

Bachelorarbeit
zur Erlangung des Bachelor of Science im Fach NanoEngineering

Individuelle und kollektive magnetische
Resonanz von 43nm Fe/Fe_xO_y Kern/Hülle
Nanowürfeln

Alexandra Terwey
geboren am 30.01.1989 in Köln

Fakultät für Physik
AG Farle - Struktur und Magnetismus nanoskaliger Systeme

Universität Duisburg-Essen

Duisburg im Oktober 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Ferromagnetische Resonanz	5
2.2	Magnetische Anisotropie	9
2.2.1	Formanisotropie	10
2.2.2	Magnetokristalline Anisotropie	11
2.2.3	Oberflächenanisotropie	11
3	Methoden	13
3.1	Morphologische Charakterisierung	13
3.1.1	Rasterelektronenmikroskopie	13
3.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie	14
3.2	Elektronenstrahlolithographie	15
3.3	Fokussierter Ionenstrahl	16
3.4	Magnetische Charakterisierung mittels Ferromagnetischer Resonanzmessung	16
3.4.1	Aufbau FMR	16
3.4.2	Aufbau FMR Mikroresonator	18
4	Probensysteme und Präparation	21
4.1	Fe/Fe_xO_y Nanowürfel	21
4.1.1	Nasschemische Synthese	21
4.1.2	Aussehen und Form	22
4.1.3	Größenverteilung	23
4.1.4	Magnetische Eigenschaften	26
4.2	Präparation für ferromagnetische Resonanzmessungen	27
4.2.1	Konzentrierte Lösung	28
4.2.2	Monolagen auf Siliziumoxid-Substraten	28
4.2.3	Lochmasken und Lithographie	29
4.2.4	Präparation der Probe im Mikroresonator	31
5	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	33
5.1	FMR konzentrierter Lösung	33
5.2	Winkelabhängige FMR einer Monolage	34
5.3	Messung Partikel im Mikroresonator	41
5.3.1	Erste Messung Resonator	41
5.3.2	Zweite Messung im Mikroresonator nach Bearbeitung mit FIB . .	42
6	Zusammenfassung und Ausblick	46

1 Einleitung

Magnetische Nanopartikel finden heutzutage schon vielerlei Anwendungen in medizinischen oder biologischen Bereichen. So finden magnetische Nanopartikel bereits heute schon Einsatz als Kontrastmittel für Magnetresonanztomographie (MRT) [1], oder auch als Katalysator um karzinogenes Material zu zerstören [2]. Insbesondere ist es hierbei wichtig, einen genauen Überblick über Form, Größe und Materialeigenschaften zu besitzen, welche sowohl elektrische, als auch magnetische Eigenschaften einschließen. Im Hinblick auf den Einfluss von Größe und Form der Partikel sind allerdings nicht alle Eigenschaften bekannt. Skaliert man die Größe der Proben hinunter auf die Nanoebene, so verändern sich elektrische, morphologische und natürlich auch magnetische Eigenschaften.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den magnetischen Eigenschaften und insbesondere der magnetischen Charakterisierung von 43 nm Eisen/Eisenoxid (Fe/Fe_xO_y) Kern/Hülle Nanowürfeln und deren Interaktion mit dem sich ihnen umgebenden organischen Ligandensystem. Das hier betrachtete Probensystem ist insofern besonders interessant, als dass hier auch die Form der Probe eine wichtige Rolle spielt, welche sich in einer Änderung der magnetischen Eigenschaften zeigt. Um zu verstehen inwiefern sich die Eigenschaften der Probe verändern und welchen Einfluss die Form der verwendeten Proben auf die magnetischen Eigenschaften hat, wurde die zu untersuchende Materialmenge stetig verringert. Beginnend mit einer hochkonzentrierten Lösung der Partikel, wurde die Menge bis hin zu wenigen hundert Partikeln hinunterskaliert. Die magnetische Charakterisierung fand mittels ferromagnetischer Resonanz in einem Mikroresonator statt, dessen Auflösung an 10^6 Spins hinunter reicht und Grundlage ist für eine individuelle magnetische Charakterisierung einzelner Partikel ist.

In dieser Arbeit wird zunächst ein Überblick über die verschiedenen Charakterisierungsmöglichkeiten gegeben. Diese spalten sich auf in morphologische und magnetische Charakterisierung. Nach der genauen morphologischen Charakterisierung mittels Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie wird im weiteren Verlauf der Prozess der kontinuierlichen Mengenlimitierung der Proben beschrieben. Angefangen bei einer statistischen Verteilung der kolloidal vorliegenden Partikel im Ligandensystem, bis

1 Einleitung

hin zu einzeln auf einem Substrat liegenden Partikeln in einem Mikroresonator. Hierbei wird besonders auf die Präparation der Proben, als auch die Vorhergehensweise eine geeignete Partikelmenge für die Mikroresonatormessungen zu finden.

Die magnetische Charakterisierung mittels ferromagnetische Resonanzmessungen fand im Hinblick auf die Änderung von statistischer Verteilung zu wenigen hundert Partikeln im Mikroresonator statt, mit anschließender Simulation zur Verifikation der gemessenen Ergebnisse mit der Theorie.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Ferromagnetische Resonanz

Um überhaupt eine magnetische Resonanz zu erhalten ist die Existenz eines magnetischen Momentes $\vec{\mu}$, bzw eines magnetischen Spins $\vec{S}$ Voraussetzung.

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S} = \hbar\gamma\vec{S} \quad (2.1)$$

hierbei ist μ_B das Borsche Magneton, γ das gyromagnetische Verhältnis und g der g -Faktor. In einem angelegten konstanten Magnetfeld $\vec{B}_0$ erfährt das magnetische Dipolmoment $\vec{\mu}$ ein Drehmoment $\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$. In diesem Magnetfeld $\vec{B}_0$ spalten sich die Energieniveaus auf. Die Energiedifferenz, die die Niveaus im Feld erhalten beträgt $\Delta E = g\mu_B B_0$. Wenn man das magnetische System in ein hochfrequentes Mikrowellenfeld einkoppelt, welches die Energie $\hbar\omega$ besitzt, die gleich der Aufspaltungsenergie ist, kommt es zur Resonanz [3].

$$\Delta E = g\mu_B B_0 = \hbar\omega \quad (2.2)$$

Mit der Resonanzbedingung $\omega = \omega_L$, gilt für eine eingestrahlte Welle der Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$. Daraus ergibt sich für die magnetische Resonanzabsorption:

$$\omega = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_{res} = \gamma B_{res} \quad (2.3)$$

ω_L ist hierbei die Lamorfrequenz. Wird die Mikrowelle eingekoppelt, beginnen die magnetischen Spins, die in einem ferromagnetischen System miteinander korrelieren, resonant um das extern angelegte Magnetfeld zu präzidieren [3]. Die Wechselwirkung zweier Atome i und j mit den jeweiligen Spins $\vec{S}_i$ und $\vec{S}_j$ wird durch die Energie E_A ausgedrückt. Diese

2 Theoretische Grundlagen

sogenannte Austauschenergie wird durch das Heisenberg-Modell beschrieben [4] [5].

$$E_A = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.4)$$

J_{ij} bezeichnet hierbei das Austauschintegral, welches abhängig von der Überlagerung der Ladungsverteilungen in i und j ist. In einem ferromagnetischen System führt dies zu einem energetisch bevorzugten Zustand, wenn die magnetischen Spins eine parallele Orientierung aufweisen. Ist J_{ij} positiv, so senkt eine parallele Spinanordnung die Gesamtenergie im System ab, dies führt zum Ferromagnetismus [5]. Diese Energie bezieht sich nur auf die relative Orientierung benachbarter Spins. Sie ist insgesamt isotrop und definiert durch die Bildung von Domänen mit parallelen Momenten eine fundamentale ferromagnetische Eigenschaft. Im Gegensatz zur ferromagnetischen Resonanz, wo die magnetischen Momente als kollektives System angeregt werden, wird bei der sogenannten Elektronenspinresonanz (kurz: ESR) ein einzelner Spin in einen angeregten Zustand angehoben. Dies geschieht unabhängig von anderen Spins in der direkten Umgebung. In Abbildung 1 werden die ESR und die ferromagnetische Resonanz (FMR) prinzipiell dargestellt. In der ESR wird durch Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ die Zeemanaufspaltung einzelner Spins in einem externen Magnetfeld B_0 aufgehoben.

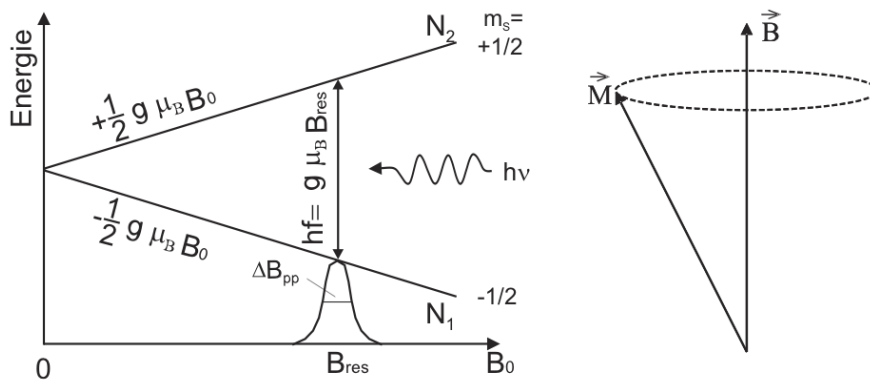


Abbildung 1: links Aufspaltung des Zeemanenergieniveaus im Magnetfeld, rechts Präzession der Magnetisierung um das angelegte Magnetfeld

2 Theoretische Grundlagen

Durch die Landau-Lifschitz Gleichung wird die Magnetisierung eines ferromagnetischen Materials in einem effektiven magnetischen Feld B_{eff} beschrieben. Die Magnetisierung des ferromagnetischen Systems dreht sich um das von außen angelegte Feld. Die Magnetisierung $\vec{M}$ ist dann definiert durch:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M} \times \vec{B}_{eff}] \quad (2.5)$$

Die zeitliche Änderung der Magnetisierung $\vec{M}$ ist gegeben durch das Kreuzprodukt des effektiven Magnetfeldes und der Magnetisierung. Diese Gleichung gilt hierbei für die Präzession in einem ungedämpften System. Experimentelle Beobachtungen zeigen allerdings eine gedämpfte Präzession. Unter Berücksichtigung der Dämpfung des Systems, aufgrund derer die Magnetisierung in eine Gleichgewichtslage relaxiert, gilt die fallspezifische Bewegungsgleichung nach Landau, Lifshitz und Gilbert [3]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma[\vec{M} \times \vec{B}_{eff}] + \frac{\alpha}{M}[\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}] \quad (2.6)$$

α bezeichnet hierbei den Gilbertdämpfungsfaktor. Er ist dimensionslos. Der zweite Term in der Gleichung beschreibt die auftretende Dämpfung und wird daher als Dämpfungsterm bezeichnet. Die Dämpfung der Spinpräzession wird folgendermaßen bildlich dargestellt:

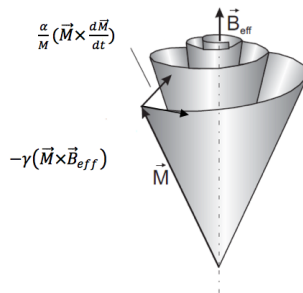


Abbildung 2: Gedämpfte Spinpräzession im Magnetfeld

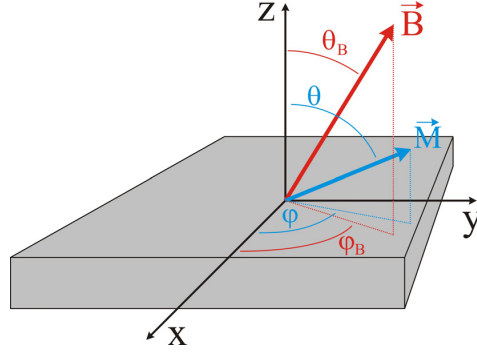


Abbildung 3: Schematische Auftragung der Winkel zwischen Magnetisierung, extern angelegtem Feld und den Kristallachsen. θ_i entspricht den Polarwinkeln und ϕ_i den Azimutalwinkeln [6]

Die Dämpfung der Magnetisierung resultiert einerseits aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung, die einen Energieübertrag an das Kristallgitter ermöglicht. Diese Wechselwirkung wird durch die Gilbertdämpfung beschrieben. Zusätzlich können Magnon-Magnon-Wechselwirkungen auftreten, welche in die Magnetisierungsrelaxation einfließen. Hierbei zerfällt das Magnon mit der uniformen Anregung $k = 0$ in Magnonen mit $k \neq 0$. Hierbei ist die Länge von $\vec{M}$ nicht weiter konstant, daher ist für die Magnon-Magnon-Wechselwirkung Gleichung (2.6) nicht ausreichend [6]. Das in dieser Arbeit verwendete Probensystem zeigt aufgrund seiner limitierten Größe (kleiner Magnonenlänge) keine Magnon-Magnon-Wechselwirkung, diese werden aufgrund dessen nicht weiter betrachtet.

Mit folgenden Ansätzen für die Magnetisierung $\vec{M}$, die in einem angelegten Hochfrequenzfeld um das statische Magnetfeld präzediert, dem effektiven Magnetfeld $\vec{B}_{eff}$ und die freien Energie der Magnetisierung F_M :

$$\vec{M} = \vec{M}_s + \vec{m} \cdot e^{i\omega t}; \vec{B}_{eff} = \begin{pmatrix} b_1 \cdot e^{i\omega t} \\ 0 \\ B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} F_{M_x} \\ F_{M_y} \\ F_{M_z} \end{pmatrix}; F_{M_i} = \frac{dF}{dM} \quad (2.7)$$

folgt für die Bewegungsgleichung $\vec{m} = \underline{\underline{\chi}}b$ in Zeitabhängigkeit für die Magnetisierung [7]:

$$0 = \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} \begin{bmatrix} -i\omega + d_{11} & d_{12} - \frac{i\omega\alpha}{\vec{M}_s} \cdot M_{s_z} & d_{13} - \frac{i\omega\alpha}{\vec{M}_s} \cdot M_{s_y} \\ d_{21} + \frac{i\omega\alpha}{\vec{M}_s} \cdot M_{s_z} & -i\omega + d_{22} & d_{23} - \frac{i\omega\alpha}{\vec{M}_s} \cdot M_{s_x} \\ d_{31} - \frac{i\omega\alpha}{\vec{M}_s} \cdot M_{s_y} & d_{32} - \frac{i\omega\alpha}{\vec{M}_s} \cdot M_{s_x} & -i\omega + d_{33} \end{bmatrix}^{-1} \cdot \gamma \begin{pmatrix} 0 \\ b_1 M_{s_z} \\ b_a M_{s_y} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Aus dem Messaufbau mit linear polarisierter Mikrowelle folgt, dass das Signal proportional zum Imaginärteil der ersten Komponente des Hochfrequenzsuszeptibilitätstensors ist, der sich folgendermaßen aus der obigen Gleichung ergibt:

$$\chi''_{xx} = \frac{Re(X)Im(Y) - Im(X)Re(Y)}{Re(Y)^2 + Im(Y)^2} \quad (2.9)$$

Um χ''_{xx} empfindlich messen zu können wurde Lock-In Technik verwendet und damit das Ableitungssignal dieser Messgröße detektiert.

