnetisierung nicht die maximale Sättigung erreicht hat. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Probe superparamagnetische Partikel enthält. Die offene Hysterese wird

dagegen von den ferromagnetischen Partikeln erzeugt. Dies stimmt mit den Befunden der HRTEM-Analyse überein, die in Kap. 6.5 vorgestellt wurden, wo der Anteil der $L1_0$ -geordneten, hartmagnetischen Partikel auf ca. 70 % abgeschätzt wird.

Der Verlauf der Magnetisierungskurve unterscheidet sich von der im Rahmen Stoner-Wohlfarth-Models erwarteten Hystereseschleife: Das Verhältnis von Remanenz- zu Sättigungsmagnetisierung liegt bei 0,2 im Gegensatz zu dem für Partikel mit einer uniaxialen Anisotropie erwarteten Verhältnis von 0,5. Die wird auf die Überlagerung des ferromagnetischen Signals von den $L1_0$ -geordneten Partikeln mit dem superparamagnetischen Signal von den ungeordneten Partikeln in der Probe zurückgeführt. Allerdings aus diesem relativ niedrigen Wert folgt, dass der superparamagnetische Beitrag höher sein muss, als der Beitrag, den der ermittelte Anteil von 30 % der ungeordneten (superparamagnetischen) Partikel liefern würde [187]. Daher folgt, dass auch ein Teil der $L1_0$ -geordneten Partikeln bei Zimmertemperatur eine superparamagnetische Relaxation aufweist. Die Ursachen dafür werden weiter unten diskutiert.

Das gemessene Koerzitivfeld $\mu_0 H_C$ liegt bei 38 ± 7 mT (bei $T = 300$ K). Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung der Koerzitivfelder bei $T = 300$ K, die auch in der Literatur für partiell geordnete FePt Nanopartikel angegeben werden (35 - 200 mT) [8,17,189,216–222]. Für vollständig geordnete dünne FePt Schichten wird in der Literatur ein viel höherer Wert von $\mu_0 H_C = 800$ mT bei Zimmertemperatur angegeben [223]. Was sind die Ursachen dafür, dass die untersuchten FePt Partikel aus der Gasphase einen niedrigeren Wert von $\mu_0 H_C$ aufweisen?

Bei den mittels XMCD untersuchten Proben handelt es sich um eine Mischung aus geordneten und ungeordneten FePt Partikeln. In solchen Mischsystemen wird die Koerzitivfeldstärke abhängig vom Anteil der superparamagnetischen Partikel abgesenkt. Bei den untersuchten Partikeln beträgt der Anteil der ungeordneten und somit der superparamagnetischen Partikel ca. 30 %. Dies würde zu einer relativen Absenkung von H_C auf 0,4 vom Wert, der sich ohne des superparamagnetischen Beitrags ergeben würde, führen [224].

Als eine weitere Ursache für ein tiefes $\mu_0 H_C$ muss der Ordnungsgrad der geordneten Partikel erwähnt werden. Die Menge der geordneten Partikel wurde anhand der HRTEM-Aufnahmen ermittelt: Es wurden solche Partikel als geordnet gezählt, die eine geordnete Struktur auf den Aufnahmen aufgewiesen haben. Allerdings kann dabei der Ordnungsgrad der Partikel auch unterhalb des maximalen Wertes liegen [66]. Besonders an der Oberfläche der Partikel kann sich der Ordnungsgrad von dem im Partikelinneren unterscheiden. Z. B. kann der Ordnungsgrad an der Oberfläche der FePt Nanopartikel durch eine Entmischung der Legierungsmaterialien oder durch eine vermutete Pt-Segregation abgesenkt werden [140–142]. Die Koerzitivfeldstärke, die linear

mit dem abnehmenden Ordnungsgrad der FePt-Legierung sinkt [225], kann daher in den FePt-Nanopartikeln vermindert werden.

Der nächste wichtiger Parameter ist die Größe der Nanopartikel. Die Partikelgröße hat einen Einfluss auf die Koerzitivität, da H_C vom effektiven magnetischen Volumen abhängt [18,216,217,226]. Daher besitzen granulare FePt Filme und auf einem Substrat angelassene, teilweise versinterte FePt Nanopartikel meist höhere Koerzitivfelder von bis zu 1 T, z. B. in [220], wogegen die Nanopartikel aus der Gasphase typischerweise ein 10-fach kleineres Koerzitivfeld besitzen, z. B. in [17,217]. Bei den Nanopartikeln nimmt die Koerzitivfeldstärke mit deren Größe bei Zimmertemperatur linear ab [224,227], was auf eine verstärkte Rolle von thermischen Fluktuationen mit abnehmender Partikelgröße zurückgeführt werden kann. Z. B. in [228] wird eine Abnahme von $\mu_0 H_C$ von 60 mT auf 45 mT ($T = 300$ K) bei der Abnahme der Partikelgröße von 8,6 auf 4,8 nm festgestellt.

Die schon oben diskutierten nass-chemisch präparierten FePt-Partikel, die nach ihrem Anlassen teilweise in die geordnete Phase gebracht worden sind, zeigen bei Zimmertemperatur einen mit den FePt-Partikeln aus der Gasphase vergleichbaren Wert von $\mu_0 H_C = 35$ mT auf [189]. Bei tiefen Temperaturen unterhalb der Blocking-Temperatur steigt das Koerzitivfeld mit abnehmender Temperatur nach Gl. 18) an. Für die nass-chemisch präparierten FePt-Partikel wird ein Wert von $\mu_0 H_C = 300$ mT (bei 15 K) bzw. $\mu_0 H_C = 350$ mT (bei 0 K) in [149,189] angegeben. Da die abgeschiedenen Partikel (sowohl aus der Gasphase als auch aus der nass-chemischen Präparation) keine bevorzugte Orientierung auf dem Substrat haben, kann die Anisotropiekonstante K_{eff} der uniaxialen Partikel mit zufällig orientierten Achsen im Rahmen des Stoner-Wohlfahrth-Modells folgend berechnet werden [68]:

$$K_{eff} = \frac{1}{0,96} M_S H_C(T = 0) \quad (48)$$

Die Sättigungsmagnetisierung M_S wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$M_S = \frac{4 \langle \mu_{at} \rangle \mu_B}{a^3} \quad (49)$$

Mit $\langle \mu_{at} \rangle = 1,4 \mu_B$ und der Gitterkonstante $a = 0,386$ nm ergibt sich ein Wert von $M_S \approx 10^6$ A/m und mit $H_C(T = 0) = 350$ mT nach Gl. 48 eine Anisotropiekonstante von $K_{eff} \approx 4 \cdot 10^5$ J/m³. Daraus folgt, dass die Anisotropiekonstante für teilweise geordnete FePt Nanopartikel etwa 10 mal kleiner ist als für geordnetes FePt-Volumenmaterial erwartet wird ($K_{eff} = 6 \cdot 10^6$ J/m³ [1]).

Von Hr. M. Cerchez wurde eine Simulation der Magnetisierungskurven bei $T = 0$ K für FePt-Nanopartikel durchgeführt [229]. Es wurde das Magnetisierungsverhalten der

nicht-wechselwirkenden, zufällig orientierten, 6 nm großen FePt-Nanopartikel simuliert [230]. Wird ein Literaturwert für die Anisotropiekonstante $K_{eff} = 6 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ angenommen, so liefert die Simulation $\mu_0 H_C = 5 \text{ T}$. Wird allerdings für die Simulation ein Wert von $K_{eff} = 6 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ gewählt, so sinkt die Koerzitivfeldstärke auf $\mu_0 H_C = 500 \text{ mT}$, was einem experimentell ermittelten Wert von ca. 300-350 mT bei tiefen Temperaturen nahe kommt.

Daher kann die Abnahme von $\mu_0 H_C$ durch eine in den Nanopartikeln abgesenkte effektive Anisotropiekonstante erklärt werden. Außer den schon oben genannten möglichen Gründe für die niedrigen Werte von $\mu_0 H_C$, können weitere in Frage kommende Ursachen für die verminderte effektive Anisotropiekonstante genannt werden. Ein Beitrag zu der effektiven Anisotropieenergiedichte durch die Oberflächenanisotropie kann durch beobachtete Gitteraufweitung und -relaxation einen Einfluss auf die K_{eff} der Nanopartikel nehmen. Dadurch, dass der Betrag der magnetischen Anisotropieenergie in FePt durch die induzierte Polarisierung der Bahnmomente der Pt-Atome bestimmt wird [69], wird K_{eff} auch durch Koordination der Fe- und Pt-Atome beeinflusst [70]. Eventuelle Entmischungsprozesse oder Clusterbildung innerhalb der Partikel können so K_{eff} absenken.

