

BACHELORARBEIT

---

**Nanopartikel seltener Erden und ihre Oxide:  
Strukturelle und magnetische Eigenschaften**

---

*vorgelegt von:*

Alexander Jemiola

Fakultät Physik

Universität Duisburg-Essen

*Betreuer:*

Priv. Doz. Dr. Ulf Wiedwald

29. September 2016

## Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der strukturellen und magnetischen Untersuchung oxidierter Gd-Nanopartikel, die eine bimodale Größenverteilung mit Maxima bei 5,4 nm und 35,8 nm aufweisen. Zudem wird die Überführung der Nanopartikel in den metallischen Zustand durch reaktives H-Plasma bei hohen Temperaturen innerhalb eines UHV-Systems erprobt.

Dafür wird ein durch Laserablation in Wasser hergestelltes Kolloid aus Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikeln auf ein Si-Substrat gebracht und nach der Plasmabehandlung mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Mittels Magnetometern werden das aus dem Kolloid getrocknete Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver und die Plasma-behandelten Proben auf ihre magnetischen Eigenschaften überprüft.

Die Spektren der Röntgenphotoelektronenspektroskopie zeigen nach der Plasmabehandlung bei 600 °C eine Verschiebung der Gd 3d-Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien und Nebenpeaks, die durch das Auftreten von Leitungselektronen im Gd entstehen. Beides weist auf ein erfolgreiches Erreichen des metallischen Zustandes hin. Anhand der O 1s-Peaks ergibt sich weiterhin die Vermutung, dass durch das H-Plasma nicht nur die Erzeugung von metallischem Gd, sondern auch eine Reaktion zu Gadoliniumhydroxid möglich ist.

Die magnetischen Untersuchungen des Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers liefern bei 300 K eine Massen-Suszeptibilität von  $\chi_{mass} = (1,675 \pm 0,008) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ , durch einen Vergleich mit Literaturwerten von Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Volumenmaterial ergibt sich damit ein paramagnetischer Massenanteil des Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers zu  $(90,9 \pm 0,4) \%$  der Gesamtmasse.

Interessanterweise stellt sich heraus, dass die Nanopartikel einen kleinen Metallanteil besitzen, der die magnetischen Eigenschaften von Gd-Volumenmaterial zeigt. Quantitativ wird ein Metallanteil von  $(0,36 \pm 0,01) \%$  ermittelt, der sich in den größten Nanopartikeln des Pulvers befindet.

Bei der Plasma-behandelten Probe kann kein ferromagnetisches Signal detektiert werden, obwohl unter der Annahme vollständig reduzierter Nanopartikel eine Abschätzung für das ferromagnetische Sättigungsmoment der untersuchten Probe zu  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$  errechnet wird, welches zwei bis drei Größenordnungen über der Nachweisgrenze der Magnetometer liegt. Grund dafür ist wahrscheinlich eine erneute Oxidation der Nanopartikel unter Umgebungsbedingungen. Die 30 nm dicke, senkrecht auf die Probe aufgedampfte SiO-Schicht ist möglicherweise keine geeignete Matrix oder ist zu dünn gewählt, um vorallem Nanopartikel mit einem Durchmesser von über 100 nm vollständig vor Oxidation an der Umgebungsluft zu schützen.

Um sowohl die erfolgreiche Reduktion der Nanopartikel als auch die Konservierung des metallischen Zustandes zu sichern, sollte zukünftig an einer quantitativen Verifikation der Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Peakpositionen und einer Verbesserung des Probenschutzes gearbeitet werden. Des weiteren bieten sich in-situ Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften an.

## Abstract

This thesis investigates the structural and magnetic properties of oxidized Gd nanoparticles. The nanoparticles have a bimodal size distribution with maxima at 5,4 nm and 35,8 nm. The reduction of these nanoparticles into a metallic state is tested by reactive H plasma at high temperature under UHV conditions.

For this purpose, colloidal Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, prepared by laser ablation in water, are deposited onto a Si substrate and analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy after plasma treatment. The magnetic properties of dried Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and plasma treated samples are measured by a magnetometer.

X-ray photoelectron spectroscopy spectra show decreasing Gd 3d binding energies after plasma treatment at 600 °C and secondary peaks that arise from the appearance of conduction electrons in the Gd. These results indicate a successful reduction of the oxidized nanoparticles. Based on the O 1s peaks not only the creation of metallic Gd but also the occurrence of Gadolinium hydroxide may be possible during H plasma treatment.

The magnetic measurements of the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder at 300 K result in a mass susceptibility of  $\chi_{mass} = (1,675 \pm 0,008) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ . From comparison with literature values of bulk Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a paramagnetic mass amount of  $(90,9 \pm 0,4) \%$  is calculated.

It was found that the nanoparticles possess a small metallic amount which shows the properties of ferromagnetic bulk Gd. The quantitative amount of metal is calculated to  $(0,36 \pm 0,01) \%$ , which is located in the biggest nanoparticles of the powder.

The plasma treated sample shows no ferromagnetic signal. With the assumption of completely reduced nanoparticles an estimation of the ferromagnetic saturation moment is calculated to  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ Am}^2$ , which is two to three orders of magnitude above the limit of detection. The reduced nanoparticles probably oxidized again under environmental conditions. The vapor deposited 30 nm thick SiO layer might not be a proper matrix to cover the nanoparticles or is not sufficiently thick to protect nanoparticles with a diameter of more than 100 nm from the oxidation in ambient conditions.

To further ensure the successful reduction of nanoparticles and the conservation of the metallic state, a quantitative verification of the X-ray photoelectron spectroscopy peak positions and an improvement of the sample protection should be worked on in the future. Additionally in situ studies of magnetic properties may be a suitable implementation.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Magnetismus . . . . .	3
2.1.1	Diamagnetismus und Paramagnetismus . . . . .	3
2.1.2	Ferromagnetismus . . . . .	4
2.2	Seltene Erden . . . . .	6
2.2.1	Volumeneigenschaften . . . . .	6
2.2.2	Eigenschaften der Oxide . . . . .	7
2.3	Nanopartikel der 4f-Oxide . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Methodik</b>	<b>8</b>
3.1	Präparation von Nanopartikeln durch Laserablation . . . . .	9
3.2	Aufbau des UHV-Systems . . . . .	10
3.2.1	Reduktion mittels H-Plasma . . . . .	11
3.2.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	12
3.3	Magnetometrie . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>15</b>
4.1	Morphologie und Struktur der Gd- und Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nanopartikel . . . . .	15
4.2	Elektronische Eigenschaften der Gd- und Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nanopartikel . . . . .	18
4.3	Magnetische Eigenschaften . . . . .	21
4.3.1	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nanopartikel . . . . .	22
4.3.2	Gd-Nanopartikel . . . . .	25
	<b>Danksagung</b>	<b>29</b>
	<b>Anhang</b>	<b>30</b>
	<b>Literatur</b>	<b>31</b>

# 1 Einleitung und Motivation

Nanomaterialien erfahren aufgrund ihrer besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften ein weltweit wachsendes Interesse. Nanomaterialien sind oft als Teilchen oder Strukturen definiert, die in mindestens einer Dimension auf eine Größe von unter 100 nm eingeschränkt sind. Aufgrund ihrer kleinen Größe lassen sich oft veränderte Eigenschaften im Vergleich zu großen Volumenmaterialien beobachten. Dies führt zu einigen potenziellen Anwendungsmöglichkeiten in der Technologie.

So sind seit den letzten Jahren magnetische Nanopartikel von besonders großem Interesse in der Industrie. Ein Anwendungsbeispiel ist der Bereich der Datenspeicherung [1]. Die Anwendung in diesem Bereich wird allerdings durch eine einzigartige Eigenschaft der magnetischen Nanopartikel erschwert, dem sogenannten Superparamagnetismus, welcher noch näher in dieser Arbeit erläutert wird. Da Nanopartikel in derselben Größenordnung wie biologische Systeme sind, folgern daraus viele Anwendungsmöglichkeiten im medizinischen Bereich der Diagnose und Therapie [2]. So werden bereits  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel zur Kontrastverbesserung in der Magnetresonanztomographie eingesetzt, da sie zu einer Reduzierung der Spin-Gitter-Relaxationszeit führen. Mit organischen Molekülen funktionalisierte Nanopartikel können gezielt Zellen im Körper erreichen und so zur Hyperthermie (magnetisches Heizen der Körperzellen, um zum Beispiel Krebszellen zu zerstören) und zur Versorgung von Medikamenten bestimmter Stellen innerhalb des Körpers angewendet werden.

Nanopartikel besitzen ein sehr großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis, was zu einer hohen chemischen Reaktivität und einer stark durch die Oberfläche beeinflussten elektronischen Struktur führt. Für die Synthese von Nanopartikeln gibt es bereits vielfältige Methoden, die unterschiedliche Ergebnisse in Form, Struktur, Agglomeration und Größenverteilung der Partikel liefern. Dabei unterscheidet man grundsätzlich zwischen *Bottom-up*-Verfahren, bei denen sich Nanopartikel durch chemische Reaktionen aus atomaren oder molekularen Strukturen bilden, und *Top-down*-Verfahren, bei denen die Nanopartikel mittels mechanischer Einwirkung auf ein Volumenmaterial entstehen.

In dieser Bachelorarbeit werden  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel, die mittels Laserablation hergestellt wurden, auf ihre strukturellen und magnetischen Eigenschaften untersucht. Gadolinium gehört zu den Elementen der seltenen Erden, welche aufgrund ihrer isolierten 4f-Elektronenschale besondere magnetische und spektroskopische Eigenschaften haben. Die ungepaarten 4f-Elektronen führen zu sehr hohen magnetischen Momenten, welche die seltenen Erden besonders attraktiv für magnetische Anwendungen macht.

Ein großes Problem der Nanopartikel seltener Erden ist, dass sie unter Umgebungsbedingungen sofort oxidieren, wodurch sie ihre vorteilhaften Eigenschaften verlieren können. Deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel zuerst als Pulver zu untersuchen und sie anschließend in ihren metallischen Charakter zu bringen, also den Sauerstoff aus der Verbindung zu entfernen. Dafür werden die Nanopartikel innerhalb eines UHV-Systems mit einem Wasserstoffplasma geätzt. Mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie werden die Proben anschließend auf ihre elektronische Struktur, mithilfe eines Magnetometers auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Zu der Reduktion von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel mittels Wasserstoffplasma existieren bisher noch keine wissenschaftlichen Veröffentlichungen, deshalb ist diese Arbeit unter anderem als Erprobung dieser Methodik anzusehen. Weiterhin ergeben sich unter der Annahme einer erfolgreichen Reduktion folgende Fragestellungen: Welche magnetischen Eigenschaften besitzen die Gd-Nanopartikel im Vergleich zum Volumenmaterial? Sind besondere magnetische Phasen beobachtbar?

Dafür werden zunächst in Kapitel 2 einige physikalische Grundlagen wie der Magnetismus, die seltenen Erden und die Eigenschaften von Nanopartikeln eingeführt. In Kapitel 3 werden die experimentellen Methoden zur Probenherstellung, Probenpräparation und Charakterisierung vorgestellt. Schließlich werden in Kapitel 4 Ergebnisse der strukturellen, elektronischen und magnetischen Untersuchungen der Proben dargestellt und diskutiert.

## 2 Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen zum Verständnis der Ergebnisse dargestellt. Dafür werden in Kapitel 2.1 verschiedene Arten des Magnetismus eingeführt. In Kapitel 2.2 werden die elektrischen und magnetischen Eigenschaften seltener Erden und ihrer Oxide erläutert. Schließlich wird in Kapitel 2.3 das wesentliche Verhalten von Nanopartikeln, insbesondere Nanopartikel der 4f-Oxide, dargestellt.

### 2.1 Magnetismus

Die Ursachen für den Magnetismus sind elektrische Ströme und magnetische Momente von Elementarteilchen. Eine wichtige Kenngröße von Festkörpern ist dabei die Magnetisierung  $\mathbf{M} = \mathbf{m}/V$ , die sich aus der Summe der atomaren magnetische Momente  $\mathbf{m} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$  pro Volumen  $V$  zusammensetzt. Wichtige Klassifizierungen der magnetischen Eigenschaften sind hierbei der Diamagnetismus, Paramagnetismus und Ferromagnetismus, auf die in Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 näher eingegangen wird.

#### 2.1.1 Diamagnetismus und Paramagnetismus

Bei diamagnetischen Materialien liegt ohne äußeres Feld keine Magnetisierung vor. Legt man an das Material ein äußeres Magnetfeld an, werden magnetische Momente im Festkörper induziert, welche dem äußeren Feld entgegenwirken. Ursache dafür ist die Larmor-Präzession der Elektronen um die Richtung des Magnetfeldes. Dieser durch das äußere Magnetfeld induzierte Strom der Elektronen ist so gerichtet, dass nach der Lenzschen Regel die magnetischen Momente dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt sind. Das resultierende magnetische Moment lautet

$$m = -\frac{Ze^2}{4\pi m_e} B_{ext} \pi \langle r_a^2 \rangle. \quad (1)$$

Hierbei ist  $Z$  die Anzahl der Elektronen und  $\langle r_a^2 \rangle$  das mittlere Abstandsquadrat der Elektronen von der Drehachse um den Atomkern.

Paramagneten besitzen auch ohne angelegtes Magnetfeld atomare magnetische Momente, die durch thermische Energie jedoch so ausgerichtet sind, dass sich das gesamte magnetische Moment, und damit auch die Magnetisierung, aufhebt. Die Ursache für die atomaren magnetischen Momente sind einerseits ungepaarte Elektronen in teilweise gefüllten Elektronenschalen (Langevin-Paramagnetismus) und andererseits delokalisierte Leitungselektronen in Metallen (Pauli-Paramagnetismus). Weiterhin treten bei endlichen Temperaturen auch angeregte Atomzustände auf, die einen weiteren paramagnetischen Beitrag liefern (Van Vleck-Paramagnetismus). Oft reicht nur die Betrachtung des Langevin-Paramagnetismus aus, da die anderen beiden Beiträge in vielen Fällen um einige Größenordnungen kleiner sind [3, S. 665-690]. Alle Materialien sind zwar diamagnetisch, in Anwesenheit von Paramagnetismus kann der diamagnetische Anteil jedoch vernachlässigt werden, da dieser betragsmäßig wesentlich kleiner ist.

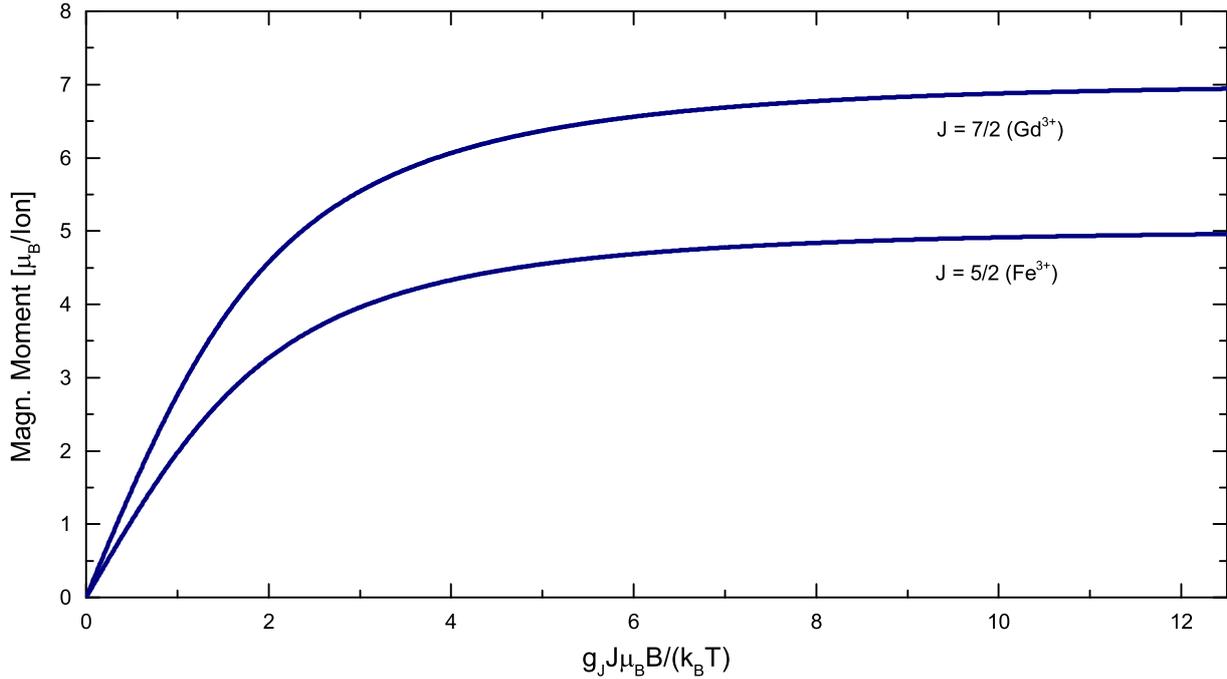
Die atomaren magnetische Momente ergeben sich nach dem Pauli-Prinzip und den Hund'schen Regeln zu

$$\mu_J = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} = \mu_{BP}, \quad (2)$$

wobei

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3)$$

der Landé'sche g-Faktor ist, der sich aus der Gesamtspinquantenzahl  $S$ , der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  zusammensetzt. Ferner ist  $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$



**Abbildung 1:** Brillouin-Funktionen für unterschiedliche  $J$ . Dargestellt ist das magnetische Moment als Funktion von  $x = g_J J \mu_B B / (k_B T)$  für  $J = 7/2$  und  $J = 5/2$  [4, S. 334f].

das Bohrsche Magneton und  $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$  die effektive Magnetonezahl. Legt man nun ein äußeres Magnetfeld an und setzt für die Gesamtheit der magnetischen Momente ein Zweiniveausystem an, erhält man für die Magnetisierung das Curie-Brillouin-Gesetz

$$M = N g_J J \mu_B B_J(x), \quad (x := g_J J \mu_B B / (k_B T)) . \quad (4)$$

Hierbei ist  $N$  die Gesamtzahl der Atome,  $k_B T$  die thermische Energie und  $B_J$  die Brillouin-Funktion, definiert als