2.2 Magnetische Anisotropie

Als magnetische Anisotropie bezeichnet man das Vorhandensein einer magnetischen Vorzugsrichtung in einem System. Ihre Maßeinheit ist die sogenannte Magnetanisotropieenergie. Diese setzt sich aus mehreren Teilen zusammen und beschreibt, welche Energie aufgewendet werden muss, um die Magnetisierung in einem System aus ihrer leichten Richtung, welche die Vorzugsrichtung darstellt, in die schwere Richtung herauszudrehen. F ist also abhängig von Kristallorientierung, Form der Probe und der Probenoberfläche. Sie setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

$$F = F_{zeeman} + F_{crystal} + F_{shape} + F_{surface} \quad (2.10)$$

Der Energiedicheterm ist unterteilt in die Zeemanenergie $F_{Zeeman} = -\vec{M} \cdot \vec{B}$, welche Aufspaltung der Energieniveaus im Magnetfeld ($B \neq 0$) beschreibt und als nicht anisotroper Beitrag mit eingeht. Mit $F_{crystal}$, der magnetokristallinen Anisotropie, hervorgerufen

durch Spin-Bahn-Kopplung, F_{shape} , der Formanisotropie, die aus der Dipol-Dipol Wechselwirkung resultiert und $F_{surface}$, die durch Bruch in der Symmetrie an den Grenzflächen des magnetischen Materials entsteht [4] [8].

2.2.1 Formanisotropie

Die Formanisotropie in einem magnetischen Material bildet sich durch weitreichende Dipol-Dipol Kopplungen der magnetischen Momente m_s aus. Sie ist abhängig von der Form und dem Aussehen der Probe, was ihre Bezeichnung definiert. An den Rändern des magnetischen Körpers bildet sich durch Pseudoladungen ein Streufeld, das sogenannte Dipolfeld, aus. Dieses bestimmt die Formanisotropie [8].

Die Energie in einer Probe in ihrem eigenen Streufeld hat Anteil an der magnetischen Anisotropie. Geht man von der Maxwell-Gleichung aus $\nabla \cdot \vec{B} = \nabla \cdot (\mu_0 (\vec{H} + \vec{M})) = 0$, ist das entstehende Entmagnetisierungsfeld eine Magnetisierungsdivergenz, die sich ausgehend von der klassischen Elektrodynamik dadurch ausbildet, dass die Magnetisierung so betrachtet werden kann, dass sie Senken und Quellen aufweist.

$$\nabla \cdot \vec{H}_d = -\nabla \cdot \vec{M} \quad (2.11)$$

Seine Energie ist gegeben durch Integration des Entmagnetisierungsfeldes und Magnetisierung über das Probenvolumen.

$$E_d = -\frac{1}{2}\mu_0 \int \vec{H}_d \cdot \vec{M} dV \quad (2.12)$$

Das Entmagnetisierungsfeld wird im Hinblick auf die Probengeometrie berechnet. Im Falle von Proben mit einfacher Geometrie kann hier für der Entmagnetisierungstensor $\underline{\underline{N}}$ angegeben werden. Das Entmagnetisierungsfeld ist definiert als [9]:

$$\vec{H}_d = \underline{\underline{N}} \cdot \vec{M} \quad (2.13)$$

Die Formanisotropiedichte ist definiert durch:

$$F_{shape} = \frac{E_d}{V} \quad (2.14)$$

2.2.2 Magnetokristalline Anisotropie

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung in einem kubischen System ergibt sich aus dem Spin $\vec{s}$ und dem Bahndrehimpuls $\vec{l}$ zu dem Gesamtdrehimpuls $\vec{j}$:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad (2.15)$$

Ursache ist die Kopplung des Elektronenspins an das Kristallgitter. In kubischen Kristallen, wie z.B. Eisen und Nickel, ist dann die Anisotropieenergie abhängig von der Richtung der Magnetisierung. Die magnetokristalline Anisotropie kann als die Differenz der Energie zwischen den Richtungskosinus der drei Würfelkanten ausgedrückt werden. Die magnetokristalline Anisotropieenergiedichte ist damit gegeben durch: [10]

$$F_{cub} = K_4(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + \dots \quad (2.16)$$

α_i beschreiben die Richtungskosinus der Magnetisierung. Für die in dieser Arbeit verwendeten kubisch kristallinen Proben können höhere Ordnungen vernachlässigt werden. Bei $K_1 < 0$ sind $\langle 111 \rangle$ die leichten Richtungen, bei $K_1 > 0$ sind $\langle 100 \rangle$ die schweren Richtungen [9].

2.2.3 Oberflächenanisotropie

Unter der sogenannten Oberflächenanisotropie versteht man den Anisotropiebeitrag, der aus dem Bruch der Symmetrie in einem Kristall entsteht. Dies ist besonders wichtig in Probensystemen, bei denen die Oberfläche in Relation zum Volumen sehr hoch ist. Dies ist bei den in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikeln der Fall. Die Spins im Inneren der

2 Theoretische Grundlagen

Probe sehen ein anderes Anisotropiefeld als die Spins an der Oberfläche [4]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben spielt die Oberflächenanisotropie aufgrund ihrer Größe eine nicht vernachlässigbare Rolle. Da es sich allerdings um kubische Proben handelt ist der Beitrag der Oberflächenanisotropie für die meisten Orientierungen gleich. Sie äußert sich gerade bei einer statistischen Verteilung der würfelförmigen Proben in einer Reduzierung der Magnetisierung.

3 Methoden

3.1 Morphologische Charakterisierung

Im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse ist es wichtig die genaue Form und Größe der untersuchten Strukturen zu kennen. Im Rahmen der Arbeit wurden die verwendeten Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht und ausführlich im Hinblick auf Größe und Form charakterisiert. Die magnetische Charakterisierung erfolgt mittels ferromagnetischer Resonanz (kurz: FMR).

3.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop (kurz: REM) der Firma Leo Typ 1530 zur Charakterisierung und Lithographie verwendet. Im REM findet die Vergrößerung der zu betrachtenden Objekte nicht auf optischem, sondern elektronischen Weg statt. Um eine Übersicht über die Proben zu bekommen wurden Aufnahmen mit dem REM gemacht.

Im Mikroskop befindet sich eine Elektronenkanone. In dem hier verwendeten Gerät handelt es sich um eine ZrO/W -Feldemissionskathode. Diese erzeugt bei einer Beschleunigungsspannung von 200V bis maximal 30kV eine Elektronenquelle, den sogenannten cross over. Dieser entsteht dadurch, dass die Elektronen aus dem Kathodenstrahl durch ein hohes, von außen angelegtes elektrisches Feld zur Anode beschleunigt werden. Dieser cross over wird durch elektromagnetische Linsen auf die Probe abgebildet. Die Linsen fokussieren den Strahl auf die Probe. Ablenkspulen dienen dazu den Primärelektronenstrahl über die Probe rastern zu lassen. In der Probenkammer befindet sich ein Vakuum von 10^{-6} mbar. Das Vakuum ist notwendig, um Wechselwirkungen der Elektronen mit anderen Atomen oder Molekülen zu verhindern. Die Probe befindet sich in der Regel in einem Arbeitsabstand von etwa 4 – 6 mm zur Elektronenkanone. Der Elektronenstrahl rastert dann die Probe mit einer Energie von 0 – 30 kV systematisch ab [11]. Die Bildgebung entsteht dadurch, dass die Primärelektronen des Strahls über die Probe rastern und mit dem Festkörper wechselwirken. Es werden Sekundärelektronen aus der Probe auslöst,

die von einem Detektor erfasst werden. Unter Sekundärelektronen versteht man die durch Wechselwirkung von Primärelektronenstrahl und Probe ausgelöste Elektronen. Die Wechselwirkungsprodukte der einfallenden Sekundärelektronen geben Aufschluss über Topographie und Aussehen der Probe. Die laterale Auflösung beträgt hierbei $1.2nm$ [12].

3.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (kurz: TEM), oder auch Durchstrahlungsmikroskopie wird eine dünne zu untersuchende Probe von einem Strahl Elektronen mit einer Spannung von 100-200kV, durchleuchtet. Die Probe hat dabei in der Regel eine Dicke, welche $100nm$ unterschreitet. Dazu werden die zu untersuchenden Proben auf einem für einen Elektronenstrahl durchlässigen Probenhalter, einem sogenannten TEM-Netzchen präpariert. Die Elektronen werden durch thermische Emission erzeugt und auf das Target beschleunigt.

Der innere Aufbau eines TEMs unterscheidet sich kaum von dem eines Rasterelektronenmikroskopes. Wie auch bei der Rasterelektronenmikroskopie wird bei der Durchstrahlungsmikroskopie der Elektronenstrahl durch ein System elektromagnetischer Linsen auf die Probe fokussiert. Der Strahl durchleuchtet die Probe und stellt ein vergrößertes Abbild der Probe auf einem Fluoreszenzschirm dar. Das entstandene Bild ist daher eine Projektion und lässt keine Aussagen über die dreidimensionale Morphologie der Probe zu. Von dort werden die Bilder mit einer Kamera aufgenommen und digital weiterverarbeitet. Wie auch bei der Rasterelektronenmikroskopie herrscht Vakuum in der Probenkammer. In dieser Arbeit wurde ein Gerät der Firma Phillips Typ CM 12 verwendet. Dieses wird bei einer Beschleunigungsspannung von 120kV betrieben. Bei den verwendeten Probenhalterungen, den sogenannten TEM-Netzchen, handelt es sich um ein Kupfernetz, welches mit einem ca. $4nm$ dünnen Kohlenstofffilm beschichtet ist.

3.2 Elektronenstrahlolithographie

Als Elektronenstrahlolithographie wird das Übertragen und Belichten einer Struktur mittels eines Elektronenstrahls bezeichnet. Hierzu wird ein Rasterelektronenmikroskop verwendet.

Mit einem REM ist es prinzipiell möglich Strukturen darzustellen, bei denen ein Lichtmikroskop im Hinblick auf das Auflösungsvermögen und die Schärfentiefe versagt. Trotzdem ist das Auflösungsvermögen des REM durch die Wellenlänge der Primärelektronen, der numerischen Apertur der Blende und durch den sogenannten Proximity Effekt begrenzt. Dieser begründet sich darauf, dass die Primärelektronen in der Probe elastische und inelastische Wechselwirkungen im Festkörper haben. Durch diese Streuung kommt es zu einer endlichen Eindringtiefe und einer Aufweitung des Elektronenstrahls, welche die minimale Strukturgröße limitiert.

Bei der Elektronenstrahlolithographie wird die Tatsache ausgenutzt, dass ein auf dem Substrat aufgebrachter Positivlack sensitiv auf Elektronen reagiert. D.h. in den belichteten Stellen ändern sich die chemischen Eigenschaften des als Lack verwendeten Polymethylmethacrylates (PMMA), da ein Energieübertrag vom Elektronenstrahl auf den Lack stattfindet. Im Entwicklungsschritt werden die belichteten Stellen durch eine Entwicklerflüssigkeit gelöst. Die Schreibeinheit, mit der die Strukturen geschrieben werden ist von RAITH (ELPHY PLUS). Sie übernimmt die Steuerung des Elektronenstrahls. Das Programm führt den Strahl an die zuvor eingestellten Positionen und belichtet diese. Die so entstandene Maske kann dann im weiteren Verfahren entweder in einer Molekularstrahlanlage bedampft werden oder als Maske für andere aufgetropfte Materialien dienen. Die im Lack freien Stellen, die zuvor belichtet wurden, werden mit Material aufgefüllt. Im weiteren Prozess wird dann der restliche unbelichtete Lack in dem sogenannten "Lift Off" Prozess mit einem Lösungsmittel, in der Regel warmes Aceton, abgelöst. Nur die zuvor erstellten und geschriebenen Muster bleiben als Struktur auf dem Substrat zurück.

3.3 Fokussierter Ionenstrahl

Bei dem Verfahren des fokussierten Ionenstrahls handelt es sich um eine Möglichkeit sowohl Bildgebung zu erhalten, als auch Materialabtrag durchzuführen. Im Prinzip folgt die bildgebende Komponente des *focused ion beam* (kurz: FIB) dem der Rasterelektronenmikroskopie. Statt des Elektronenstrahls wird allerdings hier, wie der Name schon sagt, Ionen verwendet. Generell ist der Einsatz verschiedener Ionensorten möglich. Das in dieser Arbeit verwendete FIB Modell der Firma FEI Modell Helios, setzt Galliumionen ein. Die Galliumionen werden erzeugt, indem eine feste Metallquelle erhitzt wird und durch eine Feldemissionskathode ein Ionenstrahl erzeugt wird.

Die Bildgebung erfolgt analog zu der des REMs. Die Wechselwirkungsprodukte des Ionenstrahls erzeugen Sekundärelektronen. Dies wird zur Bildgebung genutzt. Der Ionenstrahl ist allerdings probenschädigend. Durch einen sogenannten Sputterprozess kommt es zu Materialabtrag. Im Fall des Galliumionenstrahls wird dieser gezielt zur Manipulation der Struktur eingesetzt.

3.4 Magnetische Charakterisierung mittels Ferromagnetischer Resonanzmessung

Zur magnetischen Charakterisierung der Proben wurde in dieser Arbeit ferromagnetische Resonanzmessung verwendet. In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Aufbauten verwendet. Zum Einen wurden FMR Messungen im Hohlraumresonator durchgeführt. Auf der anderen Seite wurden FMR Messungen in einem Mikroresonator durchgeführt.

3.4.1 Aufbau FMR

Bei der FMR Messung befindet sich die Probe in einem geschlossenen Resonator, der sich in einem Elektromagneten befindet. Die Probe ist an einem Goniometerkopf befestigt, mit dem winkelabhängige Messungen möglich sind. Der Resonator ist verbunden mit einem Hohlleiter, der an den Mikrowellengenerator angeschlossen ist und die erzeugten Mikrowellen zum Resonator führt. Im Aufbau befindet sich des weiteren ein Lock-

3 Methoden

In Verstärker und eine Computereinheit mit LabView Regelungsoberfläche, mit der das angelegte Magnetfeld geregelt wird und die Ableitung der Mikrowellenabsorption aufzeichnet und visualisiert wird. Die Mikrowellenbrücke beinhaltet ein Klystron, welches die Mikrowellen generiert, einen Referenzarm und einen Mikrowellendetektor. Zwischen Detektor und Klystron befindet sich ein Zirkulator. Dieser sendet die Mikrowelle zum Resonator und die reflektierte Mikrowelle zur Diode. Zur Abstimmung der Brücke ist an ihr ein Oszilloskop angeschlossen. Der Hohlleiter in dem Aufbau führt die in der Brücke erzeugten Mikrowellen zum Resonator. In ihm bilden sich stehende Wellen aus. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau.

