

# Magnetische und elektrische Eigenschaften selbstorganisierter Nanopartikel

Timm Fabian Mörstedt

Bachelorarbeit in Physik

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen

am 11. Juli 2016

angefertigt im

Institut für Streumethoden JCNS-2, PGI-4 des FZ Jülich

bei

Dr. rer. nat. habil., Universitätsprofessor Thomas Brückel

---

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Aachen, den 11. Juli 2016

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1	Eisenoxid . . . . .	2
2.2	Matrixmaterialien . . . . .	3
2.3	Magnetismus . . . . .	3
2.3.1	Diamagnetismus . . . . .	4
2.3.2	Paramagnetismus . . . . .	4
2.3.3	Kollektiver Magnetismus . . . . .	5
2.3.4	Magnetische Wechselwirkungen . . . . .	8
2.3.5	Nanomagnetismus . . . . .	10
2.4	Selbstorganisation . . . . .	12
2.4.1	Van der Waals-Kräfte . . . . .	13
2.4.2	Magnetische Wechselwirkungen bei Nanopartikeln . . . . .	13
2.4.3	Entropische Wechselwirkungen . . . . .	14
2.4.4	Kapillarkräfte . . . . .	15
2.4.5	Weitere Wechselwirkungen . . . . .	16
2.5	Elektrischer Transport . . . . .	16
2.5.1	Drude-Modell des freien Elektronengases . . . . .	16
2.5.2	Sommerfeld-Modell . . . . .	17
2.5.3	Temperaturabhängigkeit . . . . .	17
2.5.4	Leitfähigkeit dünner Schichten . . . . .	18
2.5.5	Granulare elektrische Netzwerke . . . . .	18
2.5.6	Magnetowiderstand . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Instrumente und Messmethoden</b>	<b>23</b>
3.1	Spincoating . . . . .	23
3.2	Abscheidemethoden . . . . .	23
3.2.1	MBE . . . . .	23
3.2.2	IBS . . . . .	23
3.2.3	Magnetron-Sputtern . . . . .	23
3.3	REM . . . . .	24
3.3.1	Prinzip und Aufbau . . . . .	24
3.3.2	Abbildungsfehler . . . . .	26
3.4	PPMS . . . . .	26
3.4.1	Aufbau . . . . .	26
3.4.2	Widerstandsmessung . . . . .	27

<b>4</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>28</b>
4.1	Proben . . . . .	28
4.1.1	Vorbereitungen . . . . .	28
4.1.2	Nanopartikel-Deposition . . . . .	28
4.1.3	Plasmabehandlung . . . . .	29
4.1.4	Abscheiden der Matrixmaterialien . . . . .	29
4.1.5	Kontaktierung . . . . .	30
4.2	REM-Studie . . . . .	30
4.2.1	Chrom . . . . .	30
4.2.2	Silber . . . . .	32
4.2.3	Gold . . . . .	34
4.2.4	Aluminium . . . . .	35
4.2.5	Palladium . . . . .	36
4.2.6	Platin . . . . .	37
4.2.7	Fazit . . . . .	38
4.3	Widerstands-Studie . . . . .	39
4.3.1	Chrom . . . . .	39
4.3.2	Gold . . . . .	42
4.3.3	Palladium (MBE) . . . . .	47
4.3.4	Platin (Magnetron-Sputtern) . . . . .	49
4.3.5	Fazit . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>52</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>53</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>56</b>
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>57</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>60</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>61</b>
	<b>Anhang</b>	<b>66</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>78</b>

# 1 Motivation

Nanomaterialien sind Grenzgänger. Weder die Theorie der makroskopischen Festkörper, noch die der Atome können alle Effekte auf der Nanoskala beschreiben. Die Wechselwirkungen zwischen Nanopartikeln, die aus einigen hundert bis mehreren tausend Atomen bestehen, haben teils atomare, teils makroskopische Ursprünge. Diese Kombination führt zu besonderen Phänomenen, die nur auf der Nanoskala zu beobachten sind.

Das langfristige Ziel ist, sich diese Effekte in Form von funktionalen, neuen Materialien zu nutzen zu machen. Nanopartikel können sich ohne menschlichen Einfluss durch Selbstorganisation zu geordneten Strukturen zusammenfinden. Bevor man perfekte Strukturen aus Nanopartikeln bauen kann, muss man zunächst verstehen, wie die Partikel sich von selbst organisieren und wie sie miteinander wechselwirken. Die Selbstorganisation war bereits Gegenstand diverser Untersuchungen. Dabei wurden in verschiedenen Experimenten die van der Waals-Wechselwirkung und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung als wichtigste Wechselwirkungen identifiziert [1, 2]. Ferner ist es wichtig, die Zusammenhänge zwischen Nanopartikel-Strukturen und ihren physikalischen Eigenschaften zu verstehen.

An diesem Punkt setzt diese Arbeit an. Es soll untersucht werden, wie selbstorganisierte, zweidimensionale Nanopartikel-Schichten, eingebettet in eine dünne Matrix, mit verschiedenen Matrixmaterialien interagieren. Dabei sind zum Einen die Struktur der Nanopartikel-Schicht und der Matrix zu untersuchen, zum Anderen soll der Einfluss der Nanopartikel auf die elektrische Leitfähigkeit der Matrix erforscht werden. Da für diese Untersuchungen magnetische Eisenoxid-Nanopartikel zum Einsatz kommen, liegt ein besonderer Fokus auf dem Auftreten magnetoresistiver Effekte, die durch die besonderen Spin-Strukturen der Nanopartikel verursacht werden können. Diese MR-Effekte sind in den letzten Jahrzehnten in diversen Dünnschicht-Systemen untersucht worden. Im Folgenden soll analysiert werden, ob sie auch in magnetischen Nanopartikel-Kompositsystemen auftreten.

In ferner Zukunft ist auch die Verwendung solcher Nanopartikel-Metall-Schichten in nanoelektronischen Anwendungen denkbar. Besonders in der Datenspeicherung, in der magnetoresistive Effekte bereits Verwendung finden, können magnetische Nanopartikelsysteme auf langer Sicht zur Anwendung kommen. Da der Bedarf an Speicherplatz so hoch ist wie noch nie, ist es Zeit, sich mit den magnetoelektrischen Vorgängen in Nanopartikelsystemen vertraut zu machen.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Eisenoxid

Die Gruppe der Eisenoxide umfasst diverse Eisen-Sauerstoff-Verbindungen. Davon treten in den in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikeln drei verschiedene Konfigurationen auf, die im Folgenden näher beschrieben werden sollen.

Bei Magnetit ( $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4^{2-}$ ) handelt es sich um ein schon im 6. Jahrhundert vor Christus für starken Magnetismus bekanntes schwarzes Mineral, das in der Natur häufig vorkommt [3] und als Pigment sowie in der Spinelektronik Verwendung findet [4]. Die Magnetit-Einheitszelle besteht aus 32  $O^{2-}$ , 16  $Fe^{3+}$  und 8  $Fe^{2+}$ -Ionen und bildet eine inverse Spinellstruktur, vgl. Abb. 2.1. Dabei sind alle  $Fe^{2+}$  und die Hälfte der  $Fe^{3+}$  oktaedrisch, die restlichen  $Fe^{3+}$  tetraedrisch koordiniert. Unterhalb der Curie-Temperatur gleichen sich die Spins der oktaedrisch und tetraedrisch angeordneten Eisenionen aus, sodass durch die 8 oktaedrischen  $Fe^{3+}$  ein ferrimagnetisches Moment erzeugt wird [5].

Ebenfalls eine inverse Spinell-Struktur weist Maghemit ( $\gamma - Fe_2O_3$ ), ein weit verbreitetes, braunes Mineral auf. Maghemit kann durch Kalzinierung von Magnetit gewonnen werden. Auch Maghemit ist ferrimagnetisch (siehe Tabelle 2.1), da sich die Spin von 8 der 16 oktaedrisch angeordneten und der 8 tetraedrisch angeordnete Eisenatome ausgleichen und die Spins der übrigen 8 oktaedrischen ein Moment erzeugen. Maghemit wird unter anderem in Magnetsensoren verwendet [6].

Wüstit ( $FeO$ ) hingegen ist ein tiefschwarzes Mineral, das in der NaCl-Struktur kristallisiert. Wüstit ist unterhalb von 840 K metastabil [7] und wird bei hohen Temperaturen aus eisenhaltigen Mineralien gewonnen. Es besteht aus einer Überlagerung zweier kubisch-flächenzentrierter Gitter. Das führt zu antiferromagnetischen Eigenschaften, da sich die Spins aus beiden fcc-Gittern ausgleichen. Als einziges der vorgestellten Eisenoxide ist Wüstit ein Halbleiter [8].

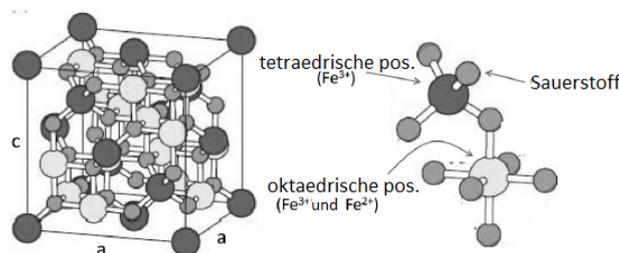


Abbildung 2.1: Einheitszelle von Magnetit. Bild entnommen aus [9].

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften der beschriebenen Eisenoxide

	Magnetit	Maghemit	Wüstit
Struktur	inverses Spinell	inverses Spinell	NaCl
Magn. Eigenschaften	Ferrimagnet ( $T < T_C$ )	Ferrimagnet ( $T < T_C$ )	Antiferromagnet ( $T < T_N$ )
El. Eigenschaften	Isolator ( $T < T_V$ ) halbmetallisch ( $T > T_V$ )	Isolator	Halbleiter
char. Temperaturen	$T_V = 122K$ $T_C = 858K$	$T_C = 820K$	$T_N = 198K$
Anisotropiekonst.	$10^4 - 10^5$	$10^5$	-

## 2.2 Matrixmaterialien

Zur Beschichtung der Nanopartikel werden folgende Materialien ausgewählt: Aluminium, Chrom, Palladium, Silber, Platin und Gold. Diese weisen große Unterschiede in ihren elektrischen und magnetischen Eigenschaften auf. Palladium und Platin kommen genau wie Silber und Gold aus der gleichen Hauptgruppe und haben durch die ähnliche Elektronenkonfiguration prinzipiell vergleichbare Eigenschaften, siehe Tabelle 2.2. Zudem haben Gold und Silber eine hohe Leitfähigkeit. Hinzu kommt, das Gold und Silber diamagnetisch sind, also eine negative, aber auch sehr kleine Suszeptibilität aufweisen. Chrom hat von allen Matrixmaterialien den höchsten spezifischen Widerstand, weist aber gleichzeitig eine Vielzahl von magnetischen Phasenübergängen und eine relativ hohe Magnetisierbarkeit auf. Zudem wird Chrom unterhalb der Néel-Temperatur von 308 K antiferromagnetisch und verspricht daher für Magnetowiderstandsmessungen eine Vielzahl von Effekten [10]. Durch diese Auswahl ist auch ein Vergleich von para-, dia- und antiferromagnetischen Materialien gewährleistet.

Tabelle 2.2: Physikalische Eigenschaften der Matrixmaterialien [11, 12]

Material	Al	Cr	Pd	Ag	Pt	Au
Ordnungszahl	13	24	46	47	78	79
Elektronenkonfiguration	$3s^2 3p^1$	$3d^5 4s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
spezifischer Widerstand [ $10^{-8} \Omega m$ ]	2,7	13,0	9,8	1,6	9,8	2,1
spezifische Suszeptibilität [ $10^{-8} \frac{m^3}{kg}$ ]	0.8	4.5	6.7	-0.2	1.3	-0.2
Magnetische Eigenschaften	Paramagnet	Paramagnet Antiferromagnet ( $T_N=308 K$ )	Paramagnet	Diamagnet	Paramagnet	Diamagnet

## 2.3 Magnetismus

Die atomaren Ursachen des Magnetismus, welche erst im 20. Jahrhundert aufgeklärt wurden, liegen vor allem in der Elektronenhülle des Atoms. Das magnetische Verhalten eines Stoffes wird maßgeblich durch die Zustände der Elektronen bestimmt. Diese Zustände werden durch die Hauptquantenzahl  $n$ , die Drehimpulsquantenzahl  $l$  und die magnetischen Quantenzahlen  $m_l$  zum Drehimpuls  $\vec{L}$  und  $m_s$  zum Spin  $\vec{S}$  beschrieben.

Für die genannten Quantenzahlen gilt:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n - 1 \\ m_l &= -l, -l + 1, \dots, l - 1, l \\ m_s &= \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Da gemäß dem Pauli-Prinzip keine zwei Elektronen eines Atoms 4 identische Quantenzahlen besitzen dürfen, können in einem Orbital nicht mehr als zwei Elektronen aufhalten. Dadurch unterscheiden sich die Elektronenhüllen der Elemente nicht nur durch die Elektronenzahl, sondern auch in ihrer Struktur.

### 2.3.1 Diamagnetismus

Diamagnetismus ist die häufigste, gleichzeitig aber auch schwächste Art des Magnetismus und nur dann zu beobachten, wenn sich das Diamagnetikum in einem externen magnetischen Feld  $\vec{B}$  befindet. Anschaulich kann das diamagnetische Moment durch induzierte Kreisströme beschrieben werden, bleibt jedoch ein Quanteneffekt. Das induzierte Moment  $\vec{\mu}$  hat dann den Energieeigenwert

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.1)$$

und der Hamiltonoperator des Systems einen Term der Form

$$\hat{H}_{dia} = \frac{e^2 B^2 N}{12m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i \rangle^2 \quad (2.2)$$

mit dem mittleren Abstand zwischen Kern und Elektron  $\langle r_i \rangle$ , der Teilchenzahl  $N$ , der Elektronenmasse  $m_e$  und der Elementarladung  $e$ . Die Suszeptibilität  $\chi$  kann durch

$$\chi_{dia} = -\frac{2\mu_0 \hat{H}}{B^2} = -\frac{NZ\mu_0 e^2}{6m_e} \langle r \rangle^2 < 0 \quad (2.3)$$

identifiziert werden, wobei  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante und  $Z$  die Kernladungszahl ist. Die Suszeptibilität stellt einen Wert für die Magnetisierbarkeit des Materials dar [13, 14].

### 2.3.2 Paramagnetismus

Ist eine Schale eines Atoms nicht voll besetzt oder hat es ungepaarte Elektronen, so hat es ein mikroskopisches magnetisches Moment. Durch ein externes Magnetfeld lässt sich dieses parallel zum Feld ausrichten, das Material wird mit

$$\vec{\mu} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{J} \quad (2.4)$$

magnetisiert, wobei thermische Fluktuationen dem Effekt entgegenwirken.  $g$  ist der Landé-Faktor mit  $g \approx 2$  für Elektronen. Wird das externe Feld entfernt, verschwindet die Ausrichtung und damit auch die Gesamtmagnetisierung wieder. Für den Hamiltonoperator findet man folgenden Term:

$$\hat{H}_{Para} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (2.5)$$

Im Gegensatz zum Diamagnetismus ist die Suszeptibilität eines Paramagneten stark temperaturabhängig. Es gilt das Curie-Gesetz:

$$\chi_{para} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2 N}{3k_B T} J(J+1) = \frac{\mu_0 \mu^2 N}{k_B T} = \frac{C}{T} > 0 \quad (2.6)$$

wobei  $N$  die Anzahl der magnetischen Atome und  $C$  die Curie-Konstante ist. Die paramagnetische Suszeptibilität ist nicht nur erheblich größer, sondern weist auch das entgegengesetzte Vorzeichen zu  $\chi_{dia}$  auf [13, 14].

### 2.3.3 Kollektiver Magnetismus

#### Ferromagnetismus

Da bei einer antisymmetrischen Ortswellenfunktion (Triplettniveau) der Abstand des Elektrons vom Kern durch die stärkere Coulombabstoßung größer und damit die Energie geringer als bei einem Singlett ist, ist es bei bestimmten Materialien energetisch günstiger, ein Niveau höherer Energie im Triplet, als ein niedrigeres im Singlett zu besetzen. Die Ursache hierfür ist die direkte Austauschwechselwirkung. Dabei kommt es zu einer Erhöhung der kinetischen Energie, weil sich auch die Fermikante erhöht. Deshalb ist bei paralleler der beiden Spins die Gesamtenergie geringer. In bestimmten Temperaturbereichen wird durch die Spinumkehr Singlett  $\rightarrow$  Triplet eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente erreicht [13]. Die Suszeptibilität folgt dem Curie-Gesetz, divergiert aber statt bei  $T = 0$  bei  $T = T_C$ :

$$\chi_{ferro} = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.7)$$

Ferromagnetismus kann nur unterhalb der Curie-Temperatur vorkommen, da bei höheren Temperaturen Fluktuationen die Ausrichtung überlagern. Es bilden sich Felder gleicher Magnetisierung aus, die Weißschen Bezirke, die eine Ausdehnung der Größenordnung  $100\mu m$  erreichen. Diese entstehen als Folge der Energieminimierung, bei der zwar die Ausbildung von Wänden zwischen den Bezirken zu einer Energieerhöhung, die Reduktion von Streufeldern jedoch zu einer Minimierung führt. Diese bis zur Sättigung magnetisierten Zonen sind durch Bloch-(Rotationsachse senkrecht zur Bezirksgrenze) oder Néel-Wände (Rotationsachse parallel zur Bezirksgrenze) voneinander getrennt, siehe Abb. 2.2. Ist die Schichtdicke des Materials viel kleiner als die Breite der Wand, dominiert die Néel-Wand, bei dickeren Schichten die Bloch-Wand [15].

Beim Übergang zwischen zwei Domänen spielt die Energiebilanz aus Austausch und Anisotropie eine entscheidende Rolle: Die Austausch-WW hat bei möglichst paralleler Magnetisierung zweier benachbarter Domänen ein Energieminimum, während die Anisotropieenergie eine möglichst orthogonale Anordnung minimal wird. Deshalb ändert sich die Magnetisierung nicht abrupt, sondern dreht sich stetig auf der Längenskala einiger Atomlagen [13]. Zur Minimierung der Energie befinden sich die Wände häufig an Gitterfehlern.

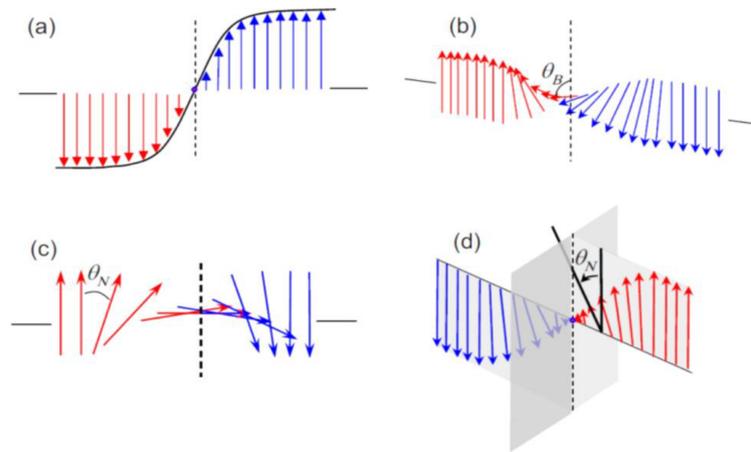


Abbildung 2.2: Vergleich von Néel-Wand (a, c) und Bloch-Wand (b, d) in der x-y-Ebene (a, b) und dreidimensional (c, d). Die Richtung der magnetischen Momente in der Mitte der Wand ist senkrecht zueinander. Bild entnommen aus [15].

Wird ein externes Feld moduliert, folgt die Magnetisierung dem  $\vec{B}$ -Feld mit einer Verzögerung, wie in Abb. 2.3 dargestellt. Wenn die Feldstärke aus einem Zustand der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  auf 0 reduziert wird (siehe Abb. 2.3, blaue Kurve), verbleibt im Magneten die Remanenzmagnetisierung  $M_{rem}$ . Wird das Feld weiter reduziert, sinkt die Magnetisierung an der Stelle der Koerzitivfeldstärke  $H_{koerz}$  auf Null ab. Dieses Verhalten wird neben der Domänenwandbewegung durch eine kohärente oder inkohärente Rotation der Magnetisierung verursacht [13, 16].

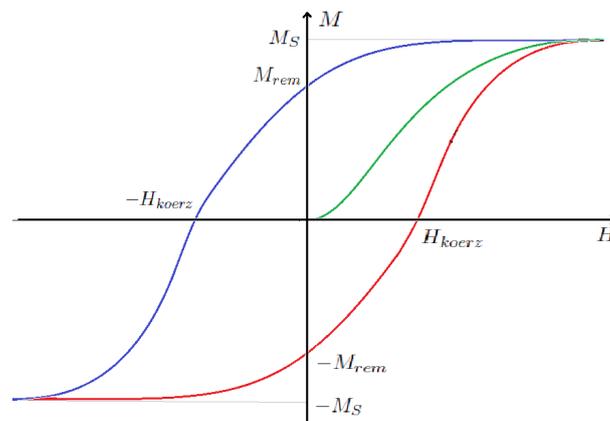


Abbildung 2.3: Hysteresekurve eines Ferromagneten. Nach dem Magnetisieren des ursprünglich unmagnetisierten Materials (grün) verbleibt bei einem Herunterfahren des Magnetfeldes eine Remanenzmagnetisierung bestehen (blau). Für eine Magnetisierung mit entgegengesetztem Feld ist die Kurve punktsymmetrisch gespiegelt (rot). Bild frei nach [13].

In Metallen ist der Ferromagnetismus durch itineranten Bandferromagnetismus zu beschreiben, bei dem die für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen an der Bindung teilnehmen. Dabei kommt

es zu einer starren Verschiebung der Bänder mit Spin up und Spin down [17]. Dadurch kommt es auch zu einer Verschiebung der Zustandsdichte  $D(E)$ . In diesem Fall gilt das Stoner-Kriterium [18, 17]:

$$JD(E) > 1 \quad (2.8)$$

### Antiferromagnetismus

Antiferromagnetismus basiert ebenfalls auf der Austauschwechselwirkung, jedoch hat die Austauschkonstante das zum Ferromagneten entgegengesetzte Vorzeichen. Dieses Verhalten kann man als entgegengesetzte Spinausrichtung in zwei oder mehr überlagerten Gittern veranschaulichen. Auf diese Weise kommt es, wenn die magnetischen Momente beider Untergitter gleich groß und entgegengesetzt sind, zu einer Kompensation der magnetischen Momente und die Gesamtmagnetisierung ist nur bei angelegtem externen Magnetfeld ungleich Null. Dieser Effekt ist nur unterhalb der Néel-Temperatur  $T_N$  zu beobachten. Analog zum Ferromagneten gilt hier

$$\chi_{antiferro} = \frac{C}{T - T_N} \quad (2.9)$$

und die Suszeptibilität wird bei der Néel-Temperatur maximal (vgl. Abb. 2.4) [19].

### Ferrimagnetismus

Kompensieren sich bei überlagerten Unterittern die entgegengesetzt ausgerichteten Spins nicht vollständig, kommt es zu einer von Null verschiedenen Gesamtmagnetisierung. Dieser Fall tritt ein, wenn die magnetischen Momente unterschiedlich groß sind oder die Verkippung eines Untergitters von magnetischen Atomen stärker als die eines anderen ist. Ferrimagneten zeigen ebenfalls Bezirks- und Hystereseeffekte. Die in Kapitel 2.1 beschriebenen Minerale Magnetit und Maghemit sind z. B. ferrimagnetisch [20, 21].

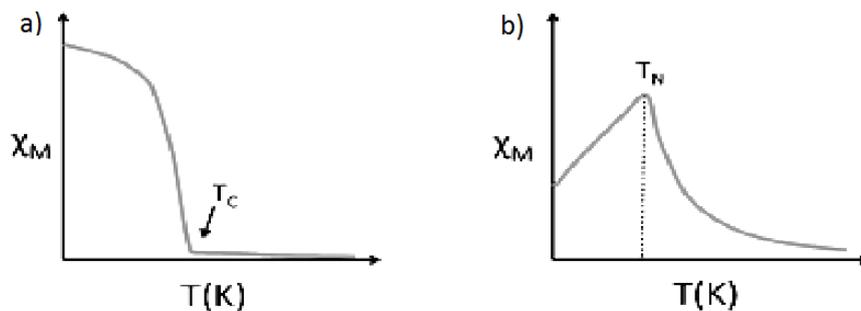


Abbildung 2.4: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Ferro-, Ferri- und Antiferromagneten. **a)** Ferro- oder Ferrimagnet zeigen qualitativ das gleiche Verhalten: Die Suszeptibilität ist im Temperaturnullpunkt am größten und fällt bis zur Curie-Temperatur stark ab. **b)** Der Antiferromagnet erreicht seine maximale Suszeptibilität bei der Néel-Temperatur. Im Grenzfalle hoher Temperaturen verschwinden beide Suszeptibilitäten. Bild entnommen aus [22].

### 2.3.4 Magnetische Wechselwirkungen

#### Magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Durch magnetische Dipole wird eine Wechselwirkung verursacht. Für punktförmige und sphärische Objekte gilt für das hervorgerufene Feld:

$$\vec{H} = \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r} - \vec{m}}{4\pi\mu_0^2 r^3} \quad (2.10)$$

Hierbei ist  $\vec{m} = \mu_0 V \vec{H}$  das magnetische Moment und  $\vec{r}$  der Einheitsvektor in Wechselwirkungsrichtung. Über die Kraft  $\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{H})$  folgt für das zugehörige Potential:

$$V_{dd} = - \int_0^r \vec{F}(\vec{r}) d\vec{r} = -\vec{m} \cdot \vec{H} = \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})}{4\pi\mu_0^2 r^3} \quad (2.11)$$

Diese Formel zeigt, dass die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung antiproportional zur dritten Potenz des Abstandes ist [13].

Für den Spezialfall zweier paralleler bzw. antiparalleler Dipole, die zur Wechselwirkungsrichtung um den Winkel  $\Theta$  verdreht sind, ergibt sich:

$$V_{dd} = \frac{m_1 m_2 (1 - 3\cos(\Theta))}{4\pi\mu_0^2 r^3} \quad (2.12)$$

Für Eisen berechnet sich die maximale Wechselwirkungsenergie zu etwa  $100 \mu eV$ , was einer Temperatur von 1,2 K entspricht [23]. Da Ferromagnetismus auch bei Raumtemperatur auftritt, kann die Dipol-Wechselwirkung nicht die Ursache sein.

#### Austauschwechselwirkung

Bei der Austauschwechselwirkung handelt es sich um eine magnetische Wechselwirkung, die auf dem Pauli-Prinzip und der Coulombwechselwirkung beruht. Dabei sind die direkte und drei Formen der indirekten Austauschwechselwirkung zu unterscheiden:

**Direkte Austauschwechselwirkung** Die direkte Austauschwechselwirkung führt zu ferromagnetischen Eigenschaften, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben. Es kommt zu einer Wechselwirkung, wenn sich zwei Orbitale benachbarter Atome überschneiden. Die Singlettwellenfunktion (symmetrisch), führt zu einer antiparallelen Spinausrichtung, während die Tripletwellenfunktion (antisymmetrisch) der parallelen Ausrichtung entspricht. Mit der jeweiligen Energie

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr_1 dr_2 \quad (2.13)$$

folgt für die Energiedifferenz:

$$E_S - E_T = 2 \int \Psi_S^* \Psi_T^* \hat{H} \Psi_S \Psi_T dr_1 dr_2 := 2J \quad (2.14)$$

Dabei ist  $J$  die Austauschkonstante,  $E_S$  und  $E_T$  sind die Energien des Singlett- bzw. Tripletzustands. Diese Differenz gibt an, welcher Zustand energetisch günstiger ist und welche Ausrichtung sich ergibt.

Die Austauschkonstante kann für unterschiedliche Wellenfunktionen verschieden sein, der allgemeine Hamiltonoperator ist [24]:

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad (2.15)$$

Welches Vorzeichen die Wechselwirkung trägt, hängt hierbei von J ab: Für  $J > 0$  wird die Parallelität beider Spins bevorzugt, bei  $J < 0$  ist die antiparallele Orientierung favorisiert [18, 20].

**Superaustauschwechselwirkung** Bei der Superaustauschwechselwirkung sind Elektronen nicht ortsfest in einer Bindung zwischen zwei Elektronen lokalisiert, sondern können sich virtuell zwischen zwei Atomen bewegen. Durch die Delokalisierung kommt es zu einer Energieverringernung. Die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln sagen die charakteristische Magnetisierung bei Austauschwechselwirkungen gemäß dem Pauli-Verbot und den Hund'schen Regeln wie folgt voraus:

- Ein  $180^\circ$ -Austausch zweier gefüllter oder leerer Orbitale ist stark antiferromagnetisch.
- Ein  $180^\circ$ -Austausch zwischen einem gefüllten und einem leeren Orbital ist schwach ferromagnetisch.
- Ein  $90^\circ$ -Austausch zwischen gefüllten Orbitalen ist schwach ferromagnetisch [23].

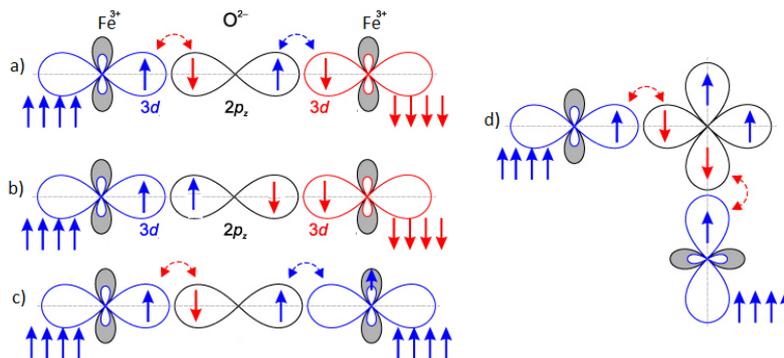


Abbildung 2.5: Superaustausch bei Magnetit ( $Fe_2^{3+}O_3^{2-}$ ): **a)** Antiparallel ausgerichtete Spins der Bindungselektronen ( $180^\circ$ ). Das Hüpfen der Elektronen in benachbarte Orbitale ist erlaubt, es findet antiferromagnetischer Superaustausch statt. **b)** Parallel angeordnete Spins der Bindungselektronen ( $180^\circ$ ). Es gibt keinen Superaustausch, da dieser durch das Pauli-Prinzip verboten ist. **c)** Linke Bindung siehe a), auch die rechte  $180^\circ$ -Bindung zwischen einem Spin und einem leeren Orbital erlaubt ferromagnetische Austauschwechselwirkung. **d)** Die  $90^\circ$ -Bindung erlaubt ebenfalls ferromagnetischen Superaustausch. Bild modifiziert nach [23].

**Doppelaustauschwechselwirkung** Während die Elektronenbewegung beim Superaustausch rein virtuell ist, findet beim Doppelaustausch eine tatsächliche Bewegung der Elektronen statt, zum Beispiel über ein Sauerstoffatom zwischen zwei austauschenden Atomen, vgl. Abb. 2.6. Eine notwendige Bedingung für Doppelaustausch ist, dass die Spins der Atome parallel ausgerichtet sind, da im Fall antiparalleler Spins die Hund'sche Kopplung nicht überwunden werden kann [23].

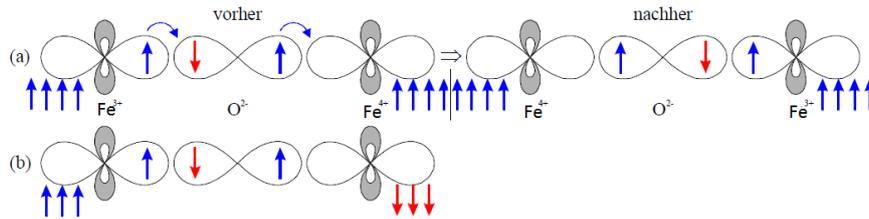


Abbildung 2.6: Doppelaustausch bei Maghemit ( $Fe_2^{3+}O_3^{2-}$ ): **a)** Alle Spins können das Orbital wechseln, da die lokalisierten Spins der beiden Fe-Atome parallel ausgerichtet sind. Das Elektron wandert dabei vom linken zum rechten Eisenatom. **b)** Da die Spins antiparallel ausgerichtet sind, ist kein Doppelaustausch möglich. Bild modifiziert nach [23].