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) . \quad (5)$$

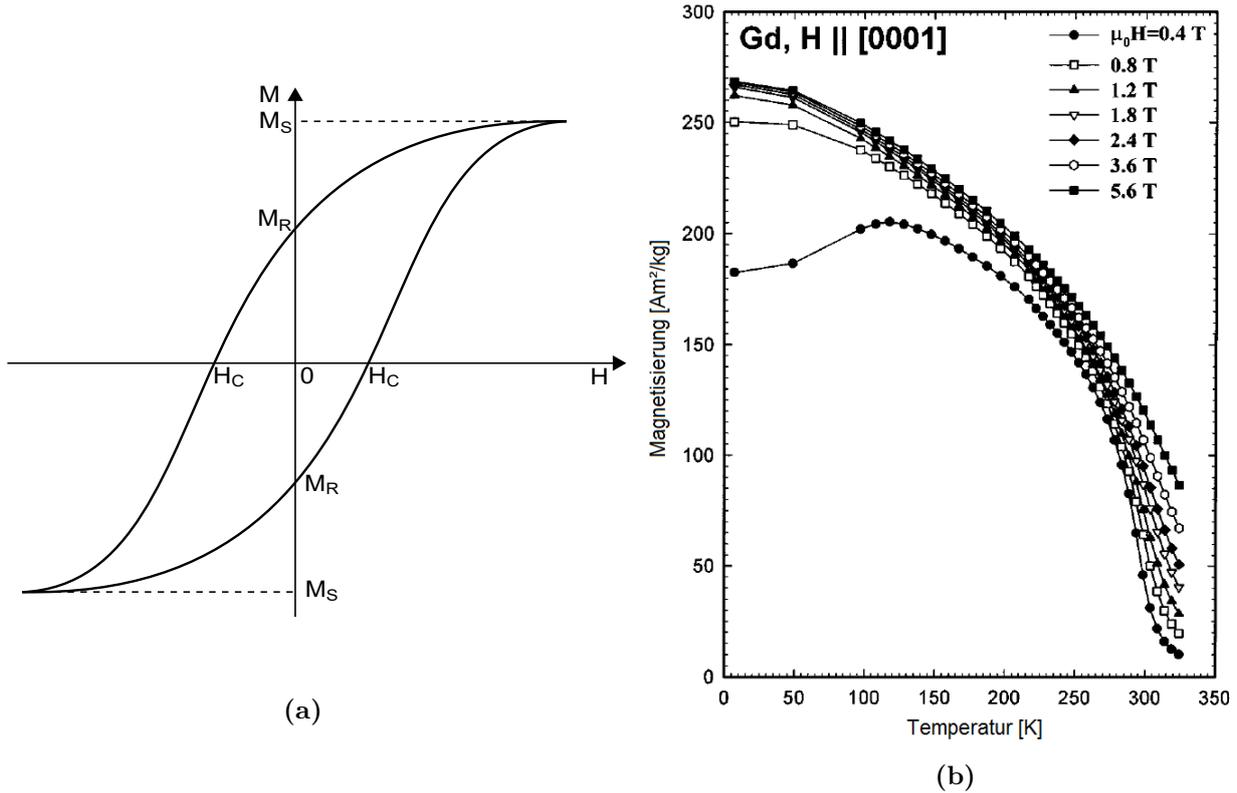
Für  $x \ll 1$  ergibt sich für die als magnetische Suszeptibilität  $\chi$  bezeichnete Größe

$$\chi = \frac{M}{B} \approx \frac{N p^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} . \quad (6)$$

Diese Gleichung ist als Curie-Gesetz bekannt,  $C$  wird Curie-Konstante genannt. In Abb. 1 ist die Magnetisierung pro Ion mithilfe der Brillouin-Funktion geplottet. Die Magnetisierung sättigt für große  $x$ , also hohe Magnetfelder beziehungsweise niedrige Temperaturen. Im Bereich von kleinen  $x$  ist das lineare Curie-Gesetz gültig. Die Theorie zeigt eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten für  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ( $J = 7/2$ ) und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ( $J = 5/2$ ) [4, S. 334f].

### 2.1.2 Ferromagnetismus

Ein ferromagnetisches Material besitzt unterhalb einer spezifischen Temperatur, der Curie-Temperatur  $T_C$ , eine spontane Magnetisierung ohne angelegtes Magnetfeld. Dies liegt an der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten Atomorbitalen. Diese Wechselwirkung begünstigt eine parallele Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente im Material. Es bilden sich sogenannte



**Abbildung 2:** (a) Hystersekurve eines Ferromagneten. Aufgetragen ist die Magnetisierung  $M$  in Abhängigkeit des äußeren Feldes  $H$ .  $M_S$  ist die Sättigungsmagnetisierung,  $H_C$  das Koerzitivfeld, bei dem die Remanenz  $M_R$  aufgehoben wird. Die untere Kurve entspricht einem Durchgang des Feldes vom negativen in den positiven Bereich, die obere Kurve umgekehrt. (b) Temperaturabhängige Magnetisierung eines Gd-Einkristalls bei unterschiedlichen Feldern. Es wurde eine Curie-Temperatur von  $T_C = 294$  K ermittelt [5].

Weissche Bezirke bestimmter Größe, innerhalb derer alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind. Legt man nun ein äußeres Magnetfeld an, so schrumpfen die Weisschen Bezirke, die nicht parallel zum Magnetfeld ausgerichtet sind. Ähnlich wie beim Paramagneten erreicht hier die Magnetisierung auch einen Sättigungswert  $M_S$  bei hohen Magnetfeldern. Die feldabhängige Magnetisierung eines Ferromagneten ist in Form einer sogenannten Hysterese beispielhaft in Abb. 2a dargestellt. Bei der Aufnahme einer Hysteresekurve wird das gesamte magnetische Moment in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes aufgenommen. Das Feld wird dabei einmal aus dem negativen in den positiven Bereich gefahren und anschließend umgekehrt. Bei einem Paramagneten würde dies zu zwei identischen Kurven führen, da, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, die makroskopische Magnetisierung ohne angelegtes Feld verschwindet. Bei einem Ferromagneten bleibt aber eine Restmagnetisierung, die sogenannte Remanenz  $M_R$  zurück. Erst sobald das Koerzitivfeld  $H_C$ , welches in die entgegengesetzte Richtung wie die Remanenz wirkt, erreicht wird, ist die Remanenz wieder aufgehoben. Dies führt zu der typischen Hysteresekurve eines Ferromagneten.

Der ferromagnetischen Ordnung wirkt die thermische Energie entgegen, oberhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  verliert das Material seine spontane Magnetisierung. Für einen Ferromagneten gilt das angepasste Curie-Weiss-Gesetz für die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (7)$$

Dieses Gesetz beschreibt das paramagnetische Verhalten eines Ferromagneten oberhalb der Ordnungstemperatur  $T_C$ . In Abb. 2b ist der temperaturabhängige Verlauf der Magnetisierung eines Gd-Einkristalls dargestellt [5]. Das Gd besaß eine hcp-Kristallstruktur, das äußere Magnetfeld  $H$  wurde parallel zur c-Achse der Probe angelegt. Unterhalb der Curie-Temperatur lässt sich das Temperaturverhalten eines Ferromagneten mithilfe der allgemeinen Form des Blochschen Magnetisierungsgesetzes beschreiben:

$$M(T) = M(0) \cdot (1 - \alpha T^\gamma) . \quad (8)$$

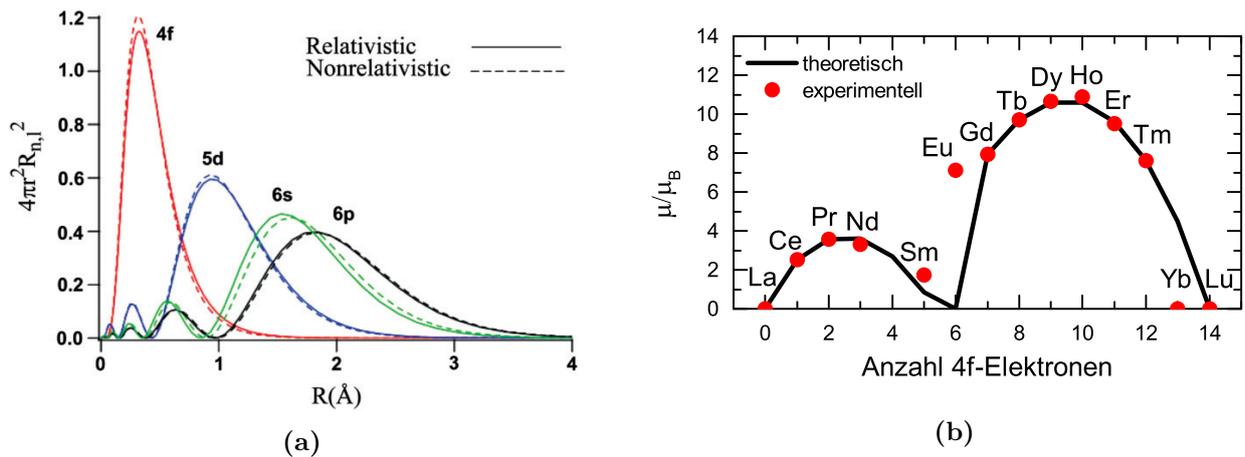
Dabei ist  $M(0)$  die Magnetisierung am Temperaturnullpunkt. Der kritische Exponent  $\gamma$  liegt für Volumenmaterialien typischerweise bei  $\gamma = 3/2$ , zeigt aber für Nanostrukturen Variationen, die von der Geometrie und Umgebung des Materials abhängen [6]. Der Faktor  $\alpha$  ist abhängig vom quantenmechanischen Austauschintegral und den strukturellen Eigenschaften des Materials.

## 2.2 Seltene Erden

Die seltenen Erden sind die chemischen Elemente Scandium und Yttrium aus der dritten Nebengruppe und die 15 Lanthanoide von Lanthan (Ordnungszahl 57) bis Lutetium (Ordnungszahl 71). Die seltenen Erden besitzen aufgrund ihrer vergleichbaren elektronischen Struktur ähnliche chemische Eigenschaften. In Kapitel 2.2.1 wird auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Lanthanoide eingegangen, in Kapitel 2.2.2 auf die Eigenschaften oxidierter Lanthanoide.

### 2.2.1 Volumeneigenschaften

Im Grundzustand besitzen die Lanthanoide die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ . Sie kennzeichnen sich durch das Auffüllen der 4f-Schale,  $n$  läuft von 0 (Lanthan) bis 14 (Lutetium). In Abb. 3a ist beispielhaft die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen von Samarium aufgetragen [7]. Es lässt sich erkennen, dass die 4f-Schale deutlich näher am Kern ist als die 5d- und 6s-Schalen, sie ist praktisch isoliert. Dies führt dazu, dass sich die magnetischen Momente der Lanthanoide hauptsächlich über den Langevin-Paramagnetismus der 4f-Elektronen beschreiben lassen können. Dabei besitzt Holmium mit  $10,89\mu_B$  das höchste magnetische Moment aller in der Natur vorhandenen chemischen Elemente. In Abb. 3b sind die atomaren magnetischen Momente der Lanthanoide dargestellt. Die theo-



**Abbildung 3:** (a) Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen von Sm. Die nichtrelativistische Lösung wurde mit der Schrödinger-Gleichung ermittelt, die relativistische Lösung mit der Dirac-Gleichung [7]. (b) Theoretische (0 K) und experimentelle magnetische Momente der Lanthanoide [8, S. 1-7]. Das magnetische Moment ist in Einheiten des Bohrschen Magnetons  $\mu_B$  aufgetragen.

retischen Werte wurden mithilfe der Hundschen Regeln nur unter Berücksichtigung der 4f-Elektronen berechnet. Trotzdem ist für die meisten Elemente eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu beobachten. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die 4f-Elektronen im metallischen Zustand lokalisiert sind und die magnetischen Eigenschaften den freien trivalenten Ionen, bei denen die 5d- und 6s-Elektronen fehlen, ähneln. Die äußeren 5d- und 6s-Elektronen sind delokalisierte Leitungselektronen und tragen deshalb kaum zum magnetischen Moment bei, vermitteln aber innerhalb des Festkörpers Wechselwirkungen, die bedeutend für die magnetischen Ordnungen in den Lanthanoiden sind [9, S. 16f]. Die Abweichungen für Samarium, Europium und Ytterbium entstehen durch thermische Anregungen, welche die Elektronenkonfiguration verändern.

Die meisten Lanthanoide sind paramagnetisch bei Raumtemperatur und besitzen eine hcp-Gitterstruktur [10]. Gadolinium ist ferromagnetisch unterhalb 293 K, Terbium unterhalb 230 K. Dysprosium, Holmium, Erbium und Thulium haben bei tieferen Temperaturen einen Phasenübergang in eine antiferromagnetische Phase. Der Antiferromagnetismus ist eine geordnete Phase, bei dem (vereinfacht betrachtet) benachbarte magnetische Momente antiparallel zueinander geordnet sind, was zu einer verschwindenden makroskopischen Magnetisierung im Nullfeld führt. Bei noch tieferen Temperaturen werden diese Elemente auch ferromagnetisch. Cerium, Neodym und Samarium haben unterhalb von etwa 10 K eine antiferromagnetische Phase, bei den restlichen Lanthanoiden wurde keine magnetische Ordnung beobachtet.

Wie zuvor beschrieben, kann die magnetische Ordnung durch die Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten Atomorbitalen verursacht werden. Dies wird als direkter Austausch bezeichnet. Da aber die 4f-Schale, welche für die hohen magnetischen Momente der Lanthanoide sorgt, relativ nahe am Kern liegt und damit kaum Überlapp zwischen benachbarten Atomorbitalen stattfindet, kann dies nicht die Ursache für die magnetische Ordnung sein. Begründet wird die magnetische Ordnung der Lanthanoide durch den indirekten Austausch der Leitungselektronen der 5d- und 6s-Schalen mit der lokalisierten 4f-Schale. Dieser indirekte Austausch wird als RKKY-Wechselwirkung (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida-Wechselwirkung) bezeichnet [11]. Ein Leitungselektron führt eine Coulomb-Wechselwirkung mit einem 4f-Elektron des Ions aus, was zu einer parallelen oder antiparallelen Stellung des Spins von dem Leitungselektron zum Ion führt. Dieses Leitungselektron wandert nun mit dieser Spinrichtung weiter durch den Festkörper und verursacht so eine parallele oder antiparallele Anordnung der Ionen. Dieser langreichweitige Mechanismus zeigt oszillatorisches Verhalten und führt so zu einer ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Ordnung je nach Abstand der Atome zueinander.

### 2.2.2 Eigenschaften der Oxide

Die Lanthanoide haben tendenziell eine hohe chemische Reaktivität und oxidieren daher sehr schnell unter Umgebungsbedingungen [12]. Der trivalente Zustand ist am häufigsten vorhanden, was zu chemischen Verbindungen mit einem Verhältnis Metall zu Sauerstoff von 2:3, wie zum Beispiel  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , führt. Die Oxidation hat Auswirkungen auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Lanthanoide. Die 5d und 6s-Elektronen führen eine kovalente Bindung mit den Sauerstoff-Atomen durch. Die Oxide verlieren deshalb einen großen Teil ihrer elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zum metallischen Zustand. Die Bindung hat auch Auswirkungen auf die restlichen Elektronen der Lanthanoide, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit sich näher zum Kern verschiebt. Dies führt zu einer Erhöhung der Elektronen-Bindungsenergien, was sich gut mit der Photoelektronenspektroskopie nachweisen lässt. Weiterhin beeinflusst die Oxidation die Austauschwechselwirkung der Atome. So verlieren die meisten Oxide ihre ferromagnetischen Eigenschaften und sind über den gesamten Temperaturbereich paramagnetisch [13, S. 121-123].

## 2.3 Nanopartikel der 4f-Oxide

Nanopartikel sind Atomverbände mit Durchmessern im Bereich von 1-100 nm. Nanopartikel besitzen im Gegensatz zum Volumenmaterial besondere chemische und physikalische Eigenschaften, die im Wesentlichen durch das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und ihre kleine Partikelgröße gekennzeichnet sind. Der große Oberflächenanteil führt dazu, dass Nanopartikel eine erhöhte Oberflächenenergie und erhöhte Oberflächenladungen haben. Folgen sind unter anderem Oberflächenspannungen und eine Veränderung thermodynamischer Eigenschaften durch die zusätzliche Energie [14, S. 1-69]. Dazu gehört eine starke chemische Reaktivität der Oberfläche, welche die Oxidation der Lanthanoide weiter beschleunigt. Weiterhin nehmen Van-der-Waals-Kräfte an Bedeutung zu und verursachen eine Agglomeration von Nanopartikeln, die oft unerwünscht ist.

Die Partikelgröße nimmt auch Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln. Unterhalb einer bestimmten Partikelgröße können Nanopartikel mit nur einer ferromagnetischen Domäne entstehen. Das Partikel besitzt eine Gitterstruktur, welche eine bevorzugte Magnetisierungsrichtung besitzt. Um diese Magnetisierungsrichtung zu verändern, ist eine bestimmte Energie, die sogenannte Anisotropieenergie, notwendig. Ist nun die thermische Energie größer als die Anisotropieenergie, so wird sich die Magnetisierungsrichtung kontinuierlich verändern. Dieser Effekt wird als Superparamagnetismus bezeichnet. Die nötige Temperatur für diesen Vorgang wird auch Blocking-Temperatur  $T_B$  genannt. Da die Messung der Magnetisierung einen deutlich längeren Zeitraum als die Änderung der Magnetisierungsrichtung in Anspruch nimmt, erscheint das ferromagnetische Nanopartikel paramagnetisch.

Ein besonderer Typ von Nanopartikeln sind die sogenannten Kern-Hülle-Nanopartikel (englisch: *core-shell nanoparticles*). Sie zeichnen sich durch unterschiedliche Materialien im Kern und in der Hülle des Partikels aus. Eine solche Kern-Hülle-Struktur kann zum Beispiel bei größeren Nanopartikeln der Lanthanoide entstehen. Die Außenschicht oxidiert einige Nanometer tief in das Partikel hinein und schützt so den Kern vor weiterer Oxidation. Der Kern behält seine metallischen Eigenschaften, während die Hülle die Eigenschaften des Oxides besitzt.

Nanopartikel seltener Erden sind noch ein relativ junges Forschungsgebiet, deshalb sind physikalische Untersuchungen an diesen noch nicht weit verbreitet. Die magnetischen Eigenschaften für  $Gd_2O_3$ -Nanopartikel im Bereich von 18-66 nm wurden bei 300 K untersucht [15]. Diese zeigten alle paramagnetisches Verhalten und wiesen größenunabhängige, vergleichbare Werte der magnetischen Momente wie beim Volumenmaterial auf. Auch wurden  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ -Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 4 nm auf ihr magnetisches Temperaturverhalten geprüft [16], welche ein superparamagnetisches Verhalten der Nanopartikel aufwiesen. Weiterhin wurden gesputterte Gd-Filme mit 50 nm Schichtdicke auf einem Si-Substrat untersucht [17]. Dort wurden ähnliche Werte für die Curie-Temperatur und Sättigungsmagnetisierung wie bei Volumenkristallen für Gd bestätigt. Bei der temperaturabhängigen Messung der Magnetisierung kamen magnetische Phasenübergänge zum Vorschein, die entweder auf eine Änderung der Gitterstruktur des Gadoliniums von einem hcp- zu einem fcc-Gitter oder superparamagnetische Übergänge schließen lassen [ebd.].