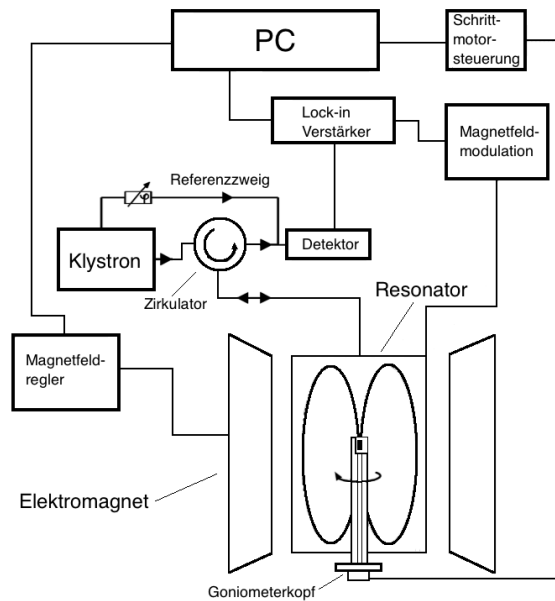


Abbildung 4: Aufbau konventionelle FMR winkelabhängig

Im Resonator selbst befindet sich die Probe dann in dem von außen angelegten magnetischen Feld, dass durch einen Magnetfeldregler durchgefahren werden kann. Um den Hohlraumresonator sind Modulationsspulen angelegt. Der Detektor nimmt die Resonanzabsorption der Probe auf, wenn die Resonanzfrequenz der Probe mit der Frequenz der eingestrahlten Mikrowellen übereinstimmt. Es folgt eine Reflexion der Mikrowellenleistung, welche vom Detektor erfasst wird. Der Lock-In dient gibt die Frequenz für die Modulation aus. Er detektiert das Signal phasensensitiv. Etwaige Störfrequenzen, wie z.B.

Hintergrundrauschen werden dadurch ausgeblendet und dies macht die Messung damit empfindlicher.

Abbildung 5 zeigt eine beispielhafte FMR-Messung. Oben aufgetragen die Mikrowellenabsorption über angelegtem Magnetfeld. Unten aufgetragen die Ableitung der Mikrowellenabsorption über angelegtem Magnetfeld. Dieses Signal entspricht dem zu erwartenden Messsignal in einer FMR-Messung

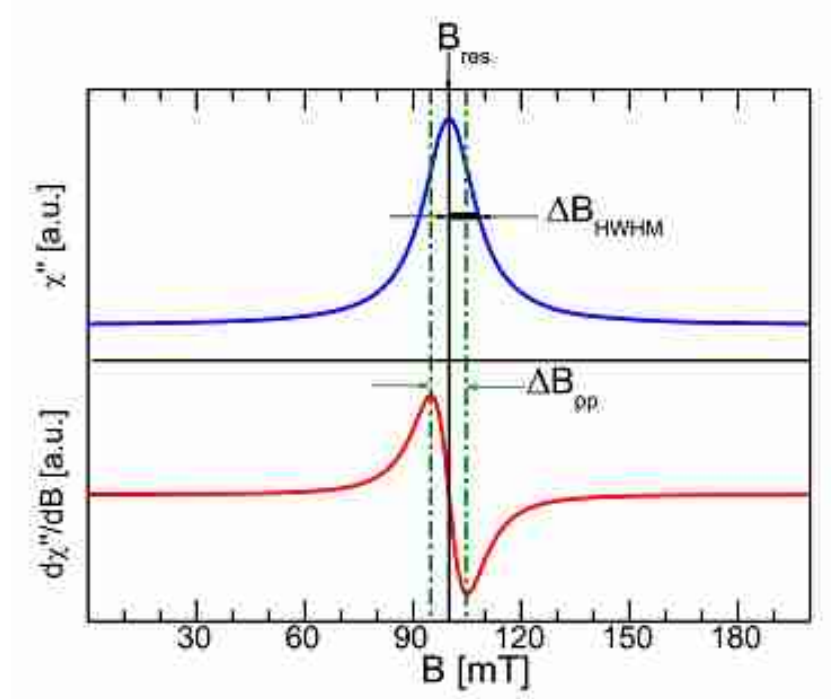


Abbildung 5: Typisches FMR Signal

3.4.2 Aufbau FMR Mikroresonator

Für den Versuch einer Messung einzelner Nanopartikel wurde das Mikroresonatorsystem gewählt, da diese Methode ein deutlich besseres Auflösungsvermögen aufweist, als die FMR in einem Hohlraumresonator. So ist es möglich auch mit einer viel geringeren Menge an Material ein FMR-Signal zu erfassen. Die Detektionsgrenze eines Hohlraumresonators liegt bei 10^{11} Spins, in einem Mikroresonator ist es theoretisch möglich 10^6 Spins zu messen [13]. Das hochfrequente Magnetfeld im Inneren des Resonatorloops ist homogen. Auf Abbildung 6 ist eine Simulation der theoretischen Verteilung der magnetischen

3 Methoden

Feldstärke im Mikroresonator zu sehen. Aus der Farbabstufung ist die Homogenität der Feldstärke in der Mitte des Resonatorloops deutlich ersichtlich. Rot zeigt eine hohe Feldstärke, blau eine niedrige Feldstärke. Im homogenen Bereich im Inneren des Loops befindet sich das zu vermessende Probensystem [14].

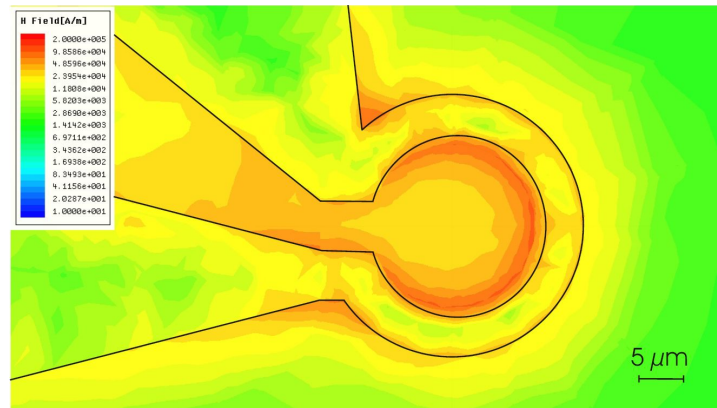


Abbildung 6: Simulation des Magnetfeldes im Mikroresonator [14]

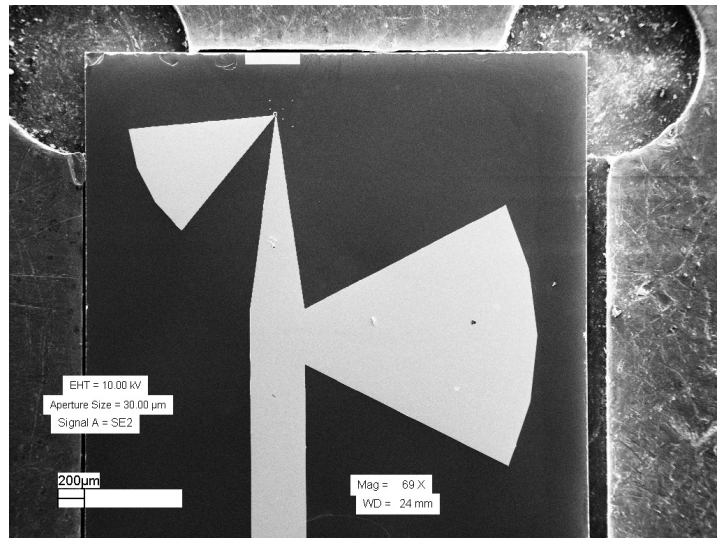


Abbildung 7: Übersichtsaufnahme mittels SEM eines Mikroresonators auf dem Substrat

Abbildung 7 zeigt eine Übersicht über das Substrat mit dem aus Gold bestehenden Resonator inklusive Zuleitungen.

3 Methoden

Die FMR mit Probenaufbau im Mikroresonator beinhaltet einen speziellen Probenhalter, in welchen die Probe offen eingebracht wird. (siehe Abbildung 8). Links im Bild zu sehen der Aufbau mit von außen angebrachten Modulationsspulen, die einen Abstand von 5mm zueinander haben. Dazwischen wird die Probe platziert und an der Stripline, welche zum Loop führt (siehe Abbildung 7) mit SMA Anschlüssen an die Mikrowellenbrücke angeschlossen (Abb.8: connection to rf-generator). Der Loop des Mikroresonators ersetzt hier den Rechteckresonator, in dem in der konventionellen FMR stehende Wellen erzeugt werden. Rechts in Abbildung 8 ist in der Vergrößerung das Substrat zu sehen, auf welchem sich der Mikroresonator befindet. Unten links an der Kante des Resonators befindet sich der Loop, in welchen die Probe eingebracht wird.

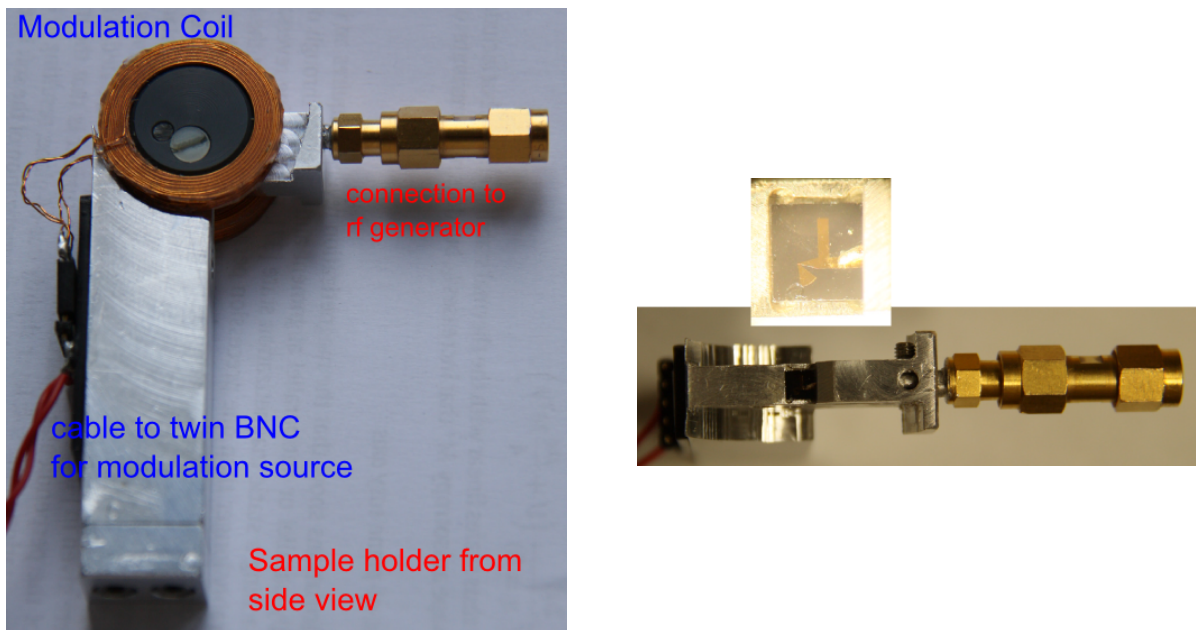


Abbildung 8: Auf der linken Seite die Seitenansicht des Probenhalters, rechts Aufsicht mit eingebautem Mikroresonator

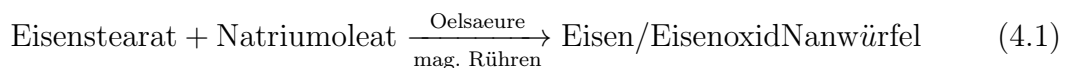
4 Probensysteme und Präparation

4.1 Fe/Fe_xO_y Nanowürfel

In dieser Arbeit wurden nasschemisch synthetisierte Eisen/Eisenoxidnanowürfel untersucht. Die Nanopartikel sind kolloidal hergestellte Würfel (Fe/Fe_xO_y) unbekannter Oxidationsstufe, welche von einem organischen Ligandensystem umgeben sind. In dem Fall der hier verwendet Partikel handelt es sich um 4nm lange Ölsäureketten, die verhindern, dass die Partikel in Lösung agglomerieren. Diese Art von Partikeln werden auch kolloidale Nanopartikel genannt. Bei der Anordnung der Partikel auf einem Substrat überlappen die Ketten des organischen Ligandensystems, was zu einem Abstand einzelner Partikel zueinander von minimal 3nm führt. Die Ölsäureketten bedecken die Oberfläche der Partikel gleichmäßig.

4.1.1 Nasschemische Synthese

Die eigentliche Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Kern/Hülle Nanowürfel wurde von Dr. M. Comesana-Hermo durchgeführt und folgte dem Rezept von D. Kim et al mit Änderungen zur Größenvariation der Partikel. In diesem Fall zur Vergrößerung der Partikel [15].



Hierzu wurden 1,24g Fe(II)Stearat (Alfa Aesar) und 0,1g Natriumoleat (Sigma-Aldrich) unter Luftatmosphäre gemischt und unter Zugabe von 11,24mL Ölsäure (Sigma-Aldrich) unter konstantem magnetischem Rühren auf 100°C erhitzt. Das Gemisch wurde dann eine Stunde bei dieser Temperatur unter kontinuierlichem Argonfluss gehalten.

In Schritten von 5°C/min wurde dann die Temperatur bis 380°C erhöht, der Argonfluss dabei weiterhin konstant gehalten. Die Lösung wurde dann eine Stunde auf dieser Temperatur unter Rückfluss gehalten. Danach wurde die Lösung auf Raumtemperatur heruntergekühlt und etwa 25mL Aceton, 5mL Ethanol und 5mL Hexan zu der Lösung hinzugefügt und zentrifugiert. Dieser Prozess wurde vier Mal wiederholt und das ent-

standene pulverförmige Endprodukt in n-Hexan redispergiert. Die Lösung wurde dann im Rahmen diese Arbeit nur mit n-Hexan weiter verdünnt und sonst keine weiteren Modifikationen vorgenommen.

4.1.2 Aussehen und Form

Zur genaueren Strukturuntersuchung der Partikel, wurden sie mittels Durchstrahlungsmikroskopie untersucht. Aus den Bildern in Abbildung 9 ist deutlich zu erkennen, dass die Partikel zum größten Teil eine kubische Form aufweisen. An den unterschiedlich stark ausgeprägten Kontrasten der TEM Bilder zeigt sich deutlich, dass die Partikel eine Kern/Hülle Struktur aufweisen, also eine Hülle aus Eisenoxid und einen unoxidierten Eisenkern besitzen. Bei genauerer Betrachtung der Bilder ist eine Linie zwischen Kern und Hülle sichtbar [16]. Die Eisenoxidhülle besitzt hierbei eine durchschnittliche Dicke von 7nm . Der unoxidierte Eisenkern beansprucht hierbei 34% des gesamten Kern/Hülle Partikels. Die aus Eisenoxid bestehende Hülle hat einen Anteil von 66% vom Gesamtpartikel.

