

Hochauflösende Mikrostrukturanalyse
von magnetischen
 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanopartikeln

Dissertation zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
der Fakultät für Physik
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Daniela Sudfeld
aus Dissen am Teutoburger Wald

17. Mai 2005

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Bielefeld, den 17. Mai 2005

(Daniela Sudfeld)

Gutachter:

1. Gutachter: Priv. Doz. Dr. A. Hütten
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Sauer
3. Gutachter: Prof. Dr. G. Dumpich

Datum des Einreichens der Arbeit: 17.Mai 2005

Tag der Disputation: 21. Juni 2005

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	9
	Einleitung und Zielsetzung	11
II	Grundlagen	17
1	Kolloidale Lösungen und Ferrofluide	19
1.1	Kolloide	19
1.1.1	Historische Entwicklung	19
1.1.2	Moderne Definitionen	20
1.2	Tenside und Micell-Bildung	22
1.3	Einfluß des Lösungsmittels	28
1.4	Ferrofluide und Magnetic beads	29
2	Entstehung von Nanopartikeln	33
2.1	Stabilisation von kolloidalen Lösungen	33
2.2	Entstehung von kolloidalen Systemen	34
2.3	Keimbildung, Wachstum und Reifung	36
2.3.1	Keimbildung	37
2.3.2	Wachstum	45
2.3.3	Reifung	47
2.3.4	Modell von LAMER	48
3	Magnetische Eigenschaften	49
3.1	Magnetisches Moment und Magnetisierung	49
3.1.1	Probleme zur Bestimmung des effektiven magnetischen Volumens bei Nanopartikeln	51
3.2	Superparamagnetismus	52
3.3	Stoner-Wohlfarth-Theorie	55
3.4	Blocking-Temperatur	57
3.5	Phasendiagramme	59

III	Probenpräparation und Analysemethoden	65
4	Probenpräparation	67
4.1	Cobalt und Platin	67
4.2	Binär und ternär legierte Partikel: FeCo, FePt, FeCoPt	68
4.2.1	$\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$	68
4.2.2	$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$	68
4.2.3	$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$	70
4.3	Proben für Untersuchungen	71
5	Instrumentelle Analytik	73
5.1	Chemische Konstitution und Reaktionsdynamik	73
5.1.1	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)	73
5.1.2	Magnetische Protonen-Kernspinresonanz (^1H -NMR)	78
5.2	Röntgenstrukturanalyse (XRD)	81
5.3	Magnetisierungsmessungen	84
5.3.1	Alternating Gradient Magnetometer (AGM)	84
6	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	87
6.1	Welle-Teilchendualismus von Elektronen	89
6.2	Auflösung beim TEM	91
6.2.1	Linsenfehler	94
6.3	HR-TEM	95
6.3.1	Scherzer-Defokus	97
6.3.2	Delokalisierung	98
6.3.3	Abbildungsmodi	99
6.4	Elektronenstrahl-Probe-Wechselwirkungen	104
6.5	Alternative EM-Methoden zum TEM	108
6.5.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	108
6.5.2	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)	110
IV	Ergebnisse und Diskussionen	115
7	Mikrostrukturanalyse von Co und FeCo	117
7.1	TEM-Charakterisierung	117
7.1.1	Untersuchung der Selbstorganisation	118
7.1.2	Phasenübergänge von hexagonaler zu kubischer Ordnung in 3D-Arrays	125
7.1.3	Gitterabbildungen	127
7.1.4	Morphologie	129
7.2	XRD-Charakterisierung	131
7.3	Fazit	133

8	Selbstorganisation von Co in Lösung und auf Substrat	135
8.1	TEM–Charakterisierung	135
8.2	Charakterisierung des gefrorenen Ferrofluides	136
8.2.1	Teilchengrößenverteilung	137
8.2.2	Blocking–Temperatur	137
8.2.3	Exchange–bias–Effekt	138
8.3	Fazit	139
9	Magnetismus von Co und FeCo	141
9.1	Superparamagnetismus	141
9.2	Übergang vom SP zum FM	143
9.3	Ferromagnetische Co–Nanopartikel	146
9.3.1	CoO _x –Bestimmung mittels AGM und EELS	146
9.4	Fazit	149
10	Phasenanalyse von FeCo	151
10.1	Chemische Zusammensetzung	151
10.1.1	EELS	151
10.1.2	EDX	152
10.1.3	Simulation zur chemischen Zusammensetzung	154
10.2	Modelle zur Legierungsbildung	156
10.3	Reaktionskinetik mittels FT–IR	159
10.3.1	Anbindung der Ölsäure	160
10.3.2	Thermische Zersetzung und Zersetzungsraten	160
10.4	Kinetisches Bildungsmodell versus Experiment	164
10.5	Folgen für die Herstellung	166
10.6	Legierungsnachweis über Gitterabbildung	166
10.7	Zugang zur Legierungsbildung über M(H _{ext})–Fit	169
10.8	Fazit	170
11	Reaktionen mit Platin: FePt und FeCoPt	171
11.1	¹ H–NMR: Reduktion von Pt(acac) ₂	172
11.2	Reaktionskinetik bei FeCoPt–Reaktionslösungen	175
11.3	EM–Charakterisierung von FePt	177
11.3.1	Variation der Mikroskopieparameter	177
11.3.2	Selbstorganisation	177
11.3.3	Gitterabbildungen	179
11.3.4	Phasenanalyse über Moiré–Effekte und XRD	179
11.3.5	Hell–Feld– und Dunkel–Feld–Abbildungen	183
11.3.6	EELS	183
11.4	Mikrostruktur und Legierung von FeCoPt	186
11.4.1	<i>FeCoPt-PM1</i>	186
11.4.2	Vergleich von <i>FeCoPt-PM2</i> mit <i>FeCoPt-PM3</i>	186

11.4.3 <i>FeCoPt-PM4</i>	187
11.5 Fazit	190
12 Transmissionselektronenmikroskopie im REM	195
12.1 Fazit	198
13 Zusammenfassung	199
Anhang	215
Eigene Publikationen und Präsentationen	227
Danksagung	233

Teil I
Einleitung

Einleitung und Zielsetzung

Als Ursprung der modernen Nanotechnologie und Nanomaterialien wird oft der inzwischen berühmte Ausspruch „There is plenty of room at the bottom“ von RICHARD P. FEYNMAN (Nobelpreisträger für Physik 1965), den er bei seiner berühmten Rede am 29.12.1959 am California Institute of Technology (CalTech, USA) gehalten hat, angeführt [Jor01, Jor02, Jor, Lut]. Die wörtliche Übersetzung des obigen Ausspruchs „Unten ist jede Menge Platz“ bezieht sich auf die Möglichkeit, Veränderungen von Materie in allerkleinster Dimension, eben im Nanometermaßstab (10^{-9} m = 1 Millionstel Millimeter), durchführen zu können.

Mit der praktischen Realisierung des ersten Transmissionselektronenmikroskopes (TEM) mit neu entwickelten elektromagnetischen Linsen in den 1930er Jahren von KNOLL und RUSKA (Nobelpreis 1986) ist das bis dahin als unumstößlich gegoltene Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen, bekannt als *Rayleigh*-Kriterium für Lichtmikroskope¹ übertroffen worden, so daß nun auch Strukturen kleiner als etwa 300...400 nm, was der Hälfte der Wellenlänge von sichtbarem Licht entspricht, untersucht werden konnten [WC96]. Durch kürzere Wellenlängen der Elektronen, die von der jeweiligen Beschleunigungsspannung im TEM abhängen, sind Partikelgrößen in der Größenordnung der Wellenlänge zugänglich. Die Weiterentwicklung von TEMs hat es Mitte der 1970er Jahre ermöglicht, daß mit sogenannten hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen (HR-TEM) auf atomarer Skala sogar die Gitternetzebenen von Kristallen aufgelöst werden konnten [WC96]. Beide Techniken, die der konventionellen (CTEM) und der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie, sind neben der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (AEM) ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit und werden noch ausführlich in Kapitel 6 vorgestellt.

In den 1990er Jahren haben kommerzielle Anwendungen der Informationsspeicherung und -verarbeitung eine neue Dynamik erhalten [Jor01, Jor02, Jor, Kit99, Lut]. Für die magnetische Speicherung sind magnetische Materialien mit Ein-Domänen-Bereichen oder Ein-Domänen-Teilchen interessant [Kit99]. Ein ideales Ein-Domänen-Partikel ist ein kleines Teilchen (10...100 nm), das nur eine einzige magnetische Domäne umfassen sollte. Gewöhnlich werden Teilchen mit länglicher Form oder mit einer uniaxialen Kristallsymmetrie genommen, so

¹ $\delta = 0,61\lambda/N.A.$ mit δ = kleinste auflösbare Distanz, λ = Wellenlänge des Lichtes, $N.A.$ = Numerische Apertur [WC96]

Makroskopische Technologien		Nanotechnologie
Klassische phänomenologische Physik	↔	Quantenphysik
Festkörpereigenschaften	↔	Bindungseigenschaften
dominierende bulk-/Volumeneigenschaften	↔	dominierende Oberflächeneigenschaften
Herkömmliche Materialien	↔	Neue Komponenten
Klassischer Top-down approach	↔	Selbstorganisation
Statistische Ensembles	↔	Individuelle Partikel
Ausreichend hohe Energiebereiche	↔	Energiebereich von thermischen Fluktuationen
Moderate Feldstärken	↔	Extrem hohe Feldstärken

Tabelle 1: Änderungen in den Materialeigenschaften

daß das magnetische Moment parallel zur Verlängerungsachse liegt [Kit99]. Die beiden einzigen möglichen Orientierungen, die bei den genannten Bedingungen vorhanden und für digitale Anwendungen erforderlich sind, kann man mit *Nord* und *Süd* bzw. mit „0“ und „1“ entsprechend einer Bitzelle bei der digitalen Speicherung bezeichnen. Aktuell gilt, wie anhand von zahlreichen Veröffentlichungen gesehen werden kann², das Nanopartikelsystem FePt als vielversprechender Kandidat, weil sich durch das Platin in der chemisch geordneten, tetragonalen $L1_0$ -Struktur eine hohe magnetokristalline Anisotropie einstellen kann. Erwartungsgemäß sollen mit 3 nm FePt-Nanopartikeln magnetische Speicherdichten von über 10 Tb/inch² [SW01] erreicht werden können.

Der Aufbau und die Selbstorganisation in zwei- oder dreidimensionale Strukturen von Nanostrukturen mit Partikeln als sog. „building blocks“ führen im Vergleich zu bulk-Materialien zu signifikanten Änderungen in den Materialeigenschaften und physikalischen Phänomenen auf der Nanometerskala (vgl. Tab. 1) [Lut].

Um Materialien herstellen zu können mit teilweise anderen Eigenschaften als zum Beispiel bulk-Materialien, haben sich hauptsächlich zwei Vorgehensweisen etabliert [Lut]:

1. *Top-down approach*: Durch Strukturierungsmethoden (z. B. Lithographietechniken) oder durch Zerkleinerung von bulk-Materialien werden Modifikationen kleinster Strukturen bis auf wenige Nanometer möglich.
2. *Bottom-up approach*: Durch gezielte Herstellungsmethoden (Entstehung von Nanopartikeln aus der Gasphase durch Nukleation von Nanopartikeln im übersättigten Dampf oder aus der flüssigen Phase via Hochtemperatur-Thermolyse) und/ oder Manipulationen sollen über Selbst-Organisationsprozesse kontrollierte Anordnungen der individuellen Atome und Moleküle zu Clustern und Nanostrukturen geschaffen werden.

²oft zitiert wird die Veröffentlichung von S. SUN (IBM) *et al.* in *Science* 2000 [SMW+00]

Die bottom-up Synthese von magnetischen Nanostrukturen via Selbstorganisation auf einer Längenskala von nur einigen wenigen Nanometern ermöglicht die Herstellung von granularen Strukturen. Konkret handelt es sich um magnetische Nanopartikel, die in einer gut leitenden Matrix eingebettet werden, und deren Magnetisierungen (der unterschiedlich magnetisierten Bereichen) relativ zueinander orientiert sind.

Sind ferromagnetischen Bereiche mit antiparalleler Magnetisierung durch eine „dünne“, d. h. eine von Leitungselektronen ohne Streuprozesse durchquerbare Zwischenschicht getrennt sind [BHR99, Sud], z. B. bei antiferromagnetisch gekoppelten Multilag, Spin-Valves oder granularen Legierungen, dann können die Magnetisierungen der einzelnen Lagen durch ein äußeres Magnetfeld parallel ausgerichtet werden. Dadurch sinkt der elektrische Widerstand und diesen Effekt nennt man den Riesenmagnetowiderstand (Giant Magneto Resistance, GMR).

Eine gelungene Realisierung eines solchen granularen Systems {Si-Oxid-Wafer//Cobalt(reduzierte organische Hülle)/Kupfer} mit 8 nm großen Cobalt-Nanoclustern von Ennen [ESH⁺] hat zu einer nennenswerten GMR-Effektamplitude von 4,4% bei Raumtemperatur geführt. Weiterführende Untersuchungen sollen das Grundverständnis des Magnetotransports (Magnetowiderstandseffekte, Transportphänomene und spinabhängige Tunneleffekte) und das Potential für Anwendungen in der Sensor- und Speichertechnologie solcher Systeme, bestehend aus ferromagnetischen und nicht ferromagnetischen Materialien, erforschen helfen [HSW⁺03], was aber nicht in dieser Arbeit behandelt wird.

In anderen Wissenschaften wie der Biotechnologie und Medizin werden heutzutage die bekannten Eisenoxide Fe_3O_4 und Fe_2O_3 als magnetische Komponenten in magnetischen Beads eingesetzt. Für die nächste Generation von magnetischen Markern sind besonders die synthetisierten, monodispersen ligandenstabilisierten $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanopartikel als potentielle Kandidaten interessant.

Das Potential als magnetische Marker von einigen der $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ legierten Nanopartikeln ist in [Enn03, HSE⁺04, HSE⁺05] evaluiert worden, um motivieren zu können, welchen Vorteil es hätte, die oxidierten Eisen-Partikel durch die kolloiden super- bzw. ferromagnetischen Co, FePt, CoFePt und FeCo Nanopartikel mit erhöhtem magnetischen Moment [HSE⁺04, HSE⁺05, PKA01a, MSG⁺01, DB99b, DB99a, SMD99, SMW⁺00] in der in-vitro Separation und der therapeutischen in-vivo Technologie zu ersetzen. Deswegen sind die magnetophoretischen Mobilitäten μ_m der Partikelmaterialien in demselben Medium miteinander verglichen worden. Aus dem Vergleich der magnetischen Komponenten ergibt sich, daß Partikel der Zusammensetzung $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ unter dem Gesichtspunkt der magnetophoretischen Mobilität am besten geeignet wären [HSE⁺04, HSE⁺05].

Bei dem Transport von Medikamenten auf der Basis magnetischer Marker gilt es als ein bedeutendes Ziel, eine Effizienz zu erreichen, bei der eine maximale Medikamentenkonzentration mit so wenigen Teilchen wie möglich einfach kontrolliert zum Ort des kranken Tumorgewebes transportiert werden kann [Shi02]. Die Verwendung von $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ Nanopartikeln könnte ein Schritt in die richtige

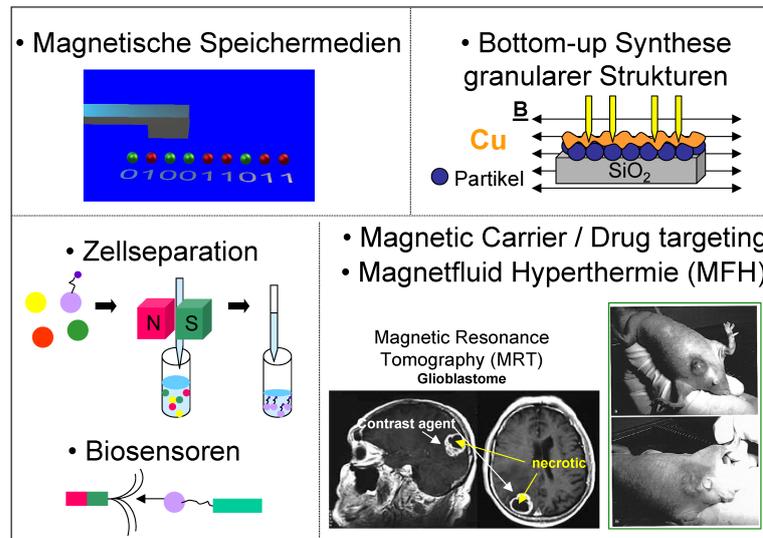


Abbildung 1: Übersicht über aktuelle und zukünftige Anwendungen von magnetischen Nanopartikeln in der Sensor- und Speichertechnologie oder für biomedizinische Zwecke wie Medikamententransport (punktgenaue Tumorthherapie), als Kontrastmittel oder zur spezifischen Zellseparation und Detektion von DNA-Molekülen.

Richtung sein. Denn Berechnungen haben gezeigt [HSE⁺04, HSE⁺05], daß im Vergleich zu Fe₃O₄ oder Fe₂O₃ nur 1/25 bzw. 1/21 der Anzahl von Partikeln des Types Fe₅₀Co₅₀ nötig wären, die auf einem Bead sitzen, um dieselbe Effizienz zu erreichen.

Obwohl die Magnetisierung von FeCo-Partikeln höher ist als die von FePt-Nanopartikel, ist eine Kombination der beiden Materialien wegen der hohen Anisotropie interessant, die FePt in der L₁₀-Phase hat. Von daher müßten idealerweise legierte (Fe_{1-x}Co_x)_{1-y}Pt_y-Nanopartikel die Anforderungen einer hohen Magnetisierung und Anisotropie z. B. für Anwendungen als magnetische Marker erfüllen können.

In dieser Arbeit wird großer Wert darauf gelegt, daß die Erforschung von magnetischen Nanopartikeln interdisziplinär motiviert ist. In der anorganischen Chemie der Universität Bielefeld (Arbeitsgruppe von Prof. P. JUTZI (AC III)) werden die monodispersen, reinen, binären und ternären legierten (Fe_{1-x}Co_x)_{1-y}Pt_y Nanopartikel in einer kolloidalen Lösung hergestellt. Die Herstellung der (Fe_{1-x}Co_x)_{1-y}Pt_y legierten Nanopartikel, die den obigen Vorstellungen entsprechen sollen und in dieser Arbeit eingehend charakterisiert worden sind, erfolgt entweder via Hoch-Temperatur-Thermolyse durch die Zersetzung von Metallcarbonyl-Precursoren oder durch die Reduktion von Metallsalzen. Die Syntheserouten werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Nur eine kombinierte Anwendung verschiedener chemischer und physikalischer Untersuchungsmethoden kann zu einem vertieften Einblick in den Ablauf von Reaktionen, das Partikelwachstum, die Morphologie, die Mikrostruktur, die Zu-

sammensetzung, die Oxidation und der Legierungsbildung führen. Vor allem die Transmissionselektronenmikroskopie spielt eine entscheidende Rolle, um die Teilchengrößenverteilung und Mikrostruktur der legierten Nanopartikel charakterisieren zu können. Verschiedene elektronenmikroskopische Methoden wie (HR)–TEM, Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM), hier allerdings in der Form von „TEM im REM“ und Rasterelektronenmikroskopie (REM) werden eingehend diskutiert in Hinblick auf eine optimale Untersuchung von Partikeln. Für die Elementaranalyse der einzelnen Legierungskomponenten und den Nachweis von Oxiden sind die Energie-dispersive Röntgenanalyse (EDX) im Nanoprobe Mode bzw. die Elektron-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) eingesetzt worden.

Zur Erzielung bestimmter magnetischer Eigenschaften wie z. B. der Ferro- oder Superparamagnetismus, das magnetische Moment und somit Magnetisierung oder eine magnetokristalline Anisotropie sind bestimmte Teilchengrößen, Morphologien und Kristallstrukturen notwendig. Diese werden durch Strukturbildungsprozesse auf den relevanten Längenskalen und durch magnetische Interaktionen in den Nanopartikelmonolagen mit unterschiedlichen Koordinationen beeinflusst, wobei die Wechselwirkungen der stabilisierenden Liganden ein wichtiger Faktor ist.

Neben den Untersuchungen der Reaktionsdynamik sollen Analysen der Struktur der produzierten Nanopartikel zum Verständnis der Entstehungsmechanismen von nanopartikulären Systemen beitragen. Ein Hauptproblem bei der Charakterisierung von magnetischen Nanopartikeln stellen die fehlenden Analyseverfahren zum Partikelwachstum und zur Stabilisierung der gebildeten Nanoteilchen dar. In dieser Arbeit wird deshalb von der meßbaren Precursorzersetzung über verschiedene Wachstumsmodelle auf den Bildungsmechanismus der legierten Cluster geschlossen. Die Problematik, daß effektive magnetische Volumen der Partikel nicht bestimmen zu können, führt zu einer unvollständigen Auswertung der Magnetisierung der legierten Partikel. Letztendlich konnte ein anderer experimenteller Nachweis, ob die legierten Partikel eine core-shell-Struktur haben oder legiert sind, als der in dieser Dissertation erbrachte, nicht vorgenommen werden. Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen und chemischen Analysen von legierten $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanopartikeln folgt im Ergebnisteil IV.

In **Kapitel 7** wird die Analyse der Mikrostrukturen von Cobalt und FeCo-Partikeln, die mittels HR-TEM und XRD bestimmt worden sind, vorgestellt. Neben der Selbstorganisation und Morphologie der Nanopartikel sind Phasenübergänge von einer hexagonalen zu einer kubischen Ordnung in künstlichen drei-dimensionalen Übergitterstrukturen untersucht worden, bei denen wie bei bulk-Materialien Gitterdefekte und Zwillingsgrenzen auftreten.