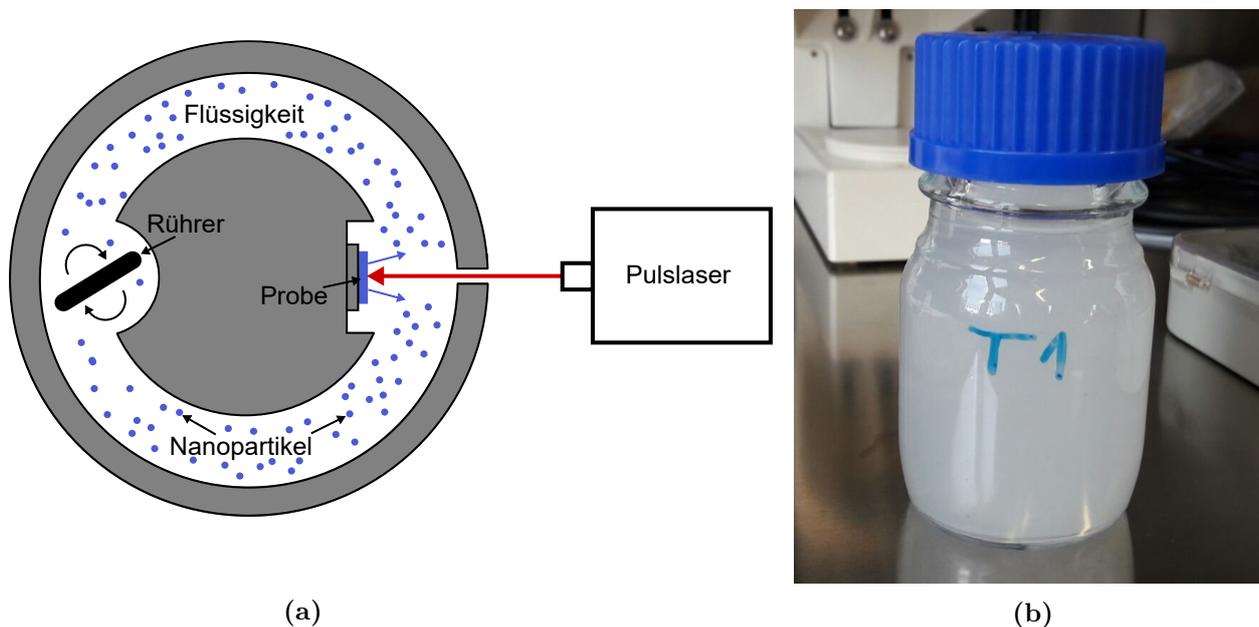
## 3 Methodik

Dieses Kapitel befasst sich mit der experimentellen Methodik der vorliegenden Arbeit. Kapitel 3.1 beschreibt das von der AG Barcikowski der Universität Duisburg-Essen angewandte Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden. Kapitel 3.2 beschreibt das Ultrahochvakuum-System, in der die Proben mittels Wasserstoff-Plasma (H-Plasma) bearbeitet und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie durchgeführt wird. Schließlich werden in Kapitel 3.3 die beiden Verfahren zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften, das *superconducting quantum*

*interference device magnetometer* (kurz: SQUID-Magnetometer) und das *vibrating sample magnetometer* (kurz: VSM), erläutert.

### 3.1 Präparation von Nanopartikeln durch Laserablation

Bei der Laserablation wird mithilfe eines gepulsten Lasers die Oberfläche eines Materials abgetragen. Der schematische Aufbau der für diese Arbeit verwendeten Methodik ist in Abb. 4a dargestellt. Es wird ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit der Wellenlänge 532 nm verwendet, welcher auf die Probenoberfläche fokussiert wird. Die Pulsdauer des Lasers beträgt 8 ns und die Pulsfrequenz liegt bei 10 kHz. Die Beschussdauer für ein Flüssigkeitsvolumen der Kammer von 30 ml beträgt 1 min. Die Probe ist ein aus Pulver gesintertes Stück Gd/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches sich in reinem Wasser befindet. Damit sich die aus der Probe gelösten Nanopartikel gleichmäßig verteilen, befindet sich in der Flüssigkeit ein motorisierter Rührer.



**Abbildung 4:** (a) Schematischer Aufbau der gepulsten Laserablation in einer Flüssigkeit. Der Puls laser beschießt die Probe und löst dabei Nanopartikel aus der Oberfläche heraus. Es wird eine dynamische Strahlführung verwendet, um eine effiziente und gleichmäßige Abtragung der Probe zu ermöglichen. Um die Nanopartikel gleichmäßig in der Flüssigkeit zu verteilen, befindet sich auf der anderen Seite der Flüssigkeitskammer ein motorisierter Rührer. (b) Durch Rotationsverdampfung konzentriertes Kolloid aus Wasser und Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikeln.

Beim Auftreffen des Laserpulses werden Atome, Ionen, kleine Cluster und Elektronen aus der Oberfläche herausgelöst. Dadurch entsteht eine Kavitationsblase aus heißem Plasma auf der Oberfläche. Die Blase hat eine Lebensdauer im Bereich von Mikrosekunden [18]. Innerhalb der Plasmablase entstehen Temperaturen von bis zu 7000 K, durch Kristallisation und Nukleation folgt eine Bildung der Nanopartikel [19]. Während des Schrumpfungsprozess ist die Temperatur im Inneren der Blase konstant, was eine Bildung der Nanopartikel unter konstanten thermodynamischen Bedingungen erlaubt [20]. Die genaue Größenverteilung ist abhängig von vielen Parametern wie der Pulsdauer, der übertragenen Pulsenergie, der Probenbeschaffenheit und der verwendeten Flüssigkeit. Weil die Plasmablase eine abschirmende Wirkung auf die Laserpulse hat, wird eine dynamische Strahlführung verwendet. Dies ermöglicht einerseits eine höhere Abtragsrate der Nanopartikel und andererseits eine gleichmäßige Abtragung der Probe.

Die so entstandene Lösung aus Wasser und Nanopartikeln (auch Kolloid genannt) wird in einem Glas

gesammelt. Nun lässt sich mithilfe einer Zentrifuge eine Größentrennung der Nanopartikel durchführen. Will man außerdem die Konzentration der Nanopartikel in der Flüssigkeit erhöhen, so kann ein Rotationsverdampfer verwendet werden. Das Ergebnis der konzentrierten  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Reinstwasser-Lösung ist in Abb. 4b zu sehen. Diese wurde von Tim Schmitz der AG Barcikowski der Universität Duisburg-Essen hergestellt und ist der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Die Nanopartikel können in dieser Form nicht von den verwendeten Messmethoden untersucht werden. Dafür kann die Lösung einerseits getrocknet werden, um ein Pulver aus  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln zu erhalten. Dieses kann dann



**Abbildung 5:** Verwendete Methodik zur Herstellung der verwendbaren Proben. Es befinden sich  $300\ \mu\text{l}$   $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Reinstwasser-Lösung auf einem Si-Substrat. Die Lösung trocknet an Luft unter Laborbedingungen, die Nanopartikel setzen sich flächendeckend auf dem Substrat ab.

in Magnetometern untersucht werden. Damit die Proben in das UHV-System (siehe Kapitel 3.2) eingebaut werden können, müssen die Nanopartikel zunächst auf ein  $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$  Si-Substrat gebracht werden. Dafür wird ein  $300\ \mu\text{l}$  Tropfen der  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Reinstwasser-Lösung auf das Si-Substrat pipettiert (siehe Abb. 5). Unter Laborbedingungen verdampft das Wasser an der Umgebungsluft innerhalb einiger Stunden. Es bleibt eine flächendeckende Beschichtung von Nanopartikeln auf dem Substrat zurück, was eine optimale Probe für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie bildet.

### 3.2 Aufbau des UHV-Systems

Ein großer Teil der Arbeit wird an einem Ultrahochvakuum-System (kurz: UHV-System) durchgeführt. Ist eine Probe einmal in das System eingebaut, können alle in der Kammer vorhandenen Verfahren in-situ vollzogen werden. Vor dem Einbau der Proben müssen diese auf einen Molybdän-Probenhalter befestigt werden. Dieser kann dann innerhalb der Kammer mithilfe magnetisch gelagerter Transferstäbe verschoben werden. Die meisten Elemente an der Anlage sind beweglich und können durch Manipulatoren verschoben werden, um den Probenhalter präzise durch die Kammern zu führen.

Das UHV wird durch ein System von mehreren Pumpen erzeugt. Die Druckwerte können für die jeweiligen Kammern über Druckmessgeräte abgelesen werden. Drehschieberpumpen wirken als Vorpumpen und erzeugen aus dem Luftdruck ( $1000\ \text{mbar}$ ) ein Feinvakuum im Bereich von  $10^{-3}\ \text{mbar}$ . Ab diesem Bereich können die Turbomolekularpumpen arbeiten und bringen bei einer Drehfrequenz von bis zu  $1500\ \text{Hz}$  die Kammern in den UHV-Bereich. Bei Beginn der Arbeit und jedes Mal nachdem ein Teil der Kammer eine längere Zeit mit der Außenluft in Kontakt kam, wurde die Kammer von außen bei  $130\ ^\circ\text{C}$  ausgeheizt. Dies löst Restmoleküle und angesammelte Feuchtigkeit von den Kammerwänden und reduziert den Druck nach einiger Zeit merklich. So wurden in der Plasma- und Depositionskammer Basisdrücke im Bereich von  $1\text{-}2 \cdot 10^{-8}\ \text{mbar}$  erreicht, in der Analysekommer sogar ein Druck von  $1 \cdot 10^{-10}\ \text{mbar}$ . Dieser Druckbereich ist notwendig, da, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, die Nanopartikel

der Lanthanoide besonders schnell oxidieren.

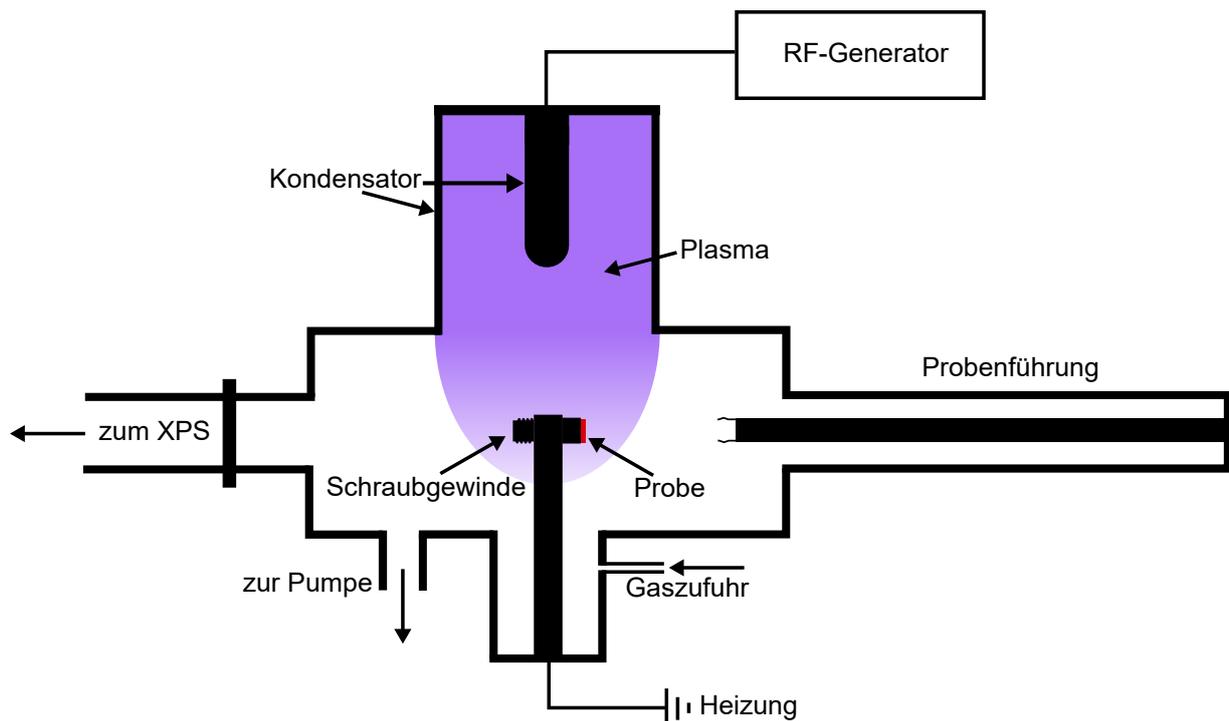
In Kapitel 3.2.1 wird die Plasmakammer beschrieben, in welcher die Proben mittels H-Plasma geätzt werden können. Kapitel 3.2.2 befasst sich mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, dessen Aufbau sich in der zentralen Analysekammer der UHV-Anlage befindet.

Weiterhin befindet sich in der Anlage eine Depositionskammer, die zum Aufdampfen von Schichten auf die Probe benutzt werden kann. Diese wird in der Arbeit verwendet, um die bereits untersuchten Proben mit SiO zu beschichten. Diese Schicht soll die Gd-Nanopartikel vor Oxidation an der Außenluft schützen, um die Proben anschließend in die Magnetometer einzubauen.

### 3.2.1 Reduktion mittels H-Plasma

Ein wesentliches Ziel der Arbeit ist es, die oxidierten Nanopartikel in den metallischen Zustand zu bringen, also den Sauerstoff zu entfernen. Dafür wird eine Behandlung mittels reaktivem H-Plasma erprobt.

Die Plasmakammer ist schematisch in Abb. 6 dargestellt. Vor der Behandlung wird der Molybdän-Probenhalter mithilfe der Probenführung auf das Schraubgewinde gedreht. Außerdem wird die Wasserkühlung angeschaltet, damit die bei der Plasma-Erzeugung verursachte Wärme abgeführt werden kann. Zur Plasmaversorgung steht eine Gasflasche mit Wasserstoff zur Verfügung. Vor dem Einlass des Gases sollte die Turbomolekularpumpe von 1500 Hz auf 900 Hz gestellt werden, um die Pumpe nicht zu beschädigen. Über ein Feindosierventil kann der Fluss des einströmenden Gases kontrolliert werden. Der obere Teil der Kammer bildet einen Kondensator, der an einem Hochfrequenzgenerator



**Abbildung 6:** Schematischer Aufbau der Plasmakammer. Mithilfe einer Probenführung kann der Molybdän-Probenhalter auf das Schraubgewinde in der Mitte gedreht werden. Über ein Feindosierventil kann das Wasserstoffgas in die Kammer geleitet werden. Der obere Teil der Kammer bildet einen Kondensator, der an einen RF-Generator zur Erzeugung des kapazitiven Plasmas (violett) angeschlossen ist. Die Plasmakammer ist über ein Ventil mit dem Rest der Anlage verbunden.

angeschlossen ist. Der Generator kann mit einer Kontrolleinheit gesteuert werden. Um das Plasma zu erzeugen, wird an der Kontrolleinheit die Leistung auf 50 W und die Bias-Spannung auf 270 V gestellt. Die Bias-Spannung wird benötigt, um das kapazitiv betriebene Plasma zu stabilisieren. Durch den Hochfrequenzgenerator entsteht ein elektromagnetisches Feld, dessen Energiezufuhr die Wasserstoffmoleküle ionisiert. Erhöht man nun über das Feindosierventil den Wasserstoffdruck in der Kammer, so kommt es ab einem bestimmten Druck zur kaskadenartigen Stoßionisation der Moleküle und das Plasma zündet. Das Zünden lässt sich über ein Fenster an der blau-violetten Farbe des Plasmas erkennen.

Die Wasserstoffmoleküle reagieren nun mit der Probenoberfläche. Dabei sind eine Vielzahl von chemischen Reaktionsvorgängen möglich, die zur Reduktion erwünschte Reaktion des Gadoliniums wäre die Folgende:

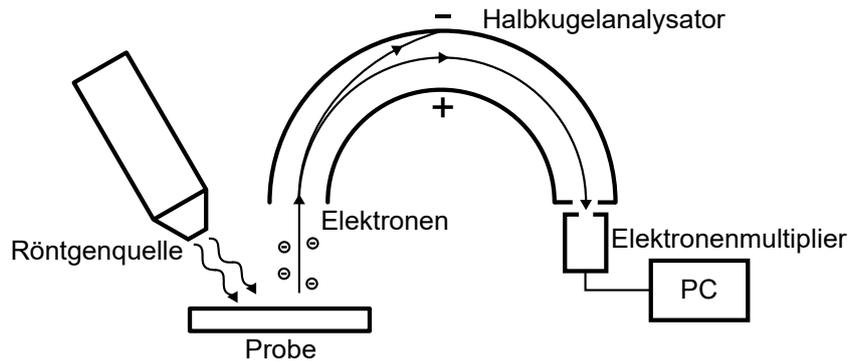


Die Proben verweilen 30 Minuten im Plasma, damit möglichst viele oxidierte Nanopartikel reduziert werden. Diese Methodik zur Reduktion von Oxiden wurde bereits für unterschiedliche Metalle erfolgreich durchgeführt [21, 22]. Daher erhofft man sich bei den  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln ähnliche Ergebnisse. Um die Reaktionsgeschwindigkeit chemisch weiter zu erhöhen, kann die Probenhalterung über eine Heizung auf bis zu 900 °C eingestellt werden. Damit erreicht man Temperaturen von bis zu 630 °C auf der Probe.

Die bei der Reaktion entstehenden Wassermoleküle werden durch die Pumpen abgeführt. Nach dem Ätzvorgang wird die Wasserstoffzufuhr am Feinventil abgestellt, der Hochfrequenzgenerator heruntergefahren und die Wasserkühlung abgestellt. Da die restlichen Wasserstoffmoleküle sehr klein sind, ist es schwierig sie abzupumpen. Dafür wird an der Vorpumpe der Gasballast angeschaltet, damit das Abpumpen des Wasserstoffes erleichtert wird. Nach kurzer Zeit kann die Turbomolekularpumpe wieder auf 1500 Hz gestellt werden. Die behandelte Probe sollte so schnell wie möglich in die Analysekommer geführt werden, da dort der beste Druck in der Anlage herrscht und damit eine erneute Oxidation der Probe verhindert wird. Wurde die Probe aufgeheizt, sollte noch auf eine Abkühlung der Probe auf unter 300 °C gewartet werden, um eine Beschädigung des Molybdän-Probenhalters und des Führungsstabes zu vermeiden. Die Temperatur innerhalb der Kammer kann mithilfe eines Pyrometers abgelesen werden. Da der Kondensatorkopf, die Kammer und der Probenheizer aus Kupfer, Stahl und Molybdän bestehen, sind sie mit kolloidalem Kohlenstoff beschichtet. Damit kann durch das Plasma kein metallisches Material gesputtert werden und sich auf der Probe absetzen. Dies spielt jedoch bei H-Plasma im Gegensatz zu O-Plasma aufgrund der geringen Masse der H-Atome keine wesentliche Rolle.