Durch das ca. 10-fach verminderte K_{eff} wird auch die Blocking-Temperatur der FePt-Partikel in gleicher Größenordnung abgesenkt und kann somit auch unterhalb der Zimmertemperatur liegen (siehe Kap. 4.4, Gl. 17). Dies führt dazu, dass ein Teil der FePt-Partikel bei Zimmertemperatur superparamagnetisch ist. Aus dem Verhältnis der Remanenz- zu Sättigungsmagnetisierung, das an den Nanopartikeln erhalten wurde (0,2), kann ein Anteil der superparamagnetischen Partikeln abgeschätzt werden, wenn sich die ferromagnetischen Partikel wie Stoner-Wohlfarth-Partikel verhalten. Daraus ergibt sich eine Abschätzung, dass nicht 30 %, wie anhand der strukturellen Untersuchungen angenommen wurde, sondern bis zu 60 % der untersuchten Partikel (d. h. auch ein Teil der $L1_0$ -geordneten) bei Zimmertemperatur ein superparamagnetisches Verhalten besitzen können [187].

Eine niedrige Anisotropiekonstante der Nanopartikel scheint auf den ersten Blick im Widerspruch zu dem erhöhten Bahnmoment zu stehen, das im letzten Abschnitt diskutiert wurde. Folgende Überlegungen können dazu gemacht werden: Die Größe von K_{eff} ist proportional zu der magnetischen Anisotropieenergie. Die Anisotropieenergie wird ihrerseits von der *Anisotropie* des Bahnmomentes und nicht nur von dem gemessenen Betrag von μ_L bestimmt. Das erhöhte Bahnmoment, das an den FePt-Nanopartikeln erhalten wurde, setzt somit nicht seine hohe Anisotropie voraus und daher auch nicht ein hohes K_{eff} .

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden strukturelle und magnetische Eigenschaften von FePt-Nanopartikeln untersucht. Die Nanopartikel wurden durch Inertgaskondensation von durch Sputtern erzeugten Metallatomen gebildet. Vor dem Abscheiden auf Substrate wurden die Partikel bei Temperaturen von bis zu 1200 °C im Fluge gesintert. Ziel war es, FePt-Nanopartikel in der $L1_0$ -geordneten Phase herzustellen.

Die Bildung der thermodynamisch günstigen geordneten $L1_0$ -Phase im FePt wird durch kinetische Prozesse unterdrückt. Die Einstellung der Ordnung kann durch Anregen der Volumendiffusion erreicht werden, was typischerweise durch Wärmezufuhr geschieht. Werden die FePt-Nanopartikel bei einem Gasdruck von $p = 0,5$ mbar und einer Sintertemperatur T von bis zu 1200 °C hergestellt, so besitzen sie vorwiegend eine mehrfachverzwillingte ikosaedrische Struktur (ca. 97 % bei 1000 °C), wie die Analyse mittels HRTEM ergeben hat. Diese Nanopartikel sind mit einem mittleren Durchmesser $d_P = 5,8$ nm und geometrischer Standardabweichung $\sigma_G = 1,07$ monodispers. Bei diesen Partikeln werden auch bei hohen Sintertemperaturen keine Anzeichen für eine $L1_0$ -Ordnung beobachtet.

Wird der Druck auf einen höheren Wert von 1 mbar eingestellt, so bilden sich Partikel mit verschiedenen Strukturen. So besitzen die bei 1000 °C gesinterten FePt-Nanopartikel ikosaedrische (28 %), einkristalline (27 %) und einfachverzwillingte bzw. polykristalline (45 %) Strukturen. Bei diesen Nanopartikeln wird, wie schon in vorigen Arbeiten gezeigt wurde ([15,24]), die Einstellung der $L1_0$ -Ordnung beobachtet. Der Anteil der $L1_0$ -geordneten Partikel wurde mit Hilfe der für FePt-Partikel entwickelten Kriterien für die Sichtbarkeit der geordneten Struktur quantitativ abgeschätzt. Es hat sich ergeben, dass etwa 36 % der Partikel sich in einer geordneten Phase befinden. Die bei 1 mbar hergestellten Partikel besitzen einen mittleren Durchmesser $d_P = 6,9$ nm und eine geometrische Standardabweichung von $\sigma_G = 1,53$. Dies bedeutet, dass die so hergestellten Partikel polydispers sind.

Für die weitere Untersuchung hat sich als vorteilhaft für die Herstellung monodisperser FePt-Nanopartikel erwiesen, einen Druck von 0,5 mbar zu wählen.

Die Berechnung der mittleren Diffusionslänge der Pt-Atome im FePt in Abhängigkeit von der Sintertemperatur ergibt, dass die während der Sinterung der Partikel oberhalb von ca. 760-775 °C zugefügte Energie ausreicht, um die für die Ordnungseinstellung notwendige Volumendiffusion anzuregen. Trotzdem stellt sich keine Ordnung in den bei 0,5 mbar hergestellten hochsymmetrischen ikosaedrischen Partikeln ein. Um einerseits die Bildung von den als metastabil geltenden ikosaedrischen FePt-Nanopartikeln zu vermeiden und gleichzeitig zu erreichen, dass sich eine $L1_0$ -Phase einstellt, wurde der

Versuch unternommen, Stickstoff bei der Herstellung von Nanopartikeln zu verwenden. Die Idee dabei ist, dass durch den Stickstoff die Volumendiffusion erhöht wird und damit die Ordnungseinstellung sowie Einkristallinität forciert werden.

Molekularer Stickstoff wird in die Nukleationszone unmittelbar an der Sputterquelle eingeführt. Der Gasfluss f_N variiert zwischen 5 und 16 sccm. Die im Plasma der Sputterquelle dissoziierten Stickstoffatome werden in die Struktur der primären Partikel aufgenommen. Durch Analyse des EELS-Spektrums an der Stickstoff-Kante wurde das Vorhandensein der Stickstoffatome in den Partikeln bestätigt. Durch die Analyse von XAS-Spektren wird festgestellt, dass sowohl an Eisenatome gebundener Stickstoff (vorwiegend im Partikelinneren) als auch molekularer Stickstoff (vermutlich an der Partikeloberfläche) vorliegt. Werden die Partikel nach ihrer Bildung in der Nukleationszone dann im Sinterofen bei Temperaturen von ca. 1000 °C im Fluge ausgeheizt, so effundieren die Stickstoffatome aus den Partikeln heraus. Sowohl die spektroskopische Analysen mittels EELS und XAS als auch Berechnungen zur mittleren Diffusionslänge der Stickstoffatome im Eisen belegen, dass der Stickstoff nahezu vollständig aus den Partikeln beim Sintern entfernt wird.

Die Partikel, die unter Einsatz von Stickstoff hergestellt worden sind, wurden mittels HRTEM charakterisiert. Es stellte sich heraus, dass ca. 70 % der FePt-Nanopartikel eine einkristalline Struktur aufweisen, ca. 22-24% einfachverzwillingt oder polykristallin sind und nur ca. 6-8 % der Partikel ikosaedrisch sind. Werden die unter dem Einsatz von Stickstoff hergestellten FePt-Partikel bei 1000 °C gesintert, findet man bei ca. 70 % der Nanopartikel dieses Partikelensembles die gewünschte $L1_0$ -Struktur. Gleichzeitig zeigt sich, dass diese Nanopartikel eine relativ schmale Standardabweichung besitzen ($\sigma_G = 1,10$ bei $d_P = 5,7$ nm) und daher als monodispers angesehen werden.

Die Nanopartikel, die unter optimalen Bedingungen unter Stickstoffzugabe präpariert wurden ($p = 0,5$ mbar, $T = 1000^\circ\text{C}$, $f_N = 10$ sccm), wurden weiteren strukturellen Untersuchungen unterzogen. Mittels der Methode der *Exit Wave Reconstruction* wurden aberrationsfreie Phasenabbildungen der Partikel mit einer sub-Angström-Auflösung erhalten. Durch Abmessen der Atomlagen von außen nach innen wurde eine Relaxation der äußeren Schichten in den Partikeln festgestellt. Die Expansion der äußeren Atomlagen im Vergleich zu den inneren Lagen beträgt bis zu 10 %. Eine genauere Analyse zeigt, dass die Expansion vermutlich durch eine Oxidation der Oberfläche zustande kommt.

Um den Zustand der Oxidation an der Oberfläche der Nanopartikel zu charakterisieren, wurden EELS (an den Eisen- und Sauerstoffkanten) und XAS (an der Eisenkante) vorgenommen. Aus der Quantifizierung der EELS- und XAS-Daten kann die Dicke der Oxidhülle auf ca. 1 - 2 atomare Lagen abgeschätzt werden. Um zu bestimmen, um welches Oxid es sich dabei handelt, werden XAS-Spektren der FePt-Nanopartikel vor

und nach einer Behandlung mit Wasserstoffplasma, die das Oxid entfernt, analysiert. Durch Vergleich mit oxidischen und oxidfreien Spektren von Eisen hat sich herausgestellt, dass die chemischen Bindungen der oxidierten Eisenatome vorwiegend denen des Fe_3O_4 (Magnetit) entsprechen. Es wird angenommen, dass die Sauerstoffatome in die äußeren Schichten der Partikel eindringen und dort eine chemische Bindung mit den Eisenatomen eingehen. Dies wird als eine der wesentlichen Ursachen für die Oberflächenrelaxation der Partikel angenommen.

