

Nanofokus-Röntgenstreuung an komplex magnetoelektrischen Mikrokompositen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Stjepan Božidar Hrkać

Kiel

2016

1. Gutachter: Professor Olaf M. Magnussen

2. Gutachter: Professor Rainer Adlung

Datum der mündlichen Prüfung: Kiel, den 17. Oktober 2016

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 17. Oktober 2016

Abstract

X-Ray Nanodiffraction Studies on Complex Magnetoelectric Microstructures

Complex magnetoelectric microcomposites consisting of quasi one-dimensional crystalline ZnO microrods coupled with a thin film layer of the amorphous magnetostrictive $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ alloy are extensively studied via different X-ray techniques. The aim of this thesis is to understand the mechanical interaction between the piezoelectric and magnetostrictive components at the shared interface. The coating of ZnO microrods by a magnetron sputtering process leads to an intrinsic strain in the order of 10^{-4} within the ZnO crystal structure. The crystal structure at the interface is scanned using nano focused synchrotron radiation to spatially resolve the crystal in the order of the beam size up to 200 nm in one direction. This results in deformation profiles across the microrods. Due to coupling of the magnetostrictive layer with the piezoelectric phase a direct measurement of the magnetically induced strain is performed within the ZnO by an *in situ* applied external magnetic field. The magnetic field induces a strain in the order of 10^{-5} . The absolute value of local intrinsic and magnetic field induced strain at the interface increases as a function of the reciprocal rod diameter. The imaging method based on coherent X-ray bragg diffraction enables virtual reconstruction of the illuminated crystal and its crystal structure deformations within a nanometer resolution. The coating process itself creates an asymmetric strain within the ZnO microrod. The amorphous $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ thin film is studied via small angle and wide angle X-ray scattering in combination with the imaging methods of scanning electron microscopy and magneto-optical Kerr-effect microscopy. The later allows the determination of the magnetic anisotropy of the metallic composite and its magnetization. The structure of the amorphous layer is described using X-ray scattering methods. The magnetostrictive layer generates a characteristic powder diffraction pattern which is identified as elemental Fe crystallites with grain sizes of 6 nm. The small angle scattering indicates an additional layer at the interface. The iron in the alloy seems to oxidate at the interface and creates a thin layer between 1 to 15 nm.

Zusammenfassung

Nanofokus-Röntgenstreuung an komplex magnetoelektrischen Mikrokompositen

Komplex magnetoelektrische Mikrokomposite aus kristallinen Mikronadeln aus dem piezoelektrischen Metalloxid Zinkoxid beschichtet mit einer amorphen magnetostriktiven $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ Legierung werden über Röntgenstreuungsmethoden charakterisiert. Das Ziel der Studien ist die Bestimmung der mechanischen Wechselwirkung zwischen piezoelektrischer und magnetostriktiver Komponente an der Grenzfläche dieser Komposite. Die Beschichtung durch den *Magnetron-Sputtering*-Prozess führt zu einer intrinsischen Deformation in der Größenordnung von 10^{-4} des ZnOs. Die Kristallstruktur an der Grenzfläche wird über synchrotrongenerierte nanofokussierte Röntgenstrahlung lokal in der Größenordnung des Strahls mit bis zu 200 nm abgerastert. Dies erlaubt eine Detektion von Deformationsprofilen der Kristallstruktur. Die Kopplung der magnetostriktiven Schicht mit der piezoelektrischen Phase kann *in situ* über Anlegung externer Magnetfelder untersucht werden, indem die im ZnO Kristall induzierten magnetischen Deformationen gemessen werden. Die magnetfeldinduzierte Deformation liegt im 10^{-5} Bereich. Der Betrag der intrinsischen und magnetfeldinduzierten Deformation steigt als Funktion des reziproken Nadeldurchmessers. Abbildungsmethoden basierend auf kohärenter Röntgenstreuung erlauben die virtuelle Rekonstruktion des beleuchteten Kristalls und dessen Kristallstrukturdeformationen mit einer zweistelligen nm-Auflösung. Die beschichtungsinduzierte Deformationsverteilung innerhalb des ZnO-Kristalls ist asymmetrisch.

Die Analyse der amorphen $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ Schicht erfolgt über die Methoden der Klein- und Weitwinkelröntgenstreuung in Kombination mit den Abbildungsmethoden der Rasterelektronenmikroskopie und der magnetooptischen Kerr-Effekt Mikroskopie. Letztere dient zur Bestimmung der magnetischen Anisotropierichtung des Komposits und dessen Magnetisierung. Die Röntgenstreuungsmethoden beschreiben die Struktur der amorphen Schicht. Das Eisen in der Legierung erzeugt eine charakteristische Pulverstreuung mit Kristallitgrößen um 6 nm. Die Kleinwinkelstreuung weist auf eine zusätzliche Oxidschicht hin. Das Eisen aus der Legierung scheint mit Schichtdicken zwischen 1 und 15 nm zwischen ZnO und der $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ Schicht zu oxidieren.

I was led some time ago to think it very likely [...]

-

John Kerr, Mai 1877 [1]

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Magnetoelektrischer Effekt	5
2.1. Magnetoelektrische Kompositmaterialien	5
2.2. Komplexe mikrostrukturierte Kompositdesigns	7
3. Einführung experimenteller Methoden	9
3.1. Allgemeine Streutheorie	10
3.1.1. Streuung am Kristallgitter	10
3.1.2. Bestimmung der Position und Form eines Bragg-Reflexes	11
3.1.3. Streuung am Pulver	12
3.2. Synchrotronstrahlung	13
3.3. Nanofokussierte Röntgenstreuung	14
3.3.1. Kirkpatrick-Baez-Spiegel	15
3.3.2. Eindimensionale Wellenleiter	15
3.3.3. Mikrofokussierte Weit- und Kleinwinkelstreuung	16
3.4. Bildgebungsverfahren aus kohärenter Röntgenstreuung	17
3.5. Magnetooptische Kerr-Effekt Mikroskopie	20
4. Streuexperimente am Synchrotron	23
4.1. Magnetoelektrische Mikrostackkomposite auf Zinkoxidbasis	23
4.1.1. Flammentransportsynthese	24
4.1.2. Probenpräparation für Röntgenstreuexperimente	24
4.1.3. FeCoSiB Beschichtung	26
4.1.4. Probenvorjustage	28
4.2. Magnetische Probenumgebung	30
4.3. MiNaXS an PETRA III	31
4.3.1. Probenumgebung & Setup	32
4.4. ID13 am ESRF	35
4.4.1. Probenumgebung & Setup	36
4.5. 34-ID-C am APS	38
4.6. Streugeometrie	39
4.6.1. Suchscan	40
4.7. Detektorbildaufbereitung	42
4.7.1. Detektorkorrektur und -übersetzung in Klein- und Weitwinkelkonfiguration	42
4.7.2. Detektorübersetzung in Bragg-Konfiguration	43
5. Räumlich aufgelöste Deformation in magnetoelektrischen quasi-1D Mikrokompositen	45
5.1. Qualitative Strukturunterschiede der Mikronadeln an Laborquellen	45
5.2. Nanofokussierte Rastermessung	48
5.2.1. Linienprofile	53

5.3. Deformation der Kristallstruktur	54
5.3.1. Scherung in Nadelspitzen	58
5.4. Deformation durch externe Magnetfelder	61
5.5. Einführung zur Veröffentlichung: „Local magnetization and strain in single magnetoelectric microrod composites“	66
5.6. Einführung zum Manuskript: „Tuning the intrinsic strain in magnetoelectric microrods to increase its performance“	76
5.6.1. Manuskript „Tuning the intrinsic strain in magnetoelectric microrods to increase its performance“	77
5.6.2. Supplementary Information	83
6. Rekonstruktion der Kristallstruktur durch kohärente Röntgenbeugung	85
6.1. Messungen der Bragg-Reflexe mittels kohärenter Röntgenstreuung	85
6.2. Einführung zum Manuskript: „Bragg CXDI on ZnO microrods with magnetostrictive coating“	87
6.3. Manuskript „Bragg CXDI on ZnO microrods with magnetostrictive coating“	89
6.3.1. Supplementary Information	94
7. Analyse der magnetostruktiven Phase	95
7.1. Rasterelektronenmikroskopie	95
7.2. Magnetische Domänen	96
7.3. Messungen der Weit- und Kleinwinkelstreuung	97
7.4. Analyse der Pulverstreuung	99
7.5. Auswertung Kleinwinkelstreuung	101
8. Zusammenfassung	107
A. Anhang	111
A.1. Magnethalter	111
A.1.1. Technische Details	111
A.1.2. Magnetfeld Kalibrierkurve	111
A.2. Detektorkalibration	115
A.3. Mikrokleinwinkelstreuung unterschiedlicher Winkel und Positionen	116
Literaturverzeichnis	119

1. Einleitung und Motivation

Biomagnetfelder werden durch den Stromfluss aktiver Nervenbahnen (Gehirn: fT-Bereich [2, 3]) und Muskelfasern (Herz: pT-Bereich [4]) lebender Organismen erzeugt. Im Vergleich zu gesunden Organen weist krankhaftes Gewebe Abweichungen des biomagnetischen Flusses auf. Da Magnetfelder im Gegensatz zu elektrischen Feldern weniger stark von organischem Gewebe beeinflusst werden, kann durch eine dreidimensionale Detektion des Biomagnetfeldes das krankhafte Gewebe präziser im Körper lokalisiert [5] werden. Die momentan gängigen Sensoren zur Detektion des biomagnetischen Flusses basieren auf supraleitenden Quanteninterferenzeinheiten (SQUID) [6, 7]. Diese weisen eine Sensitivität von einigen 100 fT [8] auf und sind damit in der Lage die für die Detektion der Biomagnetfelder notwendigen Anforderungen zu ermöglichen. In der medizinischen Diagnostik spielt die Detektion dieser Felder (Magnetoenzephalographie und -kardiographie) jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da die SQUID-Biomagnetfeldsensoren mit hohen Kosten verbunden sind, denn diese müssen dauerhaft durch flüssiges Helium auf eine Arbeitstemperatur von 5 K [9] gekühlt werden. Daraus ergibt sich ein großes instrumentelles Setup, das in einer speziellen, magnetfeldabschirmenden Kammer betrieben werden muss, damit das zu detektierende Signal nicht von Störfeldern wie das Erdmagnetfeld ($\sim 40 \mu\text{T}$ [10]) überdeckt wird. Daher sind stationäre Anwendungen in Krankenhäusern selten und mobile Anwendung bei Noteinsätzen nicht möglich. Eine Miniaturisierung von Biomagnetfeldsensoren bei zusätzlicher Reduzierung des Kostenfaktors ist daher essentiell, um die Magnetoenzephalographie und -kardiographie in der medizinischen Diagnostik als Standardmethode durchzusetzen.

Das interdisziplinäre Projekt ‚Biomagnetic Sensing‘ des Sonderforschungsbereiches *SFB 855* [11] und der Nachfolgeprojekte *PAK 902* und *SFB 1261* beschäftigen sich mit der Erforschung und Entwicklung von passiven, biomagnetischen Festkörpersensoren auf Basis des magnetoelektrischen Effektes (s. Abb. 1.1, Auswahl Veröffentlichungen [12–15]) als potentielle Alternative zu der momentan gängigen SQUID Technologie. Das zu erreichende Ziel dieser Sensoren ist die Detektion dieser menschlichen Biomagnetfelder ohne externe Kühlung und äußere Abschirmung. Weiterhin erlaubt die effektive Anordnung der magnetoelektrischen Sensorelemente zu Rastern eine räumlich aufgelöste dreidimensionale Vektorfeld-Messung [5] der Biomagnetfelder.

Der magnetoelektrische Effekt (Kapitel 2) beschreibt die intrinsische Eigenschaft eines Materials bei Anlegen eines Magnetfeldes ein elektrisches Potential zu induzieren. Bei einem magnetoelektrischen Komposit, bestehend aus einer magnetostriktiven und einer piezoelektrischen Komponente, wird innerhalb des magnetostriktiven Komposits durch ein externes Magnetfeld eine mechanische Deformation erzeugt, die über die mechanische Kopplung an der Grenzfläche in das Piezoelektrikum übertragen wird. Diese Deformation resultiert in einer messbaren elektrischen Spannung [17, 18]. Zur Entwicklung neuartiger Festkörpersensoren auf Basis des indirekten magnetoelektrischen Effektes werden mehrheitlich traditionelle planare Dünnschichtgeometrien betrachtet [19, 20], da diese einfach produziert werden können und ein simples Konzept aufweisen. Neue, alternative Konzepte der Festkörpergeometrie können zu einer Erhöhung der Sensitivität der Sensorelemente führen [21, 22]. Eine Anordnung quasi-eindimensionaler Mikrostabkomposite ist dabei von besonderem Interesse, da durch die stark vergrößerte effektive Oberfläche der Nanostruktur im Vergleich zu

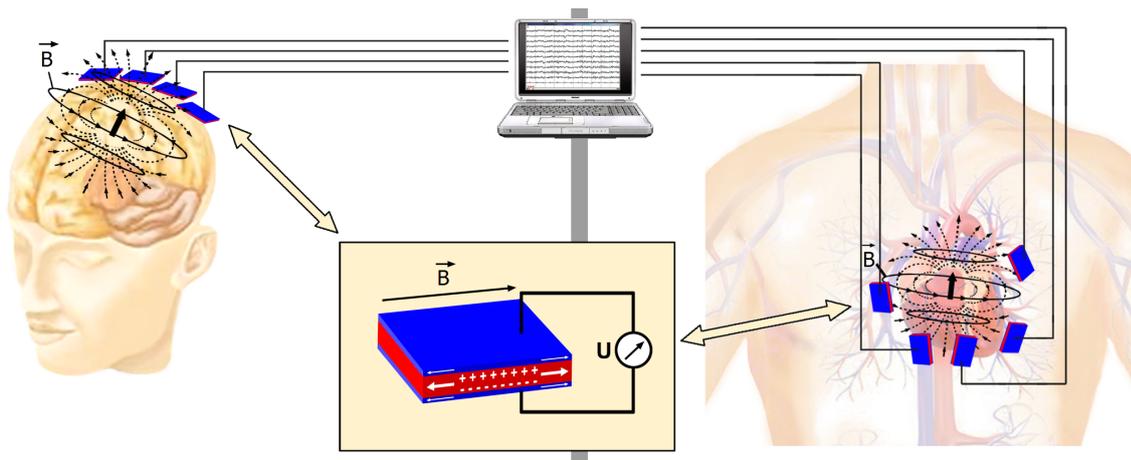


Abbildung 1.1.: Biomagnetfelder werden durch elektrische Ströme aktiver Nervenzellen des Gehirns bzw. durch Herzströme hervorgerufen. Diese werden über ein Sensorarray lokal aufgelöst detektiert. Die Sensoren (Inset) bestehen aus einem magnetoelektrischen Komposit aus einer magnetostriktiven und piezoelektrischen Komponente. Durch die magnetfeldinduzierte Deformation im magnetostriktiven Material wird über den Umweg der mechanischen Kopplung der Grenzflächen eine Deformation im piezoelektrischen Material und damit eine elektrische Polarisation bewirkt. Aus [16].

Dünnschichtelementen eine sensitivere Detektion erreicht werden kann. Dieser Effekt der Sensitivitätssteigerung durch Miniaturisierung findet bereits Anwendung in Gassensoren [23] und erlaubt bei Rasteranordnung von quasi eindimensionalen Nanostrukturen eine bis zu achtmal sensitivere Detektion von Gasen als in Dünnschichtelementen gleichen Volumens [24].

In dieser Arbeit werden Strukturanalysen und Analysen magnetfeldinduzierter Strukturveränderungen in quasi-eindimensionalen, magnetoelektrischen Mikrostrukturen durchgeführt. Im Detail handelt es sich um komplexe Mikrokomposite aus hexagonalen, kristallinen Mikronadeln aus dem piezoelektrischen Metalloxid ZnO (Kapitel 4), die mit einer dünnen Lage aus einer amorphen magnetostriktiven $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ [25] Legierung beschichtet sind. Die ZnO Mikronadeln synthetisieren über die Methode des Flammentransports [26, 27] mit Durchmessern zwischen 1 und $50\ \mu\text{m}$ und Längen bis in den cm-Bereich. Das $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ wird in einer *Magnetron Sputtering* Anlage mit Schichtdicken zwischen 100 und 600 nm auf das ZnO aufgetragen.

Eine Charakterisierung der Komposite erfolgt durch Röntgenstreumethoden (Kapitel 3) in Transmissionsgeometrie. Die Wellenlänge des Röntgenstrahls kombiniert mit der geringen Größe der Mikrokomposite erlauben einen direkten zerstörungsfreien Einblick in die gesamte Struktur. Von besonderem Interesse ist die Komponentengrenzfläche, die aufgrund der Kopplung der einzelnen Komposite eine intrinsische Deformation erfährt und an dieser magnetfeldinduzierte Deformationen stattfinden. Durch eine Fokussierung des Strahls [28–31] in den Nanometerbereich werden über Rastermessungen submikrometeraufgelöste Profile der ZnO Kristallstruktur erzeugt (Kapitel 5). Diese erlauben die *in situ* Beobachtung der an den Grenzflächen auftretenden Deformationen. Zusätzlich zu den Nanofokus-Rastermessungen wird eine moderne Röntgenabbildungsmethode basierend auf kohärenter Röntgenbeugung [32, 33] an diesen Kompositen angewendet (Kapitel 6). Diese erlaubt die dreidimensionale Rekonstruktion der realen Kristallstruktur mit einer räumlichen Auflösung in der Größenordnung der Wellenlänge des verwendeten Röntgenstrahls [33].

Die Charakterisierung amorpher Schichten (Kapitel 7) erfolgt durch die Untersuchung der in Nano-

metersritten aufgelösten Mikroklein- und Weitwinkelstreuung [34,35] zur Bestimmung geordneter Überstrukturen. Komplementär dazu werden die Methoden der Rasterelektronenmikroskopie und der magnetooptischen Kerr-Effekt-Mikroskopie [36] verwendet.

Die hier diskutierten magnetoelektrischen Mikrokomposite dienen als Modellsystem zum allgemeinen Verständnis der Kopplung beider Komponenten in dieser Kompositgeometrie. Das Ziel dieser Dissertation ist die Bestimmung der mechanischen Wechselwirkung zwischen piezoelektrischer und magnetostriktiver Komponente an der gekoppelten Kompositgrenzfläche, die Charakterisierung der daraus entstehenden Compositeigenschaft und die Abhängigkeit dieser Eigenschaften bei Miniaturisierung der Kompositgröße. Ein genaues Verständnis der Kopplung ist zur Verbesserung des indirekten magnetoelektrischen Effektes notwendig. Dies führt zu einer Steigerung der Sensitivität der magnetoelektrischen Strukturen, die die Grundlage einer neuen, hochsensitiven Biomagnetfeld-sensorgeneration bilden kann.

2. Magnetoelektrischer Effekt

Ferroische Materialien [37] bilden das Fundament vieler modernen Technologien. Beispielsweise werden Daten in Festplatten auf Ferromagneten als Domänen mit unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen gespeichert [38, 39] und Ferroelektrika finden in Form von Elektreten [40] - Materialien, die analog zu Magneten ein quasi-permanentes elektrisches Feld erzeugen - Verwendung als Membrane in Schallwandlern von Mikrofonen und Kopfhörern [41]. Ferroika [42] ist dabei ein zusammenfassender Begriff für alle Materialien, die unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur T_c und außerhalb eines magnetischen und elektrischen Feldes und einer mechanischen Deformation eine spontane Ordnung mit langer Reichweite einnehmen. Weiterhin wird innerhalb dieser externen Einflüsse ein weiterer gerichteter Ordnungszustand erreicht. Diese Zustandsänderungen sind nichtlinear und werden durch eine Hysterese beschrieben. Ferroelektrizität beschreibt die spontane Entstehung einer dielektrischen Polarisierung P in einem äußerem elektrischen Feld E , Ferromagnetismus die spontane Entstehung einer Magnetisierung M in einem äußerem magnetischem Feld H und Ferroelastizität die spontane Entstehung einer elastischen Deformation ϵ durch externe mechanische Spannung σ . Multiferroika [43] sind Materialien, die mindestens zwei der drei ferroischen Eigenschaften aufweisen, und sind besonders interessant für Sensoranwendungen zur Messung von Magnetfeldern, Positionen oder Flüssigkeitslevel [44]. Der magnetoelektrische (ME) Effekt ist die Kombination ferroelektrischer, ferromagnetischer und indirekt ferroelastischer Eigenschaften und beschreibt die Ausbildung einer elektrischen Polarisierung P in Abhängigkeit einer externen Magnetfeldstärke H

$$\Delta P = \alpha_{ME} \cdot \Delta H. \quad (2.1)$$

Die Proportionalitätskonstante α_{ME} entspricht dem ME Koeffizienten. Das Schema des direkten ME Effekts ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Auf dem ME Effekt basierende Multiferroika sind die Grundlage für Magnetfeldsensoren.

Bereits 2004 zeigten Dong et al [45], dass durch die Verwendung eines ringförmigen ME Schichtsystems aus dem magnetostruktiven Material $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ (Terfenol-D) und dem piezoelektrischen $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) eine Detektion von AC Magnetfeldern bei Raumtemperatur bis 10^{-9} T zwischen 1 und 1000 Hz möglich ist, und dass diese Werte bei Optimierung der Sensorherstellung gesteigert werden können.

2.1. Magnetoelektrische Kompositmaterialien

Natürlich auftretende einphasige ME Multiferroika sind aufgrund der widersprüchlichen Voraussetzungen¹ für Ferroelektrizität und -magnetismus selten [46] und wurden erstmals 1966 [47] im Boracit $Ni_3B_7O_{13}I$ entdeckt. Eine Messung des ME Koeffizienten aus Gl. 2.1 bei 15 K zeigt einen nied-

¹Ausbildung eines elektrischen Dipols benötigt ein leeres d -Orbital, Ausbildung magnetischer Momente hingegen ein teilweise gefülltes d -Orbitale.

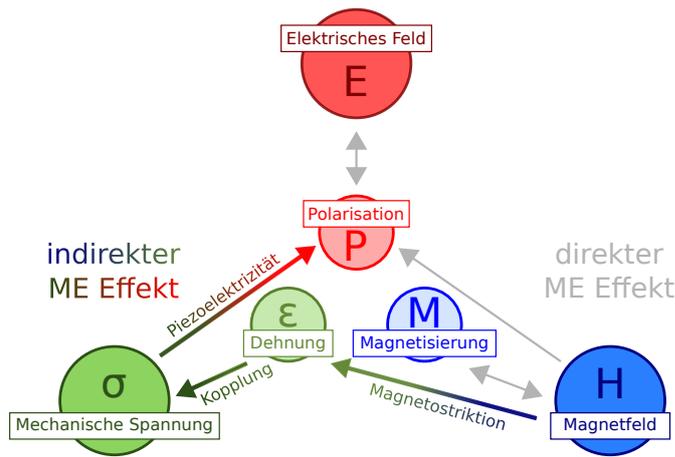


Abbildung 2.1.: Schema des direkten und indirekten magnetoelektrischen Effektes durch Kopplung von Magnetostriktion und Piezoelektrizität.

rigen Wert von $\alpha_{ME} = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ V Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich verliert Boracit bei Temperaturen über 64 K seine multiferroische Eigenschaft und wird zu einem piezoelektrischem Paramagneten. Allgemein weisen einphasige Multiferroika basierend auf Boracit- [48] und Perovskitstrukturen [49, 50] schwache ME Koeffizienten auf, die weit unterhalb Raumtemperatur ihre ME Eigenschaften verlieren. Einphasige Multiferroika finden daher kaum industrielle Anwendungen.

Moderne Verfahren zur Herstellung von heterogenen und nanostrukturierten, multiferroischen Dünnschichtensystemen [17, 18, 51] haben jedoch das Interesse an Multiferroika wiederbelebt. Kompositstrukturen erreichen wesentlich höhere ME Koeffizienten über die Raumtemperatur hinaus [45]. Komposite aus Phasen mit hoher Magnetostriktion (MS) $\partial\epsilon/\partial H$ und Piezoelektrizität (PE) $\partial P/\partial\sigma$ erzeugen an ihrer gemeinsamen Grenzfläche über den Umweg der Deformation durch mechanische Spannung $\partial\sigma/\partial\epsilon$ einen indirekten magnetoelektrischen Effekt $\partial P/\partial H$, der um drei bis fünf Größenordnungen größer als der einphasiger Multiferroika [52] ist. Der ME Effekt von Kompositmaterialien lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\frac{\partial P}{\partial H} = k \frac{\partial P}{\partial\sigma} \frac{\partial\sigma}{\partial\epsilon} \frac{\partial\epsilon}{\partial H},$$

wobei die Kopplung k den prozentualen Übertrag von Deformation und mechanischer Spannung an den entsprechenden Grenzflächen beschreibt. Der indirekte ME Effekt wird in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Magnetoelektrische Komposite transformieren über den Umweg der mechanischen Kopplung die magnetische Feldenergie in elektrische Feldenergie und umgekehrt. Die meisten Studien beschränken sich jedoch auf makroskopische Effekte und die indirekte Bestimmung des ME Koeffizienten. Direkte Untersuchungen der mechanischen Kopplung werden vernachlässigt und als vollständig angenommen. In der Biegebalken-Methode werden freistehende makroskopische 2-2 Dünnschichtkompositssysteme auf Biegebalken durch äußere AC-Magnetfelder in eine resonante Schwingung gebracht [53]. Diese stete makroskopische Veränderungen der Morphologie der Probe führt zu einer messbaren piezoelektrischen Antwort in Form einer elektrischen Spannung. Je nach verwendeten Komponenten erreichen die Biegebalken so ME Koeffizienten von $\alpha_{ME} = 30 \text{ V Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für $50 \times (\text{TbCo}_2/\text{FeCo})$ auf AlN [54] und $\alpha_{ME} = 450 \text{ V Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (FeCoSiB) auf AlN [55] in Raumtemperatur. Eine Kombination mehrerer Biegebalken in eine stimmgabelartige Anordnung [56] hat das Potential, den ME Koeffizienten nicht

nur zu vervielfachen ($\alpha_{ME} = 3433 \text{ V Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sondern führt auch zur Detektion von Magnetfeldern im pT-Bereich.

Eine detaillierte Studie der Kopplung für ein Gesamtverständnis der internen Vorgänge ist notwendig. Zur Bestimmung der Kopplung k wird eine direkte Einsicht in die Kristallstruktur und dessen magnetfeldinduzierte Deformation an der gekoppelten Grenzfläche benötigt. Über die Methode der Röntgenstreuung bei streifendem Einfall zeigt Abes et al [19] erstmals, dass ein *in situ* angelegtes externes Magnetfeld innerhalb der ersten 30 nm der Grenzfläche eines magnetoelektrischen 2-2 ZnO/FeCoSiB Komposits eine magnetfeldinduzierte Kristallstrukturdeformation im ZnO von $\epsilon = 3 \cdot 10^{-5}$ erzeugt. Bei idealer Kopplung müsste diese jedoch der Magnetostraktion des amorphen FeCoSiB ($\lambda_s = 4 \cdot 10^{-5}$) entsprechen [19]. Zusätzlich zeigt C.T. Koops in seiner Dissertation [57], dass die unvollständige Kopplung von magnetostruktivem epitaktisch gewachsenem kristallinem CoFe_2O_4 auf piezoelektrischem $0.72\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.28PbTiO_3 mit $86.5\% \pm 6.4\%$ ein Resultat planarer Defekte der Kristallstruktur direkt an der Grenzfläche ist. Eine unvollständige Kopplung fällt bei indirekten Messungen der ME Koeffizienten nicht auf. Aus einer Optimierung der Kopplung folgt eine Steigerung des ME Koeffizienten.

2.2. Komplexe mikrostrukturierte Kompositdesigns

Alternativ zu den zuvor behandelten 2-2 Systemen finden mikro- und nanostrukturierte ME Komposite mit alternativen 1-1 und 1-3 Geometrien (s. Abb. 2.2) immer mehr Beachtung. Ein direkter Vergleich traditioneller 2-2 Komposite mit einem nm-strukturiertem 1-3 Porensystem zeigt einen substantiellen Anstieg des ME Effektes. Nan et al [58] vergleicht den Einfluss des Kompositdesigns von $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Kompositen auf den damit verbundenen ME Effekt und die magnetfeldinduzierte elektrische Polarisierung. In seiner theoretischen Studie ist die induzierte Polarisierung in 1-3 Nanokompositen bis zu $16\times$ größer als in vergleichbaren planaren Nanokomposite, da in dieser Geometrie starke *in-plane* Dehnungsbehinderung (engl.: *Clamping*) auftritt. Zheng et al [59] bestätigte diese theoretische Studie durch experimentelle Untersuchungen. Weiterhin zeigt Nan [21], dass einzelne makroskopische in Terfenol-D/Epoxie eingebettete PZT Stäbe in 1-1 Geometrie eine Erhöhung des ME Koeffizienten um einen Faktor zwei aufweisen, wenn deren Aspektverhältnis² von fünf auf zehn verdoppelt wird. Der ME Koeffizient wird bei einem Aspektverhältnis von 24 sogar verdreifacht [22]. Durch die Verwendung von Mikro- und Nanostrukturen können je nach Herstellungsverfahren Aspektverhältnisse von 200 [26] oder mehr erreicht werden, was theoretisch die Auswirkungen auf den ME Effekt weiter erhöhen sollte.

Weiterhin erhält ein starrer Zinkoxid-Kristall, wenn dieser in Form dünner Stäbe mit einem Durchmesser im nm-Bereich auftritt, ein gummiartiges elastisches Modul zwischen 0 und 40 mPa [26,60], welches gekoppelt mit einer magnetostruktiven Komponente eine Erhöhung des mechanischen Spannungstransfers zur Folge hat. Dieser Effekt wird bei auf einzelne ZnO Nanofäden basierende Nanokraftsensoren [61] beobachtet.

Diese Studien demonstrieren das Potential komplexer Mikro- und Nanokomposite mit alternativen Strukturen. Die für diese Arbeit auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersuchten Kompositdesigns basieren auf komplexen quasi eindimensionalen 1-1 Mikrostrukturen wie sie in Abb. 2.2 dargestellt sind.

Für ein allgemeines Verständnis des ME Effektes in diesen Kompositdesigns ist eine detaillierte Untersuchung der Grenzflächenvorgänge essentiell. Unterschiedliche Methoden der Röntgenstreuung, wie sie in Kapitel 3 vorgestellt werden, sind in der Lage, die Kristallstrukturdeformation direkt an

²Aspektverhältnis eines Stabes entspricht dem Verhältnis seiner Länge zu seinem Durchmesser

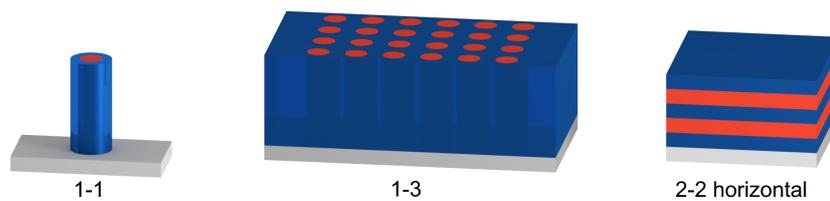


Abbildung 2.2.: Verschiedene ME Mikrokompositdesigns. Piezoelektrische Phase in rot, magnetostruktive Phase in blau.

der Grenzfläche der MS/PE Komposite mit räumlicher Auflösung im nm-Bereich zu untersuchen und zu charakterisieren. Diese Methoden sind jedoch weitestgehend nur auf Materialien anwendbar, die eine wohldefinierte Kristallstruktur aufweisen. Komplementär eingesetzte Methoden wie die magnetooptische Kerr-Effekt Mikroskopie (s. Kap. 3.5) sind in der Lage, die magnetischen Eigenschaften von metallenen Komponenten unabhängig der inneren Struktur zu bestimmen. Eine vollständige Beschreibung des ME Effektes führt zu einer Optimierung der ME Komposite und der darauf basierenden Sensorsysteme.

3. Einführung experimenteller Methoden

Die makroskopisch beobachtbaren Eigenschaften von kristallinen Festkörpern, z.B. magnetische, elektrische oder mechanische Eigenschaften, sind meist ein Ergebnis ihrer mikroskopischen Struktur. Zum Verständnis und für anwendungsbezogene Optimierung dieser Eigenschaften ist eine genaue Kenntnis der mikroskopischen und kristallographischen Struktur unerlässlich. Eine Möglichkeit diese Untersuchungen durchzuführen bietet die Röntgenstreuung, basierend auf der 1895 [62,63] von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckten Röntgenstrahlung und der 1912 [64] von Max von Laue erstmals postulierten und in Zusammenarbeit mit Friedrich und Knipping erfolgreich durchgeführten Streuversuchen. Aus diesen grundlegenden Arbeiten ist in den letzten 100 Jahren eine Vielzahl moderner Methoden entstanden, die eine mikroskopisch und makroskopisch Analyse der Struktur von Kristallen ermöglicht.

Alternative unter anderem bildgebende Verfahren wie die Rastertunnelmikroskopie (STM), die Rasterkraftmikroskopie (AFM) oder die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sind generell potente Methoden zur Untersuchung von Kristallstrukturen, geben im Fall von STM und AFM aber nur Informationen über deren Oberfläche. Zusätzlich müssen diese Strukturen spezielle Bedingungen erfüllen (z.B. Leitfähigkeit bei STM) oder die zu untersuchenden Proben müssen speziell präpariert werden (z.B. durch fokussierte Ionenstrahlung (engl.: *Focused Ion Beam*, FIB) nanometertgedünnte Probenschnitte bei TEM). Hingegen müssen die zu untersuchenden Kristallstrukturen in den unterschiedlichen Röntgentechniken weder bestimmten Anforderungen erfüllen noch speziell präpariert werden. Makroskopische Proben können in Längenskalen von μm bis hin zu cm zerstörungsfrei untersucht werden. Kristallstrukturdeformationen können *in situ* in Abhängigkeit von externen Parametern (z.B. Magnetfeld [19], mechanische Spannung [65]) bis zu einer Auflösung von 10^{-5} gemessen werden. Zusätzlich ist es möglich Informationen über das gesamte Volumen der beleuchteten Probe sowie über deren Oberfläche zu gewinnen. In dieser Arbeit werden bevorzugt mechanische Verspannungen in vergrabenen Grenzflächen von Kompositmaterialien untersucht, weswegen eine direkte Einsicht in das Volumen des Komposits nötig ist. Die zuvor angesprochenen alternativen Methoden finden in diesen Fällen nur eingeschränkt Verwendung, können jedoch komplementär zur Erklärung bestimmter Effekte eingesetzt werden. So werden beispielsweise die Methoden der Röntgendiffraktion, der Transmissionselektronenmikroskopie und der magnetooptischen Kerr-Effekt Mikroskopie kombiniert, um den magnetfeldabhängigen Wechsel kristallographischer Domänen in CoFe_2O_4 zu untersuchen [66].

Die verwendeten Methoden sind die nanofokussierte Röntgendiffraktion, mit der in der Größenordnung des Strahls die lokale Kristallstruktur eine Probe abgerastert werden kann, die Kleinwinkelstreuung, mit der Informationen über makroskopische Überstrukturen gefunden werden können, sowie die kohärente Diffraktionsabbildungsmethode, mit der es möglich ist die Realstruktur von Nanostrukturen über die Kohärenz des Strahls zu rekonstruieren.

Im folgenden Kapitel wird zunächst die allgemeine Röntgenstreuung eingeführt. Daraufhin werden die darauf basierenden und für diese Arbeit relevanten Röntgenmethoden im einzelnen nacheinander vorgestellt. Abschließend wird die komplementär eingesetzte Methode der magnetooptischen Kerr-Effekt Mikroskopie erläutert.

3.1. Allgemeine Streutheorie

Zur Vermittlung eines allgemeinen Verständnisses werden hier die Grundlagen der Röntgenstreuung (engl.: *X-Ray Diffraction*, XRD) erklärt, für vertiefende Definitionen wird auf gängige Lehrbücher [67–69] verwiesen.

Die Röntgenstreuung basiert auf der Streuung von hochenergetischen elektromagnetischen Wellen an Elektronenhüllen im weichen bis hartem Röntgenlichtbereich (200 eV - 200 keV). Typischerweise werden Energien zwischen 5-20 keV verwendet, da dies einer Wellenlänge im Å-Bereich [10^{-10} m] und damit den Atomabständen in einem kristallinen Festkörper entspricht. Die dabei gemachten Annahmen sind für alle hier verwendeten Methoden hinreichend erfüllt.

Elastisch bedeutet, dass beim Streuprozess der Betrag der Energie konstant bleibt. Eintreffendes Licht mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_i , welcher mit $|k| = 2\pi/\lambda$ in der Richtung des Strahls orientiert ist, beleuchtet ein Elektron, wird absorbiert und unter einer neuen Orientierung \mathbf{k}_f verlustfrei emittiert. Der Streuvektor \mathbf{q} ergibt sich aus der Differenz der Wellenvektoren $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$. Die komplexe Amplitude A des an einem Elektron am Ort \mathbf{r} gestreuten Strahls lässt sich schreiben als $A = \exp(i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$. Über geometrische Überlegungen lässt sich der Streuvektor \mathbf{q} direkt als Funktion des messbaren Streuwinkels 2Θ formulieren:

$$q = 2k \cdot \sin(2\Theta/2) = 4\pi/\lambda \cdot \sin(2\Theta/2) \quad (3.1)$$

Es werden zwei weitere Vereinfachungen vorgenommen. Die Fernfeldnäherung besagt, dass die eigentlich sphärischen Wellenfronten der gestreuten Strahlung bei großen Abständen als planar angenommen werden können. Die Born-Näherung besagt, dass sich die Amplituden von Streuvektoren von mehreren beleuchteten Elektronen, wie sie in Festkörpern mit ausgedehnter Masse auftreten, aufsummieren lassen. Im Allgemeinen lautet in Anbetracht der Näherungen die Streuamplitude:

$$A(\mathbf{q}) \propto \sum_{j=1}^N A_j(\mathbf{q}) \propto \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j),$$

bzw.

$$A(\mathbf{q}) \propto \int \left[\sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right] \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \quad (3.2)$$

für den kontinuierlichen Fall. Die δ Funktion gibt die Position der N Elektronen in Bezug auf den Ursprung \mathbf{r} an. Die Summe ist identisch mit der Elektronendichteverteilung ρ . Die Streuamplitude ist direkt proportional zur Fouriertransformation der Elektronendichte.

3.1.1. Streuung am Kristallgitter

Kristalle haben eine geordnete Gitterstruktur und somit auch eine periodisch angeordnete Elektronenverteilung, aufgebaut durch eine in allen drei Raumrichtungen durchgeführte periodisch Anordnung der Einheitszelle, welche durch die Einheitsvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} definiert ist und mit M räumlich wohldefinierten Atomen besetzt ist. Es gibt 14 verschiedene Formen, die eine Einheitszelle annehmen kann: Die 14 Bravaisgitter mit den 7 übergeordneten Strukturen: triklin, monoklin, rhomboedrisch, orthorhombisch, tetragonal, kubisch und hexagonal. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in den Längen und Orientierungen der einzelnen Einheitsvektoren.

Über die Miller-Indizes h , k , l lassen sich entsprechende Gitterebenen im Kristall angeben. Der

Streuvektor steht senkrecht zu der zu untersuchenden Gitterebene, wodurch durch einfache geometrische Umformung der Gitterebenenabstand $d_{hkl} = 2\pi/|\mathbf{q}_{hkl}|$ berechnet wird. Die Verbindung der Definition von Streuvektor und Gitterebenenabstand ergibt die Bragg-Bedingung:

$$m\lambda = 2d_{hkl} \sin(2\Theta/2) \quad (m \in \mathbb{N}). \quad (3.3)$$

Bei Erfüllung der Bragg-Bedingung kommt es beim Winkel Θ und damit an den $[hkl]$ Gitterebenen zu konstruktiver Interferenz. Es entsteht ein Bragg-Reflex.

Mit Hilfe der Born-Näherung und der Geometrie des Gitters wird die Streuamplitude an der Gitterebene $[hkl]$ als Summe der Einzelstreuungen aus 3.2 an jedem Gitterpunkt beschrieben:

$$A(\mathbf{q}) \propto F(\mathbf{q}) \sum \exp[i\mathbf{q}(h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c})], \quad (3.4)$$

wobei F der Strukturfaktor ist:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_k \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_k) \cdot f_k. \quad (3.5)$$

Dieser beinhaltet das Produkt aus Streuvektor q mit jedem in der Einheitszelle im Raum wohldefiniertem Atom \mathbf{u}_k und dessen Formfaktor f_k , das wiederum für jedes einzelne Atom u_k den Beitrag der entsprechenden Elektronendichteverteilung ρ_k beinhaltet. Anders als bei der Streuung an einzelnen Elektronen können Symmetrieeigenschaften des Kristallgitters dazu führen, dass sich die Streuamplituden bei bestimmten Streuvektoren verstärken oder auslöschen. Die gemessene Streuintensität entspricht dem Betragsquadrat der komplexen Streuamplitude $I(\mathbf{q}) \propto |A(\mathbf{q})|^2 = A(\mathbf{q}) \cdot \bar{A}(\mathbf{q})$, welches den Verlust der Phaseninformation zur Folge hat. Die Maxima der Streuamplitude werden Bragg-Reflexe genannt.

3.1.2. Bestimmung der Position und Form eines Bragg-Reflexes

Zur experimentellen Messung der Gitterebenenabstände d_{hkl} ist die exakte Bestimmung der Bragg-Reflex-Position q im reziproken Raum notwendig. Dazu wird die gemessene Streuintensität über den Winkel Θ bzw. über den Streuvektor q aufgetragen. Die Streuintensität wird durch Fitfunktionen angepasst. Die Anpassung der Daten erfolgt über eine nichtlineare *least square* Fitmethode, welche einen gemessenen Datensatz über eine parameterabhängige, problemangepasste Funktion beschreibt. Eine iterative Anpassung der Funktionsparameter wird solange durchgeführt, bis die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen Funktion und beobachteten Datenpunkten minimal wird.

Die in der Röntgendiffraktion gängigen Fitfunktionen für die Beschreibung von Bragg-Reflexen sind die Gauß-Verteilung $G(q)$ [70]

$$G(q) = p_0 + p_1 \cdot \exp \left[\frac{-0.5 \cdot (q - p_2)^2}{\left(\frac{p_3}{2\sqrt{2 \cdot \log(2)}} \right)^2} \right], \quad (3.6)$$

und die Lorentz-Verteilung $L(q_x)$ [71]

$$L(q) = p_0 + p_1 \cdot \frac{1}{1 + \left((q - p_2) / \left(\frac{p_3}{2\sqrt{2 \cdot \log(2)}} \right) \right)^2}. \quad (3.7)$$

Für beide Funktionen entspricht die Amplitude der Verteilung p_1 , die Position der maximalen Intensität p_2 und die Halbwertsbreite (engl.: *Full Width at Half Maximum*, FWHM) p_3 . Der Parameter p_0 beschreibt den Offset detektorbedingten konstanten Hintergrundrauschens.

Idealerweise werden Beugungsprofile durch eine Kombination beider Verteilungen beschrieben [72]. Eine Voigt-Funktion ($V(q) = (G \otimes L)(q)$) ergibt sich aus einer Faltung zwischen einer Gauß-Funktion und einer Lorentz-Funktion. Eine mathematische Faltung zweier Funktionen ist jedoch rechenintensiv und bei großen Datenmengen zeitaufwendig. Als Pseudo-Voigt-Funktion ($V_p(q)$) wird eine Näherung der Voigt-Funktion bezeichnet, in der die Faltung der Gauß- und Lorentz-Funktion durch eine Linearkombination (Gl. 3.8) angenähert wird:

$$V_p(q) = \eta \cdot G(q) + (1 - \eta) \cdot L(q) = p_0 + p_1 \cdot \left(\eta \cdot \exp \left[\frac{-0.5 \cdot (q - p_2)^2}{\left(\frac{p_3}{2\sqrt{2 \cdot \log(2)}} \right)^2} \right] + \frac{(1 - \eta)}{1 + \left((q - p_2) / \left(\frac{p_3}{2\sqrt{2 \cdot \log(2)}} \right) \right)^2} \right). \quad (3.8)$$

Neben den zuvor eingeführten Parametern p_i , beschreibt η mit $0 \leq \eta \leq 1$ das Verhältnis beider Funktionen zueinander an ($\eta = 1$ Gauß-Verteilung, $\eta = 0$ Lorentz-Verteilung). Die über die verwendete Verteilung integrierte Intensität I_{int} berücksichtigt im Gegensatz zur Amplitude die Form des Reflexes. Die in späteren Kapiteln auftretenden Fehler von Amplitude, Position, FWHM und integrierter Intensität ergeben sich aus den Fitfehlern der Pseudo-Voigt-Fitroutinen¹.

Die Position des Bragg-Reflexes wird alternativ durch die Berechnung des Massenschwerpunktes (engl.: *Center of Mass*, cms) der Intensitätsverteilung q_{cms} bestimmt:

$$q_{cms} = \sum_i (q_i \cdot I_i) / I_{int}. \quad (3.9)$$

Dabei ist q_i der Streuvektor jedes einzelnen Schrittes der Messung und I_i die entsprechende Intensität. Die Summe der einzelnen Intensitäten der Messung ist die integrierte Intensität.

$$I_{int} = \sum_i (I_i). \quad (3.10)$$

Diese Methode wird komplementär zum Fitprozess verwendet.

3.1.3. Streuung am Pulver

Ein ausgedehnter Einkristall erzeugt im Idealfall bei Erfüllung der Bragg-Bedingung einen scharfen Bragg-Reflex bei 2Θ in der von \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f aufgespannten Ebene senkrecht zur untersuchten Gitterebene. Handelt es sich bei der Probe um ein polykristallines Pulver, so sind im Allgemeinen die darin enthaltenen Kristallite ungeordnet, bzw. die Kristallite sind in alle Raumrichtungen orientiert. Jeder dieser einzelnen im Idealfall statistisch isotrop verteilten Kristallite erfüllt die Beugungsbedingung für 2Θ , aber durch ihre verschiedenen Orientierungen wird der ausfallende Strahl

¹Wurzel aus dem Quadrat der Diagonalen der Kovarianzmatrix

\mathbf{k}_f in jeden entsprechenden Raumwinkel Ω kegelförmig gestreut. Es treten keine scharf begrenzten Beugungsmaxima auf, stattdessen werden konzentrische Ringe auf dem Detektor beobachtet, sogenannte Debye-Scherrer Ringe, deren Radien sich aus dem 2Θ -Winkel der Bragg-Bedingung ergeben. Werden nur wenige Kristallite beleuchtet, so werden nur vereinzelte Bragg-Reflexe auf diesen Ringen beobachtet. Ein Beispiel für Debye-Scherrer Ringe [Silberbehenat: $\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$] ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Zur optimalen Untersuchung dieser Ringe werden 2D-Detektoren eingesetzt. Pulver aus Kristalliten mit wohldefinierten Gitterebenenabständen werden zur Kalibrierung von 2D Detektoren genutzt. Über die Scherrer-Gleichung [73, 74]

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\Delta q \cos \Theta} \quad (3.11)$$

lässt sich aus der Halbwertsbreite Δq , der Winkelposition Θ , der Wellenlänge des Röntgenstrahls λ und dem Kristall-Formfaktor $K = 0.94$ die Größe der Kristallite D_{hkl} für die entsprechende Orientierung (hkl) abschätzen. Diese Herleitung beruht auf der Annahme von kubischen Kristalliten, ist aber in den meisten Fällen zur Abschätzung der Größe von Kristalliten undefinierter Formen ausreichend.

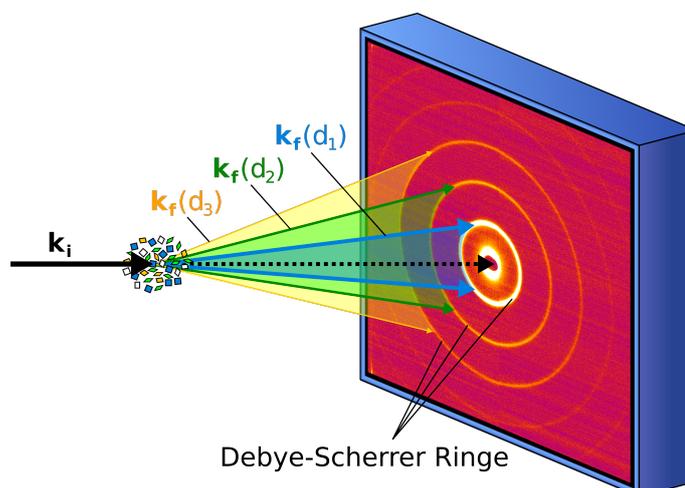


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Pulverdiffraktion. Die austretenden Wellenvektoren streuen aufgrund der isotrop verteilten Kristallite kegelförmig und erzeugen je nach Gitterebenenabstand d_{hkl} unterschiedlich große Ringe. Dargestellt sind die Debye-Scherrer Ringe für AgBh. Durch die bekannten Gitterebenenabstände wird der Detektor kalibriert.

3.2. Synchrotronstrahlung

Laborquellen mit einem Photonenfluss von etwa 10^7 cts/s sind in der Regel für hochauflösende XRD Methoden nicht sensitiv genug. Nur ein Bruchteil der Photonen werden bei diesen sensitiven Methoden gestreut und erfordern hohe Zählzeiten, während die Qualität des Strahls wie dessen Größe oder Divergenz nicht hinreichend gegeben ist. Synchrotronquellen sind Teilchenbeschleuniger, die auf Basis der relativistischen Beschleunigung von Elektronen in Speicherringen mit Durchmessern von 300-800 m hoch brillante und stark gerichtete Bremsstrahlung erzeugen. Diese spezielle Art der Bremsstrahlung, genannt Synchrotronstrahlung, wird über die Ablenkung der Elektronen an Undulatoren erzeugt. Die Qualität des Strahls wird über seine Brillanz angegeben. Diese ergibt sich

aus der Anzahl der Photonen pro Sekunde [s], der Divergenz des Strahls [mrad^2], der Strahlgröße [mm^2] sowie der Anzahl der Photonen, die in die Bandbreite von 0.1% über die zentrale Wellenlänge hineinfallen [0.1% BW]. Synchrotronquellen der 3. Generation weisen eine Brillanz von etwa 10^{20} cts/(s \times $\text{mrad}^2 \times \text{mm}^2 \times 0.1\%$ BW) [75] auf. Der erzeugte Synchrotronstrahl wird durch diverse Optiken in Experimentierhütten geleitet, in denen der Strahl auf die zu untersuchende Probe trifft. Diese lässt sich durch ein Diffraktometer bewegen. Der reflektierte oder gebeugte Strahl trifft auf einen Detektor. Der Strahlengang sowie auch die gesamte Experimentierhütte inklusive Kontrollraum, die zu diesem Strahlengang gehört, werden auch als „Beamline“ (deutsch: Strahlengang) bezeichnet.

Für die Erhebung der Daten wurden die Synchrotronquellen *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble (FR), *Advanced Photon Source* (APS) in Chicago (US) und PETRA III am *Deutschen Elektronen Synchrotron* (DESY) in Hamburg (DE) besucht.

3.3. Nanofokussierte Röntgenstreuung

Monochromatische Synchrotronstrahlung bietet aufgrund ihrer hohen Brillanz eine herausragende Grundlage für XRD Untersuchungen. Trotz ihres geringen Strahlendurchmessers (zweistelliger μm -Bereich) und ihrer geringen Divergenz (einige μrad) weist sie eine hohe Flussdichte auf. Für detaillierte orts aufgelöste Untersuchungen an Proben im sub- μm Bereich, reichen solche Strahlgrößen jedoch nicht aus. Analog zur Fokussierung von optisch sichtbarem Licht durch Glaslinsen, ist es jedoch möglich, weiches und hartes Röntgenlicht mittels speziell für Röntgenstrahlung entwickelte Optiken zu fokussieren. Es gibt drei Kategorien der Fokussierungsoptiken [28]: Brechende Optiken (konkave Metalllinsen [76]), beugende Optiken (Fresnel-Zonenplatten [77]) und reflektierende Optiken (Kirkpatrick-Baez-Spiegel [78]). Bestimmte Beamlines wie ID13 an der ESRF und P03 an PETRA III sind auf nanofokussierte Röntgenstreuung (nXRD) spezialisiert.

Die Realisierung fokussierter Strahlung im sub- μm -Bereich mit hoher Brillanz birgt technische Schwierigkeiten. Das gesamte System aus Optik, Detektor, Diffraktometer und Probe muss eine hohe Stabilität im nm-Bereich aufweisen und das Diffraktometer muss im selben Bereich hochpräzise aber auch reproduzierbare Bewegungen durchführen können. Zusätzlich muss das gesamte System insoweit abgeschirmt werden, dass es frei von mechanischen Störungen äußerer Einflüsse ist. Der Strahlengang kann durch Temperaturschwankungen, Luftströmung und allgemein große Motorbewegungen dejustiert werden. Zusätzlich muss ein Kompromiss zwischen Strahldivergenz und Arbeitsabstand gefunden werden. Je geringer die Divergenz sein soll, desto kleiner wird der Abstand zwischen Optik und Brennpunkt, wodurch der Platz für das experimentelle Setup auf wenige cm begrenzt wird. Aufgrund der Wellenlänge des Röntgenstrahls (0.1-10 Å) ist es theoretisch möglich, den Brennpunkt des Strahls auf die Größe der Wellenlänge zu reduzieren [79]. Die zuvor genannten technischen Limitierungen lassen diesen Idealwert aber experimentell nicht erreichen. Je nach verwendeter Optik und unter optimalen Bedingungen können Strahlgrößen im Brennpunkt im zweistelligen nm-Bereich erreicht werden [28–31].

Das Ziel der Nanofokussierung ist die räumlich hochauflösende Analyse von Mikro- und Nanostrukturen in der Größenordnung des Strahls. Lokale Effekte an Grenz- und Oberflächen an Mikrokompositen ist von besonderem Interesse. Eine technische Herausforderung in dieser Arbeit ist die *in situ* Messung solcher Mikrokomposite in externen Magnetfeldern, eine Störquelle, die nur in den Strahlengang integriert werden kann, wenn die Beamlinekomponenten um die Probenumgebung durch nicht-magnetische Materialien ersetzt werden.

Die im Laufe dieser Arbeit verwendeten auf Reflexion basierende Fokussierungsoptiken sind das

Kirkpatrick-Baez-Spiegelsystem [78] und der eindimensionale Wellenleiter [31].

3.3.1. Kirkpatrick-Baez-Spiegel

Optisch sichtbares Licht unterscheidet sich grundlegend von Röntgenlicht in seinem Brechungsindex. Transparente Medien haben für sichtbares Licht einen Brechungsindex zwischen 1.2 und 2. Der Brechungsindex für Röntgenstrahlung an transparenten Medien ist $n < 1$ [69]. Dieser wird in der Röntgenphysik als $n = 1 - \delta + i\beta$ definiert, wobei die materialspezifischen Konstanten $\delta \approx 10^{-5}$ die Dispersion und β die Absorption des reflektierten Materials beschreibt. Generell ist der Betrag von β kleiner als δ [69]. Daraus ergibt sich ein atypisches Verhalten. Bis zu einem kritischen Winkel $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ herrscht totale externe Reflexion. Dieser Effekt wird für fokussierende Röntgenspiegel ausgenutzt. Aufgrund der Fokussierung des Strahls über Reflexion ist diese Optik frei von chromatischer Aberration.

Kirkpatrick-Baez-Spiegel (KB-Spiegel) [78] können den Strahl auf den sub- μm -Bereich fokussieren. Die Röntgenstrahlen werden an zwei hintereinander und senkrecht zueinander stehenden, elliptisch gekrümmten Zylinderspiegeln reflektiert (s. Abb. 3.2). Diese Spiegel bestehen aus einem beschichteten Siliziumsubstrat und müssen auf einige \AA genau geschliffen sein, da jede Rauigkeit zu Verlust von Strahlintensität durch diffuse Streuung führt, aber auch um eine Verkleinerung des Strahls im Brennpunkt auf $\sim 200 \text{ nm}$ zu ermöglichen. Die Beschichtung besteht aus einer dünnen Schicht aus schweren Edelmetallen (Au, Pt oder Rh), da deren hohe Dichten zu einer Erhöhung der Dispersion und damit zu einem relativ hohen kritischen Winkel ($\alpha_c < 0.3^\circ$) führen. Der Arbeitsabstand von Optik zu Fokuspunkt beträgt mehrere Zentimeter. Dies erlaubt komplexere Halterungen für Proben und deren Probenumgebungen.

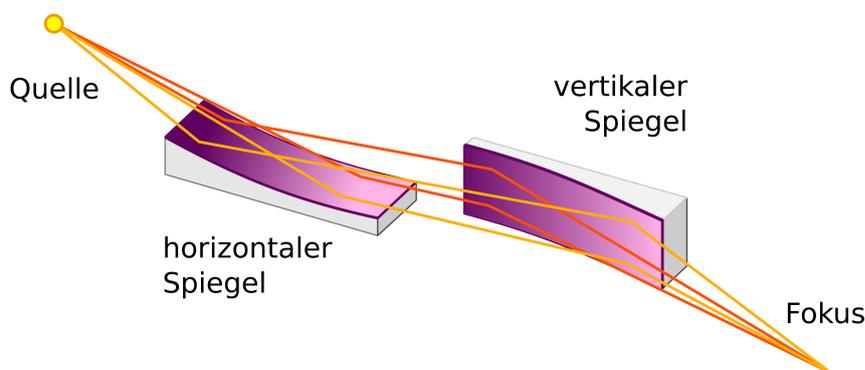


Abbildung 3.2.: Zwei senkrecht zueinander stehende elliptisch geschliffene Spiegel. Die Position von Quelle und Fokuspunkt entspricht den beiden Brennpunkten der Ellipse.

3.3.2. Eindimensionale Wellenleiter

Ein Wellenleiter ist eine kompaktes, wenige Kubikzentimeter großes Multischichtsystem [31] (s. Abb. 3.3). Eine für Röntgenstrahlung transparente Schicht mit einem Brechungsindex nahe dem von Luft n_1 ist ummantelt mit Schichten hohen Brechungsindex n_2 . Nur das auf die mittlere Schicht n_1 einfallende Licht wird durchgelassen, der Rest wird absorbiert. Das Licht wird an den Grenzflächen der optisch dichteren Medien vollständig reflektiert und über die gesamte Strecke mehrfach total reflektiert. Dies führt zur Ausbildung von stehenden Wellen [80]. Die elektromagnetischen Wellen sind kohärent. Da die Produktion von Schichtsystemen im Gegensatz zu kom-

plexeren dreidimensionalen Objekten einfacher ist, ist der meistverwendete Typ des Wellenleiters eindimensional. Das heißt, nur eine Dimension des Strahls wird fokussiert. Der Fokus des Strahls hängt von der Geometrie des Wellenleiters ab. Bei einer Schichtdicke (n_1) von 50 nm, beträgt die Größe des Fokuspunktes in seinem kleinsten Punkt direkt bei Austritt aus dem Wellenleiter 50 nm. Der Strahl, durch seine Reflexion gelenkt, hat direkt bei Austritt aus dem Wellenleiter eine Divergenz, die dem kritischen Winkel des ummantelnden Materials entspricht ($\sim 1-4$ mrad) [35]. Für realistische Anwendungen muss die zu beleuchtende Probe einen gewissen Arbeitsabstand zur Optik haben. Einem Abstand von 3 mm führt bereits zu einer Strahlgröße von 3 μm . Die senkrecht dazu liegende Komponente bleibt relativ konstant und entspricht der Breite des Wellenleiters. Um den Intensitätsverlust bei Abschneiden des einfallenden Strahls zu minimieren, werden Wellenleiter mit anderen Optiken wie KB-Spiegeln kombiniert, die den Strahl auf die transparente Schicht des Wellenleiters fokussieren.

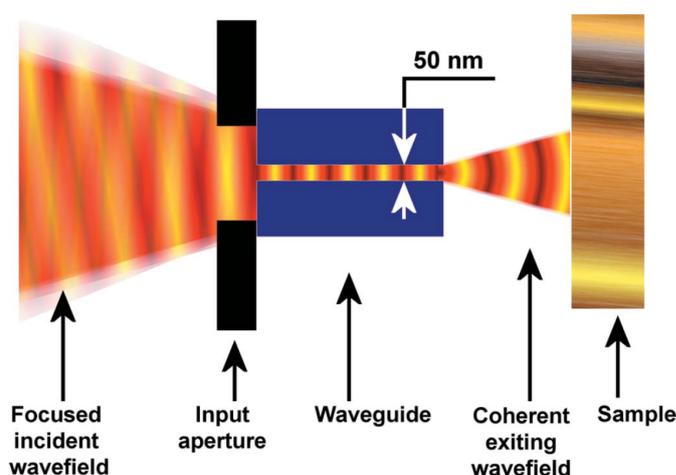


Abbildung 3.3.: Schema eines eindimensionalen Wellenleiters. Der Röntgenstrahl wird in die Öffnung des Wellenleiters gebündelt. Beim Durchqueren des Wellenleiters wird der Strahl mehrfach reflektiert. Dies führt zur Ausbildung einer Kohärenz. Der austretende Strahl divergiert. Aus [81]

3.3.3. Mikrofokussierte Weit- und Kleinwinkelstreuung

Die Hauptanwendung von XRD besteht in der Untersuchung der Gitterstruktur von Kristallen. Die Bragg-Reflexe für die Gitterebenenabstände im Ångström-Bereich treten dabei im q -Raum zwischen $1 \text{ \AA}^{-1} < q < 10 \text{ \AA}^{-1}$ auf. Dies entspricht, abhängig von der verwendeten Energie, in etwa Winkeln ab $2\Theta > 1^\circ$. Im Allgemeinen wird die Untersuchung der Reflexe in diesem Bereich auch als Weitwinkelstreuung (engl.: *Wide Angle X-Ray Scattering*, WAXS) bezeichnet.