**Dzyaloshinsky-Moriya-Austauschwechselwirkung** Die Dzyaloshinsky-Moriya-Austauschwechselwirkung, auch anisotrope Austauschwechselwirkung genannt, basiert auf der Energieaufspaltung, die durch die Spin-Bahn-Kopplung verursacht wird. Diese Art des Austausches findet man häufig in Antiferromagneten, dabei kommt es zu einer Verkippung des Spins, sodass die antiferromagnetische Spinordnung gestört wird und zusätzlich ein schwaches ferromagnetisches Moment entsteht [23].

**Rudermann-Kittel-Kasuya-Yoshida-Austauschwechselwirkung** Nicht nur im Atom lokalisierte oder bindende Elektronen, sondern auch Leitungselektronen können zu einer Austauschwechselwirkung führen. Die RKKY-Austauschwechselwirkung, auch itineranter Austausch genannt, bezeichnet die ferro- oder antiferromagnetische Kopplung der Leitungselektronen an lokalisierte magnetische Störstellen. Als einziger Austausch ist das Vorzeichen des RKKY-Austausches vom Abstand zweier Störstellen abhängig, es ergibt sich eine oszillierende Abhängigkeit der Wechselwirkungskonstante vom Abstand (Friedel-Oszillation) [25, 23, 26].

### 2.3.5 Nanomagnetismus

Reduziert man die Ausdehnung eines magnetischen Materials, so wird es in der Ausbildung von Domänen und Wänden eingeschränkt. Das magnetostatische Potential  $V_{ms}$  ist proportional zu dem Volumen, die Energie einer Bloch-Wand  $E_{Bloch}$  jedoch nur zur Oberfläche. Deshalb sinkt  $V_{ms}$  schneller als  $E_{Bloch}$ , wodurch bei einer bestimmten Größe ein Gleichgewicht erreicht werden kann. Unterhalb dieser Größe  $d_{krit}$  ist das Entstehen von Wänden energetisch unvorteilhaft und der Magnet besteht nur noch aus einer einzigen Domäne [25], siehe Abb. 2.7. Für die Richtung der Spins gibt es dabei eine bevorzugte Orientierung aufgrund der kristallographischen Ordnung [27].

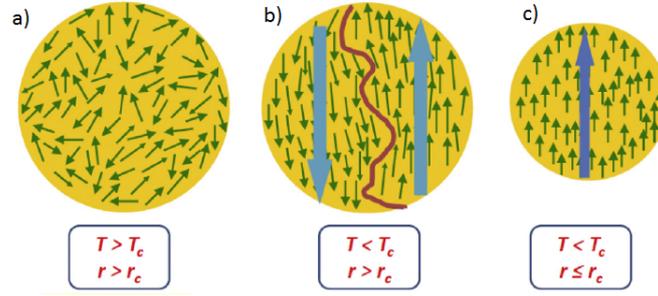


Abbildung 2.7: Spinausrichtungen in verschiedenen Nanopartikeln: **a)** Paramagnetischer Nanopartikel oberhalb der Curie-Temperatur: Die Spins sind in alle Richtungen statistisch verteilt. **b)** Ferromagnetischer Nanopartikel unterhalb der Curie-Temperatur, aber oberhalb der kritischen Größe: Es bilden sich mehrere Domänen, innerhalb dieser sind die Spins parallel angeordnet. **c)** Ferromagnetischer Nanopartikel unterhalb der Curie-Temperatur und unterhalb der kritischen Größe: Es gibt nur eine Domäne, alle Spins im Partikel sind parallel ausgerichtet. Bild entnommen aus [25].

Aus der Gleichgewichtsbedingung berechnet sich der kritische Durchmesser zu:

$$d_{krit} = 18 \frac{\sqrt{AK}}{\mu_0 M_S^2} \quad (2.16)$$

mit der uniaxialen Anisotropie-  $K$  und der Austauschkonstante  $A$  [25].

### Superparamagnetismus

Durch die uniaxiale Anisotropie der Partikel gibt es eine bevorzugte Achse, entlang derer die Ausrichtung energetisch am günstigsten ist. Im Jahr 1948 veröffentlichten E. Stoner und E. Wohlfarth ein Modell, das Ein-Domänen-Nanopartikel als Rotationsellipsoide, die parallel zur bevorzugten Achse ausgerichtet sind, beschreibt. Dabei wird innerhalb des Partikels eine homogene Magnetisierung vorausgesetzt. Befinden sich die Spins eines Nanopartikels unterhalb der kritischen Größe in einer Ausrichtung parallel zur kristallographisch bevorzugten Achse, dann kann man sie unter der Annahme kohärenter Rotation zu einem Superspin-Moment zusammenfassen [25].

Das Stoner-Wohlfarth-Modell liefert für die winkelabhängige Energieverteilung:

$$E = -K \cos^2(\Theta - \Phi) - H M_0 \cos(\Phi) \quad (2.17)$$

Dabei sind  $\Phi$  und  $\Theta$  der polare- und azimutale Winkel zwischen Magnetisierung und bevorzugter Achse und  $K$  die uniaxiale Anisotropiekonstante.

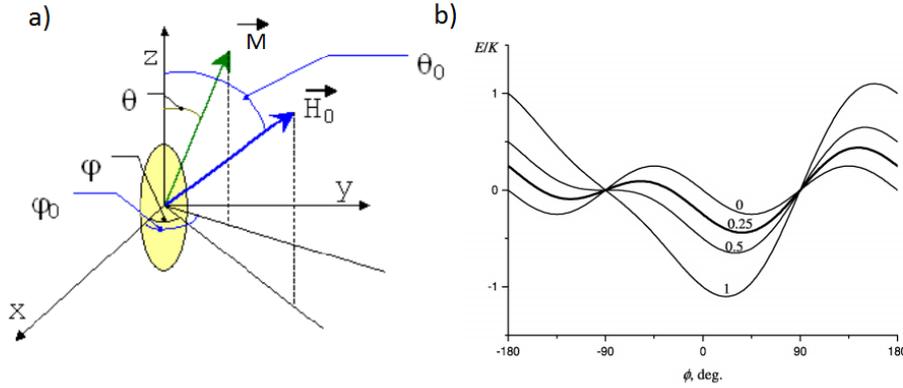


Abbildung 2.8: **a)** Das Stoner-Wohlfarth-Modell: Elliptischer Nanopartikel (gelb) mit bevorzugter Achse in z-Richtung, die Magnetisierung rotiert im Winkel  $\Theta$  um z. **b)** Winkelabhängigkeit der Energie für  $\Theta = 45^\circ$  bei verschiedenen  $h = \frac{H}{H_C}$ . Bilder entnommen aus [28, 29].

In Partikeln unterhalb der kritischen Größe kann die thermische Energie auch unterhalb der Curie- bzw. Néel-Temperatur ausreichen, um die durch die Anisotropie hervorgerufene Energiebarriere zu überwinden. In diesem Zustand kann die Ausrichtung der Spins von einem Energieminimum in das gegenüberliegende umklappen. Die polare Energieverteilung ist in Abb.2.8 b) dargestellt.

Die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Zeit zwischen zwei Umklappprozessen wird durch die Néel-Brown-Formel beschrieben:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (2.18)$$

Dabei ist  $\tau_0$  die charakteristische Zeitskala des Materials. Unterhalb der Blocking-Temperatur  $T_B$  bleibt die Magnetisierungsrichtung des Nanopartikels also für die Zeit  $\tau$  konstant [30, 25, 27].

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)} \quad (2.19)$$

## 2.4 Selbstorganisation

Magnetische Nanopartikel sind in der Lage, auch ohne äußere Einflüsse geordnete und zusammenhängende Strukturen aufzubauen. Selbstorganisation kann von Nanopartikel-Ketten über dünne Schichten bis hin zu dreidimensionalen (Super-)Kristallen führen und ermöglicht viele verschiedene Anwendungen, beispielsweise in der Nanoelektronik und der Nanobiologie [31]. Diese Eigenschaft beruht auf einer Vielzahl unterschiedlicher Wechselwirkungen der Nanopartikel untereinander. Es ist jeweils von den Nanopartikeln selbst sowie den Umgebungsbedingungen bei der Selbstorganisation abhängig, welche Wechselwirkungen den größten Einfluss haben. Die für diese Arbeit wichtigsten Kräfte sollen im Folgenden charakterisiert werden.

### 2.4.1 Van der Waals-Kräfte

Der Begriff der Van der Waals-Wechselwirkung (VdW-WW) umfasst drei verschiedene kurzreichweitige Wechselwirkungen, die auf der Polarisierbarkeit von Mikroobjekten beruhen. Sie tritt bei Atomen und Molekülen auf und kann sowohl durch induzierte Dipole als auch durch die Polarisation eines permanenten Dipols durch einen anderen erzeugt werden. Bei der Selbstorganisation tritt sie zwischen den Oberflächenatomen benachbarter NP auf. Charakteristisch für alle VdW-WW ist die  $\frac{1}{r^6}$ -Abhängigkeit.

Als Keesom-Kraft wird die Wechselwirkung zweier permanenter Dipole bezeichnet. Dabei sind  $u_1$  und  $u_2$  die Polarisierbarkeiten der beiden Dipole. Des Weiteren kann ein permanenter Dipol einen sekundären Dipol in seiner Umgebung induzieren, was zur Debye-Wechselwirkung führt. Hinzu kommt beim Debye-Potential der Faktor  $\alpha$ , die elektrische Polarisierbarkeit eines Partikels. Auch bei zwei unpolaren Teilchen kann eine VdW-WW entstehen. Dabei entstehen durch Fluktuationen spontane Polarisierungen. Diese London-WW wird, im Gegensatz zum Keesom- und Debye-Potential, nicht mit zunehmender Temperatur schwächer und ist viel geringer als die anderen VdW-WW [31, 13, 30]. Die gesamte VdW-WW ergibt sich aus der Summe der drei Potentiale:

$$V_{Keesom} = -\frac{u_1^2 u_2^2}{48\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 k_B T r^6} \quad (2.20)$$

$$V_{Debye} = -\frac{\alpha u^2}{48\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 k_B T r^6} \quad (2.21)$$

$$V_{London} = -\frac{3\alpha^2 h\nu}{64\pi^2 \epsilon_0^2 r^6} \quad (2.22)$$

### 2.4.2 Magnetische Wechselwirkungen bei Nanopartikeln

Wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, kann die magnetische Dipol-Dipol-WW aufgrund des Superspins sehr stark sein. Allerdings muss noch ein weiterer Term, die thermischen Fluktuationen betrachtet werden. Es ergibt sich das Potential

$$V_{dd} = V_{dd,therm} + V_{dd,stat} \quad (2.23)$$

mit

$$V_{dd,therm} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{48\pi^2 \mu_0^2 k_B T r^6}. \quad (2.24)$$

$V_{dd,therm}$  ist dabei deutlich geringer als  $V_{dd,stat}$ , was das Gesamtpotential leicht verringert. Zudem besitzt  $V_{dd,therm}$  eine deutlich kürzere Reichweite als 2.12, da die Abstandsabhängigkeit um drei Potenzen schwächer ist.

Für Atome und Moleküle ist die magnetische Dipol-Wechselwirkung schwach (siehe Kapitel 2.3.4), bei Nanopartikeln hingegen kann ihr Einfluss durch die Parallelität der Spins unterhalb der Blocking-Temperatur (Superspin) im Partikel dominant sein. Bei Nanopartikeln, die nur aus einer einzigen Domäne bestehen, liegen permanente wechselwirkende Dipolmomente vor. Die Wechselwirkungsenergie kann durch die Superspins in diesem Fall die Größenordnung 100 K erreichen. Ist dies der Fall, bilden die Nanopartikel bei geringen Konzentrationen kettenartige Strukturen [5, 20].

### 2.4.3 Entropische Wechselwirkungen

Bei der Organisation in Vielteilchensystemen kann die Entropie einen großen Einfluss haben: Befindet sich ein System außerhalb des Gleichgewichts, so bewegt es sich auf den Zustand maximaler Entropie und damit einhergehend minimaler freier Energie zu. Obwohl dies im Allgemeinen zu einem Zustand höherer Unordnung führt, kann die Entropie in speziellen Fällen auch zu einer geordneten Strukturbildung führen [20, 31].

Je höher die Konzentration der NP und je breiter die Größenverteilung der Nanopartikel, desto häufiger bilden sich während des Organisationsprozesses Kavitäten, in die keine weiteren NP hineinpassen, aus. Da mit diesen Hohlräumen das den NP zur Verfügung stehende Volumen reduziert wird und die Entropie mit fallendem Volumen abnimmt, ist dieser Zustand entropisch unvorteilhaft. Durch die Minimierung der Entropie werden die Hohlräume unterdrückt, sodass eine geordnete, dichte Struktur entstehen kann.

#### Sterische Repulsion

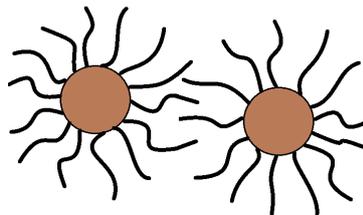


Abbildung 2.9: Sterische Repulsion: Anordnung von Liganden um zwei Nanopartikel.

Durch die große Oberfläche im Verhältnis zum Volumen haben die NP eine starke Reaktivität und große Oberflächenkräfte. Weil das in der Regel ein unerwünschter Effekt ist, müssen die NP vor und während des Organisationsprozesses vor Agglomeration geschützt werden. Dazu sind sie mit einer Hülle aus langkettigen Molekülen versehen. Die Moleküle sind radial um den NP angeordnet, sodass sich die eine Seite der langkettigen Moleküle auf der Oberfläche des Partikels befindet. Dadurch entsteht eine bürstenartige Hülle, siehe Abb. 2.9. Diese Hülle verhindert eine zu starke Annäherung zweier Partikel auf wie folgt: Die langkettigen Moleküle haben eine Gleichgewichtslänge, die vor allem vom umgebenden Medium abhängt. Nähern sich zwei NP zu stark an, werden die Moleküle gestaucht, wodurch ein osmotischer Druck entsteht, der eine abstoßende Kraft hervorruft, die durch das Potential  $V_S$  beschrieben wird [32, 31, 33].

Das Potential der sterischen Repulsion von zwei Nanopartikeln mit den Radien  $a_1$  und  $a_2$  im Abstand  $b$ , der Oberflächendichte  $\Gamma$  und der Ligandenlänge  $s$  mit  $N$  Monomeren kann mit der Abkürzung  $v = (b - a_1 - a_2)/2h_0$  wie folgt dargestellt werden [31]:

$$V_S = \frac{2\pi^3 a_1 a_2 k_B T \Gamma h_0^3}{6(a_1 + a_2) N s^2} \left[ -\ln(v) - \frac{9(1-v)}{5} + \frac{1-v^3}{3} - \frac{1-v^6}{30} \right] \quad (2.25)$$

**Verarmung**

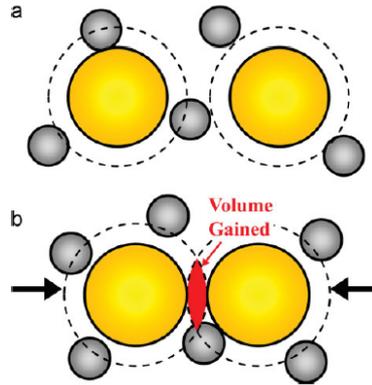


Abbildung 2.10: Verarmung: Volumenzuwachs durch Annäherung zweier NP. Bild entnommen aus [31].

Befinden sich zwei Nanopartikel gleichzeitig mit gelösten Makromolekülen in Dispersion, dann wird das den Makromolekülen zur Verfügung stehende Volumen vergrößert, wenn der Abstand  $b$  zwischen den Partikeln kleiner als der Durchmesser des Makromoleküls ist, siehe Abb. 2.10. Dadurch entsteht ein osmotischer Druck, der die Nanopartikel zusammendrückt. Gleichzeitig steigt die Entropie durch die Annäherung der Nanopartikel und den Volumenzuwachs. Bei sphärischen Nanopartikeln ergibt sich als Näherung für die freie Energie [31]:

$$F = -NkT \ln(V + \Delta V) \approx -NkT \left( \ln(V_0) + \frac{\Delta V(r)}{V_0} \right) \quad (2.26)$$

Dabei ist  $r$  der Abstand zweier NP und  $V$  das Gesamtvolumen der Lösung.

**2.4.4 Kapillarkräfte**

Für NP, die während des Organisationsprozesses von einer Flüssigkeit umgeben sind, spielen Kapillarkräfte eine Rolle. Die Oberflächenspannung  $\sigma_{Oberfl}$  führt zu einem Druckunterschied von

$$\Delta p = \sigma_{Oberfl} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.27)$$

zwischen einer Oberfläche mit Krümmungsradius  $r_2$  und einer mit  $r_1$ . Solche gekrümmten Oberflächen weisen eine höhere Verdunstungsrate als ebene Oberflächen auf. Ein Maß für die Benetzung einer Oberfläche ist der Kontaktwinkel  $\Theta$ , der durch die Young-Gleichung zu

$$\Theta = \arccos \left( \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \right) \quad (2.28)$$

bestimmt wird, wobei  $\gamma$  die Grenzflächenspannung ist und S die Oberfläche der Flüssigkeit, L die des Festkörpers und SL die Grenze zwischen fest und flüssig beschreibt. Je größer der Kontaktwinkel, desto geringer ist die Benetzung der Oberfläche.

Kommen sich nun zwei Oberflächen unter Anwesenheit einer Flüssigkeit so nahe, dass sie durch

einen dünnen Film verbunden sind, wird durch den Laplace-Druck und die Grenzflächenspannung eine anziehende Kraft herforgerufen [20]:

$$F = 2\pi l \gamma_L - \pi l^2 \Delta p \quad (2.29)$$

Dabei ist  $l$  der azimutale Radius.

### 2.4.5 Weitere Wechselwirkungen

Neben den genannten treten in speziellen Fällen noch weitere Arten der Wechselwirkung auf: Molekulare Oberflächenkräfte spielen vor allem bei der Assemblierung funktionalisierter Nanopartikel eine wichtige Rolle. Sie verfügen über eine kurze Reichweite und treten zum Beispiel in Form von elektrischen Dipol-, Wasserstoffbrücken- und kovalenten Wechselwirkungen sowie koordinativen Bindungen auf [31]. Des Weiteren finden während der Selbstorganisation Reibung und Konvektion statt. Ferner kann die Selbstorganisation noch durch elektrostatische Kräfte beeinflusst werden, die durch Oberflächenladungen zu einer Anziehung oder Abstoßung führen können. Dabei ist sowohl eine Wechselwirkung mit einem externen Feld, als auch der Nanopartikel untereinander möglich [31, 20, 33].

## 2.5 Elektrischer Transport

### 2.5.1 Drude-Modell des freien Elektronengases

Die erste Beschreibung des elektrischen Transports in Metallen, die das Ohmsche Gesetz erklärt, wurde 1900 von Paul Drude veröffentlicht. Dieses klassische Modell sagt zwar die Größenordnung des Widerstandes gut voraus, zeigt jedoch bei der Berechnung der Elektronengeschwindigkeiten und des Hall-Koeffizienten große Abweichungen von experimentellen Daten. Dennoch etablierte es sich durch seinen klassischen Ansatz, die einfache Struktur und die gute Vorhersage der Lorenz-Zahl.

Das Drude-Modell wählt die kinetische Gastheorie als Prinzip zur Beschreibung der Leitung durch Valenzelektronen in Metallen. Dabei werden folgende Ansätze gemacht:

- Die Elektronen streuen mit der Streuzeit  $\tau$  an ortsfesten Atomrümpfen, deren Ausdehnung vernachlässigt wird. Demnach ist die Streuwahrscheinlichkeit im Zeitintervall  $dt$  durch  $\frac{dt}{\tau}$  gegeben.
- Nach jedem Streuprozess wird dem Elektron der Impuls  $p=0$  zugeordnet.
- Zwischen zwei Stößen mit den Atomrümpfen bewegen sich die Elektronen frei durch den Festkörper und wechselwirken mit magnetischen und elektrischen Feldern, jedoch nicht untereinander [13].

Die elektrische Leitfähigkeit wird im Drude-Modell durch

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{e^2 \tau n}{m_e} \quad (2.30)$$

beschrieben. Hierbei ist  $j$  der elektrische Fluss und  $n$  die Anzahl der Elektronen. Dabei bewegen sich die Elektronen mit der Driftgeschwindigkeit

$$\vec{v}_D = \frac{e\tau \vec{E}}{m_e} \quad (2.31)$$

durch das Metall [13].

### 2.5.2 Sommerfeld-Modell

Mit dem Aufkommen der Quantenmechanik stellte sich heraus, dass die Drude-Theorie gegen das Pauli-Prinzip verstößt, denn es dürfen sich nicht zwei gleiche Spins im gleichen Orbital aufhalten. Statt der kinetischen Gastheorie verwendete Arnold Sommerfeld 1933 die Fermi-Dirac-Statistik:

$$n_F = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \quad (2.32)$$

Dieser Ansatz führt mit der Abkürzung  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  wieder auf Gleichung 2.30, allerdings müssen folgende Größen modifiziert werden:

- Die Elektronenanzahl muss gemäß dem Pauli-Prinzip reduziert werden. Die Anzahl der leitenden Elektronen beläuft sich in einem kubischen Volumen  $V = L^3$  mit den diskreten Energien  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$  auf:

$$n = 2 \sum_k n_F(\beta(E(k) - \mu)) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int n_F(\beta(E(k) - \mu)) dk \quad (2.33)$$

- Als  $\tau$  muss die Relaxationszeit an der Fermikante ( $E = E_F$ ) verwendet werden. Die Fermienergie  $E_F$  ist dabei wie folgt definiert:

$$E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_F)^{\frac{1}{3}}}{2m_e} \quad (2.34)$$

- Für Elektronen im Gitter ist nicht die klassische Masse  $m_e$  relevant, sondern eine effektive Masse  $m_e^*$ . Diese ist nicht isotrop, sondern eine tensorielle Größe. Es gilt:

$$(m_e^*)_{ij} = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E(\vec{k})}{dk_i dk_j} \right)^{-1} \quad (2.35)$$

Das Sommerfeld-Modell bestätigt zudem das experimentell gefundene Dulong-Petit-Gesetz, dass die spezifische Wärmekapazität bei konstanter Teilchenzahl konstant ist. Es lieferte zudem eine erste qualitative Beschreibung des Seebeck-Effekts, bei dem in einem Stromkreis aus zwei Leitern unterschiedlicher Temperatur eine Spannung entsteht. [34].

### 2.5.3 Temperaturabhängigkeit

Der spezifische Widerstand  $\rho = \frac{1}{\sigma}$  hängt je nach Material unterschiedlich stark von der Temperatur ab. Es gilt in linearer Näherung

$$\rho(T) = \rho(T_0)(1 + \vartheta(T - T_0)) \quad (2.36)$$

mit der Referenztemperatur  $T_0$  und dem stark materialabhängigen Temperaturkoeffizienten  $\vartheta$  [35]. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitung folgt aus dem Sommerfeld-Modell, denn die Streuzeit  $\tau$  hängt von der Temperatur des Leiters ab. Diese ist, wenn die Temperatur im Bereich der Debye-Temperatur liegt, antiproportional zur Temperatur, da die Anzahl der Stöße mit steigender Temperatur zunimmt. Im Fall von Phasenübergängen gilt diese Beziehung nicht mehr und es kommt zu sprunghaften Änderungen [13]

### 2.5.4 Leitfähigkeit dünner Schichten

Die Theorien nach Drude und Sommerfeld beschreiben die Leitfähigkeit in einem dreidimensionalen Material makroskopischer Ausdehnung. Die elektrischen Eigenschaften von Metallen verändern sich, wenn die Ausdehnung des Leiters in einer oder mehreren Dimensionen sehr gering wird. Bei dünnen Schichten wird die Elektronenbewegung in eine Richtung stark eingeschränkt, sodass die Leitung nur noch parallel zur Schichtebene erfolgt. In diesem Fall wird statt des Widerstandes der Flächenwiderstand angegeben:

$$R_{\square} = \frac{R}{d} \quad (2.37)$$

Dabei nimmt der Widerstand mit der Dicke der Schicht ab, siehe Abb. 2.11.

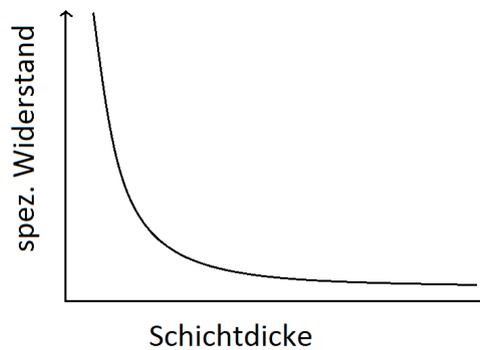


Abbildung 2.11: Spezifischer Widerstand einer dünnen Schicht in Abhängigkeit der Schichtdicke. Bild frei nach [36].

Im Grenzfall kontinuierlicher Zustandsdichten, also wenn  $d \ll \frac{2\pi}{k_F}$  erfüllt ist, kann die Resistivität eines dünnen Films über einen Term der Form

$$\rho(d) = \rho_{\infty} \left( 1 + f\left(\frac{1}{d}, cl_{\infty}\right) \right) \quad (2.38)$$

beschrieben werden [36]. Dabei handelt es sich bei  $\rho_{\infty}$  um den Widerstand eines dicken Objekts des gleichen Materials,  $l_{\infty}$  ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen und  $c$  ist eine Konstante, die sich bei quantenmechanischer Rechnung mit der mittleren mikroskopischen Rauigkeit  $h_{mikro}$  zu  $h_{mikro}^2$  ergibt [37, 38].

### 2.5.5 Granulare elektrische Netzwerke

Die bis hier diskutierten Modelle der elektrischen Leitung gehen von einem gleichmäßigen, homogenen Material aus. In vielen Anwendungen kommt es im Leiter zu Störungen der Leitung, zum Beispiel durch Verunreinigungen, Fehler im Gitter oder durch die Struktur des Leiters selbst. Häufig haben dünne, leitende Schichten eine unregelmäßige Oberfläche oder eine körnige Struktur. In diesem Fall kann die Leitung durch ein granulares elektrisches Netzwerk beschrieben werden. Dabei kann der Strom kurze Abstände zwischen den Körnern durchtunneln oder bei Berührung zweier Körner durch die Kontaktstelle fließen. Die durchschnittliche Größe eines Kornes sei  $a$ . Mit der charakteristischen Energie  $E_{char}$ , der Zustandsdichte an der Fermikante  $\nu$  bestimmt sich die Leitfähigkeit zu:

$$\sigma = 2e^2\nu E_{char}a^2 \quad (2.39)$$

Beloborodov et al. (2007) [39] beschreiben einen linearen Zusammenhang zwischen  $\log(R)$  und  $\log(T)$  für granulare, metallisch leitende Systeme. Daraus folgt, dass  $R$  proportional zu  $T^{-n}$ ,  $n > 0$  ist. Diese Funktion führt zu einem Absinken des Widerstandes mit der Temperatur. Damit verhalten sich granulare Netzwerke entgegengesetzt zu homogenen Schichten, deren Widerstand mit der Temperatur ansteigt.

### 2.5.6 Magnetowiderstand

Durch eine Magnetisierung des Leitermaterials oder ein nahe am Leiter positioniertes zweites Material kann die Leitfähigkeit beeinflusst werden. Man unterscheidet vier dominante Effekte:

#### Lorentz-Magnetowiderstand und Hall-Effekt

Der Lorentz-Magnetowiderstand, Lorentz-Magnetoiresistance (LMR) beruht auf der Ablenkung der Leitungselektronen durch die Lorentz-Kraft

$$\vec{F}_L = qv\vec{D} \times \vec{B}, \quad (2.40)$$

die durch ein externes Magnetfeld  $\vec{B}$  auf die Elektronen ausgeübt wird. Dadurch werden die Elektronen auf Kreisbahnen gelenkt. Maßgeblich für die Stärke dieses Effekts ist die Ausrichtung von Driftgeschwindigkeit und Magnetfeld zueinander, für eine orthogonale Ausrichtung wird die Lorentz-Kraft maximal und sie verschwindet bei paralleler. Der durch diese Ablenkung erzeugte relative Widerstandszuwachs kann durch das Kohler-Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\Delta\rho(B)}{\rho_0} = \left(\frac{eB\tau}{m_e^*}\right)^2 \quad (2.41)$$

Dabei ist  $\rho_0$  der Widerstand bei  $B = 0$  [40].

Ist die Breite des Leiters kleiner als der Durchmesser der Kreise der Elektronenbahnen, so kommt es zum Hall-Effekt. Durch die Lorentz-Kraft sammeln sich so auf einer Seite des Leiters mehr Elektronen als auf der anderen an. Die Stärke dieses Effekts wird über die Hall-Konstante beschrieben. Aus der allgemeinen Definition folgt mit dem Drude-Modell:

$$A_H = \frac{|\vec{E}|}{jB} = \frac{1}{Ne} \quad (2.42)$$

mit dem Strom  $j$  und dem zu  $E$  und  $j$  senkrecht stehenden Magnetfeld  $B$  [41]. Das führt bei einer Probe der Dicke  $d$  zum Hall-Widerstand:

$$R_{Hall} = \frac{A_H B}{d} \quad (2.43)$$

#### Anisotroper Magnetowiderstand

Die Streuwahrscheinlichkeit der leitenden Elektronen verändert sich ebenfalls mit der Anwesenheit eines Magnetfeldes, hierbei kommt es auf den Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung der Probe und der Stromrichtung an. Dieser als Anisotroper Magnetowiderstand, Anisotropic Magnetoiresistance (AMR) bekannte Effekt erzeugt durch eine richtungsabhängigen Magnetowiderstand.

Wenn Magnetisierung und Stromrichtung parallel sind, ist der Streuquerschnitt der Leitungselektronen bei Spin-Bahn-Streuung größer als bei orthogonaler Ausrichtung. Das verursacht bei paralleler Ausrichtung einen größeren elektrischen Widerstand, bei rechtwinkliger einen geringeren. Das dafür verantwortliche elektrische Feld ist von der Form:

$$\vec{E} = \rho_{\perp} + \Delta\rho \cos^2(\phi) \quad (2.44)$$

Dabei ist  $\Delta\rho$  die Widerstandsdifferenz zwischen paralleler ( $\rho_{\parallel}$ ) und senkrechter Ausrichtung ( $\rho_{\perp}$ ). [40].

### Spin-Disorder

Bei Spin-Disorder handelt es sich um einen Magnetowiderstand, der durch die Streuung von leitenden Elektronen an Spin-Wellen verursacht wird. Durch die Streuung der Leitungselektronen kommt es zu einer magnetfeldabhängigen Widerstandspeak bei  $H=0$  (siehe Abb. 2.12 a), da die Spins durch das Magnetfeld ausgerichtet werden und der Effekt verschwindet. Diese Streuung ist in zudem proportional zum Quadrat der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen beeinflussen vor allem die Spin Wellen mit langer Wellenlänge die Bewegung der Elektronen [42].