### 3.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (kurz: XPS für *X-ray photoelectron spectroscopy*) ist eine oberflächensensitive, spektroskopische Methode zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und der elektronischen Zustände eines Festkörpers. In Abb. 7 ist der schematische Aufbau der Röntgenphotoelektronenspektroskopie abgebildet. In der Röntgenröhre werden mithilfe einer Glühkathode Elektronen erzeugt, die mit einer Spannung von 13,5 kV und einer Leistung von 200 W auf ein Aluminium-Target beschleunigt werden. Es entstehen Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung, die auf die Probe treffen. Der Hauptanteil der Strahlung besteht aus der  $\text{Al-K}_\alpha$ -Strahlung, dessen Photonenenergie bei  $E_{Ph} = 1486,65 \text{ eV}$  liegt. Vor dem Anschalten der Aluminium-Röntgenquelle muss die Wasserkühlung angeschaltet werden, da beim Beschuss des Aluminium-Targets Wärme entsteht. Das Prinzip basiert auf dem äußeren Photoeffekt. Die Röntgenstrahlung trifft Elektronen auf der Probe, welche daraufhin aus dieser herausgelöst werden. Durch die Photonenenergie besitzen die gelösten Elektronen eine bestimmte kinetische Energie  $E_{kin}$ , die abhängig von der atomaren Bindungsenergie



**Abbildung 7:** Schematischer Aufbau der Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Die Röntgenstrahlen aus der Röntgenquelle lösen Elektronen mit bestimmter kinetischer Energie aus der Oberfläche der Probe. Mit einem Halbkugelanalysator werden die Elektronen nach ihrer kinetischen Energie selektiert. Die Signal wird über einen Elektronenmultiplier an den Rechner weitergeleitet. Durch Modulation des elektrischen Feldes am Halbkugelanalysator kann so ein Energiespektrum der elektronischen Übergänge der Probe aufgenommen werden.

des Elektrons ist. Die Elektronen gelangen nun in den Halbkugelanalysator, in dem ein elektrisches Feld angelegt ist. Durch Modulation des elektrischen Feldes können so bestimmte kinetische Energien selektiert werden, die durch den Ausgang des Halbkugelanalysators gelangen. Elektronen mit zu hoher oder zu niedriger kinetischer Energie gelangen an die Wände des Halbkugelanalysators und werden nicht detektiert. Das Signal wird mithilfe eines Elektronenmultipliers verstärkt und an den Rechner weitergeleitet. So kann schließlich ein gesamtes Energiespektrum von  $E_{Ph}$  bis 0 eV aufgenommen werden.

Über die Energieerhaltung kann nun die Bindungsenergie  $E_B$  der Elektronen wie folgt berechnet werden:

$$E_B = E_{Ph} - E_{kin} + \phi . \quad (10)$$

Hierbei ist  $\phi$  eine Konstante, die von dem Elektronendetektor abhängig ist, da die Elektronen beim Nachweis einen Teil ihrer kinetischen Energie abgeben müssen.

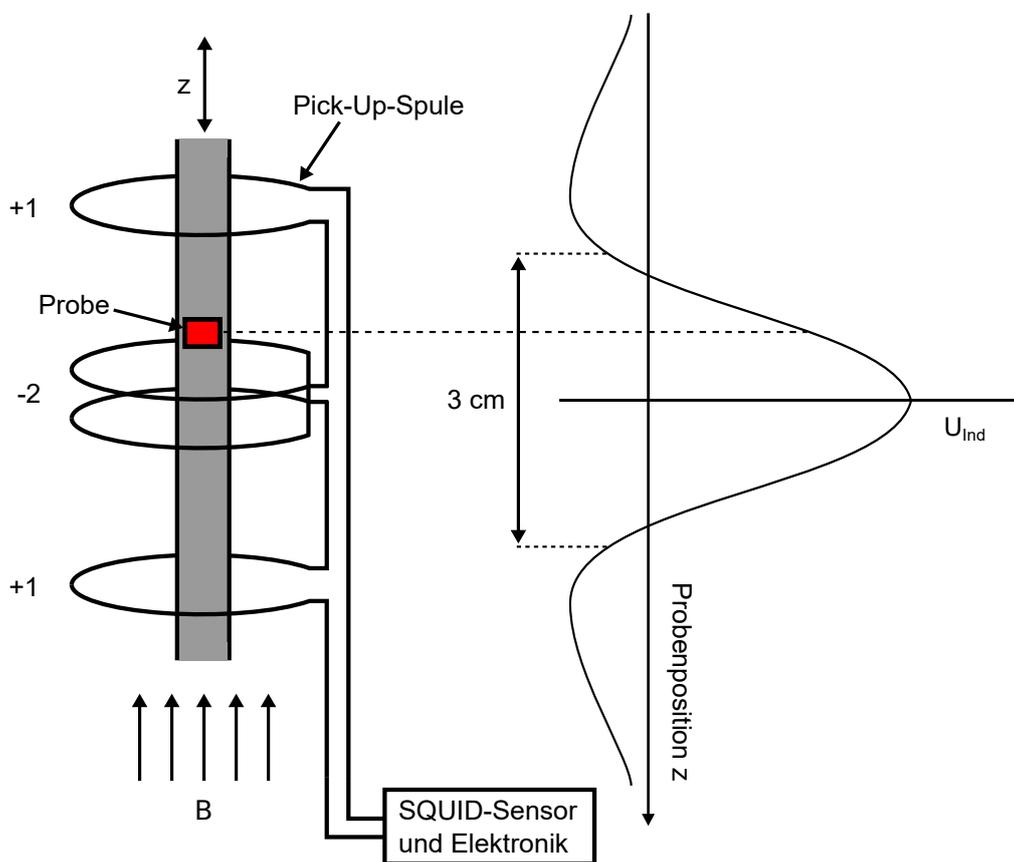
Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist sehr quantitativ und oberflächensensitiv, da die herausgelösten Elektronen innerhalb der Probe aufgrund von Rekombination nur eine sehr geringe Reichweite haben. Daher eignet sich die Methodik sehr gut für die in der Arbeit verwendeten Proben. Es werden nämlich Si-Substrate verwendet, auf denen sich Gd/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel befinden. Wäre die Spektroskopie tiefenauflösend, ist das Signal der Nanopartikel im Vergleich zum Substrat nicht nachweisbar. Bei nicht-leitenden Proben verursacht das Herauslösen von Elektronen eine Aufladung der Probe, was zu einer Verschiebung des Energiespektrums bei der Messung führt. Dies muss bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden.

Die Methodik erlaubt eine Untersuchung der Bindungsenergien der Atomorbitale und deren Spin-Bahn-Aufspaltung. Weiterhin lässt sich die chemische Umgebung der Elemente analysieren. Wie in Kapitel 2.2.2 erläutert, erhöhen sich zum Beispiel die Bindungsenergien von Oxiden im Vergleich zum reinen Element. Die Beobachtung der Peakverschiebungen und Intensitätsverhältnisse ermöglicht so eine Analyse der Oxidation beziehungsweise Reduktion einer Probe, welche in dieser Arbeit durchgeführt wird.

### 3.3 Magnetometrie

Magnetometer erlauben die Messung des makroskopischen magnetischen Momentes einer Probe. Die beiden in der Arbeit verwendeten Magnetometer sind das SQUID-Magnetometer und das VSM der Firma Quantum Design.

Um eine Messung mit dem SQUID-Magnetometer durchzuführen, wird die Probe zunächst in ein Plastikröhrchen eingebaut. Dieses Röhrchen wird an einem Probenstab befestigt, der in das Magnetometer eingelassen wird. Mit Hilfe eines rechnergesteuerten Motors kann so die vertikale Position der Probe im Messgerät kontrolliert werden. Das Prinzip der Signalaufnahme ist in Abb. 8 dargestellt. Um den Probenstab ist ein Pick-Up-Spulensystem aus supraleitendem Draht angeordnet. Die beiden Windungen in der Mitte haben einen umgekehrten Drehsinn im Vergleich zu den äußeren Windungen. Nach der Lenzschen Regel induziert die Änderung des magnetischen Flusses eine Spannung in den Pick-Up-Spulen. Von außen angelegte Magnetfelder und der Probenstab verursachen keine Induktionsspannung, da sich deren Signal aufgrund dieser Spulengeometrie kompensiert. Die Probe hingegen verursacht wegen ihrer kleinen Größe ein Signal beim Durchfahren der Spulen, wie es auf der rechten Seite in Abb. 8 dargestellt ist.



**Abbildung 8:** Schematischer Aufbau der Signalaufnahme eines SQUID-Magnetometers. Die beiden Windungen in der Mitte haben einen umgekehrten Drehsinn im Vergleich zu den äußeren Windungen, sodass nur das Signal der Probe detektiert wird. Nach [23, S. 394] abgebildet.

Die Induktionsspannung wird durch einen SQUID-Sensor und angeschalteter Elektronik in ein magnetisches Moment der Probe umgerechnet. Ein SQUID-Sensor besteht aus einem supraleitenden Ring, durch den ein Strom fließt, der in beide Hälften des Rings aufgespalten wird. In einem supraleitendem

Ring kann sich nur ein ganzzahliges Vielfaches des magnetischen Flussquantums befinden. Findet nun eine Änderung des magnetischen Flusses von außen statt, so wird im Ring ein Kompensationsstrom verursacht, der den magnetischen Fluss auf ein Vielfaches des magnetischen Flussquantums bringt. Mit Hilfe von Josephon-Kontakten (isolierendes Material, durch welche die supraleitenden Cooper-Paare hindurchtunneln können) kann eine Spannung gemessen werden, die abhängig von dem Kompensationsstrom ist. Durch eine angeschaltete Elektronik kann dieses Signal in ein magnetisches Moment umgerechnet werden.

Das SQUID-Magnetometer wird mithilfe von Flüssighelium gekühlt. Um ein schnelles Verdampfen des Heliums zu vermeiden, befindet sich um die Heliumkammer ein Schild, der mit Flüssigstickstoff gefüllt ist. Die Probe kann außerdem durch eine Heizung erwärmt werden. So sind Messungen von 5 bis 400 K mit Feldern von bis zu 5 T mit einer Messempfindlichkeit von  $1 \cdot 10^{-11} \text{ Am}^2$  möglich [24].

Das VSM besitzt einen ähnlichen Aufbau wie das SQUID-Magnetometer. Hierbei wird die Probe in der Nähe der Pick-Up-Spulen mit einer hohen Frequenz (40 Hz) auf und ab bewegt. Das Signal wird mithilfe eines Lock-In-Verstärkers aufgenommen, der auf die Frequenz der Probenvibration eingestellt wird. Das verwendete VSM erlaubt Aufnahmen von 2 bis 1000 K mit Feldern von bis zu 9 T. Die Signale können im Vergleich zum SQUID-Magnetometer schneller aufgenommen werden, die Messempfindlichkeit ist aber niedriger und liegt bei  $1 \cdot 10^{-9} \text{ Am}^2$  [25].

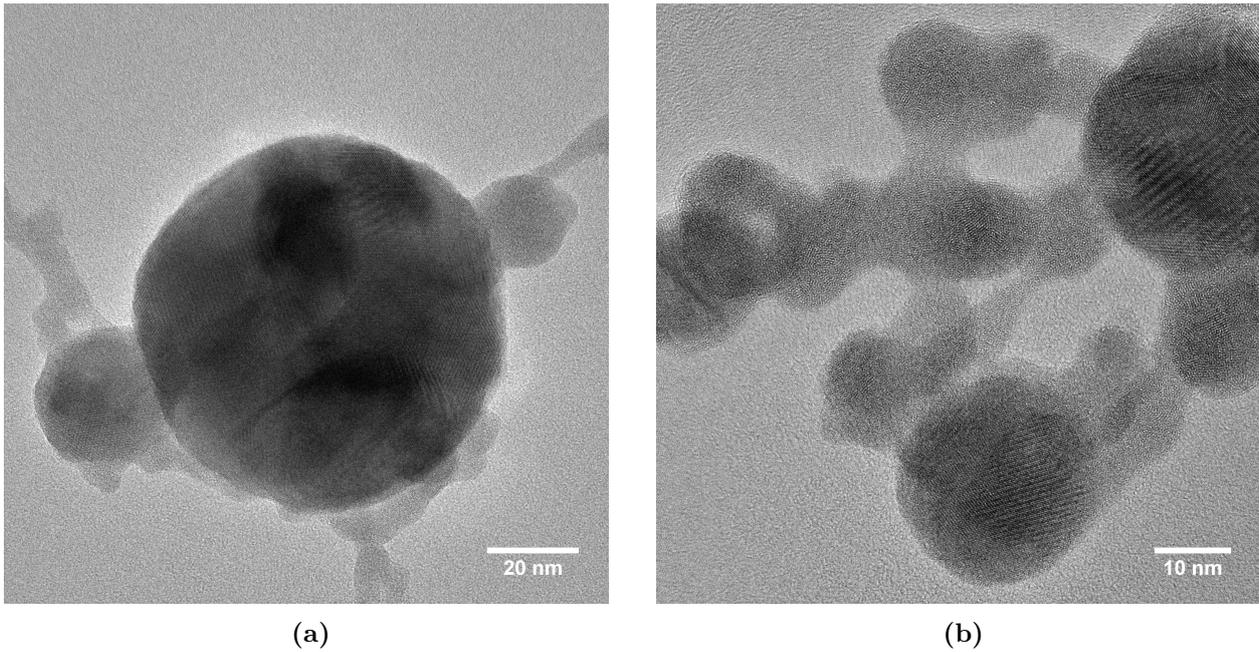
## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der Probenuntersuchungen dargestellt und diskutiert. Dafür werden in Kapitel 4.1 zunächst die Morphologie und Struktur der  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel beschrieben. Dazu gehören im Rahmen der Partikelsynthese von Tim Schmitz und Alexander Heinemann der AG Barcikowski gewonnene Aufnahmen der Nanopartikel mit dem Transmissionselektronenmikroskopie (kurz: TEM), die Bestimmung der Größenverteilung mit einer Scheibenzentrifuge und ein XRD-Diffraktogramm (Röntgendiffraktometer). Zusätzlich wurden Bilder der unpräparierten und präparierten Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop (kurz: REM) aufgenommen. In Kapitel 4.2 werden die elektronischen Untersuchungen mittels XPS dargestellt. Dabei werden die aufgenommenen Spektren der mit H-Plasma bei hohen Temperaturen bearbeiteten Probe mit den Spektren der unbearbeiteten Probe verglichen. Schließlich befasst sich Kapitel 4.3 mit den magnetischen Eigenschaften der Proben.

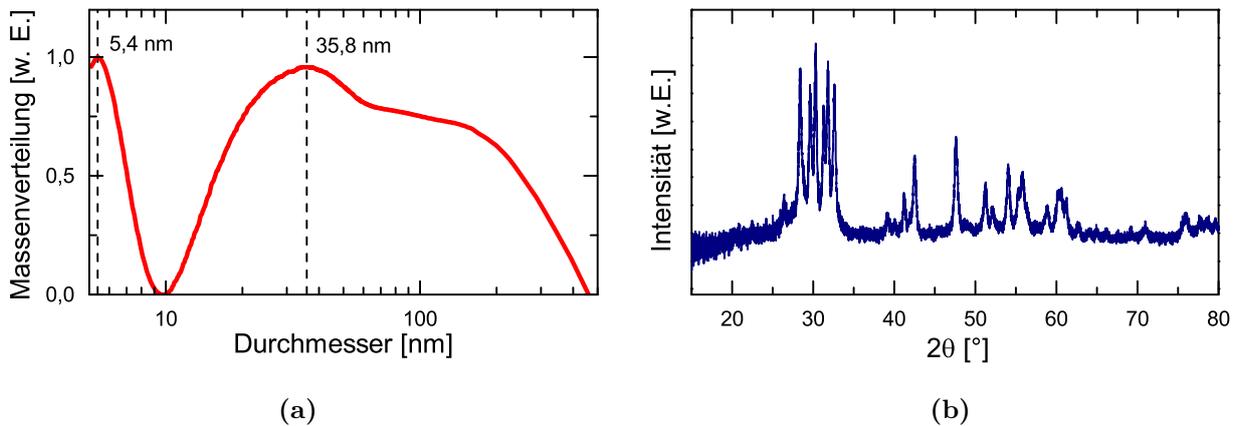
### 4.1 Morphologie und Struktur der Gd- und $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel

In Abb. 9 sind TEM-Aufnahmen der  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel dargestellt, wie sie durch die Laserablation hergestellt wurden. Die Partikel weisen eine annähernd kugelförmige Morphologie auf. Es lassen sich, besonders bei den größeren Partikeln, Inhomogenitäten in der Intensität auf den Nanopartikel-Flächen beobachten. Dies weist auf eine nicht perfekt sphärische Form und die Polykristallinität der Nanopartikel hin. Besonders auffällig sind die erkennbaren Gitterebenen der Partikel, was eine kristalline Struktur der Teilchen bestätigt. Außerdem machen sich fadenartige Strukturen mit einer Breite von unter 5 nm bemerkbar. Eine naheliegende Erklärung wäre die Agglomeration oder Versinterung kleiner Teilchen.

Um die genaue Größenverteilung der Nanopartikel zu ermitteln, wurde die  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Reinstwasser-Lösung mithilfe einer Scheibenzentrifuge untersucht. Durch Sedimentation lässt sich so eine größenabhängige Massenverteilung der Partikel ermitteln, welche in Abb. 10a dargestellt ist. Es stellt sich heraus, dass die durch Laserablation hergestellten Nanopartikel zwei lokale Maxima bei 5,4 nm und 35,8 nm besitzen. Die gesamte Masse der Nanopartikel im Bereich von 100 nm ist ersichtlich größer als die Masse der Nanopartikel unter 10 nm. Dies ist bei der Untersuchung der magnetischen Eigen-



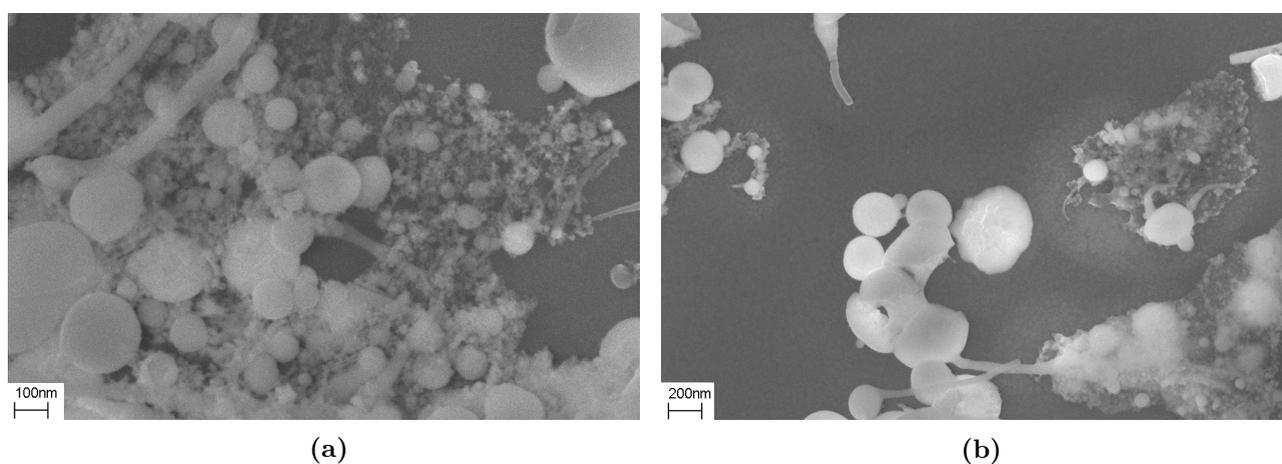
**Abbildung 9:** TEM-Aufnahmen der unbearbeiteten  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel bei (a) 150.000-facher und (b) 250.000-facher Vergrößerung. Es lassen sich annähernd kreisrunde Partikel unterschiedlicher Größe beobachten. Die erkennbaren Gitterlinien deuten auf eine kristalline Struktur der Nanopartikel hin.