Potentiell auftretende Periodizitäten übergeordneter Strukturen können aber auch in größeren Längenskalen wie im nm-Bereich auftreten, sei es durch definierte Nanopartikel in einer amorphen Beschichtung oder durch die mit Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten α -Keratin Proteinfibrillen in Zellulosefasern [82]. Wie aus den Gleichungen 3.1 und 3.3 folgt, werden Nanostrukturen bei kleinen q -Werten ($q < 10 \text{ nm}^{-1}$) und damit verbunden bei kleinen Winkeln sichtbar und durch die Methode der Kleinwinkelstreuung (engl.: *Small Angle X-Ray Scattering*, SAXS) [83] untersucht.

Typischerweise sind die Divergenzen bei mikro- und nanofokussierter Strahlung (s. Kap. 3.3) immer noch ausreichend klein, um diese Methode erfolgreich mit Kleinwinkelstreuung (engl.: *microfocused Small Angle X-Ray Scattering*, μ SAXS) zu kombinieren [34]. Zum Beispiel haben Müller et

al [35] eine Kombination aus KB Spiegeln und Wellenleitern verwendet, um den Röntgenstrahl in den sub- μm - Bereich zu fokussieren und konnten mit einer Divergenz von 2 mrad die Kleinwinkelstreuung von gestreckter PET Folie erfolgreich abbilden. Über die μSAXS Methode ist es möglich übergeordnete Nanostrukturen in einer Probe in der Größenordnung des Strahls abzurastern und so lokale Effekte in ihrer Struktur (z.B. an Grenzflächen) räumlich aufgelöst darzustellen, ohne dabei deren μSAXS -Signal durch das SAXS Signal des gesamten Bulk-Materials zu überstrahlen. Auf nXRD spezialisierte Beamlines wie ID13 am ESRF [84, 85] und P03 an PETRA III [81, 86, 87] sind häufig auch auf μSAXS spezialisiert.

Zur Aufnahme der komplexen SAXS-Signale werden 2D-Detektoren verwendet. Aufgrund des geringen Winkels ($2\Theta \ll 1^\circ$) sind die SAXS-Signale nah am Primärstrahl ($q = 2\Theta = 0$) zu beobachten. Dieser muss während des Messvorganges präzise abgeschnitten werden, da es sonst zu einer Überbeleuchtung des SAXS-Signals kommt und den Detektor beschädigen kann. Ein Strahlstopper (engl.: *Beamstop*) aus stark absorbierenden Materialien (z.B. Tantal) mit einer Fläche senkrecht zum Strahl von $\sim 1 \text{ mm}^2$ wird kurz vor dem Detektor in den Strahlengang platziert. Der Detektor muss einen großen Abstand d zur Probe aufweisen ($d > 1.5 \text{ m}$), um das SAXS-Signal hochauflösend und präzise zu messen. Zur Reduktion von Hintergrundrauschen aufgrund von Luftstreuung und die damit verbundene Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wird in den meisten Fällen ein Vakuum-Strahlrohr mit Kaptonfenstern zwischen Probe und Beamstop platziert.

3.4. Bildgebungsverfahren aus kohärenter Röntgenstreuung

Röntgenstrahlung und Wellen im Allgemeinen sind kohärent, wenn zwei oder mehr Teilbündel der selben Quelle sich räumlich (transversal) und zeitlich (longitudinal) mit einer festen Phasenverschiebung ausbreiten [10]. Die Kohärenzlänge ξ beschreibt dabei den maximalen Gangunterschied dieser Bündel, bei deren Überlagerung noch eine stabile Interferenz gegeben ist. Die in Synchrotronquellen erzeugte kohärente Strahlung hat transversale Kohärenzlänge ξ_T von 10 μm in horizontaler und 50 μm in vertikaler Richtung [88]. Die longitudinale Kohärenzlänge ξ_L ist gegeben durch die Bandbreite des verwendeten Monochromators und beträgt bei auf Kohärenz spezialisierten Beamlines wie 34-ID-C $\xi_L < 0.7 \mu\text{m}$ [88].

In Abschnitt 3.1 wird gezeigt, dass über die traditionelle Röntgenbeugung an Kristallen durch Fouriertransformation der Elektronendichte die Amplitude der gebeugten Welle aus der detektierten Intensität bestimmen wird, die Phaseninformation jedoch verloren geht. Durch die Nutzung von hochkohärenter Röntgenstrahlung kann die Phaseninformation im Fall von finiten Kristallen bei vollständiger Beleuchtung indirekt erfasst werden. Die beleuchtete Nanostruktur lässt sich durch auf Fouriertransformation basierende iterative Prozesse im Realraum vollständig rekonstruieren. Dieses auf kohärenter Röntgenstreuung basierende Bildgebungsverfahren (engl.: *coherent X-Ray Diffraction Imaging*, CXDI) [32, 33] bietet einige Vorteile gegenüber anderen bildgebenden Röntgenabbildungsverfahren (vgl. Kap. 3.3), da die hier beleuchteten Nanostrukturen, sowohl in kristalliner Form wie in ZnO Nanostäben [89, 90] als auch in nicht-kristalliner Form wie in biologischem Gewebe [91], ortsaufgelöst in der Größenordnung der Wellenlänge [33] und ohne zusätzliche Optiken rekonstruiert werden können. Bei nicht-kristallinen Strukturen wird das SAXS-Signal betrachtet, bei Kristallen wird zusätzlich der Bragg-Reflex zur Rekonstruktion (BCXDI) untersucht. Erschwert wird diese Methode jedoch durch einige experimentelle Limitierungen, die diese Technik nicht uneingeschränkt nutzbar machen. Rekonstruktionen der Phase können nur an finiten Kristallen durchgeführt werden, wenn die Kohärenzlänge des Strahls die optische Weglängendifferenz

in diesen Kristallen nicht überschreitet und generell wenn die Kristalle kleiner als die Strahlgröße sind. Verliert der Strahl an Kohärenz, zum Beispiel bei der Untersuchung von hohen Beugungswinkeln, so lässt sich die Rekonstruktion nicht vollständig durchführen.

Im folgenden wird die Beugung an finiten kleinen Kristallen erläutert und die Rekonstruktion der Phase erklärt. Tiefer gehende Erläuterungen und Herleitungen können in [67] nachgelesen werden.

Kohärente Röntgenstreuung an finiten Kristallen

Für finite Kristalle muss die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ des Kristalls aus Gleichung 3.2 mit einer Formfunktion

$$s(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \in V \\ 0, & \mathbf{r} \notin V \end{cases} \quad (3.12)$$

mit dem Volumen V des finiten Kristalls erweitert werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{uc}(\mathbf{r}) \otimes [\rho_{\infty}(\mathbf{r}) \cdot s(\mathbf{r})]. \quad (3.13)$$

Diese ergibt sich aus der Elektronendichte der Einheitszelle $\rho_{uc}(\mathbf{r})$ gefaltet mit der Elektronendichte eines unendlichen idealen Gitters $\rho_{\infty}(\mathbf{r})$ und der Formfunktion. Dies eingesetzt in die allgemeine Amplitude (Gleichung 3.2) und entsprechend ausformuliert ergibt

$$A(\mathbf{q}) = \frac{F(\mathbf{h})}{v} \sum_n s(\mathbf{q} - \mathbf{h}_n), \quad (3.14)$$

wobei v das Volumen der Einheitszelle und $\mathbf{h}_n = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}$ der reziproke Gittervektor ist. Durch die Faltung mit der Formfunktion ergibt sich eine direkte Abhängigkeit der Amplitude zur Formfunktion. Während ‚unendlich‘ ausgedehnte Kristalle in ihrer Amplitude eine δ -Funktion enthalten (Gleichung 3.2) und somit nur scharf begrenzte Bragg-Reflexe bei $\mathbf{q}' = \mathbf{q} - \mathbf{h}_n$ mit $\mathbf{q} \propto \mathbf{h}_n$ aufweisen, ist bei finiten Kristallen die Intensitätsverteilung eines Bragg-Reflex komplizierter:

$$I(\mathbf{q}') = |A(\mathbf{q}')|^2 = \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{v^2} |s_h(\mathbf{q}')^2|. \quad (3.15)$$

Für eine erfolgreiche Rekonstruktion der Nanostruktur muss die gesamte Intensitätsverteilung $I(\mathbf{q}')$ eines Bragg-Reflexes und bei Winkeln nahe des Bragg-Winkels ausgemessen werden.

Die Intensitätsverteilung am Bragg-Reflex durch kohärente Röntgenstrahlung an finiten Kristallen ist vergleichbar mit der Intensitätsverteilung durch kohärentes Laserlicht an einem Spalt. Durch Interferenzen treten Oszillationen senkrecht zur Strahl- und Gitterorientierung auf. Verliert der Strahl an Kohärenz, zum Beispiel durch die Beugung des Strahls an einem Kristall bei zu hohen Winkeln, so verschwimmen die Oszillationen und eine Rekonstruktion wird erschwert.

Iterative Rekonstruktion der Phase

Eine Voraussetzung für eine erfolgreiche Rekonstruktion der beleuchteten Struktur ist die ausreichende Abtastung des Streusignals. Laut dem Shannon-Niquist-Theorem [92] müssen mindestens zwei Punkte pro Oszillation im Interferenzmuster gemessen werden, um die Phase des Streuvektors ohne Informationsverlust rekonstruieren zu können. Ist die Voraussetzung erfüllt, so erfolgt

die Rekonstruktion iterativ durch stetige Fouriertransformation (FFT) und inverse Fouriertransformation (IFFT) der komplexen Amplitude A im reziproken Raum in die Elektronendichte ρ im Realraum et vice versa. In der ersten Iteration wird der gemessene Betrag der Amplitude $|A^{exp}(\mathbf{q})| = \sqrt{I^{exp}(\mathbf{q})}$ durch eine zufällig gewählte Phase ϕ ergänzt, um so eine komplexe Streuamplitude $A'(\mathbf{q}) = |A^{exp}(\mathbf{q})| \exp(i\phi^{1st}(\mathbf{q}))$ zu erhalten. Dies ist der Ausgangspunkt für die weitere Rekonstruktion. Diese wird durch IFFT in die Elektronendichte $\rho'(\mathbf{q})$ transformiert. Über Randbedingungen wird die Elektronendichte angepasst, zum Beispiel indem die Elektronendichte außerhalb des Kristalls auf null gesetzt wird (*Error Reduction Methode* [93]). Diese neue Elektronendichte $\rho(\mathbf{q})$ wird wieder über FFT in die komplexe Streuamplitude $A(\mathbf{q}) = |A^{2nd}(\mathbf{q})| \exp(i\phi^{2nd}(\mathbf{q}))$ transformiert. Im letzten Schritt werden die Randbedingungen angepasst und der Betrag der neuen komplexen Amplitude durch die Ausgangsmessung ersetzt; die Phase bleibt erhalten: $A'(\mathbf{q}) = |A^{exp}(\mathbf{q})| \exp(i\phi^{2nd}(\mathbf{q}))$. Dieser Kreislauf ist schematisch in Abbildung 3.4a dargestellt. Es können tausende Iterationen nötig sein, bis die Phase konvergiert und das so simulierte Streubild dem gemessenen Streubild entspricht (s. Abb. 3.4b). Zur Überprüfung des Ergebnisses werden mehrere Rekonstruktionen mit unterschiedlichen Ausgangsphasen gestartet.

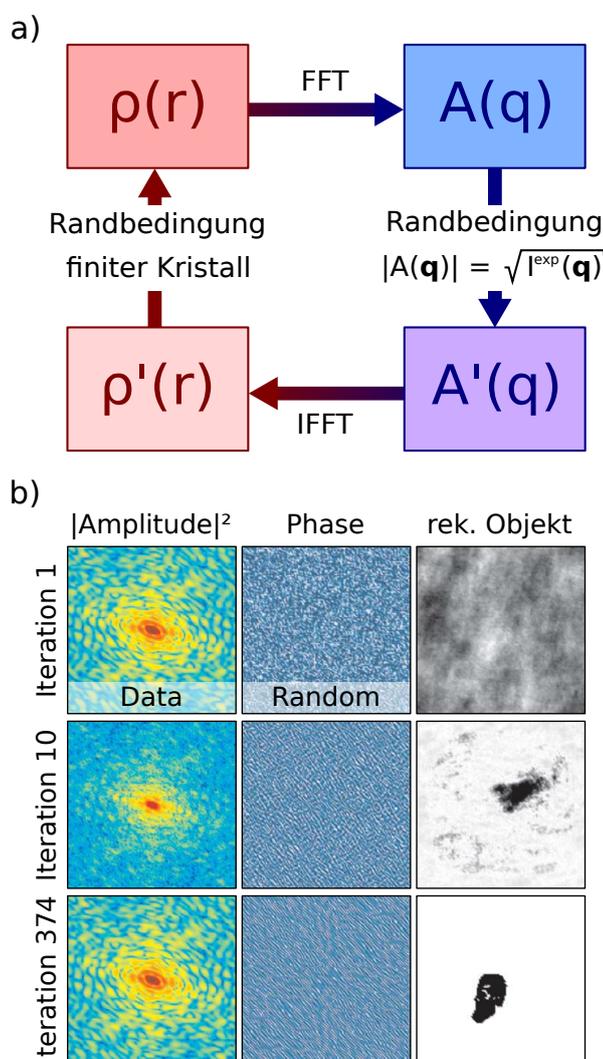


Abbildung 3.4.: (a) Schematische Darstellung der iterativen Rekonstruktion. (b) Beispiel einer iterativen Phasenrekonstruktion eines Porträts von C.W. Röntgen. Nach 374 Iterationen wird die Amplitude, Phase und reale Struktur rekonstruiert. Nach [69].

3.5. Magnetooptische Kerr-Effekt Mikroskopie

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von ferro- und ferrimagnetischen Materialien ist essentiell zum Verständnis des Verhaltens seiner Magnetisierung. Magnetische Domänen sind Regionen innerhalb Volumen- und Dünnschichtproben, in denen die Magnetisierung der einzelnen magnetischen Elementardipole gleichmäßig orientiert ist. Die Domänenbildung ist von C. Kittel in [94] und [95] ausführlich beschrieben. Das gesamte Material ist in mehrere Domänen aufgeteilt, deren Magnetisierungsorientierungen unterschiedlich sein können. Die Ausrichtung magnetischer Domänen ist ein direktes Ergebnis der Minimalisierung der gesamten im System vorhandenen magnetostatischen Energie. Eine schematische Darstellung magnetischer Domänen und der entsprechenden Minimalisierung ist in Abbildung 3.5a-e) zu sehen. Das Verhalten der Domänen steht im direkten Zusammenhang mit der geometrischen Form, der Elastizität und der im Material vorliegenden Anisotropie der Probe sowie den Einflüssen externer Magnetfelder. Domänenwände sind dünne Übergangsbereiche (Eisen: etwa 300 Gitterabstände ≈ 100 nm [96]²) zwischen Domänen, in denen die Richtung der magnetischen Elementardipole graduierlich zwischen den Orientierungen der beiden Domänen wechselt (s. Abb. 3.5f).

Eine Analyse der magnetischen Domänen und dessen Verhalten in externen Magnetfeldern weist direkt auf die magnetischen Eigenschaften des untersuchten Materials hin.

Zu den gängigsten und zeitgleich leistungsstärksten Methoden zur direkten Darstellung und Unter-

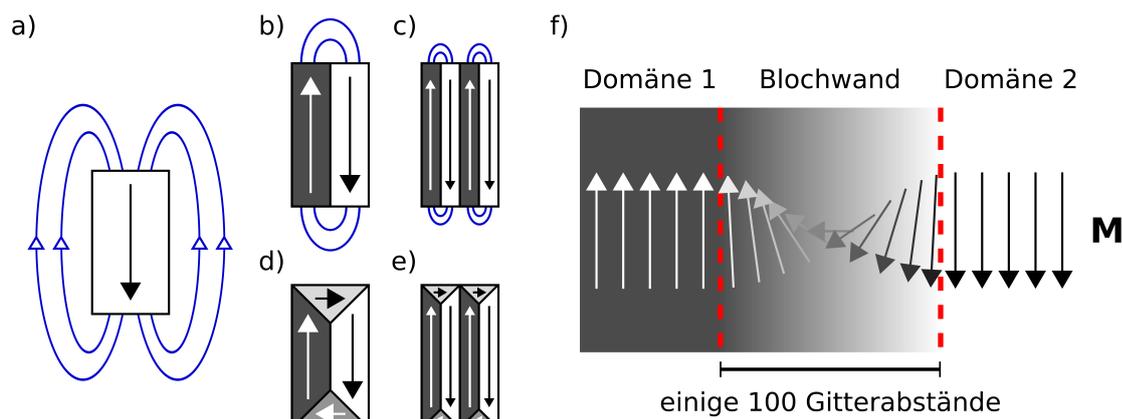


Abbildung 3.5.: (a-e) Schematische Darstellung magnetischer Domänen gleicher Magnetisierungsrichtung. Zur Vermeidung der Erzeugung magnetischer Felder außerhalb der Probe und der damit verbundenen Minimierung der intrinsischen Energie bilden sich antiparallele und senkrechte Domänen entlang des Randes, sogenannte Abschlussdomänen, aus. Allgemein hängt die Domänenbildung von der effektiven Anisotropie, K_a , im Material und seiner magnetostatischen Konstante, K_{ms} , ab. Bei hoher effektiver magnetischer Anisotropie $K_a/K_{ms} \ll 1$, kann das Material eindomänig (a) bleiben, z.B. bei Permanentmagneten. (f) Darstellung einer Domänenwand. Im Übergangsbereich ändert sich die Magnetisierungsrichtung graduierlich bei Eisen über einige 100 Gitterabstände.

suchung magnetischer Domänen zählt die magnetooptische Kerr-Effekt Mikroskopie. Diese erlaubt es, Magnetisierungsprozesse in kleinen Zeitskalen bis hin zu Picosekunden [97] über weite Längenskalen (cm bis μm) zu untersuchen.

Die Funktionsweise eines solchen Mikroskops wird in Abbildung 3.6 dargestellt. Linear polarisiertes

²Die Wanddicke hängt von der Austauschenergie pro Paar benachbarter Spins und entgegenwirkend der Anisotropieenergie ab. Dadurch können auch Domänenwanddicken bis in den μm -Bereich entstehen.

Licht trifft auf eine magnetisierte ferromagnetische Oberfläche und dringt etwa 50 nm [36, 98] in diese metallene Schicht ein. Das reflektierte Licht erfährt den magnetooptischen Kerr-Effekt (MOKE) [1]. Unterschiedliche Phasengeschwindigkeiten innerhalb magnetisierter Materialien erzeugt für rechts- und linksdrehend zirkular polarisierte Wellen unterschiedliche Brechungsindizes [10]. Dies resultiert in einer Phasendifferenz. Der Polarisationszustand des Lichtes erfährt durch die Reflexion eine Transformation von linear polarisiertem zu elliptisch polarisiertem Licht. Zusätzlich wird die Polarisationssebene um den Kerr-Winkel Θ_K rotiert. Dieser Rotationswinkel ist linear proportional zur Magnetisierungsrichtung \mathbf{M} der Domänen.³ Über eine Verzögerungsplatte wird das elliptisch polarisierte Licht wieder in linear polarisiertes Licht transformiert. Die beobachtete Intensität des polarisierten Lichtes ist somit direkt proportional zur Magnetisierungsrichtung der Domänen.

Der schematische und reale Aufbau eines MOKE Mikroskops sind in Abbildung 3.7 zu sehen.

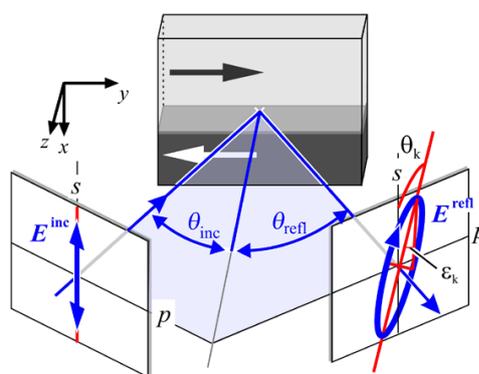


Abbildung 3.6.: Linear polarisiertes Licht E^{inc} mit dem Einfallswinkel Θ_{inc} relativ zur Oberflächennormalen trifft auf eine transversale magnetische Domäne. Der Polarisationswinkel des unter dem Winkel Θ_{refl} reflektierten Lichtes E^{refl} wird durch den Kerr-Effekt um den Winkel Θ_k gedreht. Die Transformation zu elliptisch polarisiertem Licht wird über die Elliptizität ϵ_k beschrieben. Nach [36]

Vier Elektromagneten sind so um den Probenhalter angeordnet, dass zwei in der Ebene der Probenoberfläche zueinander senkrechte Felder angelegt werden können. Eine CCD-Kamera detektiert das polarisierte Licht.

Die Detektion kontrastreicher Domänen wird wie folgt durchgeführt. Vor der Messung wird ein maximales Magnetfeld in Richtung der zu untersuchenden Achse angelegt. Es werden mehrere Bilder als Referenz aufgenommen und gemittelt. Die Probe wird schrittweise entmagnetisiert, und während jedes Schrittes werden die Domänen detektiert. Diese werden anschließend von der Referenz abgezogen, wodurch die Topographie der Probe verschwindet und der Kontrast der beobachteten Domänen erhöht wird. Für eine erfolgreiche Darstellung der Domänen muss eine spekuläre Reflexion des Strahls möglich sein.

Beispiele ausgerichteter magnetischer Domänen anhand einer dünnen metallenen Schicht aus amorphem FeCoSiB (s. Kap. 4.1.3) auf Glas bei 0 mT sind in Abbildung 3.8 aufgeführt. Unter natürlichen Bedingungen sind die Domänen zufällig orientiert. Durch Anlegen eines maximalen Magnetfeldes und des iterativen Reduzierens des Feldes, werden die Domänen parallel bzw. antiparallel zum externen Magnetfeld gerichtet. Die Form und Größe der Domänen bei 0 mT geben direkte Hinweise

³ Eine quantitative Herleitung von Θ_K sowie eine genaue Definition der unterschiedlichen Arten von MOKE (polar, longitudinal, transversal) ist nicht relevant und kann in [36] nachgelesen werden.

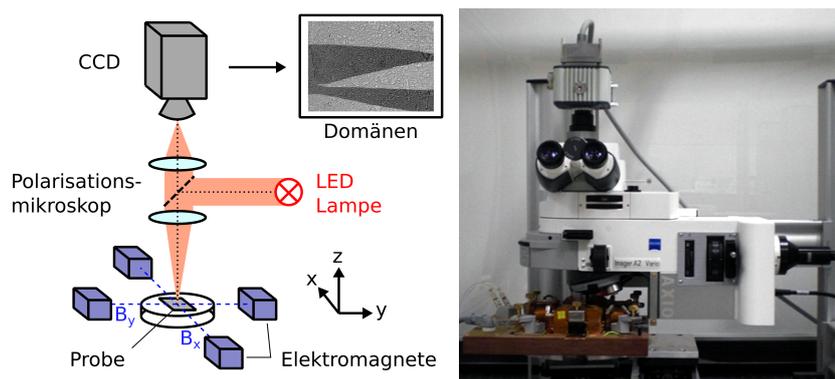


Abbildung 3.7.: links: schematische Darstellung eines MOKE Mikroskops. rechts: Das Kerr Mikroskop der Arbeitsgruppe McCord der Technischen Fakultät der Universität Kiel.

auf die Richtung der Anisotropie des Materials. Wenige, große Domänen weisen auf die magnetisch weiche Achse hin, wohingegen kleine, verästelte Domänen auf die magnetisch harte Achse hinweisen (s. Abb. 3.8). Das Magnetfeld entlang der weichen Achse entspricht der Anisotropiefeldausrichtung. Zur Aufnahme einer Magnetisierungskurve werden Größe und Wachstum der Domänen unter verschiedenen Magnetfeldstärken detektiert. Das Sättigungsmagnetfeld entspricht dem Magnetfeld, unter dem alle Domänen entlang des Magnetfeldes ausgerichtet sind und somit ein Eindomänenzustand entsteht. Alle im Rahmen dieser Arbeit entstandenen MOKE Untersuchungen wurden in

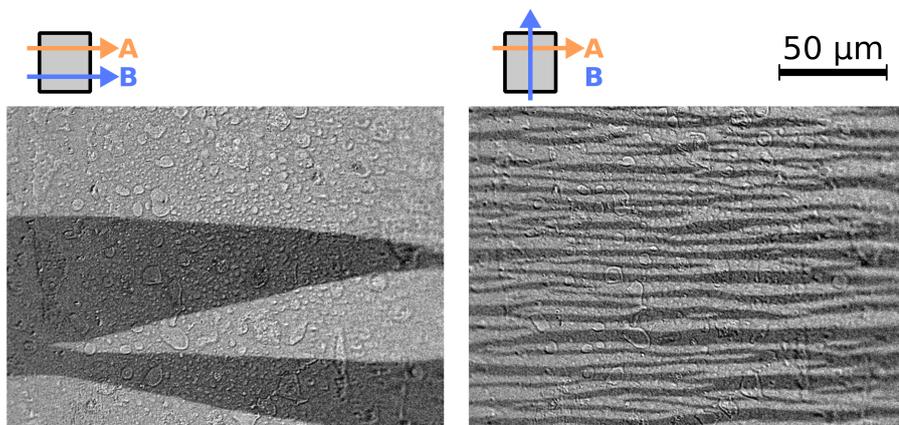


Abbildung 3.8.: Verteilung der magnetischen Domänen von amorphem $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ bei 0 mT auf 1 mm Durchmesser Glaskapillare. (links) nach Anlegen eines Magnetfeldes \mathbf{B} entlang der Anisotropierichtung \mathbf{A} (senkrecht zur Kapillare). Es gibt nur wenige, großflächige Domänen. (rechts) nach Anlegen eines Magnetfeldes \mathbf{B} senkrecht zur Anisotropierichtung \mathbf{A} (entlang der Kapillare). Es gibt viele, kleine, verästelte Domänen.

Kollaboration mit der Arbeitsgruppe *Nanoscale Magnetic Materials* der Technischen Fakultät der Universität Kiel durchgeführt. Ergebnisse dieser komplementär eingesetzten Methode sind in den Kapiteln 5.5 und 7.2 beschrieben.

4. Streuexperimente am Synchrotron

In diesem Kapitel wird das magnetoelektrische Komposit $\text{ZnO}/(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ vorgestellt, das als Modellsystem für die in Kapitel 2 beschriebenen Sensordesigns fungiert. Die Kompositstruktur und dessen Herstellung und Präparation werden vorgestellt.

Weiterhin wird die Durchführung der Röntgenmethoden aus Kapitel 3 an diesen Kompositen beschrieben. Die Durchführung von Streuexperimenten mit *in situ* angelegten Magnetfeldern an magnetoelektrischen quasi eindimensionalen Mikrokompositen erfordert aufgrund des geringen Streuquerschnittes der Nadeln eine hohe Brillanz (s. Kap. 3.2) des Röntgenstrahls, wie sie durch Synchrotronquellen der 3. Generation erzeugt werden. Die Experimente wurden an auf Nanofokussierung (s. Kap. 3.3) spezialisierten Beamlines mehrerer Synchrotronquellen durchgeführt. Dazu zählen die *Nanofocus Endstation* an MiNaXS (*Micro- and Nanofocus X-Ray Scattering*), P03 an PETRA III am *Deutschen Elektronen-Synchrotron* (DESY), und die *Nanofocus Endstation* an ID13, *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF). Diese Beamlines verfügen zusätzlich über die Möglichkeit, nanofokussierte Kleinwinkelstreuungsexperimente (SAXS) (Kap. 3.3.3) durchzuführen. Parallel zu den Weitwinkelmessungen (WAXS) an ID13 wurden daher μ SAXS-Streubilder aufgenommen.

Zusätzlich zu den nXRD Experimenten wurde die moderne Abbildungsmethode mittels kohärenter Bragg-Röntgenstreuung (BCXDI) (s. Kap. 3.4) in Kollaboration mit der *Shpyrko Research Group* der University of California, San Diego, an der *Advanced Photon Source* (APS) angewandt, um Nanostrukturen in der Größenordnung des Strahls im Realraum zu rekonstruieren.

4.1. Magnetoelektrische Mikrostabkomposite auf Zinkoxidbasis

Zinkoxid (ZnO) ist ein Halbleiter, das in der hexagonalen Wurtzit-Typ Struktur mit der Raumgruppe $P6_3mc$ und Kristallparametern $a = b = 3.252 \text{ \AA}$, $c = 5.213 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ kristallisieren (s. Abb. 4.1).

Es kann über einfache Mittel in hoch kristalliner Form in makroskopischen Mengen hergestellt werden (z.B. Flammentransportsynthese [26]) und hat je nach Struktur und Geometrie zahlreiche direkte Anwendungen, wie eine Haftfestigkeitserhöhung, wenn es als Bindemittel in seiner tetrapodalen Form verwendet wird [99], als Trägerstoff in der Medizin aufgrund seiner verschwindend geringen Cytotoxizität [100] oder besonders als piezoelektrische oder piezotronische Komponente aufgrund seines hohen piezoelektrischen [101, 102] und piezotronischen [103] Deformationstensors innerhalb von Kristallen mit hohen Aspektverhältnissen. Sein piezotronischer Deformationstensor ist einer der höchsten im Vergleich zu anderen einkristallinen Halbleitern [104]. Sein höchster Tensor (z-Richtung) entspricht dabei seiner Wachstumsrichtung (c-Achse) und resultiert damit in besonders sensitive quasi-eindimensionale Piezoelektrika für magnetoelektrische Komposite [17, 18, 105].

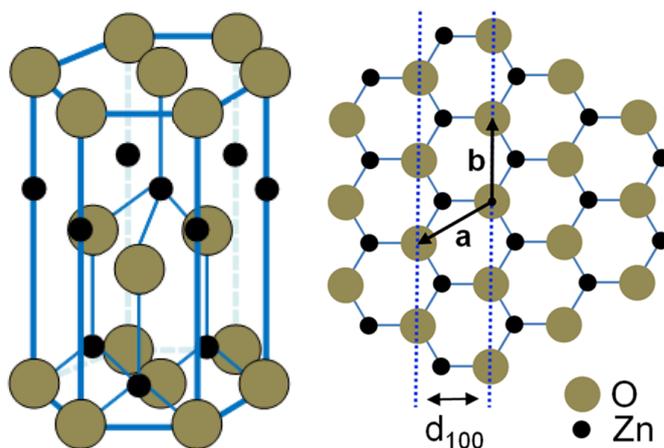


Abbildung 4.1.: Schematisches Strukturmodell von ZnO

4.1.1. Flammentransportsynthese

Die Flammentransportsynthese (FTS) ist eine vergleichsweise simple Methode zur Massenherstellung von komplex nano- und mikrostrukturierten Metalloxiden und wurde von Arbeitsgruppe Adeling am Institut für Materialwissenschaften in Kiel im Rahmen dieses Projektes entwickelt [26,27]. Die FTS erzeugt komplexe, kristalline Strukturen wie Tetrapoden, Segelstrukturen und anderweitig komplexen Netzwerken. Hierbei sind jedoch einzelne freistehende Nadeln durch ihre quasi eindimensionale Geometrie von besonderem Interesse. Piezoelektrische Mikronadeln aus dem Metalloxid ZnO werden in der Arbeitsgruppe *Functional Materials* hergestellt. Der FTS-Prozess wird anhand der Synthese von ZnO Nadeln (Durchmesser: 1-100 μm , Länge: 200-5000 μm) exemplarisch beschrieben.

Die FTS ist ein selbstorganisierter Prozess und wird in Abbildung 4.2 (links) schematisch dargestellt. Metallpulver (hier: 15 g Zink) wird zusammen in einem PVB Polymer- und Ethanolgemisch im Verhältnis 1:1:2 in einer Porzellanschale vermengt. Diese wird in einen offenen Porzellanzyylinder gestellt. Auf den Zylinder kommen Brücken aus Blech, die Silizium-Substrate tragen. Das gesamte System wird in einem nicht vorgeheizten Ofen für 2 Stunden auf 900°C erhitzt. Dabei verbrennt das Ethanolgemisch rückstandslos und das Metall verdampft. Das durch die hohe Temperatur oxidierte Zink steigt als Partikel-Gas-Gemisch auf und wird über die Flamme zum Si-Substrat transportiert, an dem es kristallisiert. Das ZnO wächst entlang seiner c-Achse zu einigen hundert Mikrometer langen Nadeln. In einem Syntheseprozess wachsen mehrere gleichartige Strukturen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen. Die hexagonale Struktur der Nadeln ist in Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (REM) (s. Abb. 4.3) zu erkennen. Je nach Größe der Nadel ist die hexagonale Form bereits in einem optischen Mikroskop erkennbar (s. Abb. 4.5). Die Oberflächennormalen der Facetten entsprechen der $[100]$, $[010]$ und $[1\bar{1}0]$ Orientierung [106], die c-Achse der $[001]$ Orientierung.

4.1.2. Probenpräparation für Röntgenstreuexperimente

Für weitere Produktionsschritte und experimentelle Anwendungen müssen die einkristallinen ZnO Nadeln isoliert werden. Zusätzlich müssen für eine Erfüllung der Bragg-Bedingung diese Nadeln uneingeschränkt um diverse Freiheitsgrade bewegt werden können. Die Halterung der einzelnen

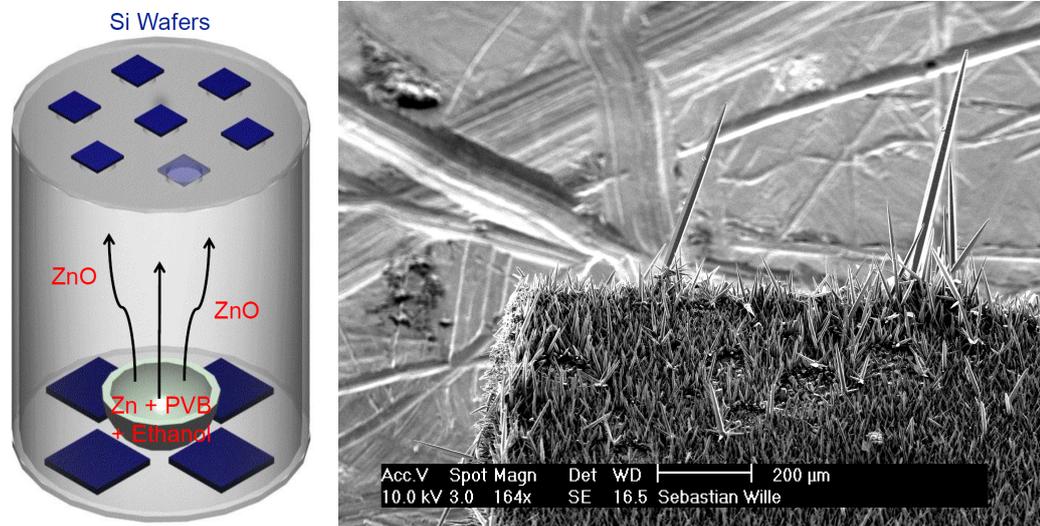


Abbildung 4.2.: (links) Schematisches Modell der Flammentransportsynthese. (rechts) Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Kante eines Si-Substrats nach der Kristallisation von ZnO durch die Flammentransportsynthese.

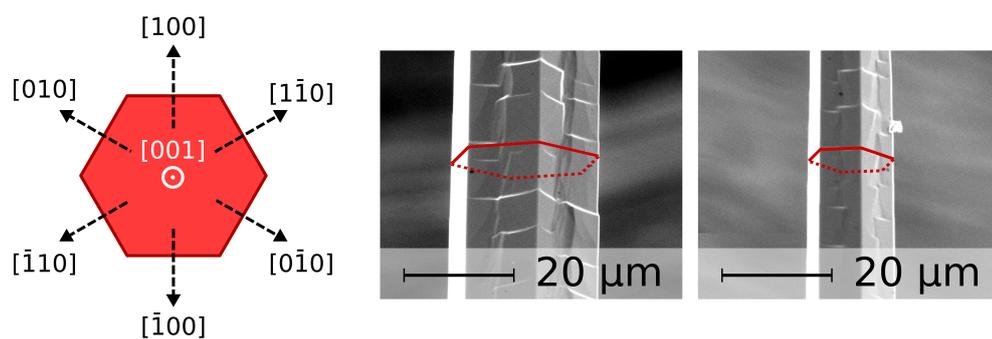


Abbildung 4.3.: (links) Orientierung der Facetten $[hkl]$. (rechts) Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zweier ZnO Nadeln aus der Flammentransportsynthese. Die Facetten bilden eine hexagonale Struktur.

freistehenden Nadeln muss so gewählt werden, dass sie die Röntgenstrahlung weder absorbiert, abschirmt oder selbst streut. Der Probenpräparationsprozess wird im Folgenden Absatz zusammengefasst.

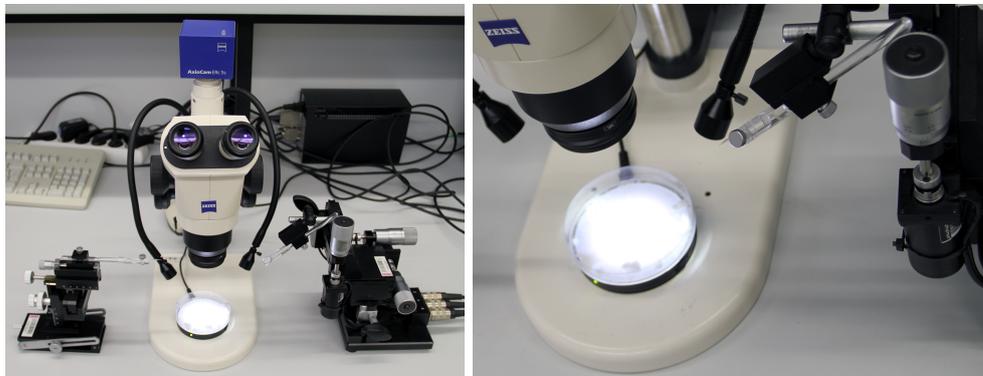


Abbildung 4.4.: Aufbau aus optischem Stereomikroskop und manuellem und motorisiertem Mikromanipulator zur Isolation und Präparation einzelner ZnO Mikronadeln.

Zunächst werden die ZnO Nadeln nach dem Wachstum vom Si-Wafer getrennt und in eine Petrischale gesammelt. Als Halterung werden handelsübliche Glaskapillare mit Durchmesser von 1 mm und Wanddicke von 0.1 mm verwendet. Ein Ende dieser Kapillare wird mit einem Glaspipettenzieher (Heka: PIP5) auf ca. 5-80 μm gedünnt. Diese wird in einen manuellen Mikromanipulator eingespannt. Über eine zweite gedünnte Glaskapillare mit einer Spitze $< 1 \mu\text{m}$ werden über einen schwach haftenden Kleber oder über Elektrostatik einzelne Nadeln unter einem optischen Stereomikroskop (Zeiss: Stemi 2000-C, 5 \times Vergrößerung, AxioCam ERc 5s) sortiert und aufgehoben.¹ Das Setup ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Diese schwach haftende ZnO Nadel wird von der zweiten Kapillare entlang seiner c-Achse in die erste Kapillare geführt. Dazu wird die zweite Kapillare an einen motorisierten 3-Achsen Mikromanipulator angebracht (Märzhäuser Wetzlar: HS6/3). Die erste Kapillare wird in Ethyl-2-Cyanacrylat² mit niedriger dynamischen Viskosität $\eta = 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ getaucht. Dieser Klebstoff ist komplett unsichtbar für Röntgenstrahlung und fügt der Kristallstruktur der Probe keine mechanische Spannung zu. Durch die niedrige Viskosität und den kleinen Kapillarinnendurchmesser wird der Klebstoff in den Hohlraum gesogen. Unter dem Stereomikroskops wird über den motorisierten Mikromanipulator die ZnO Nadel in die Öffnung der Kapillare geführt. Bedingt durch den Kleber wird die Nadel angesaugt und haftet an der Innenseite der Öffnung. Über die zweite Kapillare wird der Winkel der ZnO Nadel so angepasst, dass die c-Achse der ZnO Nadel parallel zur Glaskapillaren ist. Diese wird gehalten, bis der Klebstoff getrocknet ist. Zur Stärkung der leicht zerbrechlichen Glaskapillaren wird ein Kunststoffmantel mit 1 mm Durchmesser (Schrumpfschlauch) um die Kapillare gestülpt.

4.1.3. FeCoSiB Beschichtung

Zur Herstellung von ME Kompositen aus isolierten PE ZnO Nadeln werden diese mit einem magnetostriktiven Material kombiniert. Das amorphe $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (FeCoSiB) mit einer

¹Dafür eignet sich vor allem die Feinmotorik der eigenen Hand.

²Handelsname Uhu Sekundenkleber blitzschnell Präzision flüssig

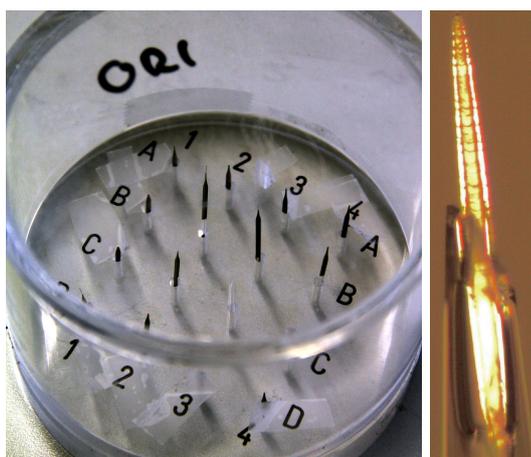


Abbildung 4.5.: (links) Transportbox zur Aufbewahrung von 16 Glaskapillaren. (rechts) Nahaufnahme einer ZnO-Mikronadel an der Spitze einer gedünnten Glaskapillare.

Reinheit von 3N5 des Herstellers *FHR Anlagenbau* als auch *Evochem* wird verwendet, welches einen hohen ME Effekt bei niedrigen Magnetfeldern aufweist [25]. Seine Magnetostriktion beträgt $\lambda_s \approx 4 \cdot 10^{-5}$ [20] bei einem Sättigungsmagnetfeld von $H_s \approx 2$ mT [19] bei traditionellen 2-2 Kompositen. Zudem bietet es eine hohe Permeabilität sowie ein hohes Magnetostruktionsderivat $\Delta\lambda/\Delta H$.

Die Nadeln werden in der Magneton-Sputter-Anlage CS 730 S von Ardenne im Kieler *Nanolab* der Technischen Fakultät durch die Arbeitsgruppe *Inorganic Functional Materials* beschichtet. In Tabelle 4.1 sind die Sputterparameter für FeCoSiB angegeben. Für eine vollständige magnetostruktive

$(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$	8" Target, 4 mm Dicke
Leistung	200 W _{RF}
Druck	$6e^{-3}$ mbar
Argon	40 sccm Ar
Magnetfeld	10 mT Magnetfeld
Bsp. Schicht 1	500 nm → gemessen 520 nm
Dauer	(610s sputtern 300s Pause)*5
Bsp. Schicht 2	350 nm → gemessen 350 nm
Dauer	(660s sputtern 300s Pause)*3

Tabelle 4.1.: Sputterdaten für $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ für die Kieler Nano-Lab Magneton-Sputter-Anlage

Ummantlung werden die Nadeln unter verschiedenen Winkeln beschichtet (s. Abb. 4.6). Abbildung 4.7 zeigt REM Aufnahmen einer Nadel vor und nach dem Beschichtungsverfahren. Ein Sputterverfahren auf diese Art und Weise beschichtet die Nadel ganzflächig. Beschichtete Facetten weisen eine raue Oberfläche mit anscheinend sphärischen Partikeln auf. Während des Beschichtungsprozesses wird ein Magnetfeld von 10 mT angelegt. Dies erzeugt eine Anisotropie (Details in Kap. 3.5) in der Beschichtung entlang der Richtung des Magnetfeldes. Die Proben werden so orientiert, dass das Magnetfeld und damit die Anisotropierichtung entweder entlang oder senkrecht zur *c*-Achse der Nadeln ausgerichtet ist. Referenzproben wurden während des Beschichtungsverfahrens zusätzlich beigelegt. Diese sind teilweise mit Photoresist (AZ1518 MicroChemicals) lackierte 5×5 mm² Silizium-Substrate. Nach der Beschichtung wird die Referenzprobe in ein Aceton-Ultraschallbad getaucht, wodurch der Lack aufgelöst wird und sich so die Schicht auf dem Lack abhebt (*Lift-off* Technik). Dieser Absatz wird mit einem Profilometer vermessen.

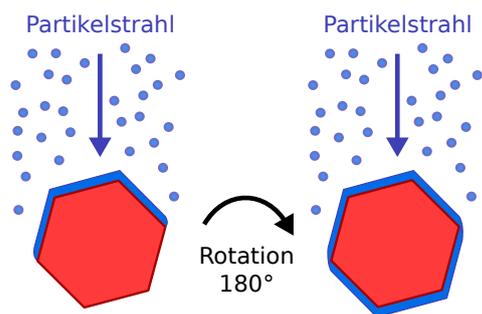


Abbildung 4.6.: Magnetron Sputtering Prozess an einer ZnO Nadel (rot). Die Nadel wird auf einer Seite beschichtet (blau), manuell um 180° gedreht, und wieder beschichtet.

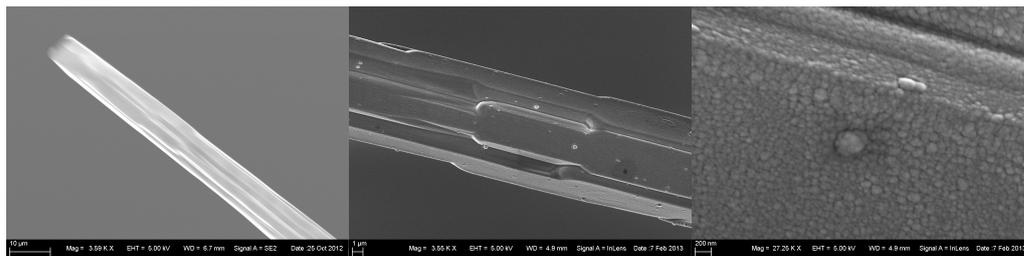


Abbildung 4.7.: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen einer ZnO Nadel mit $540\ \mu\text{m}$ Länge und $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser (a) vor der Beschichtung sind die Facetten glatt. (b-c) nach der Beschichtung mit FeCoSiB weisen die Facetten eine raue Oberfläche mit anscheinend sphärischen Partikeln auf. (L-CA4: L/W=540/10, 300, N12)

4.1.4. Probenvorjustage

Eine exakte Ausrichtung der c -Achse der Nadel entlang einer der Achsen des Koordinatensystems der Beamline muss vorliegen, damit die Raumrichtung der zu untersuchenden Beugungsreflexe exakt vorhergesagt und detektiert werden können. Eine Vorjustage der Nadel ist daher notwendig. Die Justage direkt am Probenstisch ist nur begrenzt möglich, sei es durch Begrenzung der Freiheitsgrade des motorisierten Probenstisches oder aufgrund potentieller Störungen der sensitiven Röntgenoptiken. Die Justage der Nadeln ist in der Regel zeitintensiv und sollte daher nicht direkt am Probenstisch des Diffraktometers vorgenommen werden, da dies zu einem Verlust von begrenzter Messzeit führt. Zusätzlich sind große Motorbewegungen des Probenstisches vermeidbar, wenn eine ausgerichtete Probe im Strahl integriert wird. Bei der Verwendung eines Hexapods³ ist dieses besonders notwendig, da sich die Nadel zwar in alle Raumrichtungen und Winkel translateren bzw. drehen lässt, jedoch in der Ausprägung der Bewegung stark limitiert ist. Aufgrund des Funktionsprinzips ist der mögliche Rotationsweg üblicherweise auf wenige Grad beschränkt und wird bei der Nutzung zusätzlicher Freiheitsgrade weiter reduziert.

Über motorisierte oder manuelle Rotation wird die Nadel außerhalb der Beamline über ein Lichtmikroskop ausgerichtet. Dabei werden iterativ die im folgenden beschriebenen Translations- und Winkelkorrekturen durchgeführt, bis die c -Achse der Nadel mit der Rotationsachse in Deckung gebracht wurde.

Im Falle der Messzeiten an P03 (s. Kap. 4.3) standen externe Rotationsmotoren zur Verfügung. An diese werden ein Huber-Goniometerkopf angebracht, an dem die Glaskapillare mit den ZnO-Kristallen angeschraubt werden. Translations- und Winkelkorrekturen der Probe werden über den

³Eine Parallelkinematikmaschine. Über sechs Schrittmotoren wird eine Bewegung einer auf diesen Beinen liegenden Platte in sechs Freiheitsgraden durchgeführt. Der Hexapod erlaubt Translationen der Probe im μm -Bereich in alle Raumrichtungen x , y , z sowie Verkippungen der x - z -Ebene um einen beliebigen Raumpunkt, genannt Pivotpunkt.

Goniometerkopf durchgeführt.

Im Falle von in der Beamline fest integrierten Rotationsmotoren wurde eine manuelle Rotation gebaut (s. Abb. 4.8). Diese besteht aus einer Gewindestange angebracht an einer stabilen Aluminiumplatte. Über die an beiden Enden angebrachten Adapter (Details s. Anhang A.3) können die Glaskapillare auf zwei Arten ausgerichtet werden. Die Montage von Huber-Goniometerköpfen erlaubt eine wie oben beschriebene Justage die Justage. Für Beamlines, bei denen die Montage eines Goniometerkopfes aus Platzgründen nicht möglich ist, ist die Befestigung der Probe auf flachen Probenträgern (z.B. Objektträger aus Glas) vorgesehen. Die Befestigung des Probenträgers auf der Gewindestange erfolgt mittels Bienenwachs⁴. Auf den Probenträger ist wiederum mit Bienenwachs ein Messingröhrchen befestigt, welches die Glaskapillare mit der Probe hält (s. Abb. 4.9). Die Formung des Wachses per Hand bei ständiger Rotation im Mikroskop erlaubt die Korrektur von Translation und Winkel der Nadel auf ein Bruchteil eines Grades. Nach Aushärten des Wachses wird der Probenträger zentral auf eine Aluminiumplatte geklebt und anschließend in die Beamline integriert.

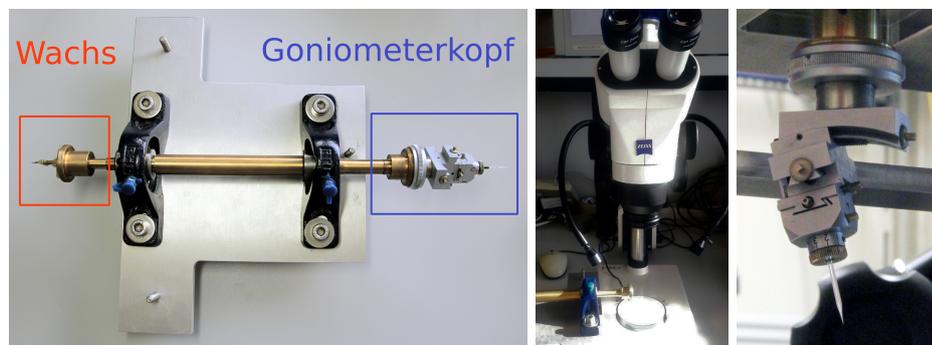


Abbildung 4.8.: Eine manuelle Rotation zur Ausrichtung der ZnO Mikronadeln unter einem optischen Lichtmikroskop. Die Nadeln können entweder über Wachs an Objektträgern oder über ein Goniometerkopf einjustiert werden.

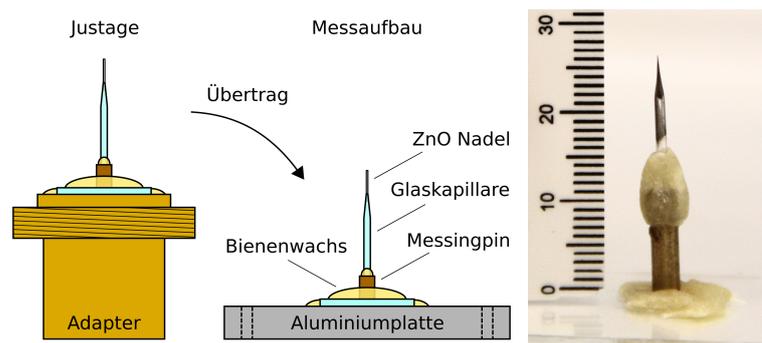


Abbildung 4.9.: (links) Bei begrenzter Probenumgebung werden die Glaskapillare mit Wachs über die manuelle Rotation auf ein Objektträger geklebt und vorjustiert. Der Objektträger mit ausgerichteter Nadel wird auf den Probentisch angebracht. (rechts) Die ZnO Mikronadel befindet sich am verjüngten Ende der Glaskapillare.

⁴Bienenwachs ist bei Raumtemperatur im nm-Bereich stabil. Kerzenwachs schmilzt bereits bei Raumtemperatur und ist zum Positionieren der Probe nicht geeignet.

4.2. Magnetische Probenumgebung

Zur *in situ* Messung von Kristallstrukturdeformationen durch externe Magnetfelder mittels Röntgenstrahlung werden dedizierte Magnetfeldprobenumgebungen entwickelt. Probenumgebungen z.B. aus elektromagnetischen Helmholtzspulen [10] sind aufgrund ihrer Größe⁵ nicht in Nanofokus-Beamlines integrierbar. Dies liegt vor allem an den geringen Arbeitsabständen der Proben (mm- bis cm-Bereich, s. Kap. 3.3) und den empfindlichen umgebenden Instrumenten (Diode, Beamstop, Wellenleiter, Aperturblende, Mikroskop). Es wurden Probenumgebungen basierend auf Nd₂Fe₁₄B (Neodym) Permanentmagneten (Durchmesser < 1 cm) entwickelt. Die Magnete werden an motorisierten Translationen befestigt. Ein Magnetpaar wird senkrecht zur c-Achse symmetrisch um die Nadel angeordnet. Das erzeugte Magnetfeld hat nur in dieser Richtung eine von 0 abweichende Komponente. Der durch die Translation einstellbare Abstand der Magnete bestimmt die Stärke des Magnetfeldes B im Zentrum beider Magnete und damit in der Probe (s. Abb. 4.10a). In späteren Experimenten wurde ein zusätzlicher Magnet entlang der c-Achse der Nadel angebracht (s. Abb. 4.10b). Eine exakte Ausrichtung des Magneten entlang der c-Achse der Nadel erzeugt ein entsprechende Magnetfeldrichtung. Die Nadel erfährt nur in dieser Richtung eine von 0 abweichenden Komponente des Magnetfeldes. Eine Translation des Magneten in diese Richtung beeinflusst die Stärke des parallelen Magnetfeldes in der Probe .

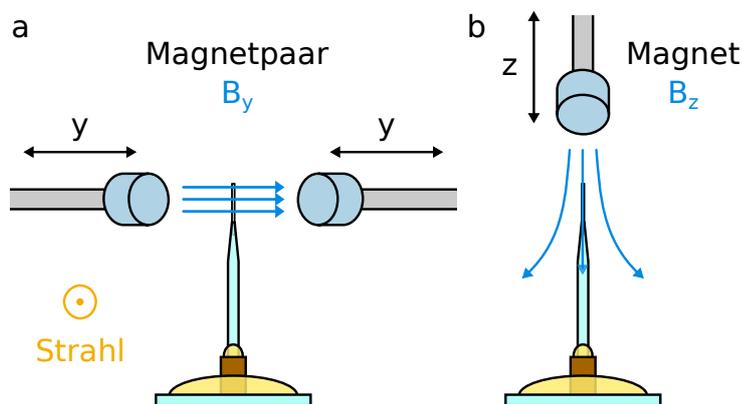


Abbildung 4.10.: Die Ausrichtung und Position der Neodym-Permanentmagnete gibt die Richtung des Magnetfeldes relativ zur Orientierung der ZnO Nadel an: (a) senkrecht Magnetfeld, (b) paralleles Magnetfeld. Eine Translation der Magnete beeinflusst die Magnetfeldstärke in der untersuchten Position.

Die Kalibrierung dieser Magnetfelder erfolgt über ein Gaußmeter (MAGSYS: HGM09). Das Gaußmeter hat eine Messgenauigkeit von zwei Nachkommastellen im mT-Bereich und die Translationen können die Magnetfelder reproduzierbar und innerhalb der Messgenauigkeit anfahren. Eine detaillierte Beschreibung der Umsetzung der Probenumgebungen ist in den entsprechenden Kapiteln der einzelnen Beamlines zu finden.

⁵Zwei gleiche Spulen mit Radius und Abstand R . Für Spulen mit 500 Windungen und einem Radius $R=14.9$ cm wird ein Strom von 3.3 A zur Erzeugung eines homogenen Magnetfeldes von 10 mT benötigt.

4.3. MiNaXS an PETRA III

An der Nanofokus-Beamline MiNaXS P03 an PETRA III wurden Experimente während drei Messzeiten⁶ durchgeführt: *M11* (März 2011), *M12* (März 2012) und *N12* (November 2012).

Die in diesen Messzeiten verwendeten Energien der Synchrotronstrahlung betragen jeweils 12,8, 12,5 und 19 keV. In *M11* wurde der Strahl mit einem eindimensionalem Wellenleiter gebündelt. Der Wellenleiter-Proben-Abstand betrug 100 μm und ergibt durch eine Divergenz von 1 mrad eine Strahlgröße von $0,7 \times 50 \mu\text{m}^2$. In den folgenden Experimenten *M12* und *N12* wurde die Endstation durch ein KB-Spiegelsystem erweitert. Der Strahl durchquert den Tank, der die KB-Spiegel enthält, und erreicht den Fokuspunkt nach 8 cm. Die daraus entstandenen Strahlgrößen betragen jeweils $800 \times 650 \text{ nm}^2$ und $700 \times 1500 \text{ nm}^2$. Die Strahlgrößen im Fokus werden über *Knife-Edge* Messungen bestimmt. Dabei wird die exakt bestimmte Kante eines stark absorbierenden Materials (50 μm Golddraht) in den Fokuspunkt des Strahl gefahren und in horizontaler bzw. vertikaler Richtung in 10-50 nm Schritten herausgefahren. Die Position des *Knife-Edge* wird gegenüber der detektierten Intensität aufgetragen. Die Strahlgröße entspricht der Halbwertsbreite der Ableitung. Das Koordinatensystem von MiNaXS ist in Abbildung 4.11 (rechts) aufgetragen. Die z -Richtung ist parallel zum einfallenden Strahl, x die horizontale Ausrichtung, y ist die vertikale Ausrichtung.

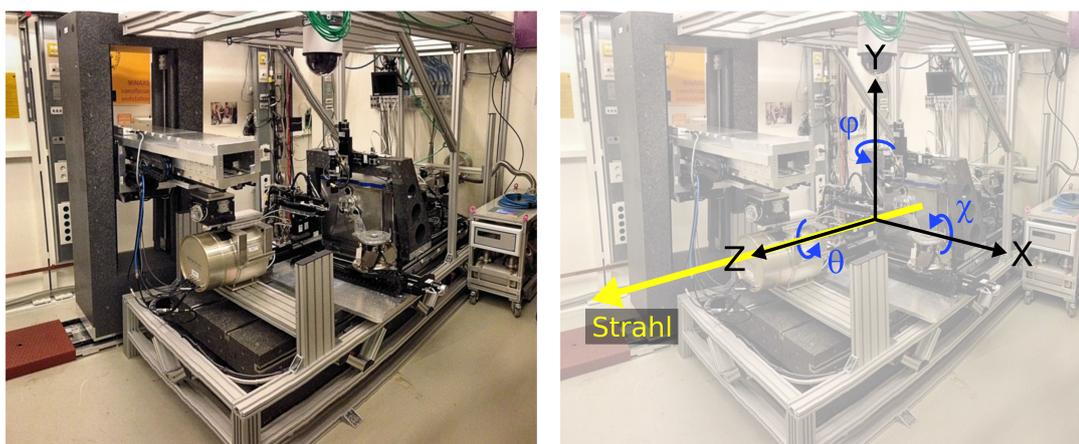


Abbildung 4.11.: (links) *Nanofocus Endstation* von MiNaXS, P03 in PETRA III. (rechts) das entsprechende Koordinationsystem

Die Probe wird mit einem Hexapod im Fokuspunkt positioniert. Der Abstand von Hexapod zu Fokuspunkt beträgt 153 mm und wird durch die Probenumgebungen überbrückt. Die Translationen des Hexapods dienen zusätzlich zum Anfahren verschiedener Positionen auf der Probe.

Um die c -Achse der ZnO Nadeln entsprechend der Achse der kleinsten Fokussierung auszurichten, ohne dabei den Hexapod in seinen Winkeln zu verstellen, wurden für die Experimente *M11* und *M12* Probenumgebungen basierend auf Huber-Goniometerköpfen aufgebaut. Zur Erfüllung der Streubedingung, muss zusätzlich eine Probenrotation um die c -Achse der Nadeln implementiert werden. Ab *N12* wurde eine Piezo-Rotation in die Beamline implementiert, die auf dem Hexapod angebracht wurde. Das Setup zu allen Proben wird in Kapitel 4.3.1 beschrieben.

Eine erste, grobe Zentrierung der Probe in den Strahl erfolgte durch die Messung der Abschattung des Strahls mit einer Photodiode. Über zwei Telemikroskope (Auflösungsvermögen bis 2 μm) in x -

⁶Diese waren jeweils dreitägige Messzeiten im Commissioningzeitraum für hauseigene Messungen und haben deshalb keine offiziell zugeordneten Experimentnummern.

und y -Richtung wird die Probe exakt in den Fokuspunkt des Strahls gefahren. Die verwendeten Probenumgebungen decken eines der beiden Telemikroskope ab. Ein einzelnes Mikroskop reicht jedoch zum Zentrieren aus. Ein weiteres Hilfsmittel ist die Fluoreszenzeigenschaft von ZnO bei Bestrahlung mit Röntgenlicht. Unbeschichtete Nadeln werden mit einer in der Experimentierhütte befestigten Kamera in den Strahl gefahren. Die Zentrierung erfolgt bei Aufleuchten der Nadel (s. Abb. 4.12).

Zur Detektion des Streusignals stand abhängig vom Experiment ein 2D Detektor zur Verfügung: ein Dectris 300K Pilatus Halbleiter-Detektor [107] für $M11$ & $M12$, ein Photonic Science Imagestar 9000 CCD-Detektor [108] für $N12$. Eine Übersicht der Detektorspezifikationen und der experimentellen Parameter der einzelnen Messzeiten ist in Tabelle 4.2 aufgeführt. Ein Beamstop ist zur Vermeidung von Strahlenschäden im Strahlengang (Probe-Beamstop-Abstand: 12.5 cm) angebracht.