Kapitel 8 behandelt die Selbstorganisation von ligandenstabilisierten Kobalt-Nanoteilchen, die ausgehend vom ferrofluiden Zustand in der Lösung bis hin zur Bildung von Monolagen auf unterschiedlichen Substraten untersucht worden sind. Zur Teilchengrößencharakterisierung in dem gefrorenen Ferrofluid sind SQUID-

Messungen als Mikrostruktursonde eingesetzt worden. Der Vergleich von TEM- und SQUID-Messungen erlaubt Rückschlüsse über die Umsetzung der Teilchengröße im Ferrofluid auf diejenige der Monolage im Festkörper.

Die Ergebnisse zum superparamagnetischen und ferromagnetischen Verhalten bei Raumtemperatur von Cobalt und FeCo-Teilchen wird in **Kapitel 9** in Abhängigkeit des mittleren Teilchendurchmessers präsentiert. Mit Hilfe von *Langevin*-Fits, in die die kompletten Teilchengrößenverteilungsfunktionen aus den TEM-Statistiken eingehen, ist es möglich, die mit AGM und MOKE gemessenen, superparamagnetischen $M(H_{ext})$ -Kurven anzufitten und daraus den Grad der Oxidation der Partikel abzuschätzen. Zudem ist mittels EELS eine Oxidation der Oberflächen der Co-Partikel festgestellt worden, deren Einfluß auf die magnetischen Messungen erläutert wird.

Kapitel 10 beschäftigt sich mit der Phasenanalyse von binär legierten FeCo-Nanopartikeln. Resultierend aus der Abhängigkeit der FeCo Konzentrationen, die orts aufgelöst mittels EDX im Nanoprobe mode bestimmt worden sind, von der mittleren Teilchengröße ist der Bildungsprozeß einer ausgebildeten Schalenstruktur im metallischen Kern aus reinem Eisen und FeCo modelliert worden. Diese Resultate haben weitere quantitative Untersuchungen im Rahmen des erweiterten *LaMer*-Modells motiviert, so daß die Zersetzungsraten der Metallcarbonylprecursoren mit Hilfe von FT-IR-Spektroskopie bestimmt worden sind. Um aufzuklären, ob es sich bei FeCo-Teilchen um core-shell-Teilchen oder um legierte Teilchen handelt, wird ein Legierungsbeweis über die Analyse von Gitterabbildungen und über einen $M(H_{ext})$ -Fit geführt. Ein Vergleich der nach dem erweiterten *LaMer*-Modell berechneten experimentell bestimmten Werte der Sättigungsmagnetisierung als Funktion des Teilchendurchmessers schließt die Auswertung ab. Die Partikelbildung aus homogener Lösung zur Herstellung von FeCo-Teilchen wird um die Reduktion eines Platinsalzes erweitert, um ternär legierte $(Fe_{1-x}Co_x)_{1-y}Pt_y$ -Nanopartikel zu produzieren. Die Ergebnisse von 1H -NMR bzw. FT-IR-Messungen zum Einfluß des Platinsalzes, der Reaktionsdynamik und der Entstehung von Nebenprodukten werden in **Kapitel 11** vorgestellt. Erste Ergebnisse zur Strukturanalyse anhand von TEM-Charakterisierungen und XRD-Untersuchungen geben deutliche Indizien für eine Legierung der Partikel.

Abschließend wird in **Kapitel 12** festgestellt, daß die Integration einer STEM-Detektor-Einheit im herkömmlichen REM zu einer besseren Auflösung und flexibleren Kombination von unterschiedlichen Kontrast- und Aufnahme-Modi führt. Damit ist eine komfortable und zeitsparende Untersuchung von fast einem Dutzend Partikel-TEM-Grid-Proben im Rasterelektronenmikroskop verbunden, so daß die Rastertransmissionselektronenmikroskopie zu einer bevorzugten Untersuchungsmethode zur Charakterisierung von Nanopartikeln wird.

Teil II

Grundlagen

Kapitel 1

Kolloidale Lösungen und Ferrofluide

Aufgrund der Vielfalt von magnetischen Nanopartikeln/ Beads und Ferrofluiden, die heutzutage kommerziell erhältlich sind und interdisziplinär eingesetzt werden, existieren keine eindeutigen Definitionen bzgl. kolloidalen Lösungen und Ferrofluiden. Je nach Anwendung, Zielsetzung und in welchem Teilgebiet Nanopartikel eingesetzt werden, können verwendete Begriffe mißverstanden werden. Erfahrungsgemäß gibt es auch Doppelbelegungen von Begriffen wie z. B. „carrier“. Die folgende kleine Zusammenstellung wird ohne Anspruch auf Vollständigkeit und absoluter Eindeutigkeit gegeben. Lediglich sollen betont die Begriffe klar beschrieben werden, die zum Design und für eine konsistente Charakterisierung der im Labor hergestellten magnetischen Nanopartikel für diese Arbeit erforderlich sind.

1.1 Kolloide

1.1.1 Historische Entwicklung des Begriffs „Kolloide“

Der Terminus „Kolloide“ (griech.: kolla = Leim und eidos = Form, Aussehen) geht auf den Physiker THOMAS GRAHAM (1805 – 1869) zurück, der 1861 leimähnliche Substanzen, als Urtypus der Kolloide, durch ein Dialyseexperiment¹ entdeckt hat [Ben, Ost21, Rö04, Son77, Sta60]. Er hat das Dialysiervermögen der gelösten Teilchen mit ihrer Kristallisationsfähigkeit in Beziehung gesetzt und demzufolge zwischen Kristalloiden und Kolloiden unterschieden. Nach GRAHAM würden alle kristallisierten Substanzen in Lösung in kleine Teilchen zerfallen, große Diffusionsgeschwindigkeit besitzen und dialysierbar sein; Kolloide hingegen sollten nicht kristallisieren, kleine Diffusionsgeschwindigkeit besitzen und nicht dialysierbar sein. Später ist erkannt worden, daß auch kristallisierbare Stoffe in Form kolloider Lösungen wie Kolloide in kristallisiertem Zustand erhalten werden können.

¹Als Dialyse bezeichnet man die Diffusion gelöster Stoffe durch Membranen

GRAHAM sprach auch als erster von „einer besonderen Art der Aggregation als kolloider Bedingung der Materie“, womit er die Eigentümlichkeiten von Kolloidlösungen auf die relative Größe ihrer gelösten Teilchen zurückgeführt hat. Denn „kolloid“ oder „kolloidal“ bezeichnet keine Stoffeigenschaft, sondern einen Zustand. Unter geeigneten Bedingungen können grundsätzlich alle Stoffe in einem kolloiden Zustand erscheinen. Kolloides Eis ist ein bekanntes Beispiel dafür, wie mannigfaltig der kolloide Zustand von ein und demselben Stoff, in diesem Fall Wasser, sein kann [Ost21, Rö04].

Die Kolloidchemie befaßt sich mit dem kolloiden Zustand der Materie, z. B. mit den Wechelswirkungen von Teilchen, ausgedehnten Grenzflächen, Oberflächenenergien, ihre gezielte Beeinflussung und praktische Anwendung [Ost21, Rö04].

1.1.2 Moderne Definitionen des Kolloidbegriffs

Da gegenwärtig keine scharfen physikalisch-chemisch definierten Abgrenzungen [Sta60, Rö04] des Begriffs „Kolloide“ existieren, stammen die modernen Definitionen von OSTWALD, VON WEIMARN, STAUDINGER, STAUFF, LANDAU, DERJAGUIN und anderen.

Die folgende Aufzählung von konventionellen Einteilungen kolloider Systeme beginnt mit der gebräuchlichsten Definition, nämlich der über die Teilchengröße. Danach wird heute als Kolloid ein Aggregat bezeichnet, welches eine lineare Dimension zwischen einem Nanometer ($\approx 10^5$ Atome) und einem Mikrometer ($\approx 10^{12}$ Atome) besitzt [Hun93, Rö04, Son77]. STAUFF [Sta60] hat damals zu bedenken gegeben, daß die Festlegung von nur einer Lineardimension als kennzeichnende Größe kritisch sein kann, denn sie träfe nur dann exakt auf den Idealfall zu, wenn alle drei Raumrichtungen gleich sind wie z. B. bei einem sphärischen Teilchen. Eine Extremalbedingung ist eigentlich nur für die untere Grenze gegeben [Rö04, Son77]. Diese besteht darin, daß überhaupt eine Grenzfläche existieren muß, so daß zwischen inneren Atomen und Grenzflächenatomen unterschieden werden kann. Denn disperse Systeme stellen einen Zwischenzustand der beiden Grenzfälle einer homogenen/ einphasigen und einer heterogenen/ mehrphasigen Mischung dar.

SONNTAG [Son77] hat jede einzelne Phase für sich als homogen definiert, wenn es keine Inhomogenitäten wie Fluktuationen, Kristallgitterdefekte usw. gibt, die selbst wiederum als Teilchen verstanden werden könnten. Demzufolge ist ein kolloides System immer mindestens zweiphasig, weil neben den physikalischen und chemischen Eigenschaften disperser Systeme vor allem die Grenzflächenerscheinungen² die Eigenschaften maßgebend bestimmen [Son77].

Mit anderen Worten, wie klein darf ein disperses Teilchen sein, ehe man von einem Vorliegen einer neuen Phase sprechen kann? Eine Abschätzung von SONN-

²hierbei geht es um den Zustand der Phasengrenze zwischen zwei bestehenden homogenen Phasen

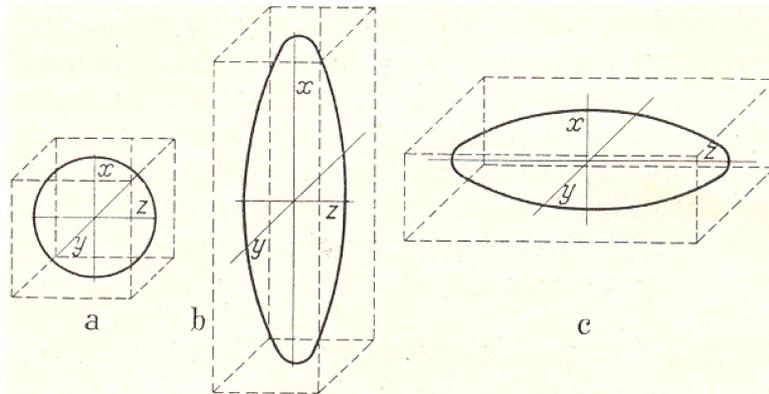


Abbildung 1.1: Gestalttypen. (a) Kugel (Sphärokolloide), (b) gestrecktes Ellipsoid (Linearkolloide), (c) abgeplattetes Ellipsoid (Laminarkolloide) (im Schnitt in reguläre Körper eingezeichnet) [Sta60].

TAG [Son77] macht eine untere Grenze von 1 nm plausibel. Dabei wird vorausgesetzt, daß ein Teilchen nicht nur aus einer Oberflächenschicht besteht, die je nach Stoffeigenschaft zwischen 0,5 und 2 nm dick sein kann. Deshalb muß die Teilchenabmessung in allen drei Raumrichtungen mindestens die zweifache Dicke der Oberflächenschicht übersteigen.

Kolloide sind gerade wegen ihrer stark gekrümmten Oberfläche interessant für die Diskussion von Grenzflächen, da bei ihnen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen so groß ist, daß ihre Eigenschaften durch die Prozesse an der Oberfläche dominiert werden [Atk96, Ost21, Tak99]. Weil die Zahl der energiereicheren Oberflächenatome nicht mehr vernachlässigbar gegenüber der Zahl der Atome im Phaseninneren ist [Rö04], werden Kolloide auch als Teilchen definiert, deren freie Enthalpie wesentlich vom Zustand und der Größe der Grenzfläche bestimmt wird. Mono- oder isodispers sind wortgetreu nur Kolloidteilchen von einheitlicher Größe; jedoch werden heutzutage auch Teilchen mit einer Standardabweichung von maximal \pm zehn Prozent [Tak99] in ihrer Teilchengrößenverteilung so bezeichnet. Andernfalls, d. h. wenn die Dispersion aus mehreren einzelnen Teilphasen verschiedener Größen zusammengesetzt sind, sind die Partikel poly- oder heterodispers [Rö04].

OSTWALD hat eine Einteilung nach der Morphologie (Abb. 1.1) analog zu geometrischen Körpern vorgenommen, was heutzutage trivial erscheinen mag. Jedoch gibt es gegenwärtig Publikationen, z. B. [DCA⁺04, PWGES98, PKA01a, PZEA02], in denen die Unterscheidung von Partikeln nach ihrer Morphologie, d. h. Sphären oder Rods beispielsweise, thematisiert wird. Damit zusammen hängen natürlich verschiedene Fragestellungen. Zum Beispiel, ob es möglich ist, durch die gezielte Beeinflussung der Morphologie der Cluster bei der Synthese, durch anisotropes Wachstum die Formanisotropie, z. B. bei einer Stabmicelle, und damit verbunden, die magnetischen Eigenschaften von nicht sphärischen Teilchen zu beeinflussen. Oder, in wieweit kann die beobachtete Partikelgestalt alleine durch

EM-Mikroskopietechniken zu Stande kommen und wie kann die tatsächliche Partikelgestalt mittels TEM, z. B. durch Kippserien, fundiert nachgewiesen werden. Ebenso stammt von OSTWALD die Klassifizierung nach den Aggregatzuständen³ von dispergierten Substanzen⁴ im Dispersionsmittel. Der letzten Kategorisierung gehören neben homogenen, nicht realisierbaren Systemen (g—g) Mineralien mit gasförmigen (g—s), flüssigen (l—s) oder festen (s—s) Einschlüssen⁵, Aerosole⁶, Schaum (g—l), Emulsionen (l—l) und die meisten kolloiden Systeme, die Dispersionen, (s—l) an [Hun93, Ost21, Rö04, Son77, Sta60, Tak99].

Auf die zahlreichen Varianten weiterer Einteilungsmöglichkeiten wie chemische Zusammensetzung (organisch oder anorganisch), Verhalten gegenüber dem Dispersionsmittel/ Wasser (lyophob/ hydrophob⁷ oder lyophil⁸/ hydrophil⁹), beliebig wiederholbare Redispersierbarkeit in den kolloiden Zustand¹⁰ (reversibel oder irreversibel), Beweglichkeit und Zusammenhalt der dispergierten Substanz (kohärent oder inkohärent) und Bindungsart zwischen den Atomen der Kolloidteilchen¹¹ (Dispersoid/ Dispersionskolloide oder Makromoleküle/ Molekülkolloide oder Assoziations-/Micellkolloide¹²) wird an dieser Stelle nicht explizit eingegangen, sondern auf die einschlägige Literatur verwiesen, z. B. [Hun93, Ost21, Rö04, Son77, Sta60, Tak99].

1.2 Tenside und Micell-Bildung

Dieser Abschnitt beginnt mit den aus der Literatur bekannten Eigenschaften grenzflächenaktiver Substanzen. Generell werden Verbindungen, deren Moleküle bei der Polymerisation eine oder mehrere konstitutionelle Einheiten bilden können, als Monomere bezeichnet. Die Entstehung von Polymeren ergibt sich, wie der Name schon sagt, durch Wiederholungen von Monomeren im Sinne von „building units“ [RBH⁺], wie es beispielsweise in Abbildung 1.2 schematisiert ist [Huc00]. An dieser Stelle sei kurz erwähnt, daß Monomere im Zusammenhang mit der Keimbildung (vergleiche Abschnitt 2) auch als Nukleationskeime angesehen werden.

Die populärsten Tenside, die auch als Liganden, Detergenzien oder Surfac-

³fest (solid, s), flüssig (liquid, l), gasförmig (gasiform, g)

⁴kolloider Anteil steht bei den Kombinationen stets an erster Stelle

⁵Gläser und Legierungen

⁶dazu zählen Nebel (l—g), Rauch und Staub (s—g)

⁷wörtl.: Lösungsmittel-/ Wasser-meidend

⁸nur lyophile Systeme sind thermodynamisch stabil

⁹wörtl.: Lösungsmittel-/ Wasser-liebend

¹⁰z. B. nach Entfernen des Dispersionsmittels

¹¹nach der Konvention von STAUDINGER

¹²bezieht sich auf die Assoziationen von grenzflächenaktiven Stoffen (Tensiden) in Lösungen

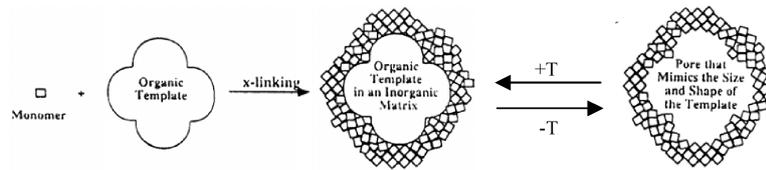


Abbildung 1.2: Dieses Schema soll nur prinzipiell veranschaulichen, wie Monomere als „building units“ genutzt werden können. (Konkret geht es in der Literaturstelle [Huc00] um eine organische Template-Anordnung zur Herstellung von nanoporösem amorphem Silizium. Dabei ist eine organische Maske verwendet worden, die nach der Synthese von anorganischem Material umgeben ist, dessen Liganden-Anordnung die Form und Morphologie der fertigen Siliziumphase vorgibt.)

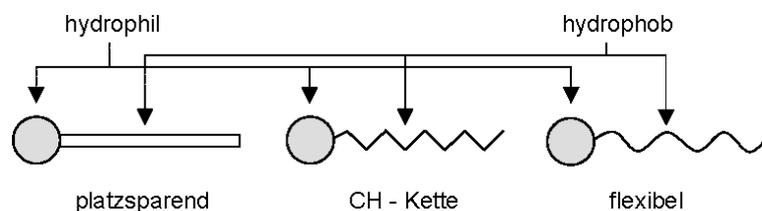


Abbildung 1.3: Darstellungsformen von Tensidmolekülen mit polarem Kopf und unpolarem Schwanz, die jeweils andere Eigenschaften betonen nach [Hun93, Rö04].

tants¹³ bezeichnet werden, sind wohl Seifen¹⁴, die normalerweise nichts anderes sind als Natrium- oder Kaliumsalze von organischen Fettsäuren wie Ölsäure oder Stearinsäure [Hun93].

Wie in Abbildung 1.3 schematisch gezeigt, sind Tenside amphiphile, bifunktionelle Verbindungen mit mindestens einem hydrophoben/ apolaren und einem hydrophilen/ polaren Molekülteil. Der hydrophobe Rest ist zumeist eine möglichst lineare Kohlenwasserstoffkette (CH) mit acht bis 22 Kohlenstoffatomen (C). Wenn der Ligand vollkommen ausgedehnt ist, dann hat der Querschnitt eine Größenordnung von ungefähr $0,2 \text{ nm}^2$ [Hun93, Rö04].

Wenn Liganden, wie z. B. Ölsäure, eine *cis*-Doppelbindung haben, wird die CH-Kette eher steifer und in ihrer Bewegung bzw. lateralen Wechselwirkung zwischen den Molekülen eingeschränkt. Genauer gesagt, ist die Flexibilität des hydrophoben Schwanzes durch den Freiheitsgrad der Rotation um die *cis*-Doppelbindung beschränkt. Daraus folgt einerseits ein geringerer Schmelzpunkt¹⁵; andererseits ein flexibleres, weniger rigides Verhalten an den Grenzflächen.

¹³Im Englischen gebildetes Kunstwort durch Abkürzung von „surface active agent“ [Rö04, Son77]

¹⁴Hauptbestandteile von Seifen sind Stearate und Oleate [Hun93]

¹⁵Durch Hydrieren wird mittels eines Katalysators Wasserstoff an die *cis*-Doppelbindungen von ungesättigten Fettsäuren, bei denen mindestens eine Kohlenstoff-zu-Kohlenstoff-Bindung nicht mit H abgesättigt ist, angelagert. Dadurch lagert sich die *cis*-Form in eine *trans*-Form um (vgl. Abb. 1.4) und ein erhöhter Schmelzpunkt der Fettsäure ist die Folge [fgEeV]

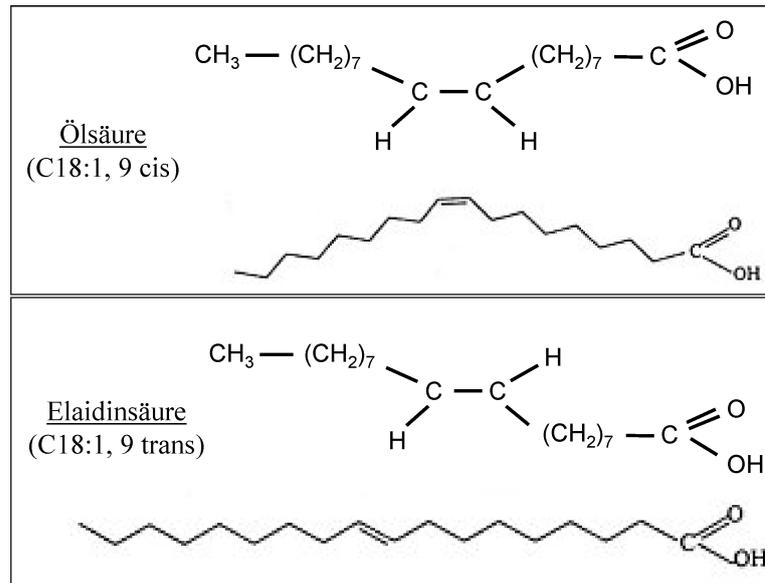


Abbildung 1.4: cis/ trans-Isomerisierung der Ölsäure. Während bei der cis-Form die beiden Wasserstoffatome an den durch die Doppelbindung verknüpften Kohlenstoffatomen auf der gleichen Seite positioniert sind, liegen sich bei der trans-Form diese zwei Wasserstoffatome diagonal gegenüber [fgEeV].