Um den Einfluss der Oberflächenoxidation auf die Gitterabstände in den äußeren Partikellagen systematisch zu untersuchen, müssten FePt-Nanopartikel analysiert werden, deren Oxidhülle entfernt wurde. Dies ist nur möglich, wenn die Partikel nach der Behandlung mit Wasserstoffplasma mit Hilfe eines Vakuumtransferhalters in das Mikroskop eingeführt werden. Ein solcher Halter stand für die vorliegende Arbeit nicht zur Verfügung und wird erst in Zukunft eingesetzt werden können. Es ist zu erwarten, dass damit abschließend geklärt werden kann, welchen Einfluss eine Oberflächenoxidation auf die Gitteraufweitung in oberen Lagen der Nanopartikel bewirkt.

Um die magnetischen Eigenschaften der FePt-Nanopartikel zu charakterisieren, wurden Absorptionsmessungen der zirkular polarisierten Röntgenstrahlung an den Partikeln durchgeführt. In diesem Fall erlaubt die Untersuchungsmethode, die Messungen sowohl an oxidierten als auch an oxidfreien Nanopartikeln durchzuführen. Dabei wurden mittels XMCD-Effektes Spin- und Bahnmomente der Eisenatome in den Partikeln ermittelt. Ein wesentliches Ergebnis ist, dass das Bahnmoment von $\mu_L = 0,2 \mu_B$ der Eisenatome, die sich vorwiegend in einer geordneten $L1_0$ -Phase befinden, deutlich erhöht ist im Vergleich zu dem $\mu_L = 0,05 \mu_B$ in den ungeordneten Partikeln. Die Erhöhung des Bahnmomentes der Eisenatome wird hauptsächlich auf die Asymmetrie des FePt-Gitters zurückgeführt, die durch die Einstellung der $L1_0$ -Ordnung und daraus folgende tetragonale Verzerrung des Gitters hervorgerufen wird. Ein Vergleich mit FePt-Nanopartikeln, die nass-chemisch hergestellt wurden und sich in geordneter sowie ungeordneter Phase befunden haben, hat ergeben, dass die magnetischen Eigenschaften der FePt-Partikel aus der Gasphase nahezu identisch mit den der nass-chemisch hergestellten Partikel sind.

Mittels XMCD wurde auch das Magnetisierungsverhalten der Eisenatome der oxidfreien FePt-Nanopartikel bei Zimmertemperatur untersucht. Aus der so erhaltenen Hystereseschleife erhält man $\mu_0 H_C = 38 \pm 7$ mT. Demgegenüber findet man für dünne geordnete FePt-Schichten einen Wert von ca. 800 mT bei Zimmertemperatur. Um zu erklären, warum die Koerzitivfeldstärke H_C bei den Nanopartikeln wesentlich kleiner ist als die von den geordneten Schichten, wurden verschiedene Ursachen diskutiert. So wird z. B. erwartet, dass mit abnehmendem Volumen auch die Koerzitivität des Materials linear abfällt. Es ist weiterhin denkbar, dass der Ordnungsgrad der $L1_0$ -Phase an der

Oberfläche der Partikel geringer als im Inneren ist. Dies würde ebenfalls zu einer Absenkung von Koerzitivfeldstärke führen. Zudem zeigt eine theoretische Abschätzung, dass die effektive Anisotropiekonstante K_{eff} der FePt-Nanopartikel ca. 10 mal kleiner ist als die für $L1_0$ -geordnetes FePt-Volumenmaterial. Diese Betrachtungen unterstützen die experimentelle Beobachtung, dass die Koerzitivfeldstärke bei den Nanopartikeln reduziert ist.

Damit ist im Rahmen dieser Arbeit gezeigt worden, dass der Einfluss von Stickstoff die Einstellung der $L1_0$ -Ordnung in den FePt-Nanopartikeln bewirkt. Ob eine Ordnungseinstellung auch mit Hilfe metallischer Zusätze wie Gold oder Kupfer über Entmischungsvorgänge ebenfalls erreicht werden kann, soll in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

A Anhang

A1 Anhang A

A1.1 Berechnung des mittleren Partikelvolumens

Für die duale Verteilung kann das Verhältnis der mittleren Volumina wie folgt berechnet werden:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\langle d \rangle_{vol2}}{\langle d \rangle_{vol1}} \quad (50)$$

wobei die Standardabweichungen σ_G für einzelne Komponenten der dualen Verteilung gelten.

Partikeldurchmesser $\langle d \rangle_{vol}$, der einem mittleren Volumen der logarithmischen Normalverteilung der Partikeldurchmesser entspricht, kann wie folgt berechnet werden [27]:

$$\langle d \rangle_{vol} = \exp(\ln \langle d \rangle + \frac{3}{2} \ln^2 \sigma_G) \quad (51)$$

Bei der Stickstoffflussrate von 10 sccm haben die einzelnen Komponenten der dualen Größenverteilung folgende Parameter: $\langle d \rangle_1 = 5,6$ mit $\sigma_{G1} = 1,08$ und $\langle d \rangle_2 = 6,9$ mit $\sigma_{G2} = 1,06$. Somit betragen nach Gl. 51 $\langle d \rangle_{vol1}$ und $\langle d \rangle_{vol2}$ 5,64 und 6,94. Somit ergibt sich für das Volumenverhältnis $\frac{V_2}{V_1}$ ca. 1,9.

Für die Häufigkeitsverteilung der Partikeldurchmesser bei 16 sccm gelten: $\langle d \rangle_1 = 5,6$ mit $\sigma_{G1} = 1,19$ und $\langle d \rangle_2 = 6,7$ mit $\sigma_{G2} = 1,24$. Daraus folgt nach Gl. 51 $\langle d \rangle_{vol1} = 5,86$ bzw. $\langle d \rangle_{vol2} = 7,20$. Das Volumenverhältnis ergibt ebenfalls einen Wert von 1,9.

A2 Anhang B

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen der HRTEM-Abbildungen der FePt-Nanopartikel verschiedener Form und Struktur dargestellt.

A2.1 Simulation der HRTEM-Kontraste der ikosaedrischen FePt-Partikel

In diesem Abschnitt werden Simulationen der ikosaedrischen FePt-Partikel vorgestellt. Die Frage, die sich dabei stellt, ist, in welcher Orientierung der ikosaedrischen FePt-Nanopartikel zur Einstrahlrichtung des Elektronenstrahls eine $L1_0$ -Ordnung erkennbar wird. Die Koordinaten der Atome für die Modelle der ikosaedrischen Partikel wurden von Hr. M. Gruner bereitgestellt. Es wurden zwei Modelle verglichen: ein FePt-Ikosaeder mit einer statistischen Besetzung der atomaren Plätze mit Fe- und Pt-Atomen (ungeordnetes Ikosaeder) und ein „ $L1_0$ -geordnetes“ Ikosaeder. Das Modell für das $L1_0$ -geordnete Ikosaeder wurde durch eine strukturelle Transformation (sog. Mackay-Transformation) ausgehend von einem $L1_0$ -geordneten Kuboktaeder erhalten [231,232]. Durch eine Umordnung der Atome wurde dann das ungeordnete Ikosaeder modelliert. Die Modelle bestehen aus 561 Atome ($d_p \approx 3,5$ nm). Die Partikel werden mittig in eine größere Kristallzelle für die Simulation der HRTEM-Kontraste eingesetzt, um Randeffekte durch periodische Randbedingungen zu vermeiden. In Abb. A1 a sind Modelle des ungeordneten Ikosaeders (oben) bzw. des geordneten Ikosaeders (unten) in einer kubischen Kristallzelle dargestellt. In der Simulation werden die Partikel so gedreht, dass die Ikosaeder entlang der verschiedenen Symmetrieachsen abgebildet werden. In Abb. A1 b-e sind simulierte HRTEM-Kontraste des ungeordneten bzw. des geordneten Ikosaeders dargestellt, die entlang zweier der 2-zähligen Symmetrieachsen (b und c), einer 3-zähligen Symmetrieachse (d) und einer 5-zähligen (e) Symmetrieachse orientiert sind. Betrachtet man die simulierten Kontraste der Ikosaeder entlang der 2-zähligen Achsen, so unterscheiden sich die Bilder in (b) kaum. Dagegen sind in (c) folgende Unterschiede zu erkennen: In der Mitte des geordneten Partikels sind die für die $L1_0$ -Struktur typischen hell-dunkel-Kontraste zu erkennen. Bei dem ungeordneten Nanopartikel trifft man Atomlagen gleicher Intensität an. Bei den Orientierungen entlang weiterer Symmetrieachsen (d und e) zeigen die geordneten und die ungeordneten Ikosaeder keine erkennbaren Unterschiede in den HRTEM-Kontrasten. Die 2-zählige Symmetrie des Ikosaeders wird nur dann sichtbar, wenn ein Ikosaeder auf einer seiner 15 verschiedenen Kanten in der Ebene senkrecht zum Strahl liegt. Die in (c) beobachteten Anzeichen für die $L1_0$ -Ordnung sind nur in zwei dieser 15 Orientierungen zu sehen. Aufgrund dieser Erkenntnisse wird die Identifizierung einer *eventuell* $L1_0$ -geordneten Struktur eines FePt-Ikosaeders schwierig. Dagegen stimmen die Simulationsergebnisse erstaunlich gut mit den experimentell beobachteten