Abbildung 4.12.: Die Position der unbeschichteten Nadel im Strahl wird durch eine Fluoreszenz des ZnO bei Bestrahlung mit Röntgenlicht bestätigt.

4.3.1. Probenumgebung & Setup

$M11$: Ein Huber-Goniometerkopf wurde über einen Adapter an ein Schrittmotor⁷ geschraubt. Der Goniometerkopf wurde so eingestellt, dass die c -Achse der Nadel der Rotationsachse des Schrittmotors entspricht. Die Probe samt Motor wurde so auf dem Hexapod platziert, dass c -Achse und Rotationsachse parallel zur x -Achse des Systems sind. Zwei Neodym-Permanentmagnete zur Erzeugung senkrechter Magnetfelder ($B = 12$ mT & $B = 34$ mT) wurden an die Halterung geschraubt werden. Das Setup ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

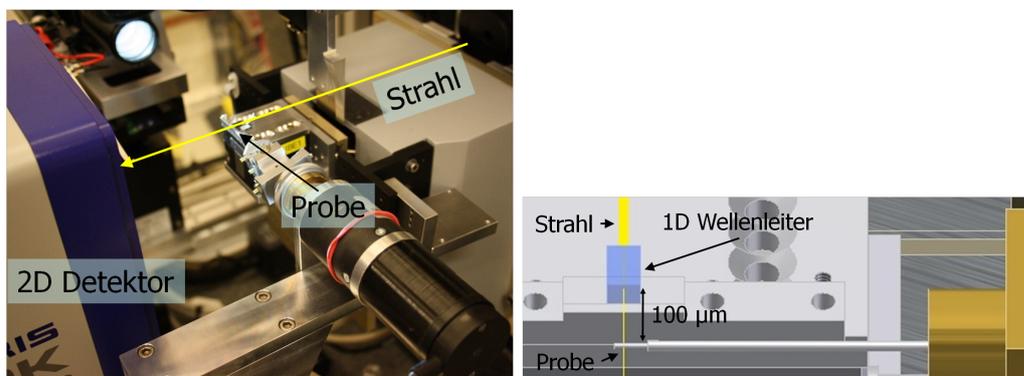


Abbildung 4.13.: (links) Foto Experiment. (rechts) Inventor Modell des Setups um den Wellenleiter für eine detailliertere Ansicht. Experiment $M11$.

⁷(Phytron: GPL 43.2/20-S)

M12: Analog zu *M11* wurde ein Huber-Goniometerkopf an ein Rotationsschrittmotor (Phytron: GPL 32.3/200-S) geschraubt und unter einem optischen Mikroskop einjustiert. Der Halter wurde derart optimiert, dass die c -Achse und Rotationsachse der Probe mit der y -Achse des Systems zusammenfallen. Ein weiterer Schrittmotor zur spiegelsymmetrischen Translation eines in x -Richtung orientieren Magnetpaares ist am Halter befestigt. Die Probe befindet sich mittig zwischen den Magneten und erfährt ein Magnetfeld B_x . Foto und technische Details des Magnetmotors sind im Anhang A.1 zu finden. Durch die Orientierung der Magnete in x -Richtung gilt lokal $B_y = B_z = 0$. Der Magnetmotor ist unabhängig von der Rotation der Probe und das Magnetfeld immer in x -Richtung orientiert. Je nach angebrachtem Magnetpaar werden unterschiedliche Magnetfeldgrößenbereiche angefahren. Die für ZnO/FeCoSiB Experimente verwendeten zylinderförmigen Magnete haben ein Durchmesser von 6 mm und erlauben Magnetfelder zwischen 0 und 75 mT. Die Probenumgebung und das vollständige Setup sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Kalibrierkurve für das verwendete Magnetpaar ist im Anhang (Abb. A.5) zu finden.

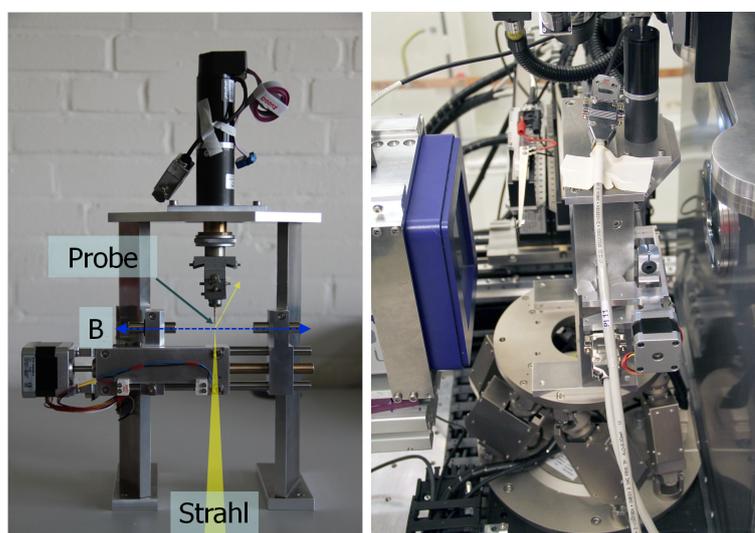


Abbildung 4.14.: (links) Probenumgebung. Der Schrittmotor erlaubt die Rotation der Nadel um seine c -Achse. Das Magnetfeld wird durch Permanentmagnete erzeugt, die Richtung des Magnetfeldes ist senkrecht zur c -Achse der Nadel. (rechts) Probenumgebung an der Beamline. Erkennbar sind KB-Spiegeltank, aus dem der Strahl austritt, die Probenumgebung und der Detektor. Experiment *M12*.

N12: Zum Zeitpunkt des Experimentes wurde eine Probenrotation in die Beamline integriert. Auf dem großen Hexapod steht eine Piezo-Rotation und auf dieser ein kleinerer Hexapod. Die Justage der Nadel zur Ausrichtung der c -Achse in die y -Achse des Systems wird über diesen Hexapod durchgeführt. Der Huber-Goniometerkopf entfällt. Zur Überbrückung des nötigen Hexapod-Fokuspunkt-Abstandes von 63 mm wird die Glaskapillare über ein Aluminiumstab verlängert. Der Magnethalter aus *M12* wird separat mit einem Gelenkstativ an der Beamline in x -Richtung befestigt. Die Probenrotation und -translation sind unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes. Das Setup ist in Abbildung 4.15 dargestellt.

Messzeit	<i>M11</i>	<i>M12</i>	<i>N12</i>
Energie (keV)	12.8	12.5	19
Strahlgröße $h \times v$ (μm^2)	0.7×50	0.8×0.65	0.7×1.5
Detektor	Dectris		Photonic Science
	300k Pilatus		Imagestar 9000
Pixel	487 \times 487		3056 \times 3056
Pixelgröße (μm^2)	172 \times 172		61.6 \times 61.6
Abst. Probe-Det. (cm)	11.6	18.5	116
Exp. Auflösung $\Delta q/q$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.2.: Detektorspezifikationen und Experimentelle Parameter der drei Messzeiten an der Nanofokus Endstation von MiNaXs P03, PETRA III

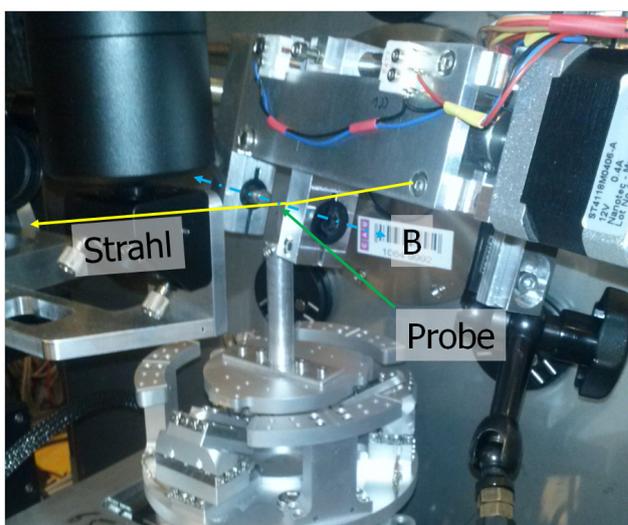


Abbildung 4.15.: Experiment *N12*. Die Probenumgebung aus Abbildung 4.14 wurde auf den Magnetmotor reduziert, da ab diesem Zeitpunkt ein zusätzlichen Hexapod zur Probenjustage in die Beamline integriert wurde. Die motorisierten Permanentmagnete werden über ein Gelenkstativ an der Beamline befestigt.

4.4. ID13 am ESRF

An der *Nanofocus Endstation* von ID13, ESRF (s. Abb. 4.16), fanden zu dieser Arbeit insgesamt drei Messzeiten statt: *Si2541* (Februar 2013), *HC1132* (Februar 2014) und *HC1720* (Februar 2015). Für diese Experimente wurden Röntgenstrahlen mit den Energien 14.9 und 15.2 keV verwendet. Die durch KB-Spiegel fokussierte Strahlung wird durch ein Strahlrohr in die Experimentierhütte geleitet. Der Fokuspunkt der Röntgenstrahlung ist ≈ 2 cm hinter der Aperturblende. Die Größe des Strahls in seinem Fokuspunkt (horizontal \times vertikal) betrug 150×150 nm², 180×140 nm² und 313×169 nm². Die Größen wurden analog wie in Kapitel 4.3 über *Knife-Edge* Messungen bestimmt.

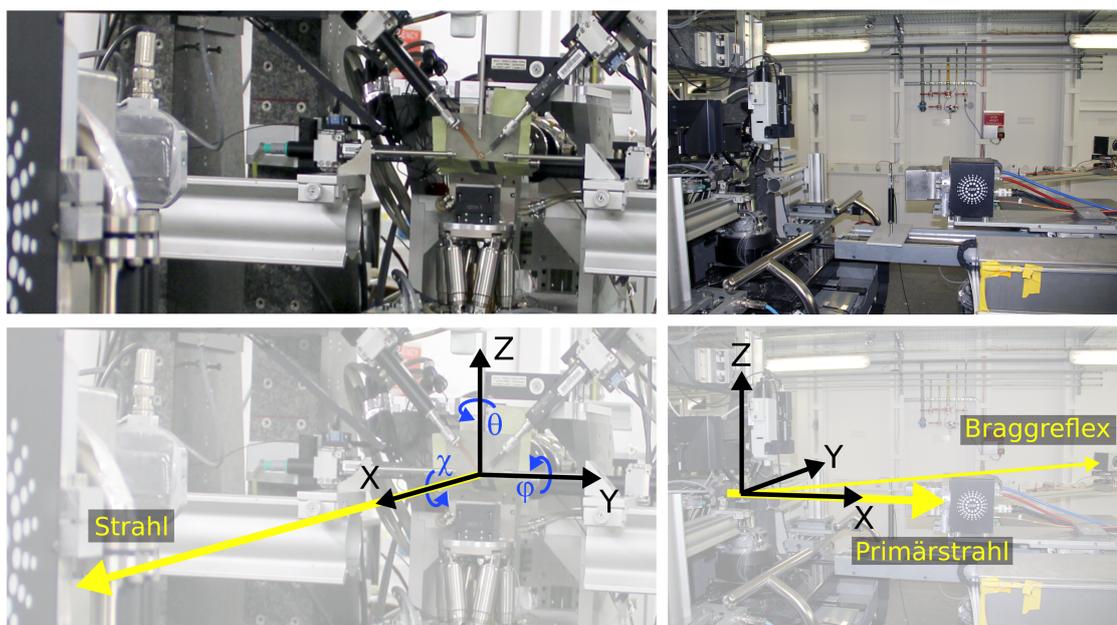


Abbildung 4.16.: (oben) Nanofocus Endstation von ID13, in ESRF. (unten) das entsprechende Koordinatensystem

Die Probe wird über diverse Motoren in den Fokuspunkt gebracht. Das Koordinatensystem der Nanofocus Endstation ist in Abbildung 4.16 (rechts) zu sehen und unterscheidet sich vom MiNaXS Koordinatensystem aus Kapitel 4.3. Ein Rotationsmotor erlaubt eine Rotation der Probe um die z -Achse. Auf diesem ist ein Hexapod montiert. Dieser erlaubt, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, Translationen der Probe im μm -Bereich in alle Raumrichtungen x , y , z sowie Verkippungen der x - y -Ebene. Die Verkippungen dienen zur Feinjustage der Nadel, um die c -Achse der Probe zur z -Achse des Systems auszurichten. Die Translationen dienen zum Anfahren verschiedener Positionen auf der Probe. Auf dem Hexapod sind Piezomotoren angebracht, die eine Translation der Probe im nm-Bereich erlauben. In der Ausgangslage des Hexapods beträgt der vertikale Abstand zwischen Probenstisch und Fokuspunkt 33 mm. Die Proben wurden wie in Kapitel 4.1.4 mit Wachs justiert. Ein Mikroskop mit bis zu 100-facher Vergrößerung wird in z -Richtung in den Strahl translatiert. Sein Fokuspunkt entspricht dem Fokuspunkt des Röntgenstrahls. Mit Hilfe wird die Probe in den Fokus des Strahl positioniert.

Zur Detektion des Streusignals standen zwei Detektoren in entsprechenden Konfigurationen zur Verfügung: Ein FreLon 4M CCD-Detektor [109] für Suchscans (s. Kap. 4.6.1) und zur Aufnahme von Klein- und Weitwinkelstreuung und ein ESRF Maxipix Halbleiter-Detektor [110] für Bragg-

Peak-Untersuchungen. Eine Übersicht der Detektorspezifikationen und der experimentellen Parameter der einzelnen Messzeiten für Bragg-Reflex Untersuchungen ist in Tabelle 4.3 aufgeführt. Detektorspezifikation und experimentelle Parameter für Klein- und Weitwinkelstreuung sind in Tabelle 4.4 einsehbar. Im Strahlengang ist zur Vermeidung von Strahlenschäden ein Beamstop (Probe-Beamstop-Abstand: 3 cm) angebracht.

4.4.1. Probenumgebung & Setup

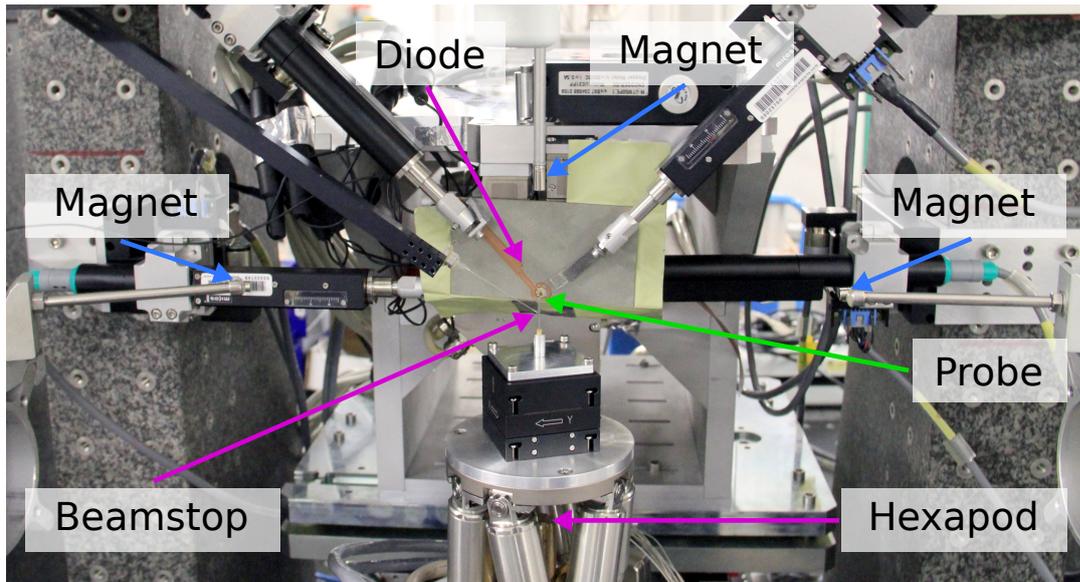


Abbildung 4.17.: Ansicht des Probenbereichs der Nanofocus Endstation von ID13 entlang der x -Richtung. Die Probe ist auf dem Hexapod angebracht. In y - und z -Richtung sind Stangen mit Permanentmagneten angebracht.

Zur Beobachtung *in situ* magnetfeldinduzierter Effekte wurde eine Probenumgebung auf Basis von Neodym-Permanentmagneten entwickelt. An der *Nanofocus Endstation* an ID13 sind zwei vom Probenstisch unabhängige, motorisierte Translationen vorhanden, eine auf jeder Seite der Probe. Diese lassen sich in den selben Raumachsen x , y , z bewegen. Die Permanentmagnete wurden mit Zweikomponenten-Kleber an Aluminiumstangen angebracht und entlang der y -Achsen der zusätzlichen Translationen befestigt. Die zylinderförmigen Magnete werden so angebracht, dass die Oberflächennormalen parallel zur y -Achse orientiert sind. Die x - und z -Translationen dienen der Zentrierung der Magnete um die Probe bzw. um den Fokuspunkt und erzeugen ein Magnetfeld in B_y . Aufgrund der Orientierung gilt $B_x = B_z = 0$. Es können Magnetfelder zwischen 0 und 130 mT eingestellt werden. Ab *HC1132* wurde ein vertikales Magnetfeld in die Beamline integriert. Zwei motorisierte Translationen werden am Granitbogen des Messplatzes, welches u.a. das in der *Endstation* integrierte Mikroskop trägt, so eingebaut, dass ein zusätzlicher Aluminiumstab mit Permanentmagnet in z -Richtung angebracht wird. Die y -Translation erlaubt eine exakte Positionierung des vertikal ausgerichteten Magneten oberhalb der Probe. Über die z -Translation wird der Abstand von Magnet zu Fokuspunkt und damit die Magnetfeldstärke des vertikalen Magnetfeldes B_z im Fokuspunkt eingestellt. Durch die Ausrichtung des Magneten gibt es keine Komponente in x - und y -Richtung ($B_x = B_y = 0$). Es können Magnetfelder zwischen 0 und 75 mT im Fokuspunkt angelegt werden. Eine schematische Darstellung der Magnetfelder ist in Abbildung 4.10, das

Messzeit	<i>Si2541</i>	<i>HC1132</i>	<i>HC1720</i>
Energie (keV)	14.9	14.9	15.2
Strahlgröße $h \times v$ (μm^2)	150×150	180×140	313×169
Detektor	ESRF Maxipix		
Pixel	516×516		
Pixelgröße (μm^2)	56×56		
Abst. Probe-Det. (cm)	295.9	331.8	303
Exp. Auflösung $\Delta q/q$	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.3.: Detektorspezifikationen und Experimentelle Parameter der drei Messzeiten an der Nanofokus Endstation von ID13, ESRF

<i>HC1720</i>	WAXS-Konfiguration	SAXS-Konfiguration
Detektor	FreLon 4M CCD-Detektor	
Pixel	2048×2048	
Pixelgröße (μm^2)	50×50	
Abst. Probe-Det. (cm)	6	86
Exp. Auflösung $\Delta q/q$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.4.: Detektorspezifikationen und Experimentelle Parameter der Messzeit *HC1720* für Weit- und Kleinwinkelstreuung, ESRF

experimentelle Setup ist in Abbildung 4.17 zu sehen.

Magnetfelder in einer Nanofokusbeamline können eine erhebliche Störquelle darstellen und die Optiken dejustieren. Daher wurde darauf geachtet, alle Komponenten um die Probenumgebung frei von Eisen und anderen ferromagnetischen Komponenten zu halten. Nichtmagnetische Schrauben wurden verwendet und die auf Magnete basierende Beamstophalterung wurde durch Wachs ersetzt.

4.5. 34-ID-C am APS

Die Beamline 34-ID-C am APS ist auf den Gebrauch von hoch kohärenter Röntgenstrahlung zur Untersuchung von Nanopartikeln mittels CXDI spezialisiert. Die hoch kohärente Röntgenstreuung wurde verwendet, um die Struktur der ZnO Mikronadeln im Realraum zu rekonstruieren. Dazu fand in Kollaboration mit der *Shpyrko Research Group* der University of California, San Diego, das Experiment *GUP-40574* im April 2015 statt. Für eine erfolgreiche Durchführung von BCXDI muss der Durchmesser der Nadeln kleiner als die verwendete Strahlgröße sein. Untersucht wurden neben ZnO/FeCoSiB Nadeln auch ZnO/FeTb Nadeln.

Die Photonenenergie betrug 10 keV bei einer horizontalen Strahlgröße von 1.5 μm . Die longitudinale Kohärenzlänge beträgt $\xi_L = 0.66 \pm 0.02 \mu\text{m}$ [88] und erlaubt die Rekonstruktion von Kristallen mit Größen einzelner weniger μm . Der 2D Detektor, Medipix2 (Pixelgröße: $55 \times 55 \mu\text{m}^2$), wurde auf zwei Weisen verwendet: Ein Proben-Detektor Abstand von 500 mm zum Suchen des ZnO Bragg-Reflexes und ein Abstand von 1991 mm für hochauflösende Aufnahmen des Bragg-Reflexes. Bei maximalen Abstand beträgt die experimentelle Auflösung $\Delta q/q = 2.4 \cdot 10^{-5}$. Das Koordinatensystem der Beamline entspricht dem von ID13 (s. Abb. 4.16). Die Vorjustage der Probe mit Wachs ist in Kapitel 4.1.4 beschrieben. Analog zu 4.4 wird die c-Achse der Nadel über ein Hexapod in die Rotationsachse (z) des Systems überführt. Ein Mikroskop mit $5\times$ und $20\times$ -facher Vergrößerung in z -Richtung ist direkt oberhalb der Probe angebracht und dient zur Positionierung der Nadel. Mit Hilfe eines Fluoreszenzdetektors seitlich der Probe, der die Fluoreszenzsignale des ZnO bei Bestrahlung mit Röntgenlicht detektiert, wird die Probe im Strahl zentriert. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.18 gezeigt.

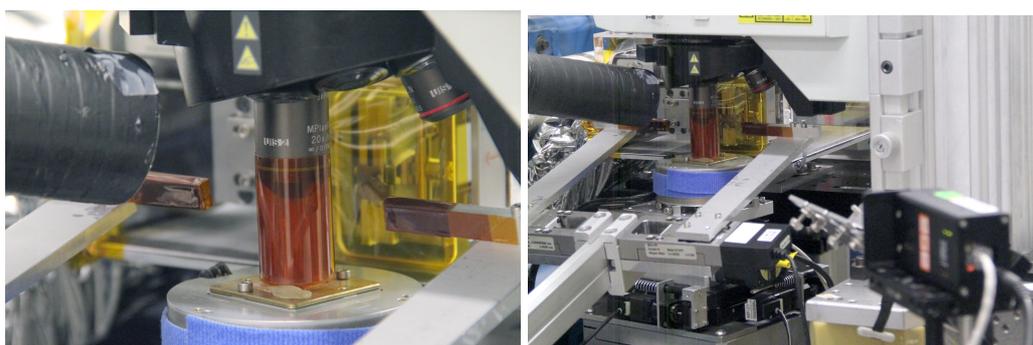


Abbildung 4.18.: Foto des experimentellen Aufbaus an 34-ID-C am APS. Die Probe ist unter einem Mikroskop positioniert. Eine Hülle aus Kapton schützt die Nadel vor Luftzügen. Entlang der x -Richtung ist ein Fluoreszenz-Detektor zur Zentrierung der Probe angebracht.

Die Beamline ist nicht für ausgedehnte freistehende Mikrokomposite ausgelegt. In der Experimentierhütte herrscht ein schwacher Luftzug, der zu einer starken Bewegung der Probe führt. Der auf dem Detektor abgebildete Bragg-Reflex schwankt willkürlich bis zu zwei Pixel in y - und einem

Pixel in x -Richtung. Diese über die Zeit aufgetragene Bewegung ist in Abbildung 4.19 (oben) zu sehen. Eine solche Bewegung verhindert Untersuchungen der Kristallstruktur. Eine Abschirmung aus Kapton wird am Mikroskop angebracht, die über die Probe gestülpt wird. Die Abschirmung unterdrückt die Bewegung (s. Abb. 4.19, unten).

Die magnetische Probenumgebung besteht analog wie bei den vorausgehenden Experimenten aus einem Paar Neodym-Permanentmagneten. Diese sind auf linearen Motoren angebracht und bewegen sich symmetrisch um die Probe in y -Richtung. Für die ZnO/FeCoSiB Nadeln wurden die Magnete so eingestellt, dass sich Magnetfelder zwischen 0.7 und 13.7 mT einstellen lassen. Für die ZnO/FeTb Proben wurde das Setup leicht verändert, um Magnetfelder zwischen 1.9 und 232 mT zu ermöglichen.

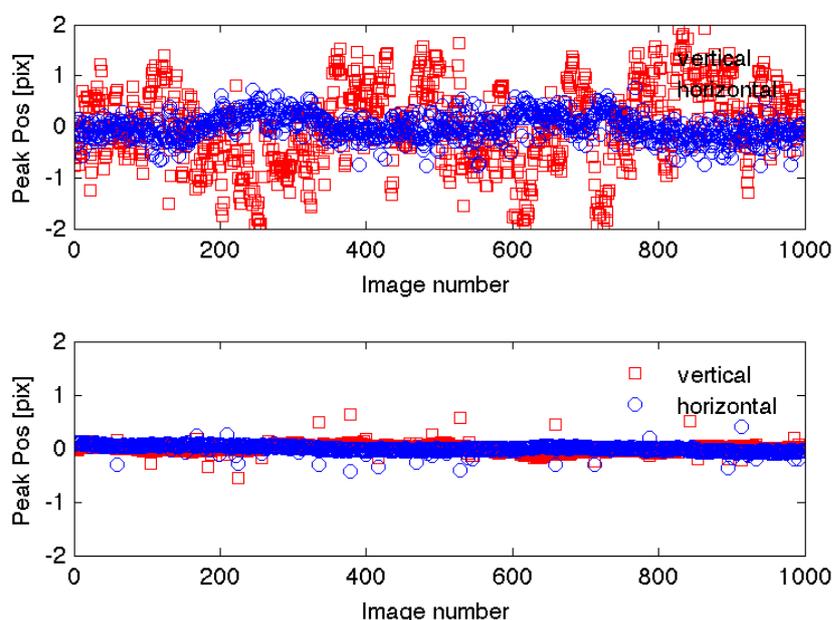


Abbildung 4.19.: Stabilitätsmessung der Nadel an der Beamline 34-ID-C. Aufgezeichnet ist die vertikale (\square) und horizontale (\circ) Bewegung des ZnO(100)-Bragg-Reflexes über eine Serie von Aufnahmen mit einer Zählrate von 0.25 s, (oben) ohne Abschirmung, (unten) mit Abschirmung durch eine Kaptonhülle. Die Kaptonhülle unterdrückt die Bewegung vollständig.

4.6. Streugeometrie

Die in Kapitel 4.1.4 vorbereiteten ZnO-Nadeln werden aufgrund ihrer geringen Absorption von Röntgenlicht (s. Abb 4.20) in Transmissionsgeometrie untersucht. Diese Geometrie erlaubt einfache experimentelle Aufbauten (s. Kap. 4.3, 4.4 und 4.5) und die Beobachtung der Bragg-Reflexe der Kristallstruktur bei Rotation der Probe um ihre c -Achse. Aufgrund experimenteller Limitierungen der Rotation der Nadel um andere Raumachsen bei gleichzeitiger Verwendung von gerichteten Magnetfeldern können nur ZnO($h00$)-Reflexe detektiert werden. Da sich die Koordinatensysteme der einzelnen Beamlines durch ihre Definition der Raumachsen unterscheiden, wird ein von den verwendeten Diffraktometern unabhängiges Koordinatensystem gewählt. Die x -Achse entspricht der Richtung des einfallenden Strahls, die y -Achse entspricht der horizontalen Raumachse, die z -Achse

entspricht der vertikalen Raumachse. Der Rotationswinkel um die z -Achse wird im folgenden als Θ bezeichnet. Bei exakter Ausrichtung der c -Achse der ZnO-Nadel entlang der z -Achse des Koordinatensystems befinden sich die ZnO($h00$)-Reflexe in der x - y -Ebene. Ein optional angelegtes Magnetfeld in y - bzw. z -Richtung wird entsprechend seiner Orientierung zur c -Achse als horizontales Magnetfeld B_{\perp} bzw. vertikales Magnetfeld B_{\parallel} bezeichnet. Abbildung 4.21 zeigt eine schematische Darstellung der Transmissionsgeometrie an einer Nadel, in der neben dem Koordinatensystem auch die Richtung des Strahls \mathbf{k} , des Magnetfeldes \mathbf{B} und des Streuvektors \mathbf{q} eingezeichnet sind.

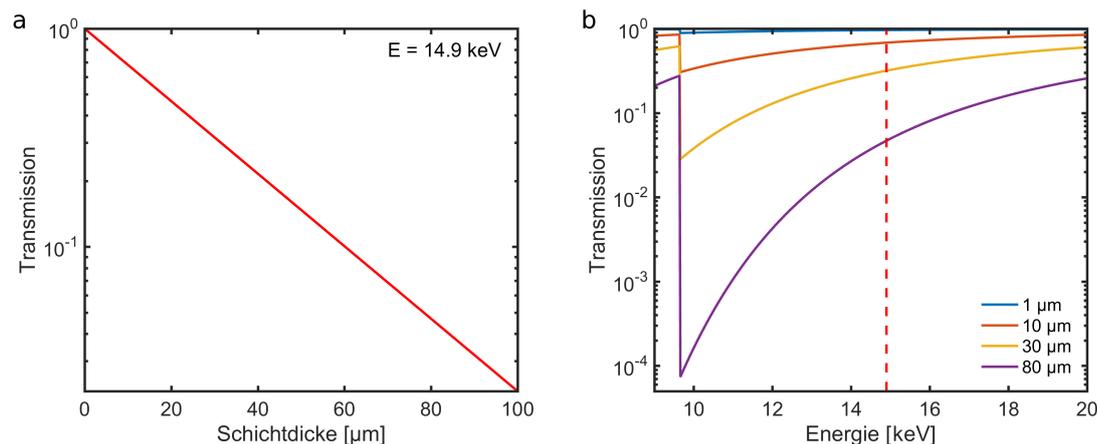


Abbildung 4.20.: Transmission von Röntgenlicht durch kristallines ZnO. (a) Die Transmission von Licht (Energie = 14.9 keV) nimmt bei steigender Schichtdicke von 100 μm exponentiell um 2 Größenordnungen ab. (b) Die Transmission verschiedener Schichtdicken zwischen 1 und 80 μm in Abhängigkeit der Energie. Erkennbar ist die Absorptionskante von Zn bei 9.66 keV, bei der die Transmission über mehrere Größenordnungen abfällt. Die Energien der in Kapitel 4 beschriebenen Experimente liegen zwischen 12 und 19 keV. Die in dieser Arbeit untersuchten ZnO-Proben führen zu einer maximalen Absorption der Intensität von drei Größenordnungen. Die hohe Brillanz von Synchrotronstrahlung gleicht den Verlust aus. Daten aus [111]

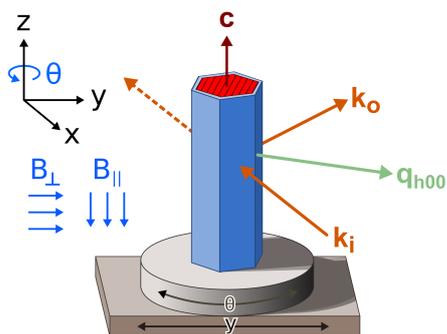


Abbildung 4.21.: Schema der Transmissionsgeometrie an einem ZnO Kristall mit ausgeprägtem c/a Aspektverhältnis. Der Strahl k_i transmittiert durch den Kristall und wird an den Gitterebenen bei Erfüllung der Bragg-Bedingung in Richtung k_o gestreut. Die c -Achse des Kristalls fällt mit der z -Achse des Systems zusammen. Alle im Folgenden verwendeten Richtungen beziehen sich auf dieses Koordinatensystem.

4.6.1. Suchscan

Die mittels Flammentransportsynthese hergestellten ZnO-Mikronadeln (s. Kap. 4.1.1) haben ausgeprägte Facetten, an denen die Orientierung der Ebenen abschätzbar ist (Abbildung 4.3), durch die anspruchsvolle Handhabung der Mikrokomposite und einer Facettenfläche von maximal $30 \times$

200 μm^2 ist es jedoch praktikabler, die Ausrichtung der Nadel anhand der Beugung des Röntgenstrahls zu bestimmen. Bei einem *Rocking-Scan* wird nur der Θ -Winkel der Probe verändert, die Detektorposition bleibt konstant. Ein breiter Rocking-Scan (hier: Suchscan) wird durchgeführt. Die sechszählige Symmetrie der ZnO-Kristallstruktur gibt die Breite des Suchscans von $\Delta\Theta = 60^\circ$ vor. Eine Schrittweite von 0.1° bei einer Beleuchtung von 0.1 s ist ausreichend, um einen Bragg-Reflex zu finden⁸. Ein erster, grober Wert für die Reflexposition in 2Θ ist gefunden, wenn in den Daten des gleichzeitig verwendeten 2D-Detektor der gewünschte Reflex beobachtet wird. Ein über alle Schritte aufsummierter Suchscan ist in Abbildung 4.22 zu sehen. Dieser zeigt alle Bragg-Reflexe innerhalb einer 30° -Rotation der Nadel um die c -Achse an. Zur endgültigen Bestimmung der exakten Θ -Position des gewünschten Reflexes wird ein feiner Rocking-Scan ($\pm 0.1^\circ$) mit höherer Auflösung (0.01°) durchgeführt. Im letzten Schritt wird die Verkippung der c -Achse, wie sie auch in Abbildung 4.22 zu sehen ist, mit dem Hexapod korrigiert, sodass der zu untersuchende Bragg-Reflex exakt in der x - y -Ebene liegt.

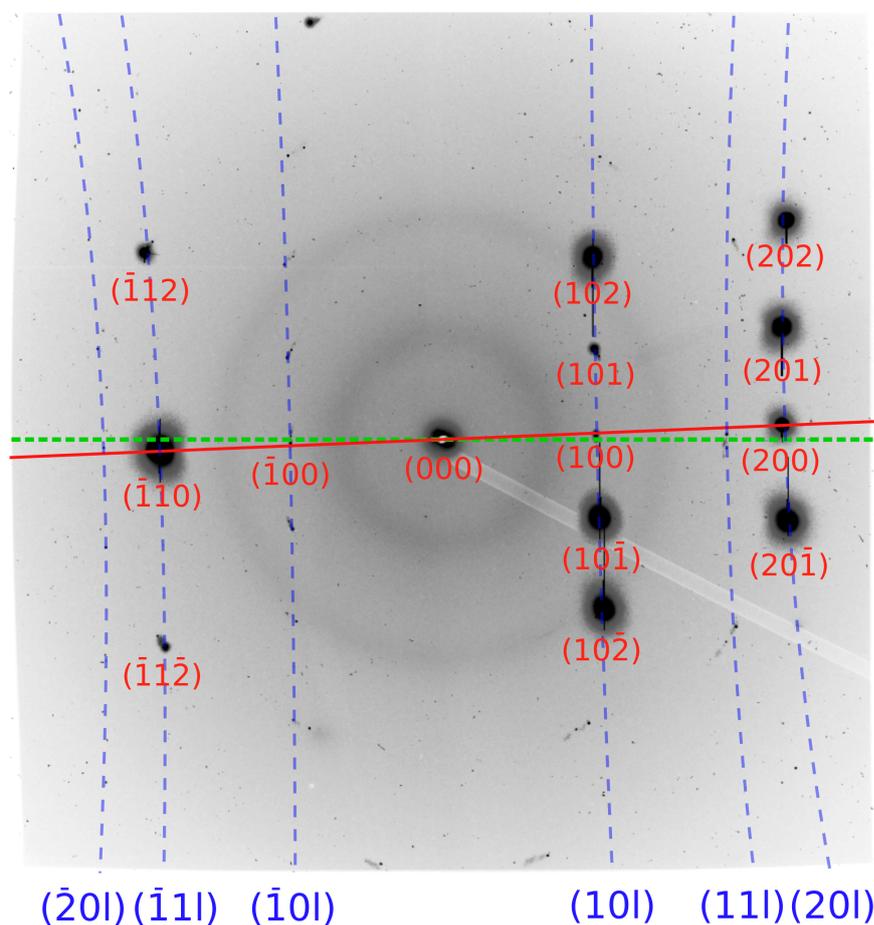


Abbildung 4.22.: Das aufsummierte Detektorbild eines Suchscans für eine ZnO-Nadel. Die $(hk0)$ -Ebene (-) und damit die Nadel selbst ist um 2.4° gegenüber der x - y -Ebene (-) verkippt. Nach dem Einstellen der Nadel auf die exakte Θ -Position des zu untersuchenden Reflexes wird der Hexapod so ausgerichtet, dass der Reflex in der x - y -Ebene liegt. Die schwachen Pulverringe ergeben sich aus der Beschichtung der Nadel (s. Kap. 7.4). Es handelt sich um einen 30° -Scan, daher treten nur die Hälfte der potentiellen Reflexe auf. (S-TB1: L/W=113/10-1, 560 nm, HC1720)

⁸Gilt für hoch intensive Synchrotronstrahlung

4.7. Detektorbildaufbereitung

Für weiterführende Analysen der aufgenommenen Streusignale ist eine Übersetzung des Pixels des verwendeten Detektors in den reziproken Raum notwendig. Die Transformation der Daten hängt vom Abstand zwischen Probe und Detektor ab. Im folgenden werden die Pixelübersetzungen für die Klein- und Weitwinkelkonfiguration sowie für die Bragg-Konfiguration vorgestellt.

4.7.1. Detektorkorrektur und -übersetzung in Klein- und Weitwinkelkonfiguration

Bevor die Klein- und Weitwinkelstreuung eines Materials aufgenommen und ausgewertet wird, muss das Detektorbild korrigiert und kalibriert werden. Die Korrektur der Daten besteht aus einer Entzerrung des gesamten Detektorbildes, der Korrektur der Sensitivität der einzelnen Pixel sowie dem Entfernen des Dunkelstroms des Detektors. Die einzelnen Schritte werden im folgenden beschrieben.

Treffen Photonen auf die Detektionsfläche des Detektors, werden diese über sich verjüngende Glasfaser zu dem kleineren CCD-Sensor geführt. Die Verjüngung der Fläche führt zu einer Verzerrung des Bildes. Dieses Detektorbild sowie dessen projizierte Pixelgröße wird über eine gerätespezifische *spline*-Datei entzerrt. Eine *Flat-Field* Korrektur korrigiert die Sensitivität jedes einzelnen Pixels und maskiert gleichzeitig tote bzw. heiße Pixel⁹. Diese detektorspezifische Korrekturen sind unabhängig von der Art der Messung. Abschließend wird der Dunkelstrom von den Daten abgezogen. Der Dunkelstrom entspricht dem Hintergrundrauschen der einzelnen CCD-Paneele des Detektors, die ohne Bestrahlung auf dem Detektorbild erscheinen. Zur Korrektur der zweidimensionalen Daten muss für jedes Binning¹⁰ und jede Detektionszeit der Dunkelstrom separat aufgenommen werden. Eine ausführliche Beschreibung der Korrektur eines CCD-Detektors ist in [112] enthalten.

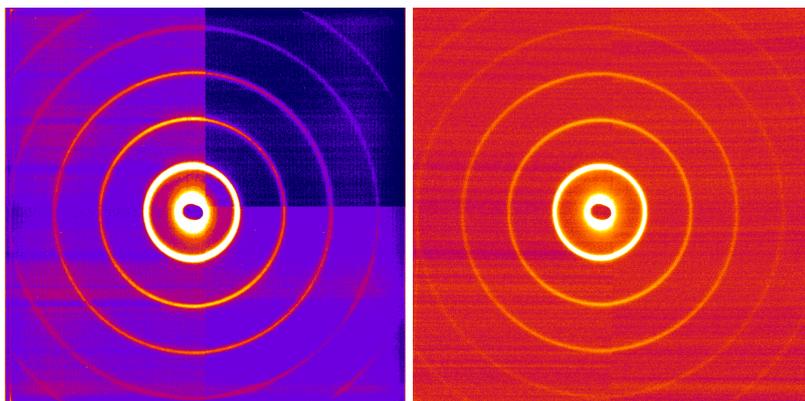


Abbildung 4.23.: Kleinwinkelstreuung von Silberbehenatpulver. Durch das Pulver wird der Detektor für Kleinwinkelstreu-Untersuchungen kalibriert. Der Primärstrahl wird durch ein Beamstop blockiert. (links) Im originalen Detektorbild sind die vier Paneele des CCD-Sensors sichtbar. Jedes Paneel zeigt sein eigenes Rauschen und seine eigene Sensitivität. (rechts) Das korrigierte Detektorbild ist entzerrt und die Intensität und Sensitivität der einzelnen Paneele ist angepasst.

⁹tot: zeigt immer eine Intensität von 0 an. heiß: zeigt immer die maximale Intensität an

¹⁰das Zusammenfassen benachbarter Pixel eines Detektors zu einem größeren virtuellen Pixel. Dies führt zur Erhöhung der Sensitivität und Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, gleichzeitig wird die Bildauflösung reduziert.

Zur Kalibration werden die experimentellen Ausgangsparameter aus Kapitel 4.4 und als Kalibrationsprobe für SAXS Messungen wird Pulver aus Silberbehenat (AgBh) [113] verwendet, da es im Kleinwinkelbereich charakteristische wohl definierte Pulverringe aufweist. Diese Ringe werden über die Auswertungssoftware für zweidimensionale Detektordaten Fit2D [114] mit den Ausgangsparametern so angepasst, dass diese Ringe den theoretischen Werten entsprechen. Die resultierenden Kalibrationsparameter für dieses Experiment sind im Anhang A.2 zu finden. Das originale und das korrigierte Detektorbild für AgBh-Pulver sind in Abbildung 4.23 und das radial aufintegrierte Detektorbild in Abb 4.24 dargestellt. Der vom Detektor abgedeckte Bereich im reziproken Raum ist $0.05 < q < 0.55 \text{ \AA}^{-1}$. Unterhalb $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ wird die Intensität durch den Beamstop abgeschnitten.

Analog dazu werden für den Weitwinkelbereich Kalibrationsproben wie LaB_6 (P03) oder Al_2O_3 (ID13) verwendet [115].

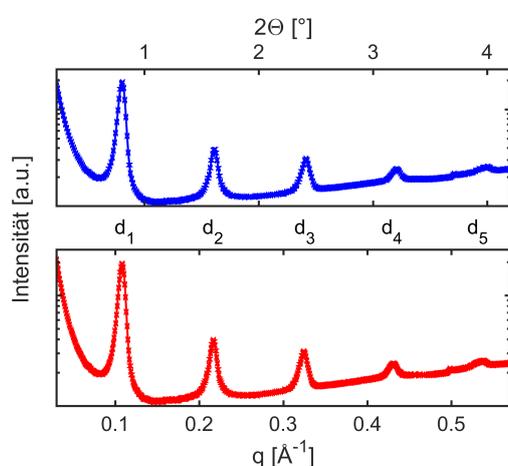


Abbildung 4.24.: Die radial aufintegrierte Intensität der Kleinwinkelstreuung von AgBh über den Winkel 2Θ (oben) den durch die Kalibrierung bestimmten Streuvektor q (unten). Der Detektor deckt einen q -Bereich von 0.05 bis 0.55 \AA^{-1} ab.

4.7.2. Detektorübersetzung in Bragg-Konfiguration

Für Detektoren mit großem Abstand zur Probe gilt die Fernfeld-Näherung (s. Kap. 3.1), die Annahme, dass für große Abstände die eigentlich sphärischen Wellenpakete als planare Wellen angenommen werden können. Der zum Strahl senkrecht stehende Detektor hat in allen Experimenten am ESRF und APS einen Mindestabstand von 2 m. Eine Aufbereitung der Aufnahmen der Bragg-Reflexe durch sphärische Korrektur ist daher nicht notwendig und die Pixel werden direkt in den Streuvektor q umgerechnet. Dazu werden Matrizen A_y und A_z erzeugt, deren Dimension ($PX_y \times PX_z$) denen des verwendeten Detektors entsprechen. Die Dimension ergibt sich aus der Anzahl der Pixel in y - (PX_y) und der Anzahl der Pixel in z -Richtung (PX_z).

$$A_y = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & PX_y - 1 & PX_y \\ 1 & 2 & \dots & PX_y - 1 & PX_y \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}; \quad A_z = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots \\ 2 & 2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ PX_z - 1 & PX_z - 1 & \dots \\ PX_z & PX_z & \dots \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Jedem Element der beiden Matrizen wird ein Raumwinkel 2Θ zugeordnet:

$$\begin{aligned} 2\Theta_y &= \tan^{-1}((A_y - PX_{central,y}) \cdot PXS_y/d) + 2\Theta_{center,y}; \\ 2\Theta_z &= \tan^{-1}((A_z - PX_{central,z}) \cdot PXS_z/d) + 2\Theta_{center,z}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Dabei ist PXS die Pixelgröße in y - und z -Richtung und $PX_{central}$ ist das zentrale Pixelelement. Das zentrale Pixelelement entspricht bei einem Detektorwinkel von $2\Theta = 0^\circ$ dem Pixel in y - und z , auf das der Primärstrahl trifft. Zusätzlich entspricht d dem Abstand von Probe zu Detektor und $2\Theta_{center}$ dem Winkel gemessen vom Primärstrahl zur Detektornormalen des zentralen Pixelelements.

Abschließend wird über Gleichung 3.1 jedes Element aus der 2Θ -Matrix in den entsprechenden Streuvektor \mathbf{q} umgerechnet, um so \mathbf{q} -Matrizen zu erzeugen:

$$\begin{aligned} q_y &= 4\pi/\lambda \cdot \sin(2\Theta_y/2); \\ q_z &= 4\pi/\lambda \cdot \sin(2\Theta_z/2). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Jedem Pixel auf dem Detektor ist somit ein Winkel 2Θ und ein Streuvektor q in y - und z -Richtung zugeordnet. Die geometrischen Parameter der einzelnen Experimente sind in den Tabellen 4.2 und 4.3 aufgelistet. Eine Transformation eines Detektorbildes von Pixel in Streuvektor q ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

5. Räumlich aufgelöste Deformation in magnetoelektrischen quasi-1D Mikrokompositen

Wie in Kapitel 2 beschrieben, wird durch die Kopplung von magnetostriktiven und piezoelektrischen Materialien ein magnetoelektrisches Komposit erzeugt, das zur Ausbildung magnetoelektrischer Effekte fähig ist. Alternative, komplexe Geometrien, wie die 1-1 Stabkomposite, führen zu einer Erhöhung des ME-Effektes, wodurch sie u.a. als potentielle Grundlage für moderne Magnetfeldsensoren dienen können. Quasi eindimensionale 1-1 ZnO/FeCoSiB Mikrostabkomposite werden untersucht, die entsprechend Kapitel 4.1 präpariert werden. Hierbei werden vor allem Röntgenmethoden basierend auf mikro- und nanofokussierter Strahlung verwendet (Kap. 3), um die lokale, μm -aufgelöste Kristallstruktur im piezoelektrischen ZnO darzustellen und den direkten Einfluss der magnetostriktiven Phase auf diese zu untersuchen.

Zunächst wird durch Röntgendiffraktion an Laborquellen die generelle Qualität der aus der Flammentransportsynthese gewachsenen Kristalle bestimmt. Die Qualität wird durch die Homogenität der Kristallstruktur definiert und sinkt mit der Existenz von Kristalldefekten und multiplen Kristalliten. Basierend auf diesen Ergebnissen erfolgt eine detaillierte Analyse der räumlich aufgelösten Kristallstruktur der Nadeln durch nanofokussierte Synchrotronstrahlung, inklusive einer detaillierten Untersuchung der in den piezoelektrischen ZnO Nadeln induzierten Deformation.

5.1. Qualitative Strukturunterschiede der Mikronadeln an Laborquellen

Die Flammentransportsynthese (FTS, s. Kap. 4.1) erzeugt je nach Präparationsverfahren eine Serie von unterschiedlichsten Mikro- und Nanostrukturen, zu denen auch in (001)-Richtung wachsende, hexagonale ZnO Mikronadeln gehören. Trotz gleicher Wachstumsparameter wachsen die Nadeln unterschiedlich. Die FTS basiert auf einem chaotisch thermischen Prozess. Obwohl die Präparationsbedingungen wie Temperatur, Zeit und Ausgangsmaterial exakt eingestellt werden, haben Abweichungen in der Prozessumgebung einen direkten Einfluss auf die wachsenden Kristalle. Diese können beispielsweise ein Resultat der Verunreinigung des Ofens durch vorhergehende, nicht auf Zink basierende Kristallwachstumsprozesse, der lokalen Position im Ofen oder von Schwankungen der Umgebungstemperatur außerhalb des Ofens sein [116]. Daher ist es notwendig, die Nadeln mit einer Laborröntgenquelle vorzucharakterisieren und die eventuell auftretenden qualitativen Unterschiede zu bestimmen. Diese Untersuchungen dienen in erster Linie dazu, die Nadeln zu klassifizieren und geeignete Exemplare für hochauflösende Synchrotronexperimente auszuwählen. In diesem Abschnitt werden die zwei am häufigsten auftretenden Nadelarten untersucht: spindelförmige (S) und auf Länge gezüchtete (L) Nadeln (s. Abb. 5.1). Unterschiede in der Form lassen sich bereits mit einem Lichtmikroskop ausmachen. Die transparenten S-Nadeln wachsen zu Längen bis 1000 μm . In ihrer Basis weisen diese Nadeln ein ausgeprägtes Aspektverhältnis auf, erreichen

in der Mitte der Nadel ihren maximalen Durchmesser und verjüngen sich zum Ende hin. Eine solche Nadel kann an ihrer dicksten Stelle einen Durchmesser von bis zu 50 μm erreichen, an ihrer dünnsten Stelle nur einige μm . Die L-Nadeln, die auf Längen bis hin zum cm-Bereich gezüchtet werden, haben über ihre gesamte Länge hinweg einen konstanten Durchmesser. Wie in Abb. 5.1d erkennbar treten jedoch Kristalldefekte an den Kanten und in Wachstumsrichtung auf. In beiden Fällen können vereinzelt Verästelungen auftreten.

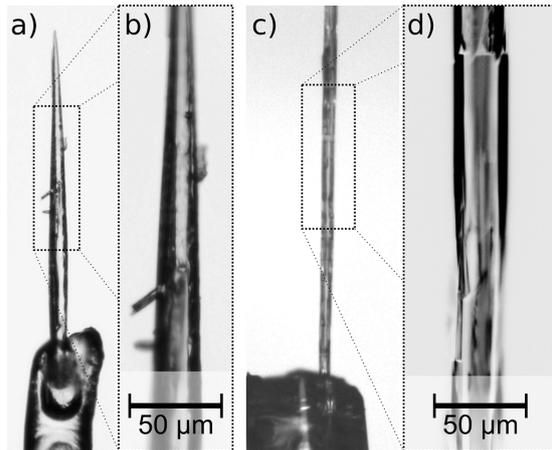


Abbildung 5.1.: Lichtbildmikroskopbilder zweier ZnO Mikronadeln aus der FTS. Beide Nadeln zeigen die für ZnO-Kristalle charakteristische hexagonale Form. (a-b) Kurze, spindelförmige Nadel (S-AB3: $L/W=700/45-20$, 330 nm). (c-d) Lange Nadel mit konstantem Durchmesser (L-SC1: $L/W=4000/30$, 500 nm).

Die Charakterisierung der Nadeln wird an der hauseigenen Laborquelle FRED [117] (*Four Circle High Resolution Diffractometer*) durchgeführt. Der durch eine rotierende Kupferanode generierte Photonenstrahl wird durch ein einfaches Spaltsystem auf einen Querschnitt von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ reduziert. Dieser Strahl beleuchtet die Nadeln in ihrer gesamten Breite und ausschnittsweise in ihrer Länge. Betrachtet werden die ZnO(200) und ZnO(004) Bragg-Reflexe. Aus den beobachteten Bragg-Reflexen lässt sich die über den gesamten beleuchteten Bereich gemittelte Kristallstruktur bestimmen. Aufgrund der verglichen mit synchrotrongenerierter Röntgenstrahlung niedrigen Intensität des Strahls¹, des geringen Probenquerschnittes der Nadel ($\approx 30 \times 100 \mu\text{m}^2$) sowie der Verwendung von Monochromatoren zur Erhöhung der Auflösung sind die gemessenen Intensitäten der zu untersuchenden Bragg-Reflexe mit Zählraten von einigen Photonen pro Sekunde gering, welches zu Zählzeiten von mehreren Stunden pro Reflex führt.

In Abbildung 5.2 sind die ZnO(200)- und ZnO(004)-Reflexe der beiden Nadelarten dargestellt. Die gefitteten Positionen und Halbwertsbreiten der jeweiligen ZnO-Reflexe sind in Tabelle 5.1 gelistet. Die L-Nadel mit konstantem Durchmesser hat im Vergleich zur S-Nadel für ZnO(004) und ZnO(200) eine mindestens sechsfach größere Halbwertsbreite. Es ist anzumerken, dass die Halbwertsbreite $\Delta q_S = (2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ an die Grenzen der experimentellen Auflösung von FRED stößt ($\Delta q_{exp} = 2 \cdot 10^{-4}$ [117]). Es besteht die Möglichkeit, dass Δq_S noch schmaler sein kann. Im Fall der langen Nadel treten zusätzlich in dessen Bragg-Scans multiple Intensitätsmaxima und damit multiple Domänen auf. Die mit der Scherrer-Gleichung abgeschätzten Kristallitgrößen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Kristallitgrößen in der S-Nadel ist $\frac{D_S}{D_L} \approx 6.2$ größer als in der L-Nadel.

Zusätzlich lässt sich aufgrund des im Vergleich zur Länge der Nadel kleinen Querschnitts des Strahls von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ die Kristallstruktur entlang der Wachstumsrichtung der ZnO-Nadel bestimmen. Eine Serie von ZnO(200) Rocking-Scans in Schritten von $100 \mu\text{m}$ in z -Richtung zeigt

¹Primärstrahlintensität: 10^5 counts/s im Hochauflösungsmodus [117]

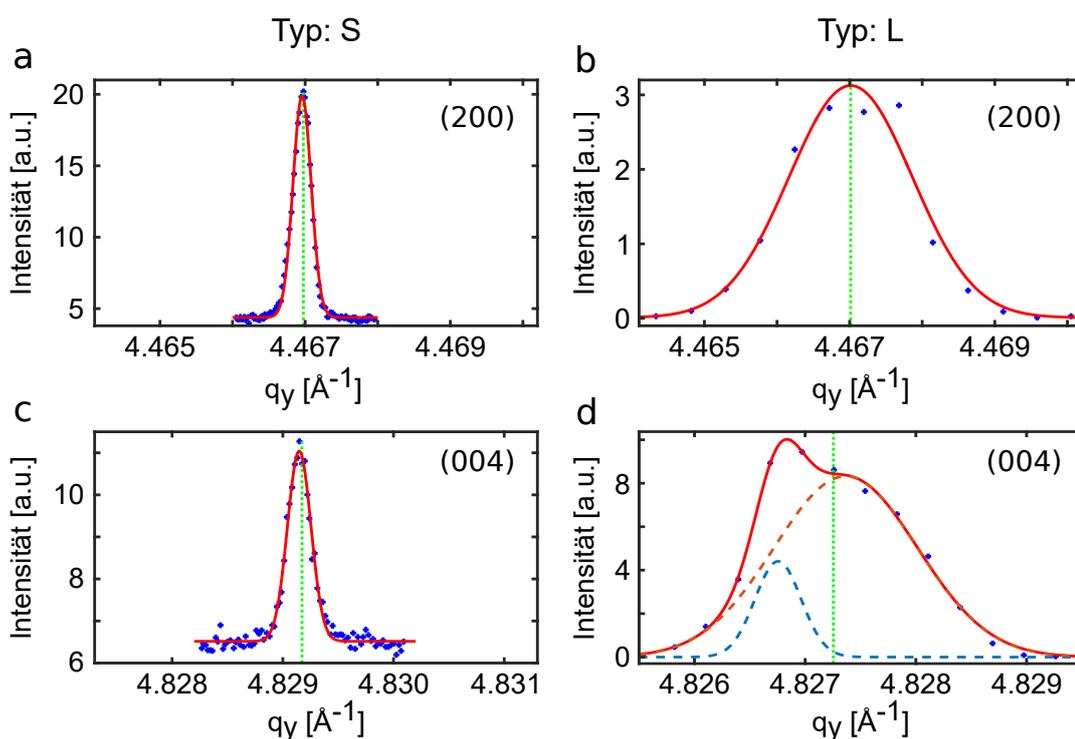


Abbildung 5.2.: (a-b) ZnO(200) und (c-d) ZnO(004)-Bragg-Reflex einer (a-c) kurzen, spindelförmigen ZnO Nadel (S-AB3: L/W=700/45-20, 330 nm), (b-d) einer langen Nadel mit konstantem Durchmesser (L-SC1: L/W=4000/30, 500 nm). Zusätzlich treten multiple Domänen im ZnO(004)-Bragg-Reflex in L-SC1. Zur exakten Bestimmung der Position wird der Datensatz gefittet (rot) und der Massenschwerpunkt (grün) bestimmt.

		Typ: S	Typ: L
ZnO(200)	Pos q [\AA^{-1}]	$4.46696 \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$4.46688 \pm 1 \cdot 10^{-5}$
	FWHM Δq [\AA^{-1}]	$(0.251 \pm 0.006) \cdot 10^{-3}$	$(1.57 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$
	D_{200} [nm]	3930 ± 90	630 ± 50
ZnO(004)	Pos q [\AA^{-1}]	$4.82918 \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$4.82706 \pm 7 \cdot 10^{-5}$
	FWHM Δq [\AA^{-1}]	$(0.21 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$	$(1.22 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$
	D_{004} [nm]	≥ 4530	730 ± 50

Tabelle 5.1.: Position q und Halbwertsbreite Δq der ZnO(200) und ZnO(004) Bragg-Reflexe der beiden Nadeltypen S und L. Die Werte für Position q und Halbwertsbreite Δq ergeben sich aus der Mittelung der einzelnen Werte verschiedener z -Positionen entlang der Nadel. Die experimentelle Auflösung von FRED im Hochauflösungsmodus (Si-Analysator und Monochromator) ist auf $\Delta q = 2 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ limitiert [117]. Die Halbwertsbreite der Nadel vom Typ S liegt möglicherweise unter dem Auflösungsvermögen. Die Kristallitgrößen D_{hkl} ergeben sich aus der Scherrer-Gleichung (Gl. 3.11).

eine graduerliche Verschiebung des Winkels Θ_{200} als Funktion von z . Diese Abhängigkeit für beide Nadeltypen ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Abhängigkeit ist ein Hinweis darauf, dass beide Nadeln in sich verdrillt sind. Eine lineare Regression der Daten ergibt eine Verdrillung der Nadeln von $m_S = (0.022 \pm 0.013)^\circ/\text{mm}$ und $m_L = (-0.053 \pm 0.016)^\circ/\text{mm}$, wobei die L-Nadel eine 2.4-fach höhere interne Verdrillung aufweist.

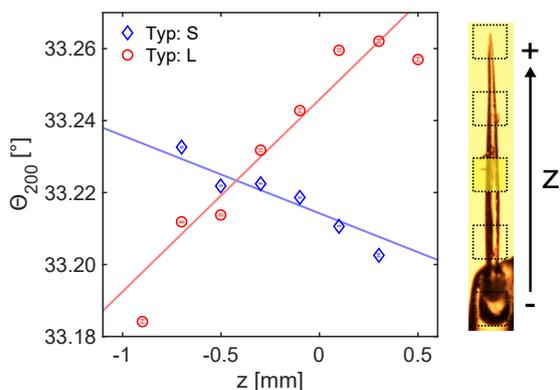


Abbildung 5.3.: Aufgetragen ist die Θ -Position des ZnO(200)-Reflexes einer (\diamond) spindelförmigen (S-AB3: L/W=700/45-20, 330 nm) und einer (\circ) langen Nadel (L-SC1: L/W=4000/30, 500 nm) in Abhängigkeit der z -Position. Die interne Verdrillung der langen Nadel ist $2.5\times$ stärker als bei der spindelförmigen Nadel. Die Schrittweite in z -Richtung beträgt 200 μm bei einer Strahlgröße von 100 μm .

Eine Halbwertsbreite der ZnO(h00)- und ZnO(00l)-Reflexe von $\Delta q_L \approx 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ hat nachteilige Auswirkungen auf Folgeuntersuchungen. Haben die Reflexe einer ZnO Nadel im q -Raum eine Halbwertsbreite, die mehrere Größenordnungen größer sind als die durch äußere Einflüsse eintretenden Kristallstrukturdeformationen, so können diese Bewegungen der Reflexe aufgrund äußerer Deformationen kaum oder gar nicht nachvollzogen werden. Zusätzlich werden induzierte Deformationen durch die Existenz von multiplen Domänen überdeckt. Solche Nadeln genügen nicht den Ansprüchen für Folgeuntersuchungen an Synchrotronquellen. Allgemein weisen diese Nadeln, die primär auf Länge gezüchtet werden, eine mindere Qualität auf als kürzere spindelförmige Nadeln auf.

Die Halbwertsbreiten der Reflexe spindelförmiger Nadeln sind mit $\Delta q_S \approx 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ um eine Größenordnung kleiner als Δq_L und haben damit eine höhere Kristallinität. Die Nadeln von Typ L werden aussortiert und die Nadeln vom Typ S werden für Folgeuntersuchungen mit synchrotrongenerierter, nanofokussierter Röntgenstreuung vorbereitet. Eine räumliche Auflösung der Kristallstruktur im μm -Bereich erlaubt einen detaillierteren Einblick in die lokale Struktur des Kristalls und die durch äußere Einflüsse entstehenden Deformationen.