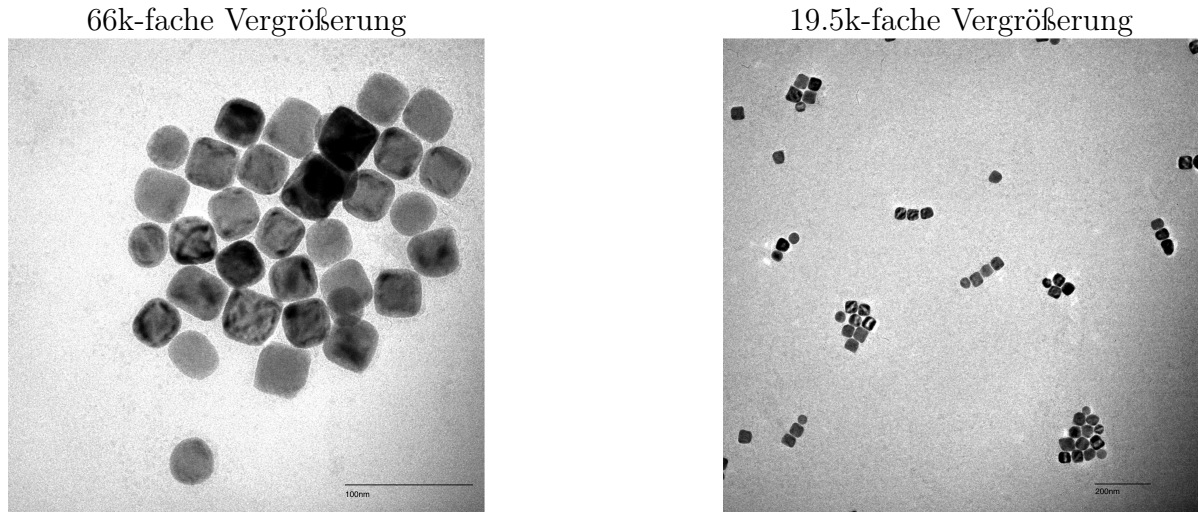


Abbildung 9: Eisen/Eisenoxidnanocubes - Aufnahmen via TEM.

Die würfelförmige Morphologie der Partikel wurde durch die Aufnahmen der Transmissionselektronenmikroskopie zunächst zweidimensional und durch die Rasterelektronenmikroskopie dann auch dreidimensional validiert.

Die Partikel besitzen einen einkristallinen Eisenkern und auch die Hülle aus Eisenoxid ist einkristallin. Die Kontrastunterschiede in den Partikeln rühren aus der Oberflächenrauigkeit der Partikel, sowie unterschiedlichen Kristallorientierungen her. In Abbildung 9 ist zu erkennen, dass die Partikel bei möglichst geringer Konzentration dazu neigen sich selbst anzuordnen. Die anhängenden Ölsäureketten verhindern dabei ein Anhaften der Partikel aneinander. Sie agglomerieren nicht sondern bilden je nach Menge eine Monolage auf einem Substrat aus. Die mittels TEM aufgenommenen Bilder hatten eine möglichst geringe Konzentration, die SEM Bilder in Abbildung 10 zeigen die Anordnung der Partikel in unterschiedlichen getesteten Konzentrationen. Bei ausreichend geringer Konzentration ordnen sich die Würfel jeweils parallel mit den Kanten zueinander an und bilden bei weingen Partikeln Würfelketten, wie es bei der 60-tausendfachen Vergrößerung zu sehen ist.

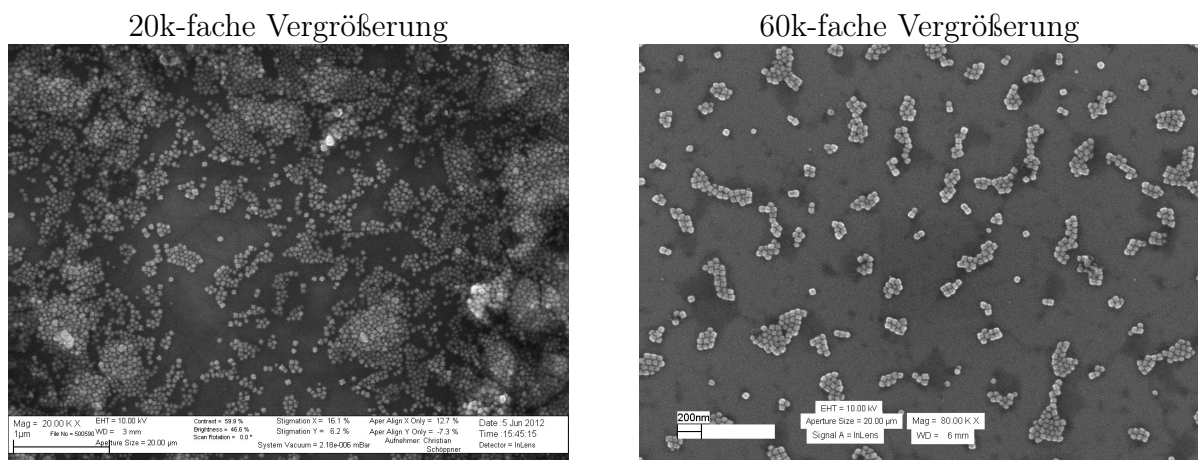


Abbildung 10: Eisen/Eisenoxidnanocubes - Aufnahmen via SEM.

4.1.3 Größenverteilung

Abgesehen von der Kenntnis über Aussehen und Form ist auch die Größe der Partikel ein wichtiger Parameter, der im weiteren Prozess mit einzubeziehen ist.

Um Aufschluss über die durchschnittliche Größe der Partikel zu bekommen wurden die Partikel mittels des Programms iTEM von Olympus vermessen. Hierbei werden die einzelnen Aufnahmen der Durchstrahlungsmikroskopie ausgewertet und eine Größenverteilung aufgestellt. Diese dient dazu um zu überprüfen, ob eine statistische Größenverteilung gewährleistet ist, man also annehmen kann, dass es sich um monodisperse Partikel handelt. Die Partikelgröße wurde dabei immer mittig ausgehend von einer Partikelkante und orthogonal zur Partikelseitenfläche gemessen. Abbildung 11 zeigt beispielhaft wie ein einzelner Partikel graphisch vermessen wurde.

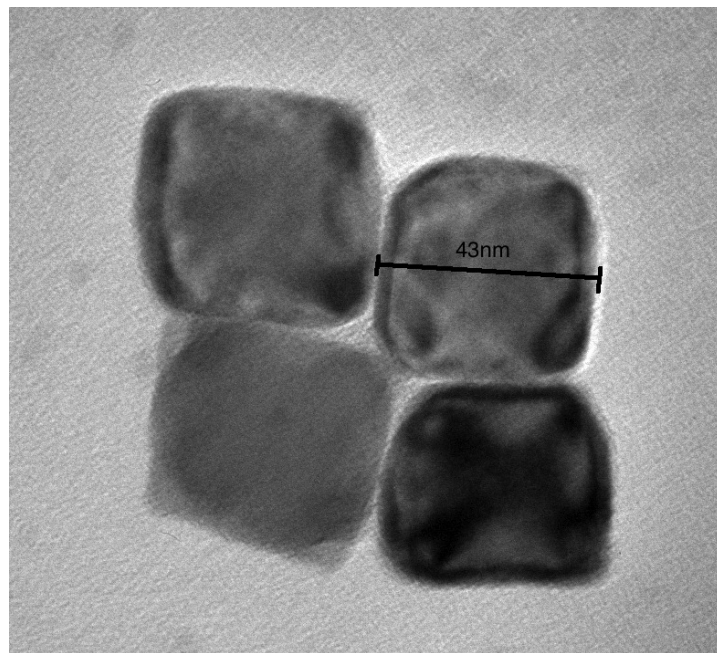


Abbildung 11: Größenbestimmung der Kern/Hülle-Partikel

Die anschließende Auswertung und Auftragung der Verteilung (siehe Abbildung 12) ergab dabei eine durchschnittliche Partikelgröße von $42,7 \text{ nm}$. Mithilfe der Gaußschen Normalverteilung und einer LogNormal Verteilung wurde der statistische Fehler in der Größenverteilung ausgewertet. Dabei wurden die folgenden Formeln verwendet.

Gaußsche Normalverteilung:

$$f(x) = f_0 + \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (4.2)$$

LogNormal - Verteilung:

$$f(x) = f_0 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.3)$$

Die Parameter der Berechnungen sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Partikelgröße, beträgt ausgehend von der LogNormal - Verteilung, welche den größeren Fehler aufweist, im Mittel etwa $43nm \pm 7nm$.

Das in der Gaußschen Normalverteilung angegebene f_0 hat sich im Nachhinein als physikalisch nicht relevanter Parameter herausgestellt, welches den Fit allerdings trotzdem nicht signifikant verändert.

	Gaußsche Normal Verteilung		LogNormal Verteilung	
	Wert	Fehler	Wert	Fehler
f_0	3,71968	1,82015	4.34257	2,29376
μ	42,66588	0,12667	42,76121	0,16263
σ	7,2103	0,31926	0,08271	0,0047
FWHM	8,48948	0,3759	-	-
Höhe	95,43599	3,17699	-	-

Tabelle 1: Parameter der Normalverteilungen nach Gleichung (4.2) und (4.3)

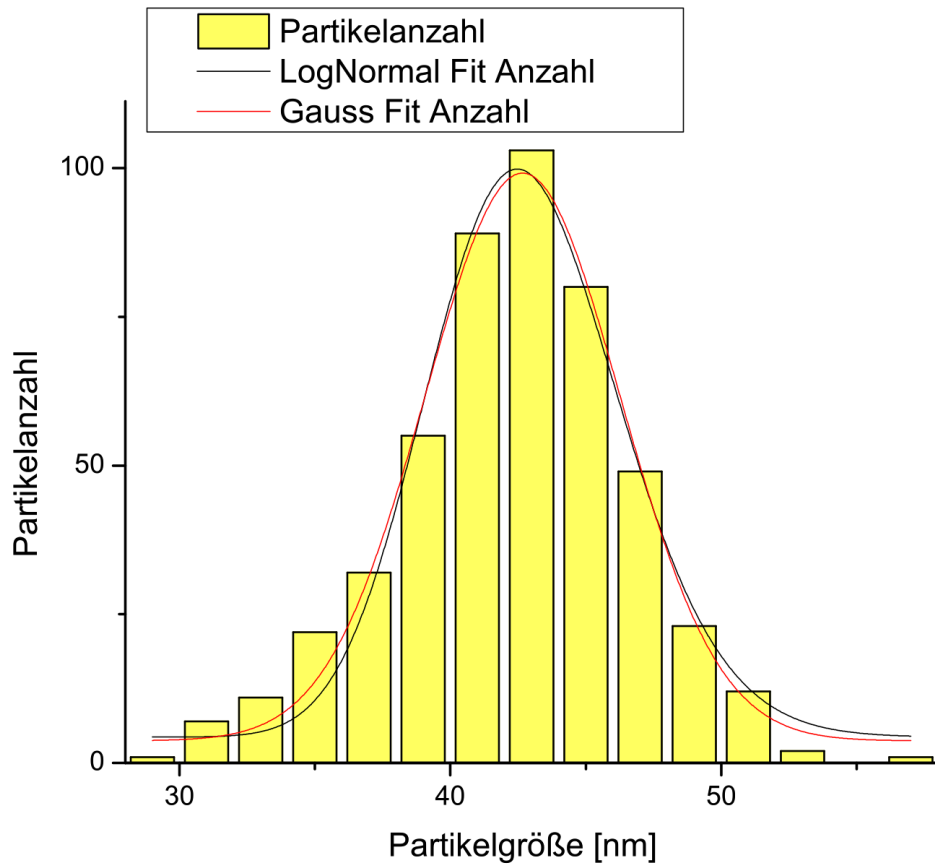


Abbildung 12: Größenverteilung - rote Kurve entspricht GaußFit nach Gleichung (4.2), schwarze Kurve entspricht LogNormal Fit nach Gleichung (4.3)

4.1.4 Magnetische Eigenschaften

Die verwendeten Eisen/Eisenoxid Kern/Hülle Partikel wiesen ferromagnetisches Verhalten auf. Die SQUID Messung zeigt, dass die Partikel eine sehr schmale Hysteresekurve besitzen. Dies resultiert aus ihrem weichmagnetischen Material. Aus der Hysteresekurve (siehe Abbildung 13) ist ersichtlich, dass selbst bei einem Feldbereich von $400000 Oe$ die Sättigungsmagnetisierung noch nicht erreicht ist.

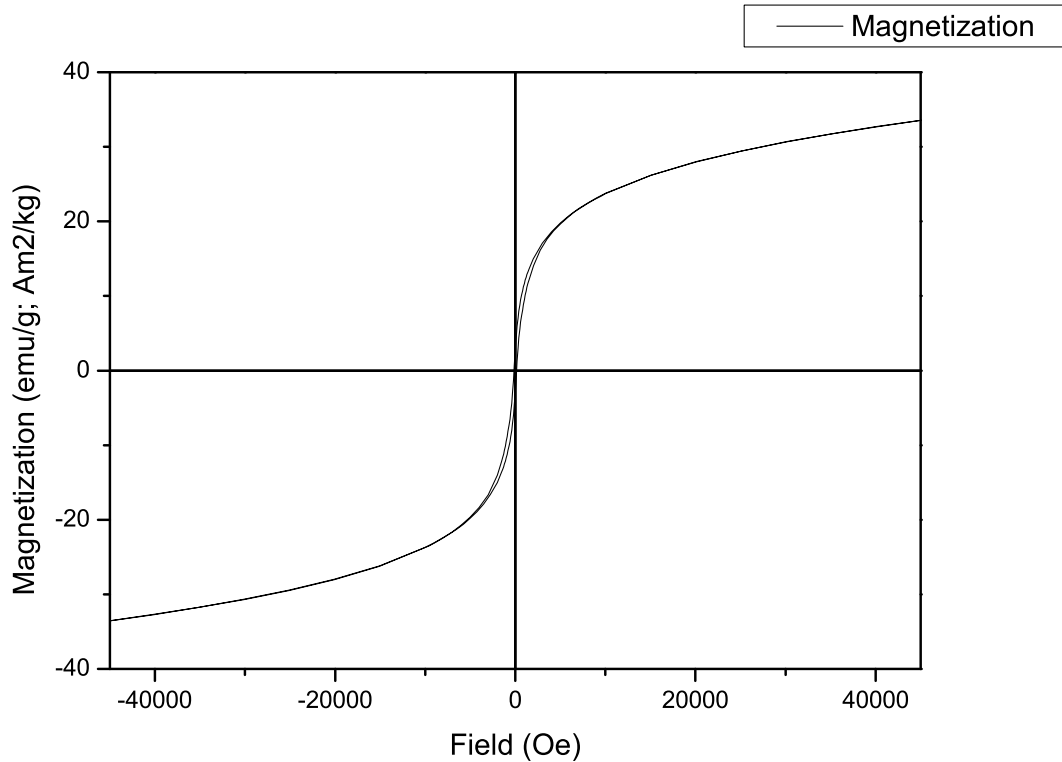


Abbildung 13: Durch SQUID ermittelte Magnetisierung der Eisen/Eisenoxidwürfel

Die Magnetisierung, die unter der Annahme eines Anteils von 34% Eisen im Kern und 66% Eisenoxid als Hülle des Würfels, berechnet wurde beträgt $(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^6 \frac{A}{m}$.