Shukla *et al.* [SLJW03] haben FT-IR-Untersuchungen an FePt-Nanopartikeln zur Überprüfung der Anbindung von Liganden bestehend aus einer Mischung von Ölsäure und Ölämin, die eine 2 nm Ligandenhülle ausbilden, durchgeführt. Die FT-IR-Spektren belegen, daß während der Synthese eine cis/ trans-Isomerisierungsreaktion der Ölsäure, und eventuell auch des Ölämines, stattfindet. Hierbei deutet die Streckung der C-H-Bindung, die benachbart zur C=C-Doppelbindung ist, auf eine Umsetzung der Alkylketten vom Oleyl, der cis-Form der Ölsäure: cis-9-Octa-decenol, in die Elaidinsäure, die trans-Form der Ölsäure: trans-9-Octa-decenol bzw. Elaidinamin hin, vergleiche Abb. 1.4 aus [fgEeV].

Die Existenz der Elaidin-Gruppen an den FePt-Oberflächen ist in sofern bedeutsam, weil die unterschiedlichen räumlichen Strukturen der cis- und trans-Formen eine unterschiedliche Packung der Alkylketten erwarten lassen, was wiederum direkt die Selbstanordnung der Partikel aufgrund von Oberflächeneigenschaften auf Substraten beeinflusst.

Solange die einzelnen Tensidbestandteile unterschiedlich löslich sind, macht es einen Unterschied, in welchen Dispersionsmedien sie eingesetzt werden. Mit anderen Worten haben Moleküle die Tendenz, sich an der Grenzfläche zwischen zwei Lösungsmittelphasen zu akkumulieren, so daß natürlicherweise der polare Teil des Tensids mehr in die polarere Phase eintauchen kann; der apolare Teil dementsprechend. Diese Eigenschaft, sich der attraktivsten Umgebung

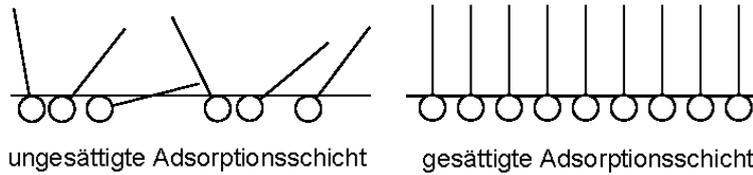


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Anordnung von Tensidmolekülen an der Phasengrenze nach [Son77].

anzupassen, hat zur Folge, daß die Tenside an beliebigen Flächen¹⁶ in einer Monolage adsorbieren [Hun93, Rö04]. Die Menge, die an der Grenzschicht adsorbiert wird, ist proportional zu der konzentrationsabhängigen Grenzflächen­spannung [Son77]. Je länger die Kettenlänge des unpolaren Restes ist, desto stärker ist die Anreicherung¹⁷ [Son77]. Beim Überschreiten einer kritischen Micell-Bildungskonzentration (Abk.: c_m , cmc, KMK)¹⁸ bleibt die Monomerkonzentration praktisch konstant und die überschüssigen Tensid-Moleküle bilden Micellen.

Veranschaulichen kann man sich den Sättigungszustand einer Adsorptionsschicht wie es in Abb. 1.5 gezeigt ist. Bei geringen Oberflächenkonzentrationen, bei denen den Tensidmolekülen ausreichend Platz an der Oberfläche zur Verfügung steht, werden die Alkylketten auf der Oberfläche mehr oder weniger geneigt angeordnet sein. Mit zunehmender Konzentration steigt wie erwartet auch die Adsorptionsfähigkeit bis zu einem bestimmten Grenzwert an, bei dem die adsorbierten Moleküle anfangen, aufgrund der gegenseitigen Anziehung der Kohlenwasserstoffketten, lateral miteinander zu interagieren. Bei einer gesättigten Adsorptionsschicht sind die Tensidmoleküle mit ihren Kohlenwasserstoffketten senkrecht zur Phasengrenze orientiert. Je dichter die Packung der adsorbierten Moleküle ist und je größer die Wechselwirkungsenergie ungleichartiger Moleküle ist, um so stärker wird die Grenzflächen­spannung herabgesetzt werden [Son77].

Die Abhängigkeit der Oberflächen­spannung σ von der Konzentration c und der damit verbundene Vorgang der Micell-Bildung¹⁹ sind in Abbildung 1.6 gezeigt. Die hydrophoben Molekülreste der Tenside liegen im Inneren der Aggregate und werden durch die hydrophobe Wechselwirkung zusammengehalten. Tatsächlich versteht man darunter die Ausscheidung unpolarer Moleküle aus wässrigen Phasen aufgrund einer zu geringen Wechselwirkung zwischen Wasser und dem unpolaren Rest. Die hydrophilen Gruppen sind dem Wasser zugewandt, so daß die Kolloide löslich sind. Da die Wechselwirkung der Wassermoleküle zu den polaren Gruppen viel stärker ist, dominieren sie die Erniedrigung der Oberflächen­spannung

¹⁶auch z. B. an den Gefäßwänden

¹⁷Im Gegensatz zu Alkoholen können Tenside schon bei viel niedrigeren Konzentrationen an Grenzflächen stark angereichert werden

¹⁸Beachte: der KMK-Wert ist abhängig von der Tensidsorte

¹⁹Aggregation zu Micellen ist eine Basiseigenschaft von Tensiden [Hun93, Rö04, Sta60]



Abbildung 1.6: Konzentrationsabhängigkeit von der Oberflächenspannung $c(\sigma)$ [Rö04]. Die Grenzfläche L/V besteht zwischen der Flüssigkeit (engl.: liquid phase, Abk.: L) und Luft (engl.: vapor phase, Abk.: V).

nung, besonders wenn die Moleküle senkrecht zur Phasengrenze ausgerichtet sind [Rö04, Son77].

Eine inverse Micelle entsteht durch Lösung von Tensiden in unpolaren Lösungsmitteln. Dabei sind die hydrophilen Gruppen zusammen mit Wasser im Inneren der Micelle und die Löslichkeit vermitteln die, dem Lösungsmittel zugewandten, Reste.

Neben der Konzentration sind vor allem der Volumenbedarf und die Querschnittsfläche vom hydrophoben und hydrophilen Rest verantwortlich für die Gestalt von Micellen²⁰ [Hun93, Rö04, Sta60]. Wie die verschiedenen, physikalischen Eigenschaften, z. B. die Oberflächenspannung, bei der Micell-Bildung im Einzelnen von der Konzentration abhängen, ist in Abbildung 1.7 für wässrige Lösungen gezeigt [Rö04].

Zudem findet laufend ein schneller Austausch von Monomeren innerhalb und außerhalb der Micelle statt. Die Verweilzeit eines Monomers in der Micelle hängt hauptsächlich von der Größe des hydrophoben Restes ab. So beträgt die Verweilzeit eines C8-Tensides ungefähr $0,1 \mu\text{s}$ und die eines doppelt so großen Tensides C16 ca. 1 ms. Eine längere Lebensdauer haben dagegen die Micellen selbst [Rö04].

Während des Nanopartikelwachstums binden die Liganden reversibel an die Clusteroberfläche an und bilden eine dynamische organische Hülle, die die Cluster stabilisiert. Dabei wird bei der Herstellung der Nanopartikel oft ein binäres Tensidgemisch, üblicherweise Ölsäure und Tri-octyl-phosphin-oxid (TOPO) oder Ölsäure und Ölämin, genommen, weil die Kombination der unterschiedlich stark anbindenden Liganden eine definierte Wachstumskontrolle erlaubt [PKA01a].

²⁰Kugeln, Scheibchen, Stabmicellen

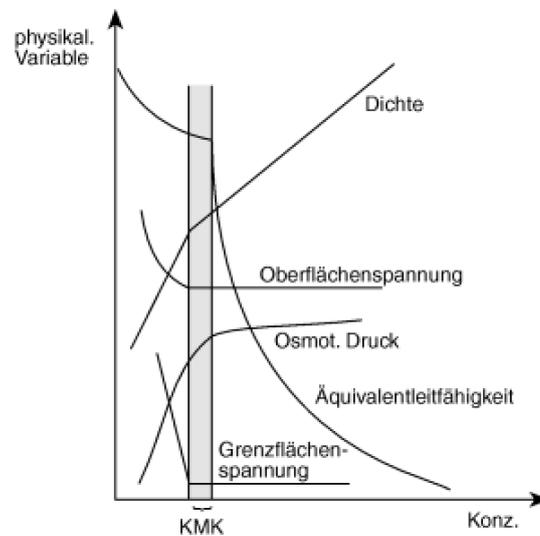


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Konzentration von verschiedenen physikalischen Größen bei der Micell-Bildung nach [Atk96, Rö04].

Beispielsweise ist das TOPO sowohl ein schwacher²¹ als auch aktiver Ligand [Enn03, Na100, WSE⁺b], der die Kohlenmonoxid-Produktion erhöht und die Zersetzung von Precursoren beschleunigt. Eine starke Abhängigkeit der Zersetzungsrate von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ von der TOPO-Konzentration, d. h. je mehr TOPO eingesetzt wird, desto schneller zersetzt sich das $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ist das Ergebnis von FT-IR-Untersuchungen in [WSE⁺b]. Werden Partikel beispielsweise nur mit TOPO stabilisiert [DB99b], sind breite Größenverteilungen aufgrund starker Agglomerationen, *Ostwald*-Reifungsprozesse (siehe Abschnitt 2) und geringer Stabilisierung typisch.

Während das Ölammin an das FePt-Partikel bindet, indem es ein Donor-Elektron des Stickstoffs von der NH_2 -Gruppe abgibt, bindet die Ölsäure (Abb. 1.4) entweder verbrückend, so daß beide Sauerstoffatome an der Partikeloberfläche anbinden, oder eben nicht verbrückend an, so daß nur ein Sauerstoffatom an die Oberfläche anbindet und es ein freies Carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$) gibt [SLJW03].

Die gezielte Substitution von Liganden soll idealerweise den Austausch von apolaren Lösungsmitteln, in denen die Nanokristalle ursprünglich hergestellt werden, mit wässrigen Lösungsmitteln ermöglichen, so daß biokompatible Ferrofluide entstehen. Einige Ansätze zur Realisierung dessen werden in Abschnitt 1.3 geschildert.

²¹durch schwache Oberflächenanbindung wird das Partikelwachstum gefördert

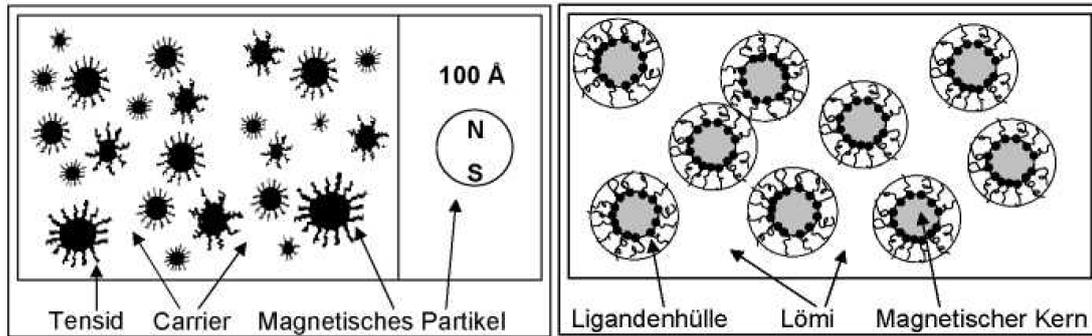


Abbildung 1.8: Links: Modell eines Ferrofluids mit drei Komponenten nach [RMC95]. Der Nordpol *N* und Südpol *S* sollen, analog eines Stabmagneten, verdeutlichen, daß ferromagnetische Partikel Bestandteil eines Ferrofluides sind. Rechts: Gebräuchliche Definition eines monodispersen Ferrofluides, schematisch dargestellt.

1.3 Einfluß des Lösungsmittels

Im Vordergrund bei der Behandlung des Einflusses von Lösungsmitteln²² steht die physikalische Auflösung²³, bei der sich am gelösten Stoff nach Entfernen des Lösungsmittels, z. B. durch Eintrocknen, im wesentlichen nichts geändert hat.

Im Prinzip löst sich ein Feststoff auf, indem sich jeweils die äußeren, in Berührung mit dem Lösungsmittel befindlichen Moleküle oder Ionen aus dem Kristallgitter durch z. B. Diffusion frei zwischen den Lösungsmittelmolekülen bewegen können. Dieser Auflösungsprozeß dauert so lange, bis die Lösung gesättigt ist oder sich alle Kristalle aufgelöst haben [Rö04].

Um die Löslichkeit und Auflösengeschwindigkeit zu verbessern oder Konzentrationsvariationen und Größenkontrollen zu ermöglichen, werden vor allem Tenside (siehe Abschnitt 1.2) eingesetzt, die ansonsten schlecht lösliche Stoffe löslich und somit die Lösung stabiler machen können. Ebenfalls helfen sie durch eine sterische Abschirmung, Ausflockungen durch Zusammenklumpen von Partikeln zu verhindern. In [Enn03, Woj02] sind Verdunstungs- und Eintrocknungsprozesse der in Bielefeld hergestellten Lösungen im Vakuum oder an Luft durch Aufschleudern/Spin-coating, Tropfen oder Dippen näher untersucht worden. Je nachdem, ob ein schnelles oder langsames Eintrocknen für die Probenpräparation erforderlich gewesen ist, sind dementsprechende Lösungsmittel mit unterschiedlichen Siedetemperaturen eingesetzt worden.

Im Zusammenhang mit Ferrofluiden werden „carrier“ oft auch im Sinne eines flüssigen Mediums als „carrier liquid“ verstanden, in dem die gelösten Feststoffe als Träger, so wie sie im Abschnitt 1.4 definiert und in Abbildung 10.2 dargestellt sind, und Tenside enthalten sind [Bus, RMC95, MVP95]. RAJ hat behauptet

²²kurz: Lömi

²³Im Gegensatz zur physikalischen Auflösung bleibt bei der chemischen Auflösung eine neue Substanz zurück [Rö04]

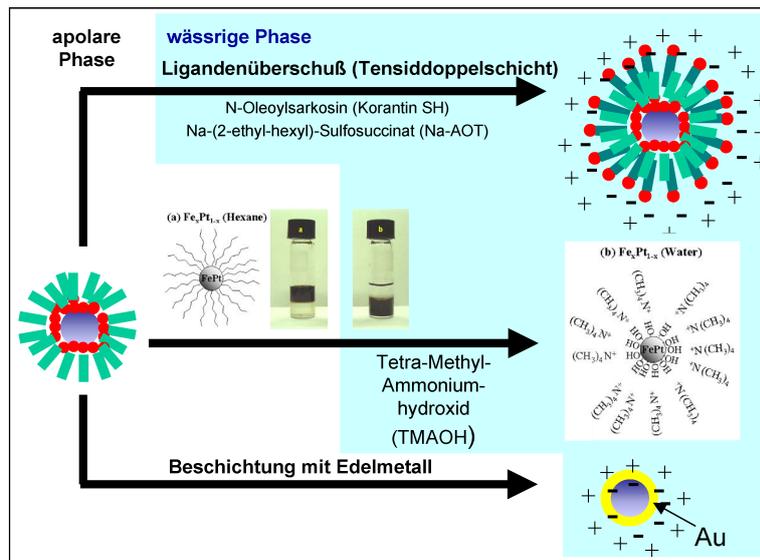


Abbildung 1.9: Schema zum Lösungsmitteltransfer über die Ausbildung einer Tensiddoppelschicht durch Ligandenüberschuß [Bus], die Verwendung von Tetra-Methyl-Ammonium-Hydroxid (TMAOH) [SM, SMLMF04] oder eine Beschichtung mit einem Edelmetall.

tet [RMC95], daß die Auswahl des carriers hauptsächlich für sämtliche physikalischen Eigenschaften eines Ferrofluides verantwortlich ist. Heutzutage wird eher die Meinung vertreten, daß vor allem durch die Tenside die Eigenschaften solcher kolloidalen Lösungen erheblich beeinflusst werden und die ligandenstabilisierten Partikel auch in verschiedenen Lösungsmitteln stabil bleiben ohne ihre Eigenschaften signifikant zu ändern.

Ziel einer jeglichen biologischen Anwendung von chemisch hergestellten Partikeln ist der Austausch von apolaren Lösungsmitteln durch organische Lösungsmittel. Durch eine Funktionalisierung der richtigen Liganden, sollen die magnetischen Partikel in wässrigen Lösungsmitteln redispersiert werden können und ebenfalls eine stabile Lösung ergeben. Das Schema 1.9 zeigt verschiedene, erfolgsversprechende Durchführungsweisen: 1. die Ausbildung einer Tensiddoppelschicht durch Ligandenüberschuß [Bus], 2. die Verwendung von Tetra-Methyl-Ammonium-Hydroxid (TMAOH) [SM, SMLMF04] und 3. die elektrostatische Variante durch eine Beschichtung mit einem Edelmetall wie beispielsweise Gold.

1.4 Ferrofluide und Magnetic beads

Da jede Anwendung ihre eigenen Voraussetzungen und Zielsetzungen mit sich bringt, müssen die Ferrofluide einerseits thermisch und kolloidal stabil sein. Andererseits können sie durch eine geeignete Funktionalisierung mit Liganden nicht-toxisch, d. h. biokompatibel chemisch synthetisiert werden, so daß sie z. B. zur Molekül-Detektion mittels eines magnetoresistiven Biosensors

oder für den Medikamenten-Transport in der Krebstherapie, in-vitro und in-vivo Technologie, eingesetzt werden können [HSE⁺04, HSE⁺05, RBH⁺, SEH⁺05].

Wie das englische Wort „carrier“ schon sagt, versteht man darunter bestimmte Stoffe oder Trägermoleküle, die den Transport von Substanzen oder bestimmten Wirkgruppen an ihren Erfolgsort im Körper besorgen. Ein sehr bekanntes Beispiel aus der Biochemie ist das Hämoglobin, das als Sauerstoffträger im Blut²⁴ fungiert [Rö04].

Ferrofluide werden definiert als sehr stabile kolloidale Suspensionen, die aus ultrafeinen, ferri- und ferromagnetischen Partikeln²⁵ mit Ein-Domän-Verhalten oder superparamagnetischen Partikeln (siehe Abschnitt 3) und einer Trägerflüssigkeit bestehen [MVP95, RMC95, cc02]. Dabei wird von einer gut dispergierten, kolloidalen Lösung ausgegangen, bei der keine Partikelanhäufungen auftreten.

Vornehmlich basieren diejenigen Ferrofluide, die kommerziell erhalten werden können, auf der Grundlage von Eisenoxidpartikeln wie Magnetit²⁶ Fe_3O_4 und Maghemite $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Alternativ werden auch andere Ferrite des Typs $\text{Me}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_4$ verwandt, wobei $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \dots$ [MVP95, RMC95, cc02] sein kann.

Ein Vorteil von kristallinen Clustern in Lösung, verglichen mit einer festen Gitterstruktur im Festkörper-Ensemble, ist eine leichtere Manipulierbarkeit, was z. B. eine Orientierung der magnetischen Momente der Teilchen in einem äußeren Magnetfeld betrifft [Mic04].

Magnetische langzeitstabile Trägermaterialien, magnetische Marker oder sog. Magnetic beads, haben hauptsächlich den Vorteil, daß sie durch die auf sie wirkenden Kräfte in einem Gradienten-Magnetfeld bewegt werden oder an einem bestimmten Ort, z. B. an der Stelle eines Tumors, festgehalten werden können. Bei einer bestehenden Anisotropie der Teilchen, z. B. L1_0 -FePt-Partikel, wäre es auch vorstellbar, ein nicht sphärisches Teilchen zu rotieren. Da die anderen Lösungsbestandteile unmagnetisch sind, können störende Überlagerungseffekte oder Untergrund-Signale als minimal angesehen werden [RBH⁺].

In [HSE⁺04, HSE⁺05] werden Berechnungen zur magnetophoretischen Mobilität auf der Grundlage einer Kräftebilanz von Kräften, die in einer Flüssigkeit auf ein magnetisches sphärisches Teilchen in einem inhomogenen Feld wirken, präsentiert. Der Vergleich einiger wichtiger Fluideigenschaften wie Viskosität und magnetophoretische Mobilitäten von Eisen, Cobalt und Eisenoxiden mit binär legierten FeCo-Teilchen zeigt, daß FeCo-legierte Nanopartikel gegenüber herkömmlichen Beads aufgrund ihrer höheren magnetischen Momente das Potential für eine neue Generation von magnetischen Markern haben.

Zusätzlich zu den erhöhten magnetischen Momenten, haben die chemisch

²⁴Blut ist nach [Hun93] ebenfalls eine kolloide Dispersion

²⁵Per definitionem können reine Lösungen ohne eine feste Komponente nicht ferromagnetisch sein, denn der Ferromagnetismus ist eine Eigenschaft von Festkörpern [Mic04]

²⁶früher: Magnet Eisenstein

synthetisierten etwa 3...50 nm großen $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Partikel, die auch Gegenstand dieser Arbeit sind, den Vorzug, daß sie eine sehr geringe Teilchengrößenverteilung mit Standardabweichungen kleiner als 10% haben, z. B. [Emm03, HSE⁺04, HSE⁺05, RBH⁺, SWH⁺02, SEH⁺03b, SEH⁺05]. Die geringen Teilchengrößen würden zum einen den ungehinderten Medikamenten-Transport durch Poren oder Zell-Membranen in lebenden Organismen begünstigen, zum anderen sind hohe magnetische Dichten erzielbar, was für Sensoranwendungen oder für magnetische Speichermaterialien vorteilhaft wäre.