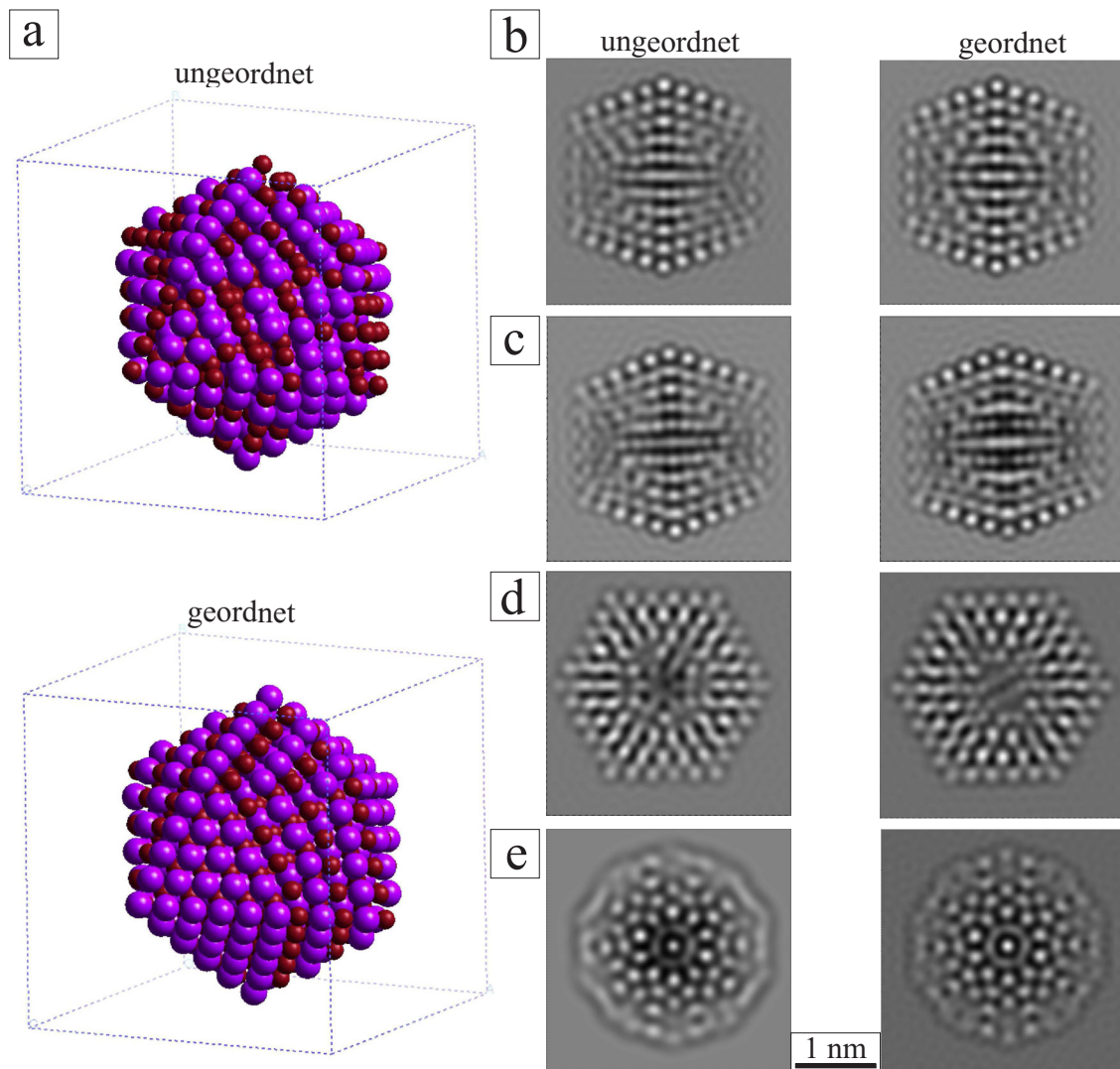


Abb. A1: a) Modelle des ungeordneten (oben) und des geordneten (unten) Ikosaeders aus Fe(rot)- und Pt(violett)-Atomen. b,c) Simulation der HRTEM-Kontraste des (un)geordneten Ikosaeders entlang der 2-zähligen Symmetrieachsen, d,e) Simulation der HRTEM-Kontraste entlang der 3- bzw. 5-zähligen Symmetrieachsen.

HRTEM-Abbildungen von ikosaedrischen FePt-Nanopartikeln (Abb. 6.4 im Kap. 6.2) überein. Allerdings wurde solcher atomare Kontrast in den ikosaedrischen Partikeln, wie in Abb. A1 c für das geordnete Ikosaeder dargestellt ist, bei den HRTEM-Analysen nicht beobachtet. Die Schwierigkeit, eine $L1_0$ -Ordnung in diesen Partikeln entlang der meisten Symmetrieachsen in den HRTEM-Abbildungen zu erkennen, liegt vermutlich an der verzwilligten Struktur des Ikosaeders und an seiner „quasiperiodischen“ Atomanordnung [52].

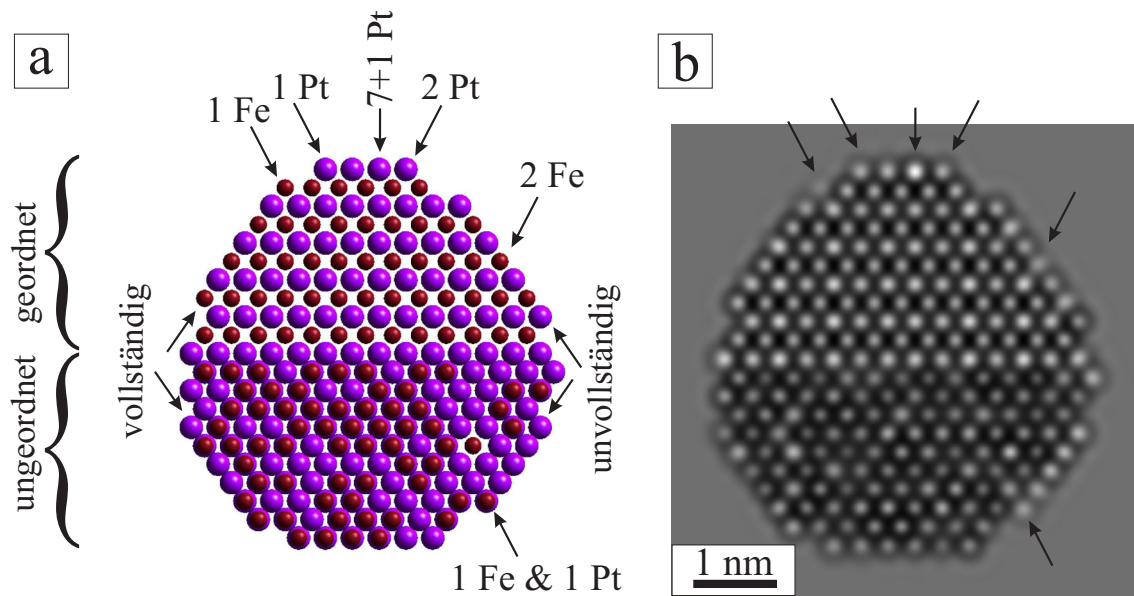


Abb. A2: a) Modell eines kuboktaedrischen FePt-Partikels entlang der $[110]$ -Orientierung. Die obere Hälfte des Modells besitzt eine $L1_0$ -geordnete Struktur, die untere ist ungeordnet. Die Facetten des Partikels auf der rechten Seite sind nicht vollständig gefüllt. Die Atomsäulen, die nur aus 1 bis 2 Atomen bestehen, sind entsprechend markiert. b) Simulation des HRTEM-Kontrastes des Modells. Die Positionen der Atomsäulen, die in a) mit Pfeilen und Text markiert sind, sind hier mit Pfeilen angedeutet.