### Riesenmagnetowiderstand

Der Riesenmagnetowiderstand, Giant Magnetoresistance (GMR) tritt in abwechselnd magnetischen und nicht magnetischen dünnen Schichtsystemen auf. Für die unabhängige Entdeckung dieses Effekts wurde P. Grünberg und A. Fert im Jahr 2007 der Nobelpreis verliehen. Der GMR-Effekt beruht darauf, dass die Streuung von Elektronen an den Grenzflächen der Schichten von ihrem Spin abhängt. Elektronen, deren Spin parallel zur Magnetisierung gerichtet ist, werden im magnetischen Material stärker gestreut als die der antiparallelen. Sind die Magnetisierungen zweier ferromagnetischer Schichten entgegengesetzt, so werden die Elektronen, deren Spin parallel zur Magnetisierung der ersten Schicht ausgerichtet ist, dort stark gestreut. In der zweiten Schicht wird dieser Spin weniger gestreut, siehe Abb. 2.12 b). Beim entgegengesetzten Spin ist es umgekehrt. Durch die reziproke Addition der Widerstände ist der Widerstand bei antiparalleler Ausrichtung der magnetischen Schichten größer als bei paralleler. Der spezifische Widerstand einer Schicht ist

$$\rho_{\pm} = \frac{2\rho}{1 \pm \gamma_{spin}} \quad (2.45)$$

mit dem Spin-Anisotropie-Koeffizienten  $\gamma_{spin}$ . Der Gesamtwiderstand des Schichtsystems beträgt

$$R_{ges} = R_0 + \Delta R \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right), \quad (2.46)$$

wobei  $\Theta$  der Winkel zwischen den Magnetisierungen zweier benachbarter Schichten ist [43].

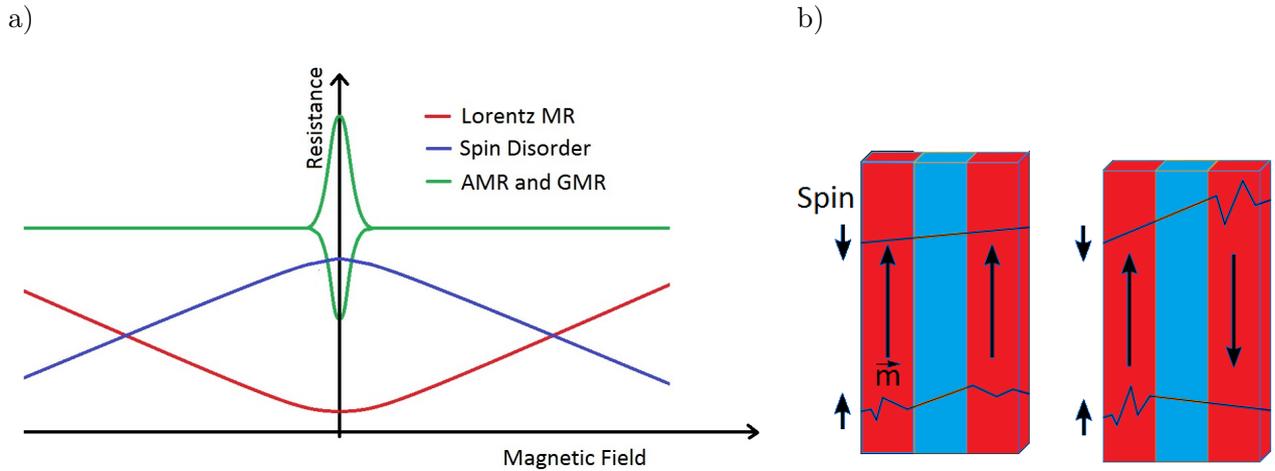


Abbildung 2.12: a) Qualitativer Widerstandsverlauf in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für LMR, AMR, Spin Disorder und GMR. b) GMR-Effekt in einem Schichtsystem aus Ferromagnet und nicht ferromagnetischem Material.

### Kondo-Effekt

Nicht nur externe Magnetfelder, sondern auch magnetische Störstellen im leitenden Material können die Leitfähigkeit beeinflussen. Die theoretische Formulierung dieses Effekts geht auf J. Kondo im Jahr 1964 zurück.

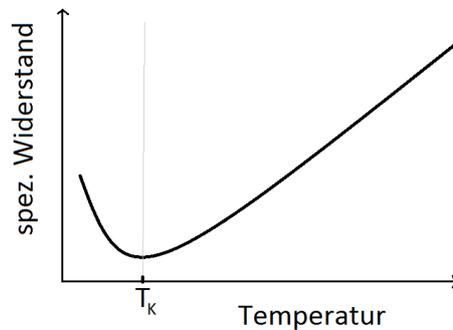


Abbildung 2.13: Qualitativer Widerstandsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur unter Berücksichtigung des Kondo-Effekts. Der spezifische Widerstand erreicht sein Minimum bei der Kondo-Temperatur und divergiert auf beiden Seiten. Bild frei nach [44].

Magnetische Störstellen führen insbesondere dazu, dass der spezifische Widerstand für tiefe Temperaturen ein logarithmisches Verhalten zeigt und somit im Nullpunkt divergiert, da auch die Streuung der Leitungselektronen an lokalisierten magnetischen Elektronen bei niedrigen Temperaturen zunimmt. Durch einen störungstheoretischen Ansatz (zweite Bornsche Näherung) ergibt sich für den spezifischen Widerstand bei tiefen Temperaturen:

$$\rho(T) = \rho_0 + a_1 T^2 + a_2 T^5 + a_3 \ln\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (2.47)$$

Hierbei sind  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  Konstanten. Der erste Term beschreibt die Elektron-Ion-Streuung, der zweite die Elektron-Elektron-Streuung und der dritte Term repräsentiert die Streuung von Leitungselektronen an phononischen Anregungen im Gitter. Durch den vierten Term lässt sich erklären, dass der Widerstand von Metallen für sehr kleine Temperaturen wieder ansteigt, vgl. Abb. 2.13. Dadurch lässt sich bei einer bestimmten materialabhängigen Temperatur, der Kondo-Temperatur  $T_K$ , ein Widerstandsminimum beobachten [45].

### Weitere Magnetowiderstands-Effekte

Sind zwei ferromagnetische Schichten voneinander durch eine hinreichend dünne Isolatorschicht getrennt, so kann es durch den Tunneleffekt trotzdem zu einem Elektronenaustausch kommen. Sind die Magnetisierungen der beiden Schichten parallel, so ist die Tunnelwahrscheinlichkeit höher als bei antiparalleler Ausrichtung. Deshalb ist die Resistivität durch die Isolatorschicht bei antiparalleler Ausrichtung am größten. Dieser zusätzliche Widerstand wird als Tunnelmagnetowiderstand, Tunneling Magnetoresistance (TMR) bezeichnet.

Der Kolossale Magnetowiderstand (CMR) wurde erstmals 1950 durch H. van Santen und G. Jonker beschrieben. Er besagt, dass sehr große Magnetfelder die Bandstruktur von Leitermaterialien so verändern können, dass sich durch Doppelaustausch (vgl. Kapitel 2.3.4) der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband vergrößert. Daraus resultiert eine Zunahme des Widerstands bis zu mehreren Größenordnungen.

Eine weitere Form des Magnetowiderstandes ist der Außergewöhnliche Magnetowiderstand (EMR). Dieses Phänomen tritt in Leiter-Halbleiter-Hybridssystemen bei Anwesenheit eines externen Magnetfeldes auf. Bei großen Magnetfeldern konvergiert der Hallwinkel

$$\Theta_H = \arcsin\left(\frac{eB}{m_e\nu}\right) \quad (2.48)$$

gegen  $\pi/2$ . Das führt durch eine Veränderung der Elektronenbahn im Metall zu einem Anstieg des Widerstands [44].

## 3 Instrumente und Messmethoden

### 3.1 Spincoating

Spincoating ist ein Verfahren zur Erzeugung einer gleichmäßig dünnen Schicht auf einem Substrat (Wafer). Dieses wird mittels Kompressor auf einem Drehteller befestigt und in Rotation versetzt. Dabei wird die Suspension gleichmäßig auf dem Substrat verteilt und überschüssiges Material durch die Zentrifugalkraft entfernt. Bei Verwendung von Nanopartikel-Suspensionen spielt für die Dicke der erzeugten Schicht neben Drehzahl, Dauer und Viskosität der Suspension auch die Selbstanordnung der Partikel eine entscheidende Rolle. Um eine Monolage von Eisenoxid-Nanopartikeln auf das Siliziumsubstrat aufzutragen, wird das Modell Novocontrol SCV-10 verwendet [46].

### 3.2 Abscheidemethoden

Für die Abscheidung der Matrixmaterialien werden drei verschiedene Verfahren verwendet: Molekularstrahlepitaxie, Molecular Beam Epitaxy (MBE), Ionenstrahlsputtern, Ion Beam Sputtering, (IBS) und Magnetron-Sputtern. Ziel ist es, eine möglichst gleichmäßige und glatte Schicht einer bestimmten Dicke zu erhalten, die zudem den mechanischen Belastungen der späteren Messungen standhält.

#### 3.2.1 MBE

Indem ein Strahl aus Molekülen auf ein Substrat gerichtet wird, werden bei dieser Methode dünne, einkristalline Schichten erzeugt, (Abbildung 3.1 b). Als Reaktionsumgebung wird ein Ultrahochvakuum mit einer Temperatur zwischen 500 K und 1300 K gewählt. Dadurch, dass dieses Verfahren mit einer Wachstumsgeschwindigkeit der Größenordnung  $\mu\text{m}/\text{h}$  relativ langsam ist, können je nach Oberflächenmobilität des abgeschiedenen Materials durch Oberflächendiffusion sehr glatte Oberflächen erzeugt werden [47].

#### 3.2.2 IBS

Dieses Verfahren bedient sich der Ionenstrahlzerstäubung. Dabei wird ein Strahl schwerer Ionen, z. B. Argon, auf ein Target des Materials geschossen, aus dem die Beschichtung bestehen soll. Das führt dazu, dass Atome aus dem Target gelöst werden und auf die Probe gelangen, die zum Beschichtungsmaterial gemäß Abb. 3.1 b) geneigt ist. Das Ionenstrahlsputtern zeichnet sich dadurch aus, dass die Energie, mit der das Beschichtungsmaterial die Probe erreicht, im Gegensatz zum Magnetronsputtern, sehr schmalbandig eingestellt werden kann, was zu einer glatten und homogenen Beschichtung führt [48].

#### 3.2.3 Magnetron-Sputtern

Beim Magnetron-Sputtern wird dem Aufbau des IBS noch ein Magnet hinzugefügt, dessen Magnetfeldlinien parallel zum Target verlaufen. Dadurch bewegen sich die Elektronen in der Nähe des

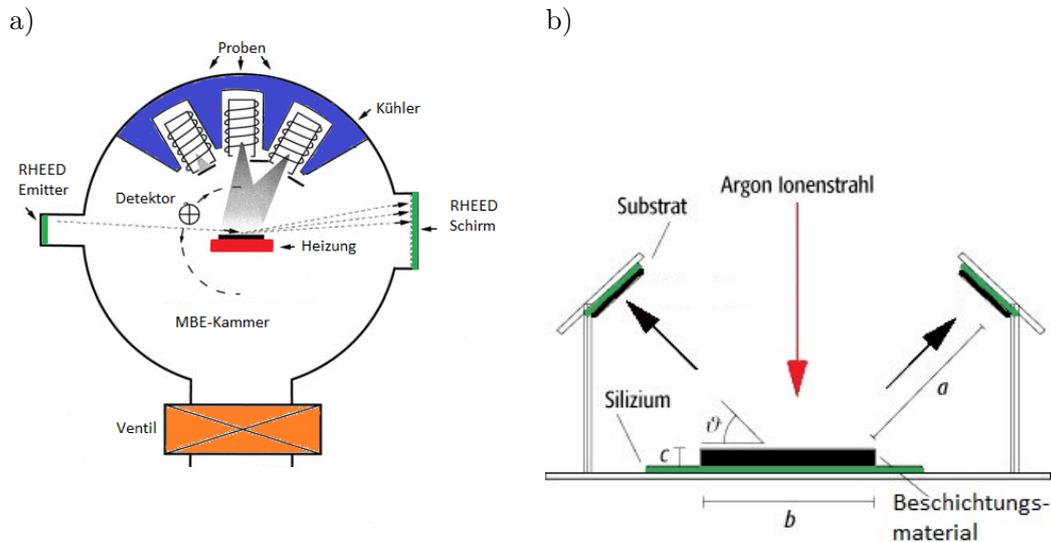


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau a) einer MBE-Kammer b) einer IBS-Kammer.

Targets auf Spiralbahnen, was zu einer größeren Anzahl an Ionen führt. Die Ionen kommen bei diesem Verfahren nicht aus einer Ionenquelle, sondern entstehen direkt in der Sputterkammer. Aufgrund der höheren Sputtereffektivität ist die Sputterrate hier höher als bei den anderen Verfahren.

### 3.3 REM

Neben den magnetischen Eigenschaften ist die Struktur der Nanopartikel-Schicht von großem Interesse. Um diese zu untersuchen, sind stark vergrößerte Aufnahmen notwendig. Da die NP-Struktur in ihrer Größenordnung von 20 nm weit unterhalb des Auflösungsvermögens eines Lichtmikroskops liegt, wird hierzu ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet. Die erreichbaren Auflösungen sind aufgrund der deutlich kleineren Wellenlängen der Elektronen erheblich besser. Zur Abschätzung des optischen Auflösungsvermögens kann das Rayleigh-Kriterium verwendet werden:

$$d = 1,22 \frac{\lambda f}{D} \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichts,  $f$  die Brennweite und  $D$  der Durchmesser der Linse.  $d$  stellt dabei den kleinsten noch auflösbaren Abstand dar. Überträgt man diese Formel auf das REM, so ist  $d$  etwa um den Faktor 1000 kleiner als bei einem Lichtmikroskop, nämlich wenige nm.

#### 3.3.1 Prinzip und Aufbau

Ein Elektronenmikroskop besteht aus einer Elektronen emittierenden Kathode, gefolgt von der magnetischen Optik und einem Elektronendetektor (Abbildung 3.2).

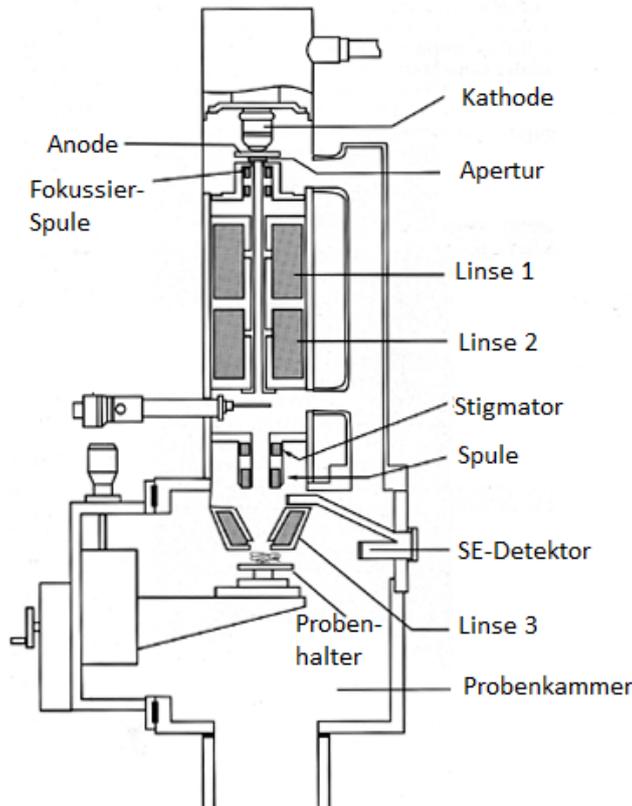


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines REM. Bild frei nach [49].

Als Elektronenquelle wurde lange Zeit Wolframdraht verwendet. Durch die geringe Austrittsarbeit von Wolfram reicht zum Emittieren von Elektronen ein Erhitzen der Spitze aus (Edison-Richardson-Effekt). Alternativ kann unter Ausnutzung des kalten Feld-Emissionseffekts (*engl.*: Cold Field Emission CFE) durch den Tunneleffekt und das quantenmechanische Überwinden der Austrittsarbeit ein Elektronenstrom erzeugt werden. Dieser zeichnet sich insbesondere gegenüber dem thermisch erzeugten Strahl durch einen sehr kleinen Strahldurchmesser unterhalb von  $5 \mu\text{m}$  aus [50].

Der Elektronenstrahl passiert daraufhin eine magnetische Optik, die aus zylindersymmetrischen magnetischen Feldern aufgebaut ist. Diese ermöglichen durch die Lorentzkraft eine Ablenkung des Elektronenstrahls. Da sie von der magnetischen Feldstärke abhängig ist, kann man mit einem radial-symmetrischen Magnetfeldgradienten eine Fokussierung genau wie bei einer optischen Linse erreichen und durch die Feldstärke die Brennweite der Linse einstellen.

Im REM sind drei Elektronenlinsen verbaut: Eine Sammellinse und eine Zerstreuungslinse verringern den Strahlquerschnitt. Die dritte Linse (Sammellinse) fokussiert den Strahl auf die zu untersuchende Oberfläche. Auf der Probe können die einfallenden Elektronen weitere Elektronen, sog. Sekundärelektronen (SE), herauslösen. Für die topographische Information eines Pixels können die SE oder auch die von der Probe zurückgeworfenen Rückstreuerelektronen, Backscattered electrons (BSE) verwendet werden. Die BSE werden von einem ringförmig um die Fokussierlinse angeordneten, die SE von einem seitlich montierten Detektor gemessen [50].

### 3.3.2 Abbildungsfehler

Das theoretische Auflösungsvermögen des REM gemäß Formel 3.1 wird durch verschiedene Abbildungsfehler herabgesetzt. Die Welleneigenschaften des Elektrons bringen zwar ein gutes theoretisches Auflösungsvermögen mit sich, erzeugen jedoch gleichzeitig unerwünschte Beugungseffekte. Diese werden umso größer, je kleiner der Sondendurchmesser (Apertur) gewählt wird. Da ein größerer Sondendurchmesser mit einer schlechteren Auflösung einhergeht, schränken die Beugungseffekte die erreichbare Auflösung ein.

Abberation bezeichnet die unterschiedlich starke Brechung verschiedener Wellen. Sie tritt als chromatische Abberation (auch chromatischer Fehler) auf. Es werden Elektronen mit leicht unterschiedlicher Energie und damit auch unterschiedlicher Wellenlänge von der Kathode emittiert und von der Optik unterschiedlich stark abgelenkt, da die Lorentzkraft linear von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängt. Des Weiteren kommt es zu einer sphärischen Abberation, wenn die mittelpunktsnahen Elektronen auf einen weiter entfernten liegenden Punkt fokussiert werden als die äußeren [51].

Der einzige Abbildungsfehler, der manuell am REM ausgeglichen werden kann, ist der Astigmatismus. Dieser kommt zustande, wenn die Optik elliptische Asymmetrien aufweist und führt zu einer Verzerrung des Bildes. Durch zusätzliche, regelbare Magnetfelder in der Elektronenoptik kann dieses Phänomen reduziert werden [52].

## 3.4 PPMS

Das Physical Property Measurement System (PPMS) ist ein multifunktionelles Messgerät. Da es für diese Arbeit ausschließlich zur Widerstandsmessung eingesetzt wurde, soll im Folgenden die "Resistivity Option" vorgestellt werden.

### 3.4.1 Aufbau

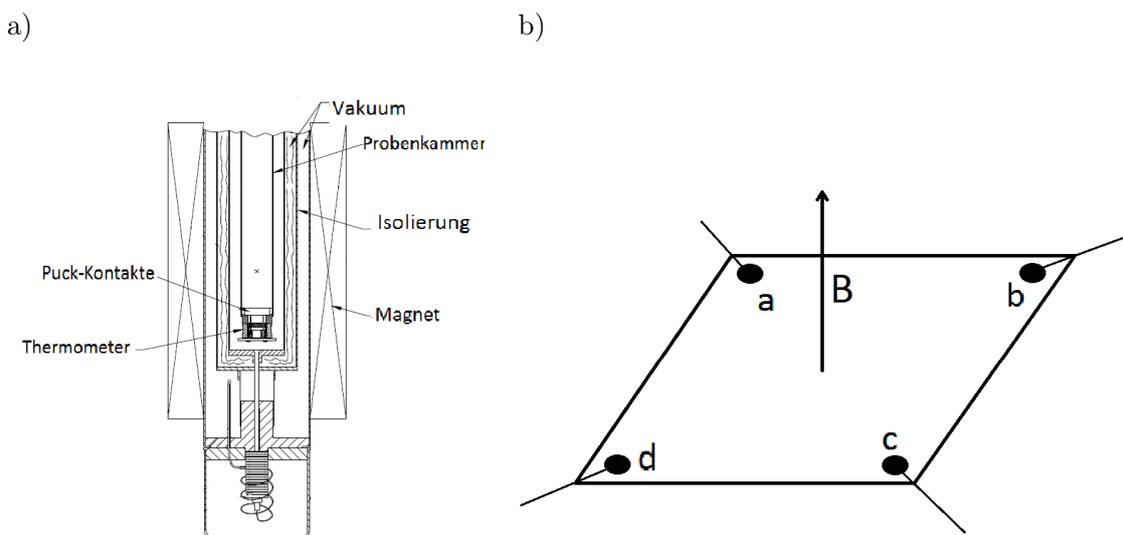


Abbildung 3.3: a) Schematischer Aufbau des PPMS, Bild modifiziert nach [53]. b) Probenkontaktierung und Messgeometrie. Das Magnetfeld steht senkrecht auf der Probenoberfläche.

Abbildung 3.3 a) zeigt den Aufbau von Probenkammer, Messsonden und Spulen. Der Probenhalter wird die Probenkammer in die Mitte einer supraleitenden Spule eingebaut. Diese kann ein Magnetfeld zwischen -9 T und 9 T erzeugen. Die Probenkammer kann mit Stickstoff und Helium auf bis zu 1,9 K abgekühlt werden. Um die Bildung von Eis in der Probenkammer zu vermeiden, wird sie vor der Messung evakuiert [53].

### 3.4.2 Widerstandsmessung

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes wird die Vierpunkt-Messmethode nach van der Pauw verwendet. Dazu wird die Probe an den Punkten a, b, c und d kontaktiert, vgl. Abb. 3.3 b). Über diese Kontakte kann nun gleichzeitig durch jeweils 2 Punkte ein Strom angelegt und die Spannung abgegriffen werden. Durch die symmetrische Anordnung der Kontakte ist eine Widerstandsmessung sowohl in a-d, b-c als auch in a-b, d-c Richtung möglich, um anisotrope Widerstände zu messen. Gemäß Kapitel 2.5 ergibt sich der Widerstand zu

$$R_{ab,cd} = \frac{U_{cd}}{I_{ab}} \quad R_{bc,da} = \frac{U_{da}}{I_{bc}} \quad (3.2)$$

und für den spezifischen Widerstand folgt

$$\rho = \frac{\pi d f_{geom} (R_{ab,cd} + R_{bc,da})}{2 \ln(2)}. \quad (3.3)$$

Hierbei ist  $d$  die Schichtdicke und  $f_{geom}$  der Geometriefaktor. Die 4 Probenkontakte werden gemäß Tabelle 3.1 mit den Kontaktierungsflächen des Probenhalters verbunden.

Tabelle 3.1: Probenkontaktierung nach [54]

Kontakt Probe	Kontakt Kanal 1	Kontakt Kanal 2
a	I+	V+
b	I-	I+
c	V-	I-
d	V+	V-

## 4 Auswertung und Diskussion

### 4.1 Proben

#### 4.1.1 Vorbereitungen

Als Grundlage für die Nanopartikel-Matrix-Komposite dient ein Siliziumsubstrat, das aus einem einseitig polierten Wafer der Firma Si-Mat besteht. Dieses weist an der Oberfläche eine natürliche Siliziumoxid-Schicht von ca. 2 nm Dicke auf. Das mit einer speziellen Säge quadratisch zugesägte Siliziumsubstrat hat eine Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  und ist 0,5 mm dick. Um eine möglichst saubere Oberfläche zu erhalten, wird das Substrat in Ethylacetat und Ethanol jeweils 20 Minuten im Ultraschallbad gereinigt und anschließend in Ethanol gelagert. Ethylacetat ist ein starkes Lösungsmittel, das nach der Reinigung jedoch nicht rückstandslos verdunstet. Deshalb werden die Ethylacetatrückstände mit Ethanol entfernt.

#### 4.1.2 Nanopartikel-Deposition

Es wird eine Sub-Monolage NP unter Ausnutzung der Selbstorganisation (vgl. Kapitel 2.4) auf das Substrat aufgetragen. Verwendet werden NP der Firma Ocean NanoTech LLC. aus Springdale, AR, die hauptsächlich aus Maghemit bestehen, aber auch kleineren Anteil Magnetit und Wüstit enthalten, siehe Kapitel 2.1. Die Nanopartikel weisen eine sphärische Form mit einem Durchmesser von 20 nm auf. Um einer Agglomeration während der Lagerung und des Selbstorganisationsprozesses vorzubeugen, befindet sich um jeden NP herum eine Hülle aus Ölsäuremolekülen, die eine büstenartige Struktur bilden, vgl. Kapitel 2.4.3. Die NP sind mit einer Konzentration von  $25 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  in Toluol dispergiert.

Bevor die Nanopartikel auf das Substrat aufgetragen werden, werden sie in Toluol verdünnt. Da diese Verdünnung einen maßgeblichen Einfluss auf die NP-Schicht auf dem Substrat hat, wurde zunächst mit verschiedenen Verdünnungen experimentiert. Erste Versuche mit einer Verdünnung von 1:30 zeigen eine zu geringe Anzahl von Partikeln in einer Submonolage auf dem Substrat, erst bei einem Verhältnis von 1:10 konnte eine zusammenhängende Schicht erzeugt werden, siehe Abb. 4.1. Diese Verdünnung wird deshalb für alle Proben verwendet.

Der nächste Schritt besteht aus dem Auftragen der Suspension auf das Siliziumsubstrat. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der NP auf dem Substrat zu erhalten und gleichzeitig die Bildung von Multilagen auf der Probe zu verhindern, wird ein Spincoater verwendet. Das Substrat wird auf dem Coater befestigt,  $11 \mu\text{l}$  NP-Suspension darauf aufgetragen und in Rotation versetzt. Eine Rotationsfrequenz von  $50 \frac{1}{\text{min}}$  über eine Zeit von 60 Sekunden lässt die Entstehung eines Monolayers auf dem Substrat zu (Abb. 4.1 a), wenngleich die NP-Dichte an den Ecken der Proben größer ist, sodass dort sogar Multilagen entstehen können. Da dieser Effekt jedoch nur unmittelbar am Rand des Substrats auftritt, beeinflusst er die folgenden Messungen nicht, da dazu die Kontakte mit einem Mindestabstand von 2 mm zum Rand der Probe angelegt werden. Während der Rotation auf dem Spincoater verdunstet das Toluol nahezu vollständig. Zu jeder Probe wird eine Referenzprobe ohne

NP hergestellt, damit für die folgenden Messungen jeweils eine Probe mit und eine ohne NP zu Vergleichszwecken zur Verfügung stehen.

Abb. 4.1 a) zeigt, dass eine bei der NP-Deposition eine unterbrochene Monolage entstanden ist. Die Nanopartikel bilden eine dichte Schicht, wie sie auch von Wilbs [20] beschrieben wird. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch, dass in [20] bei einer Verdünnung von 1:10 bereits Multilayer auf dem Substrat zu beobachten sind, während hier bei gleicher Verdünnung ein Monolayer entstanden ist. Da Sowohl bei einer Verdünnung von 1:10 als auch von 1:30 keine NP-Ketten entstanden sind (siehe Abb. 4.1 c), ist der Einfluss der Magnetischen WW während der Selbstorganisation offenbar gering (siehe Kapitel 2.4.2) und die Selbstorganisation läuft hauptsächlich über vdW-WW ab [1, 2].

### 4.1.3 Plasmabehandlung

Auch nach dem Organisationsprozess sind die NP noch mit Ölsäure stabilisiert. Um einen direkten Kontakt zu den Beschichtungsmaterialien herstellen zu können, muss die Ölsäure entfernt werden. Dazu wird ein Sauerstoff-Plasmaätzer des Typs TePla 300 mit folgenden Einstellungen verwendet: Anwendungsdauer: 30 min, Leistung: 300 W, Fluss: 200ml/s. Abb. 4.1 b) zeigt die NP-Schicht nach der Plasmabehandlung.

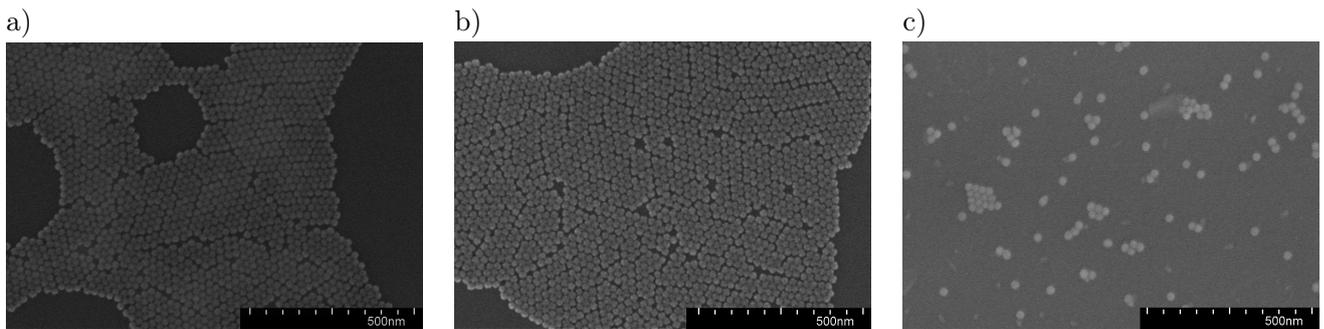


Abbildung 4.1: Nanopartikel auf dem Siliziumsubstrat. **a)** Verdünnung 1:10, ohne Plasmabehandlung **b)** Verdünnung 1:10, nach 30-minütiger Plasmabehandlung. **c)** Verdünnung 1:30 nach Plasmabehandlung.

### 4.1.4 Abscheiden der Matrixmaterialien

Die Proben werden anschließend mit verschiedenen Metallen beschichtet (siehe Abb. 4.2). Es werden für jedes Material 4 Proben hergestellt: Jeweils zwei Proben mit und ohne NP, eine mit einer Schichtdicke von 5 nm und eine weitere mit einer Schichtdicke von 50 nm. In besonderen Fällen, wenn die 5 nm dicke Schicht keine zusammenhängende Struktur und einen zu hohen Widerstand aufweist, wird noch eine Probe mit einer 10 nm-Schicht hergestellt. Das Metall gelangt durch die Oberflächenmobilität und die Fähigkeit zur Benetzung (siehe Kapitel 2.4.4) auch zwischen die Nanopartikel, sodass diese in einer Matrix eingebettet werden, siehe Abb. 4.2. Auf diese Weise werden Proben mit folgenden Matrixmaterialien hergestellt: Aluminium, Chrom, Palladium, Silber, Platin und Gold. Durch die Verwendung unterschiedlicher Abscheidemethoden MBE (Cr, Pd, Ag, Au), IBS (Al, Cr, Ag, Au) und Magnetron Sputtern (Pt) stehen auch Proben des gleichen Matrixmaterials, aber mit unterschiedlicher Abscheidetechnik zum Vergleich zur Verfügung.

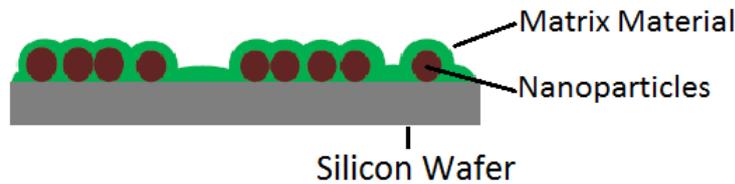


Abbildung 4.2: Querschnitt durch eine Probe mit NP.

### 4.1.5 Kontaktierung

Für die Widerstandsmessungen nach der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Methode muss die Probe entsprechend kontaktiert werden. Dazu wird ein Kupferdraht der Stärke 0,1 mm verwendet. Dieser lässt sich für die Kontaktierung hinreichend leicht biegen, verharrt jedoch während der Messung in seiner Position. Da der Draht isoliert ist, um ungewollte Kurzschlüsse bei der Kontaktierung und während der Messung zu vermeiden, wird die Isolierung an den Enden der Drähte entfernt. Sowohl für die Kontakte auf der Probe als auch auf dem Probenträger wird Leitsilber des Typs ACHESON 1415 verwendet.