4.2 Präparation für ferroamagnetische Resonanzmessungen

Für einen sinnvollen Vergleich der ferromagnetischen Resonanzmessungen galt es verschiedene Konzentrationen der Partikellösungen mittels FMR zu untersuchen. Die verwendete Probe, welche mit einer sehr hohen unbekannten Konzentration vorlag, wurde zunächst mit 5mL n-Hexan aufgefüllt. Diese war dann Ausgangspunkt der weiteren Konzentrationsexperimente.

4.2.1 Konzentrierte Lösung

Die erste FMR Messung galt es mit möglichst viel Material zu machen. Dazu wurde eine Messung mit der Ursprungslösung durchgeführt. Für die Resonanzmessungen wurden daher einige Mikroliter der Lösung mit den Kern/Hülle Partikeln in ein Quarzglasröhrchen eingebracht und mit Parafilm fest verschlossen. Dies war notwendig um eine Kontamination des verwendeten Resonantors zu verhindern.

4.2.2 Monolagen auf Siliziumoxid-Substraten

Im weiteren Verlauf wurde die Ursprungskonzentration über mehrere Konzentrationsschritte hinweg verdünnt, um eine geeignete Konzentration für den weiteren Versuchsprozess zu erhalten.

Bei den getesteten Konzentrationen handelte es sich um 9 Verdünnungsstufen, ausgehend von einer 1:1 Verdünnung bis zu einer Verdünnung von 256:1 im Vergleich zur Konzentration der Ausgangslösung. Um diese herzustellen wurden jeweils 10 μ L der Ausgangslösung mit der entsprechenden Menge n-Hexan verdünnt und für einige Minuten in ein Ultraschallbad gebracht. D.h. 10 μ L Ausgangslösung plus 160 μ L für beispielhaft eine Verdünnung von 1:16. Das Ultraschallbad dient bei der Präparation dazu, dass die Nanopartikel homogen im Lösungsmittel verteilt werden und eine gleichmäßige Konzentration in der gesamten Lösung gewährleistet ist. Das Behandeln der Proben mittels Ultraschall wurde daher vor jeder Präparation auf einem eigentlichen Substrat durchgeführt.

Nach jedem Verdünnungsschritt wurde die Partikelkonzentration sowohl mit dem Transmissionselektronenmikroskop, als auch Rasterelektronenmikroskop überprüft und ausgewertet. Eine genaue Aussage über die tatsächliche Konzentration ist dabei allerdings nicht möglich. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der verwendeten Substrate, wie z.B. die Oberflächenbeschaffenheit, lässt sich daher keine allgemeingültige Aussage treffen. Die Durchstrahlungsmikroskopie wurde in dieser Arbeit auf mit einem Kohlenstofffilm beschichteten Kupfernetzchen durchgeführt, die Rasterelektronenmikroskopie auf 4×4mm großen Siliziumoxidsubstraten.

Problematisch bei dieser Art der Präparation ist die Tatsache, dass sich auf dem TEM-

Netzchen ein sogenannter Coffeering bildet. Das bedeutet im Hinblick auf die Abbildung der Probe, dass sich die größte Partikelkonzentration am Rand des TEM-Netzchens auf dem Kupferring befindet und dahingehend mit der Durchstrahlungsmikroskopie nicht abgebildet werden kann, da das Netzchen selbst, im Gegensatz zu dem Kohlenstofffilm, nicht für die Durchstrahlungsmikroskopie durchsichtig ist.

Die sich tatsächlich auf dem Netzchen befindliche Konzentration ist daher höher als aus den TEM Bildern ersichtlich. Das gleiche Problem besteht auch bei der Rasterelektronenmikroskopie. Auch sie gibt keinen genauen Aufschluss über die wahre Konzentration, da auch dort durch die Art der Präparation die Partikelkonzentration am Rand der Probe am größten ist. Durch diese Probleme ist es lediglich möglich eine Abschätzung der Konzentration anzugeben. Daher werden in dieser Arbeit auch nur Konzentrationsrelationen zu der ursprünglich präparierten Probe angegeben.

4.2.3 Lochmasken und Lithographie

Für die weitergehende magnetische Untersuchung einzelner Partikel in einem Mikroresonatorsystem galt es eine Möglichkeit zu finden um die Kern/Hülle-Partikel möglichst mittig in einen Resonatorloop mit $20\mu\text{m}$ Durchmesser zu bringen, ohne den Rest des Substrates, oder den Loop selbst mit den verwendeten Kern/Hülle Partikeln zu verunreinigen. Um dies zu gewährleisten galt es einige Tests mit unterschiedlichen Konzentrationen und Methoden durchzuführen. Dazu wurden in einer Testreihe mehrere Silizium Substrate mit natürlicher Siliziumoxidschicht mit einem Positivlack belackt und mit einem Layoutmuster von Lochreihen mit Löchern unterschiedlicher Größe mittels Elektronenstrahlolithographie beschrieben.

Bei dem hier verwendeten Lack handelt es sich um Polymethylmethacrylat der Spezifikation 950K 1%. Im weiterführenden Prozessschritt wurden dann unterschiedliche Konzentrationen der vorhandenen Partikellösungen aufgetropft. Die vorherigen Testreihen im Hinblick auf die Partikelverteilung auf nicht lithographisch behandelten Substraten gaben einen groben Anhaltspunkt für erfolgsversprechende Konzentrationsrelationen, im speziellen 1:64 und 1:256. Nach dem Lift-Off Prozess des verbliebenen Lackes wurden die

4 Probensysteme und Präparation

fertigen Proben erneut mit dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet um die Verteilung der Partikel in den Löchern unterschiedlicher Größe zu überprüfen.

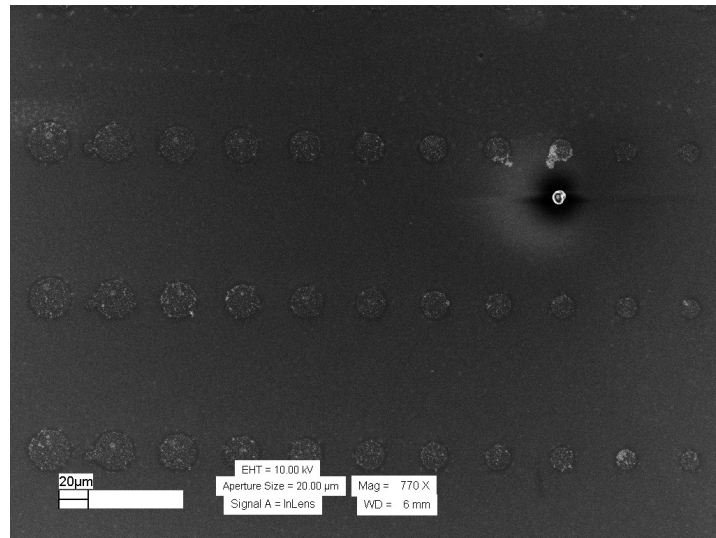


Abbildung 14: Übersichtsaufnahme der entwickelten Lochmasken mit eingebrachten Partikeln

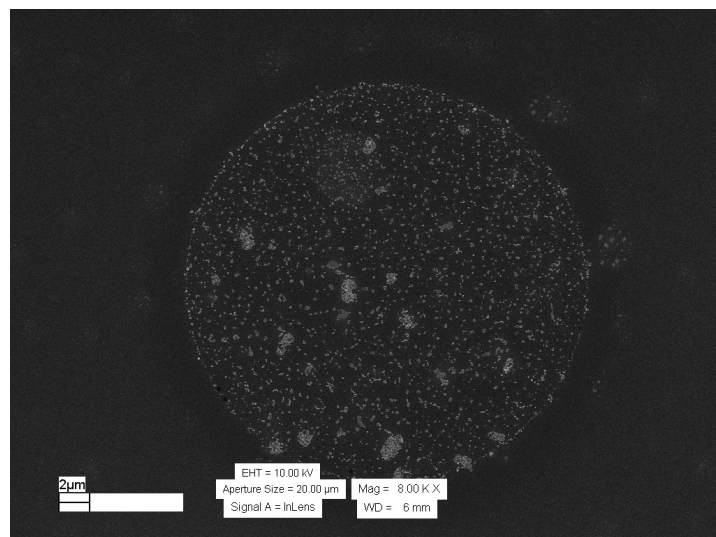


Abbildung 15: Partikelkonzentration 1:64 in einem der geschriebenen Löcher

4.2.4 Präparation der Probe im Mikroresonator

Für das endgültige Probensystem von wenigen Eisen/Eisenoxidnanopartikeln in einem Mikroresonator wurde ein bereits mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellter Mikroresonator, bestehend aus 600nm hohem Gold, mit einem Loophdurchmesser von $20\mu\text{m}$ verwendet. Dieser wurde für die weitere Probenpräparation mit einem Photoresist (PMMA 950K 1%) belackt.

In die Mitte des Loops wurde via Elektronenstrahlolithographie ein Kreis von $5\mu\text{m}$ hineingeschrieben. Nach Entwicklung der Lackmaske befand sich ein Loch im Lack, auf welches dann, die Partikel in einer 1:256-fach verdünnten Konzentration getropft wurden. Nach Trocknung der aufgetragenen Partikellösung wurde ein Lift Off durchgeführt, indem das Substrat in warmes Aceton getaucht wurde, bis sich der komplette Lack abgelöst hat. Besonders hierbei zu beachten war, dass das Substrat nicht allzu lange im Aceton verweilt, damit die Partikel, welche sich noch auf dem Lack befanden nicht wieder auf dem Goldloop, oder dem Substrat selbst anhaften.

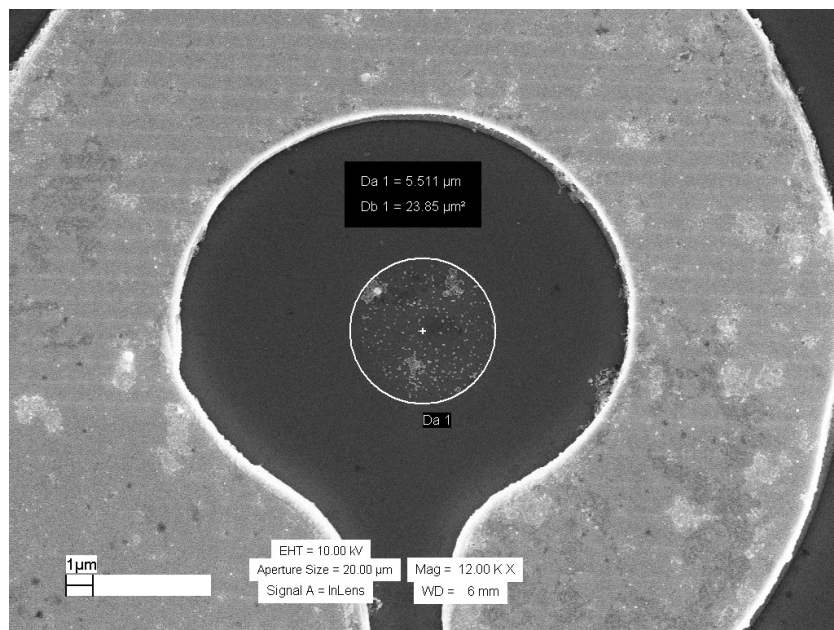


Abbildung 16: Im Resonatorloop befindliche Nanowürfel

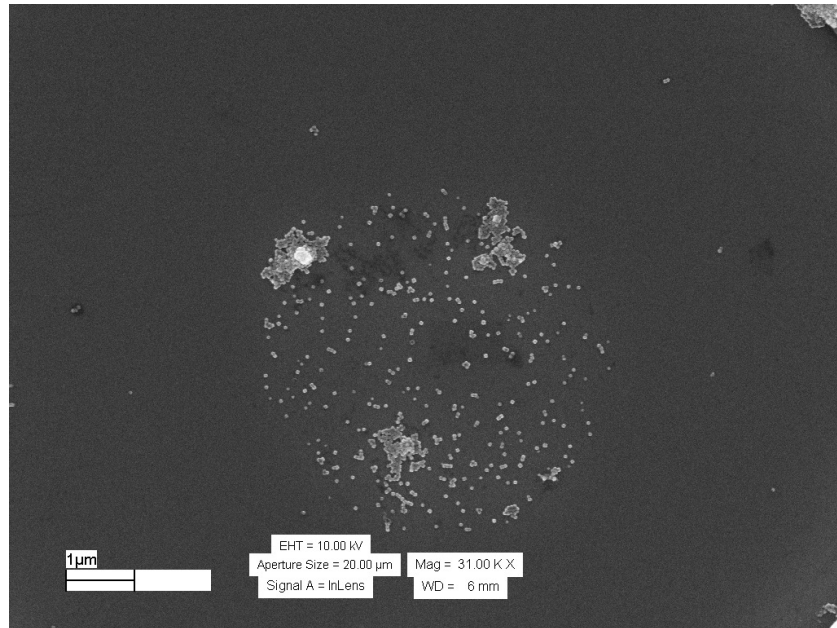


Abbildung 17: Detailansicht der befindlich Würfel

5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

5.1 FMR konzentrierter Lösung

Wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben wurden bereits magnetische Charakterisierungen via SQUID an einer konzentrierten Probe durchgeführt. Die erste FMR Messung der Nanopartikel wurde dahingehend in einem verschlossenen Glasrohr ebenfalls mit hochkonzentrierter Lösung durchgeführt.

Abbildung 18 zeigt die FMR Messung der konzentrierten (1:1) Probe im Hohlraumresonator. Aufgetragen ist hierbei die Intensität der Ableitung des FMR Signals über dem angelegten externen Magnetfeld. Das Resonanzspektrum zeigt eine sehr breites Signal im Bereich von $200 - 550\text{mT}$. Bei 250mT taucht in der Resonanzkurve allerdings eine Abweichung von einem zu erwartenden perfekten Resonanzsignal (vergleiche Abbildung 5) auf. Durch die statistische Verteilung der Partikel in der kolloidalen Lösung koppeln die Partikel sehr stark und es entsteht ein breites Resonanzsignal von hoher Intensität. Das hier gezeigte Spektrum ist also keine Einzelresonanz, sondern die Akkumulation der Resonanzen vieler einzelner Partikel in der vermessenen Lösung. Die Breite des Signals im Spektrum ist auf die vorhandenen Dipol-Dipol Wechselwirkungen zurückzuführen. Die Partikel in dem Probensystem sind ungeordnet und in Lösung, beeinflussen sich daher gegenseitig und sind fähig sich zu bewegen.