5.2. Nanofokussierte Rastermessung

Die über Kapitel 5.1 bevorzugten Nadeln vom Typ S werden für Streuexperimente an Synchrotronquellen mit μm - und nm Auflösung charakterisiert. Dazu wird der zu untersuchende Bragg-Reflex einjustiert und die ZnO-Nadel in kleinen Schritten durch den nanofokussierten Strahl gefahren (s. Abb. 5.4). Die Schrittweiten in y -Richtung zwischen 0.2 μm und 1 μm werden so gewählt, dass eine Überlappung der bestrahlten Bereiche vermieden wird. Diese Rastermessung der Probe erlaubt die Erstellung von Querprofilen der Kristallstruktur senkrecht zur c -Achse. Diese Linienmessungen werden für unterschiedliche z -Positionen der Probe wiederholt, um zusätzliche Informationen über die Kristallstruktur entlang der c -Achse zu erhalten. Eine Serie von Detektorbildern einer Linienmessung ist in Abbildung 5.5 zu sehen und zeigt den Intensitätsverlauf sowie die Änderung der Form des ZnO(200) Reflexes einer Nadel für jede y -Position dieser Linienmessung. An jeder

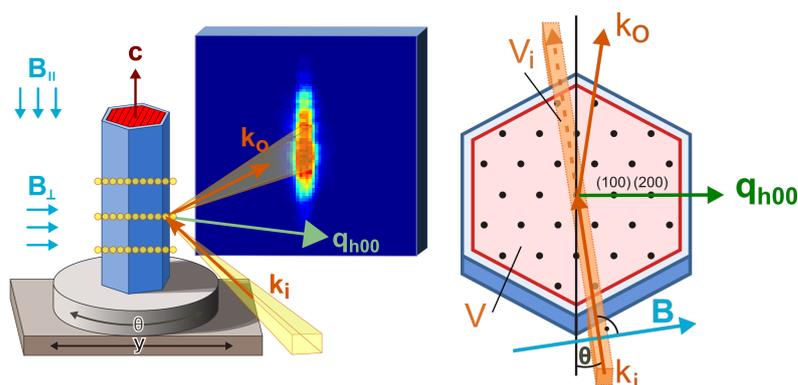


Abbildung 5.4.: (links) Die für nanofokussierte Röntgenstreuung verwendete Transmissionsgeometrie. Hierbei wird mit dem fokussierten Strahl die Probe lokal in y -Richtung abgerastert. Das Magnetfeld kann parallel und senkrecht zu c -Achse der Nadel angelegt werden. (rechts) Schematische Darstellung der Geometrie innerhalb einer Mikronadel. Das vom Röntgenstrahl beleuchtete Teilvolumen V_i erzeugt den Streuvektor q_{h00} .

y -Position der Linienmessung wird die Intensität des beobachteten Bragg-Reflexes mit Hilfe eines Rocking-Scans optimiert. Ein solcher Rocking-Scan ist in Abbildung 5.6 dargestellt und zeigt die Veränderung der Intensität des Reflexes in Abhängigkeit seines Winkels Θ und seiner lokalen Position y .

Über den Abstand des Detektors lässt sich jeder Pixel des Detektorbildes wie in Kapitel 4.7 in den reziproken Raum transformieren (s. Abb. 5.7). Ein ausgewählter Ausschnitt des Detektorbildes (engl.: *Region of Interest*, ROI), das den Reflex enthält, wird horizontal und vertikal aufintegriert (Bsp. s. Abb. 5.7). Die Position des Bragg-Reflexes für jede y -Position in q_y und q_z kann so genau bestimmt werden.

Mit der genauen Position der ZnO($h00$)-Bragg-Reflexe lässt sich, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, der Gitterebenenabstand d_{h00} für jede beleuchtete Position auf der Probe berechnen. Die Reflexform entlang der y -Richtung gibt Aufschluss bezüglich Homogenität der Kristallstruktur, über die Position wird die Kristallstrukturdeformation berechnet. Für Deformationsuntersuchungen ist daher die exakte Bestimmung der Position des Reflexes in q_y -Richtung relevant, da Bewegungen der ($h00$)-Ebenen nur in dieser Richtung auftreten.

Die durch die ZnO-Nadeln erzeugten Bragg-Reflexe-Formen lassen sich in vier Qualitätsklassen unterteilen: symmetrische Reflexe, asymmetrische Reflexe, multiple Reflexe und multiple überlagerte Reflexe. Es gibt keine für alle Qualitätsklassen generell geeigneten Fitroutinen. Zur Bestimmung der Bragg-Reflexposition müssen alle Proben, Linienmessungen und teilweise auch einzelne y -Positionen auf einer Probe individuell betrachtet werden. Im folgenden werden die individuellen Reflexformen betrachtet und die entsprechenden Analyseprozesse vorgestellt.

Wie in Abbildung 5.8a) gezeigt, erzeugen spindelförmige Nadeln einzelne symmetrische Reflexe, die durch eine Gauß- bzw. eine Pseudo-Voigt-Funktion beschrieben werden. Einfache Fitroutinen werden verwendet, in denen Amplitude und Position frei gehalten werden. Generell verändert sich die Halbwertsbreite innerhalb einer Linienmessung nicht, und wird daher in der Fitroutine konstant gehalten. Die Halbwertsbreiten des ZnO(200)-Reflex sind in der Größenordnung $FWHM = 3 - 6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Der Massenschwerpunkt unterscheidet sich nicht von der gefitteten Position.

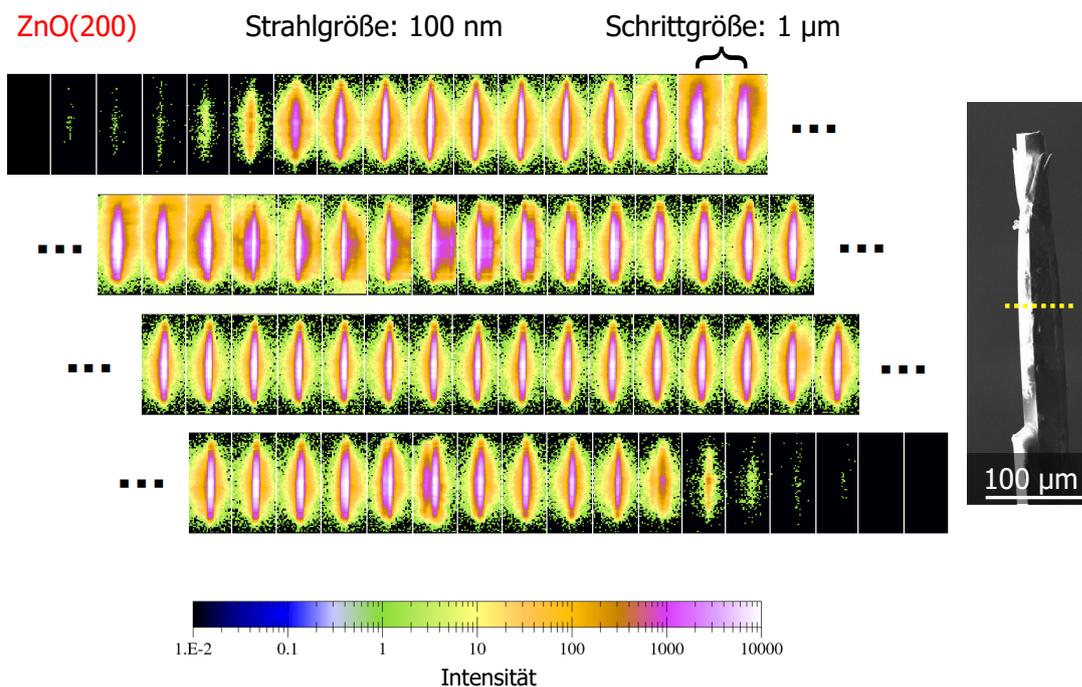


Abbildung 5.5.: Linienmessung einer im Durchschnitt 54 μm großen ZnO-Nadel bei einer Schrittgröße von 1 μm in y -Richtung. Trifft der Strahl auf die Probe, wird ein ZnO(200)-Bragg-Reflex erzeugt. (S-OB3: L/W=500/54-38, 500 nm, Si2541)

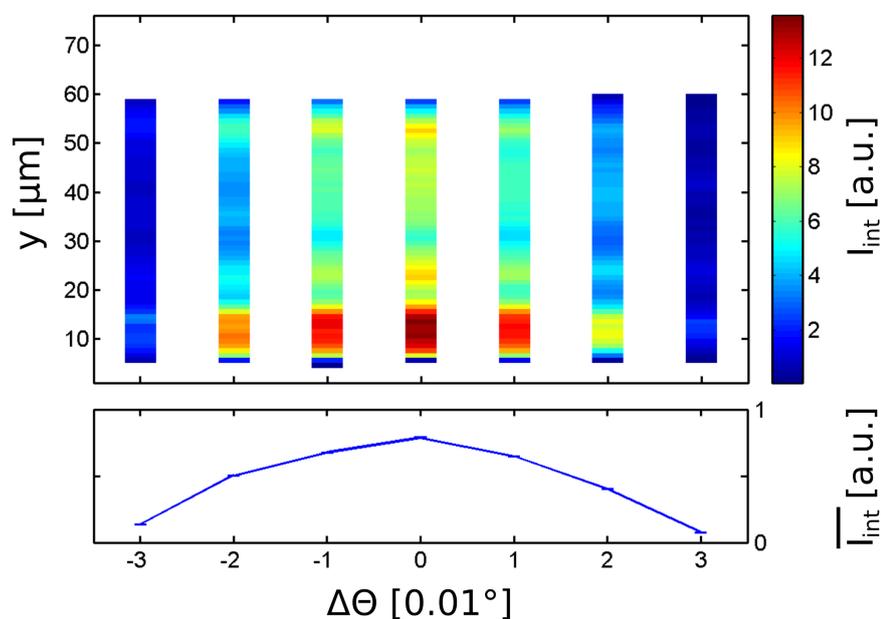


Abbildung 5.6.: (oben) Der lokal aufgelöste Rocking-Scan des ZnO(200)-Bragg-Reflexes. Für jede lokale Position des Bragg-Reflexes in y -Richtung ist die Intensität im gleichen Rotationswinkel ($\Delta\Theta = 0$) am höchsten. (unten) Die gemittelte Intensität aller Reflexe pro Winkel ist aufgetragen und zeigt einen symmetrischen Rocking-Scan. (S-OB3: L/W=500/54-38, 500 nm, Si2541)

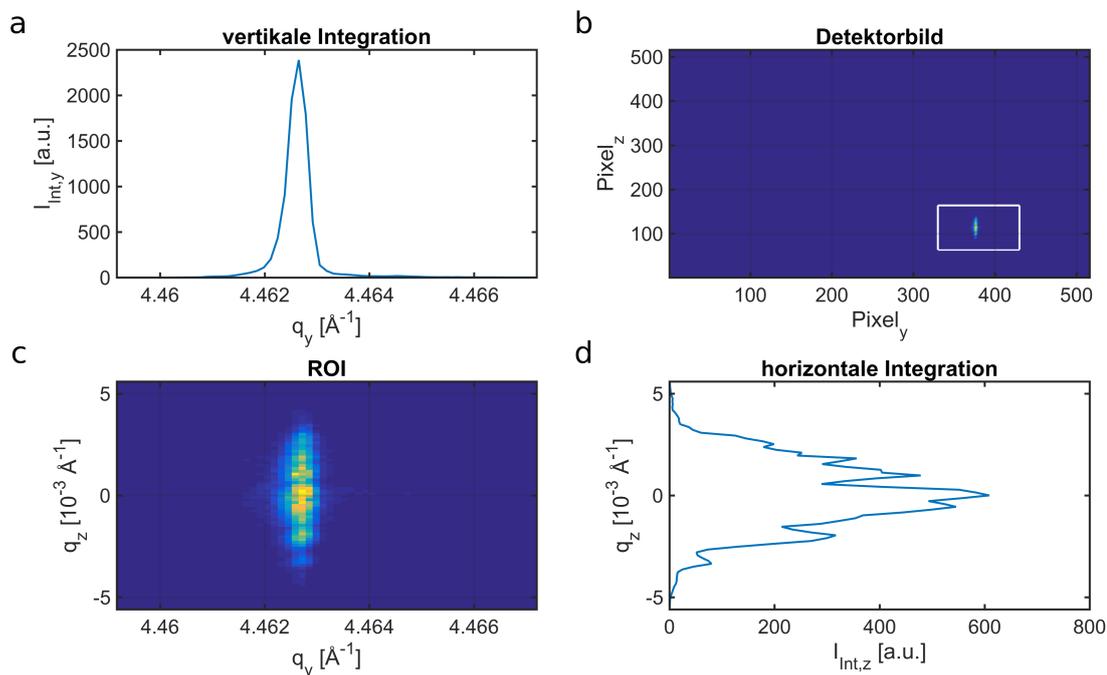


Abbildung 5.7.: ZnO(200)-Reflex einer Mikronadel. (b) Das aufgenommene Detektorbild in Pixeln. Eingezeichnet ist die *Region of Interest*. (c) Nach der Transformation der Pixel in \mathbf{q} durch Gl. 4.2 und 4.3 wird eine Region um den detektierten Bragg-Reflex gewählt. Diese Region wird (a) vertikal und (d) horizontal aufintegriert, um die exakte Position des Reflexes in q mittels Anpassung durch Fitroutinen zu bestimmen. (S-AA4: L/W=530/25-10, 200 nm, HC1720)

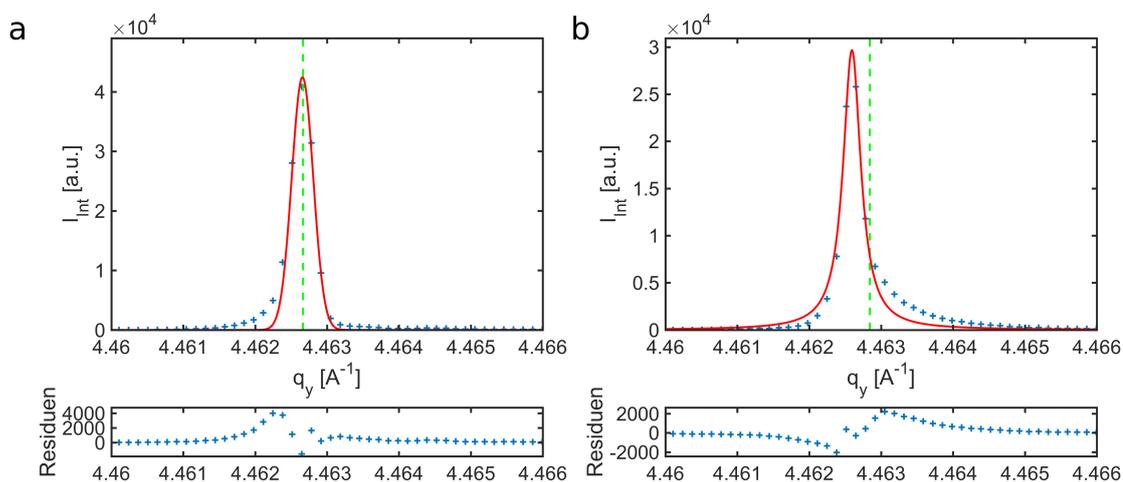


Abbildung 5.8.: ZnO(200)-Reflex unterschiedlicher Mikronadeln. (a) Symmetrischer Reflex. Massenschwerpunkt (---) und Fitposition (—) sind identisch. (b) Reflex mit ausgeprägten asymmetrischen Flanken. Der Massenschwerpunkt weicht von der Position der maximalen Intensität deutlich ab. Ein gewichteter Fit erlaubt eine präzisere Bestimmung der Reflex-Position. (S-AA4: L/W=530/25-10, 200 nm, HC1720)

Vereinzelt treten Reflexformen mit asymmetrischen Flanken auf (s. Abb. 5.8b). Zur Bestimmung der Position werden gewichtete Fitroutinen verwendet. In der Fitroutine werden die Parameter der Position und Intensität freigehalten und die FWHM konstant gehalten. Der Massenschwerpunkt in diesen Fällen entspricht nicht der Position aus dem gewichteten Fit und ist zur intensiveren Flanke hin verschoben. Der Massenschwerpunkt wird nicht weiter betrachtet.

Wie in Abbildung 5.9a sichtbar treten bei den spindelförmigen Nadeln in seltenen Fällen zwei oder mehr trennbare Intensitätsmaxima auf. Diese ergeben sich durch mehrerer Kristallite innerhalb der ZnO-Probe. Dazu werden in der Fitroutine mehrere Pseudo-Voigt-Fitfunktionen aufaddiert. Hierbei muss darauf geachtet, dass entsprechende Funktionen immer den selben Reflexen folgen, gerade wenn sich das Intensitätsverhältnis der einzelnen Domänen verändert. Mit jeder neuen Funktion kommen drei weitere Parameter (Amplitude, FWHM und Position) zur Routine hinzu. Werden alle Parameter freigehalten und erhalten sie keine festen Grenzen, ergeben sich für die einzelnen Parameter unphysikalische Werte. Für jeden Parameter werden Grenzwerte bestimmt und falls die Form der Reflexe entlang y dies zulassen, wird hier wieder die Halbwertsbreite jeder Verteilung konstant gehalten. Die Fitroutine bestimmt die Positionen der einzelnen Reflexe und der Massenschwerpunkt gibt die Position der Summe aller Reflexe an.

Die ZnO-Proben von Typ L weisen Bragg-Reflexe auf, die in multiple Intensitätsmaxima aufge-

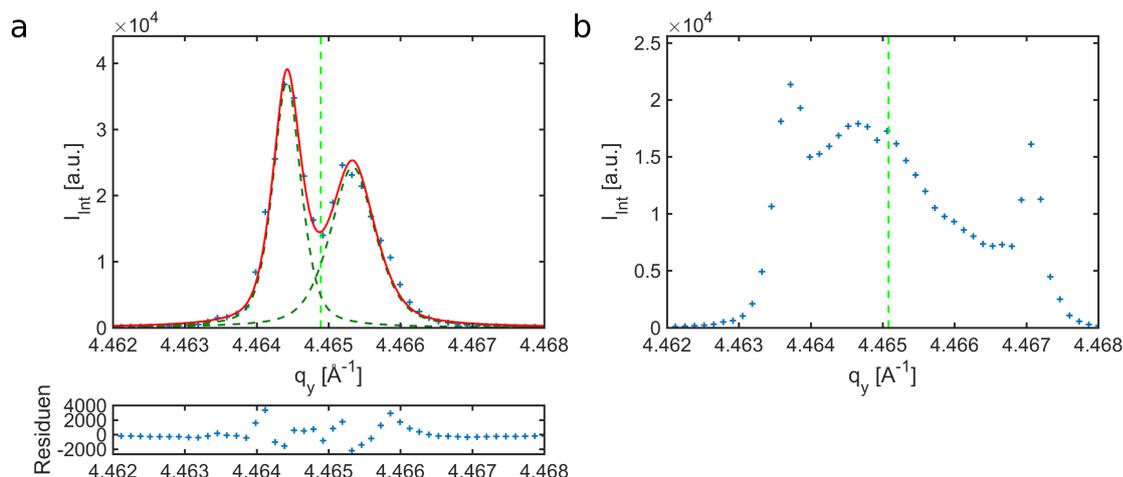


Abbildung 5.9.: Der ZnO(200)-Reflex unterschiedlicher Mikronadeln. (a) Die Reflexe einiger Proben weisen multiple Maxima auf. Die einzelnen Reflexe sind voneinander trennbar und werden separat (- -) angefitet. (S-AA4: L/W=530/25-10, 200 nm, HC1720) (b) Manche Proben erzeugen multiple überlagerte Reflexe. Die durch eine große Anzahl an Kristalliten erzeugten Reflexe sind nicht trennbar. Der Datensatz kann nicht sinnvoll durch Fitroutinen angepasst werden. In diesem Fall wird nur der Massenschwerpunkt (- -) bestimmt. (L-CA1: L/W=1700/38, 500 nm, Si2541)

spalten sind und deren individuelle Verläufe sich überlagern. Diese teilweise zweistellige Anzahl an Reflexen erlaubt keine exakte Bestimmung der durch einzelne Kristallite erzeugte Reflexpositionen (s. Abb. 5.9b). Die Anzahl und die Form dieser Verläufe variiert lokal für verschiedene y -Positionen, sodass ein physikalisch sinniger Fit entlang der gesamten Probe nicht durchführbar ist. Es wird nur der Massenschwerpunkt betrachtet.

5.2.1. Linienprofile

Die Position der Reflexe $q_{x,fit}$ bzw. $q_{x,cms}$, die Halbwertsbreiten Δq und die integrierten Intensitäten I_{int} aufgetragen als Funktion von y beschreiben die Homogenität der Kristalle, sowie den Einfluss externer Kräfte auf die Kristallstruktur. Abbildung 5.10 zeigt eine Auswahl solcher Linienprofile und wie diese sich von Probe zu Probe unterscheiden. Die äußeren Punkte der Profile entsprechen den y Positionen der ZnO/FeCoSiB bzw. ZnO/Luft Grenzflächen.

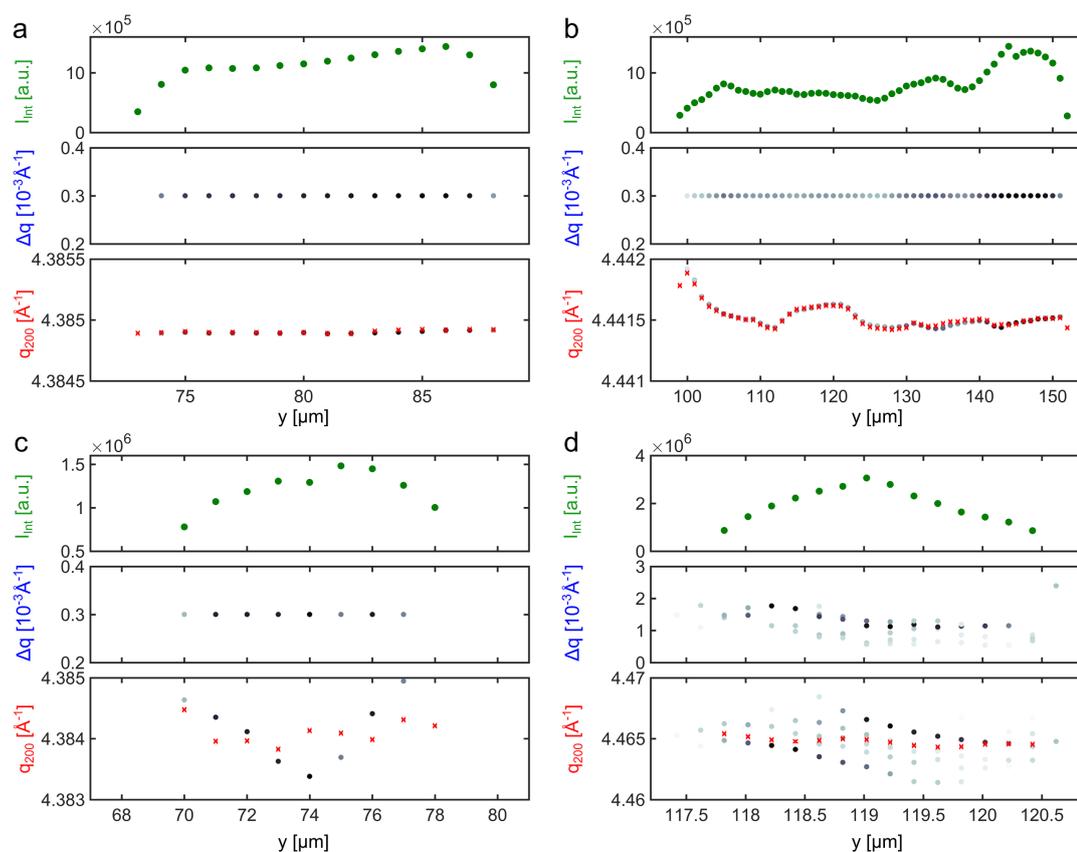


Abbildung 5.10.: Linienprofile verschiedener ZnO(/FeCoSiB) Proben. Zu jedem Profil gehört die von y abhängige Position q_{200} , Halbwertsbreite Δq_{200} und integrierte Intensität I_{int} des ZnO(200)-Bragg-Reflexes. Das Linienprofil (a) einer unbeschichteten ZnO-Nadel zeigt keine Varianz in seiner Bragg-Reflex Position q über die Nadelposition y . (S-EB1: L/W=230/15-2, unbeschichtet, HC1132) (b) einer einfachen Probe mit symmetrischem Reflex. Gefittete Position (blau) und Massenschwerpunkt (rot) stimmen überein. (S-OB3: L/W=500/54-38, 500 nm, Si2541) (c) einer Nadel mit asymmetrischem Reflex. In der Position sind sowohl gefittete Werte als auch der Massenschwerpunkt (rot) des Reflexes über die Nadelposition y aufgetragen. Massenschwerpunkt und gefittete Position unterscheiden sich erheblich. (S-EB1: L/W=230/15-2, 500 nm, HC1132) (d) einer Nadel mit multiplen Domänen. Je intensiver der Reflex der Domäne, desto intensiver ist die Tönung des blauen Markers. (TB1: L/W=113/10-1, 560 nm, HC1720)

5.3. Deformation der Kristallstruktur

In Abbildung 5.11 wird die Verschiebung des ZnO(200) Reflexes einer im Durchmesser 9 μm großen ZnO Nadel, die mit 500 nm FeCoSiB beschichtet ist, demonstriert. Hierbei tritt eine Verschiebung des Bragg-Reflexes in Abhängigkeit der lokalen Position der Nadel auf. In diesem Fall beträgt der Unterschied des Streuvektors q_{200} zwischen dem Zentrum der Nadel und der ZnO/FeCoSiB-Grenzfläche $q_{200,\text{Zentrum}} - q_{200,\text{Grenz}} \approx 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Zusätzlich treten Verschiebungen der Reflexe an den selben lokalen Position in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes auf.

Die zwei roten Reflexe wurden an unterschiedlichen y -Positionen der Probe aufgenommen. Der Reflex im Zentrum der ZnO Nadel (\circ) weist eine andere Position auf als der ZnO(200) Reflex der Position direkt an der ZnO/FeCoSiB Grenzfläche (\times). Die Reflexe in blau entsprechen den Reflexen der selben Position innerhalb eines angelegten Magnetfeldes B_{\perp} .

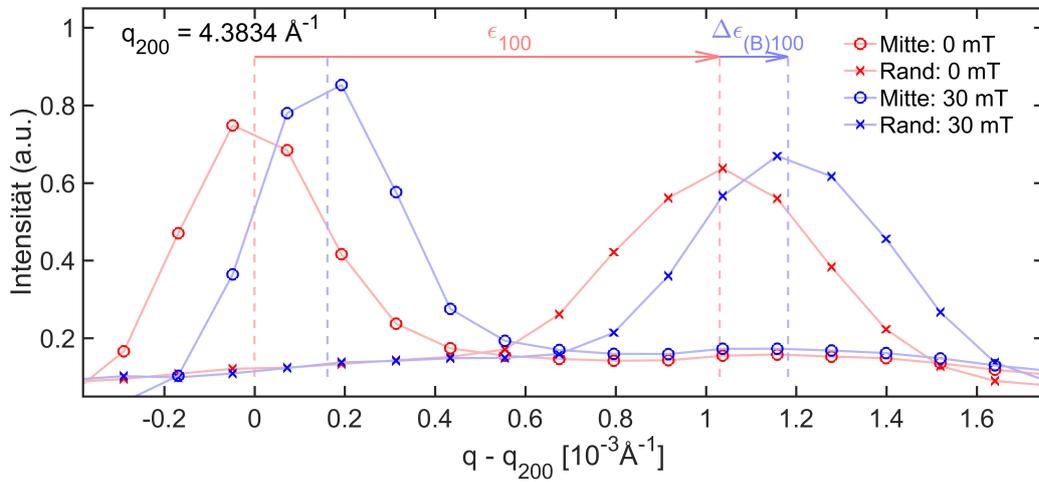


Abbildung 5.11.: ZnO(200) Bragg-Reflexe einer einzelnen ZnO-Nadel außerhalb (-) und innerhalb (-) eines *in situ* angelegten Magnetfeldes. Zusätzlich unterscheiden sich die Reflexe an ihrer y -Position innerhalb der Nadel: (\circ) Zentrum der Nadel, (\times) an der beschichteten Grenzfläche der Nadel. Eine Verschiebung des Reflexes in Abhängigkeit der lokalen y -Position auf der Nadel ϵ_{100} und innerhalb eines Magnetfeldes $\Delta\epsilon_{(B)100}$ ist erkennbar. (S-EB1: L/W=230/15-2, 500 nm, HC1132)

Eine Verschiebung der Reflexe in q beschreibt eine Veränderung des Gitterebenenabstandes. Der Kristall erfährt eine gleichmäßige Deformation ϵ [118]. Für eine Deformation in (100)-Richtung gilt

$$\epsilon_{100} = \frac{q_{(0)h00}}{q_{h00}} - 1 \quad (5.1)$$

und gibt die einheitenlose Veränderung des Gitterebenenabstandes zu einem Referenzpunkt an. Dabei entspricht $q_{(0)h00}$ dem Referenzpunkt. Im Allgemeinen werden zwei Referenzpunkte definiert. Der q -Wert im Zentrum einer Probe verglichen mit denen aller anderen Positionen innerhalb einer Probe wird zur Erzeugung intrinsischer Deformationsprofile verwendet. Das gesamte Linienprofil außerhalb eines externen Magnetfeldes verglichen mit dem Linienprofil innerhalb eines Magnetfeldes wird zur Erzeugung magnetfeldinduzierter Deformationsprofile verwendet.

Im folgenden werden verschiedene Arten der internen Deformation ϵ_{100} der Kristallstruktur diskutiert.

Inhomogenität

Für den Fall eines inhomogenen ZnO-Kristalls zeigt das Linienprofil entlang y einer Probe eine große Variation der Position des Bragg-Reflexes im reziproken Raum von mindestens $\Delta q = \pm 1 \cdot 10^{-4}$. Es können Variationen bis hin zu $\Delta q = \pm 7 \cdot 10^{-4}$ innerhalb des Kristalls auftreten. Dies ist ein Ergebnis von Kristalldefekten. Zusätzlich kann der Bragg-Reflex in mehrere Intensitätsmaxima aufgespalten sein und damit auf eine Großzahl von Kristalliten und Kristalldefekten hinweisen. Die Breite dieser Reflexe mit teilweise multiplen Domänen liegt in der Größenordnung von $\Delta q = 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ (s. Abb. 5.9b) und entspricht den bereits in der Vorcharakterisierung 5.1 bestimmten Halbwertsbreiten der Typ L Nadel. Abbildung 5.12 zeigt einige Deformationsprofile inhomogener ZnO Nadeln.

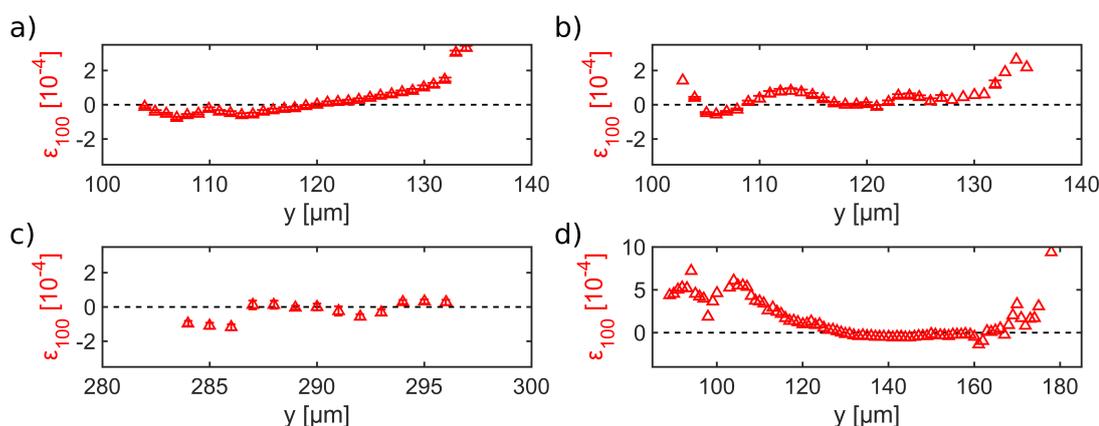


Abbildung 5.12.: Deformationsprofile ϵ_{100} einer Auswahl inhomogener Proben. a) Die Position des ZnO(200)-Reflexes verschiebt sich entlang y stetig zu kleineren Werten, die intrinsische Deformation steigt stetig an (L-CA1: L/W=1700/38, 500 nm, Si2541). b) Die Position des ZnO(200)-Reflexes variiert unregelmäßig entlang y . Es kommt innerhalb des Kristalls zu Deformationen (L-CA1: L/W=1700/38, 500 nm, Si2541). c) Der ZnO(200)-Reflex zeigt nicht stetige Änderungen in seiner Position q . Dies kann für Fehlstellungen im Kristall sprechen (L-CA4: L/W=540/10, 300, N12). d) Während die rechte Seite der Nadel ($y > 140$) erst an der Grenzfläche zum FeCoSiB einen erhöhte Deformation erfährt, ist die linke Seite der Nadel vollständig aber ungleichmäßig deformiert (L-CA2: L/W=2200/60, 500 nm, Si2541).

Homogen und unbeschichtet

Zeigen die Linienprofile von unbeschichteten ZnO Nadeln keine Streuung in ihrer q_{200} Position im reziproken Raum gegenüber y , so handelt es sich um homogene Nadeln. Bei einer unbeschichteten Nadel mit Durchmesser von $15 \mu\text{m}$ hat der gemittelte Wellenvektorübertrag q entlang y einen Wert von $q_{200} = 4.384494 \pm 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$. Dies würde einer maximalen intrinsischen Deformation von $\epsilon_{100} = -2 \pm 2 \cdot 10^{-6}$ entsprechen. Dieser Wert ist jedoch unterhalb der Auflösung des Experiments und entspricht dem Limit der Sensitivität des Experiments. Deformationsprofile unbeschichteter homogener Proben sind in Abbildung 5.13 zu sehen. Es ist keine interne Deformation der Kristallstruktur erkennbar.

Der Einfluss eines Magnetfeldes auf eine unbeschichtete Probe wird in Kapitel 5.5 behandelt.

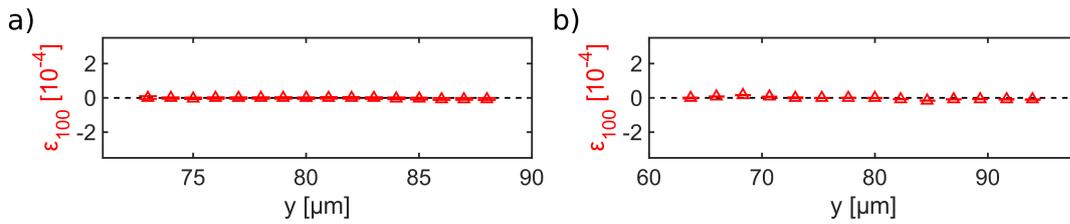


Abbildung 5.13.: Deformationsprofile ϵ_{100} zweier homogener, unbeschichteter Nadeln. In beiden Fällen variiert die interne Deformation um maximal $\Delta\epsilon_{100} = \pm 8 \cdot 10^{-6}$. Diese Proben scheinen frei von Deformation. (S-EB1: L/W=230/15-2, unbeschichtet, HC1132) & (L-BA2: L/W=970/30, unbeschichtet, Si2541)

Deformation durch beschichtete Oberflächen

Für den Fall eines homogenen, beschichteten ZnO-Kristalls tritt keine oder nur eine geringe Streuung der q -Position des Reflexes innerhalb der Probe auf ($\Delta q < 10^{-4}$). Die Deformation im zentralen Bereich beträgt $\epsilon_{100} = (0.18 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$. An den MS/PE-Grenzflächen tritt eine Verschiebung des Reflexes auf. Diese Verschiebung ist ein Resultat des Beschichtungsprozesses (s. Kap. 5.6). Die beschichtungsinduzierte Deformation wird als *intrinsische Deformation* bezeichnet. Profile der intrinsischen Deformation durch die Beschichtung sind in Abbildung 5.14 zu sehen. Das Fehlen einer Deformation vor der Beschichtung und die intrinsische Deformation an der Grenzfläche nach der Beschichtung wird exemplarisch an einer teilweise beschichteten ZnO/FeCoSiB Nadel in Kapitel 5.6 experimentell bestätigt.

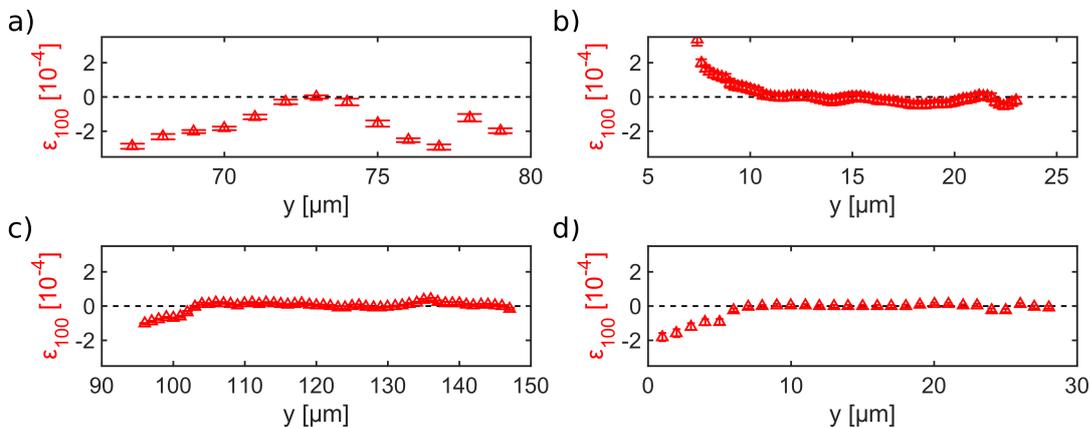


Abbildung 5.14.: Deformationsprofile ϵ_{100} homogener, beschichteter Nadeln. (a) An beiden Grenzflächen tritt eine kompressive Deformation auf (S-EB1: L/W=230/15-2, 500 nm, HC1132). (b) An nur einer Grenzfläche tritt streckende Deformation auf, die andere Grenzfläche bleibt deformationsfrei (TD2: L/W=340/26-7, 110 nm, HC1720). (c-d) An nur einer Grenzfläche tritt kompressive Deformation auf, die andere Grenzfläche bleibt frei von Deformation (c) (S-OB3: L/W=500/54-38, 500 nm, Si2541), (d) (S-AA4: L/W=530/25-10, 200 nm, HC1720).

Die Profile zeigen an mindestens einer Grenzfläche einen ausgeprägten Anstieg der Deformation, jedoch variiert der absolute Betrag der Deformation. Die Deformation kann streckend (positiv)

oder kompressiv (negativ) ausfallen. Ähnlich den unbeschichteten Proben tritt an einigen Grenzflächen keine Deformationen. Der Fokus liegt auf den Profilen, die eine kompressive Deformation zeigen. Diese Art der Deformation tritt konsistent über eine Serie von homogenen Nadeln mit unterschiedlichen Durchmessern auf.

Eine detaillierte Beschreibung dieser kompressiven Deformation ist in Kapitel 5.5 zu finden. Die intrinsische Deformation an der Grenzfläche in Abhängigkeit geometrischer Parametern wie Durchmesser, Aspektverhältnis und Schichtdicke wird in Kapitel 5.6 behandelt.

Ein Frage, die während des Analyseprozesses aufkam, beschäftigt sich damit, dass in einigen Fällen eine sichtbare Deformation nur an einer Grenzfläche auftritt. An der gegenüberliegenden Grenzfläche tritt entweder eine abgeschwächte oder keine Deformation auf. Die erste Annahme besteht darin, dass bei der zweiten Grenzfläche ein abgeschwächter Effekt auftritt, da der Strahl aufgrund der Strahlgeometrie mehr Volumenmaterial beleuchtet, wodurch die deformierte Kristallstruktur an der Grenzfläche von der deformationsfreien Kristallstruktur im Zentrum der Nadel überlagert sein könnte. Diese Überlegung ist in Abbildung 5.15 schematisch dargestellt.

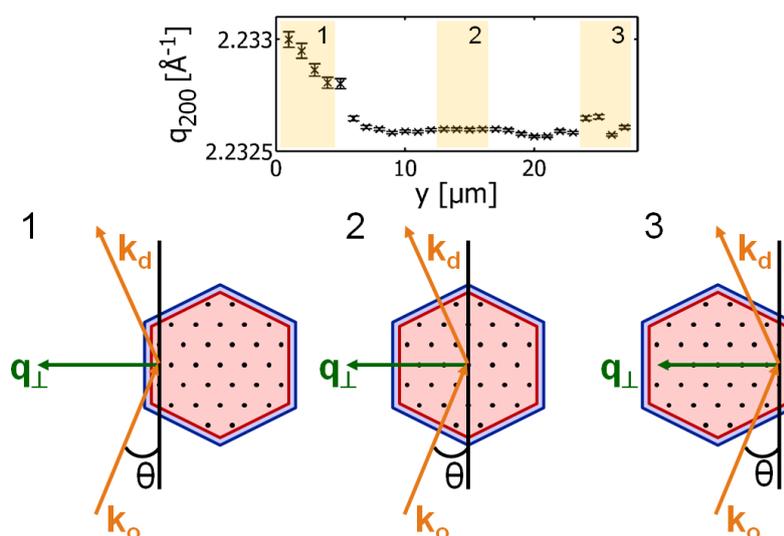


Abbildung 5.15.: Annahme, dass eine ausgeprägte Deformation der Grenzfläche an der Facette, dessen Wellenvektorübertrag q durch das ZnO-Material hindurch gerichtet ist, vom Signal des Volumenmaterials überlagert wird, wodurch Grenzflächeneffekte herausgemittelt werden.

Um diese Annahme zu überprüfen, wird das Deformationsprofil einer ZnO Nadel aufgenommen, diese um 180° gedreht und ein weiteres Deformationsprofil aufgenommen, siehe Abbildung 5.16. Wäre die Annahme aus Abbildung 5.15 korrekt, so müssten beide Profile ein ähnlichen Verlauf haben. Jedoch sind die Verläufe zueinander gespiegelt. Das Ergebnis ist invariant gegenüber der Rotation. Das Signal an den Grenzflächen wird nicht durch das Volumenmaterial überlagert. Das asymmetrische Verhalten ergibt sich aus einer asymmetrischen Deformation der Kristallstruktur. Die mögliche Herkunft der unterschiedlichen Beträge der Deformation scheint mit dem Beschichtungsprozess der *Magnetron-Sputtering-Anlage* zu korrelieren und wird in Kapitel 6.2 diskutiert.

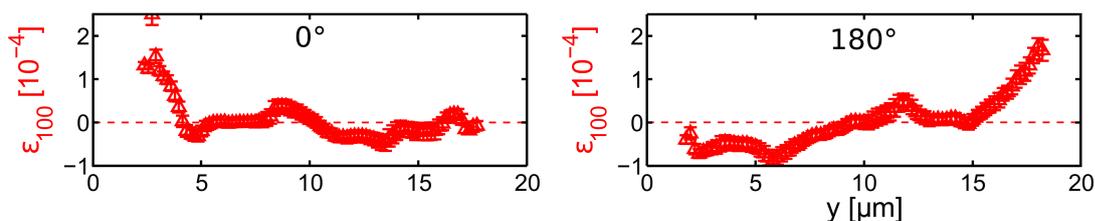


Abbildung 5.16.: Deformationsprofil ϵ_{100} einer beschichteten Nadel. (a) Nur an der linken Grenzfläche ist eine ausgeprägte Deformation erkennbar. (b) Die hexagonale Nadel wird um 180° gedreht und der Linienscan wiederholt. Es entsteht ein zu (a) gespiegeltes Deformationsprofil mit ausgeprägter Deformation auf der rechten Seite. Das asymmetrische Verhalten ergibt sich aus einer asymmetrischen Deformation der Kristallstruktur. Dies könnte ein Ergebnis einer nicht perfekt symmetrischen Beschichtung sein. (TD2: L/W=340/26-7, 110 nm, HC1720)

5.3.1. Scherung in Nadelspitzen

Die Spitze spindelförmiger Nadeln werden untersucht, um zu sehen, ab welchem Bereich die Kristallstruktur ihren homogenen Charakter verliert. Ab einem Durchmesser von ca. $3 \mu\text{m}$ ist eine Aufspaltung des ZnO(200)-Reflexes in mehrere Intensitätsverläufe zu beobachten. Davon sind zwei besonders ausgeprägt. Eine Serie von Linienprofilen an unterschiedlichen z -Positionen der Nadelspitze ist in Abbildung 5.17 zu sehen, Abbildung 5.18 zeigt den aufgespaltenen Bragg-Reflex. Die ausgewählten Positionen sind vom Ende der Nadel aus gemessen zwischen $5 \mu\text{m}$ (Pos. 1) und $12 \mu\text{m}$ (Pos. 4) entfernt. Das räumlich aufgelöste Linienprofil beschreibt ein auffälliges Verhalten dieser Reflexe entlang der y -Achse. Wird nur der Massenschwerpunkt betrachtet, scheint der Kristall im Gegensatz zum Verhalten der einzelnen Domänen frei von Deformation ($q_{cms} = 4.4645 \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$). Erst durch die detaillierte Beobachtung mit hochauflösender, nanofokussierter Röntgenstreuung ist ein komplexes Verhalten ersichtlich. Erste Untersuchungen weisen auf eine durch mechanische Eigenschaften beeinflusste komplexe Mikrostruktur hin, die ausgeprägte Kristalldefekte und multiple Domänen aufweist. Diese Aufspaltung in multiple Domänen findet bereits bei einem Durchmesser von $4 \mu\text{m}$ statt, es ist jedoch nur ein ausgeprägter Peak sichtbar. Ab einem Durchmesser von $3.4 \mu\text{m}$ entsteht ein zweiter ausgeprägter Peak, der einen konstanten Abstand zum ersten Peak aufweist. Dieser Abstand variiert jedoch für die beiden hier gemessenen Durchmesser von 3.4 und $3 \mu\text{m}$. Für $3.4 \mu\text{m}$ ergibt sich ein Unterschied der beiden Domänen D1 und D2 von $q_{D2} - q_{D1} = (3.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ und damit einen Unterschied der d_{200} Gitterebenen von $d_{200,D2} - d_{200,D1} = (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ und für $3 \mu\text{m}$ mit $q_{D2} - q_{D1} = (3.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ eine Fehlstellung von $d_{200,D2} - d_{200,D1} = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Zusätzlich sind die Halbwertsbreiten der Reflexe mit ausgeprägten Domänen mit bis zu $\Delta q \approx 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ etwa dreimal größer als die Halbwertsbreiten vor der Domänenaufspaltung ($\Delta q \approx 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$). Dies spricht für eine stark inhomogene Deformationsverteilung, die auf der Spitze dieser dünnen Nadeln einwirkt, und kann ein Ergebnis einer intrinsischen Verdrillung sein.

Ähnliche Beobachtungen werden von Hrkac *et al.* [119] in ultradünnen, nahezu eindimensionalen ZnO Nanostacheln² beschrieben, in der eine komplexe Morphologie der Kristallstruktur vorliegt. Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigen multiple Domänen im ZnO, die über die Superposition der Streusignale einzelner Domänen erklärt wird. Das bestimmte

²Breite: $1 \mu\text{m}$ in Basis, dann auf einige nm zulaufend. Dicke: einige nm. Aus FTS

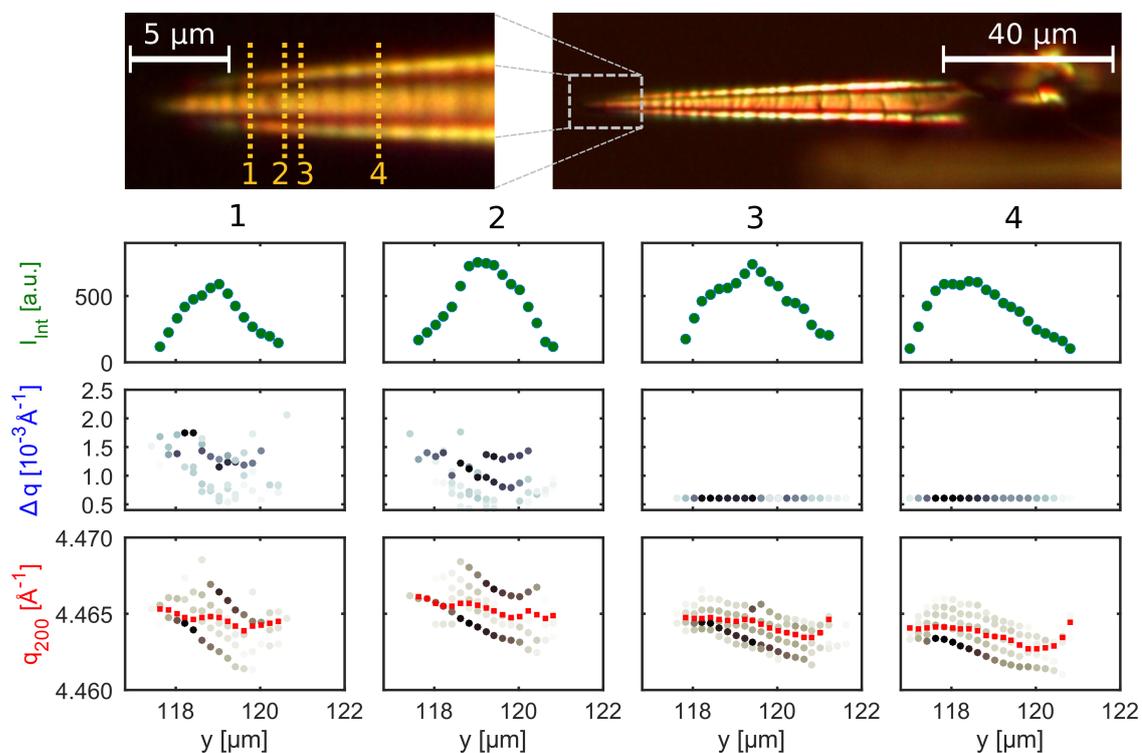


Abbildung 5.17.: ZnO(200)-Linienprofile gemessen an der Spitze einer spindelförmigen ZnO Nadel (Foto). In dem betrachteten Bereich beträgt der Durchmesser ca. 3 μm . Es werden Profile an unterschiedlichen z -Positionen aufgenommen (Linienprofile 1-4 im Lichtmikroskopiebild markiert). Der Durchmesser der ZnO-Nadel nimmt zwischen Pos 1 (links) und Pos 4 (rechts) zu. Der ZnO(200) Reflex ist in mehrere Domänen aufgespalten. (oben) Integrierte Intensität I_{Int} des gesamten Reflexes, (mitte) Halbwertsbreite Δq der einzelnen Domänen, (unten) Peakposition q_{200} der einzelnen Domänen als Funktion von y . Die Sättigung eines Punktes entspricht der individuellen integrierten Intensität der entsprechenden Domäne. Bei Position 4 (Durchmesser: 4 μm) beginnt sich der Reflex in multiple Domänen aufzuspalten, jedoch ist nur ein Peak dominant. Wird die Nadel dünner, beginnt sich ein zweiter dominanter Peak auszubilden. Der Abstand in q zwischen beiden ausgeprägten Domänen bleibt konstant. Bildet sich die zweite Domäne aus, so vergrößern sich die Halbwertsbreiten der Peaks um das bis zu Dreifache. Der Massenschwerpunkt (rot) ist im Gegensatz zu den Bewegungen der Domänen relativ konstant entlang y . Die ZnO(200)-Reflexe sind in Abbildung 5.18 dargestellt. (TB1: L/W=113/10-1, 560 nm, HC1720)

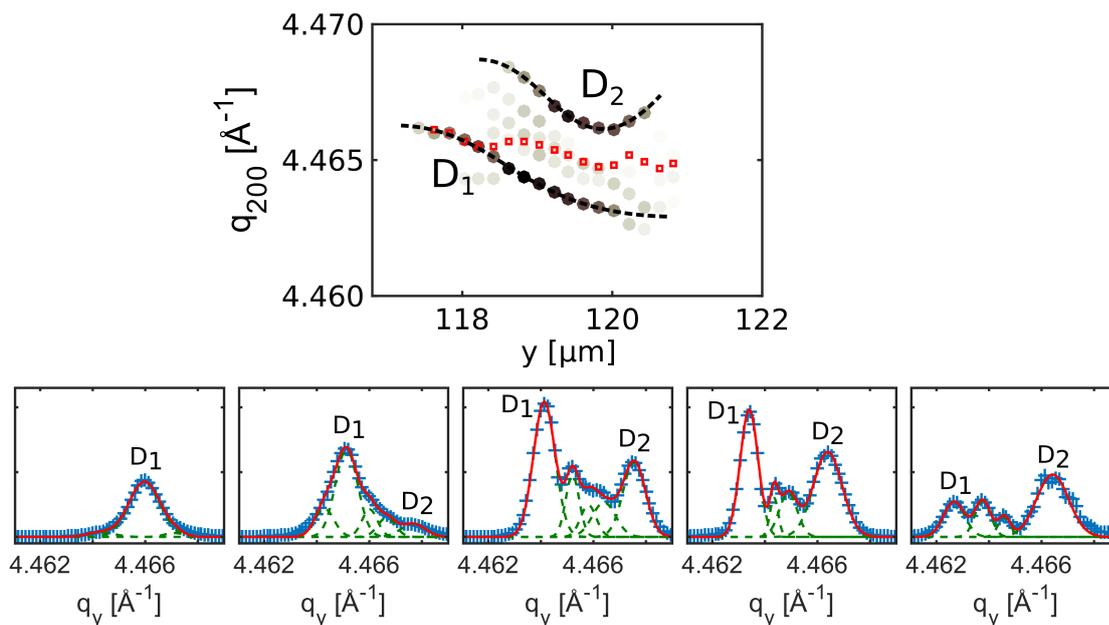


Abbildung 5.18.: Eine Serie von ZnO(200)-Bragg-Reflexen an unterschiedlichen Positionen des zweiten Linienprofils aus Abbildung 5.17. Der Reflex spaltet sich in multiple Intensitätsverläufe auf, deren Position entlang y variiert. Zwei der Domänen sind besonders ausgeprägt. (TB1: L/W=113/10-1, 560 nm, HC1720)

Volumenverhältnis der Domänen entspricht 1:4. Die reale Struktur dieser ultradünnen Stacheln beinhaltet Zwillingdomänen, von denen die Hauptdomäne die gesamte Struktur dominiert, während die kleinere, vergrabene Domäne eine unregelmäßige Form aufweist.

Während die vergrabenen Domänen in Nanostacheln, bedingt durch die Limitierung der TEM-Methode, nur in nm-Bereichen direkt an der Grenzfläche betrachtet werden, wird durch nXRD die gesamte Breite der Nadel beleuchtet. Die in den Mikronadeln gemessenen ausgeprägten Domänen scheinen ein Volumenverhältnis von 1:1 zu haben. Zusätzlich deuten die Deformationsprofile bei unterschiedlichen z -Positionen darauf hin, dass die Grenzfläche der Domänen wie bei den Nanostacheln entlang der c -Achse verläuft. Über q_{200} lässt sich der Gitterebenenabstand d_{200} der einzelnen Domänen berechnen. Die Gitterebenen der Domänen sind zueinander versetzt, wodurch es zu starken internen Deformationen an der Domänengrenzfläche kommt. Diese Deformation entspannt sich nach 1-2 μm und gleicht sich erst am Rand der ZnO Nadel an, wenn keine Überlagerung der Domänen stattfindet. Der hier gemessene Unterschied der Gitterebenenabstände der beiden Domänen entspricht einer intrinsischen Deformation von $\epsilon_{D2-D1,100} = 7.8 \pm 0.7 \cdot 10^{-4}$. Inwieweit eine Korrelation dieser komplexen, spannungsbehafteten Domänen in den Spitzen der ZnO Mikronadeln mit den vergrabenen Domänen ultradünnere Nanostacheln vorliegt, lässt sich nur mit weiterführenden TEM-Vergleichsuntersuchungen der ZnO Mikronadeln beantworten.

Diese Messungen zeigen, dass die Kristallstruktur der ZnO-Mikronadeln an Komplexität zunimmt, wenn extreme Positionen betrachtet werden. Fehlstellungen in der Kristallstruktur werden durch, wie das hier untersuchte, spitz zulaufende Ende der ZnO-Nadeln begünstigt. Multiple Domänen erschweren eine detaillierte Untersuchung der Deformation durch externe Einflüsse, da sich die mechanische Spannung auf die einzelnen Domänen aufteilt. In Folgeuntersuchungen sollten daher Positionen mit definierter homogener Kristallstruktur untersucht werden, um die Messung solcher

Fehlstellungen zu vermeiden. Daher sollten an den ersten 5 μm spitz zulaufender Nadeln keine sensitiven Messungen durchgeführt werden.

5.4. Deformation durch externe Magnetfelder

Für die erfolgreiche Messung einer Deformation der Kristallstruktur durch externe Magnetfelder muss der ZnO Kristall homogen und einkristallin sein. Die Magnetostraktion von FeCoSiB liegt in der Größenordnung $\lambda_s \approx 10^{-5}$. Bei einer idealen Kopplung mit dem ZnO ist dies die zu erwartende Größenordnung der magnetfeldinduzierten Deformation innerhalb des piezoelektrischen Komposites. Wie bereits in Kapitel 5.1 gezeigt, haben inhomogene Kristalle der Typ L Nadeln Halbwertsbreiten in der Größenordnung $\Delta q \approx 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, wodurch eine Detektion solch kleiner Deformationen stark erschwert wird. Die Nadeln von Typ S mit Halbwertsbreiten in der Größenordnung $\Delta q \approx 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ sind daher zur Beobachtung der magnetfeldinduzierten Deformationen geeignet.

Rastermessungen zur Detektion dieser Deformationen werden für eine Serie von externen Magnetfeldern ($0 < B < 30 \text{ mT}$) durchgeführt, da via MOKE Mikroskopie für FeCoSiB-Schichten auf ZnO-Mikrofacetten ein Sättigungsmagnetfeld von 15 mT beobachtet wird (s. Kap. 7.2). Zur Überprüfung der mechanischen Nanostabilität der Proben und der optischen Instrumente werden die Rastermessungen bei $B = 0 \text{ mT}$ und bei maximalem externen Magnetfeld ($B_{max} \approx 30 \text{ mT}$) wiederholt. Dies soll sicherstellen, dass eine Bragg-Reflex-Verschiebung aufgrund der internen Deformation des Kristallgitters erzeugt wird und nicht durch eine Versetzung der Probe oder durch eine Verstellung der Optik.

Ist die Stabilität gewährleistet, tritt nach Anlegen eines externen Magnetfeldes an den MS/PE-Grenzflächen eine Verschiebung des Reflexes auf (s. Abb. 5.11). Diese Art der Kristallstrukturdeformation wird als *magnetfeldinduzierte Deformation* $\Delta\epsilon_{(B)100}$ ³ bezeichnet. Die erste erfolgreiche Messung der magnetfeldinduzierten Deformation $\Delta\epsilon_{(B)100}$ bei einem *in situ* angelegten Magnetfeld B_{\perp} senkrecht zur c-Achse der Nadel mittels nXRD ist detailliert in Kapitel 5.5 beschrieben.

Weiterführende Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Einfluss der Magnetfeldrichtung \mathbf{B} und der Anisotropieausrichtung \mathbf{A} auf die magnetfeldinduzierte Deformation der Kristallstruktur der ZnO Nadeln. In Abbildung 5.19 sind die Deformationsprofile $\Delta\epsilon_{(B)100}$ zweier spindelförmiger Nadeln mit dem gleichen Aspektverhältnis, aus der selben Züchtung, dem selben Beschichtungsprozess und der selben Messzeit dargestellt (Länge/Durchmesser = 250/10, Schichtdicke 500 nm). Diese Nadeln unterscheiden sich in ihrer Präparation nur in der Ausrichtung ihrer c-Achse zum Magnetfeld, das während des Beschichtungsprozesses angelegt wird. Daraus folgt eine unterschiedliche Richtung der Anisotropie A wie sie mittels MOKE bestimmt werden kann (s. Kap. 4.1.3): A_{\perp} ist senkrecht zur c-Achse der Nadel gerichtet, A_{\parallel} parallel. Die Messungen zeigen, dass nur in der Nadel, in der die Anisotropierichtung senkrecht zur c-Achse (A_{\perp}) gelegen ist, eine Deformation durch das Magnetfeld beobachtet wird.

Abbildung 5.20b zeigt die magnetfeldinduzierte Deformation einiger lokaler Positionen y in Abhängigkeit des Magnetfeldes für beide in Abbildung 5.19 vorgestellten Nadeln. Für den Fall A_{\perp} ist ein Anstieg der Deformation $\Delta\epsilon_{(B)100}$ für sowohl B_{\perp} als auch B_{\parallel} an allen lokalen Positionen y erkennbar. Eine Sättigung tritt bei $B \approx 10 \text{ mT}$ ein. Im Fall $A_{\perp} \& B_{\parallel}$ tritt beim Anlegen des Magnetfeldes eine Dehnung der Gitterstruktur entlang der [100]-Richtung mit einer Deformation von bis zu $\Delta\epsilon_{(B,\parallel)100} = (1.2 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ ein. Diese Deformation ist klein gegenüber der kompressiven

³Das Δ soll die Änderung durch das Magnetfeld verdeutlichen und sich so von der intrinsischen Deformation unterscheiden.