## 4.2 REM-Studie

Die Einbettung der NP in eine Matrix, wie in Abbildung 4.2 idealisiert dargestellt, hängt maßgeblich von den Eigenschaften des verwendeten Metalls, der Abscheidemethode und den Parametern bei der Abscheidung ab. Deshalb soll zunächst untersucht werden, wie die Schichten, die bei der Deposition unterschiedlicher Matrixmaterialien mit verschiedenen Abscheidemethoden entstehen, aussehen. Im Hinblick auf die Widerstandsmessungen kommt es hierbei besonders darauf an, dass eine zusammenhängende, gleichmäßige Matrix um die NP entsteht, durch die ein Strom fließen kann. Außerdem ist zu untersuchen, inwiefern sich die Metallschicht direkt auf dem Substrat von der Schicht auf der NP-Schicht unterscheidet. Die folgenden Untersuchungen sollen zudem dazu dienen, die für eine zusammenhängende und somit leitfähige Schicht erforderliche Dicke zu ermitteln. Dazu wird bei jeder Probe der Widerstand auf einer Länge von 6 mm gemessen und die Werte mit der Struktur der Metallschicht in Verbindung gesetzt. Die Messung mit dem Multimeter ist dabei insbesondere durch den unpräzisen Abstand der Messspitzen auf der Probe ( $\pm 1 \text{ mm}$ ) ungenau, gibt aber die Größenordnung des Widerstands zufriedenstellend wieder, um abzuschätzen, ob eine Widerstandsmessung per PPMS möglich ist.

### 4.2.1 Chrom

Für die Beschichtung mit Chrom wurde sowohl MBE als auch IBS verwendet. Im Folgenden sollen nicht nur die Proben mit und ohne NP, sondern auch die unterschiedlichen Abscheidemethoden verglichen werden. Die 5 nm dicke MBE-Chromschicht mit NP (siehe Abb. 4.3 a) ist sehr gleichmäßig. Daraus, dass die Räume zwischen den einzelnen NP leicht unscharf sind, während die Ränder scharf zu erkennen sind, lässt sich schließen, dass das Chrom auch zwischen die Partikel gelangt ist. Auch ohne NP (Abb. 4.3 c) zeigt sich eine gleichmäßige Schicht. Diese Charakteristik definiert den Typ A. Während die NP bei der 5 nm-Schicht noch zu erkennen sind, zeigt sich bei der 50 nm-Probe

Tabelle 4.1: Klassifizierung der Schichten

Klassifikation	Charakteristik
A	Gleichmäßige, dünne Schicht, die sich auf und neben die NP legt. Die Struktur und die Umrisse der NP-Schicht sind zu identifizieren. Gute Leitfähigkeit ( $<200 \Omega$ ).
B	Gleichmäßige, aber dicke Schicht, die die Struktur der NP überdeckt. Die Umrisse sind jedoch zu erkennen. Wenige oder gar keine Risse. Gute Leitfähigkeit
C	Dünne, körnige Schicht. Körnergröße zwischen 10 und 100 nm. Das Matrixmaterial gelangt nicht zwischen die NP. Sehr großer Widerstand ( $\sim k\Omega$ bis $\sim M\Omega$ ).
D	Dicke, ungleichmäßige Schicht mit Körnige Struktur oder vielen Rissen. Überdeckt die NP-Struktur vollständig. Mittlerer bis hoher Widerstand ( $\sim 500\Omega$ bis $\sim k\Omega$ ).

(Abb. 4.3 b) nur noch der grobe Umriss der NP-Struktur. Die NP sind von einer zusammenhängenden, geschlossenen Schicht überzogen. Auch die 50 nm dicke Schicht in Abb. 4.3 d) ist homogen. Dieses Ergebnis wird im Folgenden als Typ B bezeichnet. Die Widerstände der Schichten liegen bei  $250 \Omega$  (5 nm mit NP),  $130 \Omega$  (5 nm ohne NP),  $60 \Omega$  (50 nm mit NP) und  $30 \Omega$  (50 nm ohne NP). Da das PPMS Widerstände im Bereich  $\sim \Omega$  bis  $\sim M\Omega$  messen kann [54], sind diese Schichten gut für PPMS-Widerstandsmessungen geeignet. Ähnlich wie die Chrom-MBE-Proben, sind auch die mit IBS aufgetragenen Chromschichten bei beiden Dicken vom Typ A und B. Der Widerstand liegt bei  $230 \Omega$  (5 nm mit NP),  $110 \Omega$  (5 nm ohne NP),  $50 \Omega$  (50 nm mit NP) und  $30 \Omega$  (50 nm ohne NP), ähnlich wie bei MBE. Berechnet man den Widerstand aus dem spezifischen Widerstand gemäß Tabelle 2.2, so ergeben sich für diese Proben Werte von  $26 \Omega$  (5 nm) und  $2,6 \Omega$  (50 nm). Waits [55] hat für 20 nm dicke gesputterte Chrom-Schichten spezifische Widerstände der Größenordnung  $10^{-6} \Omega m$  gemessen. Auf die Geometrie der 5 nm dicken Schicht umgerechnet ergibt dies einen Wert von etwa  $200 \Omega$ , bei 50 nm ein Widerstand von  $20 \Omega$ . Dieser Wert liegt um  $10 \Omega$  unter den gemessenen Werten für die 50 nm dicke Schicht ohne NP. Das kann jedoch durch eine unterschiedliche Struktur der Schicht begründet sein.

Insbesondere bei den 5 nm dicken Schichten wird ersichtlich, dass der Widerstand bei den Proben mit NP etwa doppelt so groß wie bei den Proben ohne NP ist. Das ist vor allem durch die Unterbrechung der leitenden Schicht durch die NP zu erklären. Dabei gibt es zwischen den NP Kontaktstellen mit niedrigem Querschnitt, die den Widerstand erhöhen, ähnlich wie bei granularen Systemen, siehe Kapitel 2.5.5. Da Maghemit ein Isolator ist (siehe Kapitel 2.1), kann keine Leitung durch die NP hindurch stattfinden. Auch bei den 50 nm-Schichten ist der Effekt zu beobachten und er tritt bei beiden Sputtermethoden gleichermaßen auf.

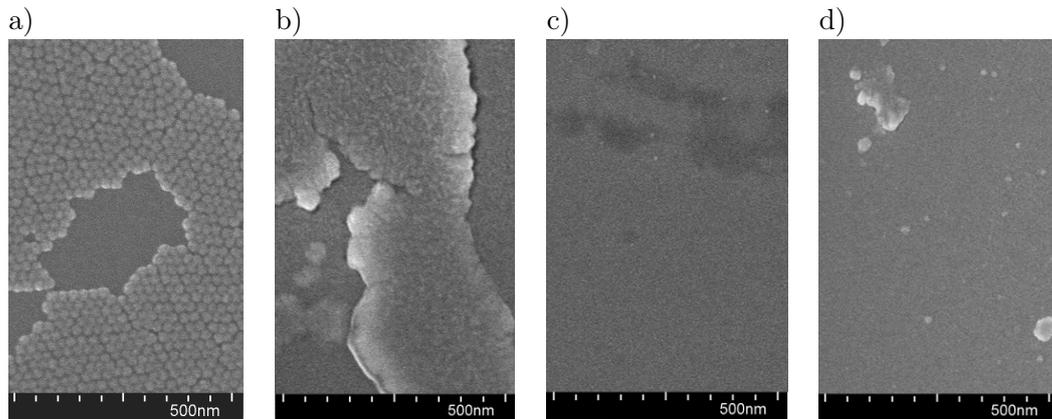


Abbildung 4.3: Chromschicht (MBE): **a)** 5 nm mit NP, **b)** 50 nm mit NP, **c)** 5 nm ohne NP, **d)** 50 nm ohne NP.

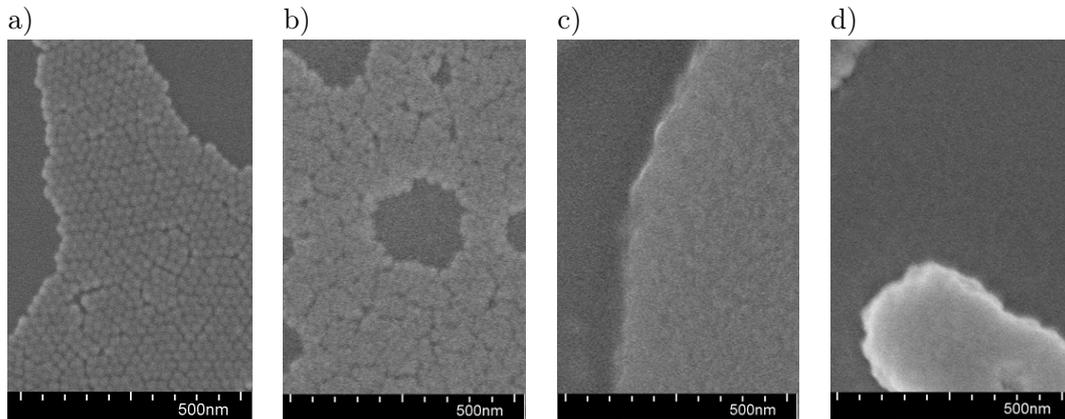


Abbildung 4.4: Chromschicht (IBS): **a)** 5 nm mit NP, **b)** 50 nm mit NP, **c)** 5 nm ohne NP, **d)** 50 nm ohne NP.

#### 4.2.2 Silber

In Abb. 4.5 a) zeigt sich eine klar erkennbare, granuläre Struktur der Silber-Schicht (MBE). Die einzelnen Körner sind deutlich von einander getrennt, was die Leitfähigkeit stark herabsetzt. Es fällt zudem auf, dass die Körner auf der NP-Schicht im Durchschnitt etwas größer sind, als neben den NP, nämlich etwa 40- 50 nm. Ferner unterschieden sie sich in ihrer Größe in 4.5 c) stärker als in a). Der Widerstand dieser Proben bewegt sich zwischen  $35 M\Omega$  und  $40 M\Omega$  und ist somit um ein Vielfaches höher als bei den 5 nm dicken Chromschichten, obwohl der spezifische Widerstand von Silber mit  $1,6 \cdot 10^{-8} \Omega m$  deutlich unter dem von Chrom ( $13 \cdot 10^{-8} \Omega m$ ) liegt. Das Erscheinungsbild von 4.5 a) und c) sei im Folgenden als Typ C klassifiziert. Da die Körner etwa doppelt so groß wie die NP sind, ist davon auszugehen, dass das Silber nicht zwischen die NP gelangt ist. Die 50 nm dicken Schichten, sowohl mit als auch ohne NP, sind ebenfalls sehr körnig und überdecken die NP-Struktur vollständig (Typ D). Durch die größere Dicke scheint es trotzdem einen ausreichenden Kontakt zwischen den Silberstücken zu geben, denn der Widerstand ist gegenüber den 5 nm-Schichten mit  $200 \Omega$  deutlich

geringer. Ähnlich verhält sich auch das mit IBS aufgetragene Silber (Abb. 4.6). Im Vergleich zu den MBE-Proben (Abb. 4.5) sind die Silber-Partikel mit ca. 20 nm etwas kleiner. Auf den 50 nm-Proben sind weniger, aber umso größere Körner (50 - 100 nm) zu identifizieren. Der Widerstand der 5 nm-Schicht mit NP ist mit ca.  $25 M\Omega$  um  $15 M\Omega$  kleiner als bei MBE, bei 50 nm sogar identisch und somit weit über den Theorie-Werten (siehe Tabelle 4.3). Logeeswaran et al. [56] haben für 10 nm dicke Silberschichten einen spezifischen Widerstand von  $40 \cdot 10^{-8} \Omega m$  gemessen. Übertragen auf 5 nm dicke Schicht ergibt dies einen Widerstand von  $80 \Omega$ , bei 50 nm  $8 \Omega$ , was bei 5 nm Dicke um 6, bei 50 nm um 2 Größenordnungen unterhalb der gemessenen Werte liegt. Allerdings haben Logeeswaran et al. auch besonders gleichmäßige Schichten untersucht. Das zeigt, dass die hohen Widerstände der Silber-Schichten auf ihre Struktur zurückzuführen ist. Da es sich um ein sehr körniges System handelt, muss zur Beschreibung der elektrischen Leitung ein granuläres Netzwerk gemäß Kapitel 2.5.5 als Modell herangezogen werden. Da sich die Körner kaum berühren, kann es hier überwiegend zu Tunnelkontakten oder einer vollständigen Isolation kommen. Der theoretische Wert für diese Widerstände liegt deshalb mit  $3,2 \Omega$  bzw.  $0,32 \Omega$  weit unter den gemessenen Widerständen. Durch ihre Struktur und ihre hohen Widerstände sind sämtliche 5 nm-Silber-Proben nicht für Widerstandsmessungen im Sinne von Kapitel 3.4.2 geeignet, da der Messbereich des PPMS nur bis  $\sim 1 M\Omega$  reicht.

Da alle Silber-Proben als C bzw. D klassifiziert werden können, ist die Ursache für die unregelmäßige Oberfläche nicht bei den Abscheidemethoden, sondern beim Beschichtungsmaterial selbst zu suchen. Silber verfügt über eine hohe Oberflächenmobilität und einen großen Kontaktwinkel (geringe Fähigkeit zur Benetzung). Deshalb ist eine prinzipiell ungleichmäßigere Schicht als bei Chrom gleicher Dicke zu erwarten, weil sich das Silber auch nach der Abscheidung noch zu Körnern agglomerieren kann [57].

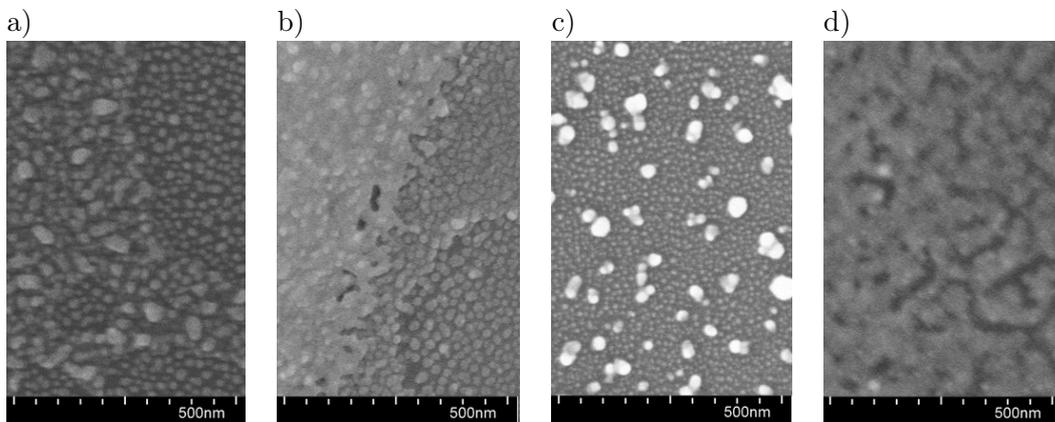


Abbildung 4.5: Silberschicht (MBE): **a)** 5 nm mit NP, **b)** 50 nm mit NP, **c)** 5 nm ohne NP, **d)** 50 nm ohne NP.

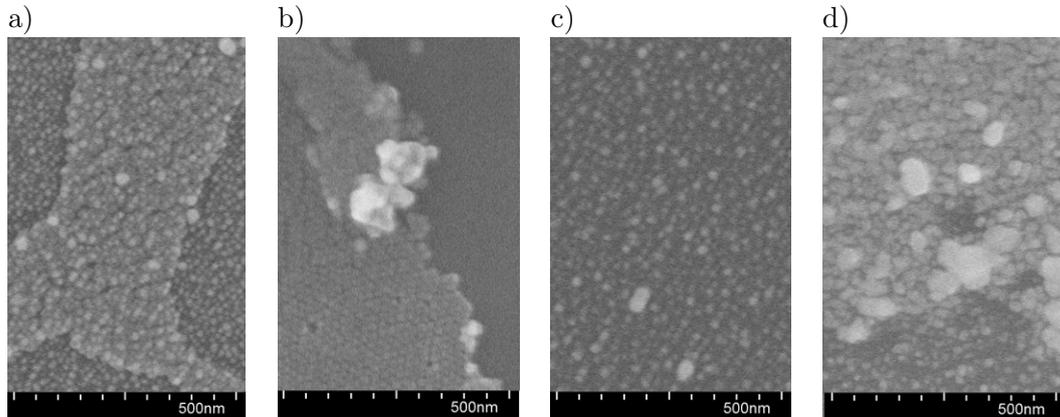


Abbildung 4.6: Silberschicht (IBS): **a)** 5 nm mit NP, **b)** 50 nm mit NP, **c)** 5 nm ohne NP, **d)** 50 nm ohne NP.

### 4.2.3 Gold

Da Gold ebenfalls einen großen Kontaktwinkel hat, zeigen die 5 nm Schichten per MBE keine zusammenhängende Struktur und einen über den Messbereich des Multimeters ( $40 \text{ M}\Omega$ ) hinausgehenden Widerstand, weshalb die Dicke für Widerstandsmessungen am PPMS auf 10 nm erhöht wird. Wie in Abb. 4.7 a) zu erkennen ist, zeichnet sich die Schicht deutlich auf dem Substrat ab. Es bildet sich sowohl auf als auch neben den NP eine geschlossene Schicht, die schmale, kurze Risse hat. Dennoch ist die Schicht zusammenhängend und hat eine gute Leitfähigkeit (ca.  $150 \Omega$ ). Ohne NP (Abb. 4.7 c) ist die 10 nm-Schicht gekörnt, aber die Körner sind mit ca. 10 nm etwas kleiner als bei den Silber-Proben gleicher Dicke. Die 10 nm dicken Schichten unterscheiden sich nur unwesentlich von jenen mit 50 nm, bei Letzteren ist die Schicht gleichmäßiger, zudem entfällt die körnige Oberfläche ohne NP. Gold (MBE) den Kategorien C und D zugeordnet, ist jedoch etwas homogener als die Silber-Proben. Die durch IBS erzeugte Goldschicht (Abb. 4.8 a) ist wesentlich gleichmäßiger als die 10 nm dicke MBE-Schicht. Ohne NP in Abb. 4.8 c) ergibt sich wieder eine feinkörnige Oberfläche. Die dicken IBS-Schichten in b) und d) ähneln den MBE-Schichten gleicher Dicke haben allerdings mehr Risse. Die Widerstände der IBS-Proben liegen für 5 nm bei ca.  $10 \text{ k}\Omega$  und für 50 nm bei 30 bis  $50 \Omega$ . Chopra et al. [58] haben Goldschichten mit vergleichbarer Struktur untersucht und dabei den spez. Widerstand bei 50 nm zu  $2,7 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$  bestimmt, was auf die Messgeometrie übertragen einem Wert von  $0,6 \Omega$  gleichkommt, also deutlich geringer als die hier gemessenen Werte. Chopra et al. zeigen jedoch auch auf, dass der Widerstand bei Schichtdicken unterhalb von 10 nm stark zunimmt. Das ist durch die Antiproportionalität von Schichtdicke und Widerstand zu begründen (siehe Kapitel 2.5.4) und kann durch die 5 nm-Schichten bestätigt werden.

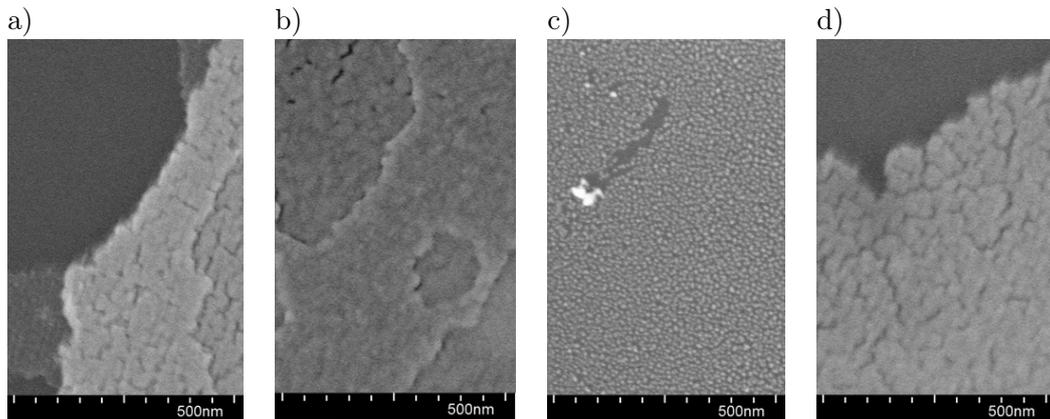


Abbildung 4.7: Goldschicht (MBE): **a)** 10 nm mit NP, **b)** 50 nm mit NP, **c)** 10 nm ohne NP, **d)** 50 nm ohne NP.

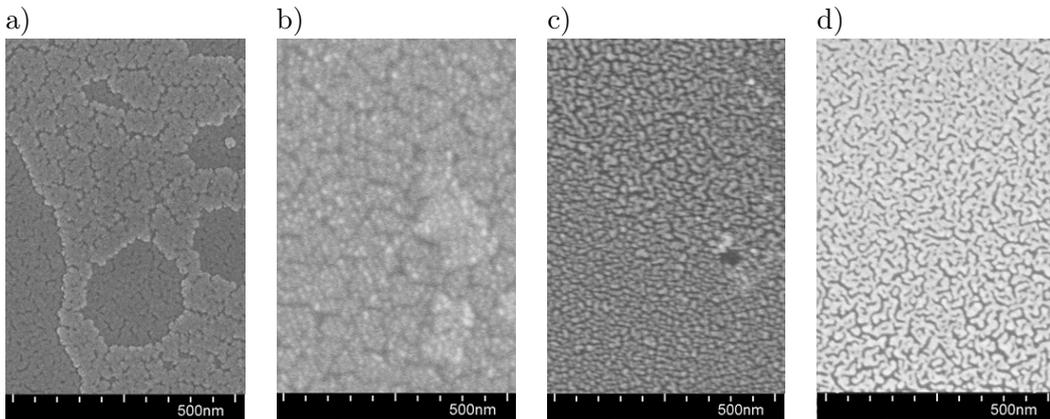


Abbildung 4.8: Goldschicht (IBS): **a)** 5 nm mit NP, **b)** 50 nm mit NP, **c)** 5 nm ohne NP, **d)** 50 nm ohne NP.

#### 4.2.4 Aluminium

Die Aluminium-Proben verhalten sich grundlegend anders als alle andern Matrixmaterialien, die hier untersucht werden. Die Struktur der dicken Schichten ist deutlich gröber und ungleichmäßiger als die der dünnen. Während sich die Matrix in 4.9 a) gut um die NP legt und in c) eine homogene Schicht erzeugt (A), fallen b) und d) durch große Aluminiumstücke auf, die größer als die NP sind und die Struktur der NP völlig überdecken (D). Da bei beim Sputtern der dünnen Schicht ein Wachstum von  $0,4 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$  und bei der dicken von  $0,9 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$  verwendet wurde (siehe 4.2), sind aufgrund der höheren Energie des Ionenstrahls die auf die Probe gelangenden Aluminiumstücke größer [59]. Dieser Effekt tritt in den REM-Aufnahmen bei Aluminium besonders deutlich hervor. Obwohl die Theorie-Werte für die 50 nm dicke Schicht durch die Geometrie bedingt um den Faktor 10 kleiner als die der 5 nm-Schicht sind, weicht bei Aluminium der gemessene Widerstand der 50 nm Schicht ( $140 \Omega$  mit NP,  $120 \Omega$  ohne NP) kaum von dem der 5 nm-Schicht ab ( $150 \Omega$  mit NP,  $110 \Omega$  ohne NP, siehe Tabelle 4.3). Das ist durch die granulöse Struktur der 50 nm-Schichten zu begründen. Außerdem sind die Widerstände

Tabelle 4.2: Wachstumsraten der IBS-Schichten

Material	Rate (5 nm)in $\frac{\text{Å}}{\text{s}}$	Rate (50 nm)in $\frac{\text{Å}}{\text{s}}$
Al	0,4	0,9
Cr	0,5	0,5
Ag	0,5	1,0
Au	0,4	0,9

der Proben mit NP nur ca. 30-40  $\Omega$  größer als ohne NP. Bei der 50 nm dicken Schicht liegt das daran, dass die sehr großen Körner ( $\sim 100\text{ nm}$ ) eine Schicht auf den NP und nicht zwischen den NP bilden, siehe 4.9 b) und d).

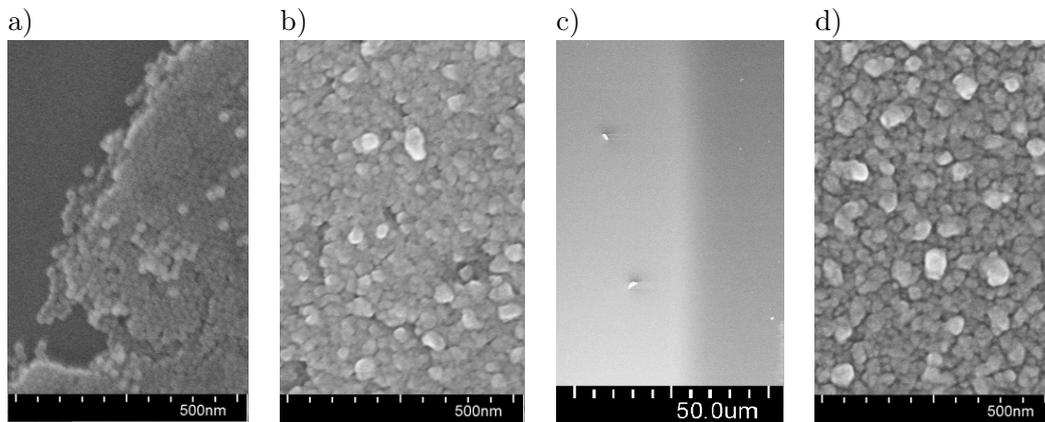


Abbildung 4.9: Aluminiumschicht (IBS): a) 5 nm mit NP, b) 50 nm mit NP, c) 5 nm ohne NP, d) 50 nm ohne NP.

#### 4.2.5 Palladium

Die durch MBE aufgebracht, 5 nm dicken Palladiumschichten (Abb. 4.10) sind ein typisches Beispiel für den Fall A, die NP sind noch als solche zu erkennen, auch die Schicht ohne NP ist homogen. Wenngleich in c) in den Räumen ohne NP eine Textur zu erkennen ist, so ist die Oberflächenbeschaffenheit auf den NP doch als B zu identifizieren. In 4.10 d) liegt ebenfalls eine homogene Schicht vor. Kumar et al. [60] haben 200nm dicke Palladiumschichten untersucht, die jedoch eine deutlich körnigere Struktur ( $\sim 100\text{ nm}$ ) aufweisen. Es wurde dazu jedoch nicht MBE, sondern eine Deposition mittels gepulstem Laser verwendet, was die Unterschiede in der Struktur erklärt. Die Homogenität der Schicht spiegelt sich auch in der Leitfähigkeit wieder: Obwohl Palladium im Vergleich zu Silber und Gold einen deutlich höheren spezifischen Widerstand hat (siehe Tabelle 2.2) [11, 12], sind die an den Proben gemessenen Widerstände deutlich geringer, nämlich ca. 40  $\Omega$  für 50 nm und ca. 120  $\Omega$  für 5 nm Dicke ohne NP. Diese Widerstände sind zwar immer noch um den Faktor 5 bis 20 größer als die Theoriewerte, kommen diesen jedoch von allen Matrixmaterialien am nächsten. Das liegt daran, dass die Schicht besonders homogen ist und kein granuläres System vorliegt. Im Gegensatz zu Aluminium wird die Leitfähigkeit durch die NP beeinflusst, weil das Palladium, da es keine Körner bildet, auch zwischen die NP gelangt (siehe Abb. 4.10 a) und c). Deshalb ist der Widerstand bei den Proben mit NP etwa doppelt so groß wie ohne NP.

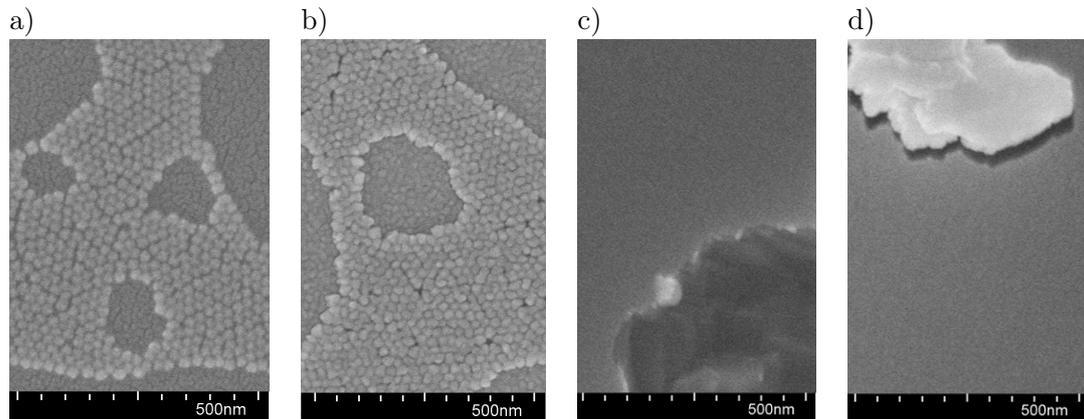


Abbildung 4.10: Palladiumschicht (IBS): **a)** 5 nm mit NP, **b)** 50 nm mit NP, **c)** 5 nm ohne NP, **d)** 50 nm ohne NP.

#### 4.2.6 Platin

Platin ist von allen Matrixmaterialien das Metall, dessen Schicht am homogensten ist. In Abb. 4.11 a) sind die NP einzeln gut zu erkennen (A). In b) ist die Schicht ebenfalls gleichmäßig und auch die 50 nm-Schichten haben weder eine Textur, noch Verunreinigungen. Wie gleichmäßig sich das Platin auf der Oberfläche verteilt, ist besonders gut in 4.11 b) zu erkennen, denn auch bei einer Schichtdicke von 50 nm, des 2,5-fachen Durchmessers der NP, sind die einzelnen NP noch auflösbar. Damit ist die Schicht noch gleichmäßiger als 4.4 und 4.10. Die Leitfähigkeit unterscheidet sich nur unwesentlich von der von Palladium gleicher Dicke, was auch auf die Ähnlichkeit beider Oberflächen zurückzuführen ist. Auch bei Palladium liegt kein granulöses System vor, sodass der Widerstand bei den Proben mit NP mit  $140 \Omega$  (5nm) bzw.  $50 \Omega$  größer als ohne NP ( $120 \Omega$  bei 5 nm und  $30 \Omega$  bei 50 nm) ist, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Die Widerstände liegen deutlich höher als bei mittels Atomschichtdeposition hergestellten, 110 nm dicken Platinschichten von Aaltonen et al. [61]. Deren Messungen entsprechen Widerständen von  $24 \Omega$  (5 nm) und  $2,4 \Omega$  (50 nm), was nur leicht über den Theorie-Werten von  $19,6 \Omega$  (5 nm) und  $1,96 \Omega$  (50 nm) liegt. Das liegt daran, dass es sich um eine anderes Beschichtungsverfahren handelt und die Schicht mit 110 nm dicker als die hier gemessenen ist.