Bei 250mT ist die Abweichung in der Kurve zu sehen. Die Lage ebenjenes Signals lässt sich mit der Kern/Hülle Struktur der Partikel erklären. Der Ausläufer befindet sich an der Stelle, an der theoretisch eine Resonanz von Eisen zu erwarten wäre. Da die Würfel aufgrund ihrer Struktur aus einer Mischung von Eisenoxid und Eisen bestehen, zeigt die Resonanzlage den Eisenkern, welcher vom Gesamtpartikel etwa 34% beträgt und diese eine höhere Magnetisierung hat.

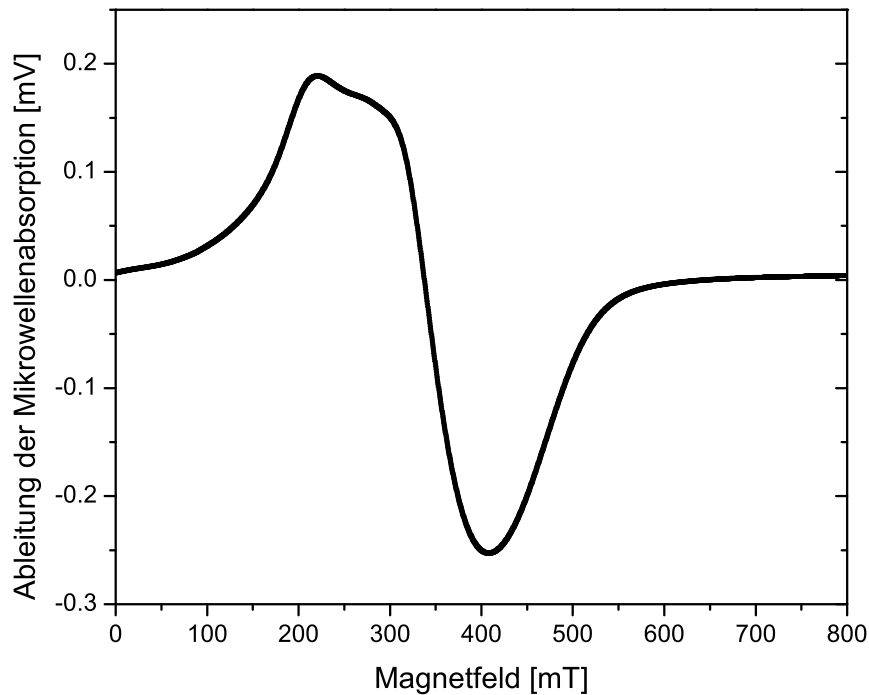


Abbildung 18: FMR konzentrierte Lösung

5.2 Winkelabhängige FMR einer Monolage

Die FMR Messung der konzentrierten Lösung bestätigt die magnetische Charakterisierung mittels SQUID, aus der hervorgeht, dass die Probe ferromagnetisches Verhalten aufweist. Im Hinblick auf die Reduzierung der Partikel wurde dahingehend eine weitere Messung in einem anderen Probenaufbau durchgeführt. Dazu wurden die Partikel annähernd als Monolage auf einem $4\text{mm} \times 4\text{mm}$ Silizium-Substrat abgeschieden. Diese Vorgehensweise dient dazu die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln genauer zu untersuchen. Die Messung wird deshalb winkelabhängig im Hinblick auf die ferromagnetische Resonanz in verschiedenen Richtungen betrachtet. Aus den Ergebnissen ist es möglich eine Aussage über die Kopplung der Partikel und ihre schwere bzw. leichte Richtung zu treffen (vergleiche Kapitel 2.1).

5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die verwendete Verdünnung der Ausgangskonzentration betrug hierbei einen Faktor von 1 : 8. Um eine möglichst statistische und homogene Verteilung der Partikel auf dem Substrat zu erhalten wurden $20\mu\text{L}$ der verdünnten Lösung auf das mit Aceton gereinigte Substrat aufgetropft und trocknen gelassen.

Die Probe wurde dann zunächst *in-plane*, also parallel zum von außen anliegenden Magnetfeld gemessen. Der Winkel der quadratischen Probe wurde dann in 5° Schritten bis 95° stetig durch den computergesteuerten Schrittmotor am Gionometerkopf weitergedreht, bis das Probensystem *out-of-plane*, also orthogonal zum angelegten Magnetfeld stand. Die Messung wurde in einem Feldbereich von $4 - 700\text{mT}$ mit einer Modulation von $16G_{\text{peak to peak}}$ bei einer Mikrowellenleistung von 1mW durchgeführt.

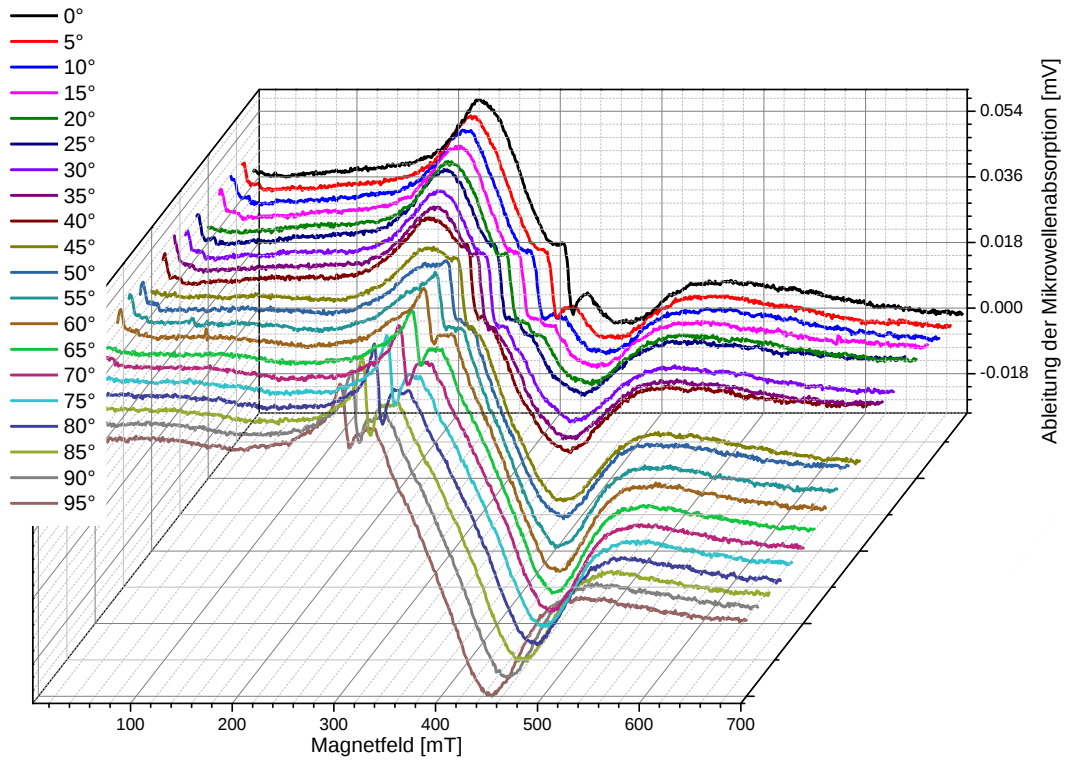


Abbildung 19: FMR winkelabhängig

Das Signal dieser winkelabhängigen ferromagnetischen Resonanzmessung ist in Abbildung 19 dargestellt. Aufgetragen ist hier erneut die Intensität der Ableitung der Mikrowellenabsorption über das extern angelegte Magnetfeld. Farblich von hinten nach vorn sind die Spektren der unterschiedlichen Winkel von *in-plane* nach *out-of-plane* angezeigt. Die Messung unterscheidet sich schon deutlich von der Messung an der konzentrierten Lösung. Das Signal befindet sich auch hier im gleichen Magnetfeldbereich, also $200 - 550\text{mT}$, allerdings ist deutlich eine Tendenz einer Verschiebung des Feldbereiches im Hinblick auf den eingestellten Winkel, zu sehen. Je mehr die Messung aus dem parallelen Magnetfeld hinausgedreht wurde, also je stärker die Probe *out-of-plane* gedreht wurde, desto höher war auch der Wert des Feldbereich, in dem sich das gemessene Signal befand. Aus der graphischen Auftragung ist eine ESR Linie im Bereich von 300mT ersichtlich, welche sich deutlich durch die gesamte Messung zieht, sich allerdings nicht in ihrer Intensität verändert.

Das eigentliche FMR Signal der Partikel zeigte eine Verschiebung von niedrigen zu höheren Feldbereichen bei der Drehung von *in-* zu *out-of-plane*. Bei 0° hat der Nulldurchgang der Resonanzverteilung eine Lage von 250mT , bei 90° ist dieser Nulldurchgang erst bei 450mT . Auffällig ist die Tatsache, dass die Abweichung im FMR-Signal, welche noch in der konzentrierten Lösung sichtbar ist, nicht mehr auftaucht. Eine Möglichkeit zur Erklärung ist, dass die Partikel auf dem Substrat durchoxidiert sind, da sie sich nicht mehr in der kolloidalen Lösung befanden. Das Signal, welches durch das Eisen verursacht wurde, nun also nicht mehr auftaucht.

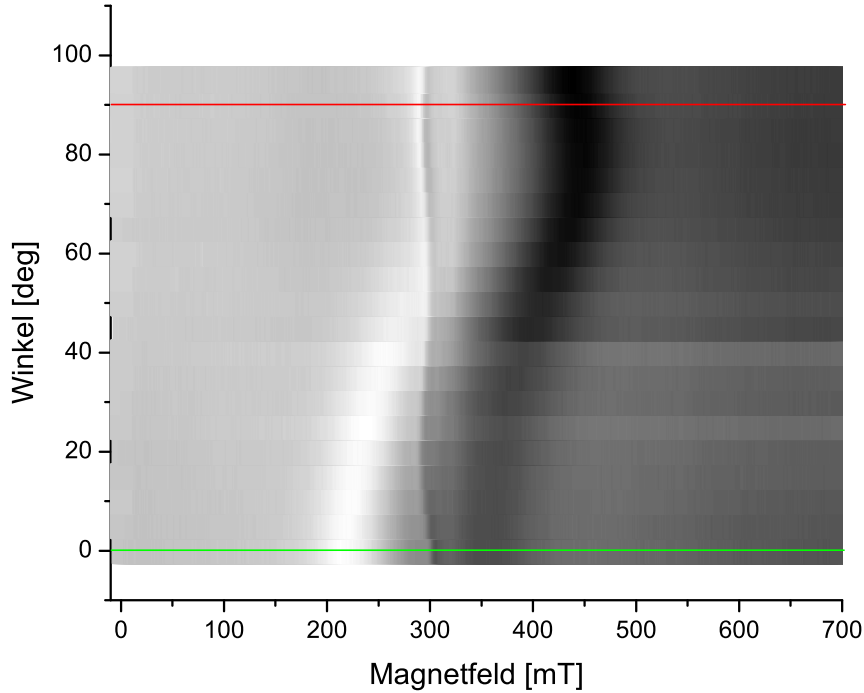


Abbildung 20: Graustufenplot winkelabhängige FMR Messung, dargestellt ist die Intensität der Mikrowellenabsorption (weiß: positiv, schwarz: negativ) grün: Lage des *in-plane*-Spektrums, rot: Lage des *out-of-plane*-Spektrums

In Abbildung 20 dargestellt handelt es sich um die selbe Messung wie in 19. Hier ist die Intensität des FMR-Signals über das angelegte externe Magnetfeld in Abhängigkeit des angelegten Winkels. Hierbei entspricht eine Linie einer einzelnen FMR-Messung. Weiß entspricht hierbei einer positiven, schwarz einer negativen Intensität. Besser zu erkennen hier die bereits beschriebenen Linienlagen und die Verschiebung des Signals. Der Graustufenplot zeigt das ESR Signal bei 300mT sehr deutlich. Die ESR Linie beruht nicht auf Dipol-Dipol Wechselwirkungen der Würfel untereinander. Eine Möglichkeit zur Erklärung ist, dass die an den Nanowürfeln haftende Ölsäure eine Vierzähligkeit besitzt und sich am Würfel ausrichtet, während diese im Magnetfeld gedreht werden. Die Carboxylgruppe der Ölsäure haftet an der Partikeloberfläche an. Die COOH-Gruppe ist

ESR-aktiv und verursacht dahingehend ein signifikantes Signal in der Resonanzverteilung, welches aber unabhängig vom Gesamtsystem davon betrachtet werden sollte. In dieser Arbeit wird nicht weiter darauf eingegangen.

Das FMR Signal der eigentlichen Resonanzverteilung bestätigt die Vermutung, dass die Partikel auf dem Substrat immer noch in Dipol-Dipol Wechselwirkung miteinander stehen, wie es auch bei der konzentrierten Lösung der Fall gewesen ist. Allerdings liegen die Partikel hier geordnet, mit einer Würfelfläche glatt auf dem Substrat. Durch die Moleküllänge der anhaftenden organischen Liganden ist ihr minimaler Abstand zueinander auf $3nm$ limitiert. Dennoch kann das Signal auch hier als Summation vieler Einzelresonanzen gesehen werden.

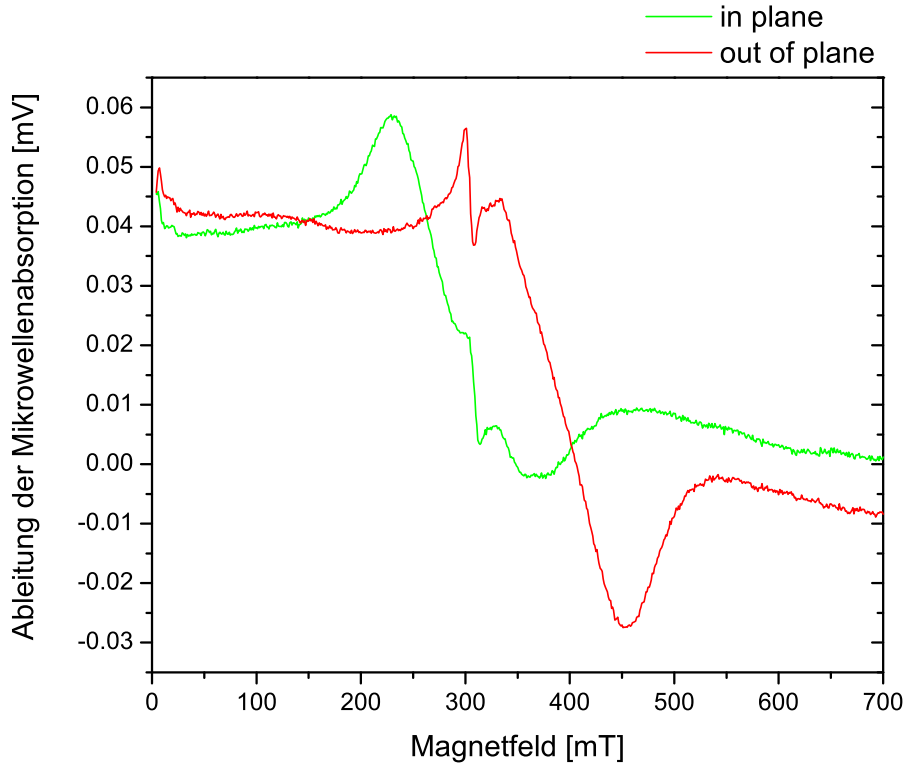


Abbildung 21: Vergleich *in – plane* und *out – of – plane* Messung

Im direkten Vergleich der beiden Resonanzverteilungen (siehe Abbildung 21) von der *in-plane* zur *out-of-plane* Messung ist die Verschiebung des Bereiches, in dem sich das FMR Signal zeigt besonders gut ersichtlich. Die Verschiebung des Nulldurchgangs des Signals um einen Wert von 200mT bestätigt, dass, in der *in-plane* Messung, die Magnetisierung in der leichten Richtung bezüglich des Dipolfeldes ist. *Out-of-plane* ist hier die schwere Richtung der Eisen/Eisenoxidnanowürfel. Zur Verifikation der Messungen wurde eine Simulation durchgeführt.