Letztendlich geht es beim Medikamenten-Transport im Organismus vor allem auch darum, die Partikel möglichst einfach und effektiv zum Tumor zu bringen. In diesem Zusammenhang bedeutet effektiv, daß eine maximale Wirkstoff-Konzentration mit einer minimalen Anzahl an Beads transportiert werden kann. Unter diesem Aspekt erweisen sich FeCo-legierte Nanopartikel, wie Berechnungen in [HSE⁺04, HSE⁺05] zeigen, wiederum als vielversprechende Kandidaten. Im Vergleich Teilchen aus Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 wären nur 1/25 bzw. 1/21 der Anzahl von Partikeln des Types $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ nötig, die auf einem Bead sitzen, um dieselbe Effizienz zu erreichen.

Kapitel 2

Entstehung von Nanopartikeln

Ein mehrkomponentiges System liegt zunächst im einphasigen Zustand vor. Durch chemische Veränderungen¹, Zustandsänderungen² oder auch durch homogene Vermischung mit einer weiteren Komponente ändert sich die freie Energie derart, daß ein phasenseparierter Zustand energetisch günstiger ist. Der verwendete Ansatz der klassischen Keimbildungstheorie, der auch in Abschnitt 2.3 behandelt wird, geht davon aus, daß sich Partikel³ der einen Phase zusammenlagern und Keime der auszuscheidenden Phase⁴ bilden [HR01].

2.1 Stabilisation von kolloidalen Lösungen

Kolloide stellen wegen ihrer großen Oberfläche, gegenüber den entsprechenden Volumenphasen, einen Sonderfall dar. Denn wenn die Oberfläche kleiner wird, dann nimmt die freie Enthalpie ab. Daß Kolloide trotzdem bestehen können, muß die Folge einer kinetischen Hemmung sein, die die Koagulation verhindert [Atk96].

Aufgrund dieser Tatsache, daß Partikel fester Dispersionen thermodynamisch instabil sind, können sie sich zu größeren Aggregaten zusammenlagern, ohne sofort große Kristalle zu bilden. Die eigentlichen kolloidalen Partikel sind dabei noch als solche vorhanden und bilden sekundäre größere Zusammenballungen. Ihr Bestreben, in den thermodynamisch stabilsten Zustand, dem Koagulat, überzugehen, führt dazu, daß sich die einander berührenden kleinen Kristalle langsam zu größeren Kristallen zusammenschließen. Dieser Effekt wird *Ostwald*-Reifung genannt und in Abschnitt 2.3.3 ausführlicher erklärt. Wegen der Langsamkeit solcher Vorgänge sind die dichtgepackten Zustände der Koagulate eine Zeitlang existenzfähig

¹z. B. Oxidation, Änderung der Randbedingungen wie Temperatur und Druck

²z. B. Koagulation, die entsteht, wenn feste Partikel in einer Flüssigkeit hochkonzentriert und strukturiert verteilt oder gemischt sind [Son77]

³Atome, Ionen, Moleküle

⁴hier: Ausscheidungen einer festen Phase im flüssigen Medium

und lassen sich isolieren [Sta60].

Wenn die gelösten Partikel also „beliebig lange“, d. h. mehrere Tage, räumlich voneinander separiert und unverändert bestehen können, dann werden die entsprechenden Zustände stabil oder stationär genannt [Rö04]. Als thermodynamisch stabil gelten z. B. lyophile Kolloide (siehe Abschnitt 1.1.2), weil solche kolloidalen Lösungen eine geringere freie Energie haben als die getrennten Komponenten an sich. Dadurch können sie auf unbestimmte Zeit stabil bleiben. Zumindest kann man es sich bei sehr stabilen Dispersionen, die über Wochen oder Monate homogen erscheinen, so vorstellen. Dabei ist zu bedenken, daß die Partikel mit einer sehr langsamen Rate fortwährend koagulieren. Letztendlich formen alle Partikel Aggregate respektive Koagulate, wenn die Zeit ausreichend lang ist. Das liegt vor allem daran, daß die Partikel nur für relativ kurze Zeit getrennt sein können, abhängig von ihren kinetischen Eigenschaften, und das notwendigerweise nur, wenn eine Kraft existiert, die die bestehende Anziehungskraft zwischen den Partikeln, die *Van-der-Waals*-Kraft, kompensiert. Die *Van-der-Waals*-Kraft sorgt nämlich dafür, daß die Teilchen sich miteinander verbinden, sobald sie sich nahe genug kommen, wenn sie nicht daran gehindert werden [Hun93].

Neben in-/ un stabilen und quasistabilen Zuständen gibt es auch scheinbar stabile thermodynamische Gleichgewichtszustände, zu denen pseudostabile und metastabile⁵ Zustände zählen. Bei so einem System im Pseudogleichgewichtszustand ist die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes, d. h. der Übergang in den thermodynamisch stabilen Zustand, zu gering und nur mit Hilfe von Stabilisatoren oder Katalysatoren möglich. Instabile kolloide Systeme⁶ müssen mit grenzflächenaktiven Substanzen (siehe Abschnitt 1.2) stabilisiert werden, so daß die Grenzflächenspannung zwischen der festen und flüssigen Komponente erniedrigt wird [Rö04].

2.2 Entstehung von kolloidalen Systemen

STAUFF hat ein Schema entworfen, daß die Möglichkeiten der Bildung und Zerstörung von kolloidalen Systemen darstellt [Rö04, Sta60, Woj02]. In der Praxis werden alle direkten Wege oder Kombinationen mehrerer Wege benutzt.

Entsprechend Abbildung 2.1 können feste kolloide Systeme in Sole/ disperse kolloide Systeme⁷ oder Koagulate⁸ eingeteilt werden. Beide Zustände können in den jeweils anderen Zustand überführt werden durch:

1. *Koagulation* bzw. *Flockung*: Entfernung oder Lähmung des Stabilisators im

⁵nach OSTWALD: thermolabile, überhitzte oder unterkühlte (siehe auch [Ost21]) und übersättigte Zustände

⁶wie Dispersionen oder Suspensionen

⁷Stabilisatoren entstehen durch den Herstellungsprozeß automatisch von selbst, Autostabilisation, oder durch nachfolgende Maßnahmen

⁸Stabilisatoren sind abwesend

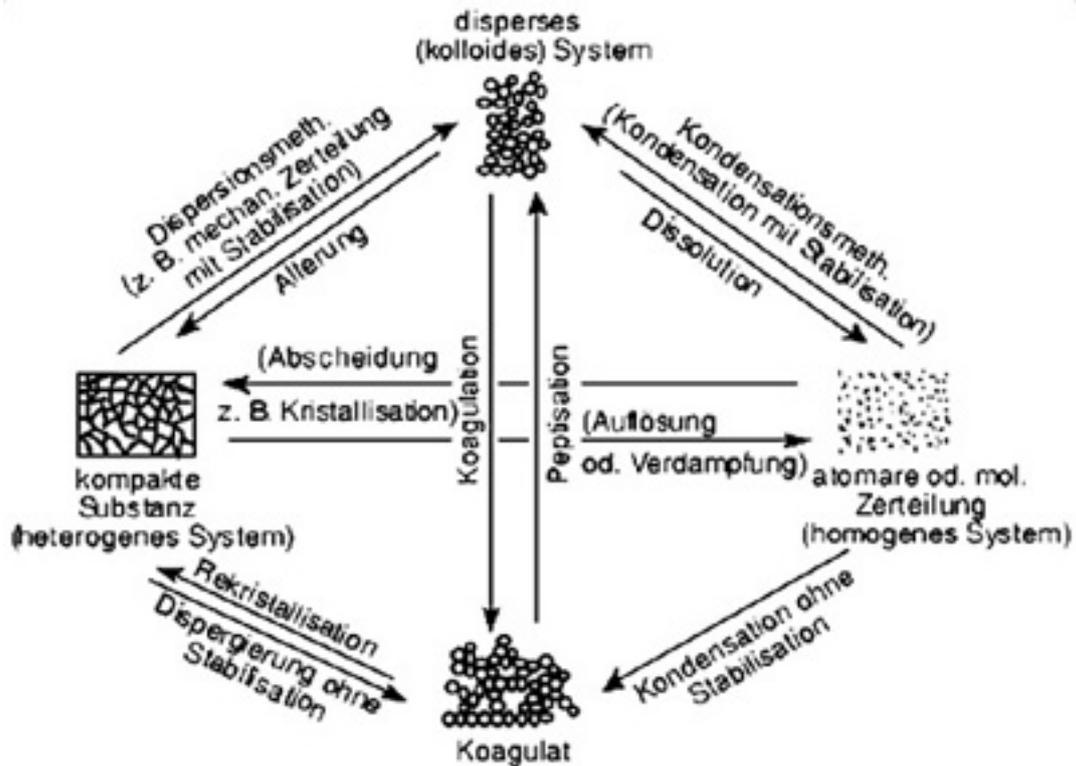


Abbildung 2.1: Schema der Bildung und Zerstörung von kolloiden Systemen [Rö04].

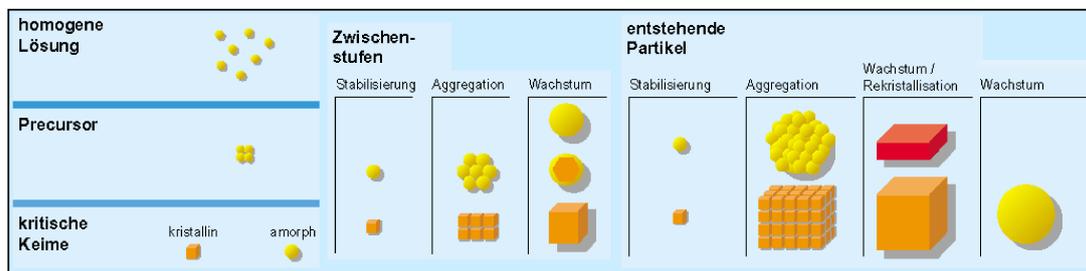


Abbildung 2.2: Stadien der Partikelbildung aus homogener Lösung nach [HR01].

Sol

2. *Peptisation*: Anbringung von Stabilisatoren oder Beseitigung von lähmenden Stabilisatoren
3. *über die Grenzzustände*: Dispergierung grober Materie, heterogenes System, oder durch Kondensation niedermolekularer Zerteilungen, homogenes System.

Dieser Sachverhalt ist auch in Abbildung 2.2 angedeutet, der sich an das obige Schema 2.1 thematisch direkt anschließt. Denn Ausgangspunkt für die verschiedenen Stadien des Partikelbildungsprozesses sind nach HORN und RIEGER [HR01] homogene (mono-)disperse Systeme. Wie sich durch Prozeßparameter⁹ die supramolekulare Strukturbildung von entstehenden Partikeln steuern lassen können, bleibt ein komplexes Thema.

Für die Interpretation der in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen von kolloidalen Lösungen und selbstorganisierten Nanopartikeln ist es wichtig, Koagulationsstrukturen gesondert zu betrachten. Um Koagulationen zu verhindern oder zumindest auf ein Minimum zu reduzieren, sind die Reaktionslösungen noch nachträglich aufbereitet worden.

Die Stabilisation und sterische Abschirmung durch Tenside, im Sinne einer Schutzkolloid-Hülle, bewirken eine Prävention gegen Oxidation, was Studien von ENNEN [Enn03] belegen, die an Cobalt-Nanoclustern durchgeführt worden sind (siehe auch Abschnitt 9.3.1). Zudem beeinflussen Liganden die Koaleszenzstabilität, die Monodispersität und machen eine Manipulation der Abstände von dispergierten Teilchen möglich [Woj02], so daß sie immens wichtig sind für das Design von Ferrofluiden.

Ein weiteres Merkmal zur Charakterisierung von molekular aufgelösten Stoffen oder dem kolloidalen Lösungszustand ist die Färbung der entsprechenden Lösung. Optisch unterscheiden sich beide Fälle dadurch, daß beim ersteren die Lösungen in der Regel völlig klar sind. Dagegen sind beim letzteren die Lösungen trübe, um nicht zu sagen verfärbt, wenn man sie bei Durchsicht einer nicht zu dünnen Flüssigkeitsschicht betrachtet [Ost21]. Die tatsächlichen Farben der Kolloidlösungen geben einen Hinweis auf ihre Stabilität und ihren Alterungsprozeß. Beobachtungen zeigen, daß die Verfärbung, die sich während der Reaktion auch ändern kann, von den Reagenzien und der Temperatur abhängt.

2.3 Keimbildung, Wachstum und Reifung

Die Keimbildungstheorie ist ein wesentlicher Bestandteil, um Herstellungsabläufe bei der Produktion von legierten $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanopartikeln mit

⁹Einfluß des Lösungsmittels, Precursors und polymere Additive [HR01]

thermophysikalischen Daten wie den Oberflächenenergien für Eisen, Cobalt und Platin beleuchten und wichtige Schlüsse in Hinblick auf die Legierungsbildung ziehen zu können.

LIESER, HORN und RIEGER [HR01, Lie] haben sich mit dem Ablauf von chemischen Fällungsreaktionen¹⁰ und anderen Formulierungstechnologien¹¹ zur Herstellung nanodisperser Systeme befaßt. In diesem Zusammenhang sind die Keimbildung, das Wachstum und die Reifung diskutiert worden. Diese bewährte Unterscheidung der Teilschritte bei der Entstehung einer neuen, festen Phase in einer Lösung hat nur einen formalen Charakter, da sich die einzelnen Teilschritte zeitlich überlagern [Lie]. Die in der Literatur [HR01, Lie] beschriebenen Vorgänge können auch auf die Nanopartikel, die Bestandteil dieser Arbeit sind, bezogen werden, da die Partikelbildungsmechanismen nach der klassischen Keimbildungstheorie unabhängig von der Natur des entstehenden Systems sind.

2.3.1 Keimbildung

Die Bildung submikroskopisch kleiner Teilchen der neuen Phase, d. h. Keime, aus einer übersättigten Lösung ist experimentell schwierig zu erfassen, da sie im allgemeinen erst bei einer bestimmten Übersättigung einsetzt und sehr rasch verläuft [Lie].

Während die homogene, spontane Keimbildung ohne Beteiligung von Fremdstoffen stattfindet, indem die gelösten Ionen und Moleküle sich zu größeren Teilchen vereinigen, sind für die heterogene Keimbildung Fremdkeime¹² nötig, an die sich Ionen oder Moleküle anlagern¹³ können.

Bei der spontanen Keimbildung hängt die Zahl der Keime in sehr starkem Maße von der Konzentration der Ionen und Moleküle in der Lösung ab, so daß bekanntermaßen bei konzentrierteren Lösungen feinteiligere Niederschläge entstehen als bei verdünnten Lösungen.

GIBBS hat sich theoretisch mit der Phasenstabilität¹⁴ beschäftigt, was dazu geführt hat, zwischen lokalisierten und delokalisierten Störungen und/ oder Fluk-

¹⁰chemische Grundoperationen zur Trennung und Reindarstellung von Stoffen, bei denen Tenside und Polymere die Funktion grenzflächenaktiver kolloidaler Stabilisatoren übernehmen [Atk96, HR01, Lie]

¹¹sie werden gebraucht, um die physiologische (z. B. zur Entwicklung fester Arzneiformen/Pharma) oder technologische (z. B. Lacke) Wirkung von Effektstoffen nutzen zu können [HR01]

¹²kleine Fremdstoffteilchen, die als Verunreinigungen in der Lösung enthalten sein können und durch Filtrieren entfernbar sind. Fremdkeime sind in frisch bereiteten Lösungen oft in größerer Zahl vorhanden als in gealterten. Deshalb erhält man aus solchen sowie aus unfiltrierten Lösungen i. a. eine erheblich größere Anzahl von Keimen und damit feinkörnigere Niederschläge [Lie]

¹³z. B. durch Adsorption, vergleiche Abschnitt 1.2

¹⁴Struktur und Gefüge

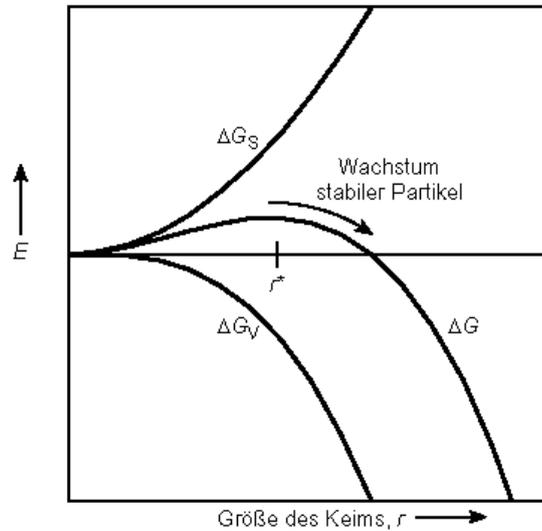


Abbildung 2.3: Energiediagramm zur Erklärung des Keimbildungsprozesses [HR01]. (ΔG = Freie Energie eines Partikels mit dem Radius r , ΔG_s = Oberflächenenergie, ΔG_v = bulk-Energie, r^* = Radius des kritischen Keimes). Die Teilchengrößen fluktuieren aufgrund statistischer Prozesse. Partikel mit einem Radius $r < r^*$ lösen sich wieder auf, solche mit $r > r^*$ wachsen weiter.

tuationen in der Schmelze¹⁵ zu unterscheiden [Vin99, VMFD02]. Später haben VOLMER und WEBER diesen Formalismus übertragen auf die Nukleationsraten in übersättigten kondensierten Dämpfen [VMFD02]. Dabei haben sie die Fluktuationen als Subkeime identifiziert und daraus die Nukleationsverteilung unter der Annahme berechnet, daß die Nukleationsrate proportional zur kritischen Nukleationspopulation ist. Mit der Theorie von TURNBULL und FISHER ist es möglich, die Grenzflächenenergie σ_{LS} aus Experimenten bestimmen zu können [VMFD02]. Gegenstand dieser Theorie ist die Ratenbestimmung bei der homogenen Nukleation von kondensierter Materie.

Nach der klassischen Nukleationstheorie gibt es genau dann einen metastabilen Zustand, wenn eine kritische Größe innerhalb einer lokalisierten Fluktuation existiert, oberhalb derer Keime wachsen können. Die den kritischen Zustand beschreibenden Größen sind alle mit einem Sternchen * gekennzeichnet. Die Begrenzung der kristallinen Nukleation ist eine intrinsische Eigenschaft [Vin99, VMFD02].

Dieses Konzept des kritischen Nukleus, das weiter unten in Abhängigkeit der chemischen Potentiale der beteiligten Phasen in der Lösung noch hergeleitet wird, läßt sich formal beschreiben durch die freie Gibbs-Energiedifferenz¹⁶ ΔG eines sphärischen Keims in der Schmelze, die nichts anderes ist als die Summe eines

¹⁵Dabei werden anteilig die Phasenpartikel mit der Gesamtpase in Beziehung gesetzt [VMFD02]

¹⁶Die Gibbs-Energie (freie Enthalpie) G ist definiert als $G = H - TS$, wobei H die Enthalpie, T die Temperatur und S die Entropie ist [Atk96]

Volumen- und eines Grenzflächenenergieanteils:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{LS}, \quad (2.1)$$

wobei r der Radius, σ_{LS} die fest-flüssig Grenzflächenenergie (in Jm^{-2}) und ΔG_v die Änderung der freien Enthalpie (in Jm^{-3}) ist, die dadurch entsteht, daß ein Einheitsvolumen in der festen Phase aus der Lösung entsteht. ΔG hat als Funktion von r ein Maximum bei der kritischen Nukleationszahl r^* , an dem die Aktivierungsenergie der Energiebarriere genau dem Wert ΔG^* entspricht. Dieser Zusammenhang ist in Gl. 2.2 gegeben:

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma_{LS}^3}{\Delta G_v^2} \quad \text{und} \quad r^* = +2 \frac{\sigma_{LS}}{\Delta G_v} \quad (2.2)$$

In Abwesenheit von Fremdkeimen wird oft eine verhältnismäßig hohe Übersättigung beobachtet. Die Übersättigung S und das Übersättigungsverhältnis \tilde{S} sind in Abhängigkeit der tatsächlichen Konzentration c und der Sättigungskonzentration bzw. Löslichkeit c_s wie folgt definiert:

$$S = \frac{c - c_s}{c_s} \quad \text{und} \quad \frac{c}{c_s} = S + 1 = \tilde{S} \quad (2.3)$$

Das Auftreten der Übersättigung kann thermodynamisch mit der Oberflächenspannung begründet werden [Lie].

Mit G ist das chemische Potential μ_i eines Stoffes i eng verknüpft über die allgemeine Beziehung [Atk96]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, \tilde{n}} \quad (2.4)$$

mit p = Druck und T = Temperatur. Der Index \tilde{n} bedeutet, daß die Stoffmengen aller Mischungskomponenten¹⁷, außer i , konstant gehalten werden. Für feste Stoffe und Flüssigkeiten hängt das chemische Potential nur wenig vom Druck ab [Atk96]. μ_i gibt an, wie die freie Enthalpie von der Zusammensetzung eines Systems abhängt.