**Abbildung 10:** (a) Größenabhängige Massenverteilung der unbearbeiteten  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel. Der Partikeldurchmesser ist als logarithmische Skala aufgetragen. Die senkrechten Linien zeigen lokale Maxima der Massenverteilung an. (b) Diffraktogramm der unbearbeiteten  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel.

schaften zu berücksichtigen, da der Großteil der gemessenen Signale aufgrund des hohen Massenanteils durch Nanopartikel im Bereich von 100 nm erzeugt wird. Bei den XPS-Messungen werden die kleinen und großen Teilchen aufgrund der Oberflächensensitivität ähnlich stark zum Signal beitragen. Um zu bestätigen, dass es sich bei den zu untersuchenden Proben tatsächlich um  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  handelt, wurde ein Diffraktogramm der Nanopartikel aufgenommen. In Abb. 10b ist die Intensität der empfangenen Röntgenstrahlen in Abhängigkeit des zweifachen Streuwinkels  $\theta$  aufgetragen. Die Peakpositionen des Diffraktogramm zeigen eine gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Proben [26, 27], welche sich besonders durch die hohen Peaks in der  $\{222\}$ -Ebene des kubischen  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  bei  $2\theta = 28,6^\circ$  auszeichnen. Schließlich wurden REM-Bilder der Proben aufgenommen, um eine ausreichende Flächendeckung des

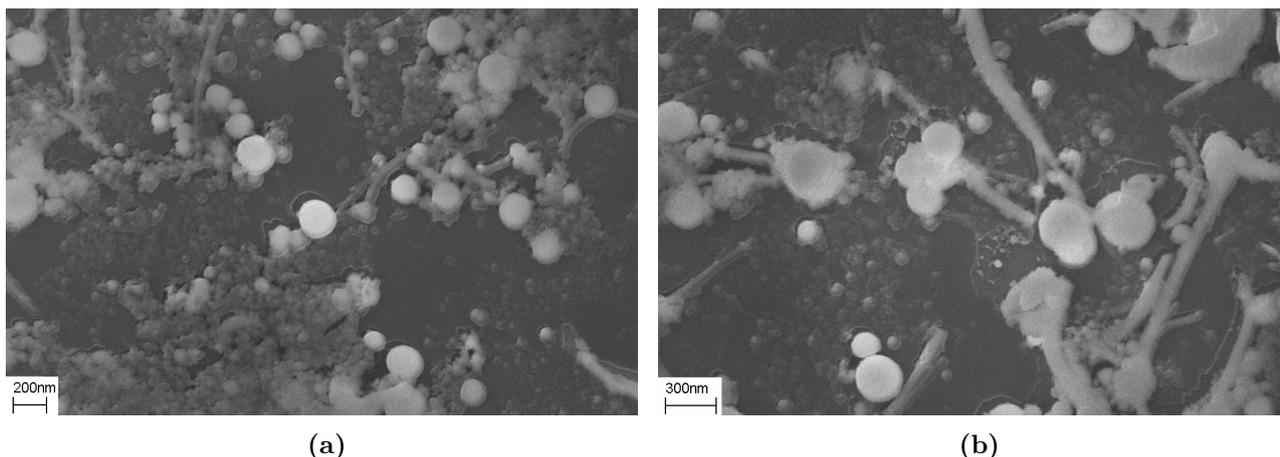
Substrates mit Nanopartikeln und einen Vergleich der Oberflächen vor und nach der Behandlung mit H-Plasma zu beobachten. Die Signale wurden mit dem Inlens-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einer Brennweite von 8 mm aufgenommen. Die REM-Bilder der unbehandelten Probe sind in Abb. 11 zu sehen. Die beobachtete Größenverteilung spiegelt die mittels Scheibenzentrifuge bestimmten Werte gut wider. Vereinzelt lassen sich aber Partikel von bis zu 1  $\mu\text{m}$  beobachten. Dies ist nicht sehr optimal für die Untersuchung von Eigenschaften in der Nanoskala, da sich die physikalischen Eigenschaften solcher großen Teilchen dem Volumenmaterial annähern. Zukünftig sollte eine Trennung dieser großen Partikel angestrebt werden, um die Güte der Ergebnisse zu verbessern. Wie zu erwarten war, erreicht man mit der Methode des Trocknens keine vollständig homogene Verteilung der Nanopartikel. Die Partikel sammeln sich zu größeren Clustern an (siehe rechte Hälfte in Abb. 11b) und teilweise liegen auch Partikel übereinander (siehe Abb. 11a im mittleren Bereich). Die Methodik des Trocknens war im Rahmen dieser Arbeit die optimale Lösung, da zuvor getestetes Benetzen des Substrates durch das Eintauchen in die Lösung und zentrifugales Benetzen keine ausreichende Flächendeckung lieferten. Wie in Abb. 9 sind wieder fadenartige Strukturen erkennbar. Da diese nun aber



**Abbildung 11:** REM-Aufnahmen der  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel auf einem Si-Substrat bei (a) 200.000-facher und (b) 100.000-facher Vergrößerung.

auch Durchmesser von über 30 nm besitzen und kleinere Partikel noch aufgelöst werden können, muss es dafür eine andere Erklärung als das unzureichende Auflösungsvermögen geben. Einerseits könnte es sich dabei um  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanodrähte handeln, andererseits um Verunreinigungen, die bei der Herstellung der Lösung oder im Verlauf des Probenverkehrs entstanden sind. Dies lässt sich zukünftig durch weitere Messmethoden herausfinden.

In Abb. 12 sind REM-Bilder der mit H-Plasma bei 600 °C behandelten Probe dargestellt. Um die reduzierten Nanopartikel vor der Oxidation zu schützen, wurde in der Depositionskammer des UHV-Systems eine 30 nm dicke Schicht  $\text{SiO}$  mittels thermischen Verdampfens aus einem Wolfram-Schiffchen auf die Probe deponiert. Die Rate der Deposition betrug  $4 \text{ nm min}^{-1}$ . Die Partikel zeigen keine morphologischen Unterschiede zu den unbehandelten Partikeln. Die deponierte Schicht verursacht deutlich erkennbare Kanten um die Nanopartikel, besonders bei großen Nanopartikeln. Diese entstehen beim Deponieren dadurch, dass der Aufdampfwinkel nicht ganz  $90^\circ$  beträgt, und so Bereiche neben großen Nanopartikeln nicht beschichtet werden.



(a)

(b)

**Abbildung 12:** REM-Aufnahmen der Gd/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel auf einem Si-Substrat bei 100.000-facher Vergrößerung ((a) und (b)). Die Nanopartikel wurden mit H-Plasma bei 600 °C behandelt, außerdem wurde eine SiO<sub>2</sub>-Schicht auf die Probe deponiert, was sich anhand der Randkanten um die Nanopartikel erkennen lässt.

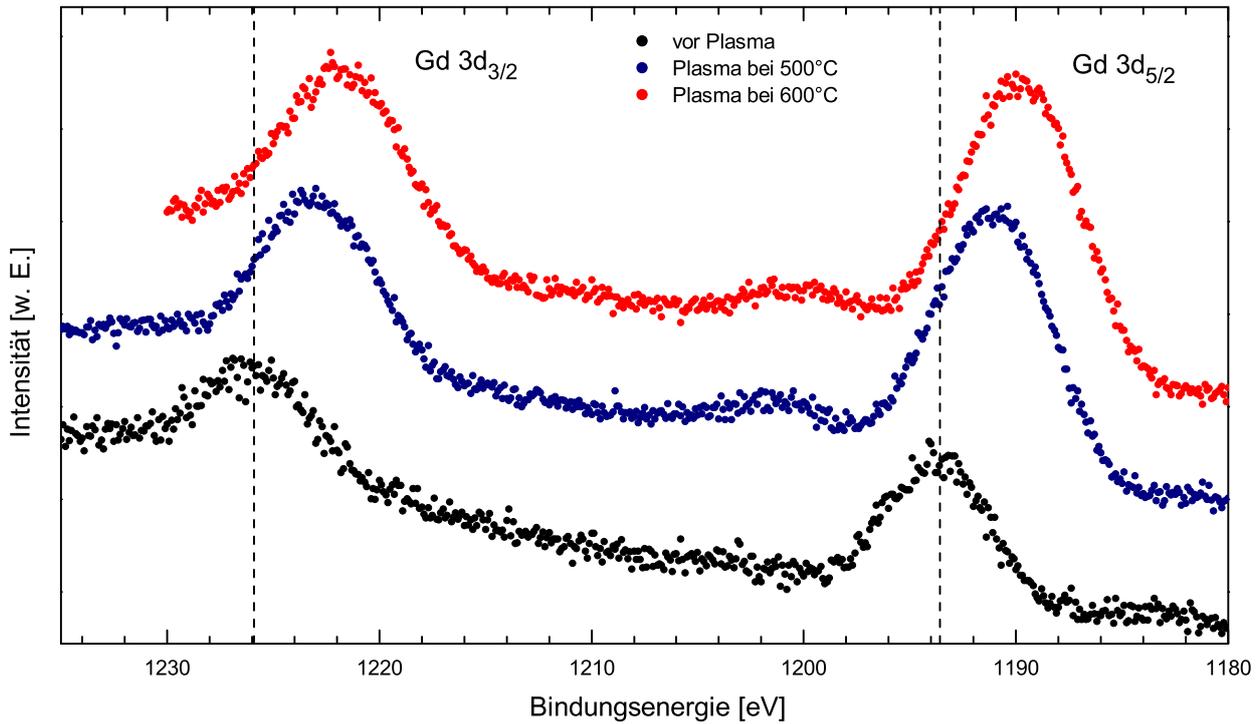
## 4.2 Elektronische Eigenschaften der Gd- und Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel

Die auf dem Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat präparierten Proben (siehe Kapitel 3.1) wurden in der Analyse kammer des UHV-Systems mittels XPS untersucht. Dabei herrscht ein Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar, bei Anschalten der Al-K<sub>α</sub>-Röntgenquelle steigt der Druck auf etwa  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar an und bleibt während der Messung in diesem Bereich. Vor der Probenuntersuchung wurde eine Kalibrierung der Energie des Halbkugelanalysators durchgeführt, welche in Abb. 22 im Anhang zu sehen ist. Die Spektren der Proben wurden mithilfe dieser Kalibrierung angepasst.

Die Messungen wurden bei einer Schrittweite von 0,1 eV bei einer Pass-Energie von 100 eV durchgeführt. Die Pass-Energie bestimmt den Energiewert, auf den die zu detektierenden Elektronen beim Eintritt in den Analysator gebracht werden sollen. Das Senken der Pass-Energie ermöglicht eine bessere Energieauflösung der Peaks, vermindert aber gleichzeitig die Anzahl der detektierten Elektronen stark. Um statistische Fehler zu vermindern, wurden die Spektren für jeden dargestellten Bereich zwischen 10 und 50 mal wiederholt und gemittelt.

Um die XPS-Spektren auf eine mögliche Probenaufladung zu überprüfen, welche zu einer unerwünschten Verschiebung des Energiespektrums führt, wurden die Si 2p, Si 2s und C 1s-Peaks untereinander verglichen und mit Literaturwerten [28] überprüft. Dabei traten nur unsystematische Abweichungen zu den Literaturwerten von maximal  $\pm 0,3$  eV auf. Deshalb ist im Rahmen der vorhandenen Messgenauigkeit keine Anpassung der Aufladung notwendig.

In Abb. 13 sind die XPS-Spektren der Gd 3d-Peaks dargestellt. Die drei dargestellten Spektren haben dabei folgende Unterschiede: Die schwarzen Datenpunkte gehören zu der noch unbehandelten Probe, welche aus der Umgebungsluft in das UHV-System eingebaut wurden. Nach Erreichen des Basisdruckes wurde dann die XPS-Messung durchgeführt. Die blauen Datenpunkte gehören zu derselben Probe, welche während des Aufheizens auf 500 °C eine halbe Stunde lang einem reaktiven H-Plasma ausgesetzt wurde. Bei den roten Datenpunkten wurde die Probe ein zweites Mal mit H-Plasma bei einer Temperatur von 600 °C behandelt. Die Peakpositionen wurden durch Fitten von Voigt-Profilen (Faltung einer Gauß-Kurve mit einer Lorentz-Kurve) ermittelt. Die gestrichelten, senkrechten Linien sind jeweils durch die Peaks der unbehandelten Probe gelegt. Eine Zusammenfassung der Gd 3d-Peak-Positionen ist in Tabelle 1 dargestellt. Die Feinstrukturaufspaltung ist in guter Übereinstimmung mit zuvor untersuchten Gd-Verbindungen [29]. Die zu erwartende Verschiebung der Peaks zu niedrigeren Bindungsenergien bei metallischem Gd ist auch vorhanden, was eine erfolgreiche Reduktion vermu-

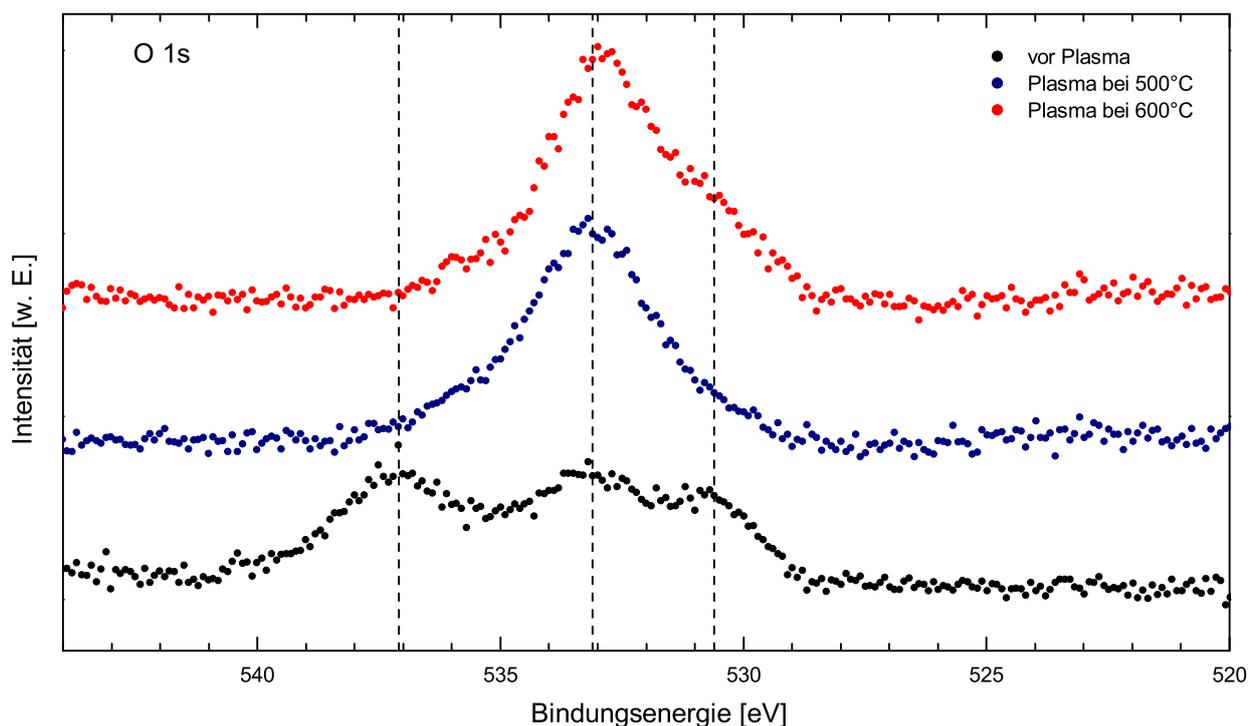


**Abbildung 13:** XPS-Spektrum der Gd 3d-Peaks vor der Behandlung mit H-Plasma (schwarz) und nach der Behandlung mit H-Plasma bei 500 °C (blau) und 600 °C (rot).

ten lässt. Die Peakpositionen der unbehandelten Probe bei 1225,9 eV und 1193,6 eV stimmen jedoch nicht mit den meisten Literaturwerten für  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  überein, welche bei etwa 1220 eV und 1188 eV liegen [29, 30]. Die gemessenen Peaks sind zwischen 5 und 6 eV höher. In der Arbeit von Dutta und Pandey [16] wurden jedoch bereits höhere Werte für  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel bei 1228,1 eV und 1195,33 eV gemessen. Die Literatur weist weiterhin Unstimmigkeiten auf, da Werte für metallisches Gd von jeweils 1221,9 eV und 1189,6 eV [31] ermittelt wurden, welche höhere Energien als die Peaks der  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel aufweisen. Mit diesen ist die Übereinstimmung der hier ermittelten Werte bei 600 °C jedoch sehr gut. Auch wurden für metallisches Gd niedrigere Werte bei etwa 1218 eV und 1187 eV [32] ermittelt. In derselben Arbeit wurde auch gezeigt, dass metallisches Gd kleinere Nebenpeaks bei etwa 1200 eV besitzt. Diese entstehen durch die Beeinflussung der herausgelösten Elektronen durch die Leitungselektronen des Gd. Da diese Nebenpeaks nach der Behandlung mit H-Plasma eine stärkere Intensität im Vergleich zur unbehandelten Probe, in der sich dieser Peak kaum erkennen lässt, besitzen, ist dies ein Hinweis auf den erreichten metallischen Zustand der Gd-Nanopartikel. Die präsentierten Daten und insgesamt unstimmigen Literaturwerte sind ein Indiz dafür, dass die experimentellen Kenntnisse für