A2.2 Simulation der HRTEM-Kontraste der kuboktaedrischen FePt-Partikel

In diesem Abschnitt wird eine Abhängigkeit der Helligkeit der in einer Phasenabbildung abgebildeten Atomsäulen der FePt-Nanopartikel von der Besetzung der Säule mit Atomen untersucht. Es wird ein Modell von einem einkristallinen FePt-Partikel erstellt, wobei die Anzahl der Atome in den Atomsäulen der Facetten variiert. Es wird ein Modell benutzt, das in der Strahlrichtung der Form eines kuboktaedrischen Partikels entlang der $[110]$ -Orientierung entspricht. Senkrecht zur Strahlrichtung besitzt der Modell-Kuboktaeder eine einheitliche Dicke von 2 nm, um Dickeneffekte ausschließen zu können. In der oberen Hälfte liegt eine $L1_0$ -geordnete Struktur und in der unteren Hälfte eine ungeordnete Struktur vor, wie in Abb. A2 a gezeigt ist. Die Facetten auf der rechten bzw. oberen Seite des Partikels sind in der Strahlrichtung nicht vollständig besetzt (3-4 Atome), wogegen die auf der linken Seite vollständig sind (7-8 Atome) (mit Pfeilen angezeigt). Die HRTEM-Simulation des Partikels ist in Abb. A2 b dargestellt. In dem geordneten Teil des Partikels ist die lagenweise Anordnung der Fe- und Pt-Lagen durch die unterschiedliche Kontraste zu erkennen. Der Kontrast der vollständig gefüllten Facetten (linke Seite des Partikels) unterscheidet sich nicht von dem Kontrast der Atomreihen aus dem Inneren des Partikels, wogegen die nicht vollständig gefüllten La-

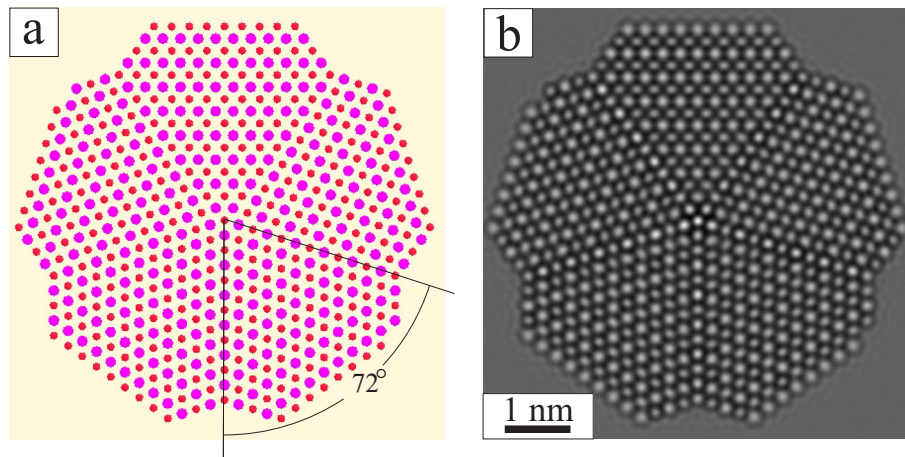


Abb. A3: a) Modell eines aus fünf $L1_0$ -geordneten FePt-Tetraedern bestehenden Marks-Dekaeders. Der Winkel zwischen zwei Ebenen der einzelnen Tetraeder beträgt 72° . b) HRTEM-Simulation des in a) dargestellten dekaederischen Modells.

gen (rechte Seite des Partikels) diffus und weniger intensiv erscheinen. Besteht bei den unvollständig aufgefüllten Atomsäulen eine Atomsäule nur aus 1 bis 2 Atomen, so hängt die Intensität der abgebildeten Säule stark von der Atomsorte ab (siehe Pfeile in Abb. A2). So erzeugt ein Pt-Atom mehr Intensität in einem Phasenabbild als 2 Fe-Atome. Ein einzelnes Fe-Atom ist kaum erkennbar. Wird ein zusätzliches Pt-Atom in die Atomsäule eingesetzt, so erhöht sich der Kontrast drastisch (obere Facette, als „7 + 1 Pt“ bezeichnet). Solche Facetten, die gegenüber dem inneren Teil des Partikels diffus und weniger intensiv erscheinen, wurden auch in den experimentell erhaltenen Phasenabbildungen der FePt-Partikel beobachtet (siehe Kap. 6.7), was darauf hinweist, dass die Facetten der FePt-Partikel nicht vollständig besetzt sind.

A2.3 Simulation der HRTEM-Kontraste der dekaedrigen FePt-Partikel

Das Modell eines dekaedrigen FePt-Partikels wird aus fünf $L1_0$ -geordneten Tetraeder aufgebaut. Die werden so zusammengesetzt, dass die gemeinsame Kante senkrecht zu der Stapelrichtung in den einzelnen Tetraedern ist. In Abb. A3 a ist das Modell dargestellt. Die Ecken des Dekaeders werden herausgeschnitten, wie es für einen Marks-Dekaeder charakteristisch ist. Eine HRTEM-Phasenabbildung von einem solchen FePt-Dekaeder wurde in Kap. 6.7.3 (Abb. 6.30 a) gezeigt. Das simulierte HRTEM-Bild des Partikels ist in Abb. A3 b dargestellt. Die HRTEM-Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung mit der experimentell erhaltenen Phasenabbildung. Bei der Modellbildung wurde berücksichtigt, dass neben der $L1_0$ -Ordnung in den Tetraedern auch die tetragonale Verzerrung verursacht wird ($c/a = 0,97$). Der Winkel zwischen den in Abb. A3 a gezeichneten Ebenen in den einzelnen Tetraedern beträgt 72° . In einem ungeordneten Tetraeder beträgt

dieser Winkel $70,53^\circ$. Insofern kann ein geschlossenes FePt-Dekaeder aus ungeordneten Tetraedern nicht aufgebaut werden - es würde eine Lücke von ca. $7,4^\circ$ bleiben. Daher kann ein FePt-Dekaeder schon aus geometrischer Sicht nur aus $L1_0$ -geordneten Einheiten aufgebaut werden. Diese Simulationen bestätigen damit die experimentell gefundene Struktur der FePt-Dekaeder, die in Kap. 6.7.3 diskutiert wurde.

Literatur

- [1] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J. U. Thiele, M. Doerner, *IEEE. Trans. Mag.* 36 (2000) 10
- [2] D. Weller, A. Moser, *IEEE Trans. Magn.* 35 (1999) 4423
- [3] O. Gutfleisch, J. Lyubina, K.-H. Müller, L. Schultz, *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005) 208
- [4] D. J. Sellmyer, Y. Yu, M. Yan, Y. Sui, J. Zhou, R. Skomski, *JMMM* 303 (2006) 302
- [5] D. J. Sellmyer, M. Yan, Y. Yu, R. Skomski, *IEEE Trans. Magn.* 41 (2005) 560
- [6] K. Sato, B. Bian, Y. Hirotsu, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8516
- [7] K. Sato, T. Kajiwara, M. Fujiyoshi, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, T. Shinohara, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7414
- [8] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* 287 (2000) 1989
- [9] Z. R. Dai, S. Sun, Z. L. Wang, *Nano Lett.* 1 (2001) 443
- [10] Y. K. Takahashi, M. Ohnuma, K. Hono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 1367
- [11] J. W. Harrel, S. Wang, D. E. Nikles, M. Chen, *Appl. Phys. Lett* 79 (2001) 4393
- [12] D. H. Ping, M. Ohnuma, K. Hono, M. Watanabe, T. Iwasa, T. Msumoto *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4708
- [13] T. Thomson, B. D. Terris, M. F. Toney, S. Raoux, J. E. E. Baglin, S. L. Lee, S. Sun, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6738
- [14] A. Ethirajan, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, B. Kern, L. Han, A. Klimmer, F. Weigl, G. Kästle, P. Ziemann, K. Fauth, J. Cai, J. Behm, P. Oelhafen, P. Walther, J. Biskupek, U. Kaiser, *Adv. Mater.* 19 (2007) 406
- [15] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, E. F. Wassermann, *J. Cryst. Growth* 252 (2003) 440
- [16] Y. H. Huang, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, D. Weller, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7172
- [17] J. Qiu, J. H. Judy, D. Weller, J. Wang, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10J319

- [18] S. Stoyanov, Y. Huang, Y. Zhang, V. Skumryev, G. C. Hadjipanayis, D. Weller, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7190
- [19] B. Rellinghaus, E. Mohn, L. Schultz, T. Gemming, M. Acet, A. Kowalik, B.F. Kock, *IEEE Trans. Magn.* 42 (2006) 3048
- [20] S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. Hamann, C. B. Murray, B. D. Terris, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5419
- [21] C. Verdes, R. W. Chantrell, A. Satoh, J. W. Harrell, D. Nikles, *JMMM* 304 (2006) 27
- [22] U. Queitsch, E. Mohn, F. Schäffel, L. Schultz, B. Rellinghaus, A. Blüher, M. Mertig, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 113114
- [23] A. Terheiden, O. Dmitrieva, M. Acet, Ch. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 431 (2006) 113
- [24] S. Stappert, „FeP-Nanopartikel aus der Gasphase: Herstellung, Struktur und Magnetismus“, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2003
- [25] A. H. Pfund, *Phys. Rev.* 35 (1930) 1434
- [26] H. C. Burger, P. H. van Cittert, *Z. Phys.* 66 (1930) 210
- [27] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 2200
- [28] A. S. Edelstein, R. C. Cammarat, „Nanomaterials“ (Institute of Physics, Bristol, UK 1997)
- [29] R. Becker, „Theorie der Wärme“ (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1966)
- [30] K. H. Lieser, *Angew. Chem.* 81 (1969) 206
- [31] R. C. Flagan, M. M. Lunden, *Mater. Sci. Eng. A* 204 (1995) 113
- [32] J. H. Dedrick, A. Gerds, *J. Appl. Phys.* 20 (1949) 1042
- [33] G. C. Kuczynski, *J. Metals* (1949) 169
- [34] J. Frenkel, *J. Phys.* 9 (1945) 385
- [35] W. D. Kingery, M. Berg, *J. Appl. Phys.* 26 (1955) 1205
- [36] D. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 192
- [37] C. Herring, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 301