Die Änderung der freien Enthalpie ΔG ist gegeben durch die Differenz der chemischen Potentiale μ der betreffenden Substanz pro Molekül im gelösten μ_1 und im festen Zustand μ_2 und durch die Oberflächenspannung σ [Atk96, Lie]:

¹⁷z. B. Komponenten eines Reaktionsgemisches [Atk96]

$$\Delta G(n) = -n(\mu_1 - \mu_2) + \sigma \cdot F = -n(\mu_1 - \mu_2) + \sigma \cdot n^{2/3} \cdot f, \quad (2.5)$$

$$\text{wobei } F = n^{2/3} \cdot f \quad \text{bzw.} \quad F = \frac{3V}{r} \Leftrightarrow V = \frac{Fr}{3} \quad \forall \bigcirc \quad (2.6)$$

$$\text{und } f = (3v)^{2/3} \cdot (4\pi)^{1/3} \quad (2.7)$$

$$\text{mit } v = \frac{dV}{dn} = \frac{d}{dn} \left[\left(n^{2/3} \cdot f \right) \cdot \frac{r}{3} \right] = \frac{2}{3} n^{-1/3} \cdot \frac{r}{3} \cdot f \quad \forall \bigcirc \quad (2.8)$$

Hierbei steht das Symbol $\forall \bigcirc$ für die Voraussetzung, daß alle Keime kugelförmig sind. Während V das Kugelvolumen eines Teilchens ist, steht v für das Volumen eines Moleküls. F ist die Oberfläche des Keimes. Daraus erhält man für ΔG als Funktion der Zahl der Moleküle in einem Keim n die in Abbildung 2.4(a) gegebene Abhängigkeit. Je nachdem, welche Relation zwischen n und der Molekülzahl n^* des sogenannten kritischen Keimes besteht, unterscheidet man nach Gl. 2.9 folgende Fälle:

$$\frac{d}{dn} \Delta G(n) \begin{cases} > 0, \text{ falls } n < n^*, \text{ d. h. kleine Keime, Subkeime, lösen sich wieder auf,} \\ = 0, \text{ falls } n = n^*, \text{ so daß } \Delta G(n^*) = \Delta G^*, \text{ metastabiles Gleichgewicht im} \\ & \text{Kurvenmaximum, kritischer Zustand für Keimbildung} \\ < 0, \text{ falls } n > n^*, \text{ d. h. Keime wachsen zu einem Kristall heran} \end{cases} \quad (2.9)$$

Thermodynamisch befindet sich somit eine homogene übersättigte Lösung in einem metastabilen Zustand, der sehr lange existieren kann. Damit eine Ausscheidung entsteht, muß die Energieschwelle ΔG^* überwunden werden [Lie]. Bei der homogenen Keimbildung kann das z. B. durch statistische Schwankungen der freien Enthalpie in kleinen Bereichen der Lösung der Fall sein.

Im folgenden Teil sollen ausgehend von den obigen vier Gleichungen 2.5 – 2.8 die verschiedenen Größen des kritischen Zustandes im metastabilen Gleichgewicht abgeschätzt werden. Dazu wird differenziert und man erhält den Radius eines kritischen Keimes r^* , die Zahl der Moleküle n^* darin, die freie Enthalpie ΔG^* und die Oberfläche F^* des kritischen Keims:

$$\frac{d}{dn} \Delta G(n) = 0 = -(\mu_1 - \mu_2) + \frac{2v\sigma}{r} \quad (2.10)$$

$$\Rightarrow r^* = \frac{2v\sigma}{\mu_1 - \mu_2} \quad \Leftrightarrow \frac{r^*}{v} = \frac{2\sigma}{(\mu_1 - \mu_2)} \quad (2.11)$$

$$n^* = \frac{V^*}{v} = \frac{F^* r^*}{3} \cdot \frac{1}{v} = \frac{2\sigma F^*}{3(\mu_1 - \mu_2)} \quad (2.12)$$

$$\Delta G^* = -n^*(\mu_1 - \mu_2) + \sigma \cdot F^* = -\frac{2\sigma F^*}{3} + \sigma F^* = \frac{\sigma F^*}{3} \quad (2.13)$$

$$F^* = 3\beta \frac{\sigma^2 v^2}{(\mu_1 - \mu_2)^2}, \quad \text{wobei} \quad \beta = \frac{4F^3}{27V^2} = \frac{4F}{3r^2} \quad (2.14)$$

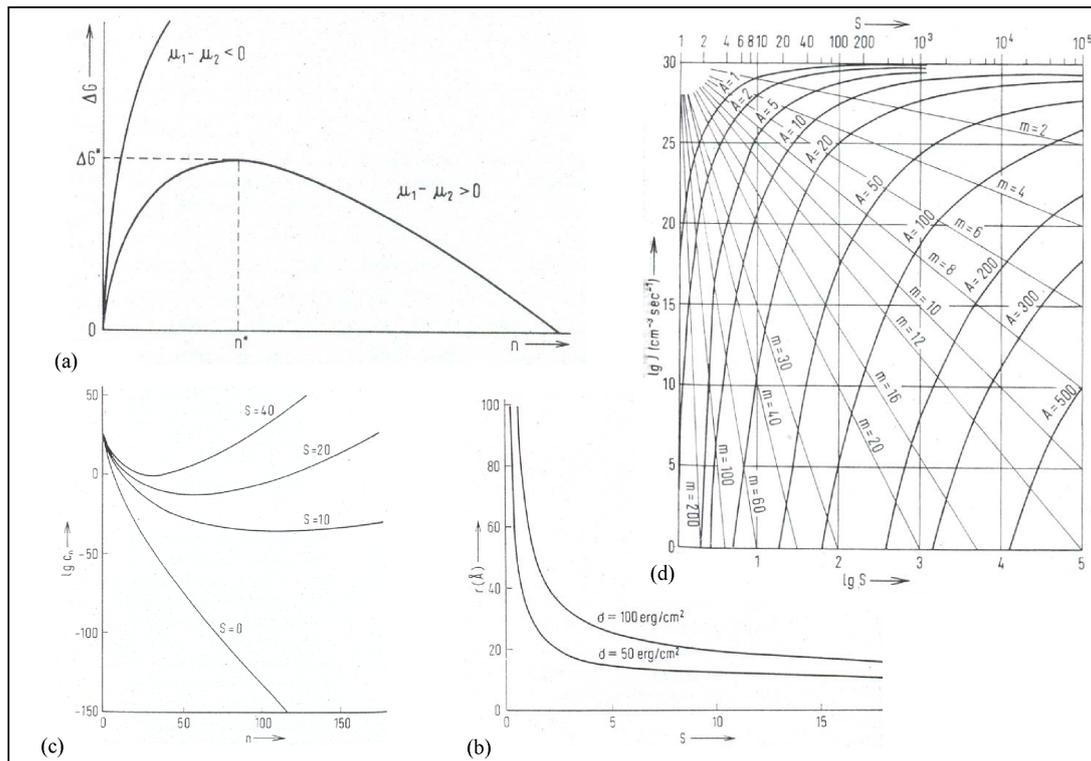


Abbildung 2.4: (a) Die freie Enthalpie ΔG als Funktion der Zahl der Moleküle n in einem Keim (bei den mit einem Sternchen * gekennzeichneten Größen handelt es sich um den kritischen Zustand). Die chemischen Potentiale der betreffenden Substanz pro Molekül sind μ_1 im gelösten und μ_2 im festen Zustand. (b) Radius der Keime r in einer übersättigten Lösung als Funktion der Übersättigung S aufgrund der Gibbs-Gleichung für verschiedene Werte der Oberflächenspannung σ . (c) Konzentration der Subkeime c_n in einer übersättigten Lösung aufgrund von theoretischen Überlegungen. n = Zahl der Moleküle in einem Subkeim, S = Übersättigung; berechnet mit $\beta = 40, \sigma = 50 \text{ erg/cm}^2, v = 10^{-22} \text{ cm}^3, c_s = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. (d) Keimbildungsgeschwindigkeit J (Zahl der gebildeten Keime pro cm^3 und sec) als Funktion der Übersättigung S für verschiedene Werte von A . Alle Abbildungen sind aus [Lie] entnommen.

Darin hat β die Bedeutung eines geometrischen Formfaktors¹⁸. Wenn das Verhältnis der Aktivitäten a in der Lösung a_1 und im Festkörper a_2 gegeben ist und man näherungsweise diese durch das Übersättigungsverhältnis (Gl. 2.3) substituiert, erhält man als Differenz der chemischen Potentiale folgendes:

$$\mu_1 - \mu_2 = kT \ln \frac{a_1}{a_2} = kT \ln \frac{c}{c_s} = kT \ln(S + 1) = kT \ln \tilde{S} \quad (2.15)$$

Nun läßt sich die Zahl der Moleküle n^* in einem kritischen Keim unter Berücksichtigung der kritischen Übersättigung S^* über die Gleichungen 2.10 und 2.15 annähernd berechnen zu:

$$n^* = 2\beta \frac{\sigma^3 v^2}{[kT \ln(S^* + 1)]^3} \quad (2.16)$$

Die Abschätzung von n^* ergibt einen Durchmesser der Größenordnung von 100 Å für einen kritischen Keim bestehend aus ca. 100 Molekülen, wenn man von einer Oberflächenspannung σ von etwa 100 erg/cm² ausgeht [Lie].

Für den Radius eines Keimes in einer übersättigten Lösung gilt die aus den Beziehungen von r^* und Gl. 2.15 hervorgehende GIBBS–KELVIN–Gleichung:

$$r^* = \frac{2v\sigma}{kT \ln(S + 1)} \quad (2.17)$$

Sie besagt, daß bei einer bestimmten Übersättigung S im Gleichgewicht nur Teilchen einer definierten Größe in der Lösung vorhanden sind. Diese Teilchen sind um so kleiner, je größer die Übersättigung ist (siehe Abbildung 2.4(b)).

Die sehr starke Abhängigkeit der Konzentration der Subkeime c_n und der Molekülzahl n in einer übersättigten Lösung von der Übersättigung S an sich (Abb. 2.4(c)) macht es schwierig, S^* experimentell zu bestimmen. Auch hier läßt sich S relativ zu S^* einteilen in¹⁹:

$$S \begin{cases} < S^*, \text{ falls } n^* \text{ noch sehr klein, d. h. } J \text{ sehr gering,} \\ > S^*, \text{ falls } n^* \text{ so groß, daß Fällung praktisch momentan eintritt} \end{cases} \quad (2.18)$$

Hierbei steht J für die Keimbildungsgeschwindigkeit bzw. –Frequenz²⁰ und läßt sich berechnen nach:

$$J = J_0 \exp[-\Delta G^*/k_B T] = K_V \exp[-\Delta G^*/k_B T] \quad (2.19)$$

(k_B = Boltzmann–Konstante, T = Temperatur). J_0 bzw. K_V ist limitiert über die Phasengrenze, so daß es nur abgeschätzt werden kann auf $10^{39 \pm 1} s^{-1} m^{-3}$

¹⁸ $\beta = 16, 76$ (Kugel) oder $\beta = 20, 22$ (Dodekaeder) oder $\beta = 27, 71$ (Oktaeder) oder $\beta = 32, 00$ (Würfel) oder $\beta = 55, 43$ (Tetraeder) [Lie]

¹⁹Beachte: Nur geringe Unterschiede in der Übersättigung relativ zu S^* reichen für die beschriebenen Wirkungen aus [Lie]

²⁰Zahl der gebildeten Keime pro Einheitsvolumen cm³ und sec

für eine homogene Nukleation [VMFD02]. Ein Wert von $10^{35} s^{-1} m^{-3}$ bedeutet eine äußerst heterogene Keimbildung. K_V ist die entscheidende Größe, die es erlaubt zu entscheiden, ob es sich um homogene oder heterogene Prozesse handelt [VMFD02].

Die Gleichung 2.19 gilt als grundlegende Gleichung für zwei Untersuchungen:

1. *Bestimmung der Keimbildungsgeschwindigkeit als Funktion der Übersättigung* [Lie]: Unter Einbeziehung von ΔG^* , F^* und 2.15 folgt aus 2.19:

$$\lg J = \lg J_0 - \frac{A}{[\lg(S+1)]^2} \quad \text{mit} \quad A = \frac{\beta\sigma^3 v^2}{(k_B T \ln 10)^3} \quad (2.20)$$

$$\lg J \approx 30 - \frac{A}{[\lg(S+1)]^2} \quad (2.21)$$

Bei spontaner Keimbildung liegen die experimentellen Werte für J als Funktion der Übersättigung S auf einer Kurve mit einem bestimmten Wert für A . Die Keimbildungsgeschwindigkeit läßt sich nach Gl. 2.20 aus dem Diagramm 2.4(d) entnehmen, das zeigt, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit in relativ großen Teilbereichen durch eine Beziehung der Form:

$$J = k_m c^m \quad \text{mit Exponent } m \text{ als Steigung der Meßkurve:} \quad (2.22)$$

$$m = \frac{d \lg J}{d \lg c} = \frac{d \ln J}{d \ln(S+1)} = \frac{2\beta\sigma^3 v^2}{[k_B T]^3 [\ln(S+1)]^3} = n^* \quad (2.23)$$

annähernd wiedergegeben werden kann. Die Steigung der Meßkurve gibt Aufschluß über die Größe eines kritischen Keims. Die Oberflächenspannung kann schließlich auch aufgrund dieser Gleichung bestimmt werden.

2. *Limit der kristallinen Nukleation* [VMFD02]: Unter den Annahmen, daß der kritische Nukleus eindeutig ist, d. h. $JVt = 1$ (V = Probenvolumen, t = Nukleationszeit), und homogene Nukleation ($K_V = 10^{39 \pm 1} s^{-1} m^{-3}$) vorliegt, ist der relevante Term der Exponentialfunktion in Gleichung 2.19 konstant und der einheitenlose Wert²¹ K_V^* wird bestimmt durch Gl. 2.24:

$$JVt = K_V Vt \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \Rightarrow K_V^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) = 1 \quad (2.24)$$

Klassischerweise ist $\Delta G_V = \Delta T \cdot \Delta S_m$ das Produkt aus der Schmelzentropie ΔS_m und $\Delta T = T_m - T_n$ (T_m = Schmelztemperatur, T_n = Nukleationstemperatur). Um eine Verfestigung in die Wege leiten zu können, ist ein

²¹ $K_V^* = 2 \times 10^{27}$ für kleine Partikel (Dispergiertechnik) [VMFD02]

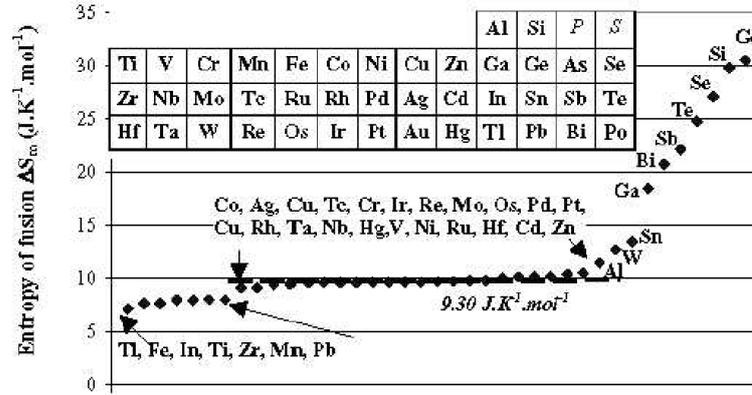


Abbildung 2.5: Periodentabelle mit Schmelzentropien der gebräuchlichen unterkühlten Elemente mit steigenden Werten. Die Abbildungen stammen aus [VMFD02].

Element	Struktur	T_m in K	σ_{LV} in J/m^2	θ	σ_{LS} in J/m^2
Fe	bcc	1809	1,826	0,29	0,269
Co	hcp	1768	1,881	0,26	0,289
Pt	fcc	2042	1,710	0,16	0,213

Tabelle 2.1: Thermophysikalische Daten für Eisen, Cobalt und Platin [VMFD02]. T_m = Schmelztemperatur, σ_{LV} = Flüssig–Gasförmig–Oberflächenenergien, $\theta = \Delta T/T_m$, σ_{LS} = Fest–Flüssig–Grenzflächenenergien.

bestimmter Betrag der Unterkühlung²² ΔT nötig, was für eine treibende Kraft sorgt, die Energiebarriere, die bei einer Flüssig–Fest–Grenze besteht, zu überwinden. Für kleine Partikel ist eine große Temperaturdifferenz nötig [Vin99].

In Abbildung 2.5 ist der Periodentabelle zu entnehmen, daß die Schmelzentropie $\Delta S_m \simeq 9,30 \pm 0,35 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ für die meisten Elemente, von denen hier die Elemente Co und Pt interessieren, nahezu konstant ist; für Fe ist $\Delta S_m \approx 7,70 \pm 0,35 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ kleiner. Die thermophysikalischen Daten für Eisen, Cobalt und Platin aus [VMFD02] sind in Tabelle 2.1 gegeben.

Nach z. B. Gl. 2.2 führt eine kleinere Oberflächenspannung σ_{LS} zu einem kleineren kritischen Keimbildungsradius r^* . Gemäß den thermophysikalischen Werten²³ aus Tab. 2.1 würden sich aufgrund der niedrigeren Oberflächenenergien des Platins bei der Synthese von legierten $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Partikeln als erstes

²²Der Mechanismus der Unterkühlung ist im UHV für bulk–Proben durchgeführt worden; ultimative Unterkühlungen werden hauptsächlich für kleine diskrete Tröpfchen erwartet, die durch das Teilen der Schmelze entstehen [Vin99]

²³Unter der Prämisse, daß die Partikel in der frühen Bildungsphase und bei einem sehr kleinen Durchmesser noch eher flüssig als fest sind, wäre es auch möglich, σ_{LV} anstatt σ_{LS} zu betrachten [Woj]

Platin-Partikel bilden. Atomares Eisen oder Cobalt mit Oberflächenenergien, die höher sind als die des Platins, würde dann auf die Pt-Partikel aufwachsen im Sinne einer heterogenen Keimbildung. Dadurch entstünden core-shell-Teilchen mit einem Platin-reichen Kern, der von einer Fe-Hülle, Co-Hülle oder FeCo-Hülle umgeben wäre.

Bei FeCo-Partikeln wäre ein core-shell-Aufbau nicht durch die Oberflächenenergien zu begründen, weil die Werte von Fe und Co zu ähnlich sind (Tab. 2.1). Interessant wäre ein Vergleich der oberflächenenergetischen Faktoren zu den reaktionskinetischen Faktoren und die Frage, in wie weit sie die Herstellung von Nanopartikel-Legierungen beeinflussen. Unter anderem ist deswegen die Reaktionskinetik bei der Produktion von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Partikeln mittels FT-IR-Spektroskopie und ^1H -NMR untersucht worden (siehe Ergebnisteil IV). Dennoch wäre eine Kern-Hülle-Struktur von FeCo-Teilchen unter den Voraussetzungen, daß eine vollkommen identische Nukleations- und Wachstumsphase von Eisen und Cobalt vorherrscht, und daß Inhomogenitäten nur durch unterschiedliche Wachstumsraten entstehen, erklärbar. Ein Modell, daß diese Aspekte berücksichtigt, wird in Abschnitt 10 diskutiert und die dazugehörigen Modelldaten werden mit den experimentellen Daten (TEM/EDX) verglichen.

2.3.2 Wachstum

Wenn sich ein kritischer Keim gebildet hat, kann er in verschiedener Weise zu einem Kristall heranwachsen. Dieses Wachstum vollzieht sich, ebenso wie die Auflösung, in kleinen Schritten, also durch Aufnahme einzelner Ionen oder Moleküle, und nicht durch Vereinigung größerer Teilchen [Lie].

In [Lie] werden sowohl das Wachstum in Schritten²⁴, das mono²⁵- oder polynuklear²⁶ sein kann, als auch das Wachstum an Schraubenversetzungen²⁷ beschrieben. Desweiteren werden folgende aufeinanderfolgende, geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge für das lineare Wachstum²⁸ eines Kristalls als Funktion der Zeit genannt:

1. *Diffusion der Ionen oder Moleküle aus der Lösung an die Oberfläche:* Bei der Diffusion gilt für die Wachstumsgeschwindigkeit dn/dt eines Kristalls

²⁴An der Oberfläche eines Kristalls gibt es nichtäquivalente Plätze. Energetisch besonders ungünstig ist der erste Schritt für das zwei-dimensionale Wachstum einer neuen Schicht, beginnend mit einem Flächenkeim

²⁵stark gehemmt, langsames Wachstum, bei dem die Schichten eine nach der anderen aufgebaut werden; Vorgang ist bei geringer Übersättigung sehr unwahrscheinlich

²⁶sehr schnelle Bildung von Flächenkeimen, wodurch mehrere übereinanderliegende Schichten gleichzeitig wachsen

²⁷Die Schraubenversetzungen können schon bei sehr niedrigen Übersättigungen stattfinden, da keine Flächenkeime nötig sind. Es sind immer energetisch günstige Plätze für die Abscheidung von Ionen oder Molekülen vorhanden. Die Versetzungen bleiben als Kristallbaufehler erhalten und setzen sich während des Wachsens in Form einer Spirale kontinuierlich fort

²⁸vorausgesetzt eine zeitabhängige Verfolgung der Vorgänge ist möglich [Lie]

und den zeitabhängigen Teilchenradius $r(t)$ (Gl. 2.25):

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi D(c - c_s)r \quad \text{mit } r(t) = \sqrt{2DV(c - c_s)t}, \quad \text{wenn gilt: } V(c - c_s) \ll 1 \quad (2.25)$$

(V = Molvolumen und D = Diffusionskoeffizient und $(c - c_s)$ = Konzentrationsdifferenz).