**Tabelle 1:** Ermittelte Peakpositionen und Energieverschiebungen in eV nach Behandlung mit H-Plasma.

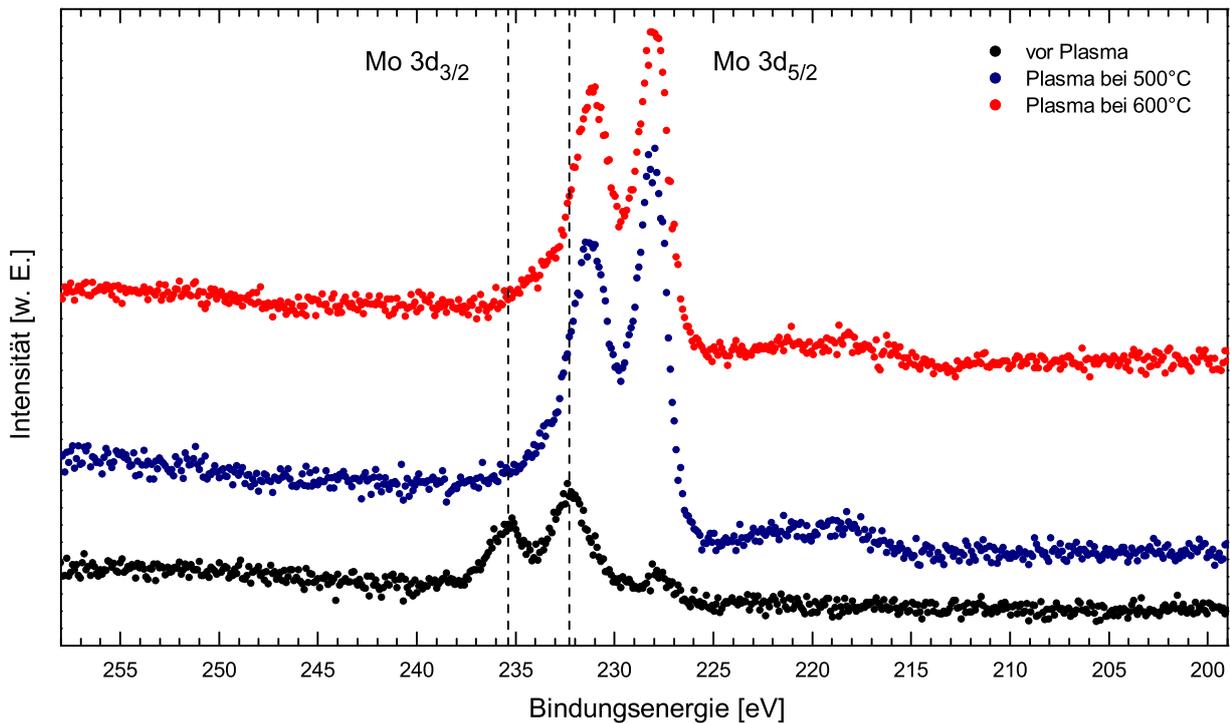
Orbital	Unbehandelt	H-Plasma bei 500 °C	H-Plasma bei 600 °C
Gd 3d <sub>3/2</sub>	1225,9	1223,0	1221,8
Gd 3d <sub>5/2</sub>	1193,6	1191,0	1189,9
Feinstrukturaufspaltung	32,3	32,0	31,9



**Abbildung 14:** XPS-Spektrum der O 1s-Peaks vor der Behandlung mit H-Plasma (schwarz) und nach der Behandlung mit H-Plasma bei 500 °C (blau) und 600 °C (rot).

einen Übergang von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  zu Gd noch nicht ausgereift sind. Um die wissenschaftlichen Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit weiterhin zu festigen, sollten in Zukunft Untersuchungen an weiteren Proben erfolgen.

Die Spektren der O 1s-Peaks sind in Abb. 14 dargestellt. Das Spektrum der unbehandelten Probe zeigt einen Peak bei 537,1 eV, welcher sich durch Physisorption von  $\text{O}_2$ -Molekülen auf der Probenoberfläche mit einer Bindungsenergie von 537,4 eV [33] oder auf der Probe liegendes  $\text{H}_2\text{O}$  mit einer Bindungsenergie von 538,0 eV [34] erklären lässt. Dieser Peak lag auch schon bei zuvor untersuchten unbehandelten Proben vor. Bei den behandelten Proben verschwindet dieser Peak vollständig, da beim Erhitzen der Probe vorhandenes  $\text{H}_2\text{O}$  verdampft und im UHV-System abgepumpt wird. Physisorbierte  $\text{O}_2$ -Moleküle reagieren mit dem H-Plasma zu  $\text{H}_2\text{O}$ , welches wiederum abgepumpt wird. Die drei nahezu identischen Peak-Positionen bei 533,1 eV bestehen aus einer Kombination von  $\text{SiO}_2$  bei 532,8 eV [35] und Gadolinium- beziehungsweise Molybdän-Hydroxid-Verbindungen bei 532,5 eV [36]. Es lässt sich vermuten, dass bei hohen Temperaturen eine Reaktion zwischen den Wasserstoffionen des Plasmas und dem oxidierten Gadolinium beziehungsweise Molybdän des Probenhalters stattfindet und deshalb die Hydroxid-Peaks nach der Behandlung zunehmen. Weiterhin ist durch diese Reaktion nicht nur eine Entstehung von metallischem Gd, sondern auch von  $\text{GdO}_y\text{H}_x$ -Verbindungen möglich, welche schon für Nanopartikel bei Raumtemperatur nachgewiesen wurden [37]. Die Bildung von Hydroxid wird weiterhin bekräftigt durch die Abnahme der Peaks bei 530,6 eV, welche sich  $\text{MoO}_3$  bei 530,3 eV [38] und  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  bei 530,0 eV [39] zuordnen lassen. Auch ist die Abnahme dieses Peaks nach der Behandlung ein Indiz für die erfolgreiche Reduktion der Nanopartikel. Nach der Plasmabehandlung bei 600 °C ist trotzdem noch eine Schulter erkennbar, welche auf restliches  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MoO}_3$  hinweisen.



**Abbildung 15:** XPS-Spektrum der Mo 3d-Peaks vor der Behandlung mit H-Plasma (schwarz) und nach der Behandlung mit H-Plasma bei 500 °C (blau) und 600 °C (rot).

In Abb. 15 sind die Mo 3d-Spektren (Probenhalter) dargestellt. Hier wird die Reduktion des Molybdänoxids zu metallischen Molybdän deutlich. Der Doppelpick bei 235,4 eV und 232,3 eV verschiebt sich nach der Plasmabehandlung auf 231,1 eV und 228,0 eV für beide Temperaturen. Da der Molybdän-Probenhalter nicht vollständig oxidiert ist, befindet sich bei vor der Plasmabehandlung auch ein Mo 3d<sub>5/2</sub>-Peak bei der Position des metallischen Molybdäns. Die Peakpositionen sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten [38]. Außerdem findet eine Erhöhung der Intensitätsverhältnisse nach der Behandlung statt, wie es bei den Gd 3d-Spektren zu sehen war.

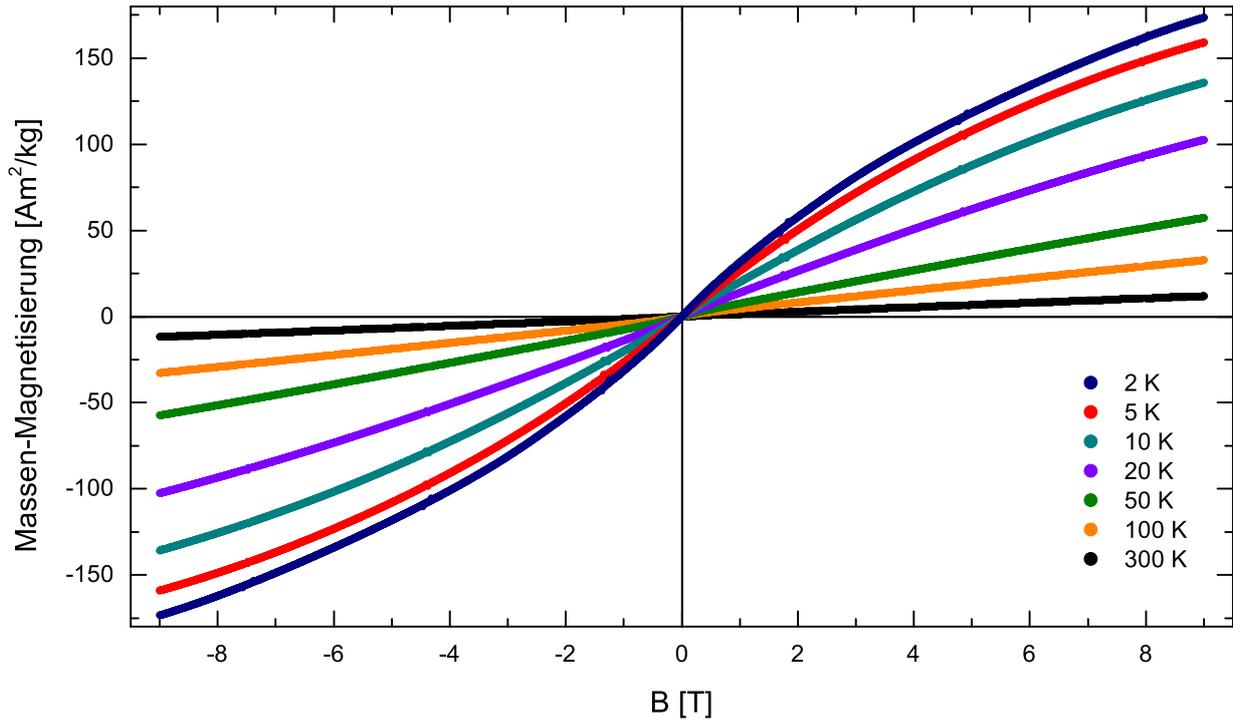
Die Auswertung der XPS-Daten weist auf eine wirksame Reduktion der oxidierten Nanopartikel hin. Aufgrund der oberflächensensitiven Methodik lassen sich durch die XPS-Spektren kaum Aussagen über den Zustand besonders großer Nanopartikel (siehe Abb. 11 und 12) machen, da nur deren Oberfläche zum Signal beiträgt. Deshalb werden in Kapitel 4.3 zur Untersuchung der gesamten Nanopartikel magnetische Messungen durchgeführt.

### 4.3 Magnetische Eigenschaften

Im Folgenden werden die magnetischen Untersuchungen der Gadolinium-Proben dargestellt. Mit Hilfe des VSMs und des SQUID-Magnetometers wurden magnetfeldabhängige und temperaturabhängige Aufnahmen der Magnetisierung durchgeführt. Kapitel 4.3.1 befasst sich mit den Ergebnissen der Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel in Pulverform. Das Pulver wird in eine Kunststoffkapsel gegeben und kann dann in das Magnetometer eingebaut werden. Kapitel 4.3.2 widmet sich den Ergebnissen der bei 600 °C mit H-Plasma behandelten Nanopartikel auf dem Si-Substrat, welche zur Verhinderung von Oxidation vor der Entnahme aus dem UHV-System mit SiO beschichtet wurden. Die Ebene der Si-Probe ist während der Messung parallel zum angelegten Magnetfeld ausgerichtet.

### 4.3.1 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel

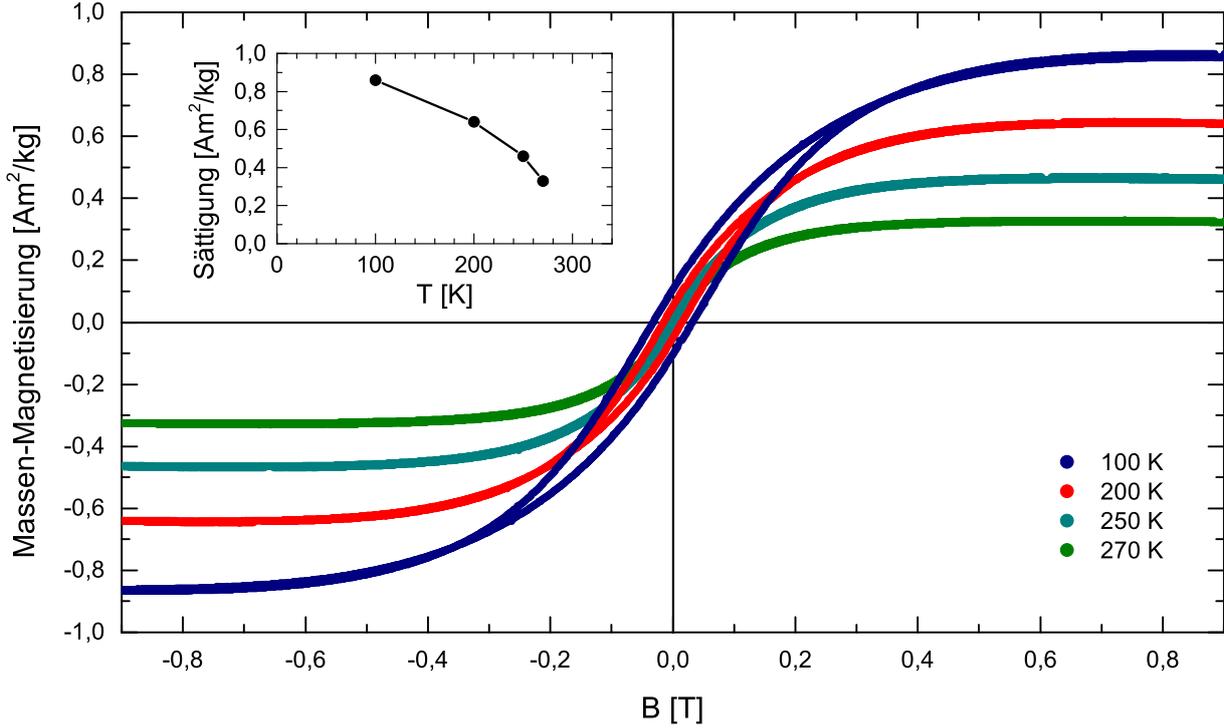
Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, ist für Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paramagnetisches Verhalten zu erwarten, für metallisches Gd ferromagnetisches Verhalten unterhalb der Curie-Temperatur von etwa  $T_C = 293$  K. In Abb. 16 sind die feldabhängigen Magnetisierungen der Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel aufgetragen. Das Aufnahmesignal stellt das gesamte magnetische Moment der Probe dar. Um die Massen-Magnetisierung zu erhalten, wird das magnetische Moment durch die zuvor bestimmte Pulvermasse von  $(5,07 \pm 0,02)$  mg dividiert. Das vorhandene paramagnetische Verhalten folgt dem Curie-Brillouin-Gesetz (vgl. Gl. 4). Die Sättigungsmagnetisierung wird für die Kurve bei 2 K sogar bei 9 T nicht erreicht.



**Abbildung 16:** Feldabhängige Massen-Magnetisierungen der Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel für unterschiedliche Temperaturen.

Bei genauerer Betrachtung der Magnetisierung am Nullfeld macht sich eine Aufspaltung, außer in der Kurve bei 300 K, bemerkbar. Um diesen Umstand genauer zu untersuchen, wurden bei einigen Temperaturen für einen Bereich von  $-1$  T bis  $1$  T präzisere (längere Messzeit und kleinere Schrittweite) Hysteresekurven aufgenommen. Die beobachteten Kurvenformen entsprechen einer Summe aus paramagnetischem und ferromagnetischem Verhalten. Um den paramagnetischen Anteil aus den Kurven zu subtrahieren, wurden bei diesen Daten für 100 K, 200 K, 250 K und 270 K lineare Fits entsprechend dem Curie-Gesetz im linearen Bereich der Kurven durchgeführt. Die Fits wurden anschließend subtrahiert, sodass der ferromagnetische Anteil separiert wird. Das Ergebnis ist in Abb. 17 dargestellt. Die Kurve für 100 K erreicht bei einem Feld von  $1$  T eine ferromagnetische Sättigungsmagnetisierung von  $M_S = (0,86 \pm 0,02) \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ . Außerdem zeigt sich die erwartete Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit zunehmender Temperatur.

Die Ergebnisse lassen vermuten, dass sich geringe Anteile metallischen Gadoliniums in den Nanopartikeln befinden. Diese Anteile werden vorallem bei den in Kapitel 4.1 beobachteten Nanopartikeln mit einem Durchmesser von über  $100$  nm vorhanden sein. Dort schützt die Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hülle den Kern vor weiterer Oxidation und der Kern behält seinen ferromagnetischen Charakter. Da die Aufnahmen der



**Abbildung 17:** Ferromagnetische Hysteresen der  $Gd_2O_3$ -Nanopartikel nach Abzug des paramagnetischen Anteils für unterschiedliche Temperaturen. Aufgetragen ist die Magnetisierung pro Masse in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes. Im Inset sind die jeweiligen Sättigungspunkte aufgetragen.

präzisen Kurven einige Wochen später als die in Abb. 16 dargestellten Daten erfolgten, ist auch die chemische Stabilität dieser ferromagnetischen Gd-Anteile bestätigt. Ein weiterer Nachweis, dass das ferromagnetische Signal vor allem von großen Nanopartikeln stammt, ist der Kurvenverlauf der Hysteresen. Kleine Nanopartikel würden ab einer bestimmten Blocking-Temperatur superparamagnetisches Verhalten zeigen, was zu einem Verschwinden der Remanenz führt. Da aber bei allen Temperaturen bis zum Curie-Punkt eine Remanenz auftritt, muss das ferromagnetische Signal von Partikel erzeugt werden, die annähernd die Eigenschaften des Gd-Volumenmaterials besitzen.