- [38] R. Meyer, J. J. Gafner, S. L. Gafner, S. Stappert, B. Rellinghaus, P. Entel, *Phase Trans.* 78 (2005) 35
- [39] R. Meyer, S. L. Gafner, J. J. Gafner, G. Rollmann, P. Entel, *Advances in Science and Technology 44: 3rd International Conference on Computational Modeling and Simulation of Materials* (Techna Group Srl, Italy 2004)
- [40] T. Weber, F. E. Kruis, *International Conference on Multiphase Flow, (ICMF, Germany 2007)*
- [41] F. E. Kruis, A. Maisels, T. Weber, E. Hontanon, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 1703
- [42] G. Wulff, *Z. Kristallogr.* 34 (1901) 449
- [43] L. D. Marks, *J. Cryst. Growth* 61 (1983) 556
- [44] H. Hofmeister, *Mater. Sci. Forum* 312-314 (1999) 325
- [45] M. J. Yacaman, J. A. Ascencio, H. B. Liu, J. Gardea-Torresdey, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 19 (2001) 1091
- [46] C. L. Cleveland, U. Landman, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 7376
- [47] S. Ino, *J. Phys. Soc. Jap.* 27 (1969) 941
- [48] C. Jayaprakash, W. F. Saam, S. Teitel, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2017
- [49] D. E. Wolf, J. Villain, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 2434
- [50] J. Urban, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, *Z. Phys. D* 28 (1993) 247
- [51] A. Howie, L. D. Marks, *Philos. Mag. A* 49 (1984) 95
- [52] D. Levine, P.J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 2477
- [53] L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* 57 (1994) 603
- [54] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005) 371
- [55] D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, R. Monot, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) 7868
- [56] C. Hayashi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 1375
- [57] K. Koga, T. Ikeshoji, K. Sugawara, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 115507-1
- [58] K. Albe, „Thermodynamic and kinetics of FePt nanoparticles“, Vortrag im Rahmen des Gemeinsamen Kolloquiums, Universität Duisburg-Essen, 2007

- [59] S. H. Wang, Q. Feng, Y. Q. Gao, *Acta Mater.* 46 (18) (1998) 6485
- [60] M. Hansen, K. Anderko „Constitution of binary alloys“ (McGraw-Hill, New York 1958)
- [61] H. Landolt, O. Madelung, „Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology,, (New series Group IV/5e) (Springer: Berlin, 1995) S. 224
- [62] J.-U. Thiele, L. Folks, M. F. Toney, D. K. Weller, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5686
- [63] M. R. Visokay, R. Sinclair, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1692
- [64] D. Haasen, „Physikalische Metallkunde“ (Springer Verlag, Berlin 1984)
- [65] D. Schwarzenbach, „Kristallographie“ (Springer Verlag, Berlin 2001)
- [66] O. Dmitrieva, „Hochauflösende Elektronenmikroskopie and Kontrastsimulation zur Strukturaufklärung an gesinterten FePt-Nanopartikeln“, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2003
- [67] M. Watanabe, T. Nakayama, K. Watanabe, T. Hirayama, A. Tonomura, *Mater. Trans.* 37 (1996) 489
- [68] B. D. Cullity, „Introduction to magnetic materials“ (Addison-Wesley Publ. Co., 1972)
- [69] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, I. Mertig, *Phys. Rev. B.* 52 (1995) 13419
- [70] D. Repetto, T. Y. Lee, S. Rusponi, J. Honolka, K. Kuhnke, V. Sessi, U. Starke, H. Brune, P. Gambardella, C. Carbone, A. Enders, and K. Kern, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 054408
- [71] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 240 (1948) 599
- [72] L. Neel, *Ann. Geophys.* 5 (1949) 99
- [73] W. F. Brown, *Phys. Rev.* 130 (1963) 1677
- [74] D. B. Williams, C. B. Carter, „Transmission electron microscopy“ (Plenum Press, New York 1996)
- [75] I. M. Watt, „The principles and practice of electron microscopy“ (University Press, Cambridge, 1997)

- [76] J. C. Spence, „Experimental high-resolution electron microscopy“ (Oxford University Press, New York 1988)
- [77] H. Alexander, „Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie“ (Teubner, Stuttgart 1997)
- [78] R. Hillebrand, K. Scheerschmidt, W. Neuman, P. Werner, „Bildinterpretation in der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie“ (Akademie Verlag, Berlin 1984)
- [79] D. Van Dyck, Adv. Imag. Elect. Phys. 123 (2002) 105
- [80] J. Liu, J. M. Cowley, Ultramicroscopy 37 (1991) 50
- [81] D. E. Jesson, S. J. Pennycook, Proc. R. Soc. Lond. A 449 (1995) 273
- [82] S. J. Pennycook, D. E. Jesson, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 938
- [83] N. Friedenberger, „Layer Resolved Lattice Relaxation in Magnetic FePt Nanoparticles“, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2007
- [84] N. Dellby, O. L. Krivanek, P. D. Nellist, Ph. E. Batson, A. R. Lupini, J. Electron Microsc. 50 (2001) 177
- [85] C. Kisielowski, J. R. Jinschek, *On the feasibility to investigate point defects by advanced electron microscopy*, auf 4th Symposium on non-stoichiometric III-V compounds, Asilomar, CA (2002)
- [86] L. J. Allen, W. McBride, N. L. O’Leary, M. P. Oxley, Ultramicroscopy 100 (2004) 91
- [87] H. W. Zandbergen, D. Van Dyck, Microsc. Res. Techniq. 49 (2000) 301
- [88] A. Thust, Microsc. Microanal. 11 (2005) 602
- [89] H. Lichte, Ultramicroscopy 38 (1991) 13
- [90] P.A. Penczek, J. Zhu, R. Schröder, J. Frank, Scanning Microscopy 11 (1997) 147
- [91] W. Coene, A. Thust, M. Op de Beeck, D. Van Dyck, Ultramicroscopy 64 (1996) 109
- [92] A. Thust, M. F. Overwijk, W. Coene, M. Lentzen, Ultramicroscopy 64 (1996) 249
- [93] M. Op de Beeck, D. Van Dyck, W. Coene, Ultramicroscopy 64 (1996) 167
- [94] A. Ziegler, C. Kisielowski, R. O. Ritchie, Acta Mater. 50 (2002) 565

- [95] W. Saxton, M. O'Keefe, *Ultramicroscopy* 12 (1983) 75
- [96] J. Cowley, A. Moodie, *Acta. Cryst.* 10 (1957) 609
- [97] C. Jeanguillaume, P. Trebbia, C. Colliex, *Ultramicroscopy* 3(1978) 237
- [98] G. Kothleitner, F. Hofer, *Micron* 29 (1998) 349
- [99] U. Scherz, „Quantenmechanik“, (Teubner, Stuttgart 2005)
- [100] T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr, R. L. White, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 214422
- [101] R. Nakajima, J. Stöhr, Y. U. Idzerda, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6421
- [102] K. Fauth, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3271
- [103] J. Stöhr, *JMMM* 2000 (1999) 470
- [104] E. Goering, S. Gold, A. Bayer, *Appl. Phys. A* 78 (2004) 855
- [105] J. Minart, H. Ebert, *Appl. Phys. A* 78 (2004) 847
- [106] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 152
- [107] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 694
- [108] E. Goering, A. Fuss, W. Weber, J. Will, G. Schütz, *J. of Appl. Phys.* 88 (2000) 5920
- [109] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, G. Meigs, A. Chaoken, G. A. Prinz, G. H. Ho, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 642
- [110] H. Landolt, R. Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology, new series III*, 26 (Springer, Berlin 1992), S. 128-135
- [111] M. H. Lu, T. Song, T. Z. Zhou, J. P. Wang, S. N. Piramanayagam, W. W. Ma, H. Gong, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6735
- [112] M. Tanase, N. T. Nuhfer, D. E. Laughlin, T. J. Klemmer, C. Liu, N. Shukla, X. Wu, D. Weller, *JMMM* 266 (2003) 215
- [113] Y. Ding, S. A. Majetich, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08G701
- [114] Y. Xu, Z. G. Sun, Y. Qiang, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 8289