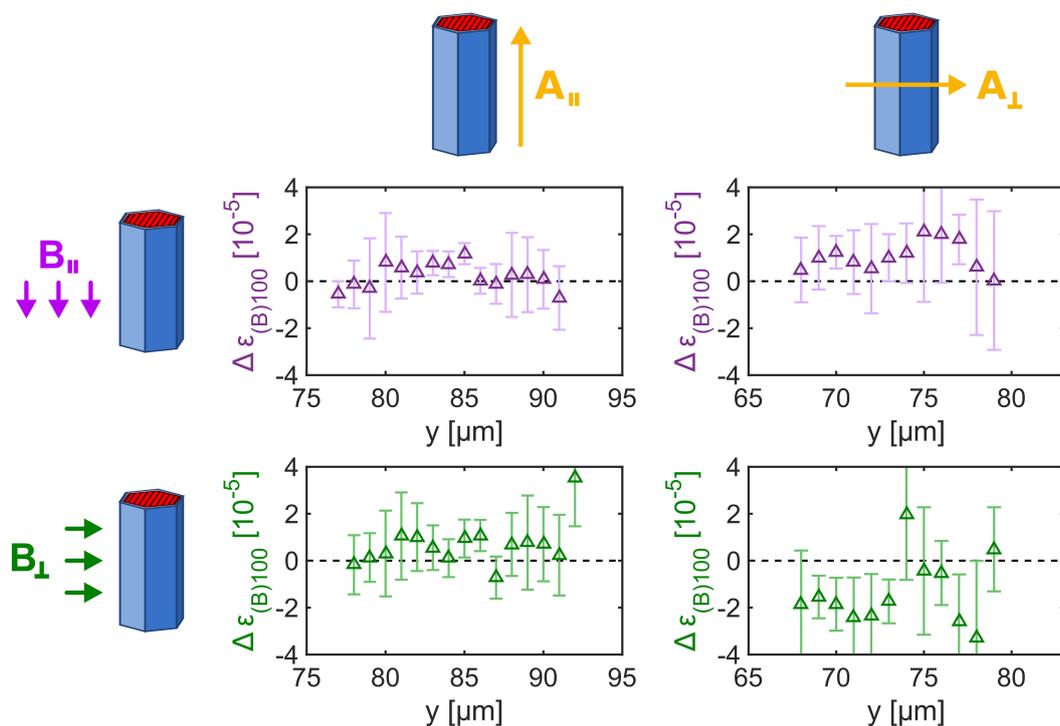


Abbildung 5.19.: Magnetfeldinduzierten Deformationsprofile $\Delta\epsilon_{(B)100}$ zweier ZnO Mikronadeln in 1 μm Schritten. Angelegt wurden Magnetfelder $B_{||}$ (violett) und B_{\perp} (grün) mit jeweils $B = 30$ mT. Die Nadeln unterscheiden sich nur anhand ihrer Anisotropieausrichtung $A_{||}$ (linke Spalte, [S-SA3: L/W=250/20-3, 500 nm, HC1132]) und A_{\perp} (rechte Spalte, [S-EB1: L/W=230/15-2, 500 nm, HC1132]).

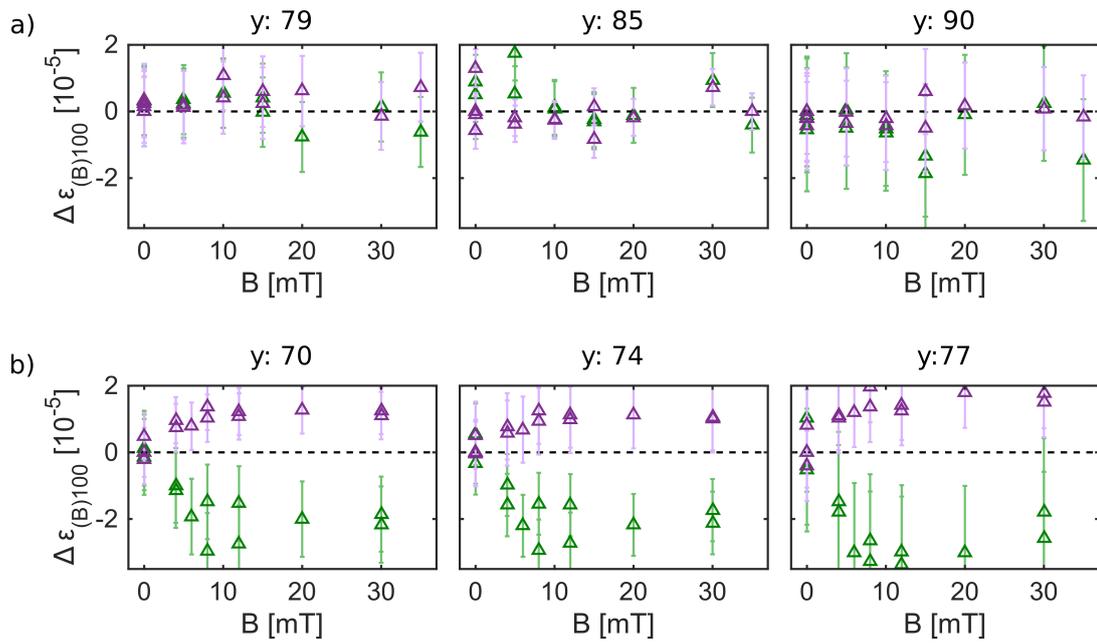


Abbildung 5.20.: Abhängigkeit der lokalen magnetfeldinduzierten mechanischen Deformation gegenüber der Magnetfeldstärke für ein Magnetfeld parallel zur c -Achse (violett) und senkrecht zur c -Achse (grün) für eine Nadel mit der Anisotropieausrichtung A an drei ausgewählten y -Positionen aus Abb. 5.19. (a) Im Fall $A_{||}$ ist keine magnetfeldinduzierte Deformation zu sehen (S-SA3: $L/W=250/20-3$, 500 nm, HC1132). (b) Im Fall A_{\perp} ist eine ausgeprägte magnetfeldinduzierte Deformation sichtbar (S-EB1: $L/W=230/15-2$, 500 nm, HC1132). Dabei ist die kompressive Deformation $\Delta\epsilon_{(B,\perp)100}$ um ein vielfaches größer als die dehnende Deformation $\Delta\epsilon_{(B,||)100}$. Die Sättigung des Magnetfeldes tritt bei $B_s = 10$ mT auf .

Deformation $\Delta\epsilon_{(B,\perp)100} = (-3.8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$, die sich aus B_{\perp} ergibt. Im Vergleich dazu zeigt die lokale Deformation im Fall A_{II} in Abbildung 5.20a keine magnetfeldinduzierten Effekte.

Das Fehlen eines magnetfeldinduzierten Effektes kann das Ergebnis der vergleichsweise schwächer ausgeprägten intrinsischen Deformation an der ZnO/FeCoSiB Grenzfläche sein (s. Abb. 5.21b). Ob die schwächer ausgeprägte Deformation an der Grenzfläche der Probe ein Ergebnis der Anisotropierichtung entlang der Nadel und dies auch der Grund für das Fehlen einer sichtbaren magnetfeldinduzierten Deformation ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

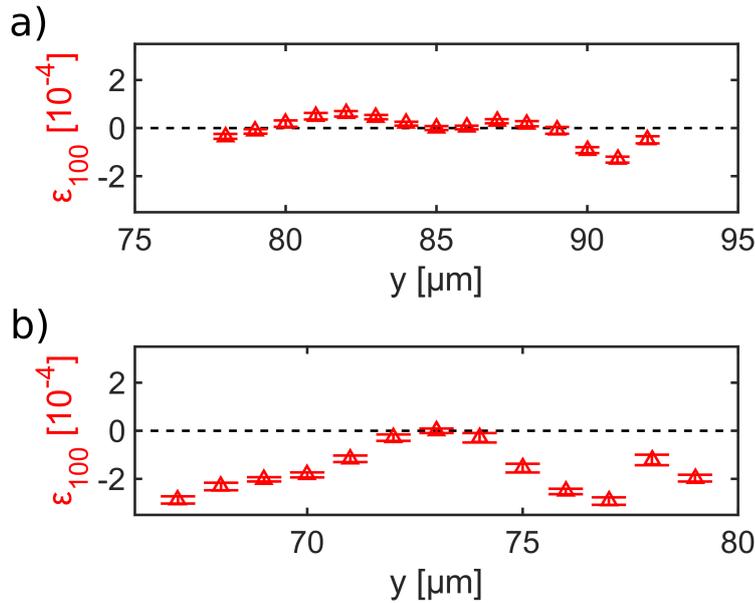


Abbildung 5.21.: Intrinsisches Deformationsprofil ϵ_{100} einer Nadel mit Anisotropieausrichtung (a) A_{II} parallel zur c-Achse (S-SA3: L/W=250/20-3, 500 nm, HC1132), (b) A_{\perp} senkrecht zur c-Achse (S-EB1: L/W=230/15-2, 500 nm, HC1132). Die maximale intrinsische Grenzflächendeformation ϵ_{100} im Fall A_{II} ist im direkten Vergleich mit Fall A_{\perp} nur halb so stark ausgeprägt.

Die gemittelte magnetfeldinduzierte Deformationen für die Nadel mit A_{\perp} für unterschiedliche z Positionen und damit für unterschiedliche Durchmesser ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Für kleiner werdende Durchmesser steigt der Betrag von $\Delta\epsilon_{(B,\perp)100}$ von 12 auf 4 μm linear von $-1.6 \cdot 10^{-5}$ auf $-4.9 \cdot 10^{-5}$ um das 3-fache an, während $\Delta\epsilon_{(B,II)100}$ über den gleichen Bereich von $1.2 \cdot 10^{-5}$ auf 0 nahezu verschwindet. Dieses Verhalten führt zu dem Schluss, dass nicht die magnetischen Domänen der zentralen Facetten des Kristalls sondern die Neuausrichtung der Randdomänen, die im magnetfeldfreien Zustand in Nadelrichtung gerichtet sind, die magnetfeldinduzierte Deformation maßgeblich beeinflusst. Werden die Nadeln dünner, so werden die magnetischen Domänen in Anisotropierichtung kleiner bei gleichbleibender Größe der Randdomänen. Dies führt dazu, dass ein Magnetfeld in Nadelrichtung bei kleiner werdendem Durchmesser keine Domänen mehr ausrichten kann, während ein Magnetfeld senkrecht zu Nadel- und Randdomänenrichtung bei kleiner werdendem Durchmesser einen größeren Einfluss aufweist. Diese Effekte sind in 5.22 zu beobachten. Die allgemeine Deformation in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses wird in Kapitel 5.6 behandelt.

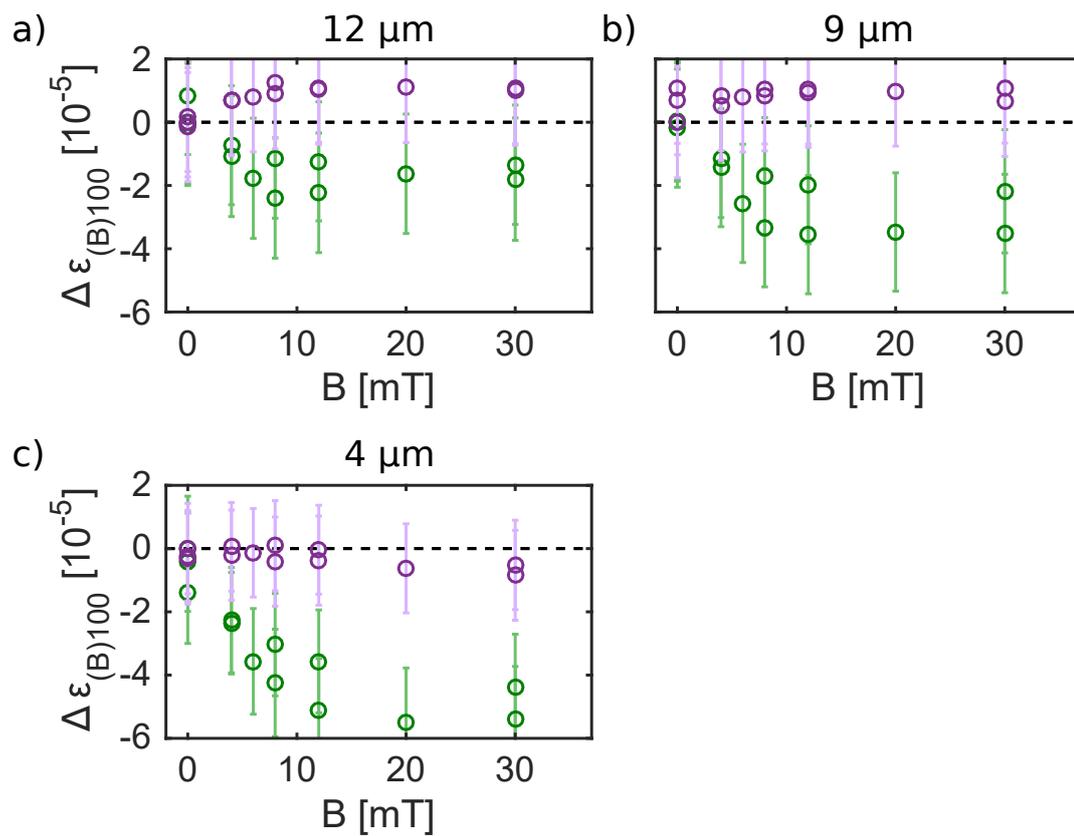


Abbildung 5.22.: Abhängigkeit der gemittelten magnetfeldinduzierten Deformation $\Delta \epsilon_{(B)100}$ gegenüber der *in situ* angelegten Magnetfeldstärke B für ein Magnetfeld parallel zur c -Achse (violett) und senkrecht zur c -Achse (grün) für eine spindelförmige ZnO Nadel mit der Anisotropieausrichtung A_{\perp} . Magnetfeldmessungen an unterschiedliche z -Positionen der Nadeln führen zu unterschiedlichen Durchmessern (a) 12 μm , (b) 9 μm , (c) 4 μm . (S-EB1: L/W=230/15-2, 500 nm, HC1132)

5.5. Einführung zur Veröffentlichung: „Local magnetization and strain in single magnetoelectric microrod composites“

Im Rahmen des durch die *Deutsche Forschungsgesellschaft* geförderten Projektes SFB 855 und deren Folgeprojekte PAK 902 und SFB 1261 werden alternative Ansätze für die momentan gängigen auf SQUIDS basierenden Biomagnetfeldsensoren entwickelt. Um eine konkurrenzfähige Alternative zu entwickeln, müssen neue biomagnetische Festkörpersensoren eine hohe Sensitivität im pT-Bereich aufweisen, ohne externe Kühlung agieren und ein geringes Volumen einnehmen, um eine hohe laterale Auflösung zum Abbilden dreidimensionaler Signale durch Anordnung aus mehreren Sensoren zu erzeugen. Diese Voraussetzungen werden durch ME Mikrokomposite erfüllt. Eine Kombination von Materialien mit hohen PE und MS Eigenschaften ist dabei am vielversprechendsten zur Erzeugung hoher ME Effekte. Dabei wird im MS Material eine Deformation durch ein Magnetfeld erzeugt, die über die gekoppelte Grenzfläche in die PE Phase übertragen wird. Für eine optimale Nutzung solcher ME Komposite ist daher ein Verständnis des Deformationsübertrags von MS zu PE Phase essentiell.

Ein möglicher Ansatz besteht in komplexen mikrostrukturierten ME Stabsystemen aus PE ZnO Mikronadeln mit einer MS Beschichtung aus amorphen $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (FeCoSiB). Zum Verständnis der Effektivität solcher Komposite muss die Kristallstruktur der piezoelektrischen Phase und die in dieser stattfindende Deformation mit großer räumlicher Auflösung untersucht werden. Dabei sind vor allem die intrinsische Deformationsverteilung an der Grenzfläche zwischen Piezoelektrikum und magnetostriktivem Material durch die Beschichtung selbst wie auch die durch diese erzeugte magnetfeldinduzierte Veränderung relevant.

Die Methoden der Magneto-optischen Kerr-Effekt (MOKE) Mikroskopie und der nanofokussierten Röntgendiffraktion werden kombiniert, um die ME Eigenschaften dieser quasi-eindimensionalen Strukturen räumlich aufgelöst zu betrachten. Dabei wird der Verlauf der magnetischen Domänen und das Verhalten der μm -aufgelöste Kristallstruktur bei Anlegen eines externen magnetischen Feldes untersucht.

Die Ergebnisse dieser ersten Studie wurden im nachfolgenden Artikel zusammengefasst und in *Applied Physics Letters* 103, 123111 (2013) veröffentlicht. Die hier vorgestellte FeCoSiB/ZnO Mikrokompositgeometrie zeigt ungewöhnliche und interessante Eigenschaften für magnetoelektrische Anwendungen. Die Veränderung der Kristallstruktur durch das Magnetfeld im ZnO sind an der Grenzfläche von FeCoSiB/ZnO lokalisiert, wobei das letztere mit dem Verhalten der Magnetisierung wie ersichtlich durch die MOKE Messungen korreliert ist. Die nXRD Untersuchungen zeigen außerdem, dass das Magnetfeld einen relaxierenden Einfluss auf die durch die Beschichtung hervorgerufene kompressive Deformation hat. Die Möglichkeit sowohl Magnetisierungs- als auch Deformationsänderungen in der Größenordnung $\epsilon \approx 10^{-5}$ in einzelnen ME Mikrokompositen mit μm -Auflösung zu untersuchen, wie es in dieser Arbeit demonstriert wird, hilft beim Verständnis dieser komplexen Systeme.

Local magnetization and strain in single magnetoelectric microrod composites

S. B. Hrkac,¹ M. Abes,¹ C. T. Koops,¹ C. Krywka,^{1,3} M. Müller,^{1,2,3} S. Kaps,⁴ R. Adelung,⁴ J. McCord,⁴ E. Lage,⁴ E. Quandt,⁴ O. M. Magnussen,^{1,3} and B. M. Murphy^{1,3,a)}

¹*Institute for Experimental and Applied Physics, University of Kiel, 24098 Kiel, Germany*

²*Institute of Materials Research, Helmholtz Zentrum Geesthacht, 21502 Geesthacht, Germany*

³*Ruprecht Haensel Laboratory, University of Kiel, 24098 Kiel, Germany*

⁴*Institute for Materials Science, University of Kiel, 24143 Kiel, Germany*

(Received 9 July 2013; accepted 1 September 2013; published online 18 September 2013)

Magneto-optic Kerr effect microscopy and nanofocus X-ray diffraction are combined to investigate the local mapping of the magnetoelectric microcomposite properties of ZnO microrods coated with an amorphous $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ layer. We follow the magnetic domain behavior and lattice deformation upon applying an external magnetic field. In addition to the expected field induced strain, we observe a local magnetic induced strain in the 10^{-5} range in the ZnO localized near the $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}/\text{ZnO}$ interface. © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4821443>]

Local information on field induced strain and magnetic behavior in magnetoelectric (ME) multiferroic composites is essential to fully understand and thus develop their applications as multifunctional devices.^{1–3} These exciting systems have high potential for biomedical sensor applications^{4,5} such as magnetoencephalography and magnetocardiography.⁶ In ME composites, consisting of a piezoelectric (PE) and a magnetostrictive (MS) material, the magnetic field induced strain is transferred from the MS component to the PE component resulting in electrical polarization and thus a voltage or charge signal.^{2,3} The ME effect is the product of the MS properties, the PE properties, the geometry, the elastic properties, and additionally, the mechanical coupling at the interface. Particular promising are composites of simple piezoelectrics, e.g., ZnO or AlN, with MS alloys, such as $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (Metglas)⁷ or FeTb,⁸ which show excellent ME effects for low magnetic field applications due to their high permeability and low saturation field.

In the vast majority of studies, macroscopic 2-2 composites with a layered structure have been employed, due to their easy fabrication and conceptual simplicity. However, micro- or nanostructured ME composites with alternative geometries (e.g., 1-3 composites) gain increasing attention, because of potential substantial increase in sensor sensitivity. For example, studies of a single macroscopic $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ rod embedded in a Terfenol-D/epoxy mixture reported an increase in the ME coefficient by almost a factor of two upon doubling the aspect ratio from 5 to 10 (Ref. 9), and in total a factor of three for an aspect ratio of 24 (Ref. 10). This indicates that major enhancement of ME effects is possible in such isolated 1–3 structures, motivating the studies of high aspect ratio MS Metglas/PE ZnO microcomposites presented here.

While in 2-2 systems, the field induced strain only varies along the direction normal to the interface; quasi-1D rod like ME composites exhibit a more complex response, involving a 3D distribution of magnetization and strain. Optimization of these structures for sensor applications requires detailed

understanding of this behavior, specifically spatially resolved structural and magnetic data. Those cannot be obtained by conventional approaches, where typically indirect measurements of macroscopic changes in magnetization and sample shape are performed (e.g., vibrating sample magnetometer and cantilever bending).¹¹ Therefore, in this work, we combine magneto-optic Kerr effect (MOKE) microscopy and nanofocus X-ray diffraction for the local mapping of the ME microcomposite properties. As shown in recent grazing incidence X-ray diffraction (GID) experiments of simple planar 2-2 Metglas/ZnO composites, X-ray diffraction methods allow determination of the magnetic field induced strain in a ME microcomposite directly.^{12,13} Employing the brilliant submicron X-ray beams provided by third-generation synchrotron sources high-resolution strain mapping is possible, as used exemplary here for the study of ME composites based on ZnO microrods.

The investigated PE microrods, synthesized by flame transport synthesis,^{14,15} have a characteristic hexagonal cross section, are approximately 700 μm long, and have a maximum diameter of 27 μm , corresponding to an aspect ratio of ~ 26 , i.e., even higher than the aspect ratio given in Ref. 10 (Fig. 1(a)). The prism surfaces correspond to the (100), (010), and (1–10) orientations of the ZnO crystal.¹⁶ ME microcomposites were prepared by coating these microrods with an amorphous Metglas layer of about 0.2 μm thickness (an example of a coated ZnO rod is shown in the right scanning electron microscope (SEM) image in Fig. 1(a)). The layer was deposited by magnetron sputtering while turning the sample to ensure all sides were coated. An in-plane magnetic field of 10 mT was applied during film deposition⁷ perpendicular to the orientation of the rod, in order to induce a magnetic anisotropy perpendicular to the rod axis.

Longitudinal MOKE microscopy¹⁷ images (Fig. 1(b)) made on an Evico magnetics Kerr microscope¹⁸ reveal a distinct magnetic domain structure within the MS Metglas film. In the absence of an external magnetic field—i.e., in the demagnetized state (Fig. 1(b) left)—micron sized magnetic domains with antiparallel alignment of the in-plane magnetization are visible, separated by 180° magnetic domain walls.

^{a)}Electronic mail: murphy@physik.uni-kiel.de

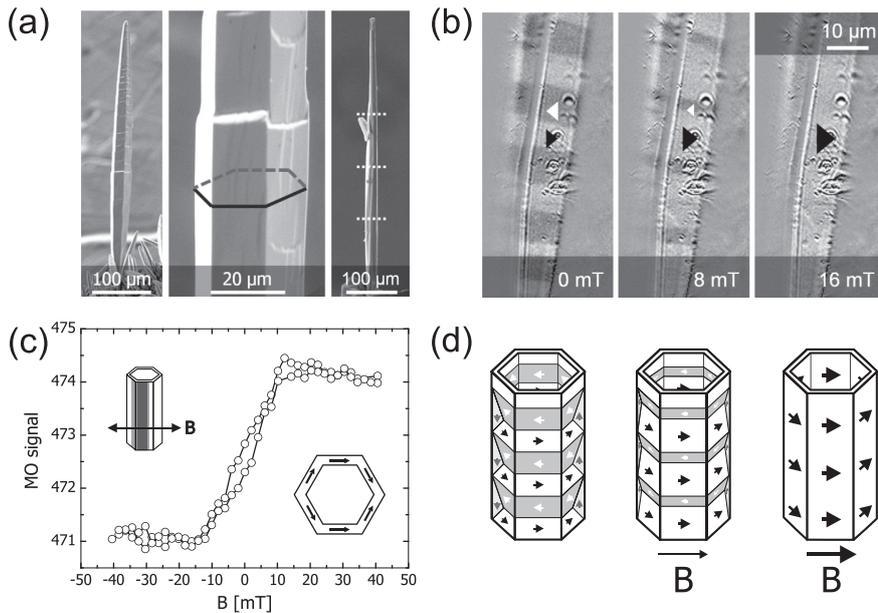


FIG. 1. (a) SEM images of uncoated (left and middle) and Metglas coated (right) ZnO microrods. The dotted lines show scan positions for the X-ray measurements. (b) MOKE microscope images of the magnetic domains and (c) corresponding magnetization loop in the Metglas coating on a ZnO microrod. Insets in (c) show schematically the direction of the external magnetic field across the sample and the domain structure at saturation magnetization. (d) Schematic model of the magnetic domain structure, consisting of antiparallel aligned in-plane domains which are separated by 180° domain walls, in the demagnetized sample, an intermediate state at low magnetic fields, and at saturation.

This behavior is expected as the magnetic field bias was applied perpendicular to the microrod axis during deposition.¹⁹ Additional stress induced anisotropy contributions cannot be ruled out. Judged from the approximately equal areas of the two domain types, the Metglas coating is largely demagnetized. With the application of a transverse magnetic field ($B = 10$ mT), the remagnetization process takes place via domain wall motion in the optically visible microrod surface. This process continues with increasing magnetic field, resulting in a single domain state in the MOKE images at $B \geq 15$ mT that suggests the magnetic saturation of the sample along the magnetic field. The magneto-optic hysteresis loop of the microrod coating, obtained from these images, confirms the continuous change in magnetization and the saturation field strength of 15 mT (Fig. 1(c)). The continuous change of magnetization by 180° domain wall motion along the magnetic easy axis of the system indicates a more complex magnetization process as visible at the top surface. The magnetic reversal behavior along the effective easy axis of magnetization is similar to a patterned ferromagnetic sample due to the demagnetization effects.²⁰ From that, these data allow derivation of the field dependent magnetic domain structure for the whole microrod surface, despite the fact that only one surface of the microrod is accessible by the MOKE observations. Specifically, for the given geometry, the continuous change and low hysteresis can only be rationalized by a domain structure involving terminating 90° domains or similar closure domain states with magnetization in $[001]$ direction at the outer corners of the hexagonal microrods, which are gradually removed with increasing magnetic field (schematically shown in Fig. 1(d)). At saturation, a head-to-head and tail-to-tail magnetization states occur.

The associated local magnetization rotation during changes in the external magnetic field induces strain in the MS layer, leading to lattice deformation within the ZnO microrod. The latter is probed via X-ray diffraction at an energy of 12.8 keV provided by the high resolution nanofocus endstation of the MiNaXS-Beamline P03 at PETRA III,²¹ where a focusing mirror optics provided an X-ray

beam of $400 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$ size (horizontal and vertical, respectively). The samples were mounted on a Huber goniometer head which in turn was mounted on a motor to enable sample rotation around the c -axis providing access to ZnO ($h0l$) Bragg reflections with h and $l = -1, 0,$ and 1 . With the sample in transmission geometry (Fig. 2(a)) and employing a 2D Dectris 300k Pilatus Pixel detector (pixel size of $172 \times 172 \mu\text{m}^2$) at a distance of 185 mm from the sample, we measure the diffraction angle of the ZnO(100) Bragg reflection in the presence of an external magnetic field (corresponding macroscopic and atomic scale diffraction geometries are shown schematically in Figs. 2(b) and 2(c), respectively). The diffraction patterns were analysed using the European Synchrotron Radiation Facility software FIT2D.²²

The (100) Bragg reflection is always intense when the nanobeam hits the microrod, confirming the homogeneity of the crystal. A characteristic example of the measured diffracted intensity at ZnO(100) as a function of the scattering vector in $(h00)$ direction q_\perp is presented in Fig. 2(d). The full width half maximum of the Bragg peak at the reciprocal space position q_{100} is $\Delta q_\perp \sim 0.0077 \pm 0.0001 \text{ \AA}^{-1}$, illustrating the very high crystal quality of the ZnO rods and indicating a crystal domain size of $1500 \pm 70 \text{ \AA}$, neglecting other defects and strain using the Scherrer equation.²³ By monitoring q_{100} as a function of the nanobeam position perpendicular (y in $1 \mu\text{m}$ steps) and parallel (z in $100 \mu\text{m}$ steps) to the microrod axis, the local ZnO lattice spacing d_{100} can be mapped with high spatial resolution. Using these steps and the beam size, there is no overlaying effect between spots. The in-plane geometry as seen in Fig. 2(a) shows the incident beam \mathbf{k}_0 impinging in the sample under the Bragg angle of $\theta = 10.092^\circ$ relative to the (100) planes.

For the Metglas coated ZnO rod shown in Fig. 1(a) (right), we show characteristic local dependencies $d_{100}(y)$ at three different z positions along the rod (indicated in Fig. 1(a) by white dashed lines), offset with distances $\Delta z = 100 \mu\text{m}$, in Fig. 3. Clear variations of d_{100} are visible in contrast to bare ZnO microrods, which show a highly uniform lattice spacing

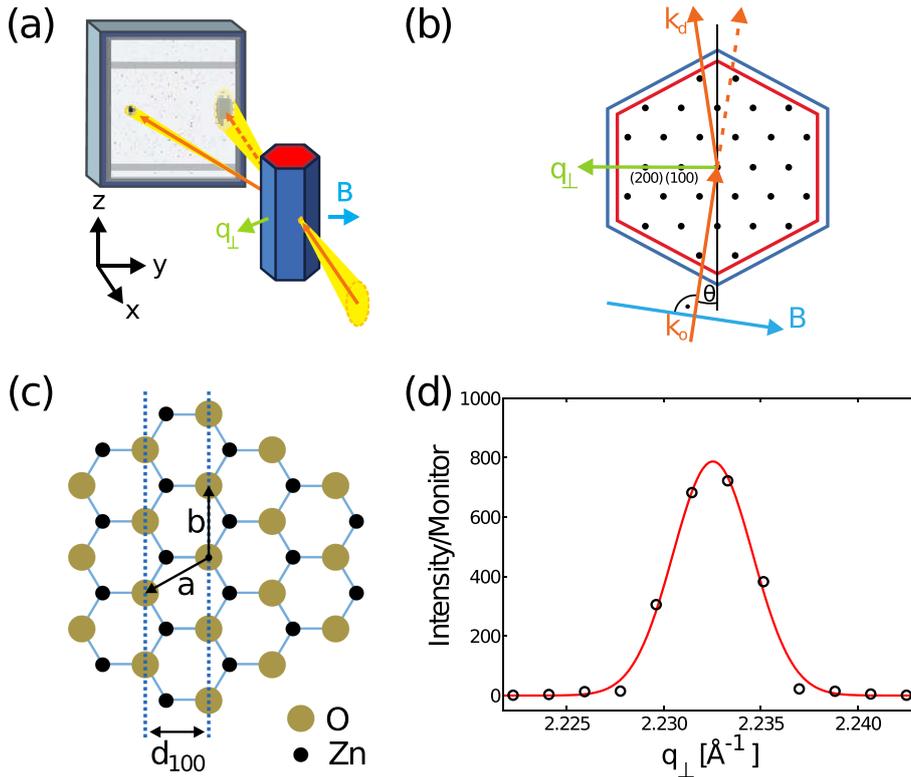


FIG. 2. (a) and (b) Schematic view of the in-situ nanofocus X-ray diffraction geometry. (c) ZnO lattice structure in the basal plane. (d) Example of the ZnO (100) Bragg reflection measured on the ZnO rod by nanofocus diffraction (errors are smaller than the symbol size).

($d_{100} = 2.8159 \pm 0.0001 \text{ \AA}$) across the whole rod, illustrating the absence of intrinsic strain (Fig. S1, Ref. 24). The growth induced static strain $\varepsilon_{(c)100}$, along the $[h00]$ direction, can be calculated from the uncoated ($q_{100}(uc)$) and the Metglas coated ($q_{100}(c)$) ZnO Bragg reflection positions via

$$\varepsilon_{(c)100} = (q_{100}(uc)/q_{100}(c)) - 1. \quad (1)$$

The entire Metglas coated samples exhibit a large compressive strain in average $\varepsilon_{(c)100} = -55 \times 10^{-5}$. The intrinsic strain varies by $\Delta\varepsilon_{(c)100} = \pm 20 \times 10^{-5}$ (Fig. S2, Ref. 24) near the edges of the sample, i.e., under conditions when the beam predominantly probes ZnO areas near the (100) prism faces (Fig. 2(b); the systematic differences between left and right sample side are due to the diffraction geometry). This compressive strain is caused by the mechanical stress of the coating material on the ZnO crystal during the sample preparation. A similar effect was recently observed in planar FeTb/ZnO ME composites¹³ prepared by an analogue method. However, while in those 2-2 composites, the strain extended up to $15 \mu\text{m}$ into the ZnO bulk, the corresponding strain decay in the microcomposite occurs over two length scales, initially, a sharp decay within about the first $5 \mu\text{m}$ (Fig. 3(a)) and a residual strain remaining over the entire rod. This indicates a stronger localization of the strain near the ME interface in the 1-3 type of composites, illustrating the substantial influence of the microstructure geometry on the strain distribution. Along with the strain variation across the rod, different z positions also exhibit significant local strain differences. Variation in the domain structure along the z -direction can be ruled out as the cause, since these variations remain visible even at high magnetic fields. These variations are instead attributed to inhomogeneities in the Metglas coating and demonstrate the need for highly

spatially resolved strain mapping in the characterization of these microcomposites. Studies of magnetic field induced strain were performed at the same locations on the sample with external magnetic fields applied perpendicular to the incident beam and the microrod axis (Figs. 2(a) and 2(b)) using motorized permanent magnets calibrated with a teslometer. As shown in Fig. 3(a), the strain distribution of the ME composite is clearly modified in a field of 10 mT. In contrast, for the pure (uncoated) ZnO rods, the Bragg reflections positions remain independent of the applied magnetic field clearly showing that the effect is a direct result of the MS response of the Metglas mantle. The resulting local distributions of magnetic field induced $\Delta\varepsilon_{(B)100} = \varepsilon_{(B)100} - \varepsilon_{(B=0)100}$ along the three line scans across the ZnO rod are displayed in Fig. 3(b). Whereas the strain in the center of the rod remains almost unchanged upon applying the field, with an average value of $\Delta\varepsilon_{(B)100} = (1 \pm 1) \times 10^{-5}$, substantial changes are found near the sample edges. Overall, $\Delta\varepsilon_{(B)100}$ decays from a local maximum of up to $\Delta\varepsilon_{(B)100} = (10 \pm 2) \times 10^{-5}$ near the edges toward the sample center. This decay occurs on similar length scales as the initial decay in the static strain distributions at $B = 0$ mT. Furthermore, the (tensile) field induced strain at a given sample position as compared to the preexisting static (compressive) strain is typically 60 times smaller at the center of the rod and 6 to 8 times smaller in the interface region. All these observations strongly indicate that the main magnetic field induced effect is a relaxation of the deposition-induced strain with an enhancement at the interface. In good agreement with the MOKE measurements seen in Fig. 1(c), measurements at variable field strengths show that the changes in $\Delta\varepsilon_{(B)100}$ are reversible and reach saturation within the experimental error²⁵ at about 10 mT (Fig. 3(c)) (Fig. S3, Ref. 24). As in the case of static strain, $\Delta\varepsilon_{(B)100}$ exhibits substantial spatial

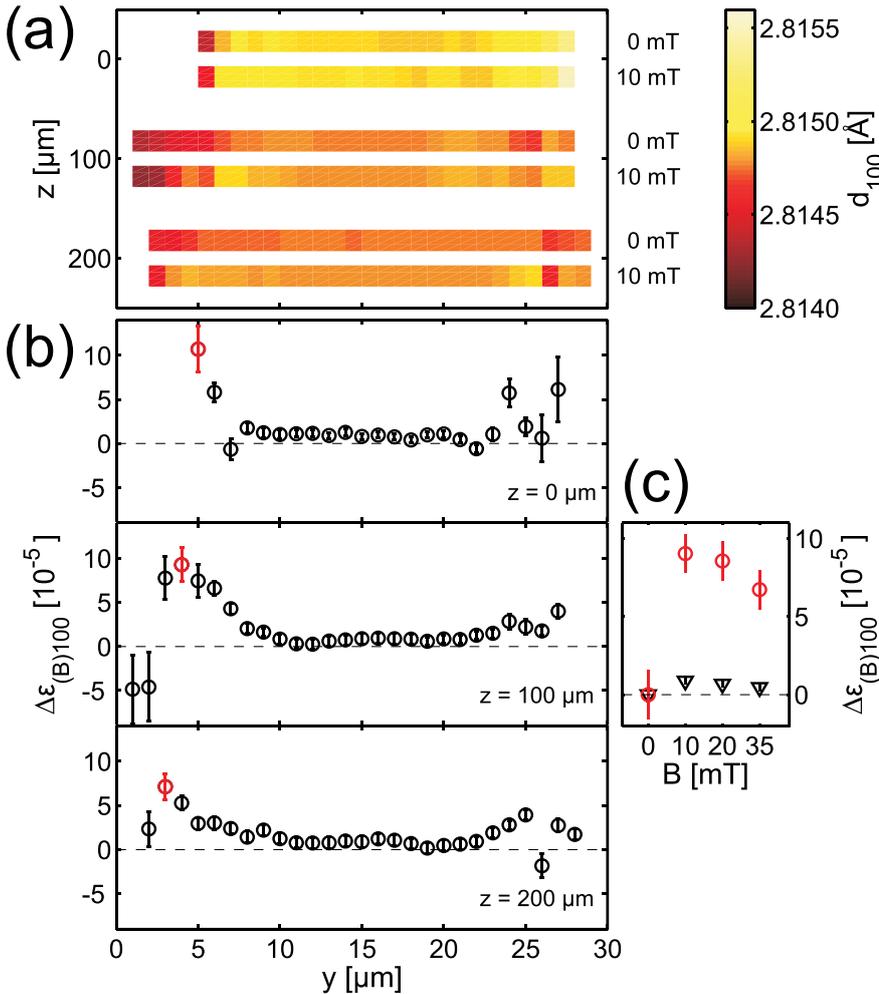


FIG. 3. (a) Map of the local lattice spacing d_{100} , obtained from the positions of the (100) Bragg reflection, and (b) corresponding local profiles of the magnetic field induced strain $\Delta\epsilon_{(B)100}$ in the Metglas-coated ZnO microrod at these locations in y and z at 10 mT. (c) Average field induced strain $\Delta\epsilon_{(B)100}$ at the local maxima at the edge (red symbol in (b)) and the average value of the strain between $y = 10 \mu\text{m}$ and $y = 20 \mu\text{m}$ across all three lines (black inverted triangle) as a function of applied magnetic field.

fluctuations, including areas with local enhancement of the compressive strain (i.e., with $\Delta\epsilon_{(B)100} < 0$), which again is attributed to sample inhomogeneities.

The high local maximum of the field induced strain $\Delta\epsilon_{(B)100}$, found near the (100) prism surfaces, is surprising and not easily rationalized by conventional considerations. The MOKE observations reveal an easy axis of magnetization in the Metglas film that is perpendicular to both the microrod axis and to the [100] direction of the ZnO substrate, i.e., the [120] direction. Considering geometry and perfect strain coupling, the maximum strain should not exceed $3/2 \lambda_S$,²⁰ which is 4×10^{-5} ,¹² where λ_S is the saturation magnetostriction constant of bulk amorphous Metglas.²⁰ According to the nanodiffraction measurements, the local field induced strain in the microcomposite can exceed this value by more than a factor of two. In contrast, our previous GID studies of analogue 2-2 composites,¹² consisting of 200 nm Metglas films on macroscopic ZnO single crystals do not indicate a comparable strain enhancement. In those planar samples, which were prepared in an identical way and therefore can be directly compared with the microcomposites, the field induced strain in the ZnO near the interface saturates at about 3×10^{-5} .

Several factors could account for the significant enhancement of the field induced strain in the microrod composites. Firstly, it might be related directly to the

specific geometry of these systems. For example, it could be caused by an overlap of the strain fields, emerging from the (100) and the adjacent prism faces. Second, the very substantial (deposition induced) strain in the sample at zero field has to be considered. The strain change $\Delta\epsilon_{(B)100}$ even at saturation field is much smaller than this static strain. It may be considered as a field induced relaxation of the latter, which could exceed the magnetostriction of an initially strain-free sample. To clarify to which extent these effects contribute to the strain enhancement will require more systematic studies of ME microrods as a function of the structure size (e.g., diameter, coating thickness) and initial preparation induced strain.

In summary, the Metglas/ZnO microcomposite structures studied here display unusual, interesting properties for ME applications. In particular, the nanofocus diffraction studies show that the MS strain changes induced in the PE component can indeed be enhanced in such structures, as suggested by previous more macroscopic ME measurements.^{2,26,27} The initial strain and also the field induced changes in the ZnO are localized near the Metglas/ZnO interface, with the latter being well correlated with the magnetization behavior observed by MOKE microscopy. The possibility to determine in single ME microcomposites both the magnetization and strain changes in the 10^{-5} range with micron spatial resolution, as demonstrated in this work, is crucial for understanding these

complex systems and will also be highly useful for studies of other similar functional microsystems.

The authors thank the German Science Foundation (DFG) for financial support via the Collaborative Research Centre SFB 855 “Magnetolectric Composite Materials - Biomagnetic Interfaces of the Future” and the BMBF via grants 05K10FK3 and 05KS7FK3, and DESY for funding the nanofocus setup at P03. We also thank the staff of the P03 beamline at PETRA III; Matthias Greve at University Kiel; and Judith Bach, Robert Frömter, and Hans Peter Oepen at University Hamburg for technical assistance.

- ¹M. H. Phan and H. X. Peng, *Prog. Mater. Sci.* **53**, 323 (2008).
- ²C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. X. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **103**, 031101 (2008).
- ³J. Ma, J. M. Hu, Z. Li, and C. W. Nan, *Adv. Mater.* **23**, 1062 (2011).
- ⁴R. Jahns, H. Greve, E. Woltermann, E. Quandt, and R. H. Knochel, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **60**, 2995 (2011).
- ⁵J. Y. Zhai, Z. P. Xing, S. X. Dong, J. F. Li, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062510 (2006).
- ⁶M. Hamalainen, R. Hari, R. J. Ilmoniemi, J. Knuutila, and O. V. Lounasmaa, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 413 (1993).
- ⁷H. Greve, E. Woltermann, H. J. Quenzer, B. Wagner, and E. Quandt, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 182501 (2010).
- ⁸E. Quandt, A. Ludwig, D. G. Lord, and C. A. Faunce, *J. Appl. Phys.* **83**, 7267 (1998).
- ⁹J. Ma, Z. Shi, and C. W. Nan, *Adv. Mater.* **19**, 2571 (2007).
- ¹⁰J. Ma, Z. Shi, and C. W. Nan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 155001 (2008).
- ¹¹E. du Trémolet de Delacheisserie and J. C. Peuzin, *J. Magn. Magn. Mater.* **136**, 189 (1994).
- ¹²M. Abes, C. T. Kooops, S. Hrkac, E. Woltermann, H. Greve, E. Quandt, S. P. Collins, O. M. Magnussen, and B. M. Murphy, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 011601 (2013).
- ¹³M. Abes, C. T. Kooops, S. B. Hrkac, E. Quandt, L. Bouchenoire, B. M. Murphy, and O. M. Magnussen, *J. Appl. Phys.* **113**, 124303 (2013).
- ¹⁴S. Kaps, R. Adelung, C. Wolpert, T. Preuße, and Y. K. Mishra, “Elastisches Material mit einem auf Partikelebene durch Nanobrücken zwischen Partikeln überbrückten Porenraum,” Deutsches Patentamt DE2011000282 (September 29, 2011).
- ¹⁵Y. K. Mishra, R. Adelung, C. Rohl, D. Shukla, F. Spors, and V. Tiwari, *Antiviral Res.* **92**, 305 (2011).
- ¹⁶Z. L. Wang, *Mater. Sci. Eng. R.* **64**, 33 (2009).
- ¹⁷A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures* (Springer-Verlag, Berlin, 1998), p. 21.
- ¹⁸B. E. Argyle and J. McCord, *Efficient Kerr Microscopy*, Magnetic Storage Systems Beyond 2000, NATO Science Series (Springer, 2001), Vol. 41, p. 287.
- ¹⁹M. Ali, R. Watts, W. J. Karl, and M. R. J. Gibbs, *J. Magn. Magn. Mater.* **190**, 199 (1998).
- ²⁰E. Du Trémolet De Lacheisserie, *Magnétisme, Matériaux et Applications* (EDP Sciences, Grenoble, 1999), p. 362.
- ²¹C. Krywka, H. Neubauer, M. Priebe, T. Salditt, J. Keckes, A. Buffet, S. V. Roth, R. Doehrmann, and M. Mueller, *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 85 (2012).
- ²²A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann, *High Press. Res.* **14**, 235 (1996).
- ²³B. E. Warren, *X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1969), p. 253.
- ²⁴See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4821443> for in-depth information on internal and magnetic field induced strain of pure and coated ZnO rods at different magnetic fields.
- ²⁵The strain changes $\Delta\epsilon_{(B)100}$ near the sample edge (red circles) seem to slightly decrease with increasing magnetic field for $B \geq 20$ mT. At present, it is not clear whether this effect is real due to the large experimental errors. It might be caused by the pronounced local strain variations and instrumental effects, e.g., field-induced mechanical motion of the sample.
- ²⁶Z. Fang, S. G. Lu, F. Li, S. Datta, Q. M. Zhang, and M. El Tahchi, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 112903 (2009).
- ²⁷M. I. Bichurin, V. M. Petrov, and G. Srinivasan, *Phys. Rev. B* **68**, 054402 (2003).

Supporting Information:

**Local magnetization and strain in single magnetoelectric microrod
composites**

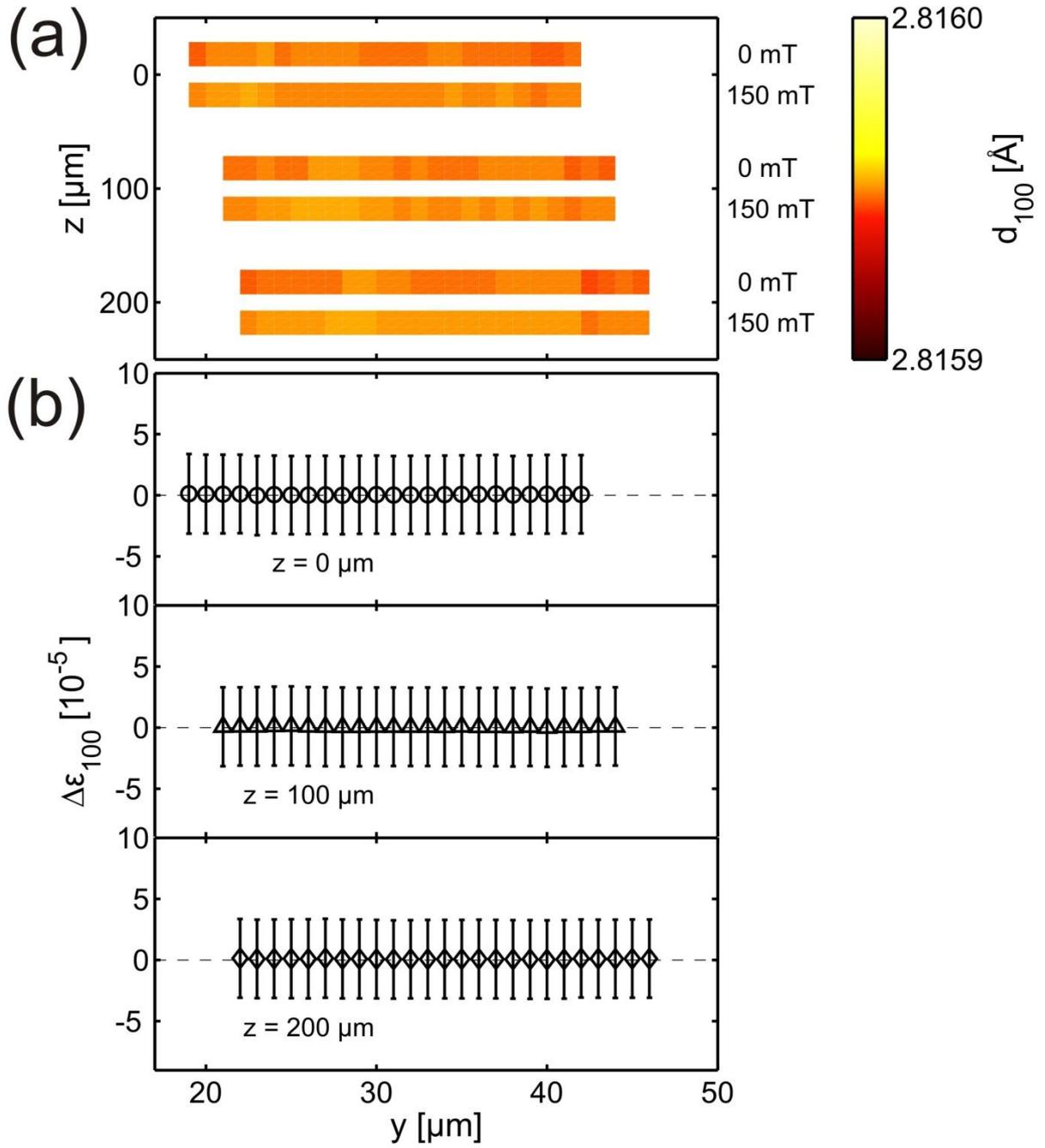
S. B. Hrkac¹, M. Abes¹, C. T. Koops¹, C. Krywka^{2,3}, M. Müller^{1,2,3}, S. Kaps⁴, R. Adelung⁴, J. McCord⁴, E. Lage⁴, E. Quandt⁴, O. M. Magnussen^{1,2} and B. M. Murphy^{1,2}

¹Institute for Experimental and Applied Physics, University of Kiel, 24098 Kiel, Germany

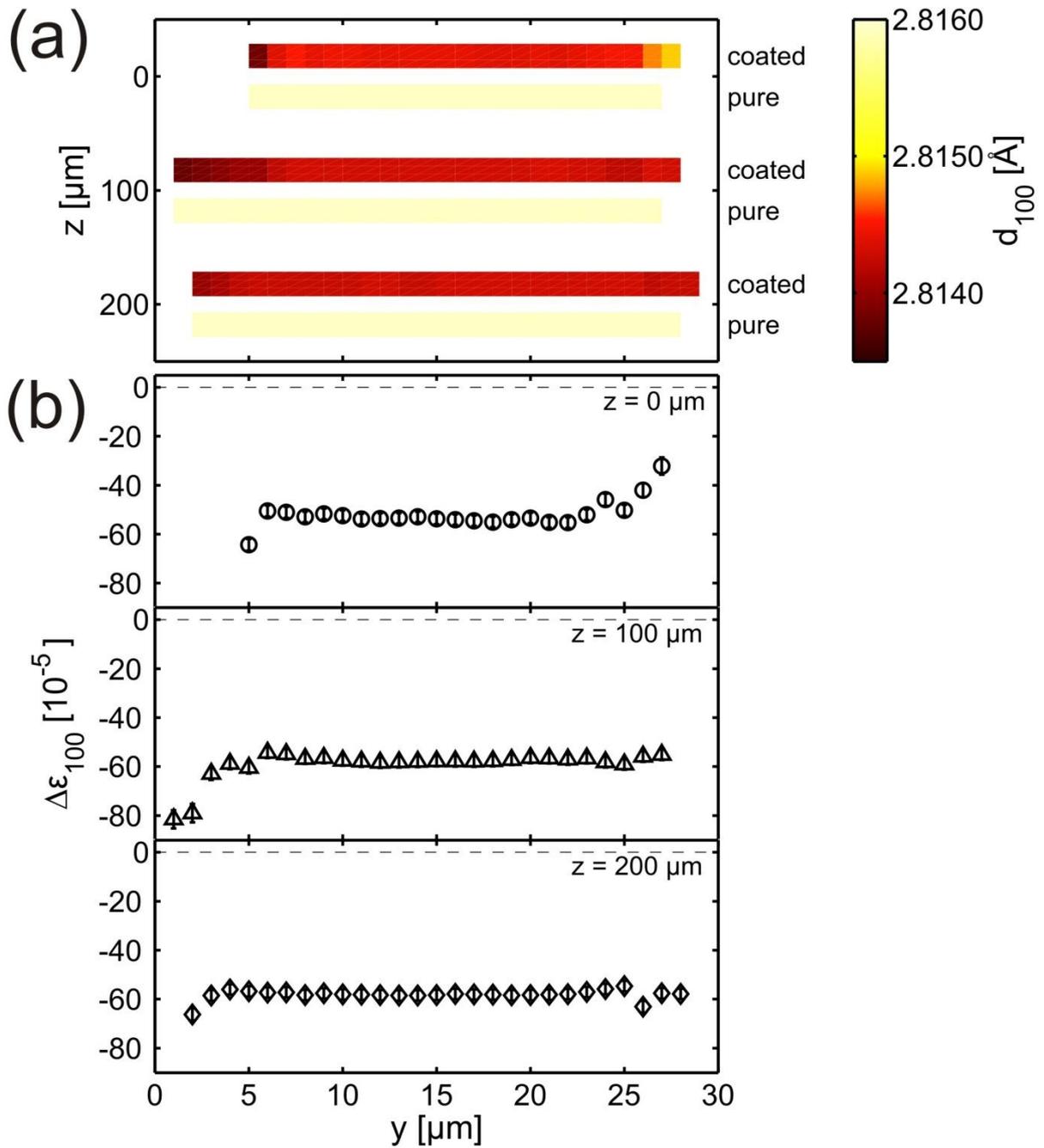
²Institute of Materials Research, Helmholtz Zentrum Geesthacht, 21502 Geesthacht, Germany

³Ruprecht Haensel Laboratory, University of Kiel, 24098 Kiel, Germany

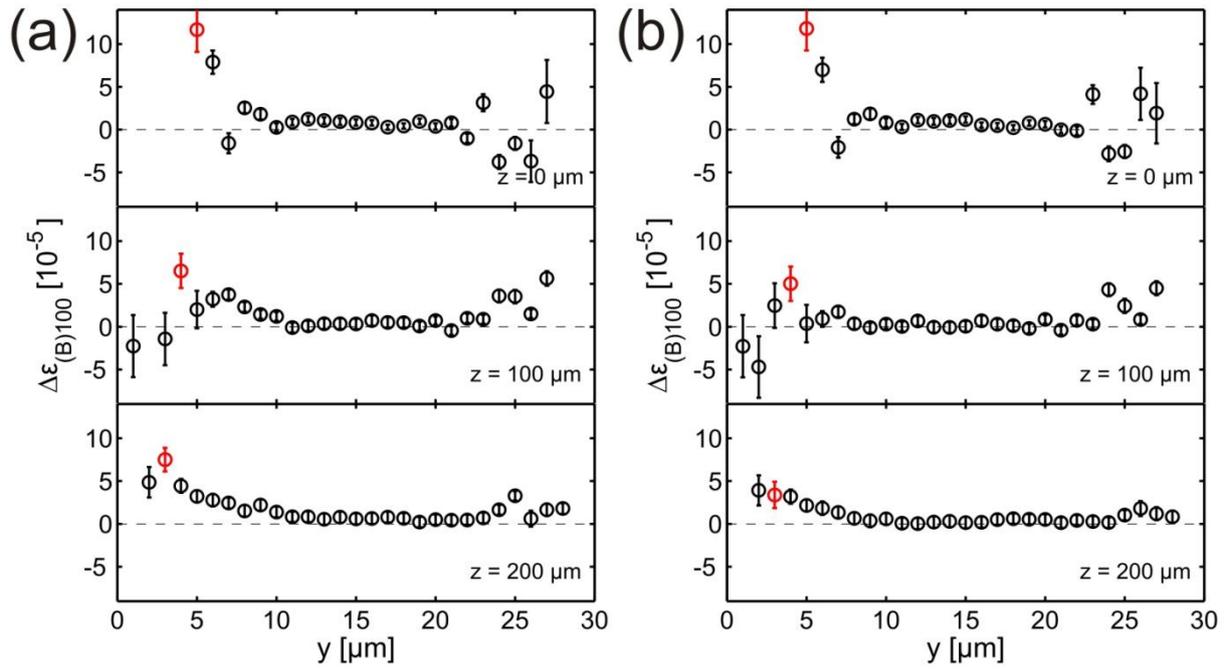
⁴Institute for Materials Science, University of Kiel, 24143 Kiel, Germany



S1. (a) Map of the local lattice spacing d_{100} , obtained from the positions of the ZnO(100) Bragg reflection, and (b) corresponding local profiles of the magnetic field induced strain $\Delta\epsilon_{100}$ in pure ZnO at these locations in y and z at $B = 150 \text{ mT}$.



S2. (a) Map of the local lattice spacing d_{100} , obtained from the positions of the ZnO(100) Bragg reflection from pure ZnO and Metglas/ZnO. (b) corresponding local profiles of the growth induced strain $\Delta\varepsilon_{100}$ in pure ZnO at these locations in y and z .



S3. (a) local profiles of the magnetic field induced strain $\Delta\epsilon_{100}$ in the Metglas-coated ZnO microrod at different y and z positions across the sample at 20 mT (b) local profiles of the magnetic field induced strain $\Delta\epsilon_{100}$ in the Metglas-coated ZnO microrod at different y and z positions across the sample at 35 mT

5.6. Einführung zum Manuskript: „Tuning the intrinsic strain in magnetolectric microrods to increase its performance“

Wie in Kapitel 5.5 beschrieben haben alternative Kompositdesigns, wie die hier behandelten piezoelektrischen Mikronadeln mit einer dünnen magnetostriktiven Hülle, einen größeren Einfluss im magnetoelektrischen Effektes als bisher angenommen. Experimentelle Studien von Ma et al [21] an magnetoelektrischen Makrokompositen aus PE $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Stäben eingebettet in einer MS Terfenol-D/Epoxie Hülle haben bereits vielversprechende Ergebnisse gezeigt, in denen bei einer Vergrößerung des Aspektverhältnisses von 5 auf 10 von einer Erhöhung des magnetoelektrischen Effektes von $200 \text{ mV}/\text{cm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ auf $270 \text{ mV}/\text{cm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ ohne Aussicht auf Sättigung berichtet wird. Durch eine Miniaturisierung der Kompositgeometrie unter Verwendung von Mikro- und Nanokompositen können größere Aspektverhältnisse erreicht werden, die zu einer weiteren Erhöhung des ME Effektes führen. In der nachfolgenden Studie werden analog zur Deformationsstudie aus Kapitel 5.5 die intrinsischen wie auch die magnetfeldinduzierten Deformationen der $\text{ZnO}/\text{FeCoSiB}$ -Komposite in Abhängigkeit ihres Aspektverhältnisses mittels nanofokussierter Röntgenstreuung untersucht. Insbesondere hat der Durchmesser der piezoelektrischen Nadeln den größten Einfluss sowohl auf die durch die Beschichtung hervorgerufene intrinsische als auch die magnetfeldinduzierte Deformation. In beiden Fällen steigt die entsprechende Deformation als Funktion abnehmenden Durchmessers. Die Minimierung der Kompositstruktur hat direkte Auswirkungen auf die mechanische Kopplung der beiden Komponenten.

Die Ergebnisse dieser Studie zur Abhängigkeit der Deformation vom Aspektverhältnis eines Mikrostabkomposits wurden im nachfolgenden Manuskript zusammengefasst. In dieser Studie wird sowohl die durch nXRD bestimmte lokal aufgelöste Deformation an der $\text{ZnO}/\text{FeCoSiB}$ Grenzfläche betrachtet wie auch die aus der Mittlung der Daten bestimmten Gesamtdeformation über die gesamte Breite des beleuchteten Volumens eines Linienprofils. Während die intrinsische Deformation exponentiell ansteigt, steigt die Magnetfeld induzierte Deformation in dem hier betrachteten Bereich von 12 auf $4 \mu\text{m}$ linear um das 2.5-fache an. Ein Anstieg der magnetfeldinduzierten Deformation hat einen direkten Einfluss auf die magnetoelektrischen Koeffizienten des Gesamtkomposits und damit einen direkten Einfluss auf die Sensitivität des ME Komposits. Ein solche direkte Abhängigkeit zwischen Durchmesser und ME Koeffizient ist eine essentielle Information zur Produktion von piezoelektrischen Komponenten zur Verstärkung der Leistung von magnetoelektrischen Kompositen mit alternativen Kompositstrukturen.

5.6.1. Manuskript „Tuning the intrinsic strain in magnetoelectric microrods to increase its performance“

S. B. Hrkac¹, C. T. Koops¹, M. Abes¹, C. Krywka^{2,3}, M. Müller^{2,3}, M. Burghammer⁴, M. Sztucki⁴, T. Dane⁴, S. Kaps⁵, Y. K. Mishra⁵, R. Adelung⁵, E. Lage⁵, C. Kirchhof⁵, E. Quandt⁵, O. M. Magnussen^{1,3} and B. M. Murphy^{1,3}

¹*Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany*

²*Institute of Materials Research, Helmholtz Zentrum Geesthacht, 21502 Geesthacht, Germany*

³*Ruprecht Haensel Laboratory, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany*

⁴*European Synchrotron Radiation Facility, 38000 Grenoble, France*

⁵*Institut für Materialwissenschaft, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24143 Kiel, Germany*

ZnO, although researched for decades, is still a scientifically highly relevant semiconductor due to its easy and quick fabrication into specific tailormade microstructures such as tetrapods, ultra-thin sheets and quasi one-dimensional micro rods (e.g. flame transport synthesis [26]). These microstructures can have multiple applications such as a adherence increasing linker in tetrapodal crystal geometry [99], as a carrier in medical applications due to its negligible cytotoxicity [100] and especially as a piezoelectric [101,102] or piezotronic [103] compound due to its very high piezoelectric and piezotronic strain tensor in elongated rod-like crystals. Its piezoelectric strain tensor is among the highest of single crystal semiconductors [104] with its highest tensor direction (z-direction) coinciding with its growth direction (c-axis) resulting in powerful and sensitive piezoelectric (PE) components. First-principle calculations by Kou [120] predict a direct dependence of the charge carrier separation within ZnO nanowires [106] as a function of the axial intrinsic surface strain. To understand the PE response of such structures as part of a functional composite, a detailed study of the spatially resolved lattice structure and its intrinsic deformation at the interface due to the composite structure itself is essential. The possibility to tune the intrinsic interface strain to manipulate and increase the piezoelectric potential of ZnO microstructures is therefore highly desirable.

Combined with magnetostrictive (MS) materials ZnO has the potential to create highly sensitive magnetoelectric (ME) composites for biomedical sensor applications [121,122] such as sensors for magnetoencephalography and magneto-cardiography [7]. In this topic the research and development of sensor arrays is of high interest [12,13,15]. Although planar composite designs with a layered structure are currently employed due to fabrication and conceptual simplicity, micro or nano structured ME composites with alternative geometries such as micro rods gain increasing attention because of a potential substantial increase in sensor sensitivity [17,18,105]. A previous study by the authors [14] on ZnO micro rods with an amorphous layer of the soft MS alloy $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (FeCoSiB) [25] has shown that the properties of the coated layer change regarding the composite geometry. The saturation field of the ME layer in traditional thin film composites is $B_s \approx 2$ mT [19] but within a new geometry the saturation field changes to $B_s \approx 10$ mT in micro rod systems [14], showing that the composite design has a huge influence on material properties.