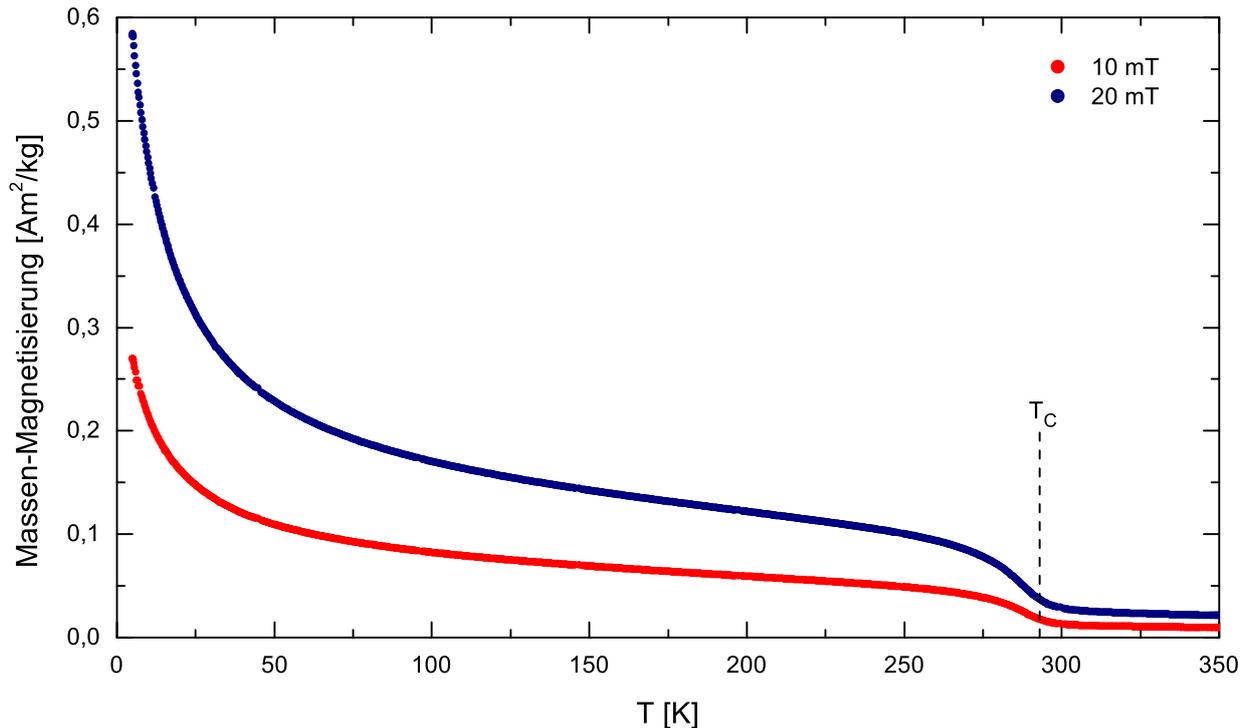
Mit Hilfe der Massen-Suszeptibilität (Steigung der Hysterese-Kurven aus Abb. 16) bei 300 K mit  $\chi_{mass} = (1,675 \pm 0,008) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  und dem Literaturwert für die molare Suszeptibilität von  $Gd_2O_3$  bei 300 K mit  $\chi_{mol} = 53200 \cdot 4\pi \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  [40] lässt sich der Massenanteil des paramagnetischen Signals von der Gesamtmasse der Probe mit  $m_{ges} = (5,07 \pm 0,02) \text{ mg}$  bestimmen. Der paramagnetische Massenanteil beträgt

$$\frac{m_{para}}{m_{ges}} = \frac{\chi_{mass}}{\chi_{mol}} \cdot M_{Gd_2O_3} = (90,9 \pm 0,4) \%, \quad (11)$$

wobei  $M_{Gd_2O_3} = 0,3625 \text{ kg mol}^{-1}$  die molare Masse von  $Gd_2O_3$  ist. Also tragen  $m_{para} = (4,61 \pm 0,02) \text{ mg}$  der Gesamtmasse zum paramagnetischen Signal bei. Durch den Vergleich der ferromagnetischen Massen-Sättigungsmagnetisierung in Abb. 17 bei 100 K mit  $M_S = (0,86 \pm 0,02) \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$  und dem Literaturwert für einen Gd-Einkristall bei 96,9 K mit  $M_{S,Lit} = 240 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$  [5] lässt sich direkt der ferromagnetische Massenanteil am Gesamtsignal zu

$$\frac{M_S}{M_{S,Lit}} = (0,36 \pm 0,01) \% \quad (12)$$

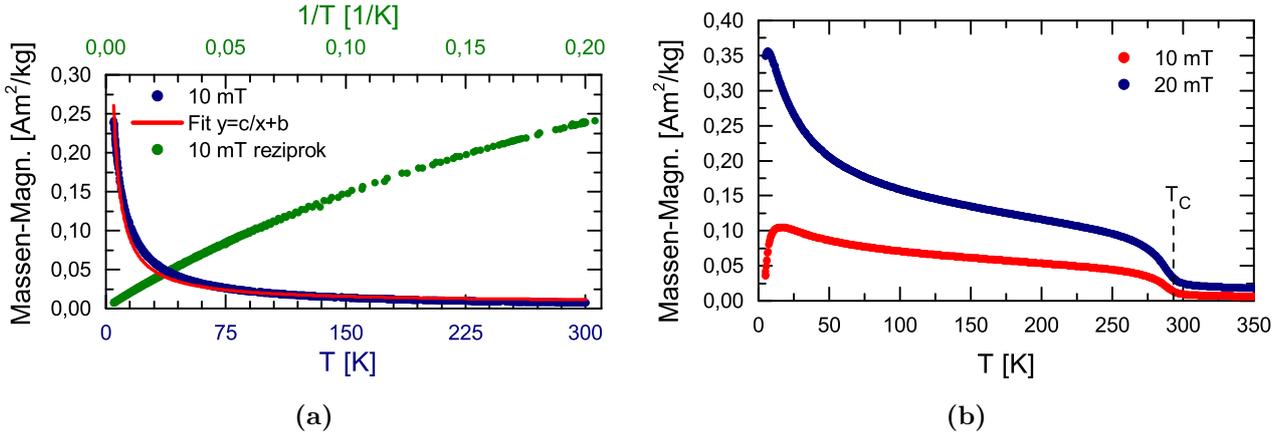
ermitteln. Der ferromagnetische Anteil ist demnach sehr gering im Vergleich zum paramagnetischen Anteil, also liegen die Nanopartikel fast vollständig oxidiert vor. Die beiden magnetischen Massenanteile bilden nicht das zu erwartende Gesamtsignal. Ein Hauptgrund ist vermutlich die inkorrekte Bestimmung der Nanopartikelmasse, da hier davon ausgegangen wird, dass reines Gd/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver vorliegt. Dabei kann vor allem eine Ansammlung von Feuchtigkeit in Umgebungsbedingungen stattfinden, die zu einer Erhöhung der ermittelten Masse führt. Neben diamagnetischen Signalen im Messaufbau können natürlich auch Abweichungen der paramagnetischen Suszeptibilität und ferromagnetischen Sättigungsmagnetisierung der Nanopartikel im Vergleich zum Volumenmaterial existieren. Schließlich wurde noch die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei einem konstanten Magnetfeld von 10 mT und 20 mT aufgenommen (siehe Abb. 18). Auch hier dominiert der paramagnetische



**Abbildung 18:** Temperaturabhängige Magnetisierung der Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel bei einem konstanten Magnetfeld von 10 mT (rot) und 20 mT (blau). Die Curie-Temperatur liegt bei etwa 290 K.

Anteil bei tiefen Temperaturen deutlich. Um den ferromagnetischen Beitrag so stark wie möglich zu hervorzuheben, wurden zwei Werte für das angelegte Magnetfeld in dem Bereich gewählt, bei dem der paramagnetische Anteil klein ist. So lassen sich nun bei einer Temperatur von etwa 290 K die charakteristische Curie-Temperatur von metallischem Gd erkennen.

Anschließend wurde versucht, den paramagnetischen Anteil von der temperaturabhängigen Messung zu trennen. Zuerst wurde eine Summe aus Curie-Gesetz (vgl. Gl. 6) und Blochschem Magnetisierungsgesetzes (vgl. Gl. 8) im Bereich unterhalb der Curie-Temperatur erprobt. Der Fit war jedoch keineswegs zufriedenstellend. Um das Anpassen ein wenig zu vereinfachen, wurde anschließend eine Summe aus Curie-Gesetz und einer linearen Funktion für den ferromagnetischen Anteil bei Temperaturen von unter 150 K und 100 K erprobt. Auch hier konnte kein angemessener Fit gefunden werden. Deswegen wurden zur Ermittlung der paramagnetischen Steigung nach dem Curie-Gesetz Daten eines anderen Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers gemessen, welches hauptsächlich paramagnetisches Verhalten aufwies. Die Hyperbel wurde beim Fitten durch eine Konstante ergänzt, die mögliche diamagnetische Anteile und andere Fehler berücksichtigt. Der ermittelte Fit ist in Abb. 19a zu sehen. Die Anpassung der Kurve



**Abbildung 19:** (a) Temperaturabhängige Magnetisierung der paramagnetischen  $Gd_2O_3$ -Nanopartikel (blau) einer anderen Probe mit Fit nach dem Curie-Gesetz und reziprok zur Temperatur aufgetragene Magnetisierung (grün). (b) Temperaturabhängige Magnetisierung der  $Gd_2O_3$ -Nanopartikel mit metallischem Anteil nach Subtraktion des paramagnetischen Anteils.

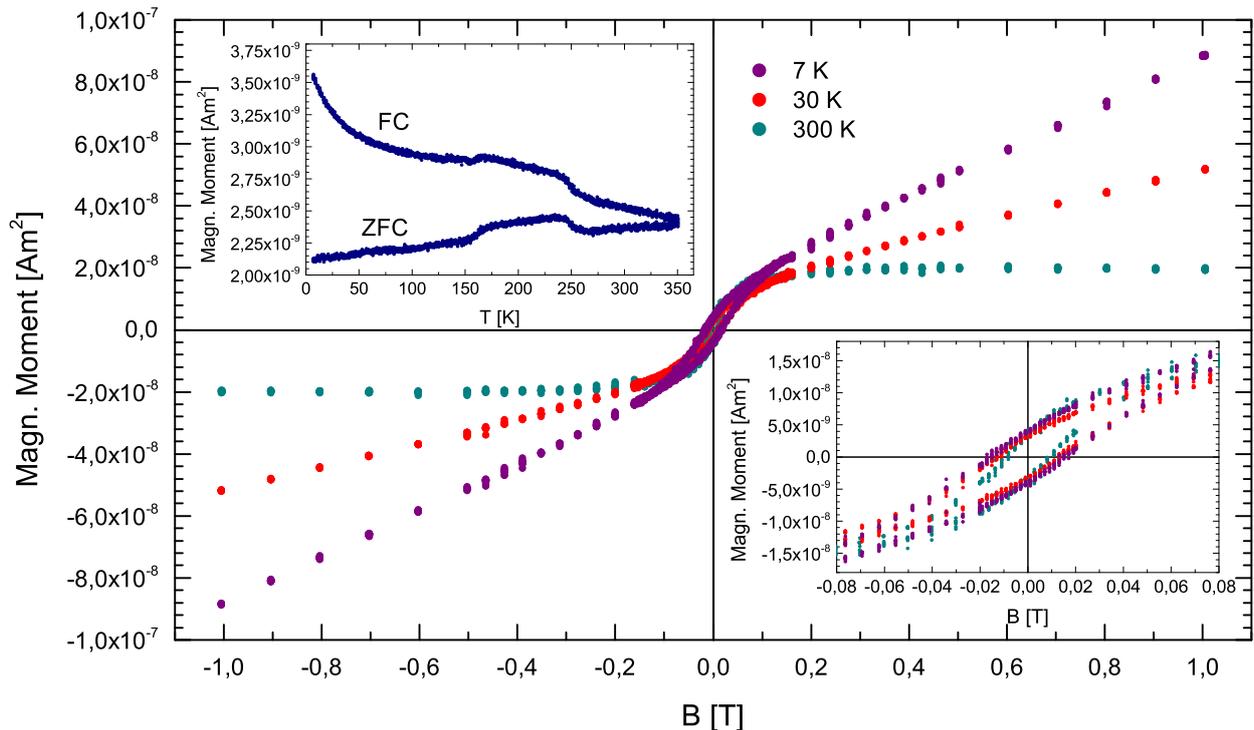
erfolgte deutlich besser als bei den zuvor genannten Methoden, im Bereich der starken Krümmung sind jedoch Abweichungen zu erkennen. Anhand der leichten Krümmung in der reziproken Auftragung der Magnetisierung lässt sich erkennen, dass der Kurvenverlauf nicht exakt dem Curie-Gesetz folgt. Dies führt natürlich zu einem kleinen Fehler bei der Bestimmung des paramagnetischen Anteils. Nach der Subtraktion des paramagnetischen Anteils sollten die ferromagnetischen Anteile zurückbleiben, was in Abb. 19b abgebildet ist. Die ermittelten Kurvenverläufe spiegeln das Blochsche Magnetisierungsgesetz nicht repräsentativ wider. Große Abweichungen treten vor allem im Bereich tiefer Temperaturen auf. So zeigt die Kurve mit 20 mT noch einen Hyperbel-förmigen Verlauf, krümmt sich aber im Bereich unterhalb von 8 K stark und erreicht sogar eine positive Steigung. Diese positive Steigung ist in der Kurve bei 10 mT noch deutlicher ausgeprägt. An einkristallinem Gd wurde zwar gezeigt, dass je nach Stellung der kristallinen Ausrichtung zum angelegten Magnetfeld eine Zunahme der Magnetisierung bei Erhöhung der Temperatur möglich ist, unterhalb von etwa 40 K die Magnetisierung jedoch annähernd konstant ist [41]. Da bei der vorliegenden polykristallinen Probe die Kristallorientierung zufällig ist, sind solche Effekte nicht darauf zurückzuführen. Eine inkorrekte Subtraktion des paramagnetischen Anteils ist auch nicht die Ursache des vorliegenden Kurvenverlaufes, da dessen Veränderung entweder den Hyperbel-artigen Verlauf oder die starke Steigung im Bereich tiefer Temperaturen stärkt. Einerseits könnte man vermuten, dass die Beschreibung der Kern-Hülle-Nanopartikel durch das Blochsche Magnetisierungsgesetz, wie es bei Volumenmaterial von Gd möglich ist, nicht ausreichend ist. Eine Ursache dafür könnte die empfindliche magnetische Ordnung der 4f-Elemente sein (siehe Kapitel 2.2), deren Eigenschaften durch die Änderung der elektronischen Struktur beeinflusst wird. Die elektronische Struktur wird zum einen durch größenabhängige Effekte der Nanopartikel und zum anderen durch den Übergang zwischen  $Gd_2O_3$  und metallischem Gd verändert, was insgesamt zu komplexen magnetischen Strukturen führen kann. Andererseits können durch die geringe Intensität des ferromagnetischen Signals auch Messfehler entstehen, welche die angewendete Trennung des paramagnetischen Signals durch Subtraktion erschweren.

#### 4.3.2 Gd-Nanopartikel

Das mit H-Plasma bei 600 °C behandelte Si-Substrat wurde nach der XPS-Messung bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar in die Depositionskammer transferiert. In der Depositionskammer herrschte ein höherer Druck von ungefähr  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar. Anschließend wurde eine 30 nm dicke Schutzschicht SiO auf

die Probe thermisch aufgedampft, danach wurde sie aus dem UHV-System gebracht. Um die Probe im SQUID-Magnetometer untersuchen zu können, wurde das  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  Si-Substrat auf eine Größe von etwa  $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  gebrochen. Wie in Kapitel 4.3.1 wurden Hysteresekurven für unterschiedliche Temperaturen und die temperaturabhängige Magnetisierung bei kleinen Feldern aufgenommen. Die temperaturabhängigen Kurven hier sind sogenannte ZFC/FC-Kurven (*zero field cooling/field cooling*). Dabei wird die Probe zunächst ohne angelegtes Feld abgekühlt. Es bleibt betragslich keine Magnetisierung zurück, da alle magnetischen Momente vor dem Abkühlen zufällig orientiert waren. Nun wird ein magnetisches Feld angelegt und die Messung der ZFC-Kurve erfolgt während des Aufwärmens der Probe. Bei ferromagnetischen Gd-Nanopartikeln ist eine Zunahme der Magnetisierung bis zur Blocking-Temperatur  $T_B$  zu erwarten. Bei  $T_B$  befindet sich das Maximum der ZFC-Kurve, da die Nanopartikel nun superparamagnetisch sind und sich entlang des angelegten Magnetfeldes ausrichten können. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur beginnt die Magnetisierung wieder zu sinken und fällt bei der Curie-Temperatur  $T_C$  rapide ab, da das Gd in die paramagnetische Phase wechselt. Nach Aufnahme der ZFC-Kurve wird die Probe bei angelegtem Feld wieder abgekühlt. Durch das angelegte Feld sind die magnetischen Momente beim Abkühlvorgang entlang des Feldes ausgerichtet. Anschließend erfolgt während des Aufwärmens die Aufnahme der FC-Kurve, dessen Maximum sich am Startpunkt der Temperatur befindet.

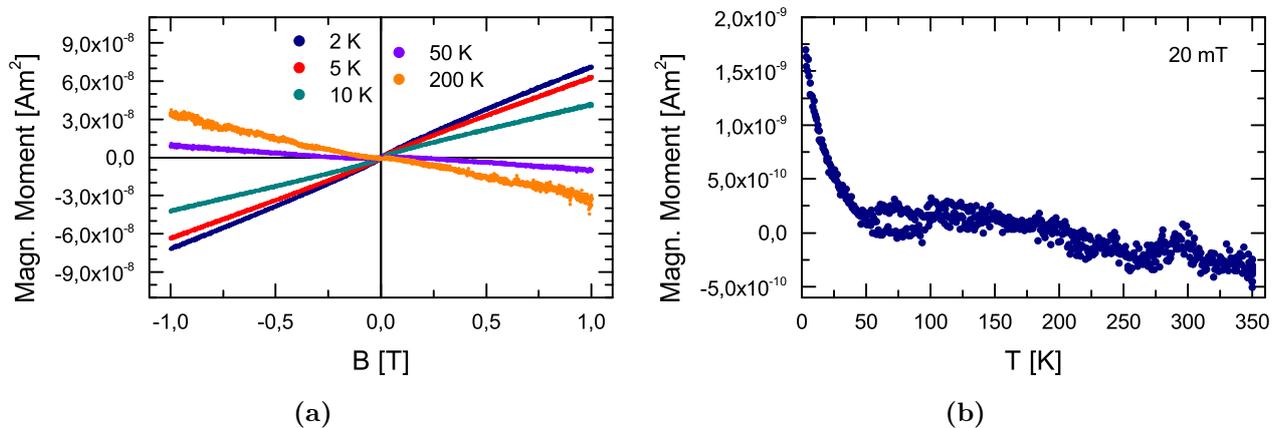
Zudem ist wegen des Si-Substrates ein temperaturunabhängiges diamagnetisches Signal zu erwarten, das sich mit dem ferromagnetischen Signal des Gd und dem möglicherweise vorhandenem temperaturabhängigen paramagnetischen Signal nicht reduzierter  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel überlagert. Die Ergebnisse der SQUID-Messung sind in Abb. 20 dargestellt. In der Hysterese ist ein paramagnetisches Signal zu beobachten, das sich mit dem diamagnetischen Signal überlagert. Aufgrund der Temperaturunabhän-



**Abbildung 20:** Messergebnisse des SQUID-Magnetometers der mit H-Plasma bei  $600^\circ\text{C}$  behandelten Probe für drei unterschiedliche Temperaturen. Im Inset oben links ist die ZFC/FC-Messung dargestellt, im Inset unten rechts eine Vergrößerung der Hysterese. Ursache für die unerwarteten Ergebnisse ist eine  $\text{Mn}_3\text{GaC}$ -Kontamination im Messaufbau.

gigkeit des diamagnetischen Signals ist es bei 300 K sogar größer als das paramagnetische Signal, da die Steigung bei hohen Feldern leicht negativ ist. Im Vergleich zum  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Pulver ist nun eine deutliche ferromagnetische Hysterese zu erkennen. Dabei fällt allerdings auf, dass die ferromagnetische Phase auch bei 300 K vorzufinden ist. Deshalb handelt es sich vermutlich nicht um Gd mit einer Curie-Temperatur von  $T_C = 293$  K. Dies wird durch die ZFC/FC-Aufnahmen bestätigt. Es sind Übergänge bei etwa 160 K und 250 K beobachtbar, welche sich nicht durch Effekte der Gd-Nanopartikel erklären lassen können. Eine Untersuchung vorheriger Messungen am SQUID-Magnetometer bestätigen, dass es sich dabei um eine Kontamination von  $\text{Mn}_3\text{GaC}$  im Messaufbau handelt. Auch ist kein Sprung des magnetischen Momentes bei der Curie-Temperatur von Gd beobachtbar. Das Signal des Gd wird also stark von der Kontamination überlagert. Dass sich gar kein metallisches Gd in der Probe befindet ist sehr unwahrscheinlich, da sich einerseits in Kapitel 4.3.1 herausstellte, dass auch die unbehandelten Nanopartikel Anteile metallischen Gadoliniums besitzen, und andererseits durch die XPS-Ergebnisse in Kapitel 4.2 eine oberflächliche Reduktion der  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel bestätigt wurde.