- [115] S. Anders, M. F. Toney, T. Thomson, R. F. C. Farrow, J.-U. Thiele, B. D. Terris, S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 6299
- [116] J. S. Chen, C. Y. Tan, S. Y. Chow, B. Liu, G. M. Chow, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 064306
- [117] K. Willeke, P. A. Baron, „Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications,, (Van Nostrand Reinhold: New York, 1993)
- [118] R. Wang, O. Dmitrieva, G. Dumpich, M. Farle, H. Ye, S. Meja-Rosales, E. Prez-Tijerina, M. Jos-Yacamn, H. Poppa, R. Kilaas, Ch. Kisielowski, in Vorbereitung
- [119] P. S. Sidhu, R. J. Gilkes, A. M. J. Posner, *Inorg. Nucl. Chem.* 39 (1977) 1953
- [120] J. Tang, M. Myers, K. A. Bosnick, L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 7501
- [121] A. J. van Velzen, M. J. Dekkers, *Studia Geophysica et Geodaetica* 43 (1999) 357
- [122] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides* (VCH-Verlag, Weinheim 1996)
- [123] W. Pepperhoff, M. Acet „Constitution and magnetism of iron and its alloys“ (Springer, Berlin-Heidelberg 2000)
- [124] O. Dmitrieva, B. Rellinghaus, J. Kästner, G. Dumpich, *J. Cryst. Growth* 303 (2007) 645
- [125] L. D. Marks, *Philos. Mag. A* 49 (1984) 81
- [126] D. Ravelosona, C. Chappert, V. Mathet, H. Bernas, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 236
- [127] C. H. Lai, C. H. Yang, C. C. Chiang, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4550
- [128] U. Wiedwald, A. Klimmer, B. Kern, L. Han, H.-G. Boyen, P. Ziemann, K. Fauth, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 062508
- [129] H. Bernas, J. P. Attane, K. H. Heinig, D. Halley, D. Ravelosona, A. Marty, P. Auric, C. Chappert, Y. Samson, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 77203
- [130] O. Dmitrieva, B. Rellinghaus, J. Kästner, M. O. Liedke, J. Fassbender, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 10N112
- [131] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, E. F. Wassermann, *Eur. J. Phys. D* 24 (2003) 351
- [132] L. Li, A. Kida, M. Ohnishi, M. Matsui, *Surf. Sci.* 493 (2001) 120

- [133] C. Liu, T. J. Klemmer, N. Shukla, X. Wu, D. Weller, M. Tanase, D. E. Laughlin, JMMM 266 (2003) 96
- [134] H. H. Hsiao, R. N. Panda, J. C. Shih, T. S. Chin, J. Appl. Phys. 91 (2002) 3145
- [135] H. Y. Wang, W. H. Mao, X. K. Ma, H. Y. Zhang, Y. B. Chen, Y. J. He, E. Y. Jiang, J. Appl. Phys. 95 (2004) 2564
- [136] M. Acet, B. Gehrman, E. F. Wassermann, H. Bach, W. Pepperhoff, JMMM 232 (2001) 221
- [137] H. Chatbi, M. Vergnat, J. F. Bobo, L. Henet, Solid State Comm. 102 (1997) 677
- [138] O. Dmitrieva, M. Acet, G. Dumpich, J. Kästner, C. Antoniak, M. Farle, K. Fauth, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 4741
- [139] B. Yang, M. Asta, O. N. Mryasov, T. J. Klemmer, R. W. Chantrell, Scripta Mater. 53 (2005) 417 (bei den Segregation-Papers)
- [140] C. Creemers, P. Deurinck, Surf. Interface Anal. 25 (1997) 177
- [141] B. Yang, M. Asta, O. N. Mryasov, T. J. Klemmer, R. W. Chantrell, Acta Mater. 54 (2006) 4201
- [142] M. Müller, K. Albe, Phys. Rev. B 72 (2005) 094203
- [143] Ch. Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik,, 12. Auflage (Oldenbourg: Wien, 1999)
- [144] B. Szpunar, L. J. Lewis, I. Swainson, U. Erb, Phys. Rev. B. 60 (1999) 10107
- [145] H. Gleiter, Prog. Mat. Sci. 33 (1989) 223
- [146] Yu. Yu. Loginov, G. Lu, Russ. Phys. J. 39 (1996) 102
- [147] P.-I. Wang, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Nanotechnology 15 (2004) 218
- [148] C. Antoniak, wird publiziert
- [149] C. Antoniak, Dissertaionasrbeit, Universität Duisburg-Essen (2007)
- [150] O. L. Krivanek, C. C. Ahn EELS Atlas (Gatan Inc., Warrendale, PA 1983) , S. 7
- [151] Gatan, Inc., „A chart of inner shell loss edge, types and energies for EELS,, (Warrendale, PA: Gatan Inc. 1999)

- [152] O. Dmitrieva, M. Acet, J. Kästner, G. Dumpich, W. Wunderlich, J. Nanopart. Res. 9 (2007) 507
- [153] X. Wang, W. T. Zheng, H. W. Tian, S. S. Yu, W. Xu, S. H. Meng, X. D. He, J. C. Han, C. Q. Sun, B. K. Tay Appl. Surf. Sci. **220** (2003) 30
- [154] W. H. Zhong, B. K. Tay, S. P. Lau, X. W. Sun, S. Li, C. Q. Sun, Thin Solid Films **478** (2005) 61
- [155] P. C. J. Graat, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, Appl. Surf. Sci. **136**(1998) 238
- [156] C. O. Almladh, L. Hedin, „Handbook of Synchrotron Radiation,, **1b**, Hrsg. E. Koch (North Holland, Amsterdam 1983) S. 607904
- [157] J. G. Chen, Surf. Sci. Rep. **30** (1997) 1
- [158] L. Wenzel, D. Arvanitis, R. Schlögl, M. Muhler, D. Norman, K. Baberschke, G. Ertl, Phys. Rev. B **40** (1989) 6409
- [159] E. Miyazaki, I. Kojima, S. Kojima, Langmuir **1** (1985) 264
- [160] H. Chatbi, M. Vergnat, J. F. Bobo, L. Hennet, Solid State Commun. **102** (1997) 677
- [161] Z. R. Dai, S. Sun, Z. L. Wang, Surf. Sci. 505 (2002) 325
- [162] W. Moritz, D. Wolf, Surf. Sci. Lett. 88 (1979) L29
- [163] I. K. Robinson, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1145
- [164] L. D. Marks, Philos. Mag. A 49 (1984) 81
- [165] B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet, E. F. Wassermann, Mat. Res. Soc. Proc. 704 (2002) 73
- [166] F. Weigend, F. Evers, J. Weissmüller, SMALL 2 (2006) 1497 und Supporting Information
- [167] J. W. M. Frenken, F. Huussen, J. F. van der Veen, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 401
- [168] S. K. S. Ma, F. W. de Wette, G. P. Alldredge, Surf. Sci. 78 (1978) 598
- [169] B. Yang, M. Asta, O. N. Mryasov, T. J. Klemmer, R. W. Chantrell, Scripta Mat. 53 (2005) 417
- [170] B. Yang, M. Asta, O. N. Mryasov, T. J. Klemmer, R. W. Chantrell, Acta Mat. 54 (2006) 4201

- [171] A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. K. Norskov, Phys. Rev. B. 24 (1999) 15990
- [172] C. Creemers, P. Deurinck, Surf. Inter. Anal. 25 (1997) 177
- [173] Y. Gauthier, Y. Joly, r. Baudoing, J. Rundgren, Phys. Rev. B. 31 (1985) 6216
- [174] G. Wang, M. van Hove, P. N. Ross, M. I. Baskes, Lawrence Berkeley National Laboratory (2004) paper LBNL-52498
- [175] C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortiz, Phys. Rev. B. 44 (1991) 11402
- [176] Digitales EELS-Atlas, Gatan Inc.
- [177] E. A. Shafranovsky, Yu. I. Petrov, J. Nanopart. Res. 6 (2004) 71
- [178] R. D. Leapman, L. A. Grunes, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 397
- [179] R. D. Leapman, L. A. Grunes, P. L. Fejes, Phys. Rev. B. 26 (1982) 614
- [180] P.A. van Aken, B. Liebscher, V.J. Styrsa, Phys. Chem. Minerals 25 (1998) 323
- [181] U. Wiedwald, K. Fauth, M. Hessler, H.-G. Boyen, F. Weigl, M. Hildendorff, M. Giersig, G. Schütz, P. Ziemann, M. Farle, ChemPhysChem 6 (2005) 2522
- [182] H.-G. Boyen, K. Fauth, B. Stahl, P. Ziemann, G. Kästle, F. Weigl, F. Banhart, M. Hessler, G. Schütz, N. Gajbhiye, J. Ellrich, H. Hahn, M. Büttner, M. Garnier, P. Oelhafen, Adv. Mater. 17(2005) 574
- [183] K. Fauth, eingereicht bei Mod. Phys. Lett. B (2007)
- [184] K. Fauth, private Mitteilung
- [185] M. Jinno, S. Takubo, Y. Hazata, S. Kitsinelis, H. Motomura, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 3312
- [186] M. Tabbal, M. Kazopoulo, T. Christidis, S. Isber, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2131
- [187] O. Dmitrieva, M. Spasova, C. Antoniak, M. Acet, G. Dumpich, J. Kästner, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, P. Ziemann, Phys. Rev. B 76 (2007) 064414
- [188] K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, S. Bornemann, H. Ebert, J.-U. Thiele, (2006) wird publiziert