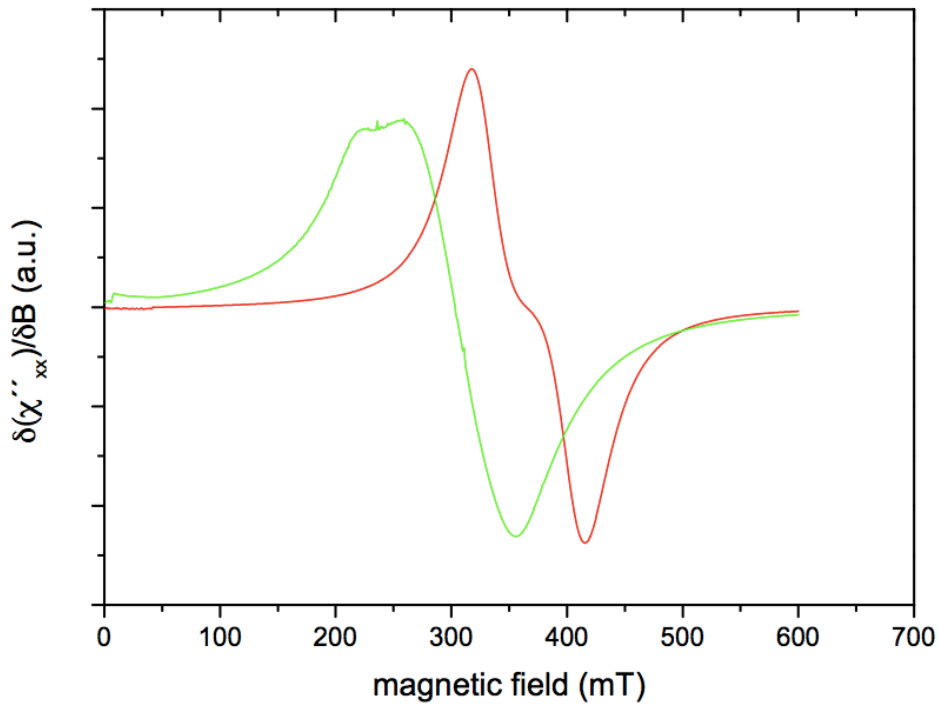


Abbildung 22: Simulation der *in-plane* und *out-of-plane* Messungen der Monolage

Abbildung 22 zeigt die Simulation der winkelabhängigen Messung für eine parallele und senkrechte Messanordnung, analog zu der Messung, welche in Abbildung 21 gezeigt wird. Die Simulation beinhaltet die Lösung der Landau-Lifshitz-Gilbert-Bewegungsgleichung mit denen oben in Kapitel 2.2 angegebenen Anisotropiebeiträgen. Die durch die SQUID-Messung bestimmte Magnetisierung von $(0, 2 \pm 0, 1) \cdot 10^6 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ wurde unter Berücksichtigung

der Verteilung von Eisenkern und Oxidhülle in den Würfeln hinzugezogen. Ausgangspunkt für die Simulation ist ein g – Faktor von 2,09 für Eisen und $g = 2,12$ für Eisenoxid und eine Gleichverteilung der Kristallanisotropien aller in der Probenebene liegenden Würfel. Hierbei wurde eine [001]–Richtung senkrecht zur Probenebene angesetzt, die eine Toleranz von $0,1^\circ$ beinhaltet. Für den gegebenen Grad der Übereinstimmung zwischen der Messung in Abbildung 21 und der Simulation in Abbildung 22 ergeben sich folgende Parameter:

- $K_4 = 5 \cdot 10^3 \frac{J}{m^3}$; dieser Wert entspricht etwa 10% der Kristallanisotropie für rein vorliegendes Eisen
- Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung für die Nanowürfel auf dem Substrat beträgt etwa 15% des Wertes für einen geschlossenen dünnen Film mit angegebener Magnetisierung. Dies entspricht auch etwa dem Bedeckungsgrad der Probe auf dem Substrat
- Aufgrund der Lagerung der Probe an Luft und dahingehend fortschreitende Oxidation der Partikel musste mit 25% ein deutlich niedrigerer Wert für das Verhältnis von Kern zu Hülle angesetzt werden, als das aus Abbildung 9 bestimmte Verhältnis von Eisenkern (34%) zu Hülle (66%)

Die Simulation zeigt nur mit den gegebenen Parametern eine gute Übereinstimmung mit den real gemessenen Kurven in Abbildung 21. Dies resultiert daraus, dass die Parameter wie auch die SQUID-Messung eine Fehlertoleranz von 10% beinhalten. Zudem beeinflusst in der winkelabhängigen Messung das ESR Signal der anhaftenden organischen Liganden, sowie der Untergrund der Messung das gesamte Signal.

Eine weitere Übereinstimmung der Simulation mit der Messung im Mikroresonator in Abbildung 23 ergibt sich aus dem Dämpfungsparameter α . Der Wert für α geht aus einer Abschätzung einer Einzelresonanz in Abbildung 23 hervor. Er beträgt $\alpha = 0,06 \pm 0,01$ und liegt der gezeigten Simulation zu Grunde und ergibt dennoch eine überzeugende Übereinstimmung in der Absorptionsbreite der Messungen aus Abbildung 21 und der Simulation in Abbildung 22.

5.3 Messung Partikel im Mikroresonator

5.3.1 Erste Messung Resonator

Um eine weitere Einschränkung der Menge der gemessenen Partikel zu erreichen wurde die nächste Messung im Mikroresonatorsystem durchgeführt. Die Menge der im Resonatorloop enthaltenen Partikel beschränkte sich hierbei auf etwa 600 Nanowürfel, welches im Vergleich zu den vorherigen Messungen einer Partikellage mit einer Bedeckung von maximal 50% schon eine deutliche Verminderung der Partikelanzahl darstellte. Die Partikel im Loop liegen zum größten Teil, abgesehen von drei größeren Ansammlungen, einzeln.

Die erste Messung im Mikroresonator fand bei seiner Eigenresonanz von 9.54GHz in einem Feldbereich von $4 - 700\text{mT}$ mit einer Modulation von $40G_{\text{peak to peak}}$ bei einer Mikrowellenleistung von 1mW statt. Gezeigt in Abbildung 23 ist der Ausschnitt im Bereich von $220 - 420\text{mT}$, in dem sich das Resonanzsignal signifikant vom Untergrund abhebt.

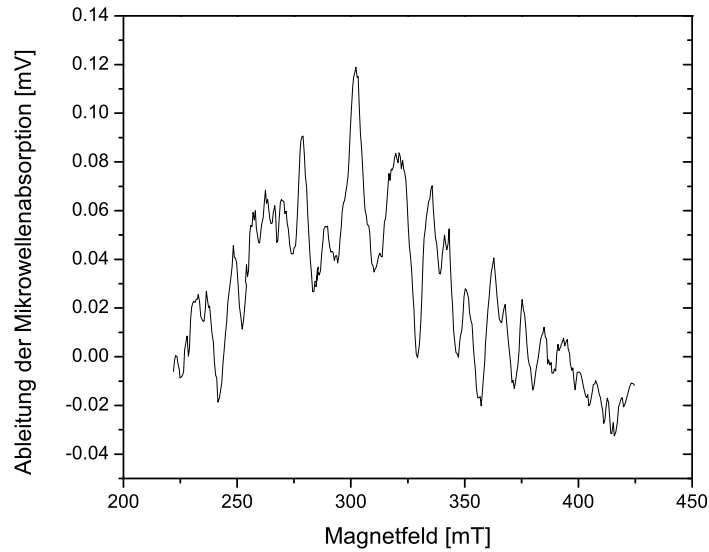


Abbildung 23: FMR Messung im Mikroresonator

Aus der Messung im Mikroresonator (Abbildung 23) ist direkt ein deutlicher Unterschied im Vergleich zu den vorherigen Messungen im Hohlraumresonator (siehe Abbildung 21) zu sehen. Wo sowohl bei der Messung der konzentrierten Lösung, als auch der Monolage noch eine Überlagerung mehrerer Resonanzen zu sehen sind, die kumulativ eine Verteilung ergeben, sind hier deutlich in dem Spektrum Einzelresonanzen zu sehen, die von einigen wenigen, bis hin zu einzelnen Partikeln herrühren.

Die einzelnen hier sichtbaren Resonanzen befinden sich in einem Magnetfeldbereich von $220mT$ bis $450mT$. Dies stimmt mit den kumulativen Resonanzüberlagerungen der vorherigen Messungen überein, wo die Resonanzverteilung auch in genau diesem Feldbereich ein Signal ausgegeben hat. Daher ist anzunehmen, dass es sich auch wirklich um Signale der einzelnen Partikel handelt.

Um auszuschließen, dass es sich bei dem gemessenen Signal um ein Rauschen der Messapparatur handelt, wurden diese Linienlagen durch Variation der Messparameter Modulation und eingekoppelte Mikrowellenleistung in bis zu 8 Versuchsreihen reproduzierbar überprüft und dahingehend bestätigt.

Die Linienbreiten der Einzelresonanzen weisen hierbei eine Breite von $5 - 6mT$ auf. Trotz der auftretenden Einzelresonanzen stellen die Signale zusammengefasst immer noch eine Kurve dar, welche sich vom Untergrund der Messung deutlich abhebt. Das Maximum des Signals ist bei $305mT$.

5.3.2 Zweite Messung im Mikroresonator nach Bearbeitung mit FIB

Die Messung im Mikroresonator wurde direkt nach der Präparation durchgeführt. Da aus den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen ersichtlich war, dass sich noch einige Partikel auf dem Loop selbst befinden wurde die Probe für weitere Resonanzmessungen mit dem fokussierten Ionenstrahl gereinigt. Hierzu wurden einige auf dem Loop liegende Eisen/Eisenoxidnanowürfel mit dem Galliumionenstrahl weggesputtert. Durch die so entstehenden möglichen Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit des Mikroresonators, die durch implantierte Ionen hervorgerufen werden kann und dahingehend einer Frequenzänderung wurde vor der FMR Messung mittels eines Synthesizers die neue Re-

sonanzfrequenz bestimmt. Diese liegt bei dem behandelten Mikroresonator bei 9.36GHz . Die Messung wurde dann mit den selben Parametern wie bei der ersten Mikroresonator-messung durchgeführt.

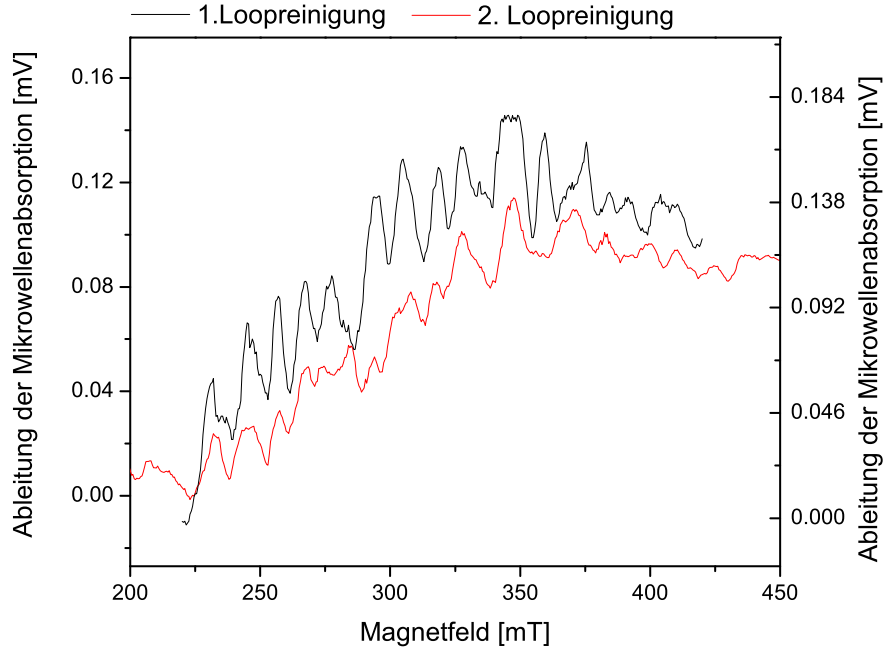


Abbildung 24: FMR nach FIB-Bearbeitung

Die darauffolgende Resonanzmessung zeigt (siehe Abbildung 24), dass sich das Signal und die Linienlagen nicht verschoben haben. Wie auch bei der ersten Messung im Mikroresonator ist das Signal im Bereich von 220mT bis 450mT . Die Linienbreiten verändern sich nicht. Es ist aber deutlich zu erkennen, dass nach zweimaliger FIB-Behandlung einige Resonanzen definierter sind. Um ein signifikantes Beispiel herauszugreifen, zeigt sich bei 350mT eine Resonanz, welche noch nach der ersten Behandlung mit der FIB etwas abgeflacht ist. Nach der zweiten Behandlung ist sie definierter, spitzer.

Um ersichtlich zu machen, wie der Reinigungsprozess des Resonatorloops durchgeführt und verändert wurde, ist der Prozess des Ionenstrahlätzens aufgezeichnet worden. In Abbildung 25 ist die Spur des Ionenstrahl deutlich zu sehen. Dort, wo ein dunklerer

Bereich zu sehen ist, wurde die Probe bearbeitet. Im zweiten Durchlauf wurde der Loop einmal rundherum mit dem Ionenstrahl umfahren und auch dort vorhandene Partikel entfernt, welche das Signal beeinflussen konnten.