We study the influence of a coated layer of an amorphous material on the lattice structure of PE ZnO micro rods via nanofocused X-ray diffraction (nXRD). The spatially resolved mapping of the strain allows direct insight into the coating induced lattice deformation and shows how the interface strain can be tuned by changing the aspect ratio of the micro rod to increase its absolute value by nearly an order of magnitude. Additionally, when designing ME composites with the ZnO

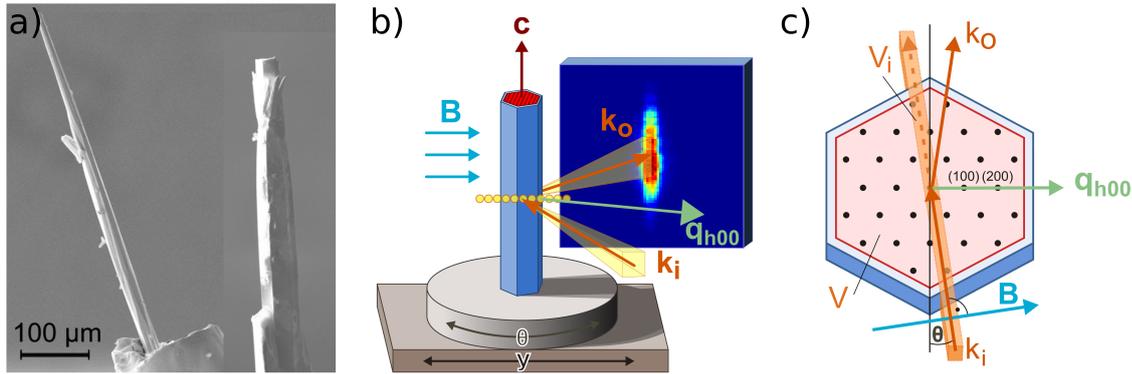


Abbildung 5.23.: (a) Scanning electron microscopy images of two hexagonally shaped ZnO micro rods of different sizes. (b) Schematic view of experimental setup in transmission nXRD geometry with *in situ* magnetic field. (c) Schematic view of X-ray scattering geometry within hexagonal ZnO. The focused beam is diffracted at the volume element V_i

rod as the basis, we show that this increased interface strain leads to an increase of the coupled magnetic field induced strain. Of particular interest is the diameter of the rod as it appears to be the driving parameter that influences the strain. The investigated PE ZnO micro rods (see Figure 5.23a), synthesized by flame transport synthesis [26, 100], have a characteristic hexagonal cross section. The length of the rods range from 100 to 4000 μm and have a diameter range between 3 to 60 μm. The rod axis corresponds to the (001) orientation and the prism surfaces correspond to the (100), (010) and (1-10) orientations of the ZnO crystal [106]. ME micro composites were prepared by coating the PE micro rods with an amorphous layer of FeCoSiB of 0.1 to 0.5 μm thickness. FeCoSiB coated on traditional planar ZnO offers a magnetostriction of $\lambda_s \approx 4 \cdot 10^{-5}$ estimated by the cantilever bending technique [19], a high permeability and a high magnetostriction derivative $\Delta\lambda/\Delta H$. An in-plane magnetic field of 10 mT was applied perpendicular to the c -axis during the film deposition process in order to induce a magnetic anisotropy in that direction.

To map and characterize the local strain distribution of ZnO micro rods we perform scanning nXRD [14, 123] in transmission geometry as depicted in Figure 5.23b,c. The lattice structure of PE ZnO micro rods and its local deformation at the interfaces were investigated by employing synchrotron X-ray radiation at the nanofocus endstations of P03, PETRA III, and ID13, ESRF. By measuring the Bragg reflections and their movement due to the lattice deformation the local strain can be calculated. We follow the movements of the scattering vector q_{h00} perpendicular to the rod c -axis and parallel to the surface normal of the [100] facet (s. Fig. 5.23b,c). Line scans in y -direction perpendicular to the c -axis were performed to follow the lattice structure across the entire composite with high local resolution up to 200 nm. The coating induced lattice deformation of a series of samples with varying geometry factors such as micro rod diameter, micro rod length and coating thickness are characterized.

Figure 5.24a shows the ZnO(200) Bragg reflection of a single micro rod with 9 μm diameter and a coated layer of 500 nm. The position of the reflection differs between the different illuminated areas of the rod. A shift of the Bragg reflection in the range of $\Delta q = 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ between the center of the rod and the interface area can be observed. The shift in Figure 5.24a corresponds to an intrinsic strain of $\epsilon_{100} = -2.3 \cdot 10^{-4}$. As all kinds of strain discussed in this work are in the [100] orientation, the index will be omitted. The local intrinsic strain for multiple samples with varying diameter are shown in Figure 5.24b,c. Figure 5.24c shows a mesh scan across a cone shaped ZnO rod. The

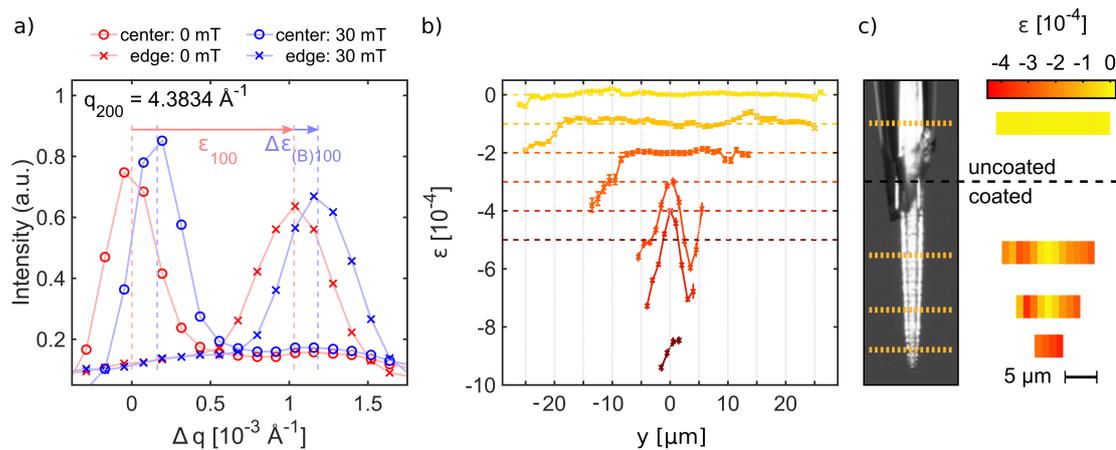


Abbildung 5.24.: (a) ZnO(200) Bragg reflection of 9 μm diameter ZnO rod at the center (o) and at the edge (\times) without (red) and within (blue) external magnetic field. Dotted lines represent the center of Gaussian fits of the respective peak. A clear shift between center peak and edge peak is visible and defines the intrinsic strain due to coating, an additional shift can be observed due to a magnetic field. (b) Stack plot of cross-section scans along y-direction of multiple rods with varying diameter. Line profiles show compressive intrinsic strain ϵ distributions at the interface area. The dotted lines represent the respective 0 strain line. The local maximal strain increases with decreasing diameter. (c) Intrinsic strain profile ϵ of a singular partly coated cone-shaped ZnO micro rod. Dotted lines represent the performed cross-section line scans at the actual measured positions. Black dotted line represents the border between uncoated and coated area. The line scan at the uncoated ZnO area shows no strain, while the coated area shows increased strain at the interface area up to $-4 \cdot 10^{-4}$.

top half of this specific rod is coated, the bottom part is uncoated. The uncoated area shows no variation in the Bragg position within an error of 10^{-6} and is highly homogeneous. On the other hand, the coated area shows a strain at the interface confirming the intrinsic strain being a result of the coating process. The local compressive strain at the interface for all measured rod diameters is in the order of $\epsilon \sim 10^{-4}$. The penetration depth of the strain is around 5 μm . For comparison the average strain on the entire cross-section area is calculated: $E = \sum_i (\epsilon_i \cdot V_i / V_{tot}) = \sum_i (\epsilon_i \cdot I_i / I_{tot})$, with V_i being the volume element illuminated by the beam (s. Fig. 5.23c), V_{tot} being the sum of all volume elements, and I being the corresponding integrated intensity.

Both, the local maximal compressive strain at the interface $\epsilon_{interface}$ and the whole averaged strain E are plotted over the rod diameter d as shown in Figure 5.25a. In both cases we can see an exponential increase of the intrinsic strain as a function of the rod diameter in the form of $\epsilon = -A \cdot \exp(b \cdot d)$. For the local interface strain we get $A(\epsilon_{interface}) = (4.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ and $b(\epsilon_{interface}) = (-0.036 \pm 0.05)/\mu\text{m}$ and for the average strain $A(E) = (3.9 \pm 1.7) \cdot 10^{-4}$ and $b(E) = (-0.0926 \pm 0.02)/\mu\text{m}$. Due to the $b(E)/b(\epsilon_{interface}) \approx 2.5$ times sharper decrease in intrinsic strain, the average strain is already close to the limit of resolution at a rod diameter of 40 μm , while the local strain still has a measurable value of $5 \cdot 10^{-5}$ reaching diameters of 50 μm . It should be noted that other geometrical factors such as length of the micro rod or the thickness of the layer have been studied (supplementary information) but in the range of our studies do not affect the intrinsic strain of the PE component. Unexpectedly, only variations of the rod diameter show an observable effect.

This increase of coating induced interface strain by an amorphous layer shows that changing the

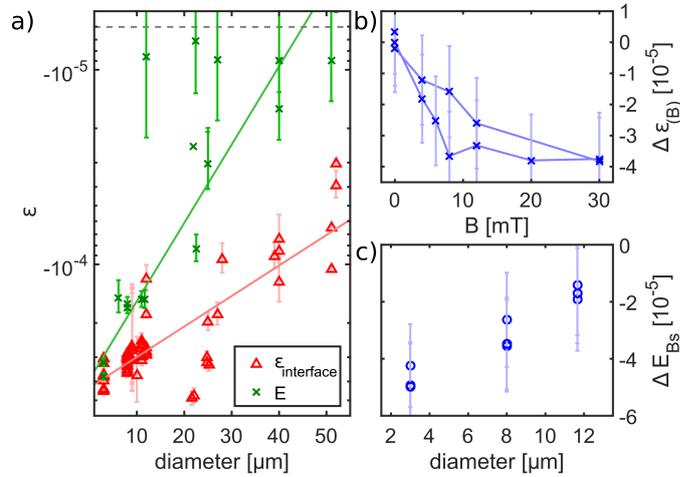


Abbildung 5.25.: (a) The intrinsic compressive strain as a function of the rod diameter d . The average intrinsic strain E (green) on the entire illuminated plane has a steeper decrease than the maximum interface strain $\epsilon_{interface}$ (red). This is the result of the increasing amount of unstrained bulk in the center of the rod. While the local interface strain increases only by 0.8 orders of magnitude compared to the average strain increase of 2 orders of magnitude in a range of 50 μm , only the local strain shows a significantly measureable value above the limit of resolution ($-$) for diameters up to 50 μm . (b) Magnetic field induced strain $\Delta\epsilon(B)$ as a function of the external magnetic field. The strain increases until magnetic saturation $B_s \approx 10$ mT. (c) The magnetic field induced strain on the illuminated volume $\Delta E(B_s)$ on one cone shaped sample (diameter 12 and below) exhibits an increase of the magnetic field induced compressive strain above magnetic saturation B_s as a function of the rod diameter. The magnetic field induced strain is in the 10^{-5} range.

shape geometry of these ZnO rods can have a huge influence on the performance of functional micro composites. In the case of ME composites the increased interface strain can lead to an increased ME response as is shown in *in situ* magnetic field nXRD measurements on the ME micro rods. Within an external magnetic field the MS component is deformed. Via the coupling of the PE/MS interface the strain is transferred to the PE component resulting in an electrical polarization [17, 18]. This indirect ME effect of composite structures is the product of the MS properties, the PE properties, the elastic properties and the mechanical coupling at the interface [52]. As a result, this effect directly depends on the interface strain.

As shown in Figure 5.24a within an external magnetic field B , the coated ZnO rods experience, additional to the intrinsic strain, a magnetic field induced strain $\Delta\epsilon(B)$. In this case the magnet field is oriented perpendicular to the rod axis and nearly parallel to the (100) facet. The magnetic field induced lattice deformation is investigated in the same manner as the intrinsic strain for magnetic fields ranging from 0 mT to 30 mT (Figure 5.25b) and in the range of $\Delta\epsilon(B) \sim 10^{-5}$. It is generally one magnitude of order smaller than the intrinsic strain ϵ . Figure 5.25c shows the average magnetic field induced strain of the cone shaped rod from Figure 5.24c. The magnetic field induced strain is compressive and shows a direct dependance on the rod diameter. An increase of local interface strain up to 3 times is observed by decreasing the diameter by a factor of 4 and reaches its highest value at $\Delta\epsilon(B) = (-5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$, a value higher than the magnetostriction estimated by

the cantilever bending technique as well as higher than the XRD measured magnetic field induced strain in planar composite ZnO/FeCoSiB designs [19]. Furthermore, this indicates the high influence of composite design and geometry on material properties. In [14] the authors showed that the magnetic field induced strain for ZnO rods with diameters above 20 μm is relaxing. Even though the exact nature of the strain direction is not fully understood, the strain penetration depth can still be compared. The area experiencing the magnetic field induced strain in the PE component is approximately the same range as the intrinsic strain. This results in the ZnO rods with 10 μm diameter and below to experience a magnetic field induced strain in their entire diameter.

In a theoretical study, Glinchuk et al. predicted in their model a gigantic increase of ferroic parameters such as polarization and magnetization in cylindrical ferroic nano rods [124] when decreasing their rod diameters. These parameters are directly correlated to mechanical properties such as stress. A surface stress is introduced by an adherent material. Nano particles with sizes less than 100 nm are considered due to the applicability with the shell and core model of nano particles [125] (only the surface of the particle within a few tens of nanometers experiences certain effects, the core is unaffected and acts like bulk material) and the shell acts as a ultrathin layer. If the radius of the nano rods is small the thin quasi-layer acts highly bend, then with decreasing radius the surface stress increases. As a result the surface stress depends on both the adherent material as well as the rod diameter. Glinchuk et al. states that for rods with larger sizes the model would be more complex but in general the effects would act more gradually from surface to center, so that the shell character is lost. Although in our experiments we study hexagonal rods with diameters in the μm range, the tendencies resulting from the model are still in agreement with our experimental findings that a decrease in rod diameter results in an increase of the intrinsic surface strain as seen in Figures 5.24b,c and 5.25a,c. As both polarization and magnetization are shown to correlate with the diameter of the rod, this model also states an increase of the magnetoelectric coupling coefficient in the same diameter range. Additionally, Klockholm et al [126, 127] and du Trémolet de Lacheisserie et al [128] showed in their studies of magnetostriction and internal stresses that the magnetostriction of thin layers, that are bend via the cantilever method, increases according to their deformation. This is a result of the increased mechanical energy inside the film due to its bending induced internal stress. The deformation itself depends on the radius of the bend substrate, which in our case equates the radius of the rod. The increase of the magnetic field induced strain by decreasing the rod diameter (see Figure 5.25c) is explained by the increase of the magnetostriction. Tuning the ME response by tuning the intrinsic surface strain within the PE component itself is a crucial and viable information for ME composites and functional materials in general.

In summary, a study on magnetoelectric ZnO/(Fe₉₀Co₁₀)₇₈Si₁₂B₁₀ micro rods and their dependence on shape geometry has been performed using nanofocus X-ray diffraction. The study shows that the local intrinsic strain induced by the coating process at the composite interface is greatly influenced by the diameter of the piezoelectronic component and that the interface strain can be exponentially increased by tuning the shape of the micro rod. The average intrinsic compressive strain increases by 2 orders of magnitude by reducing the diameter size by only one order of magnitude, while the local interface strain increases by 0.8 orders of magnitude in the same range. This study gives direct insight into the local strain distribution within complex quasi one-dimensional micro composites. This strain behavior can be exploited and applied to a wide array of functional composites such as magnetoelectric composites. A correlation of both types of strain can be assumed via their shared dependence on the rod diameter. An increase of the magnetic field induced strain will increase the magnetoelectric response. This should help to understand and further improve the sensitivity of magnetoelectric composites with an alternative approach in composite

design and hints at possible influences on other rod-based functional composites.

Experimental Section:

Sample preparation: ZnO micro rods were fabricated by flame transport synthesis [26]. 15 g of Zink, PVB Polymer and Ethanol (1:1:2) have been burned for 2 hours at 900°C to create the ZnO structures. Singular ZnO micro rods have been mounted on glass pipettes to ensure multiple degrees of freedom when handling the samples. $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ from 8" targets using magnetron sputtering with 200 W in $6 \cdot 10^{-3}$ mbar pressure, with a 10 mT magnetic field perpendicular to the micro rod axis, has been sputtered on micro rods. The micro rods have been manually turned once by 180° after the first deposition to coat the rods on all surfaces. If the rod is only coated on one side, the layer would otherwise induce a strong cantilever-like bending of the entire rod. The rods have not been annealed afterwards. Scanning electron microscopy has been used to verify that the entire sample is coated, a reference sample coated during the sputtering process was analyzed to measure the layer thickness. Nanofocus X-Ray Diffraction: The lattice structure of the micro rods were investigated using the highly resolved nano focused synchrotron radiation provided by the nanofocus endstation of the MiNaXS-Beamline P03 [81,129] at PETRA III and the nanofocus beamline of ID13 [130] at ESRF. In both cases focusing mirror optics provided an X-ray beam ranging from $100 \times 120 \text{ nm}^2$ to $400 \times 800 \text{ nm}^2$ size (*horz* \times *vert*). Multiple energies over multiple beamtimes were used ranging between 9 and 19 keV. The samples were mounted on a rotation motor which in turn was mounted on a hexapod allowing for set-up and preliminary adjustments of the sample. The rotation motor enables sample rotation around the *c*-axis providing access to ZnO (*h*00) Bragg reflection. Between sample and rotation is another piezomotor attached allowing the sample to be moved in steps of μm and below in *x*-, *y*- and *z*-direction for fine adjustments. With the sample in transmission geometry (Figure 5.23b,c) and employing a 2D Dectris 300k Pilatus Pixel detector (pixel size of $172 \times 172 \mu\text{m}^2$) at P03 and a Maxipix (pixel size of $50 \times 50 \mu\text{m}^2$) at ID13 we measured the diffraction angle of the ZnO(200) Bragg reflection. By monitoring q_{200} as a function of the nano beam position perpendicular (*y* in 1 μm steps and below) and parallel (*z* in 100 μm steps) to the micro rod axis the local ZnO lattice spacing d_{200} can be mapped across and along the rod. Using these steps and the beam size there is no overlaying effect between spots. The permanent magnets ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) were mounted on linear positioners in *y*-direction (perpendicular to rod and incoming beam direction) to create permanent magnetic fields. The magnetic fields have been calibrated using a teslameter. The diffraction patterns were analyzed and the strain maps created with Matlab.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

We, the authors, thank the collaborative research center SFB855, MU-2888/4-1 and SFB1261 (Deutsche Forschungsgemeinschaft) for financial support. Additionally, we thank Deutsches Synchrotron (DESY) and European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) for access and the staff of P03 and ID13 for the support during the experiments as well as Matthias Greve at University Kiel for technical assistance.

5.6.2. Supplementary Information

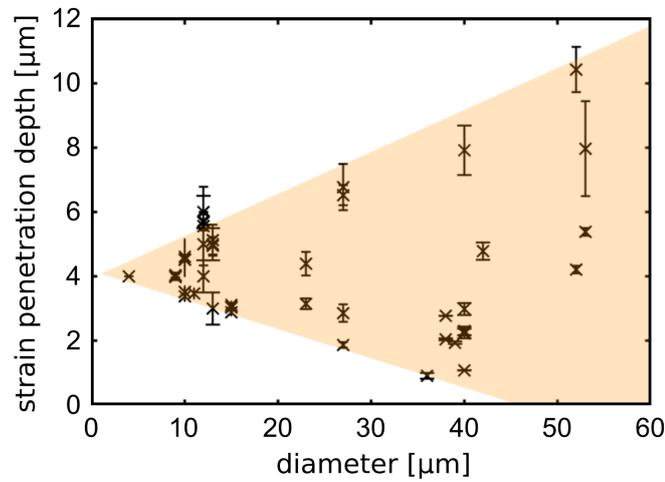


Abbildung 5.26.: The strain penetration depth as a function of the $\text{ZnO}/(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ microrod diameter. The strain penetration depth converges to $4 \mu\text{m}$ for decreasing sample diameter and for higher rod diameter can increase up to $10 \mu\text{m}$

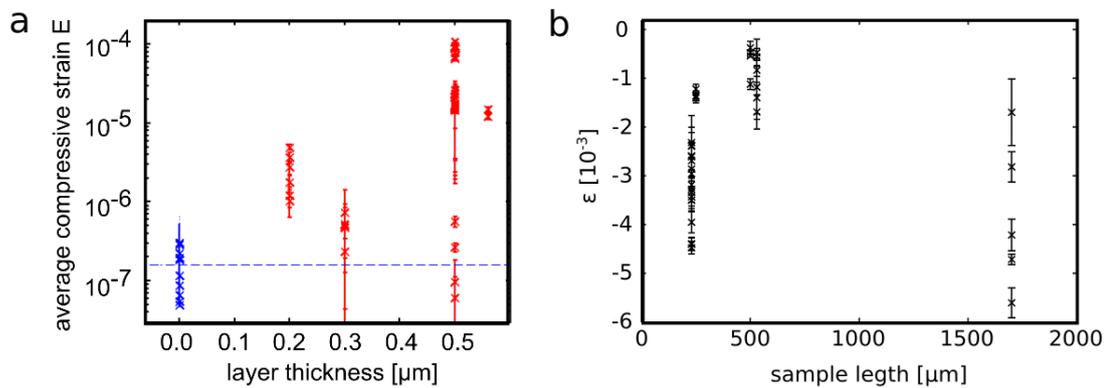


Abbildung 5.27.: (a) The average compressive strain E as a function of the deposited $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ layer thickness for $\text{ZnO}/(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ microrods. No clear pattern is visible (red) $\text{ZnO}/(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$, (blue) pure ZnO . (b) local compressive strain ϵ as a function of the rod length. No clear pattern is visible. Strain scatters over a broad range.

6. Rekonstruktion der Kristallstruktur durch kohärente Röntgenbeugung

Das Bildgebungsverfahren mittels kohärenter Röntgenstreuung (s. Kap. 3.4) ist eine moderne Methode zur Rekonstruktion der beleuchteten, dreidimensionalen Kristallstruktur. Nach einer kurzen Beschreibung der praktischen Durchführung folgt die Erklärung zur Aufnahme und Auswertung der detektierten Bragg-Reflexe. Abschließend werden die rekonstruierten Mikronadeln im Nanometerbereich orts aufgelöst dargestellt, um mit deren Hilfe offene Fragestellungen bezüglich der intrinsischen Deformation zu beantworten, die sich durch nanofokussierte Röntgenstreuung alleine nicht beantworten lassen.

6.1. Messungen der Bragg-Reflexe mittels kohärenter Röntgenstreuung

Für die Rekonstruktion des beleuchteten Kristalls durch die Messung der Bragg-Reflexe mittels kohärenter Röntgenstrahlung (BCXDI, s. Kap. 3.4 und 4.5) wird wie für die nanofokussierte Röntgenstreuung die Transmissionsgeometrie verwendet (s. Abb. 6.1). Diese Methoden unterscheiden sich nur durch die hohe Kohärenzlänge des Strahls und die Strahlgröße, die die Probe in ihrer gesamten Breite beleuchtet [131]. Untersucht wird der ZnO(100)-Reflex einer Serie von beschichteten ZnO-Nadeln: ZnO/FeCoSiB- und ZnO/Fe₄₂Tb₅₈-Komposite mit einer Beschichtung von jeweils 50 und 100 nm.

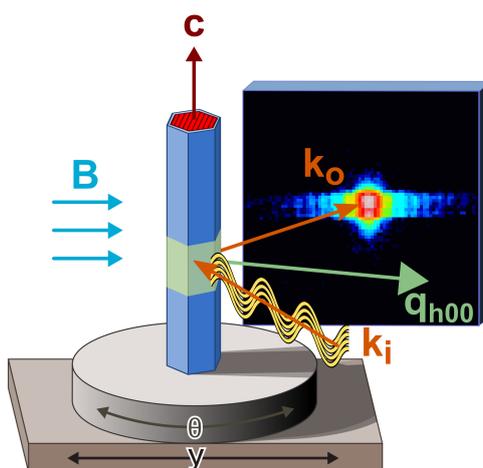


Abbildung 6.1.: Die Geometrie für Bragg CXDI entspricht der Transmissionsgeometrie. Hoch kohärente Röntgenstrahlung trifft auf den Kristall und wird an den Kristallgittern entsprechend gebeugt. Ist die Probe, wie in diesem Fall in einer seiner Dimensionen kleiner als der Strahl, so wirkt die Probe analog zu einem traditionellem Laserversuch wie ein Spalt und es bilden sich Oszillationen im Intensitätsverlauf.

Durch die Kohärenz des Strahls wirken die schmalen, finiten ZnO-Kristalle wie dünne Spalte und erzeugen analog zu einem Laser charakteristische Oszillationen der Intensität. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, erzeugt ein finiter Kristall statt scharfe, durch eine δ -Funktion beschriebene Reflexe

sondern komplexe vom Formfaktor abhängige Intensitätsverteilungen. Die komplexe Amplitude des streuenden finiten Kristalls kann rekonstruiert werden, um so den gesamten Kristall zu rekonstruieren. Ein 0.4° großer Rocking-Scan um diesen Reflex mit einer Winkelauflösung von 0.004° (s. Abb. 6.2a) enthält die komplette dreidimensionale Information, die für eine Rekonstruktion der Phase und des gesamten Kristalls nötig ist. Zusätzlich muss der Abstand des Detektors groß genug sein, um das Shannon-Niquist-Theorem (s. Kap. 3.4) zu erfüllen, die Beschreibung jeder Oszillationen durch mindestens zwei Datenpunkte. Eine Projektion des Rocking-Scans in die z -Ebene (s. Abb. 6.2b) erlaubt eine erste Überprüfung der Messung. Die sechszählige Symmetrie der Projektion deutet auf eine erfolgreiche Messung des hexagonalen Kristalls hin. Die vorausgesetzte Abtastung der Oszillation ist gegeben. Beispiele für unzureichende Messungen sind in Abbildung 6.3 gegeben. Der ZnO(200) Reflex erlaubt keine Rekonstruktion, da bei einem Winkel von $2\Theta = 45.105^\circ$ bei 11.5 keV und bei einem maximalem Detektorabstand von 1.991 m trotz der sechszähligen Symmetrie eine Überabtastung der Oszillationen nicht gegeben ist. Im Gegensatz dazu erzeugt der ZnO(100) Reflex der ZnO/Fe₄₂Tb₅₈ Komposite eine z -Projektion, die nicht mit der mikroskopierten hexagonalen Form des Kristalls übereinstimmt. Diese scheint das Ergebnis starker intrinsischer Deformationen in der Kristallstruktur [132] zu sein, die sich im Laufe dieser Arbeit nicht rekonstruieren ließen.

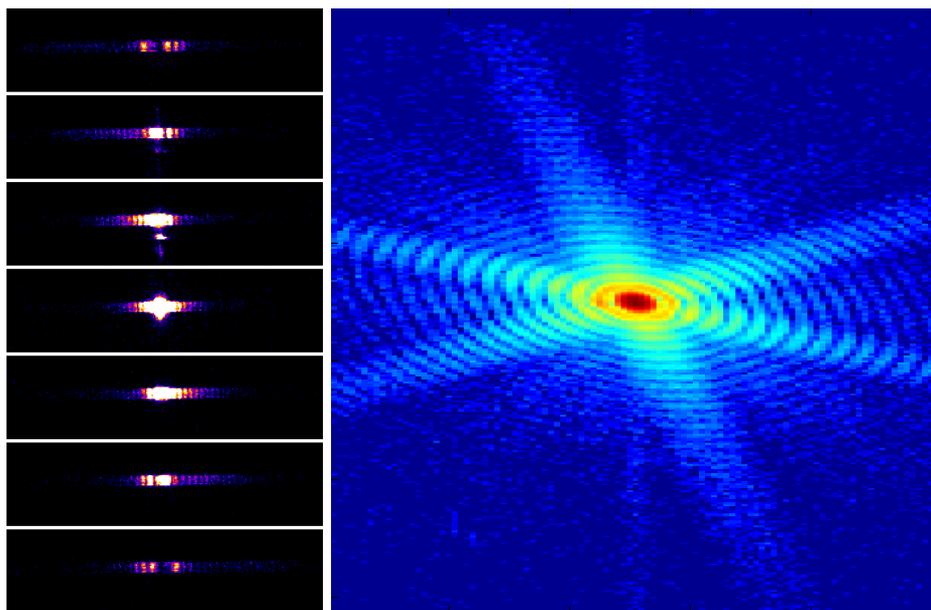


Abbildung 6.2.: (links) ausgewählte Detektorbilder des ZnO(100) Rocking-Scans von ZnO/FeCoSiB (100 nm). (Von oben nach unten) $\Delta\Theta = -0.012^\circ, -0.008^\circ, -0.004^\circ, 0^\circ, 0.004^\circ, 0.008^\circ, 0.012^\circ$ entfernt von der Bragg-Bedingung. Oszillationen um den Reflex sind erkennbar. (rechts) entsprechende z -Projektion von ZnO(100). Die sechszählige Symmetrie ergibt sich aus der hexagonalen Kristallstruktur. (S-UA2: L/W=310/2.3-0.35, 100 nm, APS)

Diese Messungen einzelner z -Ebenen werden in Schritten von 100 nm der z -Positionen der Nadeln wiederholt. Die Schrittgrößen sind kleiner als der Strahl. Somit werden gleiche Bereiche bei unterschiedlichen Messungen beleuchtet. Dies ermöglicht eine dreidimensionale Rekonstruktion der Daten. Über den in Kapitel 3.4 beschriebenen iterativen Prozess wird die Phase und damit die gesamte Struktur der beleuchteten Probe rekonstruiert. Die örtliche Auflösung der so rekonstru-

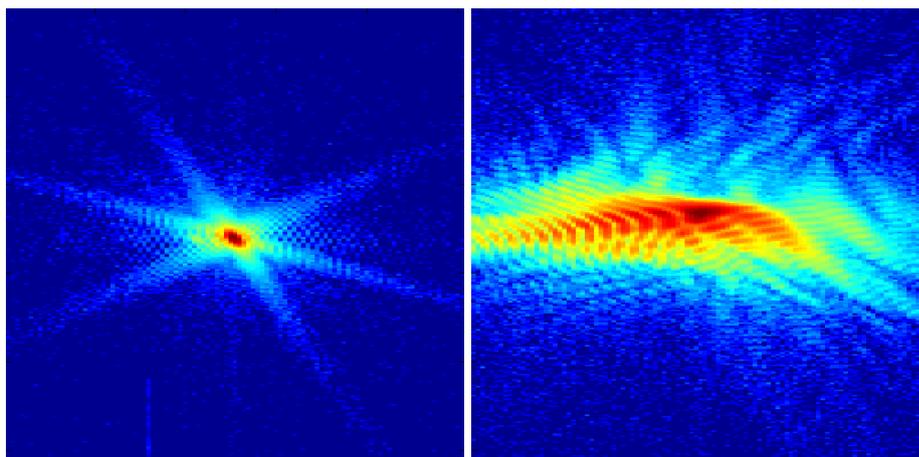


Abbildung 6.3.: Die für Rekonstruktionen unzureichende z -Projektion von (links) ZnO(200) von ZnO/FeCoSiB (S-UB1: L/W=230/1.5-0.8, 50 nm, APS), (rechts) ZnO(100) von ZnO/Fe₄₂Tb₅₈ (S-UC2: L/W=210/1.5-0.5, 50 nm, APS)

ierten Struktur hängt von der Statistik der Messungen ab, der Stabilität der Probe und des Instruments [131] und erreicht einen Wert von bis zu $\Delta x \approx 10$ nm. Sie wird über die Division der Größe der Probe mit der Anzahl der Oszillationen abgeschätzt. In dem in Abb. 6.2 gezeigten Beispiel beträgt die Größe der Probe etwa 700 nm und es sind bis zu 20 Oszillationen erkennbar, bevor diese durch die Messung abgeschnitten werden. Die Auflösung der Rekonstruktion beträgt $\Delta x = \frac{700}{>20} < 30$ nm. Dreidimensionale Rekonstruktionen der Kristallstruktur und der Phase der ZnO Mikronadeln werden in Kapitel 6.2 vorgestellt und diskutiert.

6.2. Einführung zum Manuskript: „Bragg CXDI on ZnO microrods with magnetostrictive coating“

Die mechanische Kopplung der magnetostruktiven und piezoelektrischen Komponenten zu einem magnetoelektrischen Komposit spielt eine große Rolle in der Verteilung der intrinsischen Deformation innerhalb des Piezoelektrikums. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf Mikrostrukturen aus piezoelektrischen ZnO Nadeln mit einer magnetostruktiven amorphen $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ Schicht. Wie in Kapitel 5.5 und 5.6 wird durch die Beschichtung eine Erhöhung des intrinsischen Deformation an den Grenzfläche zwischen beiden Komponenten erwartet. Bislang wurde die Deformation eindimensional mit einer räumlichen Auflösung zwischen 1 μm und 200 nm untersucht. Dabei entspricht die Schrittgröße der Auflösung der Größe des Strahls und wie in Kapitel 5.2 beschrieben, wird die Deformation durch das komplett transmittierend beleuchtete Volumenelement gemittelt, wodurch detaillierte Informationen besonders an den Randgebieten der einzelnen Facetten verloren gehen. Eine alternative grenzflächensensitive Methode wie die Röntgenstreuung bei streifendem Einfall ist im Falle von realistischen Mikrostrukturen aufgrund der Probenbeschaffenheit wie auch durch experimentelle Limitierungen nicht gegeben. Die durch moderne Synchrotronquellen der 3. Generation ermöglichte Methode der Bragg kohärenten Röntgenstreuungsabbildung erlaubt die virtuelle Rekonstruktion des untersuchten Kristalls im Realraum. Eine dreidimensionale Rekonstruktion des Materials mit nm-Auflösung setzt folgendes voraus: Eine hohe Kohärenz des Strahls, und eine zu untersuchende Probe, dessen Ausmaße die des Strahls unterbieten.

Zu diesem in Kapitel 4.5 beschriebenen Experiment wurden ZnO Nadeln mit einem Durchmesser

$< 1 \mu\text{m}$ beleuchtet, die mit einer dünnen Schicht von FeCoSiB (100 nm) ummantelt sind. Die Rekonstruktion der Nadeln wurden in Kooperation mit der *Shpyrko Research Group* durchgeführt.

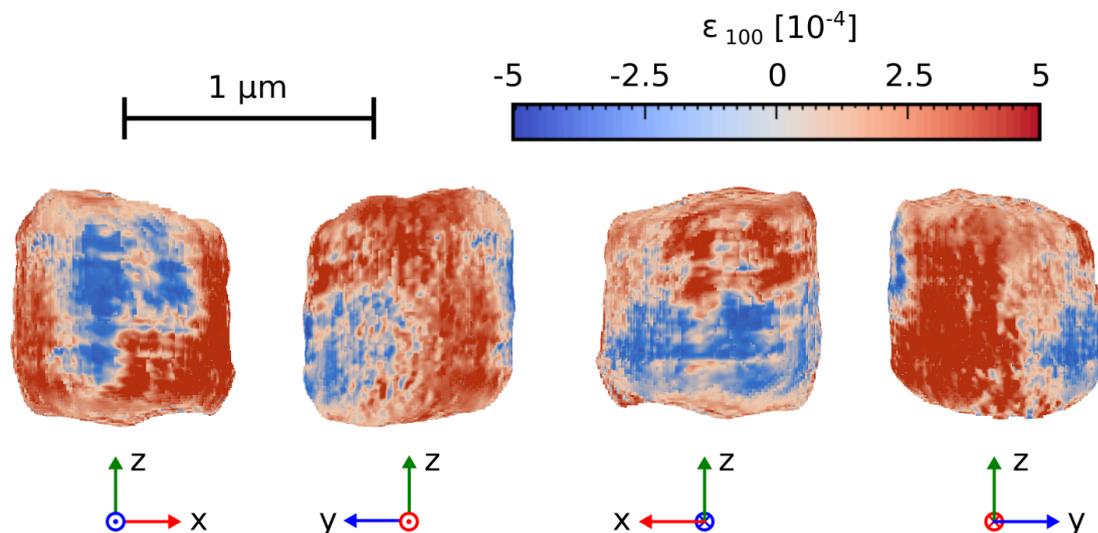


Abbildung 6.4.: Dreidimensionale Rekonstruktion eines Ausschnittes einer ZnO/FeCoSiB Mikro-nadel (innerer Durchmesser 700 nm) unter verschiedenen Projektionswinkeln. Die Farbskala entspricht der intrinsischen Deformation an der Grenzfläche des Kristalls. (S-UA2: L/W=310/2.3-0.35, 100 nm, APS)

Die detaillierten Rekonstruktionen der ZnO Mikrokomposite aus dem ZnO(100) Reflex zeigen die intrinsische Deformation ϵ_{100} mit einer räumlichen Auflösung von 30 nm (s. Abb. 6.4). Wie in Kapitel 5.3 zeigen die unterschiedlichen Facetten kompressive und streckende Kristallstrukturdeformation. Der Betrag der Deformation an den Grenzflächen liegt in der Größenordnung 10^{-4} .

In situ Messungen innerhalb externer Magnetfelder ($B_{\perp, max} = 14 \text{ mT}$) zeigen keine magnetfeld-induzierte Deformation in der erwarteten Größenordnung von 10^{-5} (s. Kap. 5.4). Dies ist auf den niedrigen Winkel des ZnO(100)-Reflexes und der damit verbundenen Auflösung des experimentellen Setups zurückzuführen. Die Winkel von Bragg-Reflexen höherer Ordnung führen zu einer Reduktion der Kohärenz des gebeugten Strahls (Bsp.: ZnO(200): s. Abb. 6.3 links), wodurch Rekonstruktionen der realen Kristallstruktur nicht durchführbar sind. Für Nachfolgeexperimente sollte daher die Energie des Strahls so angepasst werden, dass der erreichbare Beugungswinkel des zu untersuchen Reflexes gerade noch die Kohärenzanforderungen erfüllt, und falls möglich größere Detektorabstände verwendet werden.

Die Ergebnisse der Studie der intrinsischen Deformation in piezoelektrischem ZnO Nadeln durch die Beschichtung durch FeCoSiB ist im nachfolgenden Manuskript zusammengefasst. Diese Studie erlaubt einen direkten Einblick in die nm-aufgelöste Verteilung der intrinsischen Deformation in beschichteten ZnO Mikronadeln. Die Verteilung der Deformation scheint mit dem Präparationsprozess zu korrelieren, da es auf zwei gegenüberliegenden Facetten zu kompressiver Deformation kommt, die sich mit der Richtung des Partikelstrahls des *Magnetron-Sputtering*-Verfahrens deckt. Die Ergebnisse erzeugen ein tieferes Verständnis des Probenpräparationsprozesses und sollten zur Verbesserung des Prozesses und demzufolge zur Erhöhung des magnetoelktrischen Effektes innerhalb dieser magnetoelktrischen Komposite mit alternativen Geometrien beitragen.

6.3. Manuskript „Bragg CXDI on ZnO microrods with magnetostrictive coating“

[b] S. B. Hrkac¹, A. Singer², D. Smazna³, Y. K. Mishra³, R. Adelung³, E. Quandt³, R. Harder⁴, O. G. Shpyrko², O. M. Magnussen^{1,5}, B. M. Murphy^{1,5}

¹*Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany*

²*Department of Physics, University of California-San Diego, California 92093-0319, USA*

³*Institut für Materialwissenschaft, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24143 Kiel, Germany*

⁴*Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, USA*

⁵*Ruprecht Haensel Laboratory, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24098 Kiel, Germany*

Abstract

The mechanical interaction between the piezoelectric and magnetostrictive component at the shared interface of a magnetoelectric composite plays an important role in the distribution of intrinsic strain within the piezoelectric component which in return has the potential to influence its intrinsic properties. In this work we study the local strain distribution within the piezoelectric component of complex elongated microrod composites, where the highest local strain is to be expected at the interface to the magnetostrictive component. Traditional methods such as Grazing Incidence Diffraction are difficult to apply due to sample geometry and technical limitations. Using Bragg coherent X-ray diffraction imaging provided by third-generation synchrotron facilities the intrinsic strain distribution in magnetoelectric microrods with a diameter less than the size of the beam can be reconstructed and visualized in the real space with a spatial resolution in the order of the beam wavelength. Here we report the complex compressive and tensile intrinsic strain distribution in the order of 10^{-4} of elongated ZnO microrods with diameters of around 1 μm coated with a magnetostrictive layer of $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$. The intrinsic strain appears to be correlated with the sample preparation process by magnetron sputtering.

Introduction: ZnO, although researched for decades, is still a scientifically highly relevant semiconductor due to its easy and quick fabrication (e.g. flame transport synthesis [26]) and its multiple applications such as a piezoelectric [101, 102] or piezotronic [103] compound due to its very high piezoelectric and piezotronic strain tensor in elongated crystals. Its piezoelectric strain tensor in z -direction is among the highest of single crystal semiconductors [104] coinciding with its growth direction (c -axis) which results in powerful and sensitive piezoelectric (PE) quasi one-dimensional components for magnetoelectric (ME) composites [17, 18, 105]. The rubber like effective elastic moduli between 0 and 40 mPa in nanoscopic dimensions [26, 60] could prove beneficial to the coupled magnetostrictive (MS) component and its strain transfer as it has already been shown with nanoforce sensors based on single ZnO nanowires [61].

In general these systems have high potential for biomedical sensor applications [121, 122] such as sensors for magnetoencephalography and magnetocardiography [7], a topic in which the research and development of sensor arrays is of high interest [12, 13, 15] and the enhancement of their effect and response is pivotal. A ME composite exhibits the deformation of its MS component within a magnetic field which due to the coupling at the interface is then transferred to the PE component resulting in electrical polarization [17, 18].

In the vast majority of studies macroscopic 2-2 composites with a layered structure have been employed [19, 20] due to their easy fabrication and conceptual simplicity. Particular promising is a

composite of ZnO combined with soft MS alloy $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (FeCoSiB) [25], which shows excellent ME effects for low magnetic field applications due to its low saturation field. It also offers a magnetostriction of $\lambda_s \approx 4 \cdot 10^{-5}$ [20], a high permeability and a high magnetostriction derivative $\Delta\lambda/\Delta H$. Combining these promising materials with a micro or nano structured alternative geometry is therefore of high interest due to potential substantial increases in sensor sensitivity.

In this study we aim to gain a detailed and direct insight into the intrinsic strain distribution induced by the coated material as previous studies [14] have shown, that a correlation between the intrinsic strain and the magnetic field induced strain cannot be excluded.

While traditional planar composites have established methods to characterize the strain distribution at their interfaces such as grazing incidence diffraction [20], complex micro- and nanorods have limited approachable methods to analyse the strain distribution. Nanofocused X-ray diffraction (nXRD, beamsize: 200 nm) has successfully been applied to allow direct insight into the compressive intrinsic strain distribution at the interface ($\epsilon_{100} \approx -10^{-4}$) as well as the in situ studied strain induced by external magnetic fields ($\epsilon_{(B)100} \approx 10^{-5}$) [14]. But even the resolution of scanning nXRD is limited if the size of the sample is of the same order of magnitude as the size of the beam. Coherent X-ray diffraction imaging (CXDI) [32, 33] is a lenseless technique that is used to reconstruct the real space structure of the illuminated sample with a resolution of the order of the wavelength [33]. Due to its high coherence, interference effects around Bragg reflections are observed (s. Fig. 6.6a) and by analysing the diffraction pattern strain sensitive studies along that direction can be performed [131]. Via iterative methods the phase information of the diffracted wave can be calculated. Computational phasing then allows for reconstruction of the original structure.

Bragg CXDI has already been successfully performed to study and visualize the lattice structure deformation in pure ZnO with elongated rod like structures with diameters and lengths of around 1 – 5 μm [89] but studies of crystalline multiphase composites outside of nanoparticles are still rare [133]. In this work we use Bragg CXDI to analyse the strain distribution of ME microcomposites within the PE ZnO microrods induced by the coated MS FeCoSiB layer.

Experiment: The high coherence of radiated light was employed at the 34-ID-C Beamline at APS

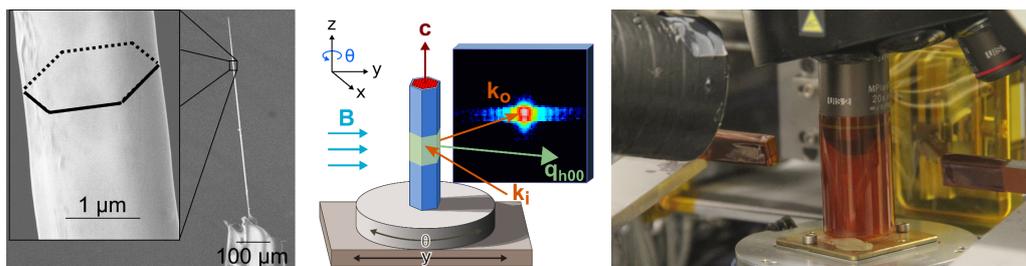


Abbildung 6.5.: (a) SEM image of ZnO microrod (b) schematic view of the experimental setup for Bragg CXDI. (c) experiment.

which specializes in coherent X-ray scattering. To achieve detailed insight into the horizontal lattice deformation within the ZnO microrods finite crystallites smaller than the coherent beam (horizontal: 1.5 μm) are necessary. The investigated highly flexible PE ZnO rods 6.5a, synthesized by flame transport synthesis, have a characteristic hexagonal cross section. The length of the rods range from 200 to 300 μm and have diameters around 1 μm . The rod axis corresponds to the (001) orientation and the prism surfaces to the (100), (010) and $(1-10)$ orientations of the ZnO crystal [106]. ME microcomposites were prepared by coating the PE microrods with an MS FeCoSiB layer of 50 to 100 nm. The samples have been sputtered twice. Once on one side, then manually rotated by

180°, and then sputtered again (Fig. 6.7). Further details on sample preparation are given in the Supplementary Information.

Individual ZnO microrods were mounted on glass pipettes to ensure multiple degrees of freedom when handling the samples on a diffractometer. The glass capillaries were prealigned using a manual rotation device under an optic microscope and mounted on a plate using bee’s wax. The plate was then mounted on the diffractometer with a rotation motor allowing for sample rotation around its c-axis. The sample was positioned into the beam using a microscope. To avoid sample movement via aircurrents the sample was isolated using a Kapton tube (Fig. 6.5c).

We study the scattering vector q_{100} of ZnO using the setup visible in Figure 6.5b. The ZnO(100) Bragg reflections of multiple ZnO rods were monitored using a Medipix2 camera (pixel size of $50 \times 50 \mu\text{m}^2$) at 2 m distance and at 10 keV. The rod was rotated around its c-axis to perform rocking scans around the ZnO(100) reflections from -0.2 to $+0.2^\circ$ in steps of 0.01° within 0.5 s exposure time. This scan was repeated multiple times while translating the rod along the c-axis by steps of 100 nm, only a fraction of the rod was measured. The stepsizes of the translation are smaller than the beamsize to guarantee oversampling of the illuminated area to stabilize the reconstruction process. As the respective end and beginning of the 3D scans aren’t oversampled, the data directly at the cut off cannot be trusted.

Results: Retrieving the structure reveals a hexagonally shaped cross-section of around 700 nm

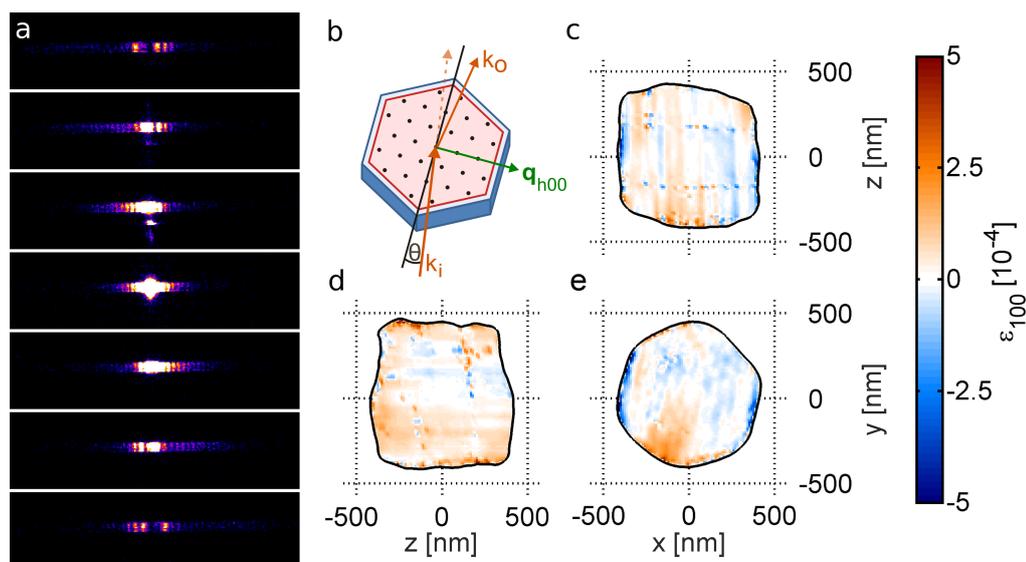


Abbildung 6.6.: (a) ZnO(100) Rocking-Scan. The Bragg reflection shows fringes due to the coherent beam. (b) Scattering geometry. The measured scattering vector q_{100} corresponds to the right facet seen in (e). (c-e) intrinsic strain distribution ϵ_{100} within a 700 nm ZnO nanorod with a resolution of 30 nm by reconstructing the phase via BCXDI of the ZnO(100) reflection. Shown are the central cross-section slices of the (c) $x - z$ (d) $y - z$ (e) $x - y$ planes. Increased strain at interface region up to 10^{-4} .

diameter, which agrees well with SEM measurements, and confirms the success of the reconstruction. Using the center of the cross-section as a reference the intrinsic strain ϵ_{100} is calculated by the difference in the reconstructed phase of the complex amplitude. Figure 6.6 reveals the complex nature of the coating induced strain. Although scanning electron microscopy reveals that the FeCoSiB layer is covering the entire ZnO microrod (Supplementary Information), the interface strain at each facet is not homogeneous for each facet. Two adjacent facets that correspond to the

measured scattering vector q_{100} display a compressive strain and correspond to the [100] planes. The remaining facets corresponding to the [010] and [-110] planes display a tensile strain or no strain at all. In both cases, compressive and tensile, the local strain is highest at the interface and decreases to $\epsilon_{100} = (0.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ after (60 ± 12) nm approaching the center of the cross-section. This interface strain behaviour is similar to that predicted by the shell-core model [125] for nanoparticles, which predicts that the nanoparticle is only strained at its shell or surface within a few tens of nanometers while its core acts as an unstrained bulk of the same material. Even though this model is usually only applicable for particles with diameters less than 100 nm and the strain distribution should be more gradual in crystals larger than that, the actual strain distribution fits rather well with that core-shell-model. The local intrinsic strain is in the order of magnitude of 10^{-4} , comparable to the results in [14]. The local compressive strain has a maximal local value of $-8 \cdot 10^{-4}$ and local maximal tensile strain value of $4 \cdot 10^{-4}$ (Figure 6.6b-d). The average strain within the first 50 nm of each compressively strained facet is $\epsilon = (-2.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$, the average strain of the remaining tensile strained facets is $\epsilon = (1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$. When applying deformations along the x or y axes perpendicular to the c -axis the calculated Poisson's ratio for hexagonal single crystal ZnO is $\nu_{12} = 0.448$ [134]. That means approximately half of the compressive strain should theoretically occur as tensile strain at the regions perpendicular to the compressed areas. These calculations fit well for the average strain present at the composite interfaces. Poisson's ratio in the average strain is $\nu_{12}^{exp} = 0.48 \pm 0.05$. As the compressive strain in these complex strain distributions appear to happen in adjacent regions, it seems that the compressive strain is correlated to the deposition of the magnetostrictive coating via magnetron sputtering process itself. As the samples have been coated twice, by rotating them manually by 180° between the sputtering processes, the adjacent regions closest to the target seem to gain the highest compressive strain (Fig. 6.7).

It is important to note that all strain is compared to the center of the cross-section and due to the size of the rod and the thickness of its layer (ratio: MS-PE-MS 1-8-1) it cannot be entirely excluded that the whole sample already experiences a certain base strain due to the coating.

In general, this study is crucial for the production of ME components as the authors [14] have also shown that the intrinsic strain directly influences the magnetic field induced strain change. This study will help to enhance the response and performance of the magnetoelectric composite with alternative geometries.

Conclusion: In summary Bragg coherent X-ray diffraction was performed on magnetoelectric

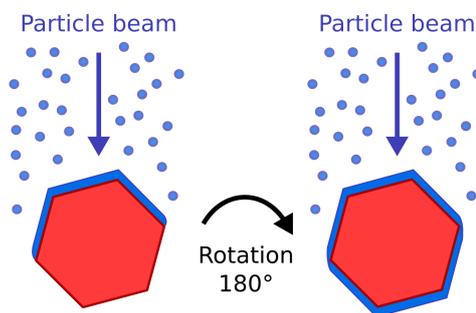


Abbildung 6.7.: Magnetron Sputtering process on ZnO rod. Sample has been coated, then manually rotated by 180° , then coated again.

ZnO/(Fe₉₀Co₁₀)₇₈Si₁₂B₁₀ rods with aspect ratios of 200-300 and diameters of around 1 μm to visualize and analyse the complex strain distribution within the piezoelectric ZnO(100). The dimensions of the reconstructed images agree well with SEM measurements. It has been shown that

the intrinsic strain due to the coated magnetostrictive film is in the order of 10^{-4} . The distribution of compressive and tensile strain at the different crystal facets correlate with the particle beam direction of the magnetron sputtering process. The overall results correlate well with previous nanofocus X-ray diffraction studies. This study gives direct and detailed insight into the strain distribution within these complex microstructures. These results should help to understand and to further improve the composite preparation process to enhance the magnetoelectric response of magnetoelectric composites with alternative geometries.

Supplementary Information

Supporting Information is available

Acknowledgements

We, the authors, thank the collaborative research center SFB855, MU-2888/4-1 and SFB1261 (Deutsche Forschungsgemeinschaft) for financial support. Additionally, we thank the *Advanced Photon Source* (APS) for access, the staff of 34-ID-C for support during the experiment and Matthias Greve at University Kiel for technical assistance.

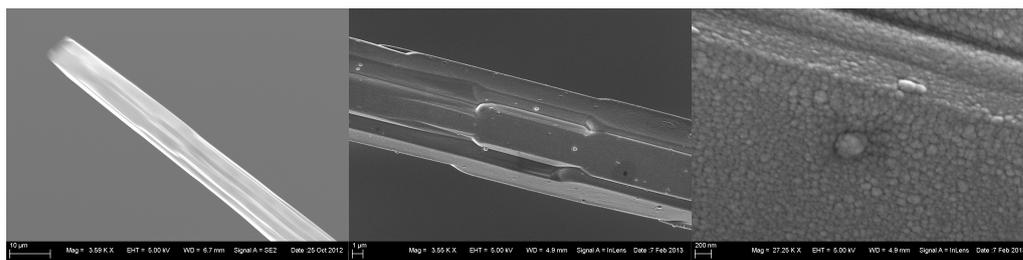


Abbildung 6.8.: microrod a) before sputtering: smooth surface b) after sputtering: rough surface c) zoom into rough surface

6.3.1. Supplementary Information

Permanent magnets ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) were mounted on linear positioners in y -direction (perpendicular to rod and incoming beam direction) to create adjustable permanent magnetic fields between 0 and 35 mT. The magnetic fields were calibrated using a teslameter.

In situ measurements within external magnetic fields up to 10 mT were performed but due to the low angle of the $\text{ZnO}(100)$ reflection and its resulting experimental limit of resolution, reconstructions couldn't as of yet successfully determine the lattice changes in the expected 10^{-5} range [14]. Reflections of a higher order reduce the coherence of the diffracted beam and make successful reconstructions impossible.

Experimental Section

Sample preparation: ZnO microrods were fabricated by flame transport synthesis [26]. 15 g of Zink, PVB Polymer and Ethanol (1:1:2) have been burned for 2 hours at 900°C to create the ZnO structures. Singular ZnO microrods have been mounted on glass pipettes to ensure multiple degrees of freedom when handling the samples. $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ from 8" targets using 200 W in $6 \cdot 10^{-3}$ mbar pressure with a 100 OE magnetic field perpendicular to the microrod axis has been sputtered on microrods using magnetron sputtering. The microrods were manually rotated once by 180° after the first deposition to coat the rods on all surfaces. The rods have not been annealed afterwards. Scanning electron microscopy has been used to verify that the entire sample is coated (Fig 6.8), a reference sample coated during the sputtering process was analysed to measure the layer thickness. The glass capillaries were prealigned using a manual rotation device under an optic microscope and mounted on a plate using bee's wax. The plate was then mounted on the diffractometer allowing for sample rotation around its c -axis. The sample was positioned in the X-ray beam using an optical microscope. To avoid sample movement via air currents the sample was isolated using a Kapton tube.

Coherent X-Ray Diffraction Imaging: The lattice structure of the microrods were investigated using the coherent x-ray synchrotron radiation provided by Station 34-ID-C at the Advanced Photon Source. The $\text{ZnO}(100)$ Bragg Reflections of multiple ZnO rods were monitored using a Medipix2 camera (pixel size of $50 \times 50 \mu\text{m}^2$) at 2 m distance and at 10 keV.

Permanent magnets ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) have been mounted on linear positioners in y -direction (perpendicular to rod and incoming beam direction) to create permanent magnetic fields. The magnetic fields have been calibrated using a teslameter. The diffraction patterns were analysed and the strainmaps created using Matlab. The CXDI images were reconstructed using a Python and Matlab based script by the collaborating group of O. Shpyrko.

7. Analyse der magnetostriktiven Phase

Bislang wurde die piezoelektrische Phase der quasi eindimensionalen ZnO/FeCoSiB ME Mikrokomposite betrachtet und wie sich die Kristallstruktur des piezoelektrischen ZnO durch äußere Einflüsse deformieren lässt. In diesem Kapitel wird eine detaillierte Untersuchung der magnetostriktiven Phase durchgeführt. Die dünne FeCoSiB-Schicht (s. Kap. 4.1.3) ist amorph und besitzt daher keine definierte Kristallstruktur, an deren Gitterebenen sich der Röntgenstrahl beugen kann. Mikroklein- und -weitwinkelstreuung in Kombination mit Mikroskopiemethoden der Rasterelektronenmikroskopie und magnetooptischen Kerr-Effekt Mikroskopie dienen der Charakterisierung der amorphen Schicht.

Voruntersuchungen mit Rasterelektronenmikroskopie weisen auf eine im Nanometerbereich stattfindende raue Oberfläche der magnetostriktiven FeCoSiB Schicht hin. Über die Messung der magnetischen Domänen mittels magnetooptischer Kerr-Effekt Mikroskopie (Kap. 3.5) wird die Anisotropieausrichtung der magnetostriktiven Schicht bestimmt und der Einfluss des Aspektverhältnisses auf Magnetisierung und Sättigungsmagnetfeld beobachtet. Der Einsatz von nanofokussierter Synchrotronstrahlung demonstriert spezifische Klein- und Weitwinkelstreusignale an der ZnO/FeCoSiB Grenzfläche wie auch im FeCoSiB Volumen.

7.1. Rasterelektronenmikroskopie

Über Rasterelektronenmikroskopie (REM) aufgenommene Abbildungen geben Informationen über die Beschaffenheit von Probenoberflächen im nm- und μm -Bereich. Die REM Bilder der amorphen FeCoSiB Schicht auf den einzelnen ZnO Nadelfacetten (s. Abb. 4.7b-c) weisen eine raue Oberfläche auf. Sichtbar sind annähernd zirkuläre Inseln, die sich durch Gräben voneinander abgrenzen. Über die Höheninformations-Analyse-Software für Rastertunnel-, -kraft-, und -elektronenmikroskopie „Scanning Probe Image Processor“ (SPIP [135]) wird die Beschaffenheit der Oberfläche qualitativ untersucht und die durchschnittliche Inselgröße bestimmt. Auf das in Abbildung 4.7c dargestellte REM Bild mit einer Pixelauflösung von 4.1 nm werden Konturen gelegt (s. Abb. 7.1 links), um über die Integration der Konturen die Inselgröße abschätzen zu können. Abbildung 7.1 (rechts) zeigt die statistische Verteilung der Inselflächen und die daraus abgeschätzten Inseldurchmesser. Inseln treten bis ca. 20 nm auf und haben ein gewichtetes Mittel von 8.1 ± 0.3 nm. Zusätzlich werden kleine Inseln mit einem Durchmesser von ungefähr 1 nm bestimmt, die 20.6% aller Inseln darstellen. Diese Größen liegen unterhalb der Auflösung der Messung und beschreiben Artefakte der durch SPIP bestimmten Konturen. Die von SPIP erstellten Konturen fallen kleiner als die scheinbare Inselgröße aus. Die Konturen werden kleiner gewählt, da diese sich sonst mit den Konturen anderer Inseln vereinigen. Die beobachtete Inselgröße sollte um 5-10% größer angenommen werden. Vereinzelt treten Cluster mit Größen von 360 ± 80 nm auf. Ob es sich jedoch um eine raue Oberfläche handelt, oder ob das gesamte Volumen von nahezu sphärischen Partikeln durchzogen ist, kann über REM-Messungen nicht eindeutig bestimmt werden.

Eine detailliertere Analyse der FeCoSiB Schicht mit anderen Methoden ist notwendig, um her-

auszufinden, ob und inwieweit die magnetostruktiven Eigenschaften des amorphen Materials durch diese raue Struktur beeinflusst wird.