Tabelle 4.3: Kategorisierung, Widerstandsmessung und theoretische Widerstände

Material	Kat.	R (5 nm, NP)	R (50 nm, NP)	R (5nm)	R (50 nm)	$R_{theo}$ (5 nm)	$R_{theo}$ (50 nm)
Al	A, D	150 $\Omega$	140 $\Omega$	110 $\Omega$	120 $\Omega$	5,4 $\Omega$	0,54 $\Omega$
Cr (MBE)	A, C	250 $\Omega$	60 $\Omega$	130 $\Omega$	30 $\Omega$	26 $\Omega$	2,6 $\Omega$
Cr (IBS)	A, C	230 $\Omega$	50 $\Omega$	110 $\Omega$	30 $\Omega$	26 $\Omega$	2,6 $\Omega$
Pd	A, C	150 $\Omega$	70 $\Omega$	100 $\Omega$	40 $\Omega$	19,6 $\Omega$	1,96 $\Omega$
Ag (MBE)	B, D	35-40 $M\Omega$	400 $\Omega$	10 $M\Omega$	280 $\Omega$	3,2 $\Omega$	0,32 $\Omega$
Ag (IBS)	B, D	30 $M\Omega$	500 $\Omega$	5 $M\Omega$	300 $\Omega$	3,2 $\Omega$	0,32 $\Omega$
Pt	A, C	140 $\Omega$	50 $\Omega$	120 $\Omega$	30 $\Omega$	19,6 $\Omega$	1,96 $\Omega$
Au (MBE)	B, D	13 $k\Omega$	80 $\Omega$	10 $k\Omega$	50 $\Omega$	4,2 $\Omega$	0,42 $\Omega$
Au (IBS)	B, D	6 $k\Omega$	90 $\Omega$	2 $k\Omega$	50 $\Omega$	4,2 $\Omega$	0,42 $\Omega$

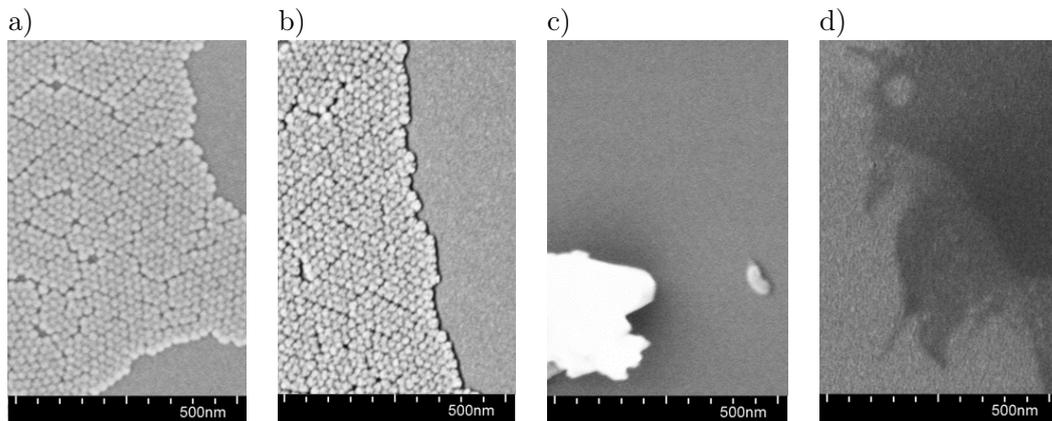


Abbildung 4.11: Platinschicht (IBS): **a)** 5 nm mit NP, **b)** 50 nm mit NP, **c)** 5 nm ohne NP, **d)** 50 nm ohne NP.

#### 4.2.7 Fazit

Während die unterschiedlichen Abscheidemethoden nur kleine Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit erzeugen, sind die Schichten mit Beschichtungsmaterialien sehr verschieden. Das Spektrum reicht dabei von den sehr homogenen Platinschichten bis zu sehr porösen, kaum leitfähigen Silber- und Goldschichten. Hierbei sind wieder Gemeinsamkeiten der Metalle aus den gleichen Nebengruppen festzustellen, denn die Texturen der Platin- und Palladium- sowie der Gold- und Silber-Proben sind sich sehr ähnlich. Bei den Silberschichten hat sich gezeigt, dass Oberflächenmobilität und Kontaktwinkel die Benetzung des Substrates wesentlich beeinflussen. Chrom ist von der Oberflächenstruktur bei Platin und Palladium einzuordnen. Bei Platin lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob die hohe Güte der Schicht durch das Material oder die Sputtermethode zu begründen ist. Die Aufnahmen von Aluminium sind nicht direkt mit den anderen Proben vergleichbar, da, im Gegensatz zu allen anderen Proben, die Oberflächengüte der dünnen Schicht höher als bei der dicken Schicht ist.

Durch die Untersuchungen kann bestätigt werden, dass der Widerstand einer Schicht maßgeblich von der Beschaffenheit abhängt. Gold und Silber haben nach Tabelle 2.2 die geringsten spezifischen Widerstände, trotzdem weisen diese Schichten bei geringen Dicken eine äußerst schlechte Leitfähigkeit auf, da insbesondere Silber ein granulöses System bildet. Abgesehen von Gold und Silber hat

sich die 5 nm-Schicht als für die Widerstands-Studie ausreichend dick herausgestellt.

Der Vergleich mit anderen Messungen (Logeeswaran et al. [56], Chopra et al. [58], Kumar et al. [60] und Aaltonen et al. [61]) ist durch die Varianz an Sputtermethoden und -parametern sowie die unterschiedlichen Schichtdicken schwierig. Dennoch konnten zu den Messungen von Chopra et al. im Hinblick auf sehr hohe Widerstände bei 5 nm dicken Goldschichten bestätigt werden.

### 4.3 Widerstands-Studie

Nachdem die Struktur der aufgetragenen Schicht analysiert und die Leitfähigkeit sichergestellt ist, werden Widerstandsmessungen an den Kompositproben sowie den Proben mit einfacher Metallschicht durchgeführt. Dazu wird die in Kapitel 3.4.2 beschriebene 4-Punkt-Methode benutzt. Aus Gründen der Verfügbarkeit des Messgerätes und anfänglichen Problemen mit der Probenkontaktierung können nicht alle angefertigten Proben vermessen werden. Die Widerstandsmessung beschränkt sich daher auf Chrom (IBS, MBE), Gold (IBS, MBE), Palladium (MBE) und Platin (Magnetron Sputtern).

Es werden pro Probe insgesamt vier Messungen durchgeführt, jeweils zwei temperaturabhängige (Abkühlung von 300 K auf 10 K bei  $H=0$  T und  $H=1$  T) und zwei feldabhängige (im Intervall  $-2$  T bis  $2$  T und zurück bei 300 K und 10 K). Für alle Messungen wurden folgende Einstellungen verwendet:

Tabelle 4.4: Parameter der Widerstandsmessungen

Messkurve	$\rho(T), H = 0$ T	$\rho(H), T = 10$ K	$\rho(T), H = 1$ T	$\rho(H), T = 300$ K
Intervall	300 K - 10 K	-2 T...+2 T	300 K - 10 K	-2 T...+2 T
Rate	$2 \frac{K}{s}$	$150 \frac{O\Omega}{s}$	$2 \frac{K}{s}$	$150 \frac{O\Omega}{s}$
Messungen pro Messpunkt	7	7	7	7
Anfahren des Messpunkts	no Overshoot	sweep	no Overshoot	sweep

#### 4.3.1 Chrom

##### Molekularstrahlepitaxie

Die mit MBE aufgetragenen Chromschichten unterscheiden sich stark in ihrer temperaturabhängigen Leitfähigkeit. Da sich die Absolutwerte aufgrund der nicht exakt reproduzierbaren Kontaktierung nicht direkt vergleichen lassen, wurden die Widerstandsverläufe auf 1 normiert. Abb. 4.12 b) vergleicht die normierten Widerstandsmessungen der 50 nm dicken Proben mit und ohne NP bei ausgeschaltetem externen Feld. Der Widerstand ohne NP zeigt bei etwa 190 K einen Peak, der sich auch bei der 5nm dicken Schicht mit NP bei ausgeschaltetem externen Feld erkennen lässt. Die 50 nm-Schicht mit NP hat kein solches Maximum, stattdessen findet sich hier ein Sprung bei ca. 50 K. Da die Kontaktierung der mit Chrom beschichteten Proben sehr schwierig ist, weil die Haftung zwischen Silberleitpaste und Chrom gering ist, kann dieser Effekt durch eine zeitliche Veränderung der Kontaktqualität begründet sein. Dabei können zusätzliche Grenzflächeneffekte auftreten [62]. Dieses Problem tritt prinzipiell bei allen Chromschichten auf.

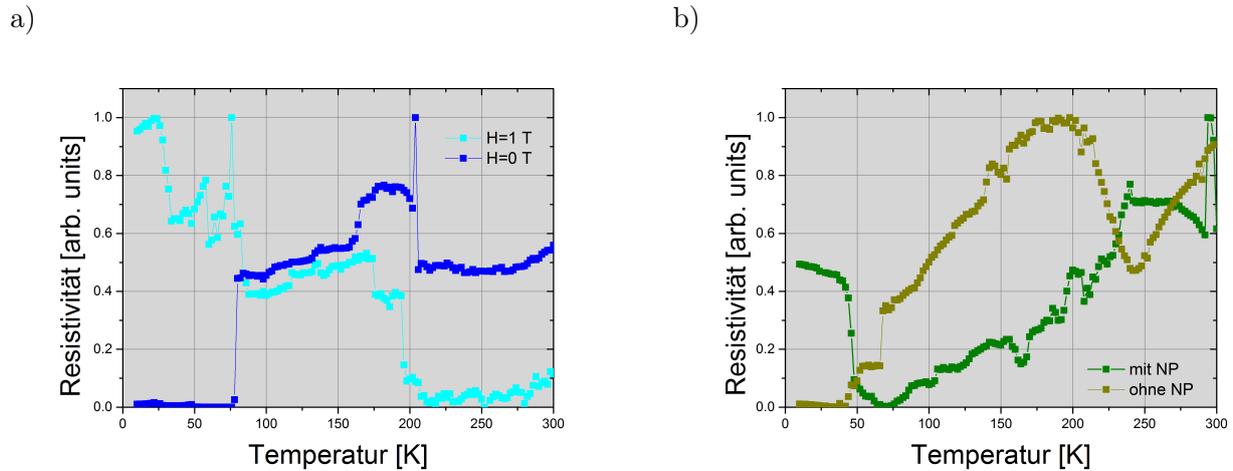


Abbildung 4.12: **a)** 5 nm Chromschicht (MBE) mit NP mit und ohne externes Magnetfeld, **b)** 5 nm Chromschicht (MBE) mit und ohne NP bei  $H=0$  T.

Die 5nm-Schicht ohne NP zeigt sehr große Schwankungen, die durch eine schlechte Kontaktqualität begründet sein können. Bei  $H=1$  T ist der Kontakt unterhalb von 12 K sogar vollständig abgerissen (siehe Anhang, Abb. 5.4). Es ist für diese Schichten ein linearer Anstieg mit der Temperatur zu erwarten [63]. Bei der 5 nm dicken Schicht mit NP in Abb. 4.12 a) ist auffällig, dass sich die Messungen mit und ohne externes Magnetfeld grundsätzlich voneinander unterscheiden: Während der Widerstand ohne externes Feld mit der Temperatur ansteigt, wie es aufgrund einer höheren Anzahl von Phonon-Elektron-Streuungen bei steigenden Temperaturen zu erwarten wäre, fällt der Widerstand bei  $H=1$  T mit steigender Temperatur ab. Dieses Absinken ist nicht zu erwarten, da der Widerstand von Chrom unterhalb von 300 K in guter Näherung linear mit der Temperatur ansteigt [63]. Hier kann erneut die zeitliche Änderung der Kontaktqualität eine Rolle spielen. Genauere Aussagen über die Kontaktqualität könnten Langzeitmessungen mit konstanter Temperatur und konstantem Magnetfeld liefern, die wegen der begrenzten Messzeit am PPMS nicht durchgeführt werden konnten.

Marcinkowski et al. [63] beschreiben bei Chrom ein Minimum bei 313 K, der auf die Neel-Temperatur zurückgeführt werden kann und einen Peak bei ca. 300 K, der sich in Abb. 4.12 a) leicht andeutet, in b) jedoch nicht zu erkennen ist. Um einen Zusammenhang mit der Neel-Temperatur nachweisen zu können, müssten Messungen oberhalb von 300 K durchgeführt werden.

In den feldabhängigen Widerstandsmessungen an mittels MBE aufgetragenem Chrom ist, abgesehen von der 5 nm dicken Schicht ohne NP, kein systematisches Verhalten zu identifizieren. Die 5 nm-Schicht ohne NP hat bei  $T=10$  K bei kleinen magnetischen Feldern einen höheren Widerstand als bei Magnetfeldern über  $\pm 0,5$  T. Für  $H > \pm 0,5$  T ist der Verlauf konstant. Das Maximum um  $H=0$  T ist für die Messung von  $-2$  T nach  $2$  T deutlich höher als für die andere Richtung.

Weil es sich um ein Maximum handelt und das Magnetfeld senkrecht zur Stromrichtung steht, kommen nur Spin Disorder und AMR-Effekt in Frage, siehe Kapitel 2.5.6. Durch die Geometrie ist bei einem AMR-artigen Effekt ein Widerstandspeak bei  $H=0$  T zu erwarten. Der Magnetowiderstand wird dadurch ermöglicht, dass Chrom bei 10 K antiferromagnetisch ist [10]. Daher ist von einer Überlagerung beider Effekte auszugehen.

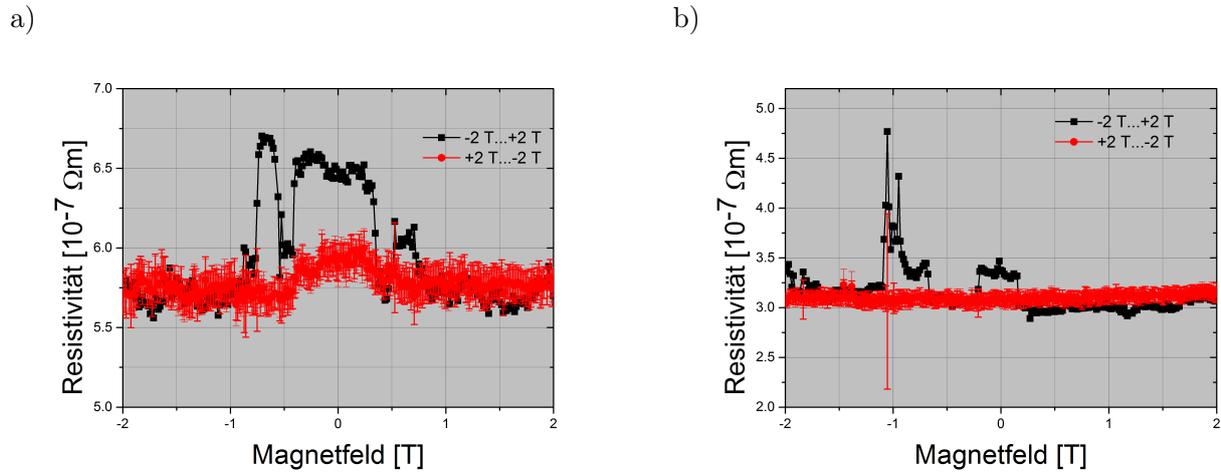


Abbildung 4.13: 5 nm Chromschicht (MBE) ohne NP bei **a)** 10 K, **b)** 300 K.

### Ionenstrahlputtern

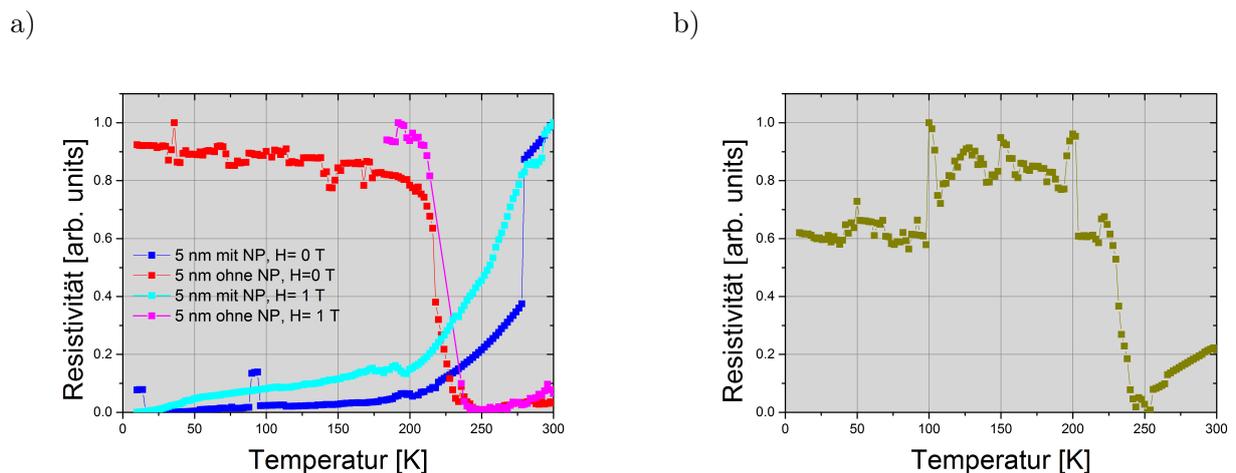


Abbildung 4.14: **a)** 5 nm Chromschicht (IBS) mit NP und ohne NP,  $H=0 T$ , **b)** 50 nm Chromschicht (IBS) ohne NP,  $H=0 T$

Die Chromschicht der Stärke 50 nm ohne NP (Abb. 4.14 b) zeigt eine Widerstandsabnahme bei ca. 220 K, die gemäß [63] nicht zu erwarten ist. Ähnlich verhalten sich auch die Proben mit einer 5 nm dicken Chromschicht ohne NP in Abb. 4.14 a). Ein großer Unterschied ergibt sich zwischen der 5 nm-Schicht mit und ohne NP. Während die Probe ohne NP bei ca. 210 K eine steile Flanke hat, ist die Widerstandskurve mit NP bis auf zwei Fluktuationen monoton steigend, der Anstieg verstärkt sich sogar oberhalb von 200 K. Die korrespondierenden Graphen mit  $H=1 T$  unterscheiden sich kaum von den Messungen ohne magnetisches Feld. Deshalb entfallen magnetoresistive Effekt als Erklärung für dieses Verhalten, da sich die Wendepunkte bei  $H=1 T$  stark zu niedrigeren Temperaturen verschieben müssten, weil die Blocking-Temperatur mit zunehmendem Feld abnimmt [64]. Da ein Abfall des

Widerstandes bei 210 K auch bei den MBE-Proben ohne NP in Abb. 4.12 b) zu erkennen ist, handelt es sich um einen Effekt, der unabhängig von der Abscheidemethode ist.

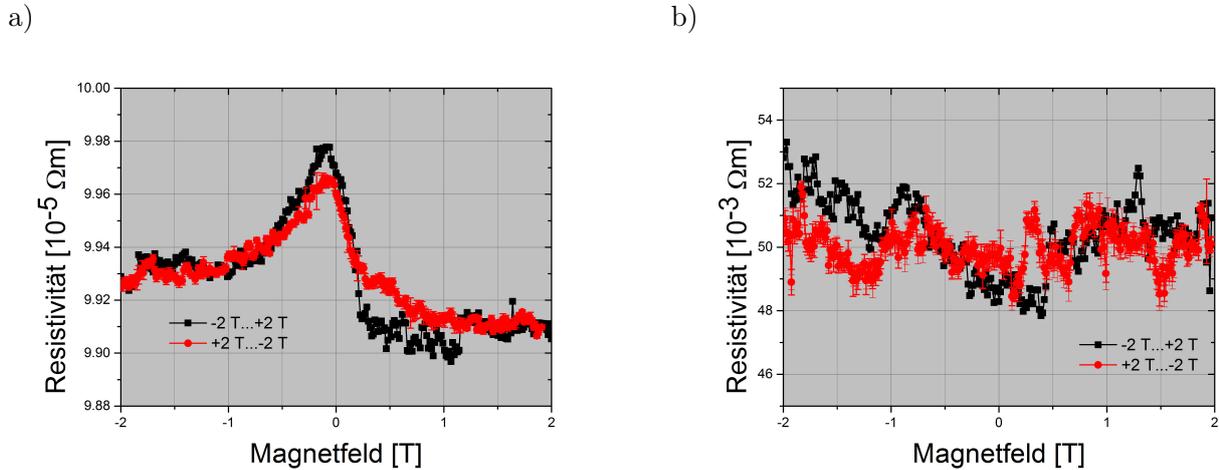


Abbildung 4.15: 5 nm Chromschicht (IBS) mit NP bei **a)** 10 K, **b)** 300 K.

Ein mit Abb. 4.13 vergleichbares Verhalten wird auch bei einer 5 nm dicken Chromschicht (IBS) mit NP beobachtet. Der Peak bei abgeschaltetem magnetischem Feld ist sogar noch stärker zu erkennen. Das lässt darauf schließen, dass die NP den Effekt verstärken, möglicherweise durch eine lokale Magnetisierung der Chromschicht in der direkten Umgebung eines NP. Im Bereich um 0 T befinden sich die NP bei 10 K unterhalb ihrer Blocking-Temperatur. Bei starkem externen Feld werden die Superspins parallel ausgerichtet und der Effekt verschwindet, wie es auch in Abb. 4.15 a) zu erkennen ist. Abb. 4.15 b) sowie die Messungen ohne NP (siehe Anhang, Abb. 5.10) weisen keinen Peak bei  $H=0$  T auf. Das zeigt, dass es sich um einen durch die NP verursachten Effekt handelt.

### 4.3.2 Gold

Die temperaturabhängigen Messreihen mit Gold (MBE) sind bei einer Schichtdicke von 50 nm sowohl mit als auch ohne NP (siehe Anhang, Abb. 5.13 und 5.15) sehr gut mit einer linearen Funktion zu beschreiben. Die 10 nm dicke Goldschicht ohne NP zeigt ebenfalls eine lineare Abhängigkeit. Das entspricht dem klassischen, metallischen Verhalten [13, 65]. Gemäß Formel 2.30 ist die Leitfähigkeit antiproportional zu Relaxationszeit, somit ist der spezifische Widerstand zu  $\tau$  proportional. Die Relaxationszeit ist dabei temperaturabhängig, da bei größeren Temperaturen mehr Phononen angeregt werden. Dadurch finden mehr Elektron-Photon-Streuungen statt, was die Relaxationszeit herabsetzt und zu einem Anstieg des Widerstandes führt. Dieser ist linear, solange die Temperatur in der Größenordnung der Debeye-Temperatur liegt, was im untersuchten Messintervall gegeben ist. Ist  $T \ll T_D$ , so kommen noch Terme der Ordnung  $T^3$  und  $T^5$  hinzu [66], was in der sich andeutenden Sättigung im Bereich niedriger Temperaturen in Abb. 4.16 zu erkennen ist. Das zeigt an, dass das Ende des Temperaturbereichs, in dem die lineare Approximation gültig ist, am unteren Wert des Messintervalls von 5 K erreicht ist. Eine Besonderheit ist bei der 10 nm-Schicht ohne NP sowohl bei  $H=0$  T als auch bei  $H=1$  T in Abb. 4.16 erkennbar: Oberhalb von 230 K weicht die Kurve von der Gerade ab und bildet zwischen 250 K und 300 K einen Peak, aber unterhalb von 230 K ist der Verlauf wieder linear. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch bei der Messung mit externem Magnetfeld.

Molekularstrahlepitaxie

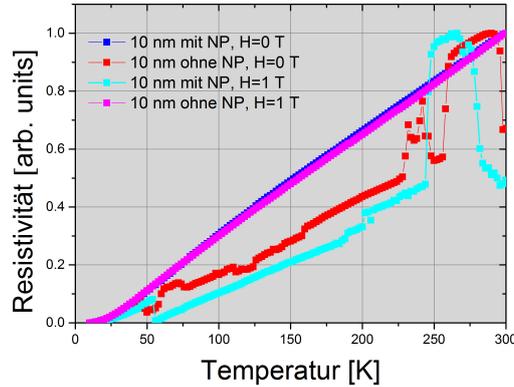


Abbildung 4.16: 10 nm Goldschicht (MBE)

Um diese Geraden quantitativ vergleichen zu können, wurde bei allen temperaturabhängigen Messungen eine lineare Regression durchgeführt, deren Parameter in Tabelle 4.5 zusammengefasst sind. Dabei wird der Peak aus Abb. 4.16 nicht berücksichtigt, indem der Fit nur unterhalb von 230 K durchgeführt wird. Bei diesen Regressionen ist vor allem der Quotient aus Steigungsparameter und Achsenabschnitt von Interesse, da dieses mit dem Temperaturkoeffizienten aus Gleichung 2.36 identifiziert werden kann und somit die Stärke der Temperaturabhängigkeit wiedergibt [67, 35, 65]. Der Achsenabschnitt alleine ist an dieser Stelle nicht von Bedeutung, da die lineare Näherung wie oben beschrieben für kleine Temperaturen nicht mehr gültig ist. Ferner können unterhalb des Messbereichs noch Tieftemperatureffekte wie der Kondoeffekt hinzukommen [45], welche den Achsenabschnitt überlagern.

Es zeigt sich, dass die Proben mit NP, sowohl bei 5 nm als auch bei 50 nm, eine ca. um den Faktor 10 stärkere Temperaturabhängigkeit besitzen als die Proben ohne NP. Hinzu kommt, dass der Temperaturkoeffizient der 50 nm-Schichten um etwa 20 % größer ist als bei 5 nm Dicke. Das legt die Vermutung nahe, dass dieser Koeffizient mit größerer Schichtdicke ansteigt. Um dies zu verifizieren ist allerdings eine größere Messreihe mit verschiedenen Schichtdicken notwendig. Es lässt sich jedoch festhalten, dass die gemessenen Koeffizienten, obwohl es sich um Dünnschichtmessungen handelt, in der Größenordnung des Literaturwertes für Bulk-Messungen von  $3,7 \cdot 10^{-3}$  liegen.

Tabelle 4.5: Temperaturkoeffizienten für Messungen an Gold (MBE)

Probenkonfiguration	$\vartheta$ bei $H=0$ T in $10^{-3} \frac{1}{K}$	$\vartheta$ bei $H=1$ T in $10^{-3} \frac{1}{K}$
10 nm mit NP	$0,91 \pm 0,002$	$0,94 \pm 0,002$
10 nm ohne NP	$9,10 \pm 0,002$	$9,08 \pm 0,095$
50 nm mit NP	$1,03 \pm 0,013$	$1,28 \pm 0,005$
50 nm ohne NP	$14,51 \pm 0,148$	$13,62 \pm 0,088$

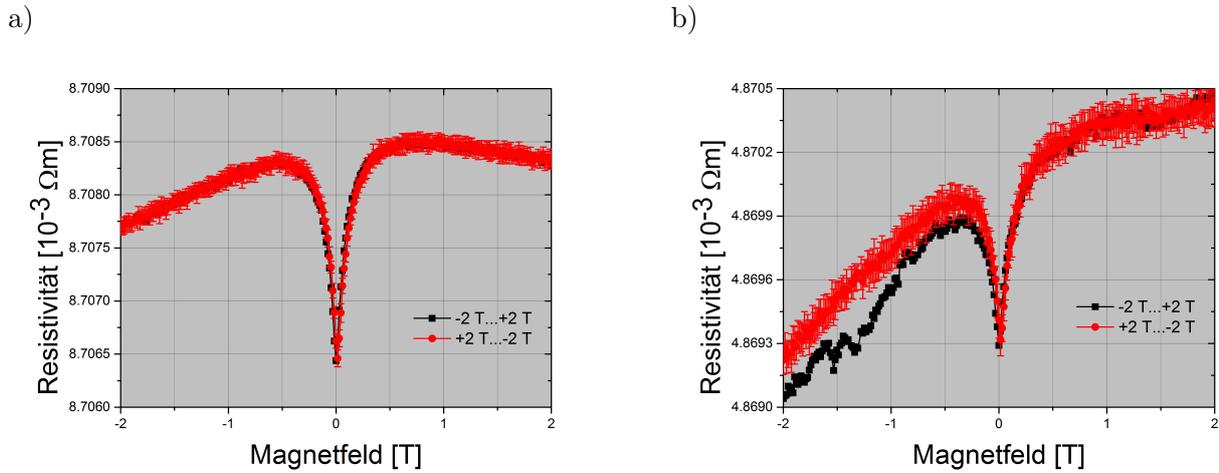


Abbildung 4.17: Goldschicht (MBE) mit NP bei 10 K. a) 10 nm b) 50 nm.

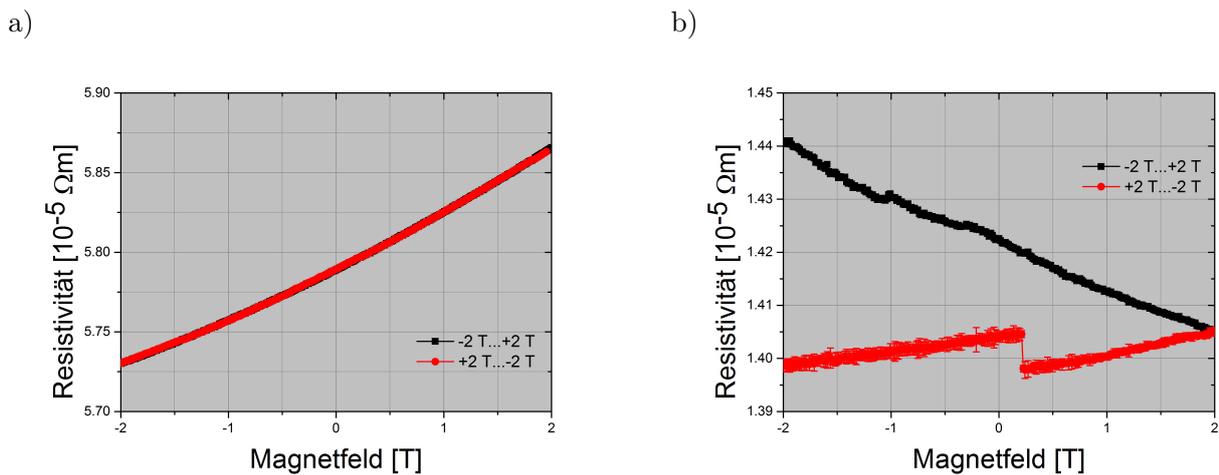


Abbildung 4.18: 50 nm Goldschicht (MBE) bei a) 10 K, b) 300 K.

Im Gegensatz zu Chrom steigt der Widerstand bei feldabhängigen Messungen nicht zum Nullpunkt hin an, sondern fällt ab. Abb. 4.17 zeigt diese Minima für die 5 nm und 50 nm dicke Goldschicht mit NP bei 10 K. Bei 300 K ergeben sich Kurven ohne Extremstellen bei  $H=0$ , die jedoch eine Drift während des Messvorgangs aufweisen, siehe Abb. 4.18 b). Abb. 4.17 b) wird zudem von einer Geraden überlagert, die durch einen Untergrund, der in Abb. 4.18 a) ohne Magneteffekte zu erkennen ist, hervorgerufen wird. Der Magnetowiderstandseffekt in 4.17 a) ist nach Vergleich mit dem Untergrund symmetrisch.

Da es sich um ein Minimum handelt, haben Spin Disorder, AMR- und GMR-Effekt das falsche Vorzeichen, um das Verhalten zu erklären. Für große Magnetfelder ( $>1$  T) ist ein Sinken des Widerstandes bei ansteigendem Magnetfeld zu beobachten, was durch Spin Disorder verursacht sein kann, da Spin Disorder ein langsames Absinken des Widerstandes auch bei großen Magnetfeldern zeigt [42, 68]. Der Lorentz-Magnetowiderstand ist zur Erklärung der Minima jedoch auch nicht geeignet,

da der LMR-Effekt einen linearen, V-förmigen Verlauf hat, der im Vergleich zu AMR oder GMR deutlich flacher ist, siehe Abb. 2.12. Da die Minima sehr scharf sind und die Sättigung schon unterhalb von 0,5 T erreicht ist, sind diese für den LMR-Effekt untypisch. Um diesen Magnetowiderstand zu identifizieren, sind noch weitere Untersuchungen und Messungen notwendig.

### Ionenstrahlputtern

Die mit IBS aufgetragenen Schichten mit einer Dicke von 50 nm (siehe Anhang, Abb. 5.17 und 5.19) verlaufen wie die Geraden in Abb. 4.16. Die Steigungen sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Bei den IBS-Schichten beeinflussen die NP die Temperaturkoeffizienten nicht signifikant, im Gegensatz zu den MBE-Schichten, siehe Tabelle 4.5. Sie sind jedoch nur etwa ein Drittel so groß wie der Literaturwert, was als Effekt der dünnen Schicht interpretiert werden kann. Im Vergleich mit den MBE-Schichten ist bei der 50 nm-Schicht mit NP kein signifikanter Unterschied festzustellen. Die Temperaturkoeffizienten der IBS-Schicht liegen dabei in der gleichen Größenordnung wie die Werte der MBE-Schichten mit NP.