2. *Adsorption der Ionen oder Moleküle an der Oberfläche:* Dieser Vorgang verläuft sehr viel rascher als die anderen Vorgänge, weil er nicht gehemmt ist (vergleiche Abschnitt 1.2). Deswegen scheidet dieser Vorgang als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für das Wachstum aus.
3. *Oberflächenreaktionen:* Im allgemeinen kann zwischen einem Übertritt auf die Oberfläche und dem Transport auf der Oberfläche zu einem geeigneten Platz nicht unterschieden werden. Wenn die Oberflächenreaktion maßgebend ist, dann ist die Wachstumsgeschwindigkeit dn/dt proportional zur Oberfläche und zur Konzentrationsdifferenz $(c - c_s)$ (Gl. 2.26):

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 k(c - c_s)r \quad \text{mit } r(t) = kV(c - c_s)t \quad (2.26)$$

In vielen Fällen interessiert die Konzentrationsabnahme in der Lösung infolge des Kristallwachstums, die durch einen kinetischen Ansatz wie in Gleichungen 2.27 beschrieben werden kann:

$$J = \begin{cases} k_m c^m & \text{mit Exponent } m = \text{Ordnung der Wachstumsreaktion,} \\ & \text{falls chemische Reaktionskinetik} \\ k_m (c - c_s)^m, & \text{falls empirische Gesetzmäßigkeit} \\ & \text{(gilt für leicht/mäßig lösliche Stoffe)} \end{cases} \quad (2.27)$$

(n_L = Zahl der Ionen oder Moleküle pro cm^3 Lösung). Der Fortschritt des Kristallwachstums kann auch durch die Änderung der Übersättigung α beschrieben werden (Gl. 2.28):

$$\alpha = 1 - \frac{S}{S_0} \quad (2.28)$$

(S_0 = Übersättigung zur Zeit $t = 0$). Unter den Annahmen, daß die Teilchen mit dem mittleren Radius r kugelförmig sind, und daß die Teilchenzahl konstant bleibt, gilt (Gl. 2.29):

$$r = r_e \alpha^{1/3} \quad (2.29)$$

(r_e = mittlerer Radius der Kristalle am Ende des Versuches). Die größte Schwierigkeit liegt in der Praxis darin, daß sich die Teilchenzahl und der

Ordnungszustand durch Reifungsprozesse kontinuierlich ändern.

Mittels FT-IR-Spektroskopie sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der Thermolyse von Metall-Precursoren untersucht worden. Die experimentellen Ergebnisse gehen in das kinetische Wachstumsmodell zur Legierungsbildung ein (siehe Abschnitt 10) und führen zur Synthese von neuen Precursoren [WSE⁺a], die z. B. das Kompositionsverhältnis von core-shell-FeCo-Partikeln umkehren könnten.

2.3.3 Reifung

Die kleinen Kristalle, die durch Keimbildung und Wachstum in der Lösung entstehen²⁹, sind i. a. sehr unvollkommen; sie enthalten viele Fehlstellen, Kristallbaufehler und sind nicht im thermodynamischen Gleichgewicht [Lie]. Die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht und die Störungen in den Kristallen sind um so größer, je höher die Übersättigung der Lösung ist, d. h. je rascher sich die kleinen Kristalle bilden. Der thermodynamisch stabile Endzustand einer Fällungsreaktion wäre ein perfekter Einkristall, denn dann hätte die freie Enthalpie, insb. die Oberflächenenthalpie, ein Minimum erreicht.

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Reifung, ähnlich wie fürs Wachstum (Abschnitt 2.3.2), könnten folgende Vorgänge³⁰ sein [Lie]: *Diffusion*³¹ oder *Oberflächenreaktionen*³².

Vorgänge, die zu einem thermodynamisch stabileren Zustand, d. h. zu größeren, vollkommeneren Kristallen führen, werden als Reifung bezeichnet. Die Tendenz des festen Materials, ein Minimum der Oberflächenenergie einzustellen, führt bei den kleinen, erheblich gestörten Kristallen bei abnehmender Übersättigung dazu, sich wieder aufzulösen und größere, weniger gestörte Kristalle zu bilden. Nach W. OSTWALD³³ gehen bei der *Ostwald*-Reifung kleine Kristalle in Lösung, d. h. sie lösen sich zugunsten von größeren auf, so daß die größeren weiterwachsen³⁴ [Lie, Rö04, Sta60]. Dadurch nimmt zum einen der Grad der Störung ab und zum anderen verschwinden die kleineren Teilchen allmählich, so daß die Dispersion ihre Teilchengrößenverteilung zu einer einheitlichen Größe hin verändert [Lie].

²⁹In der Praxis ist das Produkt einer Fällungsreaktion eine Vielzahl von unterschiedlich großen Kristallen

³⁰Die Adsorption kommt wieder nicht in Frage

³¹der gelösten Teilchen von der Oberfläche der kleinen Kristalle in die Lösung oder umgekehrt aus der Lösung an die Oberfläche größerer Kristalle

³²In-Lösung gehen von Ionen oder Molekülen an kleineren Kristallen, Übertritt an die Oberfläche, Transport auf der Oberfläche zu einem geeigneten Platz

³³W. OSTWALD, 1853 - 1932, Nobelpreis für Chemie 1909

³⁴Als Konsequenz davon, hat in jedem Stadium einer Fällungsreaktion nur ein Teil der Kristalle eine Chance weiterzuwachsen

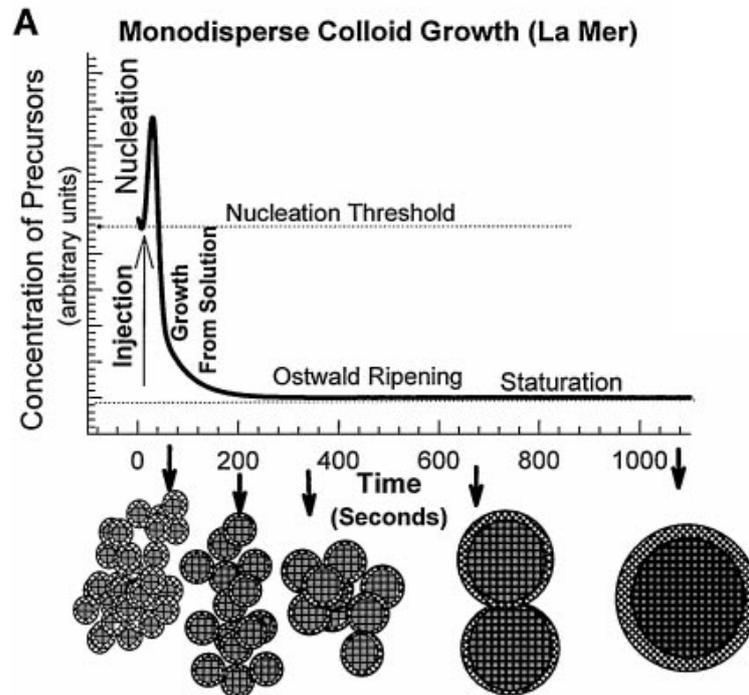


Abbildung 2.6: Kontrollierte Partikelbildung gemäß der Modellvorstellung von LAMER [HR01, LD50, MKB00].

2.3.4 Modell von LAMER

In der klassischen Kolloidchemie gibt es eine weitere Modellvorstellung, die insbesondere zur Erklärung der Monodispersität in bestimmten Systemen herangezogen wird, vergleiche Abbildung 2.6 [HR01, LD50]. Die Konzentration eines gelösten Stoffes steigt so lange an, beispielsweise durch die Freisetzung in einer Reaktion, bis die kritische Nukleierungskonzentration erreicht ist. Zu diesem Zeitpunkt bilden sich Keime, die zu wachsen beginnen. Hierdurch sinkt die Konzentration augenblicklich unter eine kritische Schwelle, so daß keine neuen Keime mehr entstehen können. Die bereits gebildeten Keime wachsen solange, bis die Konzentration des noch gelösten Stoffes auf die Gleichgewichtslöslichkeit gesunken ist [HR01].

Das kinetische Modell von LAMER ist erweitert worden, um ein core-shell-Legierungsverhalten von FeCo-Partikeln, ausgehend von einer simultanen Zersetzung der beiden Metallcarbonyl-Presursoren, erklären zu können. Diese kinetischen Daten werden in Abschnitt 10 verglichen mit quantifizierten TEM/EDX-Daten, die eine Teilchengrößen abhängige Konzentration der Legierungskomponenten belegen.

Kapitel 3

Magnetische Eigenschaften von Nanopartikeln

Im allgemeinen unterscheidet man magnetische Materialien aufgrund der magnetischen Suszeptibilität¹ χ , die definiert ist als Ableitung der Magnetisierung \vec{M} (siehe Abschnitt 3.1) nach dem äußeren Magnetfeld \vec{H} :

$$\chi = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}}. \quad (3.1)$$

Bei diamagnetischen Stoffen ist $\chi < 0$ und bei paramagnetischen ist $\chi > 0$. Bei einer Partikelgröße unterhalb des sogenannten superparamagnetischen Limits (Abschnitt 3.2) wird ein Übergang von einem ferromagnetischen zu einem superparamagnetischen Verhalten beobachtet. Beim Superparamagnetismus fluktuieren die magnetischen Momente nur aufgrund der thermischen Anregung. Beide Arten des Magnetismus werden eingehender in Abschnitt 3.2 beschrieben. Zuvor sollen das magnetische Moment bzw. die Magnetisierung, die experimentell bestimmt werden können, theoretisch eingeführt werden.

3.1 Magnetisches Moment und Magnetisierung

Die magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers werden durch die Eigenschaften der Elektronen in diesem bestimmt. Weil die Kernmasse sehr viel größer ist als die Elektronenmasse, kann der Beitrag der Kerne zum magnetischen Moment eines Festkörpers vernachlässigt werden. Die Auswirkungen des Magnetfeldes auf die Kernspins, d. h. die Translationsbewegung der Atomrümpfe und die Energieaufspaltung von Kernen, interessieren dennoch, wenn es um kernmagnetische Resonanz (NMR) geht (vergleiche Abschnitt 5.1.2).

Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ eines freien Atoms hat drei prinzipielle Ursachen:

¹ χ ist dimensionslos

den Spin/ Spinnmoment oder Eigendrehimpuls der Elektronen $\hbar\vec{S}$, ihren Bahndrehimpuls oder Bahnmoment $\hbar\vec{L}$ bezüglich ihrer Bewegung um den Kern und die Änderung des Bahndrehimpulses, die durch ein äußeres Magnetfeld induziert wird. Die ersten beiden Effekte geben paramagnetische Beiträge zur Magnetisierung, der dritte einen diamagnetischen Beitrag [Kit99].

Das magnetische Moment eines Atoms oder Ions im freien Raum ist gegeben durch [Kit99]:

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{J} = -g\mu_B\vec{J} \quad , \text{ wobei } \quad \hbar\vec{J} = \hbar\vec{L} + \hbar\vec{S} = \text{Gesamtdrehimpuls.} \quad (3.2)$$

Das Bohrsche Magneton $\mu_B = 2e\hbar/2m_e = 9,27410^{-24} Am^2$ entspricht dem magnetischen Moment des Spins eines freien Elektrons [Kit99]. Die Konstante γ ist das gyromagnetische Verhältnis und ist gleich dem Verhältnis des magnetischen Momentes zum Drehimpuls. Für elektronische Systeme wird der sogenannte g -Faktor oder spektroskopischer Aufspaltungsfaktor als $g\mu \equiv -\gamma\hbar$ definiert [Kit99]. Für einen Elektronenspin ist $g = 2,0023 \approx 2,00$, für ein freies Atom muß g über die Landé-Gleichung [Kit99] bestimmt werden.

Im Magnetfeld \vec{B} spalten sich die Energieniveaus der Elektronen auf und sie lassen sich berechnen nach [Kit99]:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = m_J g \mu_B B \quad , \text{ wobei } m_J = J, J-1, \dots, -J = \text{magnetische Quantenzahl.} \quad (3.3)$$

Für einen einzelnen Spin ($g = 2$) ohne Bahndrehimpuls gilt: $m_J = \pm 1/2$ und $U = \pm \mu_B B$, weil das magnetische Moment μ des Elektrons ein entgegengesetztes Vorzeichen zum Spin hat.

Ein Atom mit Gesamtdrehimpulsquantenzahl J besitzt in einem Magnetfeld ($2J + 1$) äquidistante Energieniveaus.

Die Magnetisierung \vec{M} ist nach Gl. 3.4 definiert als die Summe der magnetischen Momente $\vec{\mu}$ pro Volumeneinheit [Kit99, Mic04, Tip00]:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V} \quad (3.4)$$

Das magnetische Moment² $\vec{\mu}$ hat die Einheit $Am^2 = J/T$ (SI-System) bzw. emu (Gauß-System)³ und die Magnetisierung \vec{M} A/m (SI-System) bzw. G oder Oe (Gauß-System)⁴. Die maximale Magnetisierung einer Probe wird mit M_S und das maximale magnetische Moment der Probe μ_S bezeichnet, wie in [?]. Mit M_0 wird die von reinen bulk-Proben bekannte Sättigungsmagnetisierung bezeichnet.

²Das magnetische Moment einer Probe oder eines Nano-Teilchens läßt sich prinzipiell auch durch eine Anzahl von Bohrschen Magnetonen darstellen, vergleiche [Kä04, Mic04]

³ $1 emu = 10^{-3} A/m$

⁴ $1 G = 10^3 A/m$

In [DB99b, DB99a] werden magnetische Momente pro Atom von $1,70\mu_B$ in ε -Cobalt (vergleiche Abschnitt 3.5) angegeben, das in der Größenordnung von $1,75\mu_B$ für fcc-Cobalt und $1,72\mu_B$ für hcp-Co-Strukturen liegt.

Wie auch bei anderen Arbeitsgruppen, z. B. [Mic04], wird bei den Messungen der magnetischen Eigenschaften keine Massen- oder Volumennormierung des magnetischen Momentes vorgenommen, weil bei keiner gemessenen Probe die Masse oder das Volumen der zur Magnetisierung beitragenden magnetischen Komponenten bekannt ist. Dieses praktische Problem zur Volumenbestimmung von Nanopartikelproben ist besonders bei legierten Teilchen am größten.

3.1.1 Probleme zur Bestimmung des effektiven magnetischen Volumens bei Nanopartikeln

Im Gegensatz zu dünnen Schichten, bei denen sich das Volumen aus bekannten Probenparametern wie Schichtdicke und lateralen Probenabmessungen [Kä04, Sac02] berechnen läßt, ist die Bestimmung des effektiven magnetischen Volumens bei Nanopartikelproben sehr schwierig. Davon wird von verschiedenen Arbeitsgruppen, die sich mit chemisch synthetisierten Nanopartikeln beschäftigen, einheitlich berichtet in [Enn03, Mic04, Wie00].

Für Cobalt-Partikel gibt es Abschätzungen [Wie00], allerdings nur für einen konkreten Probenansatz⁵, der jedoch unzureichend⁶ ist für eine quantitative Analyse der Magnetmessungen, die in der entsprechenden Arbeit diskutiert werden.

Das Volumen über die Konzentration der Edukte (charged) bzw. Produkte (found) zu ermitteln (vergleiche Abschnitt 4) läßt zu große Fehler erwarten, vor allem, wenn es um die Volumenbestimmung von legierten Nanopartikelproben geht.

Für Reaktionen mit Eisen ist aus der Literatur bekannt, z. B. [CN02], daß Material bei der Umsetzung in atomare Partikel verloren geht. Unklar ist, wie dieser Verlust in die entstehenden Zwischen- und Nebenprodukte eingeht. Einige im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten, interessanten Vorarbeiten auf diesem Gebiet werden im Ergebnisteil IV präsentiert.

Eine ordentliche Lösung für das Problem wäre eine Massebestimmung mittels einer Nanowaage mit einer Genauigkeit von bis zu einem Billiardstel eines Gramms oder einer Magnetwaage, die eine zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität geeignete Meßvorrichtung ist. Sie erfaßt die auf eine in einem inhomogenen Magnetfeld befindliche Probe einwirkenden Kräfte [Rö04]. Gemessen wird entweder nach der Gouy-Methode, die die scheinbare Gewichtsänderung der Probe beim Einschalten des gleichstromgespeisten Elektromagneten mißt, oder nach der Faraday-Methode, die die Auslenkung der pendelnd aufgehängten Pro-

⁵11,4 nm große Co-Partikel

⁶Fehler zwischen einer unteren und oberen Grenze liegt im Bereich von einer Größenordnung [Wie00]

be mißt. Paramagnetische Proben werden in das Feld hineingezogen, diamagnetische herausgestoßen. Nimmt man die Messung von paramagnetischen Proben bei verschiedenen Temperaturen vor, so lassen sich gegebenenfalls ferro- oder ferrimagnetische Anteile erkennen.

3.2 Ein-Domänen-Teilchen, Ferro- und Superparamagnetismus

Mikroskopisch betrachtet sind bei Ferromagneten unterhalb der Curie-Temperatur alle magnetischen Momente parallel zu ihren Nachbaratomen ausgerichtet. Messungen der Magnetisierung \vec{M} in Abhängigkeit eines äußeren Feldes \vec{H}_{ext} zeigen für ferromagnetische Systeme eine Hysterese.

Ein-Domänen-Teilchen oder Stoner-Wohlfarth-Teilchen sind ferromagnetische Partikel, deren Durchmesser unterhalb der Domänengröße des bulk-Materials liegen. Nach [Cul72, Sta03] wird dieser Ein-Domänen-Zustand für ferromagnetische Partikel für einen Bereich von typischerweise 10...100 nm angenommen und in [Kit99, PKA01a] wird ≤ 70 nm für Cobalt-Partikel angegeben.

Die Verringerung des Partikelvolumens hat ebenso eine Verminderung der Anzahl an austauschgekoppelten Spins innerhalb eines ferromagnetischen Ein-Domänen-Teilchens zur Folge, wodurch die intrinsische Koerzitivität H_c als Funktion der Partikelgröße abnimmt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.1 aus [OTZ02] schematisch gezeigt. Bei genauerer Betrachtung wird bei einer Volumenreduzierung von Nanopartikeln irgendwann ein kritischer Durchmesser D_S der sphärischen Partikel erreicht, unterhalb dessen die Ausbildung von Domänen energetisch ungünstiger ist als der eindomänige Zustand. In dem Fall ist die Energie zur Erzeugung von einer Domänenwand größer als der magnetostatische Energiegewinn, der nach der Bildung der Domänenwand eingespart wird [Wie00]. Dieser kritische Durchmesser D_S ist in [Wie00] für Cobalt-Partikel auf 15,2 nm abgeschätzt worden.

Bei weiterer Verringerung der Teilchengröße, so daß gilt: $D \leq D_P$ ($D_P = D_{SP} =$ superparamagnetisches Limit), werden die Teilchen superparamagnetisch. Die Folgen sind ein thermisch instabiles magnetisches Moment, eine verschwindende Remanenzmagnetisierung, da diese nicht mehr durch die Partikelform und die Kristallanisotropie bestimmt wird, und ein nicht vorhandenes Koerzitivfeld.

Es lassen sich bei superparamagnetischen Materialien wie bei Ferromagnetika auch Magnetsisierungscurven aufnehmen. Denn streng genommen sind die superparamagnetischen Partikel *WEISS*-ferromagnetisch, weil sie eine spontane Magnetsisierung haben. Per definitionem sind paramagnetische Teilchen genau dann *WEISS*-ferromagnetisch, wenn die magnetischen Momente parallel

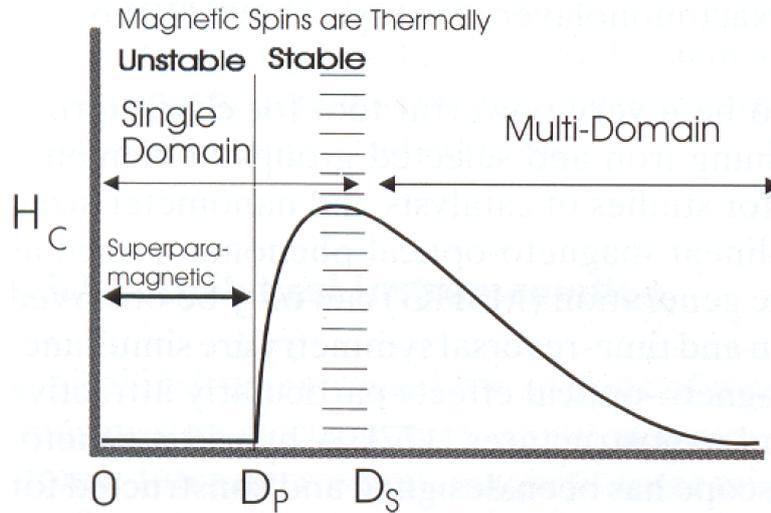


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Änderung des intrinsischen Koerzitivfeldes als Funktion der Teilchengröße von magnetischen Partikeln [OTZ02].

ausgerichtet sind, sie damit eine Domäne bilden und die Teilchen unterhalb der Curie-Temperatur noch eine spontane Magnetisierung besitzen. Jedoch werden die magnetischen Momente an einer Ordnungsbildung, wie sie bei Ferromagnetika üblich ist, durch thermische Fluktuationen gehindert.

Wenn die Partikel im Festkörper „eingefroren“ sind, beobachtet man nach Entfernen des äußeren Feldes eine remanente Magnetisierung bei der ferromagnetischen Hysterese [Kit99]. Unter der Voraussetzung, daß sich kugelförmige, superparamagnetische Partikel in Lösung befinden, d. h. alle Partikel können sich einzeln drehen, müßte ein Partikel-Ensemble eine Magnetisierung entsprechend der *Langevin*-Funktion (Gleichung 9.1) haben.