Die Probe wurde aufgrund der entdeckten Kontamination in das VSM eingebaut und untersucht. Die Messergebnisse sind in Abb. 21 dargestellt. Das Signal der Hysterese bildet sich aus dem temperaturabhängigen paramagnetischen Anteil der  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel und dem temperaturunabhängigen diamagnetischen Signal des Si-Substrates. Ein Nachweis von ferromagnetischen Anteilen ist nicht möglich, da sich das Signal in Nähe des Nullfeldes nicht im Auflösungsbereich des VSMs befindet. Der temperaturabhängige Verlauf des magnetischen Momentes hat bis 50 K die Form der paramagnetischen  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel und endet dann in einem verrauschten Signal, das langsam mit der Temperatur abnimmt. Ein Grund für das schwache Signal könnte die auftretende Oxidation der behandelten Nanopartikel sein. Nach dem Transfer von der Analysechamber mit einem Druck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar in die Depositionskammer mit einem weniger guten Druck bei  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar könnte sich innerhalb einiger Minuten bereits Sauerstoff auf der ungeschützten Probe absetzen. Der Druck war jedoch aus technischen Gründen innerhalb der vorgegebenen Zeit nicht weiter zu verbessern. Während die Probe vor der SQUID-Messung etwa einen Tag in einem Substratbehälter an der Umgebungsluft gelagert wurde, befand sich die Probe vor der VSM-Messung bereits 14 Tage innerhalb der Probenröhre an der Umgebungsluft. Die 30 nm dicke SiO-Schicht ist möglicherweise zu dünn gewählt, um vorallem Nanopartikel mit einem Durchmesser von über 100 nm ausreichend zu schützen. Weil das SiO senkrecht zur Probe deponiert wird, entstehen ungeschützte Stellen an den Seiten der großen Nanopartikel, welche dann an der Umgebungsluft sofort oxidieren. Da Gd eine hohe chemische Reaktivität besitzt, könnte mit der Zeit auch eine Oxidation des Gadoliniums durch die Sauerstoff-Atome in der SiO-Schicht ent-



**Abbildung 21:** (a) Im VSM aufgenommene, feldabhängige Momente der mit H-Plasma bei 600 °C behandelten Probe. (b) Im VSM aufgenommene ZFC/FC-Kurve der mit H-Plasma bei 600 °C behandelten Probe.

stehen. Weiterhin lässt sich mit dem XPS keine tiefenaufösende Reduktion der Nanopartikel mittels H-Plasma nachweisen, was wiederum vorallem größere Nanopartikel betrifft. Schließlich kann noch die in Kapitel 4.2 besprochene Reaktion des Gadoliniums zu Gadoliniumhydroxid-Verbindungen verhindern, dass sich metallische Gd-Nanopartikel bilden.

Um abschließend zu verifizieren, dass eine Messung der metallischen Gd-Nanopartikel auf einem Si-Substrat prinzipiell möglich ist, wird nun eine Abschätzung des totalen magnetischen Momentes in Sättigung einer solchen Probe durchgeführt. Dabei wird angenommen, dass sich alle Nanopartikel im ferromagnetischen Zustand befinden. Es wird eine Probenfläche von  $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  und ein durchschnittlicher Partikeldurchmesser von  $35,8\text{ nm}$  (vgl. Abb. 10a) verwendet. Anhand der REM-Bilder in Abb. 12 und weiterer Bilder mit geringerer Vergrößerung wird eine prozentuale Flächenbeschichtung des Substrates mit Nanopartikeln von 30 % abgeschätzt. Damit ergibt sich eine Partikelanzahl von  $N = 2,7 \cdot 10^9$ . Multipliziert mit dem sphärischen Volumen eines Nanopartikels von  $V_{np} = 2,4 \cdot 10^{-23}\text{ m}^3$  ergibt sich das Gesamtvolumen der Nanopartikel zu  $V_{ges} = 6,48 \cdot 10^{-14}\text{ m}^3$ . Der Literaturwert für die Sättigungsmagnetisierung bei 0 K beträgt  $M_0 = 1,98 \cdot 10^6\text{ Am}^{-1}$  [40], sodass sich ein maximales magnetisches Moment von  $M_0 \cdot V_{ges} = \mu_{tot} = 1,3 \cdot 10^{-7}\text{ Am}^2$  ergibt. Während die Messempfindlichkeit des SQUID-Magnetometers bei  $1 \cdot 10^{-11}\text{ Am}^2$  liegt, beträgt sie beim VSM  $1 \cdot 10^{-9}\text{ Am}^2$ . Vorausblickend lässt sich also festhalten, dass die Messung des Signals einer solchen Probe prinzipiell möglich ist. Bei nicht vollständiger Reduktion im H-Plasma beziehungsweise unzureichenden Schutz durch die SiO-Abdeckschicht ist die Untersuchung mit dem SQUID-Magnetometer sinnvoller als die Verwendung des VSMs, besonders wenn man sich nicht im Bereich der magnetischen Sättigung befindet.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Bachelorarbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Priv. Doz. Dr. Ulf Wiedwald bedanken, der mich während der gesamten Arbeit betreut hat. Für die ausführliche Einweisung der verwendeten Geräte, Beantwortung aller Fragen zu jedem Zeitpunkt und Verbesserungsvorschlägen beim Verfassen der Arbeit bedanke ich mich herzlich.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Uwe Bovensiepen für die Aufnahme des Zweitgutachtens bedanken.

Bei Herrn Fangzhou Wang bedanke ich mich für die Hilfestellung bei der Bedienung des UHV-Systems und der Zurverfügungstellung mehrerer Bilder für den Bachelor-Vortrag.

Bei Frau Merve Alyazji möchte ich mich für die Aufnahme der REM-Bilder und die Unterstützung im Labor bedanken.

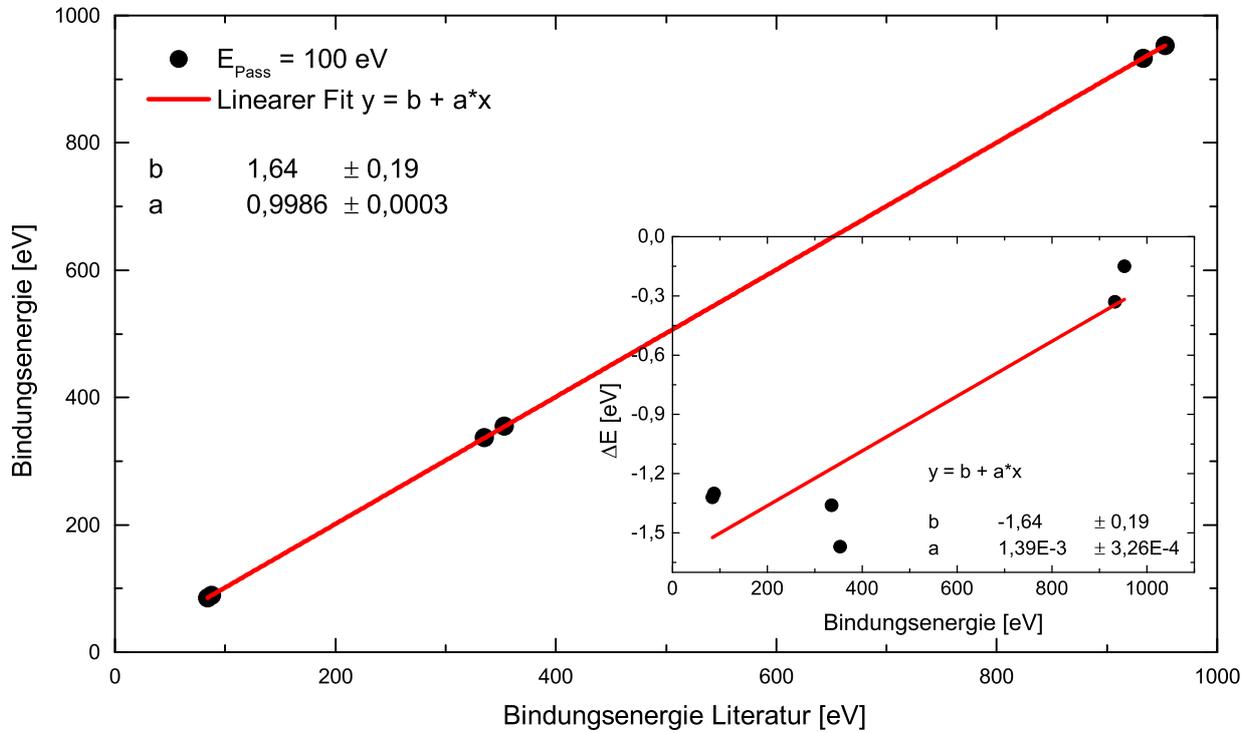
Für die unter Anleitung von Herrn Dr. Bilal Gökce durchgeführte Herstellung der Nanopartikel, die Messung der Größenverteilung und die Aufnahme der TEM-Bilder möchte ich mich bei Herrn Tim Schmitz und Herrn Alexander Heinemann der AG Barcikowski in der Universität Duisburg-Essen bedanken.

Bei Herrn Prof. i.R. Dr. Mehmet Acet und Frau Franziska Scheibel möchte ich mich für die Hilfe am SQUID-Magnetometer bedanken, als es messtechnische Probleme mit der Anlage gab.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Familie für die sprachliche Überprüfung der Texte und die Ermutigung während der Arbeit.

## Anhang

Mit Hilfe von Referenzdaten der Bindungsenergien einer Cu/Au-Probe wurde eine Kalibrierung der Energie des Halbkugelanalysators zur Korrektur der XPS-Spektren durchgeführt.



**Abbildung 22:** XPS-Kalibrierung der Al-Röntgenquelle bei einer Pass-Energie von  $E_{Pass} = 100$  eV mithilfe einer Cu/Au-Probe. Im Inset ist Energiedifferenz zu den Literaturdaten gefittet.

## Literatur

- [1] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. Best, W. Lee, M. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele, and M. Doerner. High  $K_u$  materials approach to 100 Gbits/in<sup>2</sup>. *IEEE Transactions on Magnetics*, **36**:10–15, 2000. doi: 10.1109/20.824418.
- [2] C. Berry and A. Curtis. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36**:R198, 2003. doi: 10.1088/0022-3727/36/13/203.
- [3] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München, 2012.
- [4] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München, 2013. 15. Auflage.
- [5] S. Dankov, A. Tishin, V. Pecharsky, and K. Gschneidner. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of Gadolinium. *Physical Review B*, **57**:3478–3490, 1998. doi: 10.1103/PhysRevB.57.3478.
- [6] S. Cojocaru, A. Naddeo, and R. Citro. Modification of the bloch law in ferromagnetic nanostructures. *EPL (Europhysics Letters)*, **106**:17001, 2014. doi: 10.1209/0295-5075/106/17001.
- [7] G. Giesbrecht and J. Gordon. Lanthanide alkyldiene and imido complexes. *Dalton Transactions*, **16**:2387–2393, 2004. doi: 10.1039/B407173E.
- [8] B. Coqblin. *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earths*. Academic Press London, 1977.
- [9] J. Jensen and A. Mackintosh. *Rare Earth Magnetism*. Clarendon Press Oxford, 1991.
- [10] S. Liu. *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*. PhD thesis, Iowa State University Of Science and Technology, 1960.
- [11] M. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, **96**:99–102, 1954. doi: 10.1103/PhysRev.96.99.
- [12] Y. Ertas, N. Jarenwattananon, and L. Bouchard. Oxide-free Gadolinium nanocrystals with large magnetic moments. *Chemistry Of Materials*, **27**:5371–5376, 2015. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01995.
- [13] G. Adachi, N. Imanaka, and Z. Kang, editors. *Binary Rare Earth Oxides*. Kluwer Academic Publishers New York, 2004.
- [14] D. Vollath. *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2008.
- [15] N. Sakai, L. Zhu, A. Kurokawa, H. Takeuchi, S. Yano, T. Yanoh, N. Wada, S. Taira, Y. Hosokai, A. Usui, Y. Machida, H. Saito, and Y. Ichiyanagi. Synthesis of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for MRI contrast agents. *Journal of Physics: Conference Series*, **352**:012008, 2012. doi: 10.1088/1742-6596/352/1/012008.
- [16] R. Dutta and A. Pandey. Fluorescent magnetic Gadolinium oxide nanoparticles for biomedical applications. *Nanosci. Technol.*, **2**:1–6, 2015.
- [17] G. Scheunert, W. Hendren, C. Ward, and R. Bowman. Magnetization of 2.6 T in gadolinium thin films. *Appl. Phys. Lett.*, **101**:142407, 2012. doi: 10.1063/1.4757126.

- [18] P. Wagener, A. Schwenke, B. Chichkov, and S. Barcikowski. Pulsed laser ablation of Zinc in tetrahydrofuran: Bypassing the cavitation bubble. *J. Phys. Chem.*, **114**:7618-7625, 2010. doi: 10.1021/jp911243a.
- [19] P. Wagener, J. Jakobi, C. Rehbock, V. Chakravadhanula, C. Thede, U. Wiedwald, M. Bartsch, L. Kienle, and S. Barcikowski. Solvent-surface interactions control the phase structure in laser-generated iron-gold core-shell nanoparticles. *Scientific Reports*, **6**:23352, 2016. doi: 10.1038/srep23352.
- [20] M. Dell’Agio, R. Gaudio, O. De Pascale, and A. De Giacomo. Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production. *Applied Surface Science*, **348**:4-9, 2015. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.01.082.
- [21] U. Wiedwald, K. Fauth, M. Hessler, H.-G. Boyen, F. Weigl, M. Hilgendorff, M. Giersig, G. Schuetz, P. Ziemann, and M. Farle. From colloidal Co/CoO core/shell nanoparticles to arrays of metallic nanomagnets: Surface modification and magnetic properties. *ChemPhysChem*, **6**:2522–2526, 2005. doi: 10.1002/cphc.200500148.
- [22] K. Sabat, P. Rajput, R. Paramguru, B. Bhoi, and B. Mishra. Reduction of oxide minerals by Hydrogen plasma: An overview. *Plasma Chem Plasma Process*, **34**:1-23, 2014. doi: 10.1007/s11090-013-9484-2.
- [23] R. Black and F. Wellstood. *The SQUID Handbook: Applications of SQUIDS and SQUID Systems*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. doi: 10.1002/9783527609956. 2. Auflage.
- [24] Magnetic Property Measurement Systems MPMS XL. Quantum Design. URL <http://www.qdusa.com/sitedocs/productBrochures/1014-003.pdf>. Zugriffdatum: 20.09.2016.
- [25] PPMS DynaCool. Quantum Design. URL <http://www.qdusa.com/products/dynacool.html>. Zugriffdatum: 20.09.2016.
- [26] S. Khan, S. Gambhir, and A. Ahmad. Extracellular biosynthesis of Gadolinium oxide ( $Gd_2O_3$ ) nanoparticles, their biodistribution and bioconjugation with the chemically modified anticancer drug taxol. *Beilstein J Nanotechnol.*, **5**:249–257, 2014. doi: 10.3762/bjnano.5.27.
- [27] J.-G. Kang, B.-K. Min, and Y. Sohn. Synthesis and characterization of  $Gd(OH)_3$  and  $Gd_2O_3$  nanorods. *Ceramics International*, **41**:1243–1248, 2015. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.09.053.
- [28] A. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. Gaarenstroom, and C. Powell. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, 2012. URL <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- [29] D. Raiser and J. Deville. Study of XPS photoemission of some Gadolinium compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **57**:91–97, 1991. doi: 10.1016/0368-2048(91)85016-M.
- [30] F. Soederlind, H. Pedersen, R. Petoral Jr, P.-O. Kaell, and K. Uvdal. Synthesis and characterisation of  $Gd_2O_3$  nanocrystals functionalised by organic acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, **288**:140–148, 2005. doi: 10.1016/j.jcis.2005.02.089.
- [31] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in Solids I: General Principles*. Springer-Verlag Berlin, 1978.
- [32] J. Szade and M. Neumann. Exchange splitting of photoemission lines in  $GdF_3$  and metallic Gd compounds. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**:2717-2725, 2001. doi: 10.1088/0953-8984/13/11/325.

- [33] H. Tillborg, A. Nilsson, B. Hernnaes, N. Martensson, and R. Palmer. X-ray and UV photoemission studies of mono-, bi- and multilayers of physisorbed molecules: O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on graphite. *Surface Science*, **295**:1–12, 1993. doi: 10.1016/0039-6028(93)90180-R.
- [34] M. Lundholm, H. Siegbahn, S. Holmberg, and M. Arbman. Core electron spectroscopy of water solutions. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **40**:163–180, 1986. doi: 10.1016/0368-2048(86)80015-9.
- [35] E. Paparazzo. XPS and auger spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **43**:97–112, 1987. doi: 10.1016/0368-2048(87)80022-1.
- [36] S. Cohen, A. Abramovich, S. Zalkind, M. Mintz, I. Jacob, R. Akhvlediani, M. Segev, A. Hoffman, and N. Shamir. The interaction of H<sub>2</sub>O with the surface of polycrystalline Gadolinium at the temperature range of 300-570 K. *Surface Science*, **617**:29–35, 2013. doi: 10.1016/j.susc.2013.07.007.
- [37] A. Ivaturi, B. Mehta, S. Shivaprasad, and L. Malhotra. Stability and hydrogenation of bare Gadolinium nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, **15**:131–137, 2005. doi: 10.1002/adfm.200400097.
- [38] G. Buono-Core, A. Klahn, C. Castillo, E. Munoz, C. Manzur, G. Cabello, and B. Chornik. Synthesis and characterization of thin Molybdenum oxide films prepared from Molybdenum dioxo tropolonate precursors by photochemical metal-organic deposition (PMOD) and its evaluation as ammonia gas sensors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **387**:21–27, 2014. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.009.
- [39] K. Wandelt and C. Brundle. The interaction of oxygen with gadolinium: UPS and XPS studies. *Surface Science*, **157**:162–182, 1985. doi: 10.1016/0039-6028(85)90641-7.
- [40] W. Haynes, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor & Francis Group, 2015. 96. Auflage.
- [41] H. Nigh, S. Legvold, and F. Spedding. Magnetization and electrical resistivity of Gadolinium single crystals. *Phys. Rev.*, **132**:1092–1097, 1963. doi: 10.1103/PhysRev.132.1092.