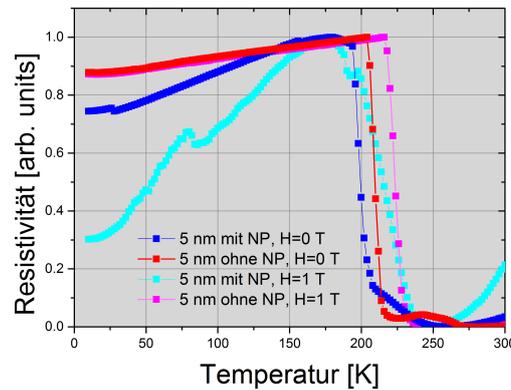


Abbildung 4.19: 5 nm Goldschicht (IBS)

Tabelle 4.6: Temperaturkoeffizienten für Messungen an Gold (IBS)

Probenkonfiguration	$\vartheta$ bei H=0 T in $10^{-3} \frac{1}{K}$	$\vartheta$ bei H=1 T in $10^{-3} \frac{1}{K}$
d=50 nm mit NP	$1,15 \pm 0,007$	$1,13 \pm 0,009$
d=50 nm ohne NP	$1,16 \pm 0,008$	$1,17 \pm 0,008$

Im Gegensatz zu Abb. 4.16 sind die temperaturabhängigen Messkurven der 5 nm dicken Schichten nicht linear. Sowohl die Probe mit als auch ohne NP (Abb. 4.19 weisen bei ca. 200 K einen Sprung auf. Dieser ist bei der Probe ohne NP sogar noch schärfer und tritt sowohl mit als auch ohne externes Magnetfeld auf. Vor und nach diesem Sprung ist ein linearer Abfall wie bei den MBE-Proben zu erkennen. Zur Erklärung des Sprungs in Abb. 4.19 ist der lineare Ansatz nicht mehr geeignet. Da die REM-Aufnahmen der Goldschichten eine sehr körnige Struktur zeigen, muss auch ein granulöses elektrisches Netzwerk als Ansatz gewählt werden. Weil dieser Effekt noch von einer linearen Funktion überlagert wird, müssen beide Terme reziprok addiert werden, sodass für kleine Temperaturen die Gerade dominiert [39]. Außerdem kommt für die Erklärung dieses Effekts noch die Streuung an

Korngrenzen in Frage [69].

Dadurch, dass sich die Koeffizienten bei den Messungen mit und ohne externem Magnetfeld nicht signifikant unterscheiden, ist der Einfluss magnetoresistiver Effekte entweder sehr klein oder nicht vorhanden, weil die qualitativen Verläufe der temperaturabhängigen Kurven mit und ohne NP sehr ähnlich sind.

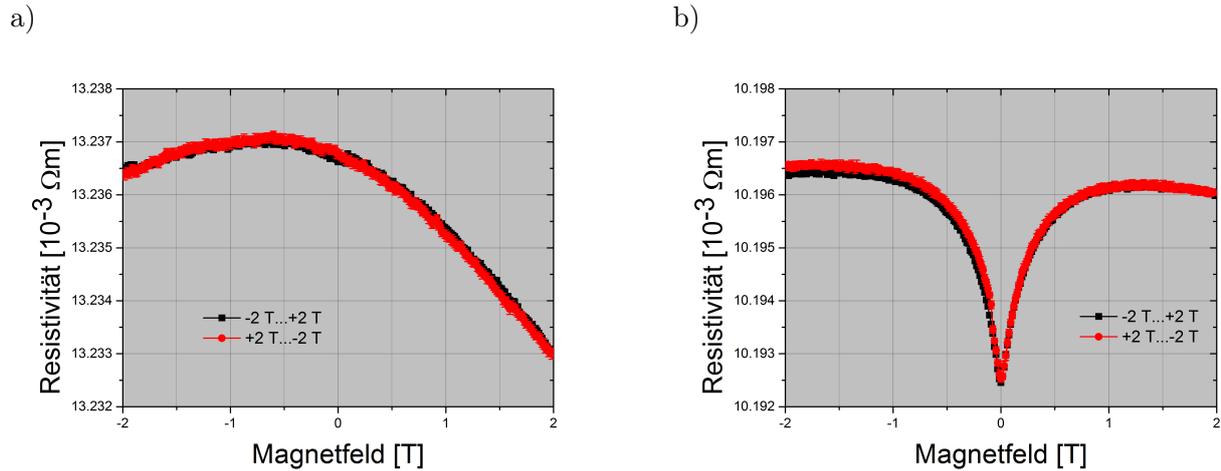


Abbildung 4.20: 5 nm Goldschicht (IBS) bei 10 K. **a)** mit NP, **b)** ohne NP.

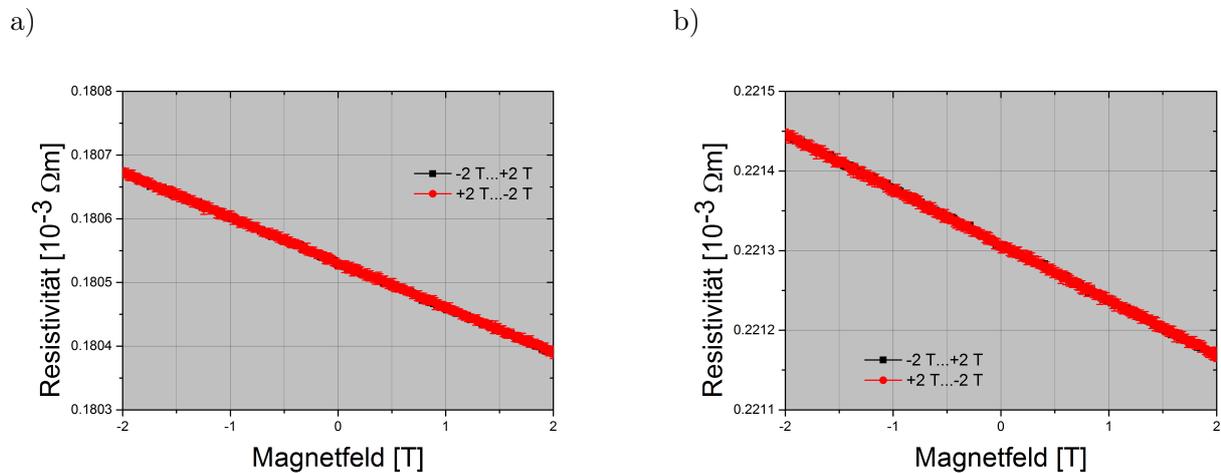


Abbildung 4.21: 50 nm Goldschicht mit NP bei 10 K. **a)** mit NP, **b)** ohne NP.

Alle magnetfeldabhängigen Gold (IBS)-Messungen (siehe Anhang, Abb. 5.16 und 5.18 b) sind bei  $T=300$  K ähnlich zu 4.18 b). Sie weisen eine große Drift und mehr Sprünge und Artefakte als die Messungen bei 10 K auf und haben bei  $H=0$  keine Besonderheiten. Während die 5 nm-Schicht (IBS) mit NP in 4.20 b) einen Magnetowiderstandseffekt zeigt, ist die Messkurve bei einer Dicke von 50 nm gerade und hat keine Extremstelle bei  $H=0$ . Die 5 nm dicke IBS-Schicht mit NP zeigt ein flaches Maximum bei  $H \approx -0,3$  T, das sich unter Einbezug des Untergrundes (Abb. 4.21 a) durch die

Steigung des Untergrunds in Richtung  $H=0$  T verschiebt. Somit ist der reine Magnetowiderstand näherungsweise symmetrisch. Dieses Maximum ist sowohl flach als auch deutlich breiter als die Extrema bei den Gold-MBE-Proben. Aufgrund der Breite ist ein Einfluss von Spin Disorder zu vermuten [68], siehe Abb. 2.12. Grundsätzlich anders verhält sich die 5 nm Schicht ohne NP, denn hier liegt ein Minimum vor. Diese Messung zeigt große Ähnlichkeiten zu Abb. 4.16. Deshalb ist es wie bei der 10 nm MBE-Goldschicht mit NP nicht eindeutig möglich, die Magnetowiderstände zu identifizieren. Aufgrund der ähnlichen Form liegen dieser Kurve wahrscheinlich ähnliche MR-Effekte zugrunde wie 4.17 a).

### 4.3.3 Palladium (MBE)

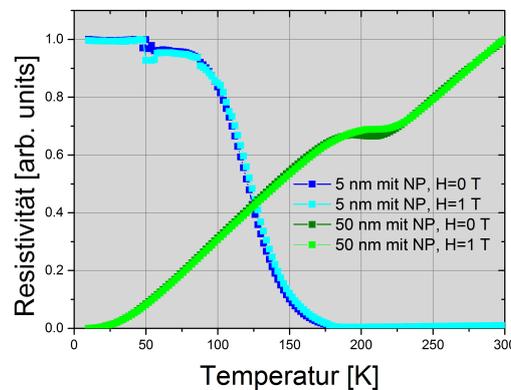


Abbildung 4.22: 5 nm und 50 nm Palladiumschicht mit NP mit und ohne externes Feld.

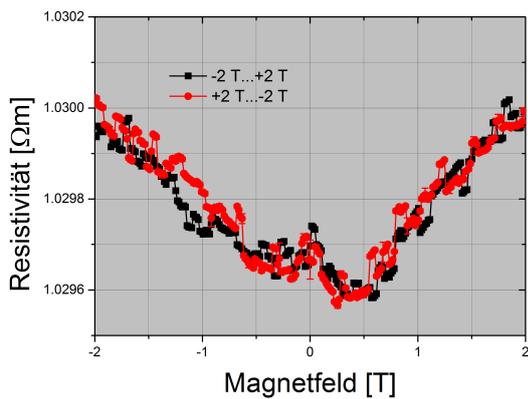
Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Palladium (5 nm) zeigt in Abb. 4.22 ein charakteristisches Absinken des Widerstandes bei 130 K, sowohl mit, als auch ohne externes Feld. Da aufgrund der Ungenauigkeit der Kontaktierung die Absolutwerte nicht direkt vergleichbar sind, wurden beide Graphen auf 1 normiert. Man kann leicht erkennen, dass die Kurven bis auf kleine Fluktuationen im Bereich tiefer Temperaturen aufeinander liegen. In Abb. 4.22 ist bei der 50 nm-Schicht ebenfalls eine Abweichung von der Geraden zu erkennen, die jedoch viel schwächer als bei der 5 nm-Schicht ist. Da dieser Effekt bei Messungen ohne NP (siehe Anhang, Abb. 5.22 und 5.23) nicht zu beobachten ist, ist die Ursache dieses Phänomens bei den NP zu suchen. Da sich erneut die Messungen mit und ohne externes Feld nicht unterscheiden, können Magnetoeffekte ausgeschlossen werden. Da sich die Matrix, wie in den REM-Bildern zu erkennen, sehr dicht an die NP legt, fließt der Strom, insbesondere bei der 5 nm dicken Schicht, nicht über die Partikel hinweg, sondern bewegt sich durch das NP-Cluster hindurch. Dabei gibt es zwischen NP immer wieder Verengungen der Matrix, ähnlich wie bei leitenden, granularen Strukturen. Dieser Ansatz ist invers zu Kapitel 4.3.2, da das Granulat nicht leitend, sondern isolierend ist. Gemeinsam ist beiden Ansätzen, dass das leitende Material eine räumliche Einschränkung hat, sodass die Elektronen durch viele Kontaktstellen mit niedrigem Querschnitt laufen, was die Leitung gemäß Beloborodov et al. (2007) [39] einschränkt. Somit kommt es wieder zu einem erhöhten Widerstand für tiefe Temperaturen. Ein wesentlicher Unterschied zu 4.3.2 ist jedoch, dass der Widerstand bei tiefen Temperaturen nicht wieder als lineare Funktion absinkt. Da es auf dem Substrat Stellen mit und ohne NP-Besetzung gibt, muss

das System als Überlagerung zweier Subsysteme betrachtet werden. Dadurch, dass die nicht mit NP überzogenen Stellen jedoch durch die NP räumlich voneinander getrennt sind, ist gewährleistet, dass der Strom zumindest stückweise durch ein granulöses Netzwerk fließt.

Die 50 nm dicke Schicht ohne NP verhält sich analog, jedoch ist der Effekt deutlich schwächer. Weil oberhalb der NP noch eine zur Leitung ausreichend dicke Schicht vorhanden ist und sich die Elektronen nur in einem geringeren Anteil durch das NP-Cluster bewegen, wird das Absinken des Widerstandes stark durch eine Gerade überlagert. Da durch die reziproke Addition zum Gesamtwiderstand die lineare Funktion im unteren Temperaturbereich dominant ist, wird der Peak bei der dicken Schicht zu höheren Temperaturen (ca. 200 K) verschoben (siehe Anhang, Abb. 5.23).

Die nicht mit NP versehene 50 nm dicke Schicht ergibt lineare Graphen mit Temperaturkoeffizienten  $\vartheta = 7,13 \pm 0,039 \cdot 10^{-3} \frac{1}{K}$  für  $H=0$  T und  $\vartheta = 7,89 \pm 0,065 \cdot 10^{-3} \frac{1}{K}$ . Shivaprasad et al. (1980) [67] haben für Palladiumschichten der Dicke 10 bis 37 nm einen von der Dicke unabhängigen Wert von  $8,5 \cdot 10^{-4} \frac{1}{K}$  ermittelt, was deutlich unter dem gemessenen Wert liegt. Das kann insbesondere mit einer unterschiedlichen Abscheidemethode und Oberflächenbeschaffenheit zusammenhängen. Für Bulk-Materialien liegt der Literaturwert bei  $3,7 \cdot 10^{-3} \frac{1}{K}$ , was den Messwerten erheblich näher kommt.

a)



b)

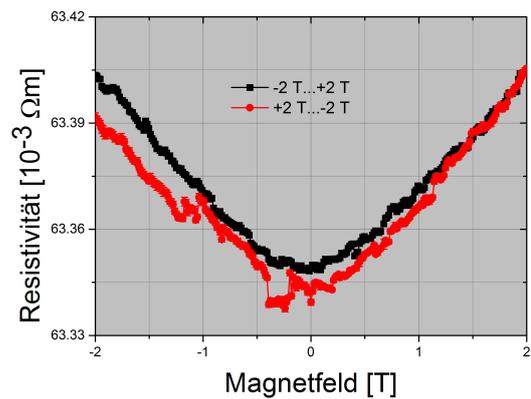


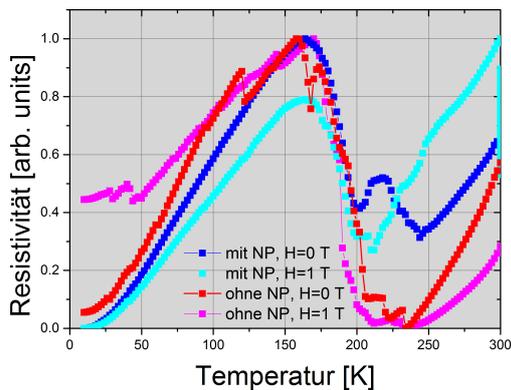
Abbildung 4.23: 5 nm Palladiumschicht (MBE) **a)** mit NP, **b)** ohne NP.

Auch Palladium offenbart feldabhängige Widerstandseffekte, die sich jedoch von denen von Chrom und Gold unterscheiden. In Abb. 4.23 steigt der Widerstand der 5 nm dicken Schicht mit dem Betrag des Magnetfeldes an. In Diagramm a) ist zusätzlich ein Peak bei  $H=0$  zu erkennen, der viel schmäler als der näherungsweise lineare Anstieg in beiden Richtungen ist. Messungen mit 50 nm dicken Schichten zeigen keine Auffälligkeiten (siehe Anhang, Abb. 5.21 und 5.24). Ebenso ist in allen Messungen bei 300 K nur eine Drift, es ist jedoch keine systematische Feldabhängigkeit zu erkennen. Diese Eigenschaften sind durch die Überlagerung mindestens zweier Magnetowiderstandseffekte zu interpretieren: Dem linearen Anstieg liegt ein Lorentz-Magnetowiderstand zugrunde und der kleine Peak wird durch einen AMR-Effekt im Nanopartikel-Cluster verursacht, da dieser ein schmales Maximum verursacht. Des Weiteren wäre noch der Einfluss eines Pseudo-GMR-Effektes denkbar. Dieser fände nicht wie der klassische GMR-Effekt zwischen zwei durch ein nicht magnetisches Material getrennten ferromagnetischen Schichten statt, sondern zwischen den durch die NP

magnetisierten Zonen des Metalls, direkt an der Oberfläche des NP. Da Palladium an der Grenze des Stoner-Kriteriums liegt, kann es zu einer lokalen Magnetisierung um den Nanopartikel kommen, die parallel zum Superspin des Partikels ist. Je größer das angelegte Feld ist, desto größer ist die ferromagnetische Ordnung der Superspins, sodass die unmittelbare Umgebung der NP parallel magnetisiert wird und der Widerstand somit geringer als bei entgegengesetzter oder beliebiger Magnetisierung ist.

#### 4.3.4 Platin (Magnetron-Sputtern)

a)



b)

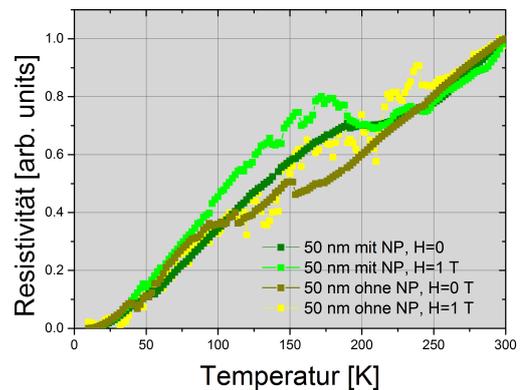


Abbildung 4.24: a) 5 nm Platinschicht, b) 50 nm Platinschicht.

Die temperaturabhängigen Widerstandsmessungen an Platin fallen vor allem durch einen charakteristischen Peak bei 160 K auf, der in allen Messungen zu identifizieren ist. Die Amplitude ist etwa um den Faktor 5 größer als bei vergleichbaren Messungen an Gold. Wie bereits bei Gold und Palladium ist der Peak bei den 5 nm dicken Schichten deutlich ausgeprägter als bei den dicken Schichten. Da der Peak sowohl mit als auch ohne NP vorkommt und die Platinschicht sehr glatt ist, kann der Einfluss von Magneteffekten oder granulösen Netzwerken nicht entscheidend sein. Auch die Magnetisierbarkeit des Platins ist nicht für den Peak verantwortlich, weil sich die Graphen der Messungen mit und ohne externes Feld kaum unterscheiden. Prinzipiell ist das Verhalten von Platin mit dem von Chrom vergleichbar, wenngleich der Peak bei Platin statt bei 200 K bei 160 K zu finden ist.

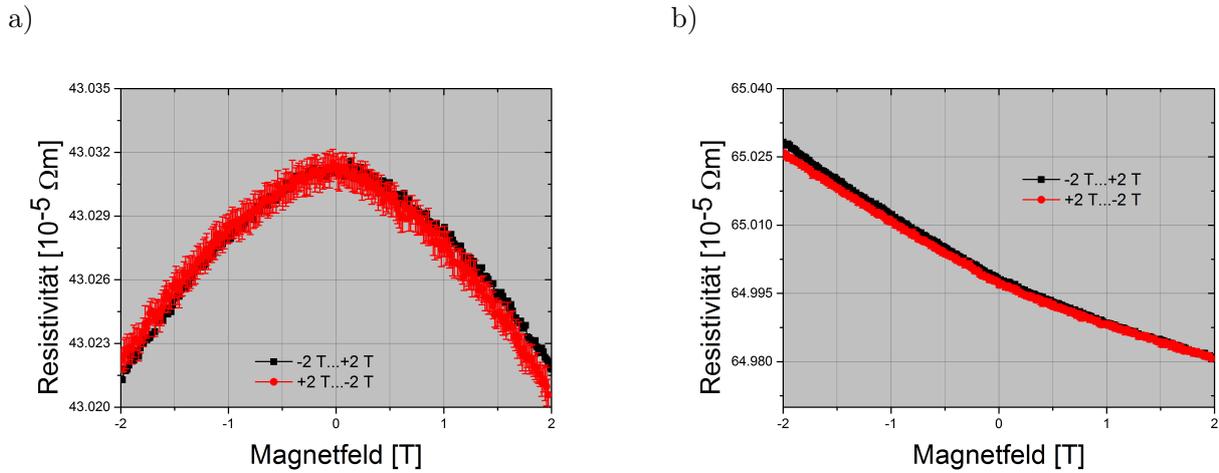


Abbildung 4.25: 5 nm Platinschicht mit NP bei a) 10 K, b) 300 K.

Die Platinschicht wird in ihrer Feldabhängigkeit nur unter dem Einfluss von Nanopartikeln durch Magnetowiderstandseffekte bestimmt. Bei der 5 nm dicken Schicht mit NP liegt bei  $H=0$  T ein Maximum vor (Abb. 4.25 a). Dieser Graph ähnelt dem von Meng et al. [70] durchgeführten Messungen an Pt-Multilayern. Der Peak ist deutlich breiter als bei Chrom und Gold und hat das zu den Messungen mit Palladium entgegengesetzte Vorzeichen. Deshalb könnte es sich an dieser Stelle um Spin Disorder handeln. Zur Verifizierung dieser Hypothese müssten jedoch noch Messungen mit unterschiedlichen Ausrichtungen der Probe durchgeführt werden. Genau wie bei Palladium werden die 50 nm dicken Platinschichten nicht durch das Magnetfeld beeinflusst. Ebenso weisen die Messungen bei 300 K keine Besonderheiten auf. In Abb. 4.26 a) liegt bei  $H=0$  T ein Minimum und der Widerstand steigt zu beiden Seiten leicht an. Dieses Verhalten deutet auf einen Lorentz-Magnetowiderstand hin. Es stellt sich jedoch die Frage, warum der LMR-Effekt dann nicht auch in 4.25 a) zu erkennen ist. Im Allgemeinen handelt es sich vermutlich um eine Überlagerung beider Effekte.

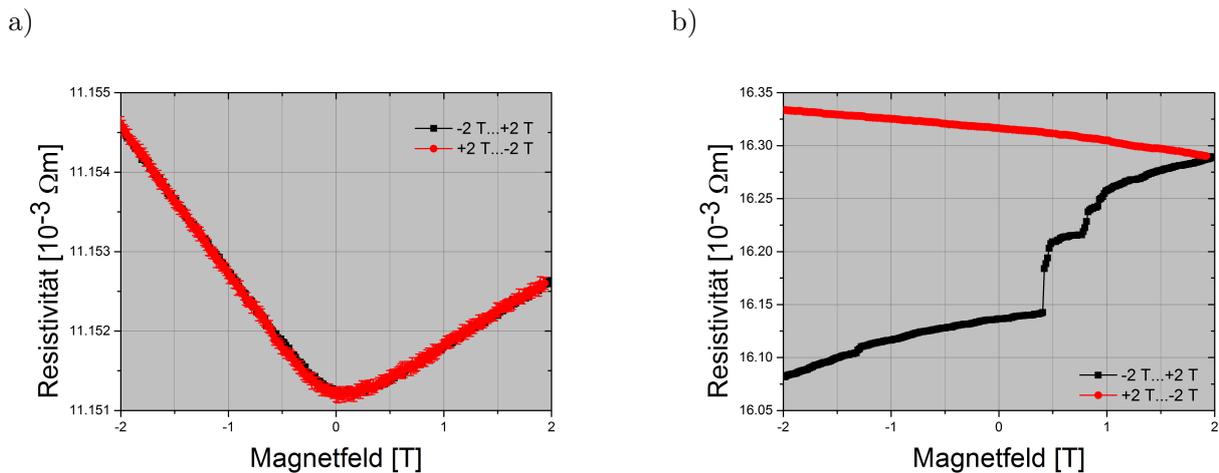


Abbildung 4.26: 5 nm Platinschicht bei a) 10 K, b) 300 K.

#### 4.3.5 Fazit

Die verschiedenen Matrixmaterialien zeigen diverse Temperaturabhängigkeiten. Gold fällt vor allem durch lineare Graphen auf, deren Temperaturkoeffizienten jedoch von den Literaturwerten für Bulk-Materialien abweichen. Bei vielen Materialien ist ein Widerstandssprung bei ca. 200 K zu erkennen. Von einem wiederkehrenden Artefakt des Messgerätes ist nicht auszugehen, da der Effekt zum Beispiel bei Gold-Proben offensichtlich nicht auftritt. Deshalb ist davon auszugehen, dass es sich um einen intrinsischen Effekt handelt. Bei den temperaturabhängigen Widerstandskurven ist außerdem festzuhalten, dass Magnetowiderstandseffekte keine oder nur eine untergeordnete, in den Messungen nicht erkennbare Rolle spielen. Die feldabhängigen Messungen deuten in vielen Fällen Magnetowiderstände in Form von Extrema um den Nullpunkt an. Die Identifikation und Zuordnung der Extrema zu den jeweiligen Effekten ist im Allgemeinen schwierig, insbesondere durch die Vielzahl unterschiedlicher Effekte. Hinzu kommt, dass die MR-Effekte nicht einzeln, sondern häufig als Überlagerung mehrerer Effekte auftreten und nur schwer voneinander zu trennen sind. An einigen Graphen ist es gelungen, zumindest die dominanten Phänomene zu extrahieren. Bei den meisten Messungen müssten für eine konkretere Bestimmung noch Messungen mit anderen Probengeometrien durchgeführt werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Oberflächenstrukturen von NP-Metall-Kompositen mit einem Rasterelektronenmikroskop und die elektrischen Eigenschaften mittels PPMS untersucht. Dabei lag ein besonderes Augenmerk auf magnetoresistiven Effekten.

Für diese Untersuchungen wurden sterisch stabilisierte, magnetische Eisenoxid-Nanopartikel, die in Toluol dispergiert sind, mit einem Durchmesser von 20 nm als Monolayer auf ein Siliziumsubstrat aufgetragen. Nach Entfernung der stabilisierenden Ölsäure wurden diese Schichten unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Anschließend wurde die Probe mit einem Metall beschichtet, das sich auf die NP legt und eine Matrix bildet. Das so entstandene Komposit wurde erneut unter dem REM untersucht und der Widerstand mit dem Multimeter bestimmt. Zusätzlich wurden an diesen Proben und an Referenzproben ohne NP temperatur- und feldabhängige Widerstandsmessungen mit der 4-Punkt-Methode nach van der Pauw durchgeführt.

Die REM-Untersuchungen der NP ohne Beschichtung haben gezeigt, dass die NP bei einer Verdünnung von 1:10 durch Selbstorganisation eine gleichmäßige, zusammenhängende Sub-Monolage bilden. Es wird jedoch erst durch Plasmaätzen ein direkter Kontakt der NP untereinander und zur Matrix möglich. In der REM-Studie der NP-Metall-Komposite wurde ermittelt, dass die verschiedenen Matrixmaterialien Schichten bilden, die sich sehr stark unterscheiden. Während Platin-, Palladium- und Chromschichten eine gleichmäßige, homogene Struktur haben, sind Gold- und Silberfilme ungleichmäßig und körnig. Die gleichen Unterschiede finden sich auch bei den per Multimeter bestimmten Widerständen: Die Leitfähigkeit von Platin, Palladium und Chrom liegt weit oberhalb jener von Gold- und Silberschichten, obwohl letztere als Bulk-Material einen deutlich niedrigen spezifischen Widerstand haben. Die temperaturabhängigen Messungen am PPMS werden maßgeblich nicht von Magnetowiderstandseffekten, sondern vielmehr von Dünnschicht- und granulären Effekten bestimmt. Die magnetfeldabhängigen Widerstandskurven zeigen verschiedene MR-Effekte, insbesondere bei 5 nm dicken Schichten mit NP in Form von Maxima oder Minima bei  $H=0$ . Die Identifikation einzelner Effekte in den Messkurven ist insofern eine Herausforderung, als dass sich häufig mehrere MR-Effekte überlagern. Dennoch konnten in Chrom und Palladium Hinweise auf den LMR- und den AMR-Effekt gefunden werden. Ebenso taucht ein für Spin Disorder typisches Verhalten bei Gold und Platin auf. Das Auftreten eines Pseudo-GMR-Effekts bei Palladium in den magnetisierten Zonen um die NP kann nicht ausgeschlossen werden, ist jedoch durch die vorliegenden Daten nicht eindeutig zu identifizieren.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass in NP-Metall-Kompositen Magnetowiderstandseffekte auftreten. Um diese genauer identifizieren und sie bestimmten Eigenschaften der Matrix besser zuordnen zu können, wären Messungen mit anderen Matrixmaterialien und Schichtdicken interessant. Ferner ist noch zu untersuchen, ob größere oder kleinere NP mit verschiedener Blocking-Temperatur zu unterschiedlichen Temperatur-Kurven führen. Für weiterführende Messungen wäre zudem über eine verbesserte Kontaktierungsmethode, zum Beispiel Lithografie, nachzudenken, um besser vergleichbare und stabilere Messkurven zu erhalten.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Einheitszelle von Magnetit. Bild entnommen aus [9]. . . . .	2
2.2	Vergleich von Néel-Wand (a, c) und Bloch-Wand (b, d) in der x-y-Ebene (a, b) und dreidimensional (c, d). Die Richtung der magnetischen Momente in der Mitte der Wand ist senkrecht zueinander. Bild entnommen aus [15]. . . . .	6
2.3	Hysteresekurve eines Ferromagneten. Nach dem Magnetisieren des ursprünglich unmagnetisierten Materials (grün) verbleibt bei einem Herunterfahren des Magnetfeldes eine Remanenzmagnetisierung bestehen (blau). Für eine Magnetisierung mit entgegengesetztem Feld ist die Kurve punktsymmetrisch gespiegelt (rot). Bild frei nach [13].	6
2.4	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Ferro-, Ferri- und Antiferromagneten. <b>a)</b> Ferro- oder Ferrimagnet zeigen qualitativ das gleiche Verhalten: Die Suszeptibilität ist im Temperaturnullpunkt am größten und fällt bis zur Curie-Temperatur stark ab. <b>b)</b> Der Antiferromagnet erreicht seine maximale Suszeptibilität bei der Néel-Temperatur. Im Grenzfall hoher Temperaturen verschwinden beide Suszeptibilitäten. Bild entnommen aus [22]. . . . .	7
2.5	Superaustausch bei Maghemit ( $Fe_2^{3+}O_3^{2-}$ ): <b>a)</b> Antiparallel ausgerichtete Spins der Bindungselektronen ( $180^\circ$ ). Das Hüpfen der Elektronen in benachbarte Orbitale ist erlaubt, es findet antiferromagnetischer Superaustausch statt. <b>b)</b> Parallel angeordnete Spins der Bindungselektronen ( $180^\circ$ ). Es gibt keinen Superaustausch, da dieser durch das Pauli-Prinzip verboten ist. <b>c)</b> Linke Bindung siehe a), auch die rechte $180^\circ$ -Bindung zwischen einem Spin und einem leeren Orbital erlaubt ferromagnetische Austauschwechselwirkung. <b>d)</b> Die $90^\circ$ -Bindung erlaubt ebenfalls ferromagnetischen Superaustausch. Bild modifiziert nach [23]. . . . .	9
2.6	Doppelaustausch bei Maghemit ( $Fe_2^{3+}O_3^{2-}$ ): <b>a)</b> Alle Spins können das Orbital wechseln, da die lokalisierten Spins der beiden Fe-Atome parallel ausgerichtet sind. Das Elektron wandert dabei vom linken zum rechten Eisenatom. <b>b)</b> Da die Spins antiparallel ausgerichtet sind, ist kein Doppelaustausch möglich. Bild modifiziert nach [23]. . . . .	10
2.7	Spinausrichtungen in verschiedenen Nanopartikeln: <b>a)</b> Paramagnetischer Nanopartikel oberhalb der Curie-Temperatur: Die Spins sind in alle Richtungen statistisch verteilt. <b>b)</b> Ferromagnetischer Nanopartikel unterhalb der Curie-Temperatur, aber oberhalb der kritischen Größe: Es bilden sich mehrere Domänen aus, innerhalb dieser sind die Spins parallel angeordnet. <b>c)</b> Ferromagnetischer Nanopartikel unterhalb der Curie-Temperatur und unterhalb der kritischen Größe: Es gibt nur eine Domäne, alle Spins im Partikel sind parallel ausgerichtet. Bild entnommen aus [25]. . . . .	11
2.8	<b>a)</b> Das Stoner-Wohlfarth-Modell: Elliptischer Nanopartikel (gelb) mit bevorzugter Achse in z-Richtung, die Magnetisierung rotiert im Winkel $\Theta$ um z. <b>b)</b> Winkelabhängigkeit der Energie für $\Theta = 45^\circ$ bei verschiedenen $h = \frac{H}{H_C}$ . Bilder entnommen aus [28, 29]. . . . .	12