Bei endlichen Temperaturen kann die Entmagnetisierung eines Partikels, d. h. die superparamagnetische Demagnetisierung, ohne äußeres Magnetfeld durch thermische Anregung erreicht werden, so daß keine Koerzitivfeldstärke bei Partikeln mit $D < D_{SP}$ auftritt. Denn die lokalen atomaren magnetischen Momente innerhalb eines Partikels, die im Gegensatz zu einem reinen paramagnetischen Material alle miteinander gekoppelt sind und sich in der Gesamtheit wie ein Paramagnet mit großem Moment verhalten, fluktuieren nur aufgrund der ausreichend großen thermischen Anregung, so daß das auf ein externes Feld wirkende magnetische Gesamtmoment eines Partikels zwischen zwei metastabilen Magnetisierungsrichtungen springt. Die thermische Bewegung ist zufällig und löscht die makroskopische, zeitlich gemittelte Magnetisierung $\langle M \rangle_{Zeit} = 0$ eines Partikels aus [Wie00].

In Tabelle 3.1 sind verschiedene, berechnete und aus der Literatur zusammengetragene, Werte für das superparamagnetische Limit unterschiedlicher

Fall	Zusammensetzung	K_1 in $[\text{J}/\text{m}^3]$	D_{SP} in $[\text{nm}]$	Bemerkung
(1)	Co [SWH ⁺ 02]	$4,1 \times 10^5$	7,8	
(2)	Co [Wie00]	$4,1 \times 10^5$	7,6	vorgegebene Stabilitätszeit: 1 Sekunde 10 Jahre
(3)	Co [Wie00]	$4,1 \times 10^5$	9,3	
(4)	Fe	$4,8 \times 10^4$	16,0	
(5)	Fe ₅₀ Co ₅₀	0	—	
(6)	Fe ₆₀ Co ₄₀	$0,66 \times 10^4$	31,0	
(7)	Fe ₇₀ Co ₃₀	$3,5 \times 10^4$	17,8	
(8)	FePt [Sta03]	$6,6 \times 10^6 \dots$ $\dots 10 \times 10^{10}$	2,8... ...3,3	L1 ₀ geordnete Phase
(9)	Fe ₆₉ Pt ₃₁ [SMLMF04]	$8,2 \times 10^5$		chemisch ungeordnete Phase
(10)	Fe ₆₀ Pt ₄₀ [SMLMF04]	$5,8 \times 10^5$		

Tabelle 3.1: Abschätzung des superparamagnetischen Limits D_{SP} für verschiedene Materialien (K_1 = Anisotropiekonstante). Zu (2),(3): Nach der Abschätzung in [Wie00] sind nach der vorgegebenen Stabilitätszeit noch 90 % der Partikel im Ummagnetsierungszustand.

Materialzusammensetzungen gesammelt worden.

Die Abschätzung des superparamagnetischen Limits in den Fällen (1) und (4) ... (7) für sphärische Teilchen bei Raumtemperatur ($T = 293 \text{ K}$) erfolgt nach Gl. 3.5. Diese Gleichung gilt unter der Annahme, daß es sich bei den betrachteten Teilchen um freie sphärische Partikel handelt. Dabei wird für Co-Nanopartikel die uniaxiale Co-bulk Anisotropiekonstante $K_1 = 4,1 \times 10^5 \text{ J}/\text{m}^3$ [Cul72] verwendet und es ergibt sich $D_{SP} = 7,8 \text{ nm}$. Diese Abschätzung ist für den betrachteten Fall prinzipiell in Ordnung, da es keinen experimentellen Nachweis gibt, der die Annahme einer uniaxialen Anisotropie bei solch kleinen Teilchen widerlegt [SWH⁺02].

$$V_P = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_{SP}}{2} \right)^3 = \frac{25k_B T}{K_1} \quad (3.5)$$

Der linke Term der Gl. 3.5 beschreibt nichts anderes als ein Kugelvolumen V_P , mit dem Radius $D_{SP}/2$, das nur vom Verhältnis der thermischen Energie $k_B T$ und der Anisotropiekonstante K_1 bestimmt wird. Oberhalb dieses kritischen Volumens V_P eines sphärischen Partikels ist die Magnetisierungsrichtung eines Partikels thermisch stabil und unterhalb thermisch instabil.

Die thermische Stabilität der Orientierung der Magnetisierung für superparamagnetische Partikel mit $H_c = 0 \text{ Oe}$ kann gemäß [Sta03, Wie00] mit Hilfe der Relaxationszeit⁷ τ_{rel} für das thermisch aktivierte Abklingen der Magnetisierung abgeschätzt werden.

In [Wie00] wird ein Mindestpartikeldurchmesser für die Fälle (2) und (3) der

⁷gewählte Meßzeit typischerweise $\tau_{rel} = 100 \text{ s}$ [Sta03]

Tabelle 3.1 berechnet, der abhängig ist von einer Wahrscheinlichkeit, daß das Gesamtsystem in den demagnetisierten Zustand springt, pro Zeiteinheit ($T = 300 \text{ K} = \text{konstant}$), bei dem nach einer vorgegebenen Stabilitätszeit ein System mit einer bestimmten Remanenzmagnetisierung erhalten bleibt. 9,3 nm ist der minimale Co-Partikeldurchmesser⁸, für den die Speicherresistenz eines magnetischen Bits gegen die thermische Energie bei $T = 300 \text{ K}$ gewährleistet werden könnte.

3.3 Stoner–Wohlfarth–Theorie

Die Stoner–Wohlfarth–Theorie versucht das Verhalten von angeordneten Ein-Domänen-Teilchen, die bereits in 3.2 definiert worden sind, mit einigen Einschränkungen zu beschreiben. Stoner und Wohlfarth haben ein ($T = 0 \text{ K}$)–Modell entwickelt, das die Ummagnetisierung der Spins aller Atome eines Ein-Domänen-Teilchens mit uniaxialer Anisotropie durch eine kohärente Drehung beinhaltet. Das Gesamtmoment des Teilchens ist damit konstant und Schaltvorgänge/ Ummagnetisierungen gehen unendlich schnell vonstatten. Vorausgesetzt wird dafür eine ideale Mikrostruktur, und daß Dipol–Wechselwirkungsenergien und magnetische Domänen nicht berücksichtigt werden. Die Teilchen haben also keine Wechselwirkung untereinander. Es wird ohne thermische Fluktuationen gerechnet, so daß nur das externe Feld die Magnetisierung beeinflusst [Enn03, Mic04, Sta03].

Abbildung 3.2, adaptiert aus [Mic04], zeigt ein Modell eines eindomänigen, ellipsoidalen Stoner–Wohlfarth–Teilchens mit uniaxialer Anisotropie und den dazugehörigen Energieverlauf $E(\phi)$ bei Variation der Magnetisierungsrichtung ϕ . Der Potentialverlauf ohne Magnetfeldeinfluß ist symmetrisch, mit zwei Energie-minima, die identische Betragsamplituden $E(\phi_1) = E(\phi_2)$ haben. Die Gleichgewichtsorientierungen der Magnetisierungen sind durch eine klassische Energiebarriere voneinander getrennt. Die zu überwindende Energiebarriere bei $T = 0 \text{ K}$ kann beim Ummagnetisieren durch Anlegen eines sogenannten Schaltfeldes B_S aufgebracht werden.

Die Amplitude für das Schaltfeld der Ummagnetisierung von Stoner–Wohlfarth–Teilchen wird in Gl. 3.8 über die Ableitungen der Energiedichte nach ϕ (Gl. 3.7) wie in [Mic04] definiert.

Die Energiedichte E eines Ein-Domänen-Teilchens im Stoner–Wohlfarth–Bild im äußeren Magnetfeld ist gegeben durch Gl. 3.6:

$$E = -M_0 \cdot B \cos \phi - K \cdot \cos^2(\phi - \theta) \quad (3.6)$$

Dabei ist $K = \text{Anisotropiekonstante}$, $M_0 = \text{Sättigungsmagnetisierung des Materials}$, $\theta = \text{Winkel zwischen der leichten Achse und dem äußeren Magnetfeld}$ und $\phi = \text{Winkel zwischen der Gleichgewichts-Magnetisierung/ Magnetisierung}$

⁸mit Cobalt als in Frage kommendes Speichermaterial

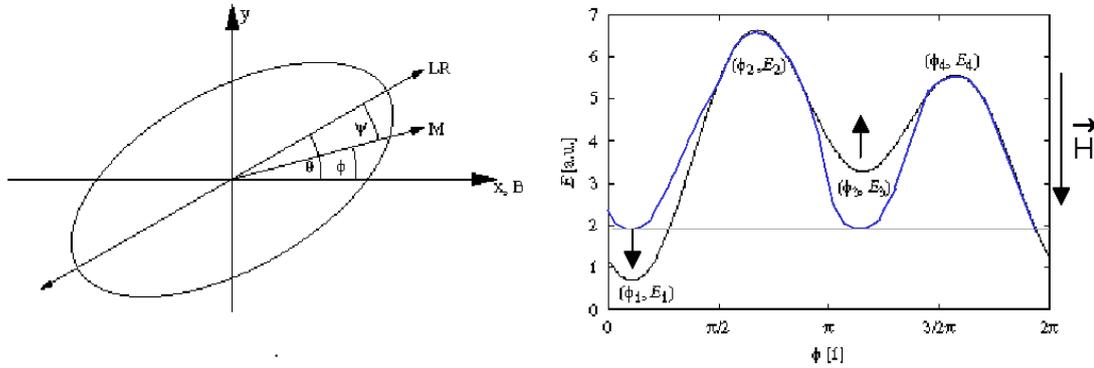


Abbildung 3.2: Links: Skizze eines Stoner–Wohlfarth-Teilchens mit Winkelbezeichnungen. Wenn die Magnetisierung entlang der leichten Richtung (LR) liegt, dann hat das Teilchen eine minimale Entmagnetisierungsenergie und umgekehrt, wenn die Magnetisierung entlang der schweren Richtung liegt maximale Entmagnetisierungsenergie [Mic04, Koo04]. Rechts: Energieverlauf E als Funktion der Orientierung ϕ eines solchen Teilchens ohne Magnetfeldeinfluss (blaue Linie) und im äußeren Magnetfeld \vec{H} (schwarze Linie). Die Energieminima werden charakterisiert durch die Koordinaten (ϕ_1, E_1) und (ϕ_3, E_3) ; die Energiebarrieren (Maxima) durch (ϕ_2, E_2) und (ϕ_4, E_4) . Aus Symmetriegründen muss nur der Bereich von $0 \dots \pi/2$ betrachtet werden. Die Pfeile sollen die Spinzustände andeuten. Die ursprüngliche Grafik ist aus [Mic04] entnommen und analog zu [Enn03] erweitert worden.

des Partikels und dem äußerem Feld.

Für kleine Felder B hat die Energiedichte zwei Minima (s. dazu Abb. 3.2). Als Schaltfeld B_s wird das Feld bezeichnet, bei dem es nur noch ein Minimum des Energieverlaufs gibt. Die Probe ist genau dann gesättigt, d. h. die Magnetisierung zeigt in Richtung des Feldes ($\phi = 90^\circ$), wenn gilt:

$$\frac{dE}{d\phi} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d^2E}{d\phi^2} = 0 \quad (3.7)$$

Die magnetische Energie eines Partikels unter Einfluß eines äußeren Magnetfeldes wird nur noch bestimmt durch die Zeeman-Energie, die magnetokristalline Anisotropie und die Formanisotropie; letzteres nur, wenn es sich um nicht sphärische Teilchen handelt⁹ [Enn03, Mic04].

$$B_s = \underbrace{\frac{2K}{M_0}}_{\text{Maximalwert}} \cdot \left(\cos^{2/3} \theta + \sin^{2/3} \theta \right)^{-3/2} \quad (3.8)$$

Diese Berechnung beinhaltet keinerlei thermische Anregungen, die das Schalten unterstützen könnten [Mic04]. Eine schematische Darstellung der Ausrich-

⁹Durch die Formanisotropie wird bei nicht sphärischen Partikeln die Magnetisierung in Richtung der ausgedehnteren Dimension energetisch begünstigt, wodurch sich die magnetischen Eigenschaften mit der Orientierung (parallel bzw. senkrecht) ändern [Enn03]

tung der Magnetisierung eines Ein-Domänen-Teilchens als Funktion des äußeren Magnetfeldes ist in Abbildung 3.3 aus [Koo04] gegeben.

3.4 Blocking-Temperatur

Blocking wird das Verhalten einer Probe genannt, wenn das Temperaturverhalten der Magnetisierung einer Probe durch die Anisotropie der Teilchen beeinflusst wird [Enn03, Mic04, Sta03, Wie00]. Die freie Orientierung der Magnetisierungsrichtung der Partikel ist dann blockiert.

Typischerweise weist man Blocking-Verhalten durch eine (ZFC//FW)-Magnetisierungsmessung¹⁰ nach. Bei der Prozedur resultiert eine statistische Orientierung der Magnetisierungsvektoren der Teilchen und eine Gesamtmagnetisierung nahe Null. Für Ferrofluidproben gilt, daß die leichten Achsen statistisch orientiert eingefroren werden [Mic04]. Dabei steigt die Magnetisierung von nahe null auf einen endlichen Wert und beginnt wieder zu fallen für weiter steigende Temperaturen. Die Temperatur, bei der die maximale Magnetisierung erreicht wird, wird als Blocking-Temperatur T_B bezeichnet. Unterhalb der Blocking-Temperatur zeigen ungepaarte Spins eines Teilchens langreichweitige Ordnung und die Partikel-Ensembles verhalten sich ferromagnetisch. Bei der Blocking-Temperatur reicht die thermische Energie aus, um das Moment zu relaxieren¹¹. Liegt T_B oberhalb der Curie-Temperatur T_C kann kein Superparamagnetismus der Teilchen beobachtet werden.

Prinzipiell ist die Blocking-Temperatur abhängig von der thermisch zu überwindenden Energiebarriere ΔE und vom Meßzeitfenster der Untersuchungsmethode. Auf den letzten Punkt wird hier nicht näher eingegangen, sondern auf die Literatur wie z. B. [Mic04, Wie00] verwiesen. Die Energiebarriere ΔE , die zur Ummagnetisierung überwunden werden muß, ist proportional zur effektiven Anisotropiekonstante K_{eff} und einem festen Partikelvolumen V [MSDB01]. In [Wie00] sind Blocking-Temperaturen für Co-Teilchen verschiedener Größen gegeben unter Berücksichtigung der Standardabweichungen der gemessenen Teilchenverteilungsfunktionen.

Für eine typische Meßzeit kann die Blocking-Temperatur T_B über Gleichung 3.9 ausgerechnet werden, wenn die effektive Anisotropie-Konstante¹² bekannt ist.

$$T_B = \frac{K_{eff}V}{25k_B T} \quad (3.9)$$

¹⁰ZFC bedeutet zero field cooling, typischerweise Abkühlen auf 5 K, „//“ markiert den Übergang vom Kühlen zum Heizen und FC steht für field warming. Die eigentliche Messung erfährt nur das Magnetisierungsverhalten während der Erwärmungsphase bei einem angelegten Magnetfeld

¹¹für die Dauer einer Messung beispielsweise [Mic04]

¹²Oftmals bedient man sich der bulk-Anisotropie-Konstante des entsprechenden Materials aus der Literatur

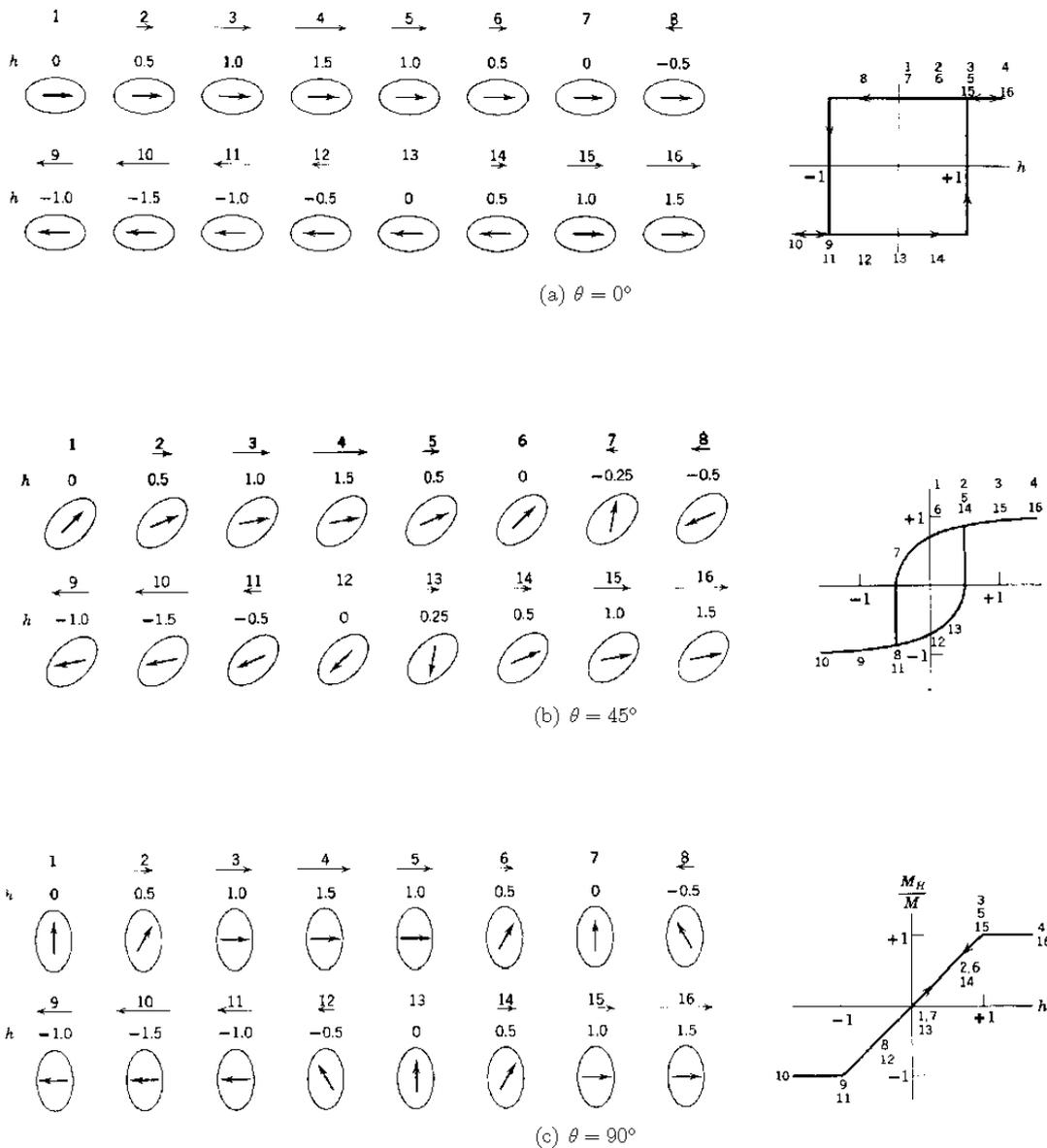


Abbildung 3.3: Ausrichtung der Magnetisierung eines Ein-Domänen-Teilchens als Funktion des äußeren Magnetfeldes aus [Koo04]. (a) Wenn der Winkel zwischen leichter Richtung und der Magnetisierungsrichtung $\theta = 0^\circ$ ist, dann ändert sich die Magnetisierungsrichtung erst beim kritischen Koerzitivfeld $B_s = h$. Somit ergibt sich eine rechteckige Hysteresekurve mit irreversiblen Änderungen der Magnetisierung bei $h = \pm 1$.

Ist der Winkel $0 < \theta < 90^\circ$, so treten sowohl reversible als auch irreversible (aber nicht mit Domänen verbundene) Ummagnetisierungsprozesse auf.

(b) Beträgt der Winkel $0 < \theta < 45^\circ$, wird die Magnetisierung zuerst gedreht und erst nach dem Erreichen des kritischen Feldes $h = \pm 0,5$ macht sie einen irreversiblen Sprung.

(c) In Abwesenheit des Magnetfeldes richtet sich die Magnetisierung entlang der leichten Richtung aus. Die Magnetisierung dreht sich mit zunehmenden Magnetfeld in Feldrichtung. Bei $h = \pm 1$ ist die Sättigungsmagnetisierung erreicht. Somit ergibt sich eine hysteresefreie Magnetisierungskurve, die durch den Nullpunkt geht.

Intrinsische Eigenschaften	Extrinsische Eigenschaften	Faktoren, die die Eigenschaften beeinflussen
Sättigungsmagnetisierung Curie-Punkt Magnetostriktion bei Sättigung Kristallanisotropie-Konstante	Permeabilität Koerzitivfeld Hysterese-Verluste	Zusammensetzung Verunreinigungen Verformung Temperatur, Kristallstruktur Kristallorientierung

Tabelle 3.2: Intrinsische und extrinsische Eigenschaften von magnetischen Materialien und einige beeinflussende, physikalische und chemische Faktoren [Boz93].

Wird wie in [Wie00] der Einfluß der Oberflächenanisotropie K_S berücksichtigt, die die effektive Anisotropie-Konstante bei nanometergroßen Teilchen im Vergleich zur Volumenanisotropie K_V erhöht, dann gilt: $K_{eff} = K_V + (6/d)K_S$ (der Faktor 6 entsteht aus dem Volumen-zur-Oberfläche-Verhältnis, $d =$ Teilchendurchmesser).