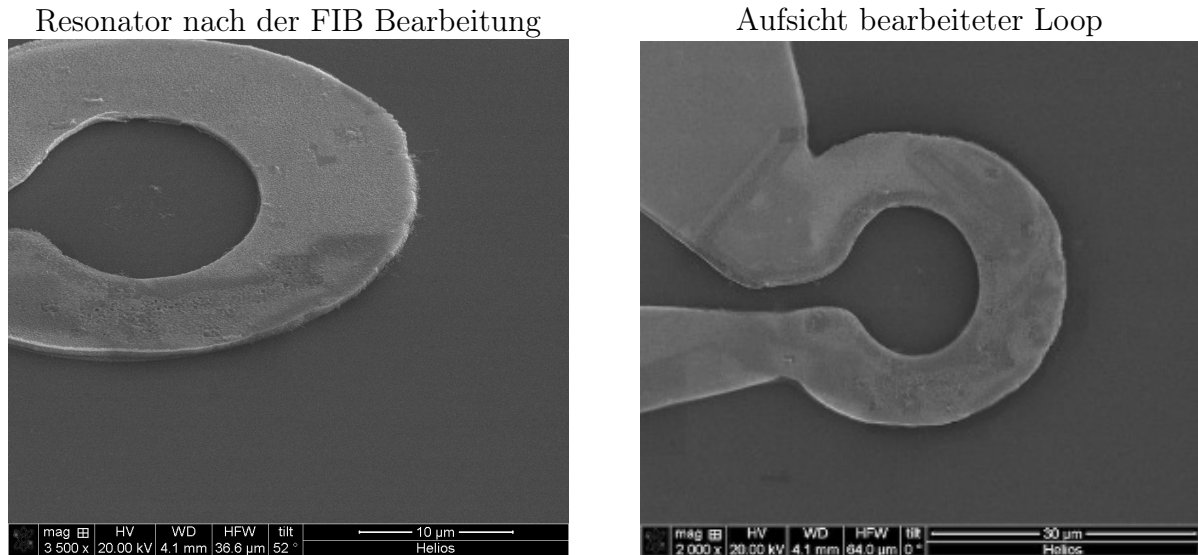


Abbildung 25: SEM-Bild nach der Reinigung des Loops mit Focussed Ion Beam, links aufgenommen unter einem 52°Winkel, rechts Aufsicht

Um aufzuzeigen, dass auch nach der Behandlung des Loops mit dem fokussierten Ionenstrahl die Resonanzen von den im Loop vorhandenen Partikeln kommen, wurden auch hier mit verschiedenen Parametern mehrere Messungen durchgeführt. Untenstehend (siehe Abbildung 26) der Vergleich zweier unabhängig voneinander durchgeführten Messungen nach der Loopreinigung. Die Resonanzlinienlagen befinden sich an den selben Stellen und verifizieren, dass es sich auch erneut nicht um ein Rauschen der Messapparatur handelte. Zum besseren Vergleich sind die beiden Messungen normiert dargestellt.

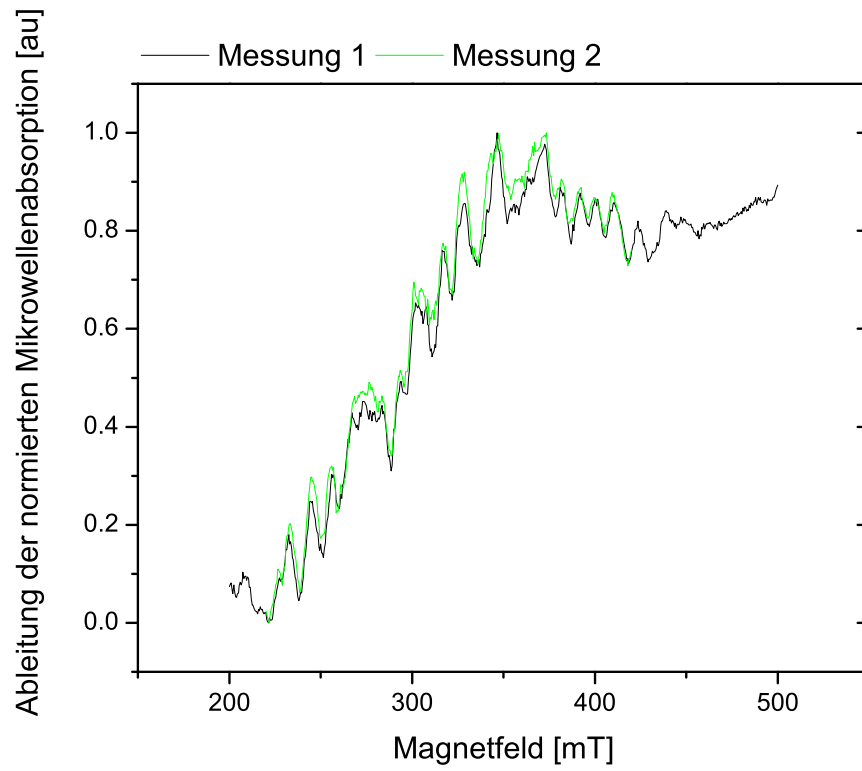


Abbildung 26: Vergleich zweier Messungen nach zweiter Loopreinigung, normiert auf 1

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt dass es möglich ist mittels eines Mikroresonatoraufbaus magnetische Resonanzmessungen an individuellen Nanopartikeln durchzuführen. Es sind deutliche Unterschiede im Hinblick der Messungen von statistisch verteilten Partikeln bis hin zu nahezu einzeln liegender Partikel zu sehen. Die ferromagnetischen Resonanzmessungen zeigen signifikante Änderungen.

Wo noch in der Messung des Volumenmaterials eine breite Resonanzverteilung zu sehen war, sieht man klare Tendenzen zur einer Verringerung des Magnetfeldbereiches, in dem eine Resonanz auftaucht, im Hinblick auf die Verringerung der Partikelanzahl im Probenaufbau. Die Messungen der konzentrierten Lösung zeigt klar eine Akkumulation von vielen in Dipol-Dipol-Kopplung stehender Partikel, welche sich gegenseitig beeinflussen und ein breites Signal ergeben.

Das Probensystem der monolagig abgeschiedenen Partikel wies eine Verringerung der Breite des Magnetfeldbereiches auf, in dem sich die Resonanzverteilung befindet. Allerdings ist auch hier ersichtlich, dass die Partikel im Gesamten stets noch in Dipol-Dipol-Wechselwirkung miteinander stehen, allerdings aufgrund ihrer reduzierten Menge im Feldbereich eingeschränkter sind. Der direkte Vergleich der winkelabhängigen FMR bestätigt die Vermutung, dass sich die Anisotropien der Eisen/Eisenoxid Würfel im Hinblick auf die Drehung im Feld von *in-plane* zu *out-of-plane* eine Vorzugsrichtung aufweisen.

Die Simulation bestätigt die Ergebnisse der winkelabhängigen Messung. Mit der mittels SQUID bestimmten Magnetisierung des Bulk-Materials von $(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^6 \frac{A}{m}$ und der Annahme der weiteren Oxidation in den Partikeln ergibt sich ein K_4 von $5 \cdot 10^3 \frac{J}{m^3}$, welches etwa 10% der Kristallanisotropie von Eisen entspricht.

Die Messungen im Mikroresonatorsystem zeigen deutliche Einzelresonanzen, welche sich von den Resonanzverteilungen der vorherigen FMR im Hohlraumresonator an der konzentrierten Lösung unterscheiden. Das Signal wird definierter und die vorher auftretenden Dipol-Dipol-Kopplungen, welche im Bulkmaterial vorherrschen sind nicht mehr der Hauptanteil des gemessenen Signals. Es gibt viele Einzelresonanzen mit Linienbreiten

von etwa 6 mT , anstatt eines breiten kumulativen Signals. Aus den Linienbreiten der Einzelresonanzen konnte für die Simulation ein Dämpfungsfaktor von $\alpha = 0,06 \pm 0,01$ ermittelt werden. Die Messung zeigte, dass einzelne Resonanzen mit klar definierten Linienlagen in verschiedenen Messungen reproduziert werden konnten.

In dieser Arbeit konnte verifiziert werden, dass es möglich ist kleine Mengen an Nanopartikeln in einem Mikroresonatorsystem zu vermessen. Im Hinblick auf den zukünftige Arbeit mit diesem Partikelsystem gilt es, weniger Partikel in das Mikroresonatorsystem einzubringen, eine Kontamination der Resonators selbst mit Partikeln zu minimieren, bzw. komplett zu eliminieren. Dahingehend sollte die Ablage der Partikel im Loop verbessert werden.

Eine winkelabhängige Messung der Partikel im Mikroresonator ist im Hinblick auf die Anisotropie der Probe sehr interessant, insofern, als dass die Partikel genau wie schon bei der winkelabhängigen Messungen der Monolage eine Vorzugsrichtung aufweisen. Ziel für weitere Messungen wird es sein, einzelne Partikel im Mikroresonator zu vermessen und die Auflösungsgrenze des gesamten Systems komplett an die untere Grenze zu bringen.

Literatur

- [1] NA, Hyon B. ; LEE, Jung H. ; AN, Kwangjin ; PARK, Yong I. ; PARK, Mihyun ; LEE, In S. ; NAM, Do-Hyun ; KIM, Sung T. ; KIM, Seung-Hoon ; KIM, Sang-Wook ; LIM, Keun-Ho ; KIM, Ki-Soo ; KIM, Sun-Ok ; HYEON, Taeghwan: Development of a T1 Contrast Agent for Magnetic Resonance Imaging Using MnO Nanoparticles. In: *Angewandte Chemie* 46 (2007), July, Nr. 28, S. 5379–5401
- [2] LEE, Jae-Hyun ; CHOI, Jung tak Jang Jin-sil ; MOON, Seung H. ; NOH, Seung hyun ; KIM, Ji wook ; KIM, Jin-Gyu ; KIM, Il-Sun ; PARK, Kook I. ; CHEON, Jinwoo: Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. In: *Nature Nanotechnology* 6 (2011), July, S. 418–422
- [3] VONSOVSKII, Sergei V.: *Ferromagnetic Resonance*. Pergamon Press Ltd., 1966
- [4] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Oldenbourg Verlag, 2006
- [5] AHARONI, Amikam: *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Oxford Science Publications, 2000
- [6] POSTH, Oliver: *Spin-Transfer-Torque in ferro/nichtferromagnetischen Säulenstrukturen*, Universität Duisburg-Essen, Diss., Oktober 2010
- [7] MECKENSTOCK, Ralf: *Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Fe/Ag-Schichtsystemen mit der konventionellen und der orts aufgelösten ferromagnetischen Resonanz*, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 1997
- [8] STÖHR, Joachim: *Magnetism - From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer Verlag, 2006
- [9] CHIKAZUMI, Soshin: *Physics of Ferromagnetism*. Oxford Science Publications, 1997
- [10] BOZORTH, Richard M.: *Ferromagnetism*. John Wiley and Sons, Inc., 2003

- [11] *Kapitel I.1 Konventionelle Elektronenmikroskopie: Elektronenoptische und geräte-technische Grundlagen.* In: BETHGE, H. ; HEYDENREICH, J.: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik.* Springer Verlag, 1982
- [12] *Kapitel I.2 Konventionelle Elektronenmikroskopie: Bildentstehung.* In: HEYDENREICH, J. ; NEUMANN, W.: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik.* Springer Verlag, 1982
- [13] NARKOWICZ, R. ; A, D. S. ; STONIES, R.: Planar microresonators for EPR experiments. In: *Journal Of Magnetic Resonance* 175 (2005), S. 275–284
- [14] BANHOLZER, Anja: *Mikroresonatoren zur Messung von ferromagnetischen Strukturen: Herstellung und Charakterisierung*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, Januar 2010
- [15] KIM, Dokyoon ; PARK, Jongnam ; AN, Kwangjin ; YANG, Nam-Keun ; PARK, Je-Geun ; HYEON, Taeghwan: Synthesis of Hollow Iron Nanoframes. In: *Journal Of The American Chemical Society* 129 (2007), April, S. 5812–5813
- [16] SHAVEL, Alexey ; RODRIGUEZ-GONZALES, Benito ; SPASOVA, Marina ; FARLE, Michael ; LIZ-MARZAN, Luis M.: Synthesis and Characterization of Iron/IronOxide Core/Shell Nanocubes. In: *Advanced Functional Materials* 17 (2007), S. 3870–3876
- [17] LINDNER, J. ; HASSEL, C. ; TRUNOVA, A. V. ; RÖMER, F. M. ; STIENEN, S. ; BARSUKOV, I.: Magnetism of Single-Crystalline Fe Nanostructures. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10 (2010), S. 6161–6167
- [18] TRUNOVA, Anastasia V. ; MECKENSTOCK, R. ; BARSUKOV, I. ; HASSEL, C. ; MARGEAT, O. ; SPASOVA, M. ; LINDNER, J. ; FARLE, M.: Magnetic characterization of iron nanocubes. In: *Journal Of Applied Physics* 104 (2008), Nr. 093904

Danksagung

Hier möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. M. Farle dafür, dass mir die Möglichkeit gegeben wurde die Arbeit, in der Arbeitsgruppe durchzuführen.

Besonders danke ich Dr. R. Meckenstock für die Unterstützung und Betreuung, sowie Diskussionsbereitschaft während des gesamten Arbeitsprozesses.

Auch möchte ich Christian Schöppner danken, welcher stets dazu bereit war mit mir Ergebnisse zu diskutieren und mich bei der Arbeit am SEM zu unterstützen.

Dr. M Spasova danke ich für die SQUID-Messungen, Horst Zähres möchte ich für die Schulung und gelegentliche Unterstützung am TEM danken und Sara Liebana für das gemeinsame Arbeiten im Chemielabor.

Ich danke auch Dr. D. Spoddig für die Durchsicht meiner Arbeiten, dessen Anmerkungen teils auch am Wochenende den Weg zu mir gefunden haben.

Schlussendlich danke ich allen auch hier nicht erwähnten Mitarbeitern der gesamten Arbeitsgruppe dafür, dass mir alle mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben, wenn ich auf ein Problem gestoßen bin, bzw. Fragen hatte, auch wenn sie nicht direkt in meine Arbeit involviert waren.

Ein Dank an meine Freunde, die sich die Zeit genommen haben die Arbeit auf noch so kleine Rechtschreibfehler zu durchsuchen.

Ich danke meiner Familie für die Unterstützung während des gesamten Studiums.

Erklärung

Versicherung an Eides Statt

Ich versichere an Eides statt durch meine unterstehende Unterschrift,

- dass ich die vorliegende Arbeit - mit Ausnahme der Anleitung durch die Betreuer - selbstständig und ohne fremde Hilfe durchgeführt habe und
- dass ich alle Stellen, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus fremden Quellen entnommen sind, entsprechend als Zitate gekennzeichnet habe und
- dass ich ausschließlich die angegebenen Quellen (Literatur, Internetseiten, sonstige Hilfsmittel) verwendet habe und
- dass ich alle entsprechenden Angaben nach besten Wissen und Gewissen vorgenommen habe,
- dass sie der Wahrheit entsprechen und dass ich nichts verschwiegen habe.

Mir ist bekannt, dass eine falsche Versicherung an Eides Statt nach §156 und nach §163 Abs. 1. des Strafgesetzbuches mit Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bestraft wird.

Duisburg, den 15. Oktober 2012