2.9	Sterische Repulsion: Anordnung von Liganden um zwei Nanopartikel. . . . .	14
2.10	Verarmung: Volumenzuwachs durch Annäherung zweier NP. Bild entnommen aus [31].	15
2.11	Spezifischer Widerstand einer dünnen Schicht in Abhängigkeit der Schichtdicke. Bild frei nach [36]. . . . .	18
2.12	<b>a)</b> Qualitativer Widerstandsverlauf in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für LMR, AMR, Spin Disorder und GMR. <b>b)</b> GMR-Effekt in einem Schichtsystem aus Ferromagnet und nicht ferromagnetischem Material. . . . .	21
2.13	Qualitativer Widerstandsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur unter Berücksichtigung des Kondo-Effekts. Der spezifische Widerstand erreicht sein Minimum bei der Kondo-Temperatur und divergiert auf beiden Seiten. Bild frei nach [44]. . . . .	21
3.1	Schematischer Aufbau <b>a)</b> einer MBE-Kammer <b>b)</b> einer IBS-Kammer. . . . .	24
3.2	Schematischer Aufbau eines REM. Bild frei nach [49]. . . . .	25
3.3	<b>a)</b> Schematischer Aufbau des PPMS, Bild modifiziert nach [53]. <b>b)</b> Probenkontaktierung und Messgeometrie. Das Magnetfeld steht senkrecht auf der Probenoberfläche. . . . .	26
4.1	Nanopartikel auf dem Siliziumsubstrat. <b>a)</b> Verdünnung 1:10, ohne Plasmabehandlung <b>b)</b> Verdünnung 1:10, nach 30-minütiger Plasmabehandlung. <b>c)</b> Verdünnung 1:30 nach Plasmabehandlung. . . . .	29
4.2	Querschnitt durch eine Probe mit NP. . . . .	30
4.3	Chromschicht (MBE): <b>a)</b> 5 nm mit NP, <b>b)</b> 50 nm mit NP, <b>c)</b> 5 nm ohne NP, <b>d)</b> 50 nm ohne NP. . . . .	32
4.4	Chromschicht (IBS): <b>a)</b> 5 nm mit NP, <b>b)</b> 50 nm mit NP, <b>c)</b> 5 nm ohne NP, <b>d)</b> 50 nm ohne NP. . . . .	32
4.5	Silberschicht (MBE): <b>a)</b> 5 nm mit NP, <b>b)</b> 50 nm mit NP, <b>c)</b> 5 nm ohne NP, <b>d)</b> 50 nm ohne NP. . . . .	33
4.6	Silberschicht (IBS): <b>a)</b> 5 nm mit NP, <b>b)</b> 50 nm mit NP, <b>c)</b> 5 nm ohne NP, <b>d)</b> 50 nm ohne NP. . . . .	34
4.7	Goldschicht (MBE): <b>a)</b> 10 nm mit NP, <b>b)</b> 50 nm mit NP, <b>c)</b> 10 nm ohne NP, <b>d)</b> 50 nm ohne NP. . . . .	35
4.8	Goldschicht (IBS): <b>a)</b> 5 nm mit NP, <b>b)</b> 50 nm mit NP, <b>c)</b> 5 nm ohne NP, <b>d)</b> 50 nm ohne NP. . . . .	35
4.9	Aluminiumschicht (IBS): <b>a)</b> 5 nm mit NP, <b>b)</b> 50 nm mit NP, <b>c)</b> 5 nm ohne NP, <b>d)</b> 50 nm ohne NP. . . . .	36
4.10	Palladiumschicht (IBS): <b>a)</b> 5 nm mit NP, <b>b)</b> 50 nm mit NP, <b>c)</b> 5 nm ohne NP, <b>d)</b> 50 nm ohne NP. . . . .	37
4.11	Platinschicht (IBS): <b>a)</b> 5 nm mit NP, <b>b)</b> 50 nm mit NP, <b>c)</b> 5 nm ohne NP, <b>d)</b> 50 nm ohne NP. . . . .	38
4.12	<b>a)</b> 5 nm Chromschicht (MBE) mit NP mit und ohne externes Magnetfeld, <b>b)</b> 50 nm Chromschicht (MBE) mit und ohne NP bei $H=0$ T. . . . .	40
4.13	5 nm Chromschicht (MBE) ohne NP bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	41
4.14	<b>a)</b> 5 nm Chromschicht (IBS) mit NP und ohne NP, $H=0$ T, <b>b)</b> 50 nm Chromschicht (IBS) ohne NP, $H=0$ T . . . . .	41
4.15	5 nm Chromschicht (IBS) mit NP bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	42
4.16	10 nm Goldschicht (MBE) . . . . .	43
4.17	Goldschicht (MBE) mit NP bei 10 K. <b>a)</b> 10 nm <b>b)</b> 50 nm. . . . .	44

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

4.18	50 nm Goldschicht (MBE) bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	44
4.19	5 nm Goldschicht (IBS) . . . . .	45
4.20	5 nm Goldschicht (IBS) bei 10 K. <b>a)</b> mit NP, <b>b)</b> ohne NP. . . . .	46
4.21	50 nm Goldschicht mit NP bei 10 K. <b>a)</b> mit NP, <b>b)</b> ohne NP. . . . .	46
4.22	5 nm und 50 nm Palladiumschicht mit NP mit und ohne externes Feld. . . . .	47
4.23	5 nm Palladiumschicht (MBE) <b>a)</b> mit NP, <b>b)</b> ohne NP. . . . .	48
4.24	<b>a)</b> 5 nm Platinschicht, <b>b)</b> 50 nm Platinschicht. . . . .	49
4.25	5 nm Platinschicht mit NP bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	50
4.26	5 nm Platinschicht bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	50
5.1	50 nm Chromschicht mit NP bei H=1 T. . . . .	66
5.2	5 nm Chromschicht mit NP bei <b>a)</b> T=10 K, <b>b)</b> T=300 K. . . . .	66
5.3	50 nm Chromschicht mit NP bei <b>a)</b> T=10 K, <b>b)</b> T=300 K. . . . .	67
5.4	5 nm Chromschicht ohne NP bei <b>a)</b> H=0 T, <b>b)</b> H=1 T. . . . .	67
5.5	50 nm Chromschicht ohne NP bei <b>a)</b> H=0 T, <b>b)</b> T=1 T. . . . .	68
5.6	5 nm Chromschicht ohne NP bei T=10 K, . . . . .	68
5.7	5 nm Chromschicht ohne NP bei <b>a)</b> H=1 T, <b>b)</b> T=10 K. . . . .	69
5.8	50 nm Chromschicht mit NP bei <b>a)</b> H=0 T, <b>b)</b> H=1 T. . . . .	69
5.9	50 nm Chromschicht mit NP bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	70
5.10	5 nm Chromschicht ohne NP bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	70
5.11	50 nm Chromschicht ohne NP bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	71
5.12	10 nm Goldschicht mit NP bei <b>a)</b> mit NP, 300 K, <b>b)</b> ohne NP, 300 K. . . . .	71
5.13	50 nm Goldschicht mit NP bei <b>a)</b> H=0 T, <b>b)</b> H=1 T. . . . .	72
5.14	10 nm Goldschicht ohne NP bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	72
5.15	50 nm Goldschicht ohne NP bei <b>a)</b> H=0 T, <b>b)</b> H=1 T. . . . .	73
5.16	5 nm Goldschicht bei 300 K <b>a)</b> mit NP, <b>b)</b> ohne NP. . . . .	73
5.17	50 nm Goldschicht mit NP bei <b>a)</b> H=0 T, <b>b)</b> H=1 T. . . . .	74
5.18	50 nm Goldschicht mit NP bei <b>a)</b> mit NP, 300 K, <b>b)</b> ohne NP, 300 K. . . . .	74
5.19	50 nm Goldschicht ohne NP bei <b>a)</b> H=0 T, <b>b)</b> H=1 T. . . . .	75
5.20	50 nm Goldschicht mit NP bei <b>a)</b> mit NP, 300 K, <b>b)</b> ohne NP, 300 K. . . . .	75
5.21	50 nm Palladiumschicht mit NP bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	76
5.22	5 nm Palladiumschicht ohne NP bei <b>a)</b> H=0 T, <b>b)</b> H=1 T. . . . .	76
5.23	50 nm Palladiumschicht ohne NP bei <b>a)</b> H=0 T, <b>b)</b> H=1 T. . . . .	77
5.24	50 nm Palladiumschicht ohne NP bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	77
5.25	50 nm Platinschicht ohne NP bei <b>a)</b> 10 K, <b>b)</b> 300 K. . . . .	78

# Tabellenverzeichnis

2.1	Physikalische Eigenschaften der beschriebenen Eisenoxide . . . . .	3
2.2	Physikalische Eigenschaften der Matrixmaterialien [11, 12] . . . . .	3
3.1	Probenkontaktierung nach [54] . . . . .	27
4.1	Klassifizierung der Schichten . . . . .	31
4.2	Wachstumsraten der IBS-Schichten . . . . .	36
4.3	Kategorisierung, Widerstandsmessung und theoretische Widerstände . . . . .	38
4.4	Parameter der Widerstandsmessungen . . . . .	39
4.5	Temperaturkoeffizienten für Messungen an Gold (MBE) . . . . .	43
4.6	Temperaturkoeffizienten für Messungen an Gold (IBS) . . . . .	45

# Symbolverzeichnis

$A_H$	Hall-Koeffizient
$A$	Austauschkonstante
$C$	Curie-Konstante
$E_{Bloch}$	Energie einer Bloch-Wand
$E$	Energie
$F$	Freie Energie
$H$	magnetische Feldstärke
$I$	Stromstärke
$K$	uniaxiale Anisotropiekonstante
$M_S$	Sättigungsmagnetisierung
$M$	Magnetisierung
$N$	Anzahl
$R$	elektrischer Widerstand
$T_C$	Curie-Temperatur
$T_N$	Néel-Temperatur
$T$	Temperatur
$U$	Spannung
$V_{ms}$	magnetostatisches Potential
$V$	Volumen
$\Gamma$	Oberflächendichte
$\Phi$	Polarwinkel
$\Theta_H$	Hall-Winkel
$\Theta$	azimutlaler Winkel zwischen leichter Achse und Magnetisierung
$\alpha$	elektrische Polarisierbarkeit eines unpolaren Partikels

## Symbolverzeichnis

---

$\chi$	magnetische Suszeptibilität
$\gamma_{spin}$	Spin-Anisotropie-Konstante
$\gamma$	Grenzflächenspannung
$\hat{H}$	Hamiltonoperator
$\mu_0$	Vaakuumpermeabilität
$\mu_B$	Bohrsches Magnetron
$\nu$	Bohrsche Frequenz
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand
$\sigma_{Oberfl}$	Oberflächenspannung
$\tau$	paramagnetische Relaxationszeit
$\vartheta$	elektrischer Temperaturkoeffizient
$\vec{B}$	magnetisches Feld
$\vec{E}$	elektrisches Feld
$\vec{\hat{r}}$	Einheitsvektor in Wechselwirkungsrichtung
$\vec{r}$	Ortskoordinate
$b$	Abstand zweier Nanopartikel
$d_{krit}$	kritischer Durchmesser
$d$	Schichtdicke
$f_{geom}$	Geometriefaktor
$h_{mikro}$	mikroskopische Rauigkeit
$h$	Plancksche Konstante
$j$	Stromdichte
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$l$	Drehimpulsquantenzahl
$m_l$	magnetische Drehimpulsquantenzahl
$m_s$	magnetische Spinquantenzahl
$n$	Hauptquantenzahl
$p_i$	Impuls eines Teilchens

## Symbolverzeichnis

---

$r_i$	Abstand eines Elektrons zum Kern
$r$	Abstand zweier Nanopartikel
$s$	Ligandenlänge
$u$	Polarisierbarkeit
$v_D$	Driftgeschwindigkeit

# Abkürzungsverzeichnis

<b>NP</b>	Nanopartikel
<b>PPMS</b>	Physical Property Measurement System
<b>MBE</b>	Molekularstrahlepitaxie, Molecular Beam Epitaxy
<b>IBS</b>	Ionenstrahlputtern, Ion Beam Sputtering,
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>CFE</b>	Kalte-Feld-Effekt-Emission, Cold Field Emission
<b>SE</b>	Sekundärelektronen
<b>BSE</b>	Rückstreuelektronen, Backscattered electrons
<b>VdW-WW</b>	Van der Waals-Wechselwirkung
<b>RKKY</b>	Rudermann-Kittel-Kasuya-Yoshida
<b>LMR</b>	Lorentz-Magnetowiderstand, Lorentz-Magnetoresistance
<b>AMR</b>	Anisotroper Magnetowiderstand, Anisotropic Magnetoresistance
<b>GMR</b>	Riesenmagnetowiderstand, Giant Magnetoresistance
<b>TMR</b>	Tunnelmagnetowiderstand, Tunneling Magnetoresistance
<b>CMR</b>	Kolossaler Magnetowiderstand, Colossal Magnetoresistance
<b>EMR</b>	Außergewöhnlicher Magnetowiderstand, Extraordinary magnetoresistance

# Literaturverzeichnis

- [1] DISCH, S., E. WETTERSKOG, R. HERMANN, G. SALAZAR-ALVAREZ, P. BUSCH, T. BRÜCKEL, L. BERGSTROM und S. KAMALI: *Shape Induced Symmetry in Self-Assembled Mesocrystals of Iron Oxide Nanocubes*. Nano Letters, 2011.
- [2] BIGIONI, T., X. LIN, T. NGUYEN, E. CORWIN, T. WITTEN und H. JAEGER: *Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers*. Nature Materials, 2006.
- [3] BLACKMAN, M.: *The loadstone: A survey of the history and the physics*. Contemporary Physics, 1983.
- [4] LEGODI, M. und D. DE WAAL: *The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste*. Dyes and Pigments, 2007.
- [5] BENITEZ, M., D. MISHRA, P. SZARY, G. BADINI CONFALONIERI, M. FEYEN, A. LU, L. AGUDO, G. EGGELER, O. PETRACIC und H. ZABEL: *Structural and magnetic characterization of self-assembled iron oxide nanoparticle arrays*. Journal of Physics. Condensed Matter, 2011.
- [6] SOUZA, F., J. MARINS, J. PINTO und L. LIMA: *Magnetic field sensor based on a maghemite/polyaniline hybrid material*. Journal of Materials Science, 2009.
- [7] MCCAMMON, C. und L. LIU: *The effects of pressure and temperature on nonstoichiometric wüstite, Fe<sub>x</sub>O: The iron-rich phase boundary*. Physics and Chemistry of Minerals, 1984.
- [8] MARTINEZ, A., M. GARCIA-LOBATO und D. PERRY: *Properties of Iron Oxide Nanostructures*. Research in Nanotechnology Developments, 2009.
- [9] TEIXEIRA, A., J. TRISTÃO, M. ARAUJO, L. OLIVEIRA, F. MOURA, J. ARDISSON, C. AMORIM und R. LAGO: *Iron: a Versatile Element to Produce Materials for Environmental Applications*. Journal of Brazilian Chemistry, vol. 23, no. 9, 2012.
- [10] O'BRIEN, M.: *Antiferromagnetic State in the Chrome Alums*. Physical Review Letters, Vol. 104, 1956.
- [11] MERKEL, M. und K. THOMAS: *Taschenbuch der Werkstoffe*. Fachbuchverlag Leipzig, 2003.
- [12] ZINKE, O. und H. SEITHER: *Widerstände, Kondensatoren, Spulen und ihre Werkstoffe*. Springer-Verlag, 1982.
- [13] SIMON, S.: *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press, 2013.
- [14] KITTEL, C.: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, 2004.
- [15] LIU, J., W. CHEN, B. WANG und Y. ZHENG: *Theoretical Methods of Domain Structures in Ultrathin Ferroelectric Films: A Review*. Materials, 2014.

- [16] STONER, E. C. und E. P. WOHLFARTH: *Interpretation of high coercitivity in ferromagnetic materials*. Nature, 1947.
- [17] FREIBERG, TU: *Ferromagnetismus: Heisenberg-Modell*. Vorlesungsskript zur Vorlesung Quantentheorie II.
- [18] BAYREUTHER, G.: *Vorlesungs-Skript der Vorlesung Einfuehrung in den Magnetismus, Universität Regensburg*. 2003.
- [19] DEMLER, E., W. HANKE und S. ZHAN: *theory of antiferromagnetism and superconductivity*. REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 76, 2004.
- [20] WILBS, G.: *Magnetische Eigenschaften von selbst-organisierten Nanomaterialien*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Physik, 2013.
- [21] SMART, J. S.: *The Neel theory of ferrimagnetism*. U. S. Naval Ordnance Laboratory, 1955.
- [22] LARSEN, D.: *Inorganic Chemistry: 6.7:Ferro-, ferri- and antiferromagnetism*.
- [23] OPEL, M.: *Magnetismus, Vorlesungsskript, Technische Universität München, 2003*.
- [24] BLUNDELL, S.: *Magnetism In Condensed Matter, Oxford Master Series In Physics*. Oxford University Press, 2000.
- [25] BEDANTA, S., W. KLEEMANN, R. KOTNALA, O. PETRACIC, B. RAVEAU, P. SCHLOTTMANN, M. SEIKH und J. SHAH: *Supermagnetism, in: Handbook of Magnetic Materials*, Band 23. Elsevier B.V., 2015.
- [26] TANG, J., X. YANG, L. OUYANG, M. ZHU und Y. ZHAO: *A systematic first-principles study of surface energies, surface relaxation and Friedel oscillation of magnesium surfaces*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013.
- [27] PFISTER, C.: *Struktur und Magnetismus von magnetischen Nanopartikeln*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2013.
- [28] CHUEV, M. und J. HESSE: *Nanomagnetism: extension of the Stoner–Wohlfarth model within Néel’s ideas and useful plots*. Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 19, 2007.
- [29] *Equilibrium condition in the Stoner-Wohlfarth model*, URL: [http://stoner.phys.uaic.ro/eimm\\_courses/stoner-wohlfarth.html](http://stoner.phys.uaic.ro/eimm_courses/stoner-wohlfarth.html).
- [30] FINK, J.: *Herstellung und Charakterisierung von 3D-Superkristallen aus magnetischen Nanopartikeln*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2015.
- [31] BISHOP, K., C. WILMER, S. SOH und B. GRZYBOWSKI: *Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly*. small, 2009.
- [32] MONDAIN-MONVAL, O., F. LEAL-CALDERON, J. PHILLIP und J. BIBETTE: *Depletion Forces in the Presence of Electrostatic Double Layer Repulsion*. Physical Review Letters, Volume 75, No 18, 1995.

- [33] KOLNY, J.: *Elektrostatistische Wechselwirkung zwischen positiv und negativ geladenen Nanoteilchen und deren Aggregationsverhalten*. Doktorarbeit, Universität Hamburg, 2002.
- [34] SOMMERFELD, A.: *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Die Naturwissenschaften, Fünfzehnter Jahrgang, Heft 41, 1927.
- [35] BARRON, J. J. und C. ASHTON: *The Effect of Temperature on Conductivity Measurement*. Technical Services Department, Reagecon Diagnostics Ltd.
- [36] REISS, G., E. HASTREITER, H. BRÜCKL und J. VANCEA: *Thickness-dependent thin-film resistivity: Application of quantitative scanning-tunneling microscopy imaging*. Rapid Communications, Physical Review B, 1991.
- [37] TESANOVIC, Z., M. V. JARIC und S. MAEKAWA: *Quantum Transport and Surface Scattering*. Physical Review Letters, Volume 57, Nr.21, 1986.
- [38] TESANOVIC, Z.: *Surface scattering effects in quantum transport*. Journal of Physics C: Solid State Physics, Volume 20, Number 30, 1987.
- [39] BELOBORODOV, I., A. LOPATIN, V. VINOKUR und K. EFETOV: *Granular electronic systems*. REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 79, 2007.
- [40] RECKERS, N.: *Magnetowiderstand von ferromagnetischen elektronenlithographisch hergestellten Leiterbahnen*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2008.
- [41] KNITTEL, I. und U. HARTMANN: *Lorentz magnetoresistance of thin films in the presence of surface scattering and domain structures*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 294, Issue 1, 2005.
- [42] MANNARI, I.: *Electrical Resistance of Ferromagnetic Metal*. Department of Physics, Kyoto University, 1995.
- [43] A. FERTA, P. GRÜNBERG, A. BARTHÉLÉMY F. PETROFF W. ZINN: *Layered magnetic structures: interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volumes 140–144, Part 1, 1995.
- [44] LEE, Y., K. KIM, J. RHEE, Y. KUDRYAVTSEV, V. V. NEMOSHKALENKO und V. G. PROKHOROV: *Electron transport properties of  $\gamma$ -phase Co Ti alloy films with various degrees of long range order*. Physics of Condensed Matter 15(3):451-459, 2000.
- [45] KONDO, J.: *Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys*. Progress of Theoretical Physics, Vol. 32, No. 1, 1964.
- [46] NOVOCONTROL TECHNOLOGIES GMBH&CO.KG: *Spin Coater SCV-10*, URL: [http : //www.novocontrol.de/brochures/SCV10.pdf](http://www.novocontrol.de/brochures/SCV10.pdf), besucht am 08.04.2016.
- [47] CHO, A. und J. ARTHUR: *Molecular Beam Epitaxy*. Progress in Solid-State Chemistry, Vol. 10, 1975.
- [48] FLORY, F.: *Thin Films for Optical Systems*. Marcel Dekker, Inc., 1995.

- [49] IOWA, CENTRAL MICROSCOPY RESEARCH FACILITY THE UNIVERSITY OF: *Scanning Electron Microscopy*, URL: <http://cmrf.research.uiowa.edu/scanning-electron-microscopy>.
- [50] BOGNER, A., P. JOUNEAU, G. THOLLET, D. BASSET und C. GAUTHIER: *A history of scanning electron microscopy developments: Towards "wet-STEM" imaging*. ScienceDirect, Elsevier B.V., 2006.
- [51] ZACH, J. und M. HAIDER: *Aberration correction in a low voltage SEM by a multipole corrector*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1995.
- [52] ERASMUS, S. und K. SMITH: *An automatic focusing and astigmatism correction system for the SEM and CTEM*. Journal of Microscopy, 1982.
- [53] QUANTUM DESIGN: *Physical Property Measurement System Hardware Manual*.
- [54] QUANTUM DESIGN: *Performing Van Der Pauw Resistivity Measurements*, Application Note 1076-304, Rev. A0 Auflage, März 2007.
- [55] WAITS, R. K.: *Sputtered Silicon-Chromium Resistive Films*. Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1968.
- [56] LOGEESWARAN, V. J., N. P. KOBAYASHI, M. SAIF ISLAM, W. WU, P. CHATURVEDI, N. X. FANG, S. Y. WANG und R. S. WILLIAMS: *Ultrasoother Silver Thin Films Deposited with a Germanium Nucleation Layer*. Nano Letters, 2008.
- [57] BARTELL, F. und J. SMITH: *Alteration of Surface Properties of Gold and Silver as Indicated by Contact Angle Measurements*. The Journal of Physical Chemistry, 1953.
- [58] CHOPRA, K., L. BOBB und M. FRANCOMBE: *Electrical Resistivity in thin Single-Crystal Gold Films*. Journal of Applied Physics, Vol. 34, 1962.
- [59] NUNONGAKI, M., M. UCHIDA, Y. KURATOMI und K. MIYAZAKI: *Surface Roughness and Sputtering Yield of HEavily Implanted Surfaces*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1989.
- [60] KUMAR, M. K., M. S. RAMACHANDRA RAO und S. RAMAPRABHU: *Structural, morphological and hydrogen sensing studies on pulsed laser deposited nanostructured palladium thin films*. Jopurnal of Ohysics D: Applied Physics, 2006.
- [61] AALTONEN, T., M. RITALA, T. SAJAVAARA, J. KEINONEN und M. LESKELA: *Atom Layer Deposition of Platinum Thin Films*. Chemistry of Materials, 2003.
- [62] LIU, M.: *A New Method for Measuring Contact Resistance*. Beijing Orient Institute of Measurement & Test Chinese Academy of Space Technology.
- [63] MARCINKOWSKI, M. J. und H. A. LIPSITT: *Electirical Resistivity of Chromium in the Vicinity of the Neel Temperature*. Journal of Applied Physics, 1961.
- [64] GOYA, G. F., T. S. BERQUO, F. C. FONSECA und M. P. MORALES: *Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2003.

- [65] WEINER, L., P. CHIOTTI und H. A. WILHELM: *Temperature Dependence of Electrical Resistivity of Metals*. United States Atomic Energy Commission, 1952.
- [66] SINGLETON, J.: *Band Theory And Electric Properties Of Solids*. Oxford University Press, 2001.
- [67] SHIVAPRASAD, S. und M. ANGADI: *Temperature coefficient of resistance of thin palladium films*. J. Phys. D: Appl. Phys., 13, 1980.
- [68] WHITTLE, G. L., R. CYWINSKI und P. E. CLARK: *Magnetic Field Dependence of the Electrical Resistivity of Co(Ga, Fe) Alloys*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1980.
- [69] ANDREWS, P. V., M. B. WEST und C. R. ROBESON: *The effect of grain boundaries on the electrical resistivity of polycrystalline copper and aluminium*. Philosophical Magazine, 1996.
- [70] MENG, K., J. XIAO, Y. WU, J. MIAO, X. XU, J. ZHAO und Y. JIANG: *Hybrid magnetoresistance in Pt-based multilayers: Effect originated from strong interfacial spin-orbit coupling*. Scientific Reports 6, 2016.

# Anhang

## weitere PPMS-Messungen

Chrom

MBE

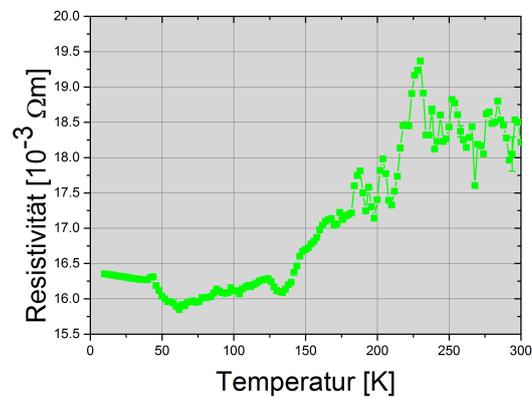
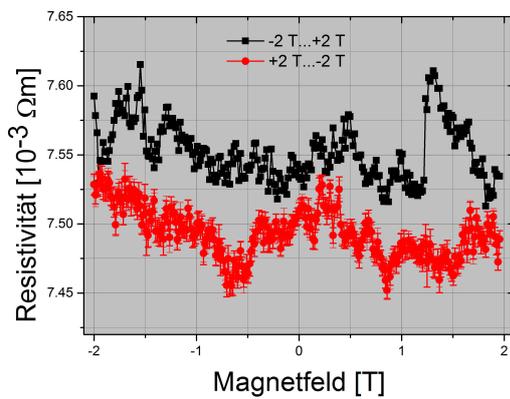


Abbildung 5.1: 50 nm Chromschicht mit NP bei  $H=1$  T.

a)



b)

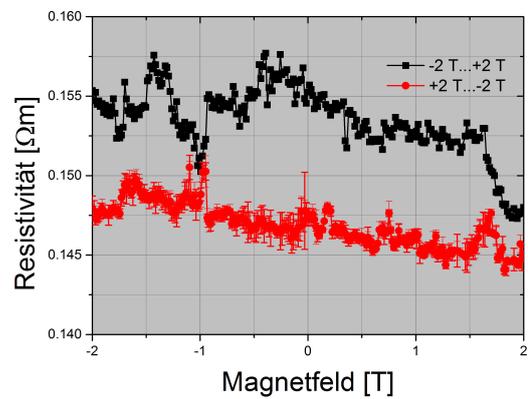
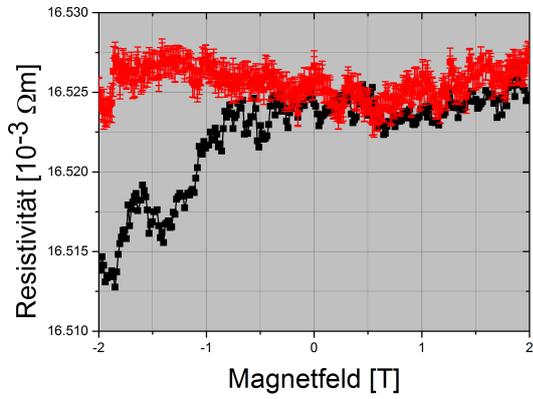


Abbildung 5.2: 5 nm Chromschicht mit NP bei a)  $T=10$  K, b)  $T=300$  K.

a)



b)

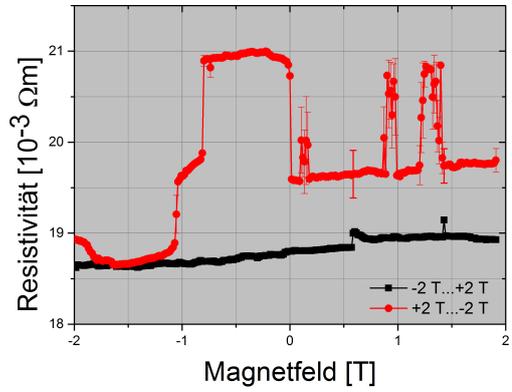
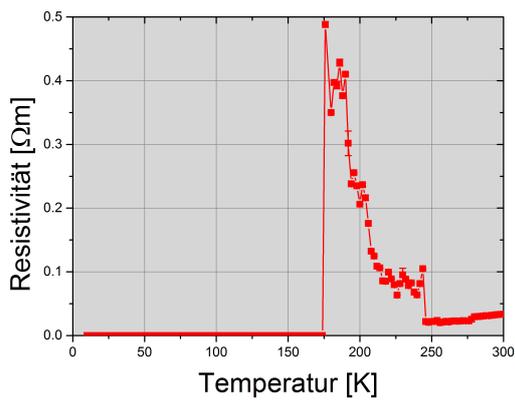


Abbildung 5.3: 50 nm Chromschicht mit NP bei a)  $T=10$  K, b)  $T=300$  K.

a)



b)

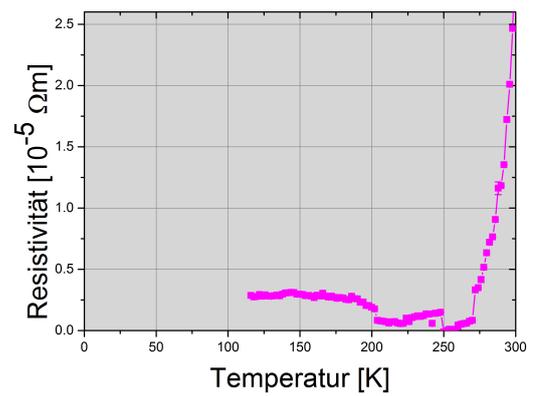
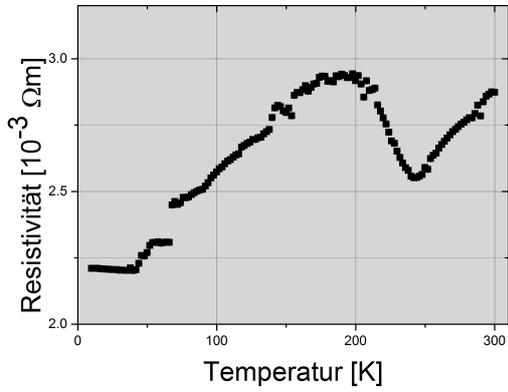


Abbildung 5.4: 5 nm Chromschicht ohne NP bei a)  $H=0$  T, b)  $H=1$  T.

a)



b)

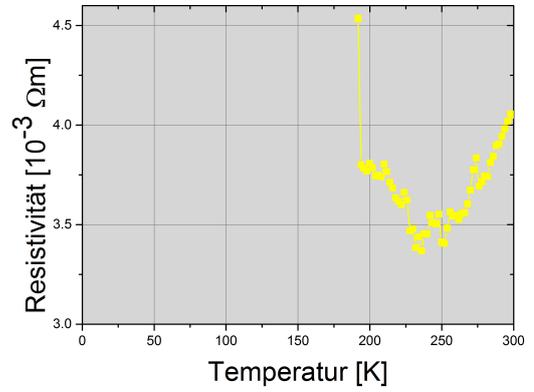


Abbildung 5.5: 50 nm Chromschicht ohne NP bei a)  $H=0$  T, b)  $T=1$  T.