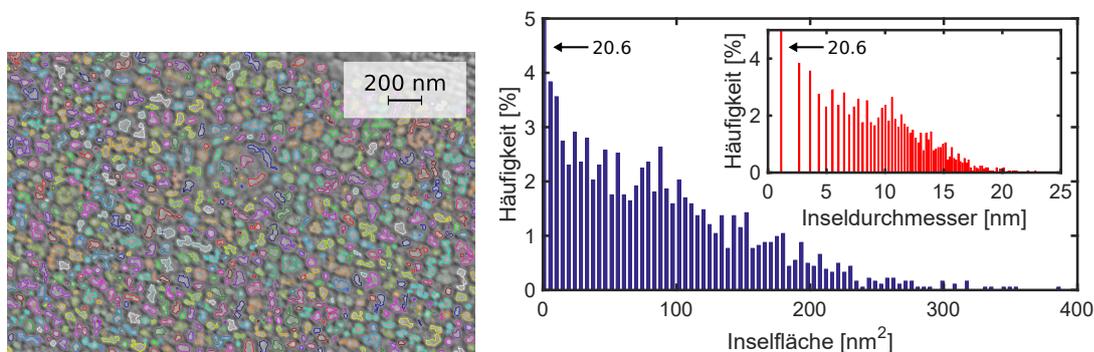


Abbildung 7.1.: (a) Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme von FeCoSiB auf einer ZnO Facette. Die einzelnen Inseln werden markiert. (b) Größenverteilung der in (a) markierten Inseln. (Inset) Unter Annahme zirkulärer Inseln abgeschätzter Durchmesser. Die Häufigkeiten größerer Inseln nimmt nahezu linear ab. (L-CA4: L/W=540/10, 300 nm)

7.2. Magnetische Domänen

Abbildung 3.8 zeigt die magnetischen Domänen einer FeCoSiB-Schicht auf einer Glaskapillare mit einem Durchmesser von 1 mm. Die durch den Beschichtungsprozess induzierte Anisotropierichtung ist erkennbar. Die magnetisch weiche Achse ist senkrecht zur Kapillare, die harte Achse ist entlang der Kapillare. Die Sättigungsfelder von 1.5 mT in der magnetisch weichen Achse und 8 mT in der magnetisch harten Achse (s. Abb. 7.2) stimmen mit denen von deformationsfreiem FeCoSiB auf makroskopischen, planaren Proben überein [136].

In Kapitel 5.5 wird das Verhalten magnetischer Domänen einer ZnO/FeCoSiB Nadel mit einem Durchmesser von 25 μm innerhalb eines externen Magnetfeldes B_{\perp} beschrieben. Das Sättigungsmagnetfeld entspricht dem der magnetisch weichen Achse. Trotz gleicher Beschichtungsbedingungen zeigt die Hystereseschleife ein Sättigungsmagnetfeld von 12 mT. Farhoud et al. beobachten bei ihren Untersuchungen an Ni-Partikelarrays [137] eine direkte Abhängigkeit des Sättigungsmagnetfeldes bei Variation des Aspektverhältnisses. Bei der Verdopplung des Aspektverhältnisses von 0.65 auf 1.21 vergrößert sich das Sättigungsmagnetfeld bei Anlegen des Feldes senkrecht zur Nadelausrichtung um das 3.5-fache. Beide Effekte lassen sich durch die Erhöhung des Aspektverhältnisses und die damit verbundene Zunahme der Abschlussdomänen erklären [138]. Während keine magnetische Energie nötig ist, die Orientierung der Domänen zu ändern, sind hohe Magnetfelder notwendig, um die Richtung der Abschlussdomänen zu verändern. Zusätzlich hat Glasmachers et al [136] demonstriert, dass eine interne kompressive Deformation in der FeCoSiB Schicht von -0.7‰ die Magnetisierung nahezu verdreifacht. Daher kann neben dem Einfluss des Aspektverhältnisses auch das an das FeCoSiB gekoppelte kompressiv intrinsisch deformierte ZnO (s. Kap. 5) zu einer Erhöhung der Magnetisierung führen.

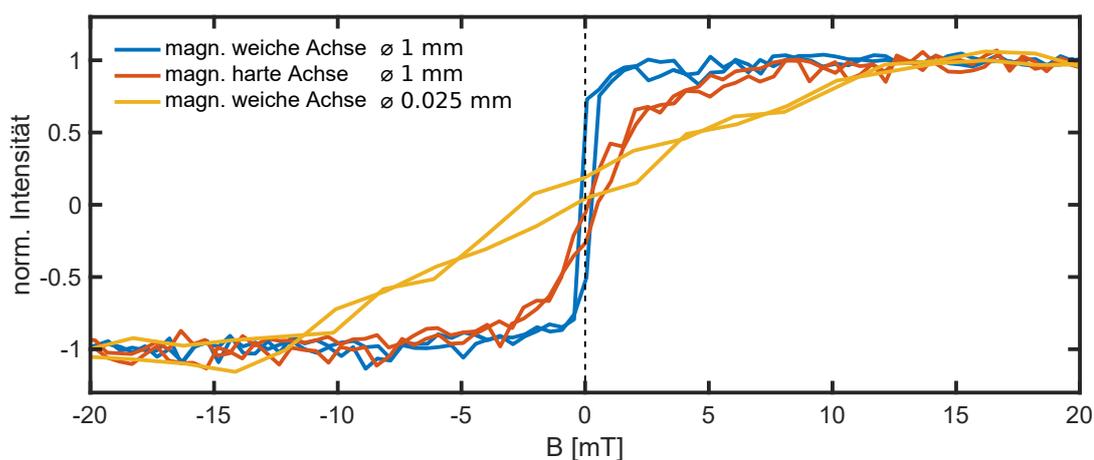


Abbildung 7.2.: Sättigungsmagnetfelder für FeCoSiB. Die magnetische weiche und harte Achse für FeCoSiB auf Glaskapillare (Durchmesser: 1 mm) und magnetisch weiche Achse für FeCoSiB auf einer ZnO Nadel (S-AA4: L/W=530/25-10, 200 nm). Die Anisotropieausrichtung und damit die magnetisch weiche Achse sind senkrecht zur Glaskapillare/ZnO Nadel orientiert. Die magnetisch weichen Achsen unterscheiden sich um den Faktor 8.

7.3. Messungen der Weit- und Kleinwinkelstreuung

Die Klein- und Weitwinkelstreuung der ZnO-Nadeln wurde analog der nXRD Untersuchungen entlang der y -Richtung im nm-Bereich räumlich aufgelöst. Eine Serie von Detektorbildern ist in Weitwinkelkonfiguration (Proben-Detektor-Abstand: 14.4 cm, s. Abb. 7.3) entlang y aufgenommen worden. Diese ist entsprechend Abbildung 7.4a zum Strahl orientiert. Außerhalb der Probe wird der Primärstrahl vollständig vom Beamstop absorbiert, wodurch die am Detektor ankommende Intensität minimal wird. Diese ergibt sich aus dem Hintergrundrauschen des CCDs und aus der Luftstreuung. Trifft der Strahl auf die Probe, so wird ein Teil des Strahls durch den Kristall diffus gestreut. Gleichzeitig wird ein Pulverring abgebildet.

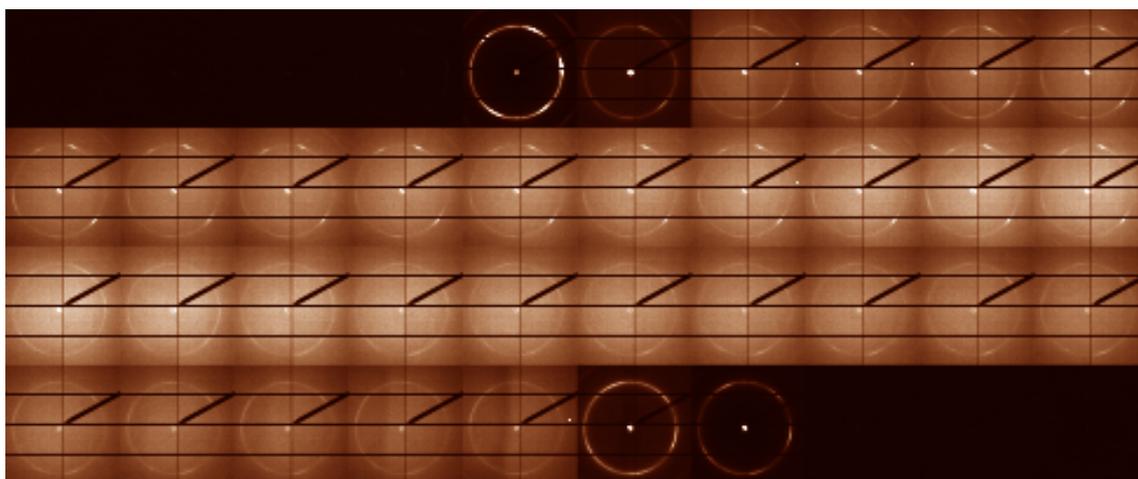


Abbildung 7.3.: Ein Querprofil der Weitwinkelstreuung von ZnO/FeCoSiB mit Schrittweite 500 nm und einem Probe-Detektor-Abstand von 14.4 cm. (S-TA2: L/W=250/25-8, 650 nm, [ID13, Strahlgröße: 200 nm, Energie:15.2 keV])

In Abbildung 7.4b ist die gesamte Intensität I_{Int} jedes einzelnen Detektorbildes aus 7.3 aufintegriert und über y aufgetragen. Die diffus gestreute Intensität hängt linear mit dem bestrahlten Volumen der Probe ab. Eine solche Liniemessung entlang y gibt eine direkte Auskunft über die Form der Probe. Die Liniemessung zeigt einen Sprung der Intensität über $1 \mu\text{m}$ auf 60% der Gesamtintensität an. Über $7 \mu\text{m}$ steigt die Intensität linear auf ihr Maximum. Wird das Zentrum der Probe erreicht, so fällt die Intensität symmetrisch ab. Die symmetrische Intensitätsverteilung ist ein direkte Folgerung aus dem beleuchteten hexagonalen Volumen der an dieser Höhe z im Durchmesser $15 \mu\text{m}$ großen Nadel.

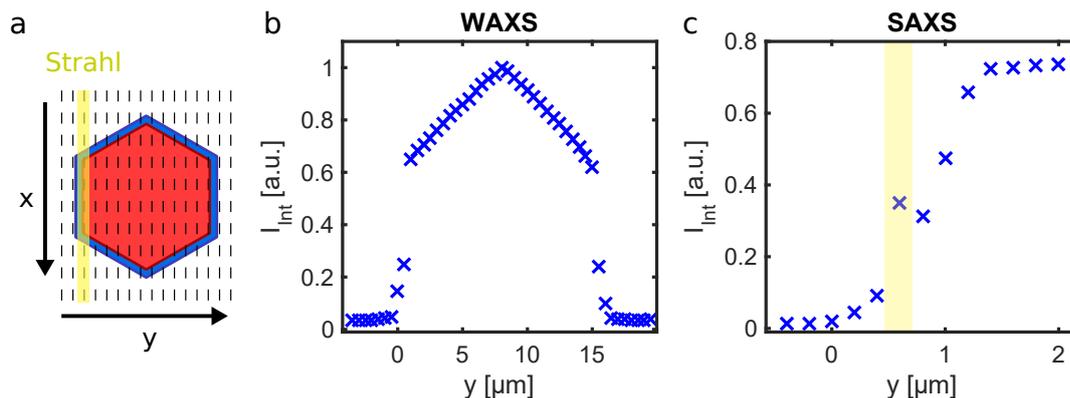


Abbildung 7.4.: (a) Probenausrichtung zum Strahl. Der Strahl in x -Richtung liegt in einer der Facetten des hexagonalen Kristalls. (b-c) Gesamtintensität I_{Int} des Detektors aufgetragen über die y -Position auf der Nadel. (b) Weitwinkelkonfiguration mit Schrittgröße 500 nm . Die Intensität ist direkt proportional zum beleuchteten Volumenelement des ZnO und entspricht der hexagonalen Form der Nadel. (c) Kleinwinkelkonfiguration mit Schrittgröße 200 nm . Neben dem Anstieg der Intensität durch die diffuse Streuung ist an der ZnO/FeCoSiB Grenzfläche ein Anstieg der Intensität sichtbar. Dieser ergibt sich aus der nur an dieser lokalen Position ausgeprägten Kleinwinkelstreuung. (S-TA2: L/W=250/25-8, 650 nm , [ID13, Strahlgröße: 200 nm , Energie: 15.2 keV])

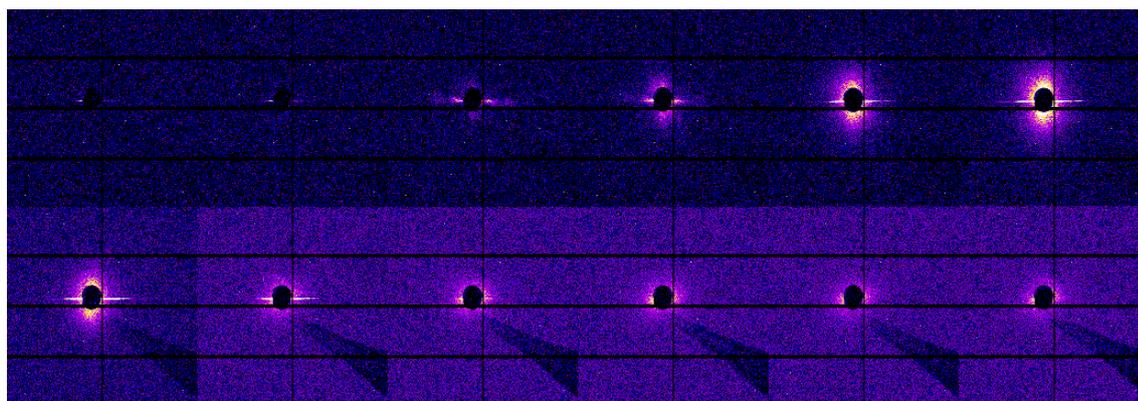


Abbildung 7.5.: Ein Querprofil der Kleinwinkelstreuung der Grenzflächenregion von ZnO/FeCoSiB mit Schrittweite 100 nm und einem Probe-Detektor-Abstand von 94.4 cm . (S-TA2: L/W=250/25-8, 650 nm , [ID13, Strahlgröße: 200 nm , Energie: 15.2 keV])

Eine Liniemessung in Kleinwinkelkonfiguration (Probe-Detektor-Abstand: 94.4 cm , s. Abb. 7.5) wird mit höherer Auflösung von 100 nm in y -Richtung durchgeführt und analog zum Linienscan

in WAXS-Konfiguration wird jedes Detektorbild vollständig aufintegriert. Der Intensitätsverlauf I_{Int} gegen y zeigt einen erhöhten, stark begrenzten Intensitätsanstieg direkt an der ZnO/FeCoSiB Grenzfläche und ist ein Ergebnis des nur an diesem Bereich auftretenden ausgeprägten SAXS-Signals (s. Abb. 7.4c).

7.4. Analyse der Pulverstreuung

Die in der Weitwinkelkonfiguration beobachtete Pulverstreuung (s. Abb. 7.3) wird von einem Material erzeugt, das es zu identifizieren gilt. Nach der erfolgreichen Ausrichtung der Mikronadel durch einen Suchscan (s. Kap. 4.6.1) wird ohne Veränderung der Geometrie das lokal aufgelöste WAXS-Signal aufgenommen. Ein Probe-Detektor-Abstand von 6 cm führt zu einer Detektion des reziproken Raums bis $q = 6 \text{ \AA}^{-1}$. Linienmessungen entlang der y -Richtung weisen an der ZnO/FeCoSiB-Grenzfläche ausgeprägte Pulverringe (s. Kap. 3.1.3) auf. Ein Ausschnitt der Linienmessung für eine im Durchmesser 50 μm große ZnO Nadel mit einer umgebenden FeCoSiB-Schicht von 500 nm ist in Abbildung 7.6 gezeigt. Die Schrittweite beträgt 250 nm bei einer Strahlgröße von 150 nm. Beleuchtet der nanofokussierte Strahl ein Volumenelement, in dem das ZnO dominiert, so ist - neben potentiellen ZnO Bragg-Reflexen - nur diffuse Streuung auf dem Detektor zu sehen. Nimmt der FeCoSiB-Anteil zu, so beginnen sich, überlagert von der diffusen Streuung, Pulverringe auszubilden. Verlässt das ZnO den Strahl und wird nur die FeCoSiB-Schicht beleuchtet, so verschwindet die diffuse Streuung und stark ausgeprägte Pulverringe werden sichtbar. Über Gleichung 3.1 und 3.3 lässt sich aus der q -Position der sichtbaren Ringe der entsprechende Gitterebenenabstand d bestimmen und mit einer Datenbank [139] abgeglichen, um das streuende Material zu bestimmen. Die drei detektierten FeCoSiB-Pulverringe (I,II,III) und die radial aufintegrierte Intensität I_{Int} aufgetragen über den Streuvektor q sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Die gemessenen q -Positionen und die daraus resultierenden Gitterebenenabstände sind in Tabelle 7.1 einzusehen. Die ermittelten Intensitäten der einzelnen Pulverringe ergeben eine Intensitätsverteilung von I:II:III = 10:0.5:2.88. Die experimentell bestimmten Gitterebenenabstände d_{exp} entsprechen mit einer maximalen Abweichung von 1.03% elementarem kubisch raumzentriert Eisen mit $a = 2.866 \text{ \AA}$ und der Raumgruppe $Im\bar{3}m$) [139] (s. Tab. 7.2). Das experimentell bestimmte Intensitätsverhältnis $I_I : I_{III} = 10 : 2.88$ stimmt mit dem theoretischen Verhältnis von 10:3 überein. Die relative Intensität I_{II} des zweiten Ringes fällt im Vergleich zur Theorie vierfach kleiner aus.

Ring	$q_{exp} [\text{\AA}^{-1}]$	$\Delta q_{exp} [\text{\AA}^{-1}]$	$I_{Int,exp} [\text{a.u.}]$	$d_{exp} [\text{\AA}]$	$D_{exp} [\text{nm}]$
I	3.111 ± 0.002	0.190 ± 0.006	0.80 ± 0.07	2.020 ± 0.001	6.0 ± 0.2
II	4.392 ± 0.009	0.16 ± 0.03	0.04 ± 0.02	1.431 ± 0.003	7.1 ± 1.5
III	5.314 ± 0.003	0.22 ± 0.01	0.23 ± 0.04	1.182 ± 0.001	5.0 ± 0.2

Tabelle 7.1.: Experimentell ermittelte Positionen q_{exp} und die daraus bestimmten Gitterabstände d_{exp} , die aufintegrierten Intensitäten $I_{Int,exp}$ und die Halbwertsbreite Δq_{exp} der Pulverringe I, II und III aus Abbildung 7.7b. Über die Debye-Scherrer-Gleichung ergibt sich die Kristallitgröße D_{exp} .

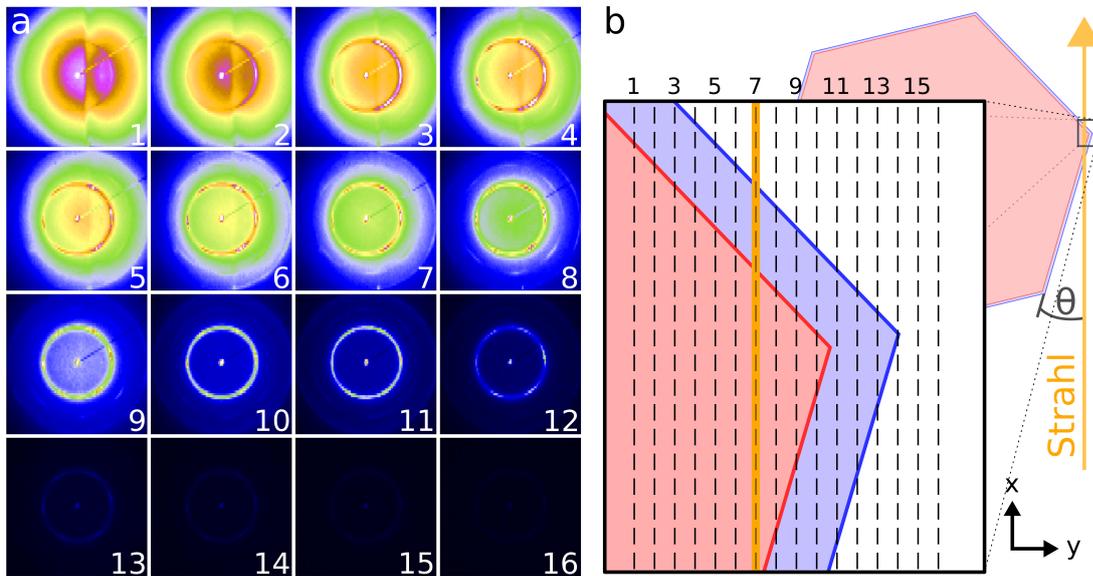


Abbildung 7.6.: Dargestellt sind (a) Detektorbilder und (b) Schema eines Linienscans an der ZnO/FeCoSiB-Grenzfläche in WAXS-Geometrie im Größenverhältnis 1:1. Die Schrittgröße der Messung beträgt 250 nm bei einer Strahlgröße von 150 nm. Die ZnO[100]-Facette ist zum einfallenden Röntgenstrahl um $\Theta = 16.78^\circ$ verdreht. Trifft der Strahl auf die ZnO Nadel, wird dieser diffus gestreut. Je kleiner das beleuchtete Volumenelement von ZnO im Vergleich zu FeCoSiB wird, desto ausgeprägter wird die Pulverstreuung. Ab Position 11 wird das ZnO aus dem Strahl gefahren und dieser trifft nur noch auf die FeCoSiB-Schicht. Die Ringe sind eindeutig erkennbar. (S-OB3: L/W=500/54-38, 500 nm, Si2541)

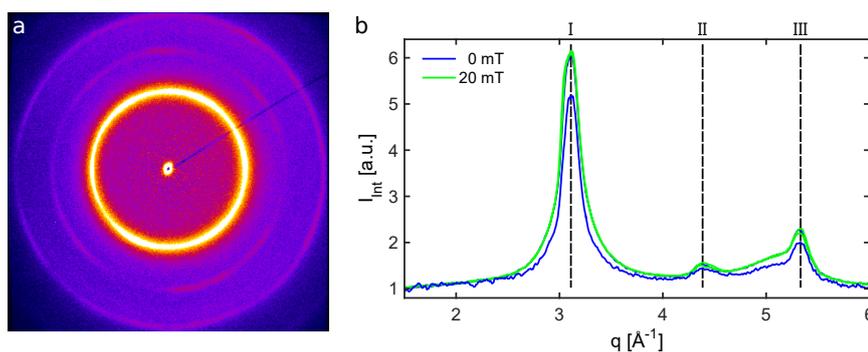


Abbildung 7.7.: (a) Weitwinkelstreuung der FeCoSiB-Schicht. Drei Pulverringe sind erkennbar. (b) Radial aufintegrierte Intensität der Ringe aufgetragen über den Streuvektor q . Die Positionen der Ringe I, II und III wurden über eine Lorentzverteilung bestimmt und sind in Tabelle 7.1 aufgetragen. Zusätzlich durchgeführte *in situ* Messungen des WAXS-Signals bei externen Magnetfeldern bis $B_\perp = 20$ mT zeigen keine Änderungen. (S-OB3: L/W=500/54-38, 500 nm, Si2541)

Eisenring	Reflex	d_{Fe} [Å] [139]	I_{Fe} [139]
I	Fe(110)	2.027	10
II	Fe(200)	1.433	2
III	Fe(211)	1.170	3

Tabelle 7.2.: Die theoretischen Gitterabstände d_{Fe} und Intensitätsverhältnisse I_{Fe} der Pulverringe I, II und III von elementarem Eisen.

Die Pulverringe entstehen aus dem großen Anteil an Eisen, dass die Hauptkomponente (89.7%) der magnetostruktiven $(Fe_{90}Co_{10})_{78}Si_{12}B_{10}$ Schicht darstellt. Das Eisen ist nicht komplett in der amorphen FeCoSiB-Schicht gebunden und bildet kristalline Partikel. Aus der Debye-Scherrer-Gleichung 3.11 ergeben sich aus den Halbwertsbreiten der Ringe eine durchschnittliche Partikelgröße von $D = (6 \pm 1)$ nm. Die Partikelgröße entspricht der durchschnittlichen Inselgröße aus den REM-Untersuchungen. Zusätzliche *in situ* durchgeführte Magnetfeldmessungen bis $B_{\perp} = 20$ mT zeigen keine induzierten Effekte. Dies kann ein Resultat des geringen Probe-Detektor-Abstandes und der damit verbundenen niedrigen Auflösung von $\Delta q = 7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ sein, in der die Magnetostruktion von Eisen $\lambda_s(Fe) = -0.9 \cdot 10^{-5}$ [140] nicht beobachtet werden kann.

7.5. Auswertung Kleinwinkelstreuung

Die gemessene Kleinwinkelstreuung aus Abbildung 7.5 ist in Abbildung 7.8a detailliert dargestellt und zeigt das SAXS-Signal in 200 nm Schritten in y -Richtung an der ZnO/FeCoSiB Grenzfläche. Es besteht aus hochintensiven, scharfen Reflexen (*Streifen*) in q_y -Richtung senkrecht zur c -Achse des Kristalls, sowie zwei breiten intensitätsarmen diffusen Flanken in q_z -Richtung. Die intensive Kleinwinkelstreuung tritt direkt an der Grenzfläche auf, in dem der größte Teil des bestrahlten Bereichs FeCoSiB entspricht. Innerhalb des ZnO-Kristalls wird das SAXS-Signal schwächer und verschwindet in der diffusen Streuung. Das Streubild mit angepasster Farbskala (s. Abb. 7.8b) zeigt die horizontalen Streifen und breiten, vertikalen Flanken. Die in der horizontalen Ebene q_y auftretende Streifen der Streuung haben einer Breite von $(0.87 \pm 0.13)^{\circ}$. Nahezu senkrecht zu diesen Reflexen ($\Delta\Theta = 91.07^{\circ} \pm 3.02^{\circ}$) treten breite Intensitätsverteilungen mit niedrigen Intensitäten (Flanken) auf. Diese breiten Flanken haben eine bis zu drei Größenordnungen kleinere Intensität als die scharfen Reflexe. Gleichzeitig wird eine Abnahme der Intensität der diffusen Flanken beobachtet, wenn mit dem nanofokussierten Strahl die ZnO/FeCoSiB Grenzfläche beleuchtet wird (s. Abb. 7.10).

Die scharfen Streifen ergeben sich aus der bis zum kritischen Winkel α_c vorherrschenden Totalreflexion und der darüber hinaus stattfindenden Brechung des Röntgenstrahls (s. Kap. 3.3.1) an den Facetten bzw. an den Kanten der hexagonalen ZnO-Nadeln [141, 142]. Diese scharfen, äquatorialen Reflexe bilden sich unabhängig von Beugungseffekten und sind allgemein in zylindrischen Fasern und Stäben sichtbar (s. Abb. 7.9), die eine Transmission des Röntgenlichtes erlauben [141]. Für einphasige Materialien fällt die äquatoriale Kleinwinkelstreuung bis zum zweifachen kritischen Winkel $2\alpha_c$ mit $I/I_0(2\Theta) = R/\alpha_c \sin^3(\arctan \frac{\alpha_c}{\Theta})$ kontinuierlich auf 0 ab, wobei R dem Radius der Faser entspricht. Zur Analyse der gemessenen Kleinwinkelstreuung an ZnO/FeCoSiB Nadeln wer-

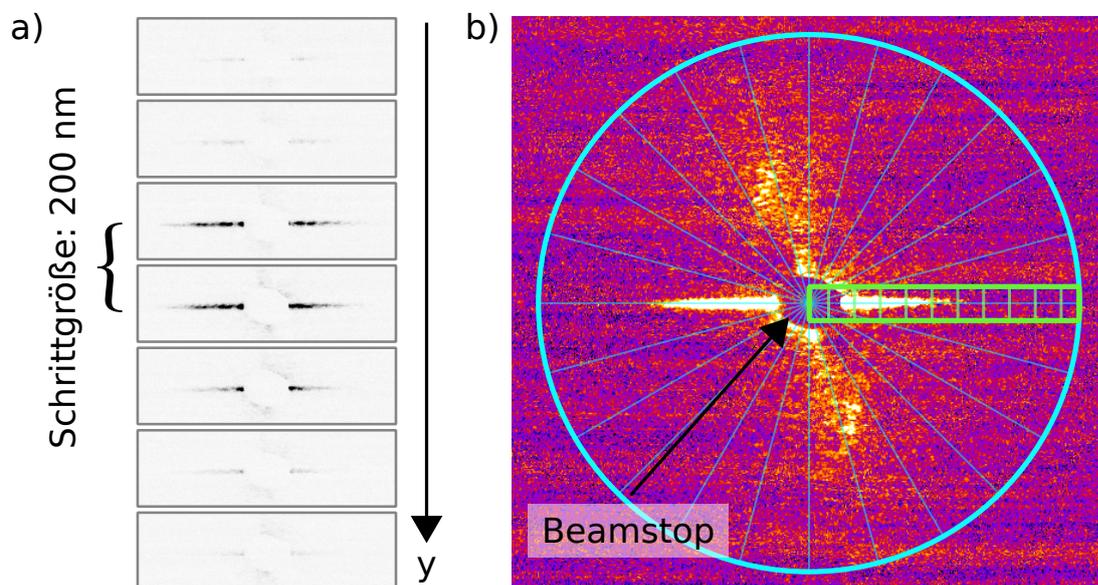


Abbildung 7.8.: (a) SAXS-Linienprofil an der ZnO/FeCoSiB(200 nm) Grenzfläche mit einer Schrittgröße von 200 nm in y -Richtung. (b) Das vierte Bild von (a) in angepasster Farbskala. Nur an der Grenzfläche selbst sind horizontale Streifen und vertikale diffuse Flanken sichtbar. Der Primärstrahl wird durch einen Beamstop blockiert. Zur detaillierten Analyse der SAXS-Daten werden die horizontalen Streifen radial (grüne Region) und das gesamte Signal azimuthal (blaue Region) aufintegriert. (S-AA4: L/W=530/25-10, 200 nm, HC1720)

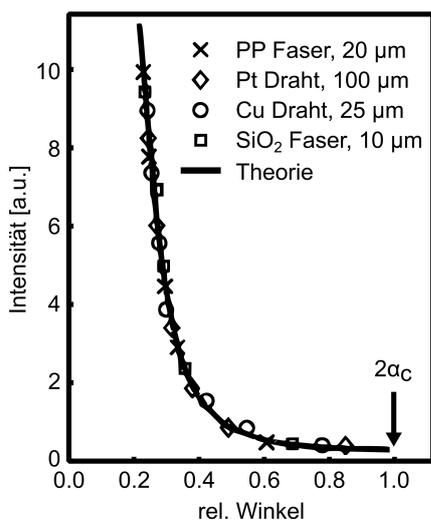


Abbildung 7.9.: Normierter Intensitätsverlauf der äquatorialen Kleinwinkelstreuung einphasiger zylindrischer Fasern und Drähte. Die Intensität fällt bis zum doppelten kritischen Winkel $2\alpha_c$ kontinuierlich auf 0 ab. nach [141].

den die Regionen um die Reflexe aufintegriert: Das gesamte Streubild wird azimuthal (Abb. 7.10 links) und die scharfen äquatorialen Reflexe radial (Abb. 7.10 rechts) aufintegriert. Diese scharfen Reflexe weisen anders als die Theorie (s. Abb. 7.9) Oszillationen in ihrem Intensitätsverlauf auf. Diese können aufgrund der FeCoSiB-Beschichtung als Schichtdickenoszillationen einer spekulären Röntgenreflektivität [69] interpretiert werden. Analog zu Reflektivitätsmessungen entspricht die Fouriertransformation der Oszillationen einer realen Schichtdicke.

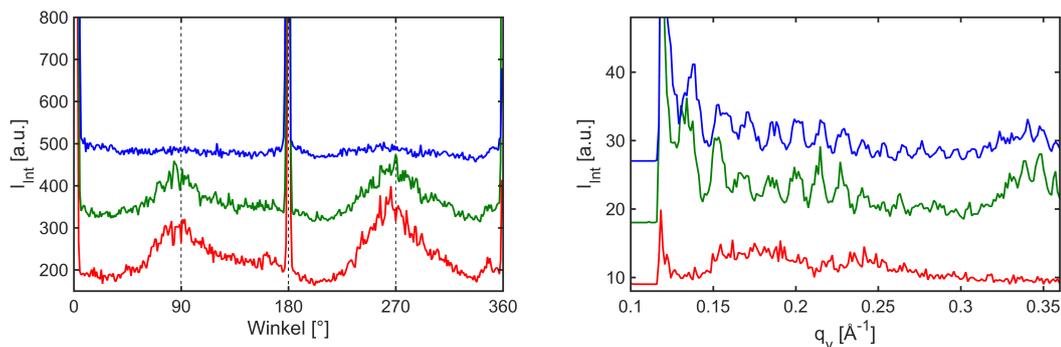


Abbildung 7.10.: Integrierte Intensität I_{Int} der Kleinwinkelstreuung (-) an der ZnO/FeCoSiB-Grenzfläche, (-) im FeCoSiB-Volumen und (-) an der FeCoSiB/Luft-Grenzfläche. (links) Azimuthal aufintegrierte Kleinwinkelstreuung. Erkennbar sind die scharfen Streifen bei 0 und 180° und die breiten, diffusen Flanken bei 90 und 270°. (rechts) Radial aufintegrierte Kleinwinkelstreuung der äquatorialen Streifen bei 0 und 180°. Erkennbar sind Oszillationen in diesen Reflexen, die in Abbildung 7.9 nicht beobachtet werden. (S-TA2: L/W=250/25-8, 650 nm, [ID13, Strahlgröße: 200 nm, Energie:15.2 keV])

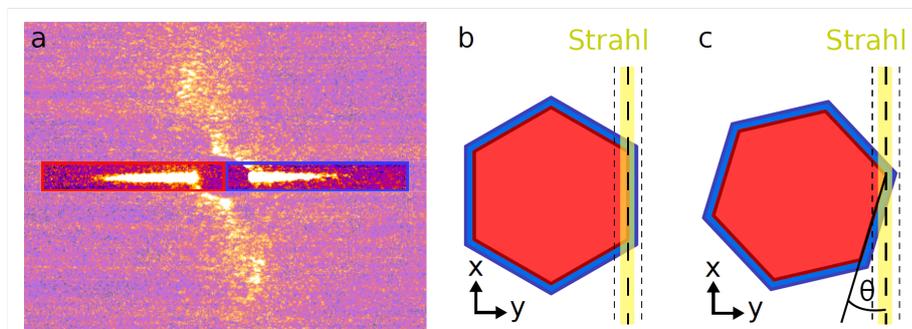


Abbildung 7.11.: (a) Kleinwinkelstreuung an der lokal detektierten ZnO/FeCoSiB Grenzfläche zeigen scharfe horizontale Streifen hoher Intensität und vertikale diffuse Flanken. Die horizontalen Streifen links (rot) und rechts (blau) vom Beamstop werden getrennt voneinander radial aufintegriert und analysiert. (b-c) Die Stellung der Proben zum Strahl mit der ZnO[100]-Facette (b) im Strahl und (c) mit einem Winkel von $\Theta = 16.78^\circ$ verkippt zum Strahl.

Durch eine Fast-Fouriertransformation (FFT) der Daten (s. Abb. 7.12b) und einem Gauß-Fit der im FFT-Signal sichtbaren Intensitätsmaxima lässt sich eine Periodenlänge P der Oszillation im reziproken Raum bestimmen.

Bei einer ZnO/FeCoSiB Nadel mit Länge/Durchmesser=250 μm /6 μm und einer Schichtdicke von 652 ± 10 nm wurde die Kleinwinkelstreuung der FeCoSiB Schicht bei konstanter Höhe z unter

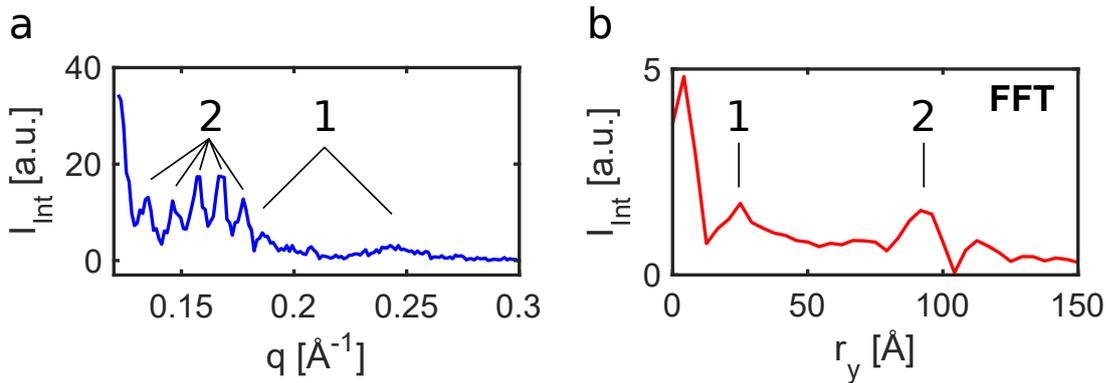


Abbildung 7.12.: (a) Aufintegrierte Intensität des scharfen Reflexes der Kleinwinkelstreuung von FeCoSiB auf einer ZnO Mikronadel über den Streuvektor q . In diesem Fall entspricht die Geometrie der aus 7.11b. Im SAXS-Signal sind zwei überlagerte Oszillationen zu erkennen. (b) die FFT zu (a). Erkennbar sind die zu den Oszillationen gehörenden Frequenzen. (S-TA2: L/W=250/25-8, 650 nm, [ID13, Strahlgröße: 200 nm, Energie:15.2 keV])

stetiger Rotation der Nadel um Θ in Schritten von $\Delta\Theta = 0.1^\circ$ detektiert (Geometrie: Abb. 7.11b). Die beschichtete ZnO Facette ist dabei nahezu parallel zum einfallenden Strahl. In Abbildung 7.13 sind die unterschiedlichen μ SAXS Signale abgebildet. Erst bei Winkeln um 3° wird die Kleinwinkelstreuung ausgeprägt. Bei parallelem Einfall ist keine Streuung zu sehen. Anhang A.6 zeigt die winkelabhängige Kleinwinkelstreuung an weiteren Positionen. Die rechte Seite der Kleinwinkelstreuung, also die Seite, zu der der Strahl durch die Facette heraus reflektiert wird (siehe Abb. 7.11) ist dadurch deutlich intensiver. Die von der Reflexion abgewandte deutlich intensitätsärmere linke Seite des Streubilds ergibt sich womöglich aus der Divergenz des Röntgenstrahls. Die Flanke des Strahls kann teilweise an der gegenüberliegenden Facette reflektiert werden.

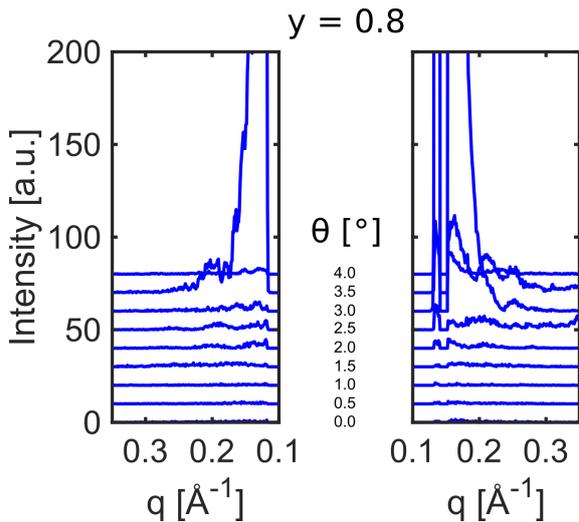


Abbildung 7.13.: Kleinwinkelstreuung beider Seiten des äquatorialen Reflexes bei unterschiedlichen Winkeln Θ des Strahls zur Facette. Die untersuchte Position entspricht der Position $y = 0.8$ aus Abbildung 7.4 und ist direkt an der ZnO/FeCoSiB Grenzfläche lokalisiert. (S-TA2: L/W=250/25-8, 650 nm, [ID13, Strahlgröße: 200 nm, Energie:15.2 keV])

Mit steigendem Winkel steigt die Intensität der Kleinwinkelstreuung, wodurch sich eine deutliche Oszillation von der diffusen Streuung abhebt. Der gewichtete Mittelwert der Periodendauer der beobachteten Oszillation beträgt $P_1 = (5.85 \pm 1.42) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Über die Gleichungen 3.1 und 3.3 werden aus dieser Oszillation die Dicke D der streuenden Schicht $D_1 = (59 \pm 20) \text{ \AA}$ be-

stimmt. Vereinzelt treten überlagerte Oszillationen mit $P_2 = (1.08 \pm 0.09) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ und damit $D_2 = (293 \pm 23) \text{ \AA}$ auf (s. Abb. 7.12). Die hier beobachteten Längenskalen entsprechen nicht der Schichtdicke der FeCoSiB-Ummantlung von 6500 \AA , sondern sind bis zu zwei Größenordnungen kleiner. Es ist anzunehmen, dass sich eine 6 bzw. 30 nm Oxid-Schicht ausgebildet hat.

Während das SAXS-Signal in diesem Fall (Geometrie: Abb. 7.11b) symmetrische Oszillationslängen für den linken, wie auch den rechten scharfen Intensitätsverlauf beschreibt, weist ein anderes ZnO/FeCoSiB Mikrokomposit (Länge/Durchmesser: $530 \mu\text{m}/22.4 \mu\text{m}$, Schichtdicke von $200 \pm 2 \text{ nm}$) mit der Geometrie aus Abb. 7.11c asymmetrische Oszillationen auf (s. Abb. 7.14c). Die auf dem Detektor dargestellte rechte Seite der Streuung zeigt eine dominierende Oszillation mit $P_r = (3.08 \pm 0.31) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ und damit verbunden $D_r = (106 \pm 14) \text{ \AA}$, die linke Seite hingegen zeigt bis zu drei überlagerte Oszillationen mit $P_{l1} = (2.06 \pm 0.14) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, $P_{l2} = (3.26 \pm 0.35) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ und $P_{l3} = (4.75 \pm 0.38) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $D_{l1} = (155 \pm 11) \text{ \AA}$, $D_{l2} = (68 \pm 6) \text{ \AA}$ und $D_{l3} = (98 \pm 12) \text{ \AA}$. Die Asymmetrie in der Oszillation kann ein Ergebnis der zum einfallenden Strahl um $\Theta = 16.78^\circ$ verdrehten ZnO Facette sein. Es bilden sich ähnlich der vorherigen Nadel Oxid-Schichten zwischen 6 und 16 nm aus.

Eine Zunahme der Rauigkeit durch das Abklingen der Oszillation wird mittels nSAXS gezeigt (s. Abb. 7.14). Die beobachtete Schichtdickenoszillation tritt nur an der ZnO Grenzfläche auf. Die Oszillation innerhalb der Kleinwinkelstreuung verschwindet sukzessive beim Annähern an die FeCoSiB/Luft Grenzfläche. Die über die Oszillationslängen bestimmte zusätzliche Oxid-Schicht scheint direkt an der ZnO/FeCoSiB-Grenzfläche aufzutreten. Berechnungen in der Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass es in ZnO zu einer erhöhten Oberflächenladungsdichte kommt, die zu Sauerstoff-Ionen in der Oberfläche der ZnO-Schicht führt [143]. Obwohl Sauerstoff aufgrund der elektrochemischen Spannung Verbindungen mit Zink bevorzugt [144], ist es möglich, dass beim *Magnetron-Sputtering*-Prozess der überschüssige Sauerstoffanteil aus den oberen ZnO-Schichten chemische Bindungen mit dem elektrochemisch edlerem Eisen in der FeCoSiB-Schicht eingeht und es somit direkt an der Grenzfläche oxidiert.

In situ Studien innerhalb externer Magnetfelder bis zu 30 mT, sowohl B_{II} als auch B_{\perp} , zeigen keine Veränderungen der Kleinwinkelstreuung. Es gibt weder Änderung der Periode der Oszillationen noch nennenswerte Änderungen der gemessenen Intensität. Die Magnetostriktion $\lambda_s = 4 \cdot 10^{-5}$ [20] von FeCoSiB ist in nm-Längenskalen nicht zu beobachten.

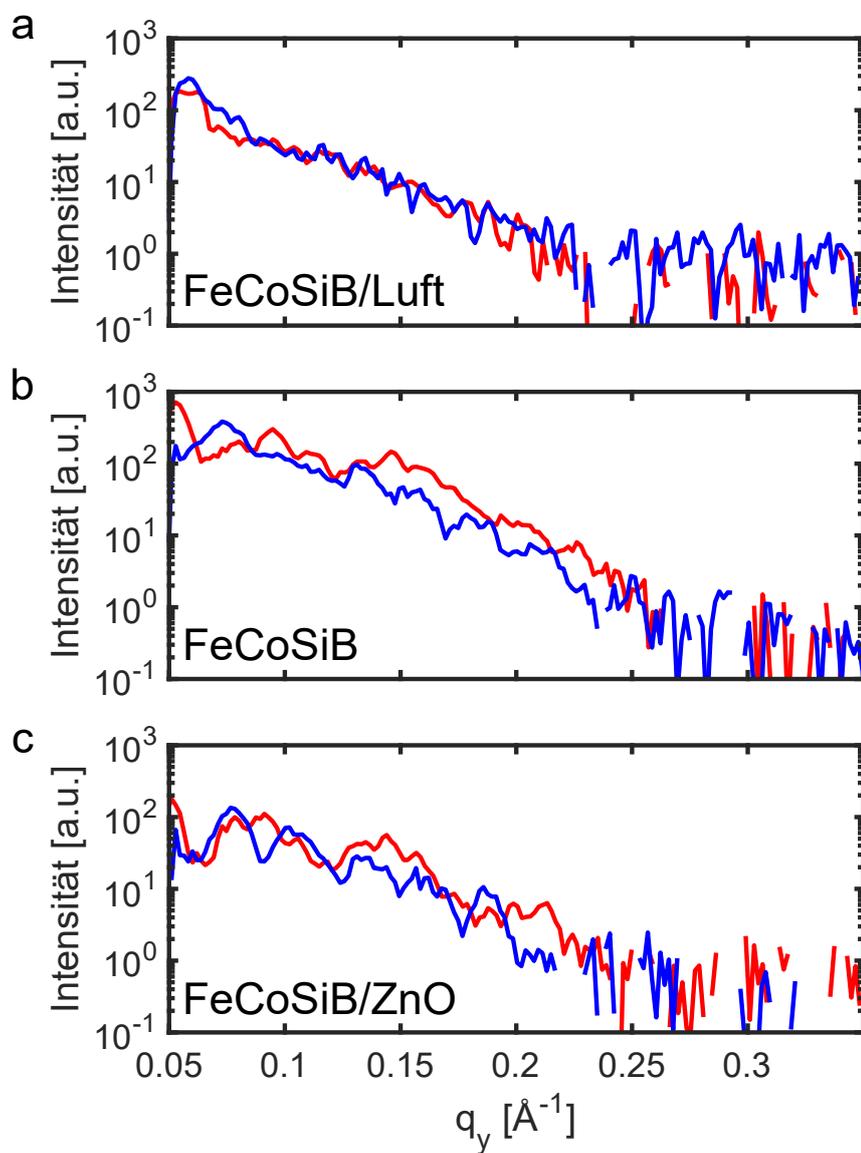


Abbildung 7.14.: Aufintegrierte Intensität des scharfen Reflexes der Kleinwinkelstreuung von FeCoSiB auf einer ZnO Mikronadel links (-) und rechts (-) vom Beamstop aufgetragen über den Streuvektor q . (a) FeCoSiB/Luft-Grenzfläche, (b) FeCoSiB-Volumen, (c) FeCoSiB/ZnO-Grenzfläche. (S-AA4: L/W=530/25-10, 200 nm, HC1720)

8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden über Röntgenstreuuntersuchungen auf Basis nanofokussierter Strahlung (nXRD) quasi eindimensionalen magnetoelektrischen (ME) $\text{ZnO}/(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ Mikrostabkompositen mit einem Durchmesser zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $60\ \mu\text{m}$ untersucht.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der mechanischen Wechselwirkung zwischen der piezoelektrischen und magnetostriktiven Komponente an der gekoppelten Kompositgrenzfläche, die Charakterisierung der daraus entstehenden Compositeigenschaft und die Abhängigkeit dieser Eigenschaften bei Miniaturisierung der Kompositgröße. Ein fundamentales Verständnis der Kopplung ist zur Verbesserung des indirekten ME Effektes notwendig, um das Ziel der Entwicklung von neuartigen, hoch sensitiven Biomagnetfeldsensoren mit neuen, alternativen Festkörpergeometrien zu erreichen.

Dazu wird im ersten Schritt die Qualität der Kristalle aus der Flammentransportsynthese (Arbeitsgruppe *Functional Materials* [26]) überprüft. Generell weisen die ZnO Mikronadeln eine hohe Homogenität und damit eine geringe intrinsische Deformation von $-2 \pm 2 \cdot 10^{-6}$ auf. Allerdings kann es aufgrund des chaotisch thermischen Prozesses der Synthese zu einzelnen Produktionseinheiten von Kristallen mit niedriger Kristallinität kommen. Diese Nadeln genügen nicht den Anforderungen hochauflösender nXRD. In diesen Fällen müssen Vorcharakterisierungen mit XRD durchgeführt werden, um die qualitativ hochwertigen ZnO Kristalle herauszusuchen und für ME Komponenten weiter zu präparieren.

Nach der Probenpräparation wird die mechanische Wechselwirkung zwischen den piezoelektrischen und magnetostriktiven Komponenten mittels Röntgenbeugung untersucht. Dazu werden mit nm-fokussierter Strahlung in Transmissionsgeometrie über Rastermessungen durch das Komposit μm -aufgelöste Profile der ZnO Kristallstruktur und der periodischen Überordnungen der amorphen FeCoSiB Schicht erstellt. Die Messung der $\text{ZnO}(h00)$ Bragg-Reflexe erlaubt eine direkte, zerstörungsfreie Einsicht in die Kristallstruktur in Richtung der Oberflächennormalen der einzelnen Facetten der ZnO Mikronadel. Besonderes Interesse erweckt die Grenzflächenregion, an der die piezoelektrischen und magnetostriktiven Phasen mechanisch gekoppelt sind. Die Beschichtung der ZnO Facetten mit der FeCoSiB Legierung durch den *Magnetron-Sputtering*-Prozess führt zu einer intrinsischen meist kompressiven Deformation an der Grenzfläche der ZnO -Kristallstruktur in der Größenordnung 10^{-4} , während das Innere der Nadel deformationslos ist. Diese Deformation dringt ca. $5\ \mu\text{m}$ in die Probe ein.

Die Abbildungsmethode basierend auf kohärenter Röntgenbeugung (CXDI) am $\text{ZnO}(100)$ Bragg-Reflex wurde an einzelnen $\text{ZnO}/\text{FeCoSiB}$ Mikrostabkompositen mit Durchmessern um $\sim 1\ \mu\text{m}$ durchgeführt, und zeigt die komplexe Deformationsverteilung innerhalb des piezoelektrischen ZnO . Die kompressive und streckende Deformationsverteilung an den Grenzflächen der einzelnen Kristallfacetten mit einer Größenordnung der intrinsischen Deformation von 10^{-4} deckt sich mit den Deformationsprofilen der nXRD Untersuchungen und erklärt die teilweise auftauchenden streckenden Grenzflächendeformationen. Diese komplexe Deformation scheint mit der Partikelstrahlrichtung

während des *Magnetron-Sputtering*-Verfahrens zu korrelieren. Eine Optimierung des Präparationsprozesses kann auf jeder Facette eine kompressive Deformation erzeugen, wodurch eine homogene Gesamtdeformation auftreten sollte.

Zusätzlich zu den nXRD Bragg-Reflex-Messungen der ZnO Kristallstruktur wurden Messungen der Mikroklein- und -weitwinkelstreuung (μ SAXS/ μ WAXS) durchgeführt. Der große Anteil an Eisen, das die Hauptkomponente (89.7%) der magnetostriktiven $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ Legierung darstellt, erzeugt charakteristische Pulverringe. Das Eisen ist nicht komplett in der amorphen FeCoSiB Legierung gebunden und bildet Kristallite mit einer Partikelgröße von (6 ± 1) nm. Die Partikelgröße entspricht der durchschnittlichen Größe der auf der Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie beobachteten Inseln. Die μ SAXS Untersuchung zeigt eine an der ZnO/FeCoSiB-Grenzfläche auftauchende Schichtdickenzosillation, die sukzessive beim Annähern an die FeCoSiB/Luft-Grenzfläche verschwindet. Diese über die Oszillationslängen bestimmte zusätzliche Oxid-Schicht scheint direkt an der ZnO/FeCoSiB-Grenzfläche aufzutreten. Das laut Dichtefunktionaltheorie an der Oberfläche des Zinkoxids überschüssige Sauerstoff der obersten ZnO-Schichten scheint während des *Magnetron-Sputtering*-Prozesses chemische Bindungen mit den Eisenpartikeln der amorphen FeCoSiB-Schicht einzugehen, welches an der Grenzfläche mit Schichtdicken zwischen 1 nm und 15 nm oxidiert.

Weiterhin werden die durch die Kopplung entstehenden Compositeigenschaft charakterisiert. Dazu zählt vorrangig die durch die Magnetostriktion hervorgerufene magnetfeldinduzierte Deformation. Während der Rastermessungen wurden *in situ* externe Magnetfelder senkrecht und parallel zur Nadelausrichtung angelegt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass das Setup trotz Magnetfelder nm-stabil ist. Magnetoelektrische Nadeln mit unterschiedlicher Anisotropierichtung wurden untersucht, um den Einfluss der Anisotropie und der Richtung des angelegten Magnetfeldes auf die magnetfeldinduzierte Deformation zu bestimmen. Überraschenderweise wurde nur bei Anlegen eines senkrechten Magnetfeldes und bei Ausrichtung der Anisotropie senkrecht zur Nadelausrichtung eine ausgeprägte Deformation von $(-3.8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ beobachtet, die bei 10 mT saturiert. Dies ist überraschend, da aufgrund der Anisotropie die magnetischen Domänen bereits annähernd in Magnetfeldrichtung gerichtet sind und eine Umorientierung der magnetischen Domänen daher keine magnetische Energie benötigen sollte. Die magnetfeldinduzierte Deformation ist zusätzlich an der ZnO/FeCoSiB-Grenzfläche lokalisiert. Eine Messung der Kristallstruktur bei externem Magnetfeld in Nadelausrichtung bei senkrechter Anisotropie zeigt eine nur tendenziell stattfindende, streckende magnetfeldinduzierte Deformation von $(1.2 \pm 1) \cdot 10^{-5}$. Diese Informationen führen zu dem Schluss, dass nicht die magnetischen Domänen der zentralen Facetten des Kristalls sondern die Neuausrichtung der Randdomänen, die im magnetfeldfreien Zustand in Nadelrichtung gerichtet sind, die magnetfeldinduzierte Deformation maßgeblich beeinflusst. Die *in situ* gemessene Strukturdeformation ist mit 10^{-5} eine Größenordnung kleiner als die durch die Beschichtung erzeugte intrinsische Deformation und vergleichbar mit der Magnetostriktion von FeCoSiB auf planaren Kompositen [19].

Abschließend wurde die Abhängigkeit der intrinsischen und der magnetfeldinduzierten Deformation bei Miniaturisierung der Kompositgröße untersucht. Hierbei werden sowohl die durch nXRD bestimmte lokal aufgelöste Deformation an der ZnO/FeCoSiB Grenzfläche betrachtet wie auch die aus der Mittlung der Daten bestimmten Gesamtdeformation über die gesamte Breite des beleuchteten Volumens eines Deformationsprofils. Diese Untersuchungen zeigen, dass der wichtigste Parameter zur Beeinflussung der Deformationen der Nadeldurchmesser ist. Andere Parameter wie die Nadellänge oder Schichtdicke zeigen keinen konkreten Einfluss. Während die lokale kompressive Grenzflächendeformation im betrachteten Durchmesserbereich zwischen 3 und 50 μm um weniger

als eine Größenordnungen steigt, steigt im gesamten Kompositquerschnitt die durchschnittliche kompressive Deformation um 2 Größenordnungen. Dies liegt an der Kombination aus steigender Grenzflächendeformation bei gleichzeitiger Reduktion von deformationsfreiem Volumenmaterial. Zusätzlich steigt die *in situ* gemessene, über das Volumen gemittelte magnetfeldinduzierte Deformation bei Reduktion des Durchmesser von 12 auf 4 μm linear von $-1.6 \cdot 10^{-5}$ auf $-4.9 \cdot 10^{-5}$ m um das 3-fache an. Ein Anstieg der magnetfeldinduzierten Deformation hat einen direkten Einfluss auf die ME Koeffizienten des Gesamtkomposits und damit einen direkten Einfluss auf die Sensitivität des ME Komposits. Eine solche direkte Abhängigkeit zwischen Durchmesser und ME Koeffizient ist daher eine essentielle Grundlage zur Produktion von piezoelektrischen Komponenten als Grundlage für magnetoelektrische Sensorelemente mit alternativen Geometrien.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen geben einen umfassenden Einblick in die Koppung quasi eindimensionaler ME Mikrokomposite. Dennoch sind einige Fragen offen geblieben und neue sind dazugekommen. Der Einfluss der Anisotropierichtung auf die magnetfeldinduzierte Deformation konnte nicht eindeutig geklärt werden, wie auch der Einfluss eines Magnetfeldes entlang der Nadelausrichtung. Weitere Studien sind in diesem Fall notwendig. Zusätzlich treten verschiedene Arten der intrinsischen Deformation an den FeCoSiB Grenzflächen auf: kompressiv, streckend und deformationsfrei. Es ist anzunehmen, dass die verschiedenen Arten der intrinsischen Grenzflächenspannung durch den Winkel der Partikelstrahlrichtung des *Magnetron-Sputtering*-Prozesses zu den Facetten des Kristalls gegeben ist. Eine theoretische Modellierung des Vorgangs sollte diese Annahme überprüfen.

Es wurde gezeigt, dass die intrinsische und magnetfeldinduzierte Deformation bei Miniaturisierung ansteigt. Da in den Messungen keine Sättigung der Deformation beobachtet wurde, sind Steigerungen der Sensitivität bei Nanokompositen nicht auszuschließen. Zusätzlich weisen magnetfeldinduzierte Deformationen auf das Maß der Sensitivität der Komposite hin und es konnte demonstriert werden, dass bei Reduktion des Durchmessers bei gleichbleibendem Magnetfeld die magnetfeldinduzierte Deformation steigt, wodurch sowohl die Sensitivität wie auch der ME Effekt erhöht wird. Die magnetfeldinduzierte Deformation bei einem Nadeldurchmesser von 4 μm hat bereits die Magnetostriktion von FeCoSiB auf planaren Kompositen [19] übertroffen, was das Potential von Nanostrukturen als mögliche Biomagnetfeldsensoren weiter anregt. Zusätzlich wurde gezeigt, dass bei entsprechender Orientierung der Anisotropie das senkrecht zur Nadel auftreffende Magnetfeld ausgeprägt beobachtet wird, während Magnetfelder, die parallel auf die Nadel auftreffen, tendenziell einen kleinen Effekt zeigen. Bei Optimierung der Probenpräparation kann somit neben der Stärke des Magnetfeldes sogar die Richtung des Feldes gemessen werden.

Schlussendlich ist eine Rasteranordnung mehrerer Mikro- und Nanokomposite der nächste Schritt in der Entwicklung der ME Elemente zur Erhöhung der Sensitivität und lateralen Auflösung von Magnetfeldsensoren als Basis komplex magnetoelektrischer Mikrokomposite.

A. Anhang

A.1. Magnethalter

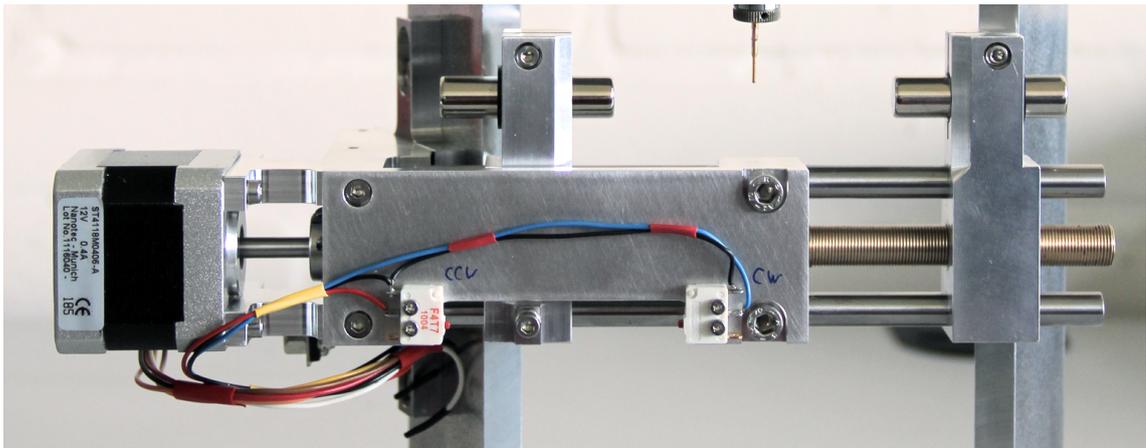


Abbildung A.1.: Magnetantrieb. Entworfen von Matthias Greve.