- [189] C. Antoniak, J. Lindner, M. Spasova, D. Sudfeld, M. Acet, M. Farle, K. Fauth, H.-G. Boyen, U. Wiedwald, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Sun, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 117201
- [190] S. Imada, A. Yamasaki, S. Suga, T. Shima, K. Takanashi, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 132507
- [191] C. J. Sun, G. M. Chow, G. H. Fecher, J. S. Chen, H.-J. Lin, Y. Hwu, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 2539
- [192] Ya. Perlov, H. Ebert, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, D. Weller, Solid State Comm. 105 (1998) 273
- [193] R. Wu, A. J. Freeman, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1994
- [194] J. Stöhr, H. König, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3748
- [195] C. J. Sun, G. M. Chow, G. h. Fecher, J. S. Chen, H.-J. Lin, Y. Hwu, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 2539
- [196] J. Lyubina, I. Opahle, M. Richter, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, L. Schultz, O. Isnard, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 032506
- [197] S. Blundell Magnetism in Condensed Matter (2001) Oxford University Press Inc., New York, S. 48
- [198] P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvag, P. James, L. Nordstrom, B. Johansson, O. Eriksson, Phys. Rev. B. **63** (2001) 144409
- [199] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, M. F. H. Schuurmans, Phys. Rev. B. **44** (1991) 12054
- [200] S. Imada, A. Yamasaki, S. Suga, T. Shima, K. Takanashi, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 132507
- [201] A. Sakuma, J. of Phys. Soc. Jap. 63 (1994) 3053
- [202] I. Galanakis, M. Alouani, H. Dreysse, JMMM 242 (2002) 27
- [203] A. B. Shick, O. N. Mryasov, Phys. Rev. B. 67 (2003) 172407
- [204] I. V. Solovyev, Phys. Rev. Lett., 95 (2005) 267205
- [205] I. Galanakis, M. Alouani, H. Dreysse, (2000), arXiv:cond-mat/0002110v1

- [206] F. Wilhelm, P. Pouloupoulos, H. Wende, A. Scherz, K. Baberschke, M. Angelakeris, N. K. Flevaris, A. Rogalev, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 207202
- [207] H. Ebert, R. Zeller, B. Drittler, P. H. Dederichs, *J. of Appl. Phys.* 67 (1990) 4576
- [208] T. Koide, T. Shidara, K. Yamaguchi, A. Fujimori, H. Fukutani, N. Nakajima, T. Sugimoto, T. Katayama, Y. Suzuki, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 8219
- [209] N. Jaouen, D. Babonneau, J. M. Tonnerre, D. Carbone, F. Wilhelm, A. Rogalev, T. K. Johal, G. van der Laan, wird publiziert
- [210] J. B. Staunton, S. Ostanin, S. S. A. Razee, B. Gyorffy, L. Szunyogh, B. Ginatempo, E. Bruno, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S5623
- [211] G. Dumpich, E. Becker, K. Schletz, W. Stamm, W. Keune, W. Kiauka, S. Murayama, *JMMM* 74 (1988) 237
- [212] O. Sipr, M. Kosuth, H. Ebert, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 174423
- [213] X. Wan, L. Zhou, J. Dong, T. K. Lee, D. Wang, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 174414
- [214] M. Ulmeanu, C. Antoniak, U. Wiedwald, M. Farle, Z. Frait, S. Sun, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 054417
- [215] H.-G. Boyen, K. Fauth, B. Stahl, P. Ziemann, G. Kästle, F. Weigl, F. Banhart, M. Hessler, G. Schütz, N. Gajbhiye, J. Ellrich, H. Hahn, M. Büttner, M. Garnier, P. Oelhafen, *Adv. Mater.* 17 (2005) 574
- [216] B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet, E. F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.*, 266 (2003) 142-154
- [217] J. S. Chen, C. Y. Tan, S. Y. Chow, B. Liu, G. M. Chow, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 064306
- [218] B. D. Reiss, C. Mao, D. J. Solis, K. S. Ryan, T. Thomson, A. M. Belcher, *Nano Lett.* 4 (2004) 1127
- [219] S. Kang, Z. Jia, S. Shi, D. E. Nikles, J. W. Harrell, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 062503
- [220] S. Momose, H. Kodama, T. Uzumaki, A. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1748
- [221] B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. Djayaprawira, M. Tsunoda, M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L350

- [222] A. Ethirajan, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, B. Kern, L. Han, A. Klimmer, F. Weigl, G. Kästle, P. Ziemann, K. Fauth, J. Cai, J. Behm, P. Oelhafen, P. Walther, J. Biskupek, U. Kaiser, *Adv. Mater.* 19, 406 (2007)
- [223] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 9778
- [224] E. F. Kneller, F. E. Luborsky, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 656
- [225] R. A. Ristau, K. Barmak, L. H. Lewis, K. R. Coffey, J. K. Howard, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 4527
- [226] U. Nowak, O. N. Mryasov, R. Wieser, K. Guslienko, R. W. Chantrell, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 172410
- [227] U. Nowak, O. N. Mryasov, R. Wieser, K. Guslienko, R. W. Chantrell, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 172410
- [228] J. S. Chen, C. Y. Tan, S. Y. Chow, B. Liu, G. M. Chow, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 064306
- [229] U. Wiedwald, M. Cerchez, M. Farle, K. Fauth, G. Schütz, K. Zürn, H.-G. Boyen, P. Ziemann, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 214412
- [230] M. Cerchez, private Mitteilung
- [231] M. E. Gruner, G. Rollmann, S. Sahoo and P. Entel, *Phase Transit.* 79 (2006) 701
- [232] A. L. Mackay, *Acta Cryst.* 15 (1962) 916

Danksagung

Bei Herrn Professor Dr. Günter Dumpich möchte ich mich für die Aufnahme in das Projekt, hervorragende Betreuung und herausfordernde Fragestellung herzlich bedanken.

Herrn Professor Dr. Michael Farle danke ich für die Förderung meiner Arbeit und großartige Unterstützung während meiner Promotionszeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Mehmet Acet für die stetige Diskussionsbereitschaft, die tollen Ideen und die langen und erfolgreichen Stunden mit den Papern.

Ich möchte mich bei Herrn Dr. Kästner für die gute Mitbetreuung und für viele gute Ratschläge bedanken.

Ich danke Frau Dr. Marina Spasova für die tolle Zusammenarbeit, für Erklärung von so vielen Dingen und für die gute Freundschaft!

Frau Dipl. Phys. Nina Friedenberger danke ich für die gute Zeit in Berkeley und die lange Fahrt nach Yosemite. Bei Frau Dipl. Phys. Anastassia Trunova möchte ich mich für die schönen Erinnerungen aus der gemeinsamen Zeit in Riezlern und für die gute Freundschaft bedanken! Frau Dipl. Phys. Carolin Antoniak und Herrn Dr. Kai Fauth danke ich für die angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit und die Einführung in die Welt der XMCD. Bei Frau Dr. Daniela Sudfeld, Herr Dr. Jürgen Lindner und Herr Dr. Christian Raeder möchte ich mich für die schönen Fahrradausflüge und für die gute Zeit bedanken. An meine Bürokollegen Herrn Dipl. Phys. Burkhard Stahlmecke, Herrn Dipl. Phys. Oliver Posth und Frau Dipl. Phys. Zahra Shojaee danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Bei Herr Dipl. Ing. Horst Zähres, Herr Dieter Schädel und Herr Dipl. Phys. Ing. Michael Vennemann möchte ich mich für die Unterstützung bei allen technischen Fragen und gute Beratung bedanken. Ich bedanke mich bei unserer Teamassistenz für die freundliche Hilfsbereitschaft und nette Atmosphäre.

Ich möchte mich auch bei allen nicht namentlich genannten Mitarbeiter der AG Farle und anderer Arbeitsgruppen der Universität Duisburg-Essen für die gute Zusammenarbeit während meiner Promotion und die schöne Zeit bedanken!

Ich bedanke mich auch bei Team der NCEM in Berkeley, insbesondere bei Herrn Dr. Christian Kisielowski und Herrn Dr. Quentin Ramasse, für die tollen Ergebnisse und neue Erfahrungen auf dem Feld der hochauflösenden Mikroskopie.

Vielen Dank auch an die Mitarbeiter der AG Entel, an Herrn Dr. Gruner, Dr. Rollmann und Dr. Hucht für die Unterstützung von der „theoretischen“ Seite. Auch bei Herrn Dr. Cherchez möchte ich mich für die Simulationen der Hysteresekurven bedanken.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während meiner Promotion immer unterstützt und sich für meine Erfolge gefreut haben. Ich danke meinem Freund Andreas van Gisteren, der mir immer zur Seite gestanden ist und dessen Hilfe mich immer in

meinen Tiefen und Höhen begleitet hat.

Die Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 445 „Nanopartikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“.