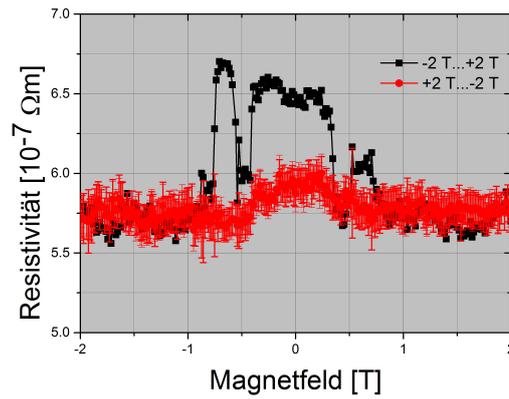
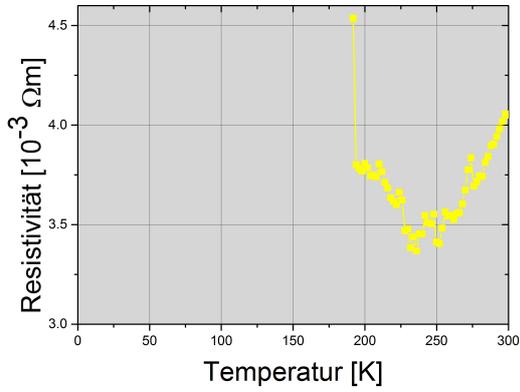


Abbildung 5.6: 5 nm Chromschicht ohne NP bei  $T=10$  K,

a)



b)

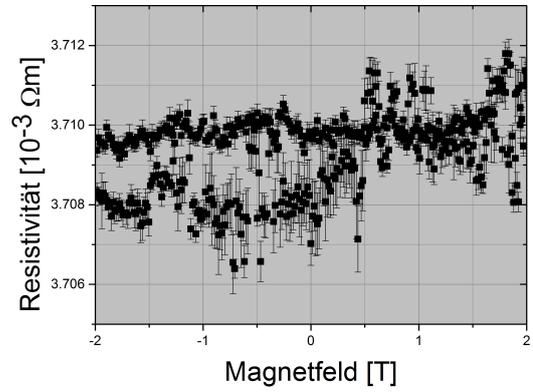
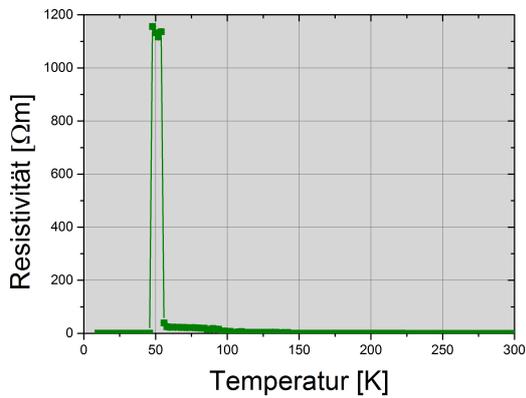


Abbildung 5.7: 5 nm Chromschicht ohne NP bei a)  $H=1$  T, b)  $T=10$  K.

IBS

a)



b)

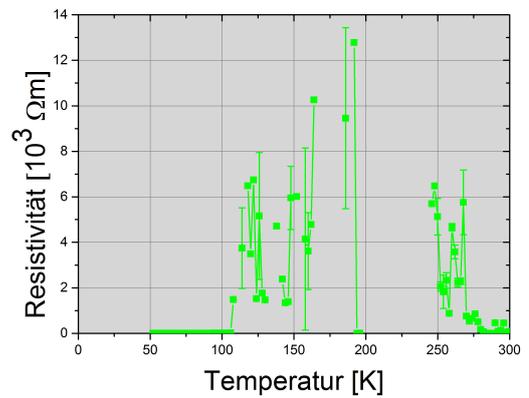
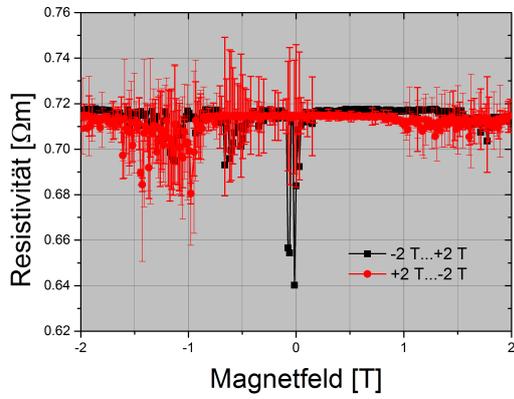


Abbildung 5.8: 50 nm Chromschicht mit NP bei a)  $H=0$  T, b)  $H=1$  T.

a)



b)

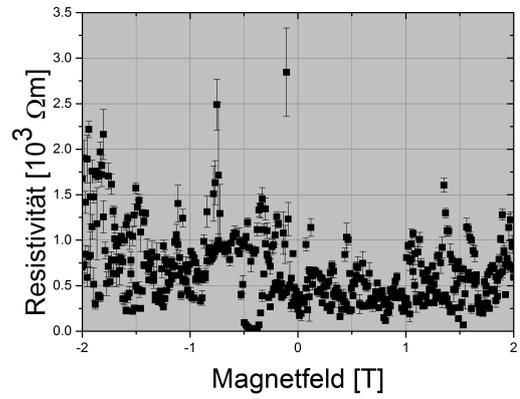
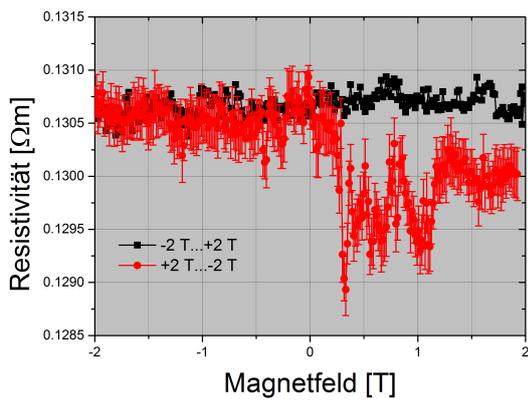


Abbildung 5.9: 50 nm Chromschicht mit NP bei a) 10 K, b) 300 K.

a)



b)

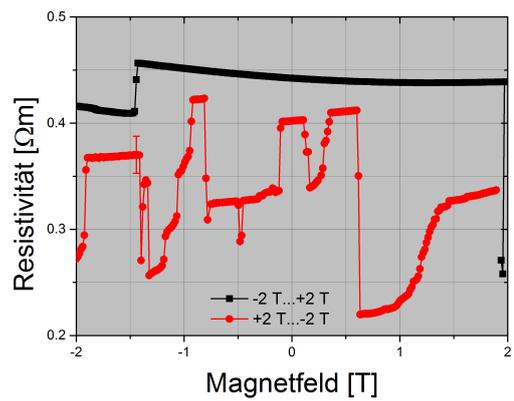
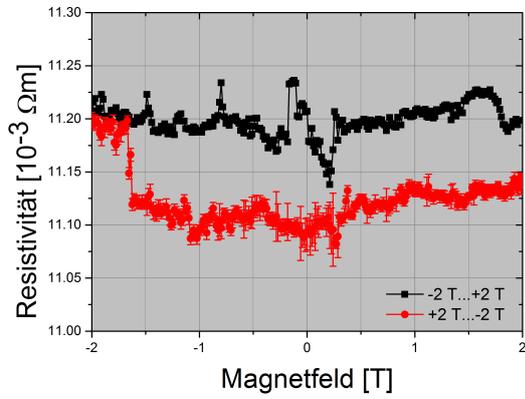


Abbildung 5.10: 5 nm Chromschicht ohne NP bei a) 10 K, b) 300 K.

a)



b)

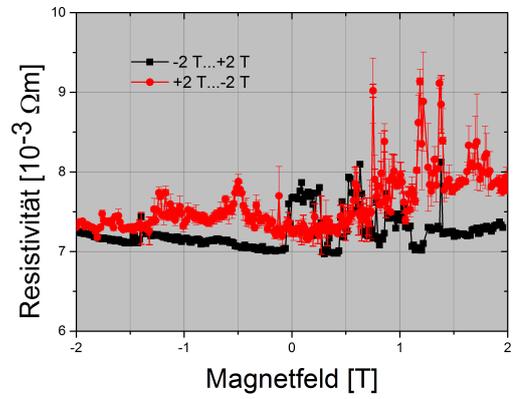
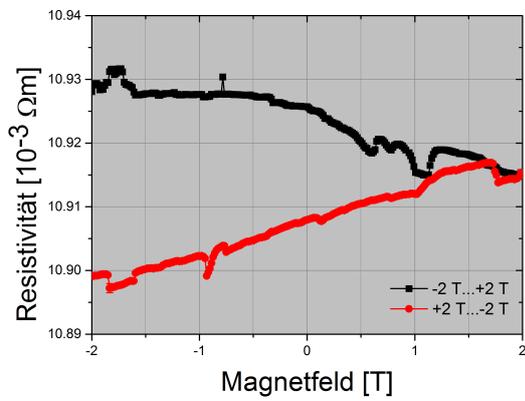


Abbildung 5.11: 50 nm Chromschicht ohne NP bei a) 10 K, b) 300 K.

Gold

MBE

a)



b)

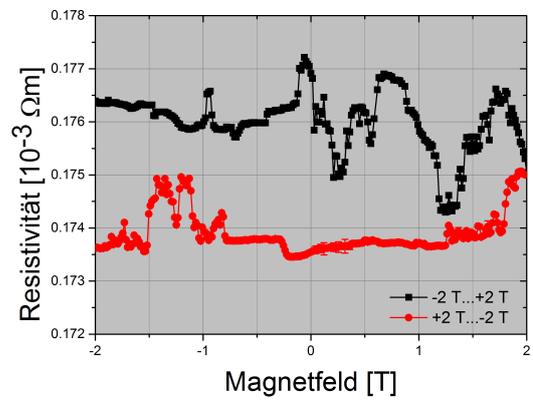
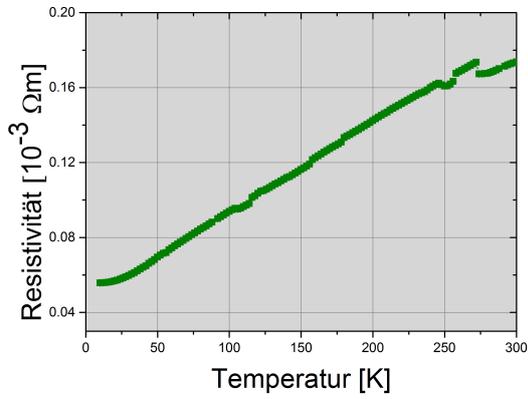


Abbildung 5.12: 10 nm Goldschicht mit NP bei a) mit NP, 300 K, b) ohne NP, 300 K.

a)



b)

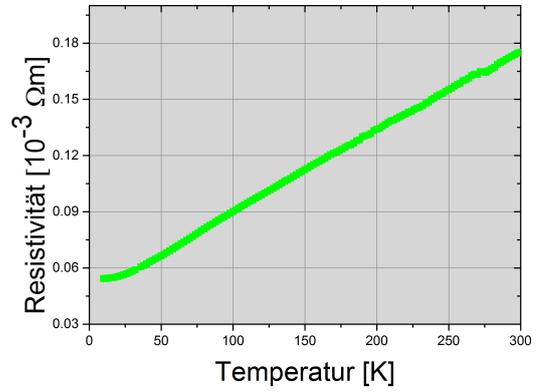
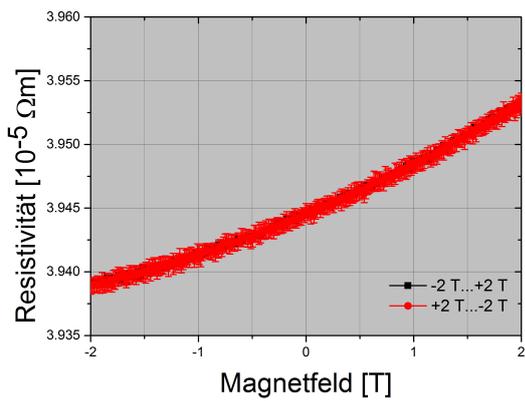


Abbildung 5.13: 50 nm Goldschicht mit NP bei a)  $H=0$  T, b)  $H=1$  T.

a)



b)

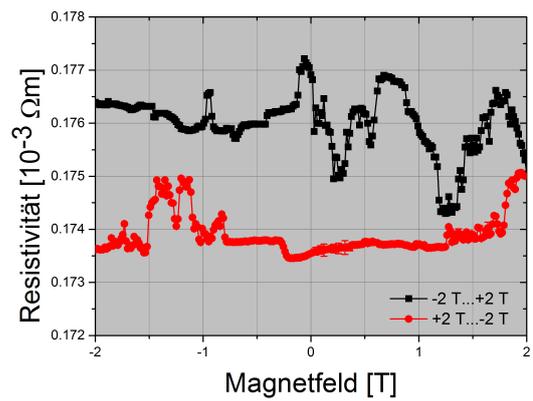
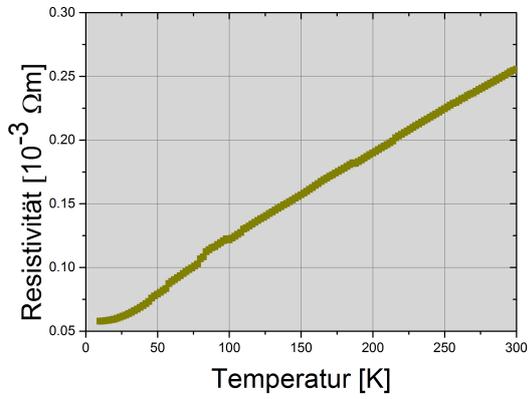


Abbildung 5.14: 10 nm Goldschicht ohne NP bei a) 10 K, b) 300 K.

a)



b)

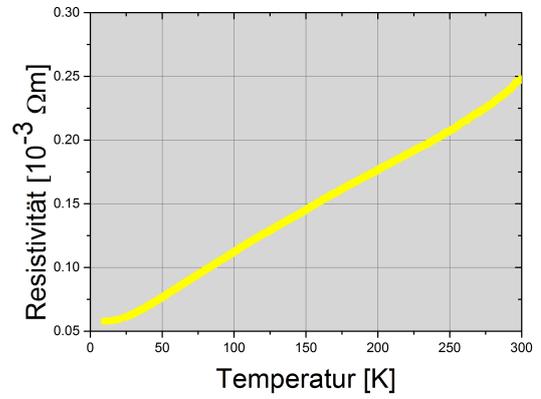
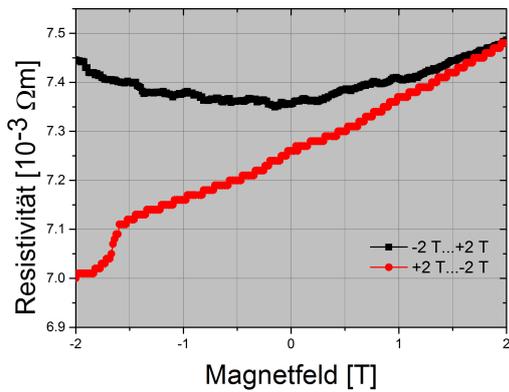


Abbildung 5.15: 50 nm Goldschicht ohne NP bei a)  $H=0$  T, b)  $H=1$  T.

IBS

a)



b)

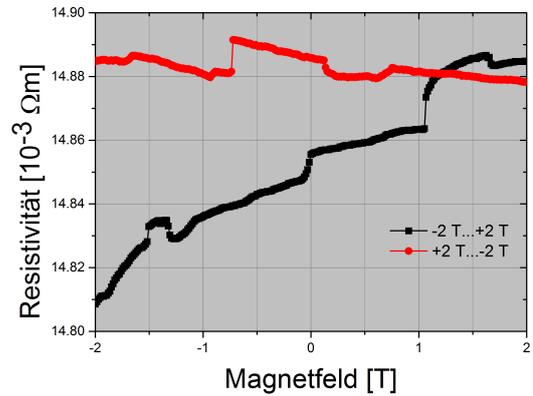
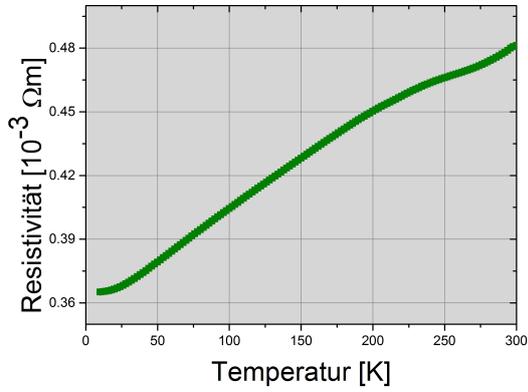


Abbildung 5.16: 5 nm Goldschicht bei 300 K a) mit NP, b) ohne NP.

a)



b)

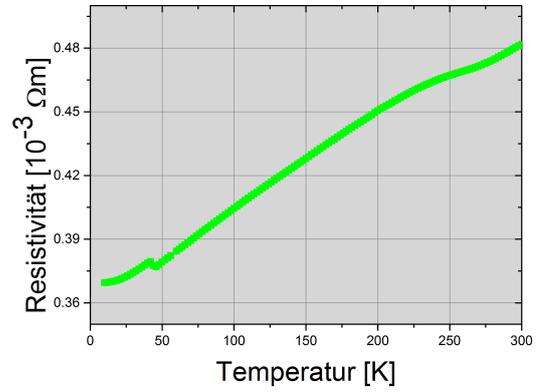
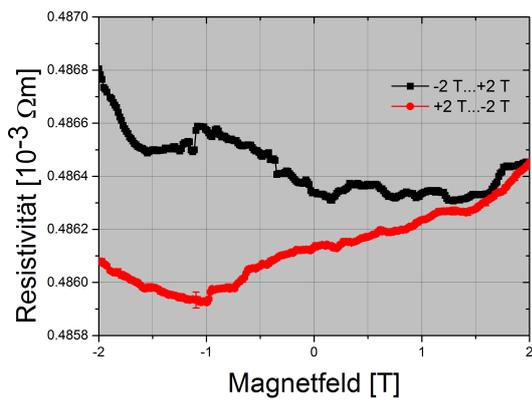


Abbildung 5.17: 50 nm Goldschicht mit NP bei a)  $H=0$  T, b)  $H=1$  T.

a)



b)

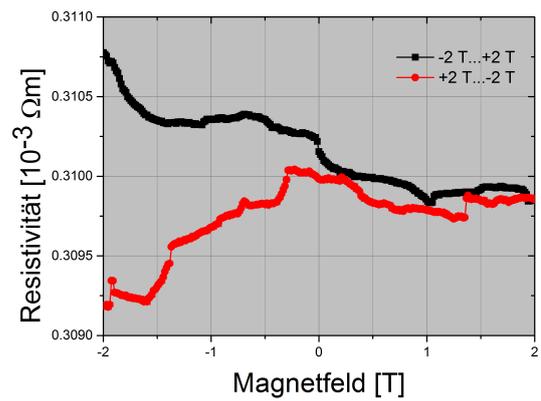
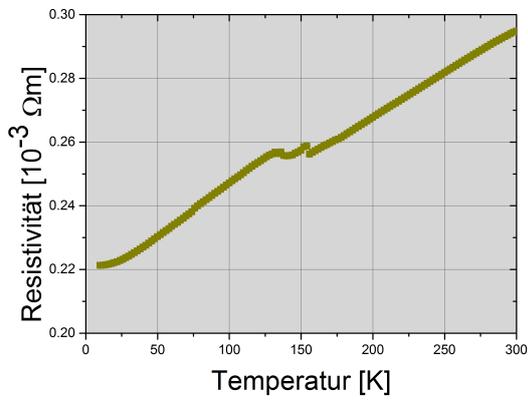


Abbildung 5.18: 50 nm Goldschicht mit NP bei a) mit NP, 300 K, b) ohne NP, 300 K.

a)



b)

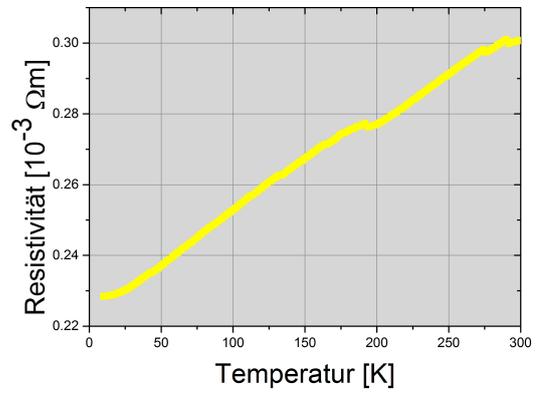
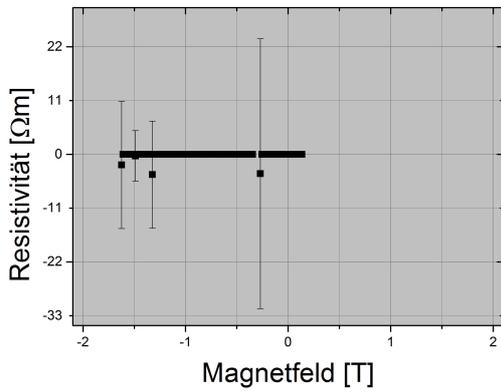


Abbildung 5.19: 50 nm Goldschicht ohne NP bei a)  $H=0$  T, b)  $H=1$  T.

## Palladium

a)



b)

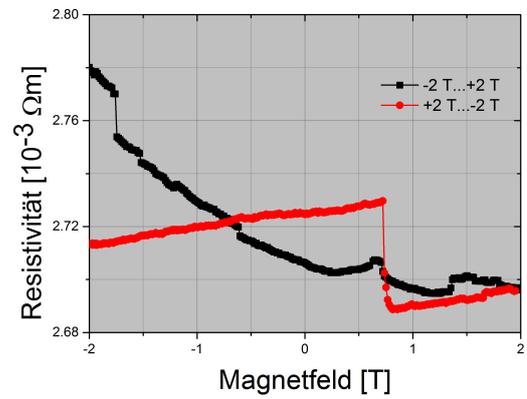
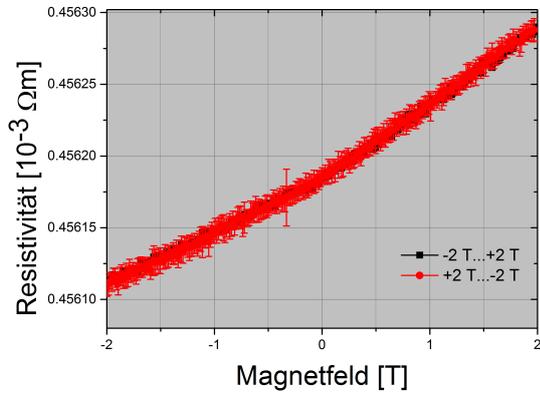


Abbildung 5.20: 50 nm Goldschicht mit NP bei a) mit NP, 300 K, b) ohne NP, 300 K.

a)



b)

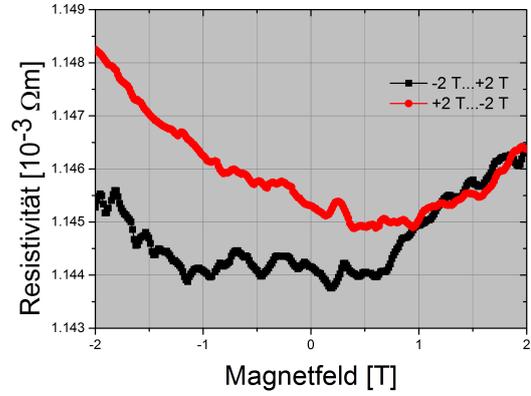
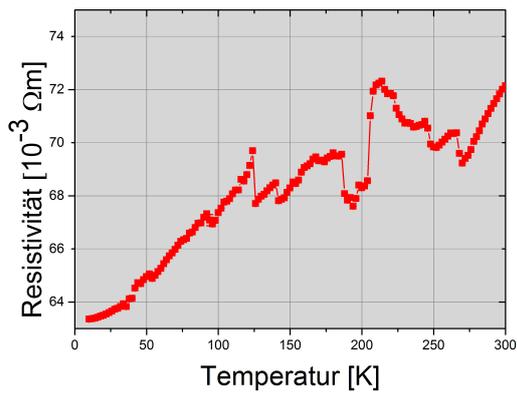


Abbildung 5.21: 50 nm Palladiumschicht mit NP bei a) 10 K, b) 300 K.

a)



b)

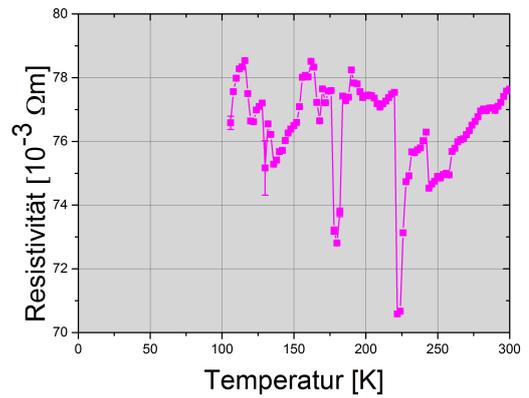
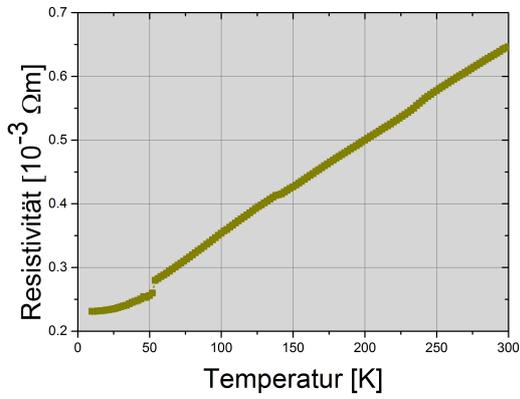


Abbildung 5.22: 5 nm Palladiumschicht ohne NP bei a) H=0 T, b) H=1 T.

a)



b)

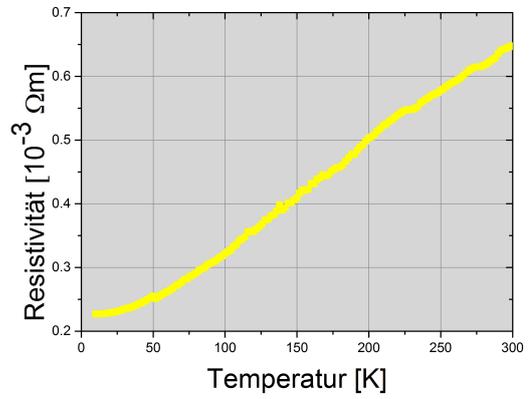
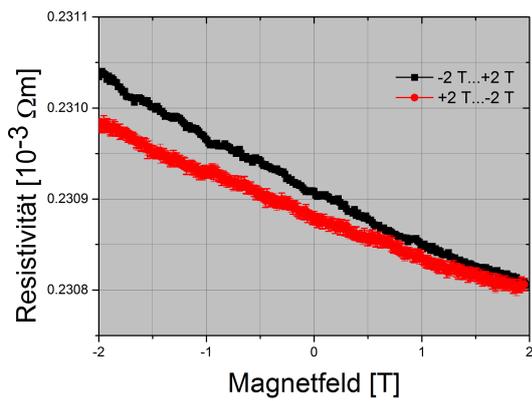


Abbildung 5.23: 50 nm Palladiumschicht ohne NP bei a)  $H=0$  T, b)  $H=1$  T.

a)



b)

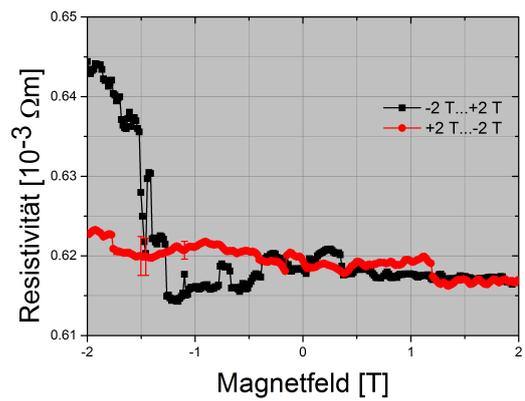
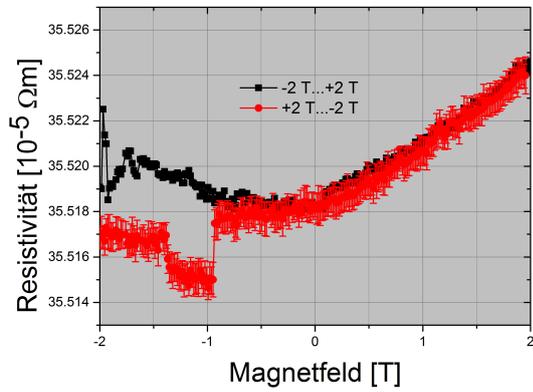


Abbildung 5.24: 50 nm Palladiumschicht ohne NP bei a) 10 K, b) 300 K.

## Platin

a)



b)

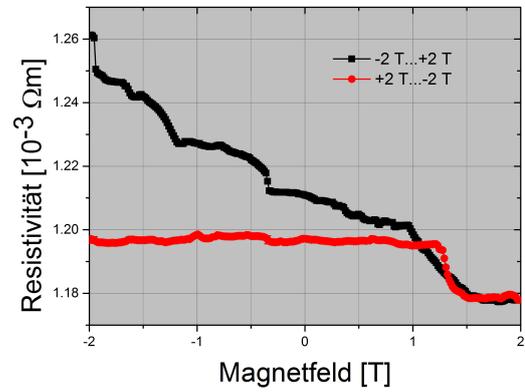


Abbildung 5.25: 50 nm Platinschicht ohne NP bei a) 10 K, b) 300 K.

# Danksagung

Ich möchte mich bei allen Mitgliedern des JCNS-2 für ihre Unterstützung, eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und viele sehr hilfreiche Diskussionen bedanken. Besonders danken möchte ich:

**Prof. Dr. Thomas Brückel** für die Abnahme der Bachelorarbeit und des Bachelorkolloquiums. Außerdem möchte ich mich für die Möglichkeit, an seiner Forschung mitarbeiten zu dürfen, bedanken.

**Prof. Dr. Uwe Klemradt** für die Zweitkorrektur der Arbeit.

**Dr. Oleg Petravic** für eine sehr gute Betreuung der Arbeit, die Organisation der Messzeit am PPMS und viele sehr hilfreiche fachliche Diskussionen.

**Genevieve Wilbs** für eine sehr gute Betreuung, eine Einführung in die Nanophysik und einen großen Einsatz bei der Planung und Durchführung der Arbeit.

**Tobias Cüppers** für viele praktische Tipps und eine sehr gute Einführung in das Institut.

**Jochen Friedrich** für die Einführung und die Messzeit am REM.

**Rene Borowski** für die Einweisung und den Zugang zum Reinraum und dem Plasmaätzter.

**Thomas Jansen** für die Beschichtung der Proben per MBE, IBS und Magnetron-Sputtern.

**Berthold Schmitz** für den technischen Support bei Messungen am PPMS.