A.1.1. Technische Details

A.1.2. Magnetfeld Kalibrierkurve

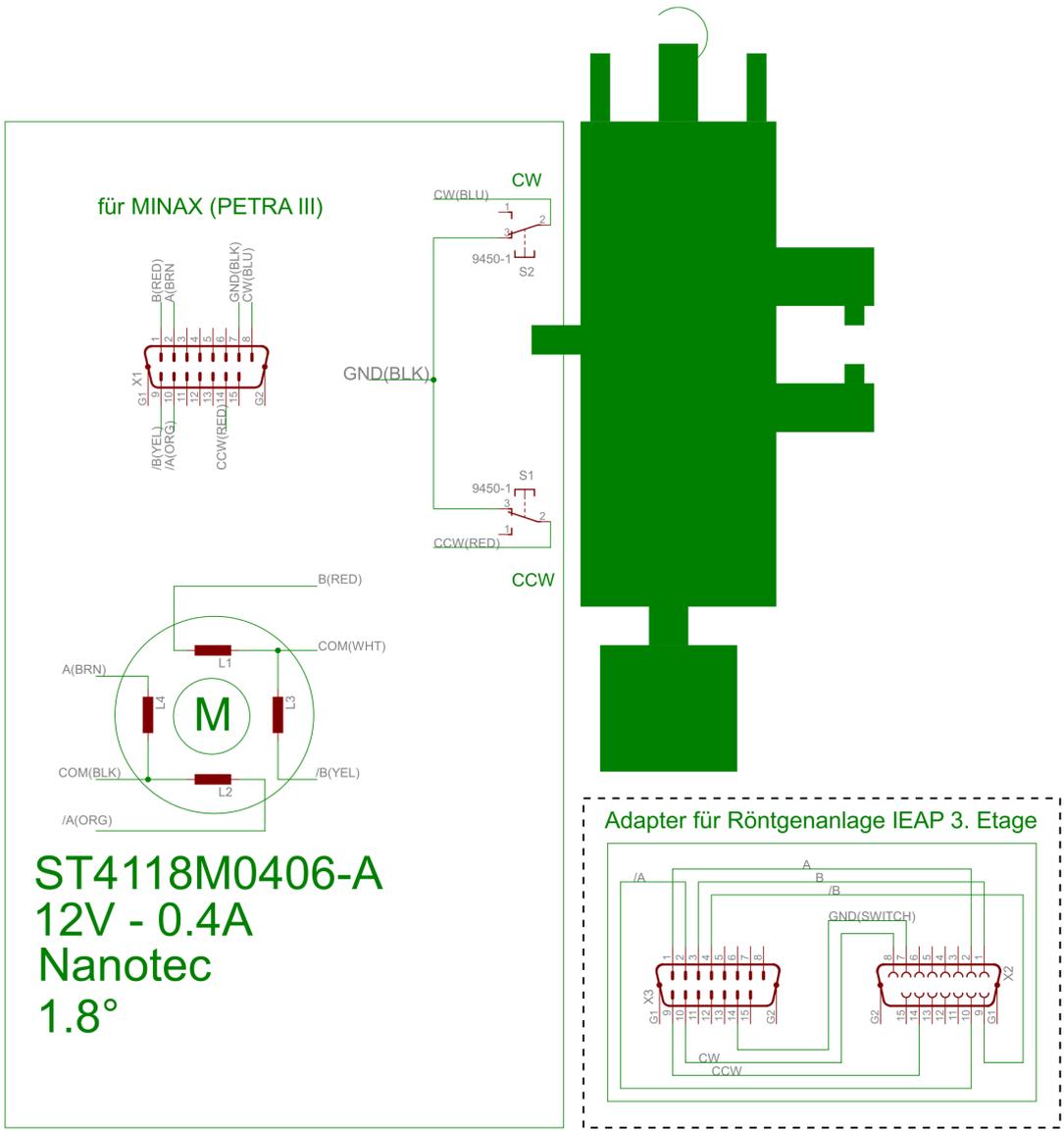
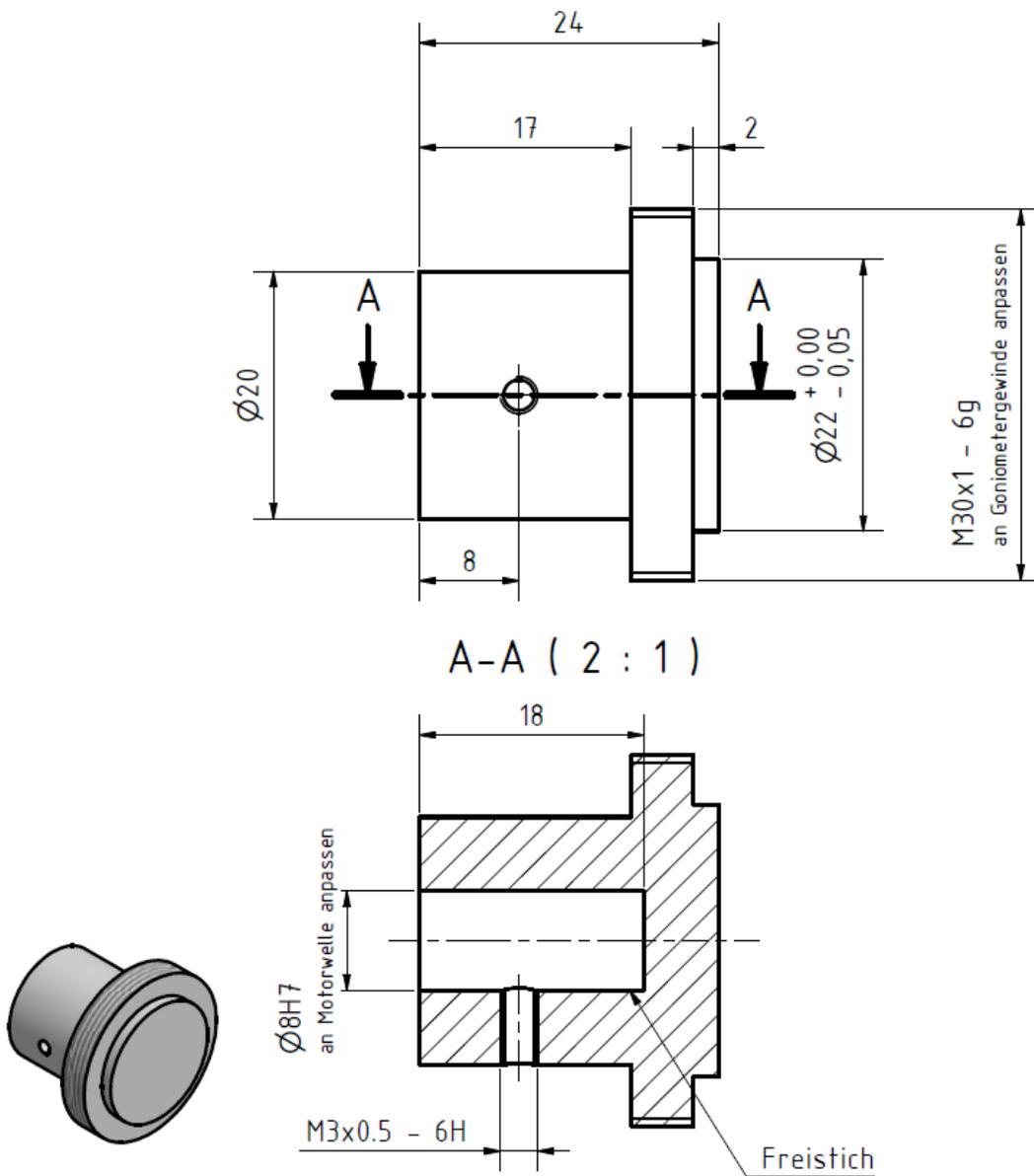


Abbildung A.2.: Schrittmotorsteuerung Magnetantrieb



für 2 Phasen Motor

Abbildung A.3.: Schrittmotor-Huber-Goniometerkopf Adapter. Entworfen von Matthias Greve.

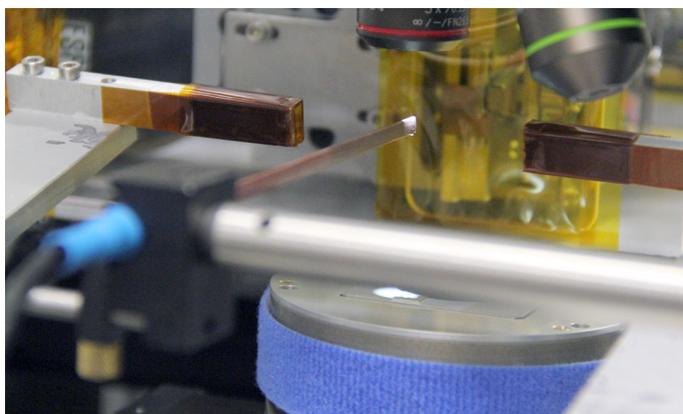


Abbildung A.4.: Zur Kalibrierung der Magnetfelder wurde ein Gaußmeter in die verschiedenen Beamlines integriert (hier APS) und in den Fokuspunkt gefahren. Eine Verringerung des Permanentmagnetabstandes führt zu einem Anstieg des Magnetfeldes im Fokuspunkt.

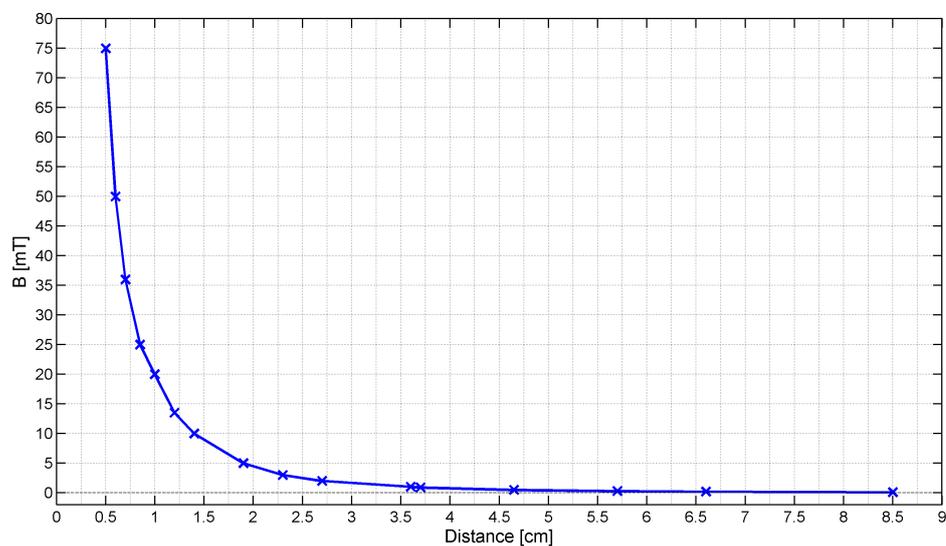


Abbildung A.5.: Kalibrierkurve für ein Magnetpaar (6 mm Durchmesser) für den Magnetantrieb dargestellt in A.1. Dieses Magnetset ist ideal um Magnetfelder zwischen nahezu 0 und 75 mT anzufahren. Der Abstand in cm ergibt ist der halbe Abstand beider Magneten und damit der Abstand von Magnet zu Probe. Nur die Kalibrierkurve für dieses Magnetsetup ist gegeben, da dieses kompakt und reproduzierbar anwendbar ist und Arbeitsgruppeneigentum ist.

A.2. Detektorkalibration

Die via Fit2D bestimmten Parameter für die Kalibrierung:

- Probe-Detektor Abstand: 861.193 mm
- Wellenlänge: 0.8157 Å
- Pixel: 1024×1024 (2×2 Binning)
- Pixelgröße [μm]: $x = 103.3427$, $y = 101.9056$
- Zentrum: $x = 477.732$, $y = 497.422$

A.3. Mikrokleinwinkelstreuung unterschiedlicher Winkel und Positionen

Mikrokleinwinkelstreuung unterschiedlicher Winkel und Positionen y . Die untersuchten Positionen entsprechen denen aus Abbildung 7.4. Erst bei Winkeln von 3° wird die Kleinwinkelstreuung sichtbar. Die rechte Seite der Kleinwinkelstreuung, also die Seite, zu der der Strahl durch die Facette heraus reflektiert wird (siehe Abb. 7.11). Die Kleinwinkelstreuung ist mit 600 nm stark begrenzt.

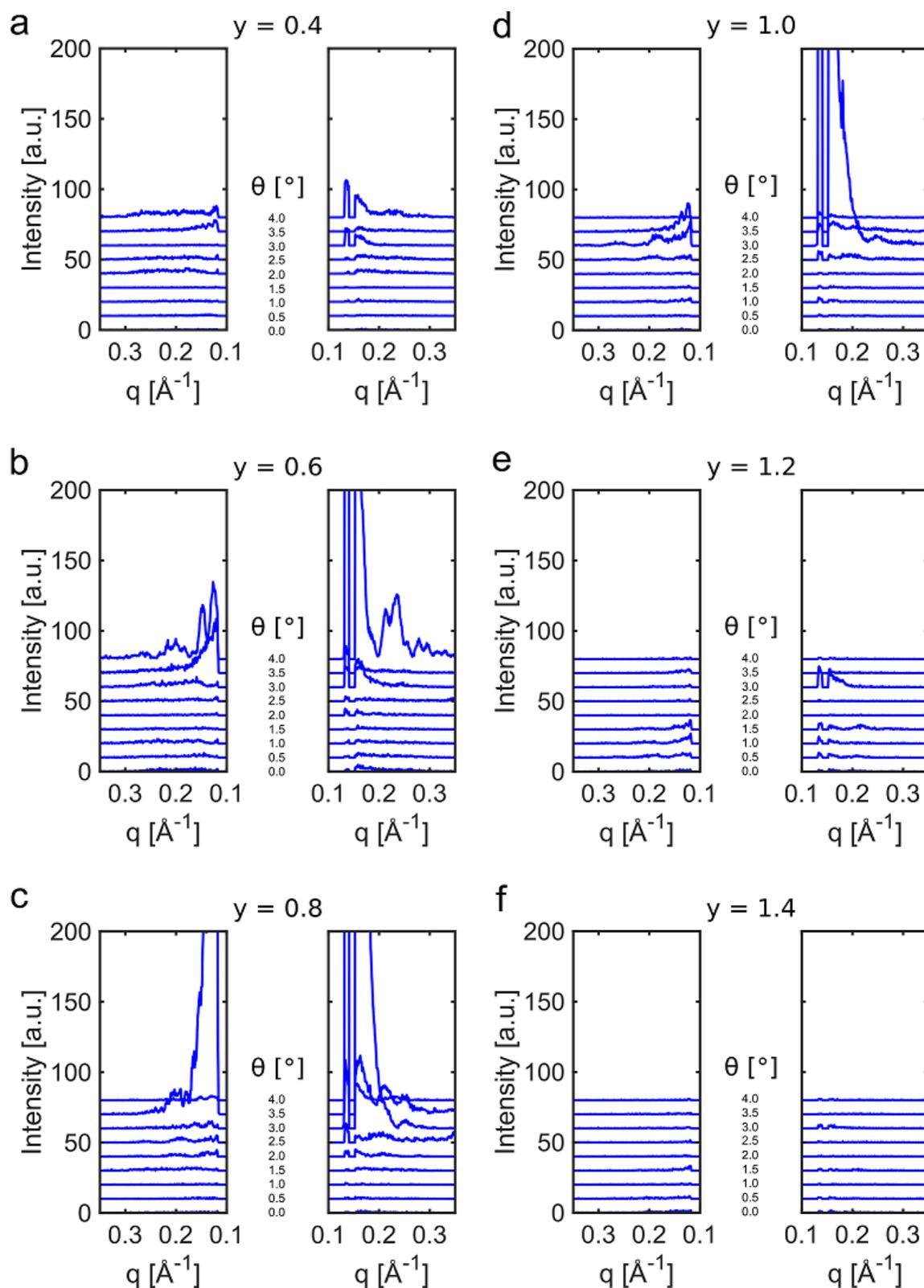


Abbildung A.6.: Mikrokleinwinkelstreuung unterschiedlicher Winkel und Positionen y .

Literaturverzeichnis

- [1] KERR, JOHN: *XLIII. On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 3(19):321–343, 1877.
- [2] MALMIVUO, JAAKKO und ROBERT PLONSEY: *Bioelectromagnetism: principles and applications of bioelectric and biomagnetic fields*. Oxford University Press, USA, 1995.
- [3] COHEN, DAVID: *Magnetoencephalography: detection of the brain's electrical activity with a superconducting magnetometer*. Science, 175(4022):664–666, 1972.
- [4] COHEN, DAVID, EDGAR A EDELSACK und JAMES E ZIMMERMAN: *Magnetocardiograms taken inside a shielded room with a superconducting point-contact magnetometer*. Applied Physics Letters, 16(7):278–280, 1970.
- [5] ARGIN, F, H AHRENS und L KLINKENBUSCH: *Improved measurement surface for MEG using magnetic-dipole sources and a spherical-multipole expansion*. Advances in Radio Science, 10(BK. 1):93–97, 2012.
- [6] CLARKE, JOHN: *Advances in SQUID magnetometers*. IEEE Transactions on Electron Devices, 27(10):1896–1908, 1980.
- [7] HÄMÄLÄINEN, MATTI, RIITTA HARI, RISTO J ILMONIEMI, JUKKA KNUUTILA und OLLI V LOUNASMAA: *Magnetoencephalography theory, instrumentation, and applications to non-invasive studies of the working human brain*. Reviews of modern Physics, 65(2):413, 1993.
- [8] LEITHÄUSER, B, F JUNG et al.: *Anwendung der Magnetokardiographie in der klinischen Kardiologie*. Der Kardiologe, 6(2):128–134, 2012.
- [9] *Supracon(R) - SQUID and Microfabrication Technologies*. http://www.supracon.com/de/supraleitende_schalter.html/. Abgerufen am 30.07.2016.
- [10] GERTHSEN, CHRISTIAN und DIETER MESCHEDE: *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, 2006.
- [11] *GEPRIS - Geförderte Projekte der DFG: SFB 855*. <http://gepris.dfg.de/gepris/projekt/101024871>. Abgerufen am 18.07.2016.
- [12] HRKAC, V, E LAGE, G KÖPPEL, J STROBEL, J MCCORD, E QUANDT, D MEYNERs und L KIENLE: *Amorphous FeCoSiB for exchange bias coupled and decoupled magnetoelectric multilayer systems: Real-structure and magnetic properties*. Journal of Applied Physics, 116(13):134302, 2014.
- [13] URS, NECDET ONUR, IULIAN TELIBAN, ANDRE PIORRA, REINHARD KNÖCHEL, ECKHARD QUANDT und JEFFREY MCCORD: *Origin of hysteretic magnetoelastic behavior in magneto-electric 2-2 composites*. Applied Physics Letters, 105(20):202406, 2014.

- [14] HRKAC, S. B., M. ABES, C. T. KOOPS, C. KRYWKA, M. MÜLLER, S. KAPS, R. ADELUNG, J. MCCORD, E. LAGE, E. QUANDT, O. M. MAGNUSSEN und B. M. MURPHY: *Local magnetization and strain in single magnetoelectric microrod composites*. Appl. Phys. Lett., 103(12):–, 2013.
- [15] BHOWMICK, SANJIT, DOUGLAS STAUFFER, HUA GUO, SOEREN KAPS, YOGENDRA K MISHRA, VIKTOR HRKAC, O WARREN, RAINER ADELUNG, A MINOR und LORENZ KIENLE: *In situ electromechanical study of ZnO nanowires*. Microscopy and Microanalysis, 19(S2):434–435, 2013.
- [16] QUANDT, ECKHARD: *SFB 855: Magnetoelektrische Verbundwerkstoffe - biomagnetische Schnittstellen der Zukunft*. Finanzierungsantrag, 2010.
- [17] NAN, CE-WEN, M. I. BICHURIN, SHUXIANG DONG, D. VIEHLAND und G. SRINIVASAN: *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*. Journal of Applied Physics, 103(3), 2008.
- [18] MA, JING, JIAMIAN HU, ZHENG LI und CE-WEN NAN: *Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films*. Advanced Materials, 23(9):1062–1087, 2011.
- [19] ABES, M., C. T. KOOPS, S. B. HRKAC, H. GREVE, E. QUANDT, S. P. COLLINS, B. M. MURPHY und O. M. MAGNUSSEN: *Direct measurements of field-induced strain at magnetoelectric interfaces by grazing incidence x-ray diffraction*. Appl. Phys. Lett., 102:011601, 2013.
- [20] ABES, M., C. T. KOOPS, S. B. HRKAC, E. QUANDT, L. BOUCHENOIRE, B. M. MURPHY und O. M. MAGNUSSEN: *Direct measurements of field-induced strain in magnetoelectric composites by X-ray diffraction studies of forbidden reflections*. J. Appl. Phys, 113:124303, 2013.
- [21] MA, JING, ZHAN SHI und C-W NAN: *Magnetoelectric Properties of Composites of Single Pb (Zr, Ti) O₃ Rods and Terfenol-D/Epoxy with a Single-Period of 1-3-Type Structure*. Advanced Materials, 19(18):2571–2573, 2007.
- [22] MA, JING, ZHAN SHI und CW NAN: *Magnetic-field induced electric response of simple magnetoelectric composite rods*. Journal of Physics D: Applied Physics, 41(15):155001, 2008.
- [23] HUANG, JIN und QING WAN: *Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures*. Sensors, 9(12):9903–9924, 2009.
- [24] LEE, DAE-SIK, SANG-DO HAN, JEUNG-SOO HUH und DUK-DONG LEE: *Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO₃-based nanocrystalline thick film gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 60(1):57–63, 1999.
- [25] GREVE, HENRY, ERIC WOLTERMANN, HANS-JOACHIM QUENZER, BERNHARD WAGNER und ECKHARD QUANDT: *Giant magnetoelectric coefficients in (Fe₉₀Co₁₀)₇₈Si₁₂B₁₀-AlN thin film composites*. Applied Physics Letters, 96(18):182501, 2010.
- [26] MISHRA, YOGENDRA K., SÖREN KAPS, ARNIM SCHUCHARDT, INGO PAULOWICZ, XIN JIN, DAWIT GEDAMU, STEFAN FREITAG, MARIA CLAUS, SEBASTIAN WILLE, ALEXANDER KOVALEV, STANISLAV N. GORB und RAINER ADELUNG: *Fabrication of Macroscopically Flexible*

- and Highly Porous 3D Semiconductor Networks from Interpenetrating Nanostructures by a Simple Flame Transport Approach.* Particle & Particle Systems Characterization, 30(9):775–783, 2013.
- [27] KAPS, SÖREN: *Methodology of ZnO Based 1D Microstructures: from Synthesis to Application.* Doktorarbeit, Christian-Albrechts Universität Kiel, 2015.
- [28] ICE, GENE E, JOHN D BUDAI und JUDY WL PANG: *The race to x-ray microbeam and nanobeam science.* Science, 334(6060):1234–1239, 2011.
- [29] SCHROER, CHRISTIAN G, OLGA KURAPOVA, JENS PATOMMEL, PIT BOYE, JAN FELDKAMP, BRUNO LENGELER, MANFRED BURGHAMMER, CHRISTIAN RIEKEL, LASZLO VINCZE, ANDRE VAN DER HART et al.: *Hard x-ray nanoprobe based on refractive x-ray lenses.* Applied Physics Letters, 87(12):124103, 2005.
- [30] MIMURA, HIDEKAZU, SOICHIRO HANDA, TAKASHI KIMURA, HIROKATSU YUMOTO, DAISUKE YAMAKAWA, HIKARU YOKOYAMA, SATOSHI MATSUYAMA, KOUJI INAGAKI, KAZUYA YAMAMURA, YASUHISA SANO et al.: *Breaking the 10 nm barrier in hard-X-ray focusing.* Nature Physics, 6(2):122–125, 2010.
- [31] KRÜGER, S. P., H. NEUBAUER, M. BARTELS, S. KALBFLEISCH, K. GIEWEKEMEYER, P. J. WILBRANDT, M. SPRUNG und T. SALDITT: *Sub-10nm beam confinement by X-ray waveguides: design, fabrication and characterization of optical properties.* Journal of Synchrotron Radiation, 19(2):227–236, Mar 2012.
- [32] ROBINSON, IAN, GERHARD GRUEBEL und SIMON MOCHRIE: *Focus on X-ray Beams with High Coherence.* New Journal of Physics, 12(3):035002, 2010.
- [33] CLARK, JN, X HUANG, R HARDER und IK ROBINSON: *High-resolution three-dimensional partially coherent diffraction imaging.* Nature communications, 3:993, 2012.
- [34] RIEKEL, C, P ENGSTROEM und C MARTIN: *Micro x-ray small-angle scattering with synchrotron radiation.* Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 37(4):587–599, 1998.
- [35] MÜLLER, M, M BURGHAMMER, D FLOT, C RIEKEL, C MORAWE, B MURPHY und A CEDOLA: *Microcrystallography with an X-ray waveguide.* Journal of applied crystallography, 33(5):1231–1240, 2000.
- [36] MCCORD, JEFFREY: *Progress in magnetic domain observation by advanced magneto-optical microscopy.* Journal of Physics D: Applied Physics, 48(33):333001, 2015.
- [37] SPALDIN, NICOLA A und MANFRED FIEBIG: *The renaissance of magnetoelectric multiferroics.* Science, 309(5733):391–392, 2005.
- [38] BINASCH, GRÜNBERG, PETER GRÜNBERG, F SAURENBACH und W ZINN: *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange.* Physical review B, 39(7):4828, 1989.
- [39] BAIBICH, MARIO NORBERTO, JEAN MARC BROTO, ALBERT FERT, F NGUYEN VAN DAU, FRÉDÉRIC PETROFF, P ETIENNE, G CREUZET, A FRIEDERICH und J CHAZELAS: *Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices.* Physical review letters, 61(21):2472, 1988.

- [40] EGUCHI, MOTOTARO: *XX. On the permanent electret*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 49(289):178–192, 1925.
- [41] SESSLER, GERHARD M und JAMES E WEST: *Foil-Electret Microphones*. The Journal of the Acoustical Society of America, 40(6):1433–1440, 1966.
- [42] AIZU, KÊITSIRO: *Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals*. Physical Review B, 2(3):754, 1970.
- [43] SCHMID, HANS: *Multi-ferroic magnetoelectrics*. Ferroelectrics, 162(1):317–338, 1994.
- [44] ZVEZDIN, AK, AS LOGGINOV, GA MESHKOV und AP PYATAKOV: *Multiferroics: promising materials for microelectronics, spintronics, and sensor technique*. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 71(11):1561–1562, 2007.
- [45] DONG, SHUXIANG, JIE-FANG LI und D VIEHLAND: *Vortex magnetic field sensor based on ring-type magnetoelectric laminate*. Applied Physics Letters, 85(12):2307–2309, 2004.
- [46] HILL, NICOLA A: *Why are there so few magnetic ferroelectrics?* The Journal of Physical Chemistry B, 104(29):6694–6709, 2000.
- [47] ASCHER, EDGAR, HARRY RIEDER, HANS SCHMID und H STÖSSEL: *Some Properties of Ferro-magnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, Ni₃B₇O₁₃I*. Journal of Applied Physics, 37(3):1404–1405, 1966.
- [48] JONA, F: *Preparation and dielectric properties of synthetic boracite-like compounds*. The Journal of Physical Chemistry, 63(10):1750–1752, 1959.
- [49] GELLER, S und EA WOOD: *Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO₃, YCrO₃, YAlO₃*. Acta Crystallographica, 9(7):563–568, 1956.
- [50] COHEN, RONALD E: *Origin of ferroelectricity in perovskite oxides*. Nature, 358(6382):136–138, 1992.
- [51] RAMESH, RAMAROORTHY und NICOLA A SPALDIN: *Multiferroics: progress and prospects in thin films*. Nature materials, 6(1):21–29, 2007.
- [52] FIEBIG, MANFRED: *Revival of the magnetoelectric effect*. Journal of Physics D: Applied Physics, 38(8):R123, 2005.
- [53] KIRCHHOF, CHRISTINE, MATTHIAS KRANTZ, IULIAN TELIBAN, ROBERT JAHNS, STEPHAN MARAUSKA, BERNHARD WAGNER, REINHARD KNÖCHEL, MARTINA GERKEN, DIRK MEYNER und ECKHARD QUANDT: *Giant magnetoelectric effect in vacuum*. Applied Physics Letters, 102(23):232905, 2013.
- [54] TIERCELIN, N, V PREOBRAZHENSKY, VINCENT MORTET, A TALBI, ALI SOLTANI, KEN HAENEN und P PERNOD: *Thin film magnetoelectric composites near spin reorientation transition*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321(11):1803–1807, 2009.
- [55] JAHNS, ROBERT, REINHARD KNÖCHEL, HENRY GREVE, ERIC WOLTERMANN, ENNO LAGE und ECKHARD QUANDT: *Magnetoelectric sensors for biomagnetic measurements*. In: *Medical Measurements and Applications Proceedings (MeMeA), 2011 IEEE International Workshop on*, Seiten 107–110. IEEE, 2011.

- [56] SALZER, SEBASTIAN, ROBERT JAHNS, ANDRE PIORRA, IULIAN TELIBAN, JENS REERMANN, MICHAEL HÖFT, ECKHARD QUANDT und REINHARD KNÖCHEL: *Tuning fork for noise suppression in magnetoelectric sensors*. Sensors and Actuators A: Physical, 237:91–95, 2016.
- [57] KOOPS, CHRISTIAN T.: *Untersuchung von feldinduzierten Verspannungen in magnetoelektrischen Kompositmaterialien mit Röntgenstreuungsmethoden*. Doktorarbeit, Inst. für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Univ., 2015.
- [58] NAN, CE-WEN, GANG LIU, YUANHUA LIN und HAYDN CHEN: *Magnetic-field-induced electric polarization in multiferroic nanostructures*. Physical review letters, 94(19):197203, 2005.
- [59] ZHENG, H, J WANG, SE LOFLAND, Z MA, L MOHADDES-ARDABILI, T ZHAO, L SALAMANCA-RIBA, SR SHINDE, SB OGALE, F BAI et al.: *Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures*. Science, 303(5658):661–663, 2004.
- [60] ADELUNG, R, S KAPS, YK MISHRA, M CLAUS, T PREUSSE und C WOLPERT: *German Patent WO2011-116751*. European Patent, 2013.
- [61] WANG, XUDONG, JUN ZHOU, JINHUI SONG, JIN LIU, NINGSHENG XU und ZHONG L WANG: *Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire*. Nano letters, 6(12):2768–2772, 2006.
- [62] RÖNTGEN, WILHELM KONRAD: *A new form of radiation*. Science, Seiten 726–729, 1896.
- [63] RÖNTGEN, WILHELM CONRAD: *On a new kind of rays*. Science, Seiten 227–231, 1896.
- [64] FRIEDRICH, WALTER, PAUL KNIPPING und MAX LAUE: *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*. Annalen der Physik, 346(10):971–988, 1913.
- [65] STEUWER, A, JR SANTISTEBAN, M TURSKI, PJ WITHERS und T BUSLAPS: *High-resolution strain mapping in bulk samples using full-profile analysis of energy dispersive synchrotron X-ray diffraction data*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 238(1):200–204, 2005.
- [66] ABES, M, CT KOOPS, SB HRKAC, J MCCORD, NO URS, N WOLFF, L KIENLE, WJ REN, L BOUCHENOIRE, BM MURPHY et al.: *Domain structure and reorientation in CoFe₂O₄*. Physical Review B, 93(19):195427, 2016.
- [67] SEECK, O.H. und B. MURPHY: *X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques*. Pan Stanford Publishing, 2015.
- [68] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2007.
- [69] ALS-NIELSEN, J. und D. MCMORROW: *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2011.
- [70] RIETVELD, HAM: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of applied Crystallography, 2(2):65–71, 1969.
- [71] YOUNG, RA und DB WILES: *Profile shape functions in Rietveld refinements*. Journal of Applied Crystallography, 15(4):430–438, 1982.
- [72] THOMPSON, P, DE COX und JB HASTINGS: *Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃*. Journal of Applied Crystallography, 20(2):79–83, 1987.

- [73] SCHERRER, P.: *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1918:98–100, 1918.
- [74] HOLZWARTH, UWE und NEIL GIBSON: *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*. Nature Nanotechnology, 6(9):534–534, 2011.
- [75] BILDERBACK, DONALD H, PASCAL ELLEAUME und EDGAR WECKERT: *Review of third and next generation synchrotron light sources*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 38(9):S773, 2005.
- [76] LENGELER, BRUNO, CHRISTIAN SCHROER, JOHANNES TUÈMMLER, BORIS BENNER, MATTHIAS RICHWIN, ANATOLY SNIGIREV, IRINA SNIGIREVA und MICHAEL DRAKOPOULOS: *Imaging by parabolic refractive lenses in the hard x-ray range*. Journal of Synchrotron Radiation, 6(6):1153–1167, 1999.
- [77] SCHROER, CHRISTIAN G: *Focusing hard x rays to nanometer dimensions using Fresnel zone plates*. Physical Review B, 74(3):033405, 2006.
- [78] KIRKPATRICK, PAUL und ALBERT VINCIO BAEZ: *Formation of optical images by x-rays*. JOSA, 38(9):766–774, 1948.
- [79] BERGEMANN, C, H KEYMEULEN und JF VAN DER VEEN: *Focusing X-ray beams to nanometer dimensions*. Physical review letters, 91(20):204801, 2003.
- [80] SPILLER, EBERHARD und ARMIN SEGMÜLLER: *Propagation of x rays in waveguides*. Applied Physics Letters, 24(2):60–61, 1974.
- [81] KRYWKA, CHRISTINA, HENRIKE NEUBAUER, MARIUS PRIEBE, TIM SALDITT, JOZEF KECKES, ADELIN BUFFET, STEPHAN VOLKHER ROTH, RALPH DOEHRMANN und MARTIN MUELLER: *A two-dimensional waveguide beam for X-ray nanodiffraction*. Journal of Applied Crystallography, 45(1):85–92, 2011.
- [82] HRKAC, STJEPAN: *Mikro-Röntgen Diffraktionsuntersuchungen an Faser- und Kompositmaterialien*. Doktorarbeit, Inst. für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Univ., 2010.
- [83] GUIMER, ANDRE und GÉRARD FOURNET: *Small angle scattering of X-rays*. J. Wiley & Sons, New York, 1955.
- [84] RIEKEL, C: *Applications of micro-SAXS/WAXS to study polymer fibers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 199:106–111, 2003.
- [85] MÜLLER, MARTIN, MANFRED BURGHAMMER und CHRISTIAN RIEKEL: *Combined scanning microdiffraction and micro small-angle scattering at the microfocus beamline ID13 (ESRF)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 467:958–961, 2001.
- [86] BUFFET, ADELIN, ANDRÉ ROTHKIRCH, RALPH DÖHRMANN, VOLKER KÖRSTGENS, MOTTAKIN M ABUL KASHEM, JAN PERLICH, GERD HERZOG, MATTHIAS SCHWARTZKOPF, RAINER GEHRKE, PETER MÜLLER-BUSCHBAUM et al.: *P03, the microfocus and nanofocus X-ray scattering (MiNaXS) beamline of the PETRA III storage ring: the microfocus endstation*. Journal of synchrotron radiation, 19(4):647–653, 2012.

- [87] SANTORO, G, A BUFFET, R DÖHRMANN, S YU, V KÖRSTGENS, P MÜLLER-BUSCHBAUM, ULF GEDDE, MIKAEL HEDENQVIST und SV ROTH: *Use of intermediate focus for grazing incidence small and wide angle x-ray scattering experiments at the beamline P03 of PETRA III, DESY*. Review of scientific instruments, 85(4):043901, 2014.
- [88] LEAKE, STEVEN J, MARCUS C NEWTON, ROSS HARDER und IAN K ROBINSON: *Longitudinal coherence function in X-ray imaging of crystals*. Optics express, 17(18):15853–15859, 2009.
- [89] HUANG, XIAOJING, ROSS HARDER, STEVEN LEAKE, JESSE CLARK und IAN ROBINSON: *Three-dimensional Bragg coherent diffraction imaging of an extended ZnO crystal*. Journal of Applied Crystallography, 45(4):778–784, Aug 2012.
- [90] NEWTON, MARCUS C., STEVEN J. LEAKE, ROSS HARDER, und IAN K. ROBINSON: *Three-dimensional imaging of strain in a single ZnO nanorod*. Nature Materials, 9:120–124, 2010.
- [91] CUESTA, FELISA BERENQUER DE LA, MARCO PE WENGER, RICHARD J BEAN, LAURENT BOZEC, MICHAEL A HORTON und IAN K ROBINSON: *Coherent X-ray diffraction from collagenous soft tissues*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106(36):15297–15301, 2009.
- [92] SHANNON, CLAUDE E: *Communication in the presence of noise*. Proceedings of the IRE, 37(1):10–21, 1949.
- [93] FIENUP, JAMES R: *Phase retrieval algorithms: a comparison*. Applied optics, 21(15):2758–2769, 1982.
- [94] KITTEL, CHARLES: *Physical Theory of Ferromagnetic Domains*. Rev. Mod. Phys., 21:541–583, Oct 1949.
- [95] KITTEL, CHARLES: *Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles*. Phys. Rev., 70:965–971, Dec 1946.
- [96] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg, 1988.
- [97] URS, NECDET ONUR, BABAK MOZOONI, PIOTR MAZALSKI, MIKHAIL KUSTOV, PATRICK HAYES, SHAYAN DELDAR, ECKHARD QUANDT und JEFFREY MCCORD: *Advanced magneto-optical microscopy: Imaging from picoseconds to centimeters-imaging spin waves and temperature distributions*. AIP Advances, 6(5):055605, 2016.
- [98] JACKSON, JD: *Classical Electrodynamics*. New York: John Wiley & Sons, 1962.
- [99] JIN, XIN, JAN STRUEBEN, LARS HEEPE, ALEXANDER KOVALEV, YOGENDRA K MISHRA, RAINER ADELUNG, STANISLAV N GORB und ANNE STAUBITZ: *Joining the un-joinable: adhesion between low surface energy polymers using tetrapodal ZnO linkers*. Advanced Materials, 24(42):5676–5680, 2012.
- [100] MISHRA, YOGENDRA KUMAR, RAINER ADELUNG, CLAUDIA RÖHL, DEEPAK SHUKLA, FRANK SPORS und VAIBHAV TIWARI: *Virostatic potential of micro-nano filopodia-like ZnO structures against herpes simplex virus-1*. Antiviral research, 92(2):305–312, 2011.
- [101] ÖZGÜR, Ü, YA I ALIVOV, C LIU, A TEKE, MAN RESHCHIKOV, S DOĞAN, VCSJ AVRUTIN, S-J CHO und H MORKOC: *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of applied physics, 98(4):041301, 2005.

- [102] KOBIAKOV, IB: *Elastic, piezoelectric and dielectric properties of ZnO and CdS single crystals in a wide range of temperatures*. Solid State Communications, 35(3):305–310, 1980.
- [103] WANG, ZHONG LIN: *Nanopiezotronics*. Advanced Materials, 19(6):889–892, 2007.
- [104] BERNARDINI, FABIO, VINCENZO FIORENTINI und DAVID VANDERBILT: *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*. Physical Review B, 56(16):R10024, 1997.
- [105] PHAN, MANH-HUONG und HUA-XIN PENG: *Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications*. Progress in Materials Science, 53(2):323 – 420, 2008.
- [106] WANG, ZHONG LIN: *ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 64(3):33–71, 2009.
- [107] *Dectris 300K Pilatus Spezifikationen*. https://www.dectris.com/tl_files/root/news/20111122/Pilatus_300K_20Hz_web_a4.pdf. Abgerufen am 08.07.2016.
- [108] *Photonic Science Imagestar 9000 Spezifikationen*. http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p03_minaxs/unified_data_sheet/index_eng.html. Abgerufen am 08.07.2016.
- [109] *Frelon 4m CCD Spezifikationen von ID13, ESRF*. <http://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/XNP/ID13/faq.html>. Abgerufen am 08.07.2016.
- [110] *ESRF Maxipix Spezifikationen von ID13, ESRF*. <http://www.esrf.eu/files/live/sites/www/files/Instrumentation/DetectorsAndElectronics/maxipix/MaxipixTechnical.pdf>. Abgerufen am 08.07.2016.
- [111] HENKE, BURTON L, ERIC M GULLIKSON und JOHN C DAVIS: *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E= 50-30,000 eV, Z= 1-92*. Atomic data and nuclear data tables, 54(2):181–342, 1993.
- [112] PAUW, B R: *Corrigendum: Everything SAXS: small-angle scattering pattern collection and correction (2013 J. Phys.: Condens. Matter 25 383201)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 26(23):239501, 2014.
- [113] BLANTON, TN, TC HUANG, H TORAYA, CR HUBBARD, SB ROBIE, D LOUER, HE GÖBEL, G WILL, R GILLES und T RAFTERY: *JCPDS - International Centre for Diffraction Data round robin study of silver behenate. A possible low-angle X-ray diffraction calibration standard*. Powder Diffraction, 10(02):91–95, 1995.
- [114] HAMMERSLEY, AP, SO SVENSSON, M HANFLAND, AN FITCH und D HAUSERMANN: *Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan*. International Journal of High Pressure Research, 14(4-6):235–248, 1996.
- [115] DINNEBIER, ROBERT E: *Powder diffraction: theory and practice*. Royal Society of Chemistry, 2008.
- [116] SHREE, SINDHU, DARIA SMAZNA, STEFAN FREITAG und SÖREN KAPS: *Persönliche Unterredung*. Funktionale Nanomaterialien - Technische Fakultät Kiel, 2015.
- [117] STETTNER, JOCHIM: *FRED User manual*. AG Grenzflächen - IEAP Kiel, Version: 24.7.2014.

- [118] LANDAU, L.D. und E.M. LIFSHITĬ, sĭ_j: *Theory of Elasticity*. Teoreticheskaĭ, aĭ_j fizika. Addison-wesley, 1959.
- [119] HRKAC, VIKTOR, LORENZ KIENLE, SÖREN KAPS, ANDRIY LOTNYK, YOGENDRA KUMAR MISHRA, ULRICH SCHÜRMAN, VIOLA DUPPEL, BETTINA VALESKA LOTSCH und RAINER ADELUNG: *Superposition twinning supported by texture in ZnO nanospikes*. Journal of Applied Crystallography, 46(2):396–403, Apr 2013.
- [120] KOU, LIANGZHI, CHUN LI, ZI-YUE ZHANG, CHANGFENG CHEN und WANLIN GUO: *Charge carrier separation induced by intrinsic surface strain in pristine ZnO nanowires*. Applied Physics Letters, 97(5):053104, 2010.
- [121] JAHNS, ROBERT, HENRY GREVE, ERIC WOLTERMANN, ECKHARD QUANDT und REINHARD H KNÖCHEL: *Noise performance of magnetometers with resonant thin-film magneto-electric sensors*. Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on, 60(8):2995–3001, 2011.
- [122] ZHAI, JY, ZP XING, SX DONG, JF LI und D VIEHLAND: *Detection of pico-Tesla magnetic fields using magneto-electric sensors at room temperature*. Appl. Phys. Lett., 88:062510, 2006.
- [123] SEECK, O.H. und B. MURPHY: *X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques*. Pan Stanford Publishing, 2015.
- [124] GLINCHUK, M. D., E. A. ELISEEV, A. N. MOROZOVSKA und R. BLINC: *Giant magneto-electric effect induced by intrinsic surface stress in ferroic nanorods*. Phys. Rev. B, 77:024106, Jan 2008.
- [125] SEEHRA, M.S., J.D. RALL, J.C. LIU und C.B. ROBERTS: *Core-shell model for the magnetic properties of Pd nanoparticles*. Materials Letters, 68:347 – 349, 2012.
- [126] KLOKHOLM, ERIK: *The measurement of magnetostriction in ferromagnetic thin films*. Magnetics, IEEE Transactions on, 12(6):819–821, 1976.
- [127] KLOKHOLM, E und CV JAHNES: *Comments on 'Magnetostriction and internal stresses in thin films: the cantilever method revisited'*. Journal of magnetism and magnetic materials, 152(1):226–230, 1996.
- [128] LACHEISSERIE, E. DU TRÉMOLET DE und J.C. PEUZIN: *Magnetostriction and internal stresses in thin films: the cantilever method revisited*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 136(1):189 – 196, 1994.
- [129] KRYWKA, C, J KECKES, S STORM, A BUFFET, SV ROTH, R DÖHRMANN und M MÜLLER: *Nanodiffraction at MINAXS (P03) beamline of PETRA III*. Journal of Physics: Conference Series, 425(7):072021, 2013.
- [130] DAVIES, RICHARD J., MANFRED BURGHAMMER und CHRISTIAN RIEKEL: *A combined microRaman and microdiffraction set-up at the European Synchrotron Radiation Facility ID13 beamline*. Journal of Synchrotron Radiation, 16(1):22–29, Jan 2009.
- [131] ROBINSON, IAN und ROSS HARDER: *Coherent X-ray diffraction imaging of strain at the nanoscale*. Nature materials, 8(4):291–298, 2009.
- [132] SINGER, ANDREJ: *Persönliche Unterredung*. Shpyrko Research Group, 2016.

- [133] FOHTUNG, EDWIN, J KIM, M MARSH, NA LEI, S CHEN, S SINHA, D RAVELOSONA, ERIC FULLERTON und OLEG SHPYRKO: *Probing of Strain Mediated Hybrid Multiferroic Devices*. In: *APS Meeting Abstracts*, Band 1, Seite 33013, 2012.
- [134] SHEIN, IR, VS KĪĪKO, YU N MAKURIN, MA GORBUNOVA und AL IVANOVSKIĪ: *Elastic parameters of single-crystal and polycrystalline wurtzite-like oxides BeO and ZnO: Ab initio calculations*. *Physics of the Solid State*, 49(6):1067–1073, 2007.
- [135] *ImageMetrologie - SPIP(TM)*. <http://www.imagemet.com/index.php?main=products/>. Abgerufen am 30.07.2016.
- [136] GLASMACHERS, STEFAN, MICHAEL FROMMBERGER, JEFFREY MCCORD und ECKHARD QUANDT: *Influence of strain on the high-frequency magnetic properties of FeCoBSi thin films*. *physica status solidi (a)*, 201(15):3319–3324, 2004.
- [137] FARHOUD, M, HENRY I SMITH, M HWANG und CA ROSS: *The effect of aspect ratio on the magnetic anisotropy of particle arrays*. *Journal of Applied Physics*, 87(9):5120–5122, 2000.
- [138] HUBERT, A und R SCHÄFER: *Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures* Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York, Seite 21, 1998.
- [139] *Mineralogy Database - Iron Mineral Data*. <http://webmineral.com/data/Iron.shtml#.V5AUiKLrDUt>. Abgerufen am 21.07.2016.
- [140] CLARK, AE: *Magnetostrictive rare earth-Fe 2 compounds*. *Handbook of ferromagnetic materials*, 1:542, 1980.
- [141] HENTSCHEL, MP, R HOSEMANN, A LANGE, B UTHER und R BRÜCKNER: *Röntgenkleinwinkelbrechung an Metalldrähten, Glasfäden und hartelastischem Polypropylen*. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 43(4):506–513, 1987.
- [142] LANGE, AXEL, ANDREAS KUPSCH, BERND R MÜLLER und MANFRED P HENTSCHEL: *Edge artefacts of radiographic images by X-ray refraction*. In: *Proceedings 18th World Conference on Non-Destructive Testing, Durban*, 2012.
- [143] PAL, SOUGATA, TORBEN JASPER-TÖNNIES, MICHAEL HACK und ECKHARD PEHLKE: *Effect of surface reconstruction on the electronic structure of ZnO (0001)*. *Physical Review B*, 87(8):085445, 2013.
- [144] HEINZE, J: *CH Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie I-Elektrolytische Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen, aus der Reihe: taschentext, 2. überarbeitete Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. 205 Seiten, Preis: brosch. DM 35,â€*. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 90(2):179–179, 1986.
- [145] FEKETE, GABOR und ANDRAS BALINT: *Wo ist die Sonne?* *Two Physics Papers*, 1(1):1–100, 2014.

Wissenschaftliche Beiträge

Veröffentlichungen

- **Tuning the intrinsic strain in magnetoelectric microrods to increase its performance**, *einzureichen*
S. B. Hrkac, C. T. Koops, M. Abes, C. Krywka, M. Müller, M. Burghammer, M. Sztucki, T. Dane, S. Kaps, Y. K. Mishra, R. Adelung, E. Lage, C. Kirchhof, E. Quandt, O. M. Magnussen, and Murphy, B. M.
- **CXDI Ptychography on ME ZnO microrods**, *einzureichen*
S. B. Hrkac, A. Singer, D. Smazna, Y. K. Mishra, R. Adelung, E. Quandt, R. Harder, O. G. Shpyrko, O. M. Magnussen, and Murphy, B. M.
- **Electric or Magnetic Field Induced Resistance Changing in VO₂/PMN-PT(001) Heterostructures**, *einzureichen*
S. B. Hrkac, M. Abes, C. T. Koops, A. Petraru, H. Kohlstedt, O. Bikondoa, L. Bouchenoire, B. M. Murphy, and Magnussen, O. M.
- **Domain structure and reorientation in CoFe₂O₄**. Physical Review B, 93(19), 195427 (2016)
Abes, M., Koops, C. T., Hrkac, S. B., McCord, J., Urs, N. O., Wolff, N., Kienle, L., Ren, W. J., Bouchenoire, L., Murphy, B. M., and Magnussen, O. M.
- **Local magnetization and strain in single magnetoelectric microrod composites**. Applied physics letters, 103(12), 123111 (2013)
Hrkac, S. B., Abes, M., Koops, C. T., Krywka, C., Müller, M., Kaps, S., Adelung, R., McCord, J., Lage, E., Quandt, E., Magnussen, O. M., and Murphy, B. M.
- **Direct measurements of field-induced strain in magnetoelectric composites by X-ray diffraction studies of forbidden reflections**. Journal of Applied Physics, 113(12), 124303 (2013)
Abes, M., Koops, C. T., Hrkac, S. B., Quandt, E., Bouchenoire, L., Murphy, B. M., and Magnussen, O. M.
- **Direct measurements of field-induced strain at magnetoelectric interfaces by grazing incidence x-ray diffraction**. Applied Physics Letters, 102(1), 011601 (2013)
Abes, M., Koops, C. T., Hrkac, S. B., Greve, H., Quandt, E., Collins, S. P., Murphy, B. M., and Magnussen, O. M.

Präsentation: Vortrag

- **Strain Studies in Magnetoelectric Microcomposite Interfaces**
S. B. Hrkac, M. Abes, C. T. Koops, C. Krywka, M. Müller, M. Sztucki, M. Burghammer,

- S. Kaps, Y. K. Mishra, R. Adelung, C. Kirchhof, E. Quandt, O. M. Magnussen, and B. M. Murphy
2nd Euro Intelligent Materials
Kiel (DE), Juni 2015
- **Local Strain and Magnetization Studies in Single Magnetoelectric Microcomposites**
S. B. Hrkac, M. Abes, C. T. Koops, C. Krywka, M. Müller, M. Sztucki, M. Burghammer, S. Kaps, Y. K. Mishra, R. Adelung, J. McCord, E. Lage, E. Quandt, O. M. Magnussen, and B. M. Murphy
Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Frühjahrstagung
Dresden (DE), April 2014
 - **Nano X-ray Studies on Complex Magnetoelectric Microstructures**
S. B. Hrkac, M. Abes, C. T. Koops, C. Krywka, M. Müller, S. Kaps, Y. K. Mishra, R. Adelung, E. Lage, E. Quandt, O. M. Magnussen, and B. M. Murphy
9th Autumn School on X-Ray Scattering
Smolenice (SK), September 2013
 - **X-ray microdiffraction studies on complex magnetoelectric composites with defined microstructures**
S. B. Hrkac, M. Abes, C. T. Koops, C. Krywka, M. Müller, S. Kaps, R. Adelung, O. M. Magnussen, and B. M. Murphy
Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Frühjahrstagung
Berlin (DE), März 2012
 - **SFB 855: Diffraction Experiments on Magnetoelectric Micro-structures**
S. B. Hrkac, M. Abes, C. T. Koops, C. Krywka, M. Müller, O. M. Magnussen, and B. M. Murphy
6th Mechanical Stress Evaluation by Neutron and Synchrotron Radiation (MECA SENS VI)
Hamburg (DE), September 2011

Präsentation: Poster

- Hasyllab User Meeting
Hamburg (DE), Januar 2013-2016 (jährlich)
- **Investigating strain at magnetoelectric microcomposite interfaces**
Synchrotron-, Neutronen- und Ionenstrahlen (SNI)
S. B. Hrkac, M. Abes, C. T. Koops, C. Krywka, M. Müller, M. Sztucki, M. Burghammer, S. Kaps, Y. K. Mishra, R. Adelung, C. Kirchhof, E. Quandt, O. M. Magnussen, and B. M. Murphy
Bonn (DE), September 2014
- **Investigating strain at magnetoelectric microcomposite interfaces**
Surface X-Ray and Neutron Scattering (SXNS)
S. B. Hrkac, M. Abes, C. T. Koops, C. Krywka, M. Müller, M. Sztucki, M. Burghammer, S. Kaps, Y. K. Mishra, R. Adelung, C. Kirchhof, E. Quandt, O. M. Magnussen, and B. M. Murphy
Hamburg (DE), Juli 2014

- **X-Ray studies on complex magnetoelectric composite systems with defined microstructures**
5th European School on Multiferroics (ESMF5)
S. B. Hrkac, M. Abes, C. T. Koops, C. Krywka, M. Müller, S. Kaps, R. Adelung, J. McCord, H. Greve, E. Quandt, O. M. Magnussen, and B. M. Murphy
Ascona (CH), Februar 2012
- **Flax or Nettle? Using X-ray Micro Diffraction to Identify Ancient Textile Fibres**
S. B. Hrkac, B. Holst, M. Müller, G. Bracco, M. Burghammer, M. Gleba, U. Mannering, M.-L. Nosch, H. G. Gebel, C. Bergfjord, B. M. Murphy
Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Frühjahrstagung
Regensburg (DE), März 2010

Stjepan B. Hrkac

Geburtstag: 25.12.1985
Geburtsort: Kiel
Nationalität: Deutsch, Kroatisch



Bildungsweg

11/2010 – 10/2016

Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Doktorarbeit: Nanofokus-Röntgenstreuung an komplex magnetoelektrischen Mikrokompositen

- Untersuchungen von mechanischen Deformationen an Ober- und Grenzflächen von Kompositmaterialien mittels nanofokussierter Synchrotronstreuung an internationalen Synchrotronquellen (DE, FR, UK, US)
- Abschluss: Dr. rer. nat.
- Abschlussnote (1,1 – MAGNA CUM LAUDE)

10/2005 – 10/2010

Diplom-Studium

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Studiengang: Physik

Diplomarbeit: Mikro-Röntgen Diffraktionsuntersuchungen an Faser- und Kompositmaterialien

- Abschluss: Diplom Physiker
- Abschlussnote (1,6 - GUT)

08/1996 – 06/2005

Gymnasium

Hans-Geiger-Gymnasium Kiel

- Abschluss: Abitur
- Abschlussnote (2,7)

08/1991 – 06/1996

Grundschule

Hans-Christian-Andersen Grundschule Kiel

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, mit denen ich in den letzten Jahren zusammengearbeitet habe und die mich unterstützt haben.

Ich danke

- **Prof. Dr. Olaf Magnussen**, der mir ermöglicht hat diese Arbeit anzufertigen.
- **Dr. Bridget Murphy**, die mir dieses spannende Thema angeboten hat und die mir stets bei Problemen und Fragen weiterhelfen konnte und die in mir durch die vielen Messreisen und internationalen Konferenzen die Liebe zum Reisen geweckt hat.
- **Dr. Madjid Abes**, **Dr. Christian T. Koops** und **Philipp Jordt** als aktive und hilfreiche Kollegen im gemeinsamen Projekt, die auch sonst Privat ganz knorke sind und mit denen jede Messzeit wie ein kleiner, schlafloser, anstrengender, schöner Urlaub war.
- **Prof. Dr. Rainer Adelong** und die Mitglieder seiner Arbeitsgruppe **Dr. Sören Kaps**, **Dr. Yogendra Mishra**, **Daria Smazna** und **Sindhu Shree** für eine besonders fruchtbare Kooperation, ohne dessen Zusammenarbeit diese Arbeit schlichtweg nicht möglich wäre. Ein besonderer Dank gilt **Stefan Freitag**, der ein wahres Gespür für ZnO hat und ein wahrer Meister der Nadeln ist. Ohne ihn gäbe es diese Dissertation in seiner jetzigen Form nicht.
- **Dr. Manfred Burghammer**, **Dr. Thomas Dane** und **Dr. Stefan Sztucki** für die Unterstützung an der Beamline ID13. Besonders Tom, für den ich ewig dankbar sein werde, dass er weiß wie ein e-Mail-Programm funktioniert.
- **Prof. Dr. Martin Müller** und **Dr. Christina Krywka** für die Unterstützung an der Beamline P03 und in Belangen aller Art, wenn aller Art nanofokussierte Streuung bedeutet. Besonderen Dank gilt Christina, die auch furchtbar gerne nachts aushilft, um Detektoren durch die Gegend zu tragen.
- **Prof. Dr. Jeffrey McCord** und **Necdet Onur Urs** für zahlreiche Versuche, die Nadeln mit MOKE zu untersuchen. Auch wenn es weniger häufig als geplant funktioniert hat, habe ich mich über jedes Treffen gefreut. Denn Kaffee kann man auch bei Misserfolg trinken.
- **Dr. Andrej Singer** und **Dr. Ross Harder** für eine erfolgreiche Messzeit an der Beamline ID34C in Chicago, die meiner gesamten Arbeit einen Sinn gegeben hat. Andrej danke ich etwas weniger, der ist immer gemein zu mir.
- **Jonathan Laufer** für Messungen und Datenverarbeitung in Sachen Kleinwinkelstreuung und der auch am Wochenende dazu bereit ist zu helfen, besonders weil er die Daten immer auf seinem privaten Laptop speichert.
- **Dr. Jochim Stettner** für den Aufbau und die experimentelle Unterstützung an der Laborquelle FRED, damit ich in der Lage war, auch „zu Hause“ meine Nadeln untersuchen zu können. Zusätzlicher Dank gilt **Björn Haushahn** für die Messungen der ZnO Nadeln an FRED. Endlich mal jemand, der meine Leidenschaft für ZnO Mikronadeln teilt.
- **Matthias Greve** für das Designen und den Bau des motorisierten Magnethalters und dass er immer noch einmal extra nachfragt, wie es einem geht.
- **Arnd Seeger**, der für jede Bastelei das passende Werkzeug zur Verfügung stellt, und einen nie enden wollenden Vorrat an Pappkartons widerwillig abgibt.
- **Monika Seeger**, die immer mit guter Laune zur Arbeit gekommen ist und die gesamte Arbeitsgruppe wenn nicht sogar das Institut organisiert hat.

- allen weiteren Mitgliedern des Projektes *Biomagnetic Sensing* für wunderbar erfrischende *Bianual Retreats*, Postersessions und anderweitig private Meetings!
- an **Christian Koops**, **Sonja Lemke geb. Kuhn**, **Sven Festersen** und **Philipp Jordt** für regelmäßige Ausflüge zur Campus Suite und besonders für die Kochgruppe, die eine wichtige und lebensrettende Alternative zum Mensaessen darstellte. Und nicht zu vergessen die im Anschluss daran stattfindenden wichtigen Diskussionen.
- meinen Bürokollegen **Sven Festersen** und **Björn Rahn**, denen ich über Jahre gegenüber saß und die immer für einen Spaß oder eine ernste Diskussion zu haben waren.
- Gabor 'Balint' Fekete [145], der für viele unterhaltsame Diskussionen über den Verbleib der Sonne und das Verhalten der ganzen Relativisten sorgte.
- all meinen anderen Kollegen und Mitarbeitern, aktuell wie ehemals, für die gute Atmosphäre über die Jahre. Jeder von euch bleibt unvergessen.
- meinen Kommilitonen und Freunden für die Unterstützung, die besonders in der Zeit des Zusammenschreibens an mich gedacht haben.
- meinen Eltern, **Vinka** und **Stipan Hrkac**, und meinen Geschwistern, **Dr. Tomi Hrkac** und **Dr. Viktor Hrkac**, und der gesamten Familie für den Zusammenhalt und die Unterstützung während der gesamten Zeiträume, die immer ein offenes Ohr hatten und immer dafür gesorgt haben, dass ich wohl auf bin.

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig unter der Beratung meiner wissenschaftlichen Lehrer, Prof. Dr. Olaf Magnussen und Dr. Bridget Murphy, verfasst und keine weiteren als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit ist unter Einhaltung guter und wissenschaftlicher Praxis entstanden. Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht oder als Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht worden. Meine den Veröffentlichungen und Manuskripten zugrunde liegenden Beiträge sind im Folgenden genauer aufgeschlüsselt:

Applied Physics Letters 103, 123111 (2013), Kapitel 5.5: Präparation der Proben für XRD-Anwendung, Hauptteile der Vorbereitung und Planung der Messzeiten inklusive Design der Probenumgebung. Maßgebliche Beteiligung an der Durchführung des XRD-Experimentes, der Auswertung und der Interpretation der XRD-Daten. Teilnahme an der von Prof. McCord durchgeführten MOKE Mikroskopie-Messung und Mitarbeit an deren Interpretation. Maßgebliche Beteiligung an der Interpretation der Daten. Verfassung der ersten Version des Manuskripts und Mitarbeit an dessen Überarbeitung.

Manuskript, Kapitel 5.6: Präparation der Proben für XRD-Anwendung, Hauptteile der Vorbereitung und Planung der Messzeiten inklusive Design der Probenumgebung. Maßgebliche Beteiligung an der Durchführung des Experimentes, der Auswertung und der Interpretation der XRD-Daten. Verfassung der ersten Version des Manuskripts und Mitarbeit an dessen Überarbeitung.

Manuskript, Kapitel 6.2: Präparation der Proben für XRD-Anwendung, Hauptteile der Vorbereitung und Planung der Messzeiten. Maßgebliche Beteiligung an der Durchführung des Experimentes. Rekonstruktion des Realraums der beleuchteten Proben mit CXDI wurde durchgeführt von Dr. Andrej Singer. Maßgebliche Beteiligung an der Interpretation der Daten. Verfassung des Manuskripts.

Ich versichere, dass die vorliegende Dissertation weder ganz noch in Teilen Bestandteil einer anderen Studien- oder Prüfungsleistung war. Des Weiteren bestätige ich, keine früheren Promotionsversuche unternommen zu haben. Mir ist bewusst, dass Zuwiderhandlungen gegen diese Erklärung den Ausschluss von der Prüfung zur Folge haben können.

Kiel, den 30. Oktober 2016

Stjepan Božidar Hrkać