3.5 Phasendiagramme und Kristallstrukturbeschreibungen

Die Eigenschaften von magnetischen Materialien hängen von der chemischen Zusammensetzung, der Herstellung und der Wärmebehandlung ab. In [Boz93] wird hauptsächlich zwischen Struktur sensitiven, d. h. intrinsischen, und Struktur unempfindlichen, d. h. extrinsischen, Eigenschaften unterschieden. Eine Auflistung von Eigenschaften ist in Tabelle 3.2 gegeben.

Ein Hilfsmittel für die Veranschaulichung von Zuständen von Lösungen bzw. Legierungen ist das Phasendiagramm. Im Phasendiagramm wird die Zusammensetzung der Substanz bzw. Konzentration mit der Temperatur in Beziehung gesetzt. In einem Phasendiagramm werden verschiedene Phasen angegeben, die für eine definierte Temperatur und Materialzusammensetzung stabil sind. Den verschiedenen Zusammensetzungen können die für diese Arbeit interessanten Kristallgitter-Strukturen zugeordnet und Ordnungszustände von nicht geordneten Zuständen separiert werden.

Verschiedene Kombinationen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ legierten Nanopartikeln sind im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und untersucht worden. Weil binäre CoPt-Teilchen nicht synthetisiert worden sind, wird das binäre Phasendiagramm der Co-Pt-Legierungen hier nicht gezeigt, sondern auf die Literatur [Boz93] verwiesen. Statt dessen werden die binären Phasendiagramme der Fe-Co- / Fe-Pt-Legierungen und einige Daten zu FeCoPt präsentiert.

Binäres Phasendiagramm der Fe–Co–Legierungen

Im binären Phasendiagramm der Fe–Co–Legierungen (Abbildung 3.4 aus [Boz93]) bezeichnet die Phase α die kubisch raum-zentrierte (bcc) Kristallgitterstruktur, die typisch ist für Eisen. Bei 900 °C geht Eisen in die flächenzentrierte (fcc) γ -Phase und bei 1400 °C in die δ -Phase über, wobei letztere die Struktur der α -Phase hat.

Bei Cobalt gibt es bei etwa 400 °C einen Phasenübergang von der ε -Phase mit hexagonaler Struktur in die γ -Phase. Die hier vorkommende ε -Phase muß unterschieden werden von der gleichnamigen, neueren ε -Phase, die von DINGE-GA und BAWENDI erstmals 1999 bei Cobalt–Nanopartikeln entdeckt worden ist [DB99b, DB99a]. Die Phase ist deswegen neu, weil sie sich von den bekannten zwei Kristallstrukturen¹³ von Cobalt unterscheidet. Die aus der Lösung zugängliche ε -Kristallstruktur von Cobalt ist kubisch¹⁴ mit einer Gitterkonstante von $a = (6,097 \pm 0,001) \text{ \AA}$. Die Struktur der Elementarzelle¹⁵ ähnelt der von β -Mangan¹⁶. Phasentransformationen finden nach [SM99] wie folgt statt: Unterhalb 200 °C (as prepared) gibt es eine stabile ε -Co-Phase. Dann entsteht bei ca. 300 °C (hcp)-Co und oberhalb von 500 °C (fcc)-Cobalt mit (hcp)-ähnlichen Stapelfehlern.

Neben den schon genannten Einzel-Phasen, gibt es noch Zwei-Phasenregionen, in denen zwei Kristallstrukturen koexistieren können. Dabei kann ein Teil der Kristalle oder Körner eine andere Struktur haben als die restlichen Kristalle.

Binäres Phasendiagramm der Fe–Pt–Legierungen

Für Fe–Pt sind in Abbildung 3.5 zwei binäre Phasendiagramme für unterschiedliche Temperaturbereiche gezeigt. Das rechte Diagramm in Abb. 3.5 [Dmi03, Mas, Roh03, WFG98] mit einem Temperaturbereich von 600...1800 °C ist detaillierter als das linke Diagramm mit dem größeren Temperaturbereich von 0...2000 °C aus [Boz93].

Die Bezeichnungen $L1_0$ (fct) und $L1_2$ (fcc) (siehe auch Abbildung 3.5) stammen aus der Strukturbericht-Nomenklatur zur Beschreibung der Zusammensetzung von Legierungen, wobei L für Legierung steht und die Zahl mit Index das zu-

¹³Beide Phasen, hexagonal dicht gepackt (hcp) und kubisch flächenzentriert (fcc), können bei Raumtemperatur koexistieren, doch thermodynamisch ist die fcc-Struktur oberhalb von 450 °C und die hcp-Phase bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt [DB99b, DB99a]

¹⁴Raumgruppe P4132

¹⁵Sie enthält zwanzig Cobaltatome, die sich auf zwei Sorten verteilen: zwölf Atome der Sorte *I* und acht Atome der Sorte *II*. Die beiden Atomsorten unterscheiden sich in ihrer lokalen Umgebung: Anders als in einer idealen dichtgepackten Struktur, in der jedes Atom zwölf nächste Nachbarn hat, gibt es in ε -Cobalt nur drei nächste Nachbarn für die Atomsorte *I* und nur zwei nächste Nachbarn für die Atomsorte *II*. Das bedingt eine geringere Dichte von ε -Cobalt (berechnet): $8,635 \text{ gcm}^{-3}$ als bei hcp-Cobalt mit $8,836 \text{ gcm}^{-3}$ und fcc-Cobalt mit $8,788 \text{ gcm}^{-3}$ [DB99b, DB99a]

¹⁶eine Hochtemperaturphase von Mangan [DB99b, DB99a]

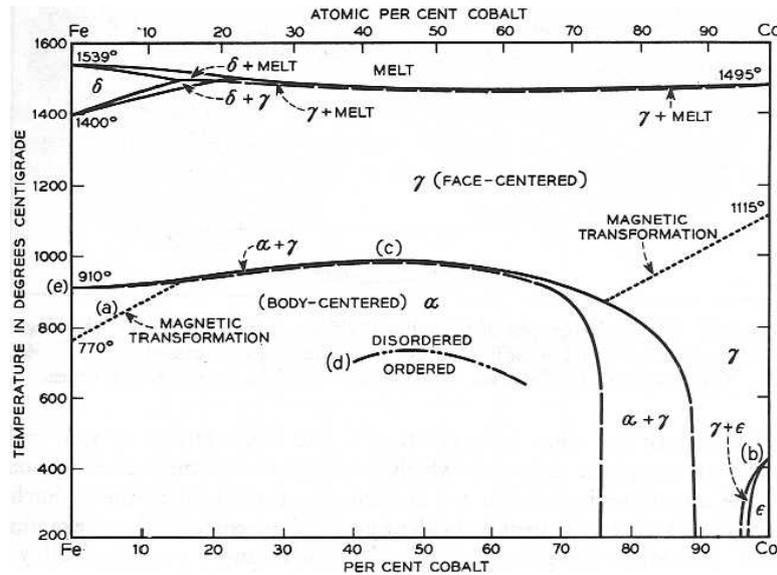


Abbildung 3.4: Binäres Phasendiagramm der Fe-Co-Legierungen [Boz93].

grundlegende Bravaisgitter benennt [Roh03].

Während für hohe Platinanteile die paramagnetische FePt_3 -Phase auftritt, besteht die antiferromagnetische Fe_3Pt -Phase für hohe Eisenanteile. In dem dazwischenliegenden Bereich ist FePt ferromagnetisch. Es ist zu beachten, dass die Abgrenzungen zwischen den γ -Phasen im Phasendiagramm nicht sicher sind [Mas, Roh03].

Für einen Konzentrationsbereich von etwa 35...60 atom% Platin liegt über einen relativ großen Temperaturbereich die chemisch geordnete tetragonale (fct) Phase vor. Zu den Eigenschaften dieser Phase gehören eine hohe kristalline Anisotropie, hohe Sättigungsmagnetisierung und hohe Koerzitivität, wodurch das hartmagnetische System mit einem Mischungsverhältnis in der Nähe von 1 : 1 äußerst interessant für Anwendungen als Medium für magnetische und magneto-optische Datenträger und als Permanentmagnet für das Pinnen von magneto-resistiven Elementen in der Magnetoelektronik ist [Roh03]. Die fct-Phase verfügt über eine uniaxiale Anisotropie, deren leichte Achse entlang der [001] Kristallachse liegt. Oberhalb der Ordnungstemperatur, die für $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ bulk-Material bei 1573 K = 1300 °C liegt, besteht eine chemisch ungeordnete kubisch flächen-zentrierte (fcc) Kristallstruktur.

Aus der chemisch ungeordneten γ -Phase (fcc) (siehe linkes Phasendiagramm in Abb. 3.5) entsteht für legierte FePt -bulk-Materialien ein Phasenübergang erst bei einer Temperatur von 1100 °C, oberhalb der es die geordnete tetragonale (fct) Phase gibt [Boz93]. Für dieselbe Unordnungs-/Ordnungseinstellungstemperatur ist in der Literatur ein Wert von ca. 873 K sowohl für dünne FePt -Schichten [Sta03], die durch Sputterdeposition auf nicht geheizte Substrate abgeschieden werden, als auch für chemisch synthetisierte FePt -

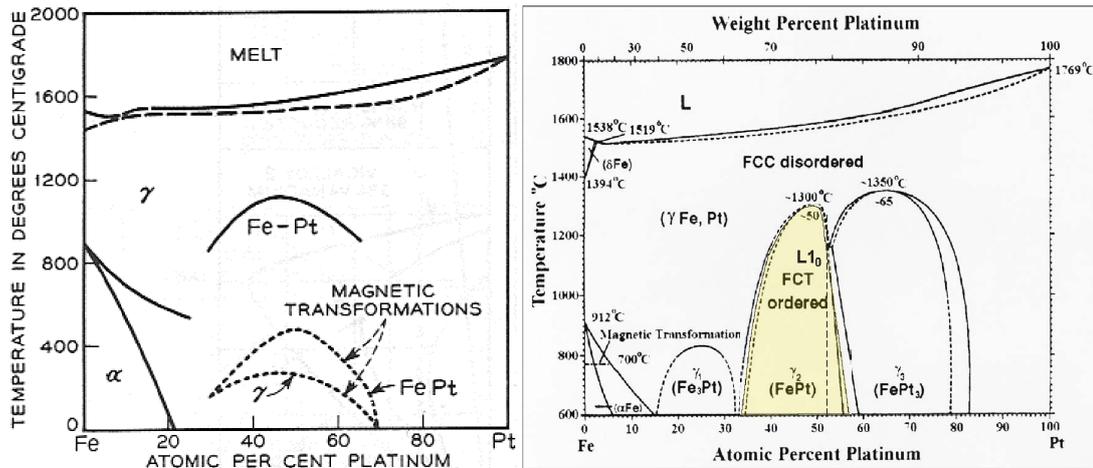


Abbildung 3.5: Binäres Phasendiagramm der Fe–Pt–Legierungen (Links aus [Boz93], rechts aus [Dmi03, Mas, Roh03, WFG98]).

Nanopartikel [Sta03, SMW⁺00] zu finden.

Während z. B. durch die Zugabe von 15 at% Cu bei gesputterten $\text{Fe}_{46,5}\text{Pt}_{53,5}$ -Partikeln die Ordnungstemperatur auf etwa 300 °C verringert werden konnte [MKK⁺02, Roh03], konnte eine Senkung der Ordnungstemperatur bei 3,5 nm großen chemisch synthetisierten FePtCu–Nanopartikeln¹⁷ mit variierenden Kupfer–Konzentrationen nach [SHN] nicht erreicht werden. In der gleichen Arbeitsgemeinschaft um D. E. NIKLES [KHN02] ist statt dessen berichtet worden, daß die sonst bei über 500...580 °C liegende fcc–zu– L_{10} –Ordnungstemperatur bei mit $\text{Pt}(\text{acac})_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ chemisch synthetisierten FePt–Nanopartikeln durch den Zusatz von Ag, Silber–Acetat¹⁸, um einige 100...150 °C reduziert werden kann.

Ternäres Phasendiagramm der Fe–Co–Pt–Legierungen

Ein ternäres Phasendiagramm zur Fe–Co–Pt–Legierung ist nicht erhältlich gewesen, so daß nur die Informationen aus [VC] hier wiedergegeben werden. CoFePt_2 hat eine Struktur wie AuCu bei tiefen Temperaturen und die Gitterparameter sind $a = 0,3833(1)$ nm und $c = 0,3718(1)$ nm.

Bei FeCoPt–Schichten findet das Einstellen der hartmagnetischen fct–Phase aus der weichmagnetischen fcc–Phase bei Auslagerungstemperaturen von 100...500 °C statt [Roh03]. M. CHEN und D. E. NIKLES haben eine Phasentransformation von der fcc–Phase in die tetragonale L_{10} –Phase im Temperaturbereich von 550...700 °C festgestellt. Der Ordnungsgrad und die magnetischen Eigenschaften sind als Funktion der Auslagerungstemperatur, bei mit Cobalt–acetyl–acetonat,

¹⁷Hoch–Temperatur–Reaktion mit $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Cu bis(2,2,6,6–tetramethyl–3,5–heptanedionate)

¹⁸3,5 nm große $[\text{Fe}_{49}\text{Pt}_{51}]_{88}\text{Ag}_{12}$

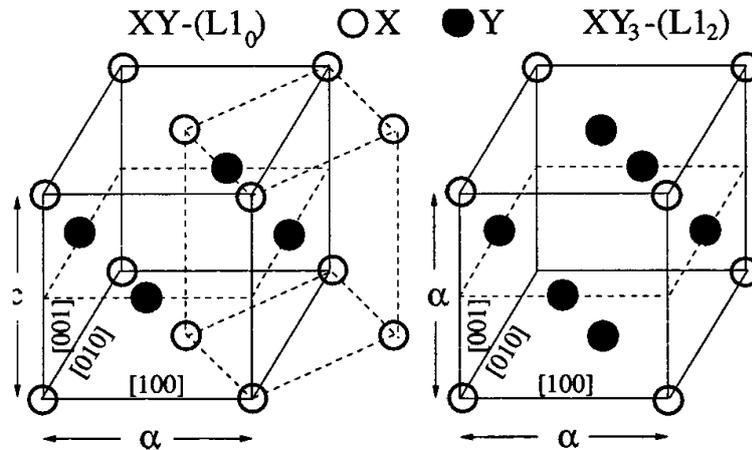


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der $L1_0$ -Struktur (fct) (links) und $L1_2$ -Struktur (fcc) (rechts) aus [IGD00, Roh03]. Die $L1_0$ -Struktur kann entlang der $[001]$ -Richtung und $[110]$ -Richtung und die $L1_2$ -Struktur entlang der $[111]$ -Richtung angesehen werden, als würden sie aufgebaut aus alternierenden Schichten, die jeweils aus reinen Atomen der Sorten X (z. B. Pt) bzw. Y (z. B. Fe) bestehen. Im fcc-Gitter, d. h. chemisch ungeordneter Zustand, sind alle Plätze gleichwahrscheinlich mit Fe und Pt besetzt [Dmi03]. Die Gitterkonstante a wird in der Abbildung als α bezeichnet. Im Gegensatz zur $L1_2$ -Struktur hat die $L1_0$ -Struktur ist die Einheitszelle tetragonal verzerrt und es besteht eine (hoch-)uniaxiale Anisotropie.

Pt(acac)₂ und Fe(CO)₅ chemisch hergestellten Fe_xCo_yPt_{100-x}-Nanopartikeln, auf die 10 nm amorpher Kohlenstoff gesputtert worden ist, ebenfalls untersucht worden [CN02].

Da im Rahmen dieser Arbeit die legierten Partikel nur den jeweiligen maximalen Reaktionstemperaturen, maximal 300 °C, bei der Herstellung ausgesetzt sind (siehe Abschnitt 4), reichen die Temperaturen nicht aus, um z. B. die chemisch geordnete $L1_0$ -Phase bei FePt legierten Partikeln einzustellen.

Das Verhalten der Legierungsmaterialien bei zusätzlicher Wärmebehandlung, z. B. Auslagerung im Ofen, und alle damit zusammenhängenden Veränderungen der Kristallstruktur, des Ordnungsgrades und der magnetischen Eigenschaften sind in dieser Arbeit nicht untersucht worden. Jedoch gibt es viele Veröffentlichungen zu unterschiedlichen Partikelsystemen, die sich mit Annealing- und Sinterungsprozessen und mit, durch hohe Temperaturen induzierten, Phasenübergängen befassen, z. B. [Dmi03, Enn03, KHN02, SHN, CN02].

Teil III

Probenpräparation und
Analysemethoden

Kapitel 4

Probenpräparation

Cobalt [HSW⁺⁰³, HSE⁺⁰⁴, HSE⁺⁰⁵, RBH⁺, SWH⁺⁰², SEH^{+03b}], FePt, FeCo [HSW⁺⁰³, HSE⁺⁰⁴, HSE⁺⁰⁵, RBH⁺, SEH^{+03a}, SEH^{+03b}] und CoFePt [SEH⁺⁰⁵] legierte, nanokristalline Partikel mit unterschiedlichen Größen und Konzentrationen sind durch Metallcarbonyl-Hoch-Temperatur-Thermolyse oder Reduktion von Metallsalzen synthetisiert worden.

Alle Präparationsmethoden werden mit einem neutralen Namen versehen, um in den folgenden Textpassagen nicht die Fülle von Reaktionsbedingungen wiederholen zu müssen. Die jeweilige Nomenklatur, wie z. B. *FeCoPt-PM1*, setzt sich wie folgt zusammen: *Partikelmaterial*¹ -*PM*² und einer laufenden Nummer $n \in \mathbb{N}$ für die einzelnen Reaktionsansätze, wobei die Nummern in der Reihenfolge der Reaktionsbeschreibungen vergeben werden.

In dieser Arbeit werden in einem stöchiometrischen Verhältnis oder einer nominalen Zusammensetzung die Mengenangaben von Substanzen, die vor der Herstellung abgewogen worden sind, mit „charged“ bezeichnet, um sie von den Mengen unterscheiden zu können, die tatsächlich mittels EDX bei den legierten Nanopartikeln ermittelt worden sind, also „found“.

Alle Präparationsschritte finden unter Standardbedingungen des Arbeitens mit der Schlenkline unter Ausschluß von Luft, quasi „in-vacuo“, statt. Dazu gehört selbstverständlich auch, daß alle Glasapparate ausgeheizt und die Precursoren und Reduktionsmittel³ in der Glovebox abgewogen worden sind.

4.1 Cobalt und Platin

Daß die Synthesen von Cobalt-Nanopartikeln mit verschiedenen Teilchengrößen von 3...10 bzw. sogar 50 nm erfolgreich und reproduzierbar in der Anorganischen Chemie III (Arbeitsgruppe P. JUTZI) der Universität Bielefeld hergestellt

¹z. B. *Co*, *FeCo*, *FePt*, *FeCoPt*

²Abkürzung für Präparationsmethode

³sofern es sich um Feststoffe handelt

worden sind, ist anhand der Resultate, die in Tabelle 4.1 präsentiert werden, gut nachzuvollziehen. In dieser Tabelle sind verschiedene, teilweise von K. WOJCZYKOWSKI weiter- bzw. neu entwickelte Synthesen von Cobalt-Teilchen mit den entsprechenden, aus TEM-Untersuchungen quantifizierten, mittleren Teilchendurchmessern aufgeführt. Auf eine Wiedergabe der einzelnen Syntheseschritte und Parameter, beispielsweise die benutzten Mengen der einzelnen Precursoren oder Tenside, soll hier verzichtet und auf die entsprechenden Literaturstellen verwiesen werden.

Reine Pt-Partikel, *Pt-PM1*, sind durch die Reduktion des Platin-acetylacetats mit 1,2-hexa-decan-diol hergestellt worden. Der sich bei der Methode *FePt-PM1* anschließende Teil der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Zugabe wird nicht ausgeführt.

4.2 Binär und ternär legierte Partikel: FeCo, FePt, FeCoPt

4.2.1 $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$

Mit *FePt-PM1* wird die Synthese von $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ -Clustern nach der in [SMW⁺00, SMD99] publizierten Strategie bezeichnet.

4.2.2 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$

Das Rezept zur Co-Partikel-Produktion *Co-PM1* nach [PKA01a] ist für die Herstellung von FeCo-legierten Nanopartikeln erweitert worden. Um $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ legierte Nanopartikel zu erhalten, sind zwei Metallcarbonyl-Precursoren, Di-cobalt-octa-carbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Eisen-penta-carbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$, als Reagenzien für die Hoch-Temperatur-Thermolyse genommen worden.

Für die Standard-Synthese-Vorschrift *FeCo-PM1* von Teilchen mit einem nominellen stöchiometrischen Verhältnis (charged) von $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ sind jeweils 1,46 mmol der Substanzen, d. h. 0,25 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 0,2 mL $\text{Fe}(\text{CO})_5$, in 3 mL 1,2-Di-chlor-benzol gelöst worden. Dazu sind 0,1 g TOPO und 0,2 mL Ölsäure, in 12 mL 1,2-Di-chlor-benzol gelöst, vorgelegt worden, in das bei $T = 180$ °C unter Reflux-Bedingungen die Precursor-Mischung eingespritzt wird. Die Reaktion verläuft 30 Minuten unter starkem Rühren bei dieser Temperatur. Danach wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Umständen noch größenselektiv durch Zentrifugierung ausgefällt.

Verschiedene Teilchengrößen von 1...12 nm, Morphologien und Teilchenzusammensetzungen von 10...90 atom% Eisen in 10 atom%-Schritten sind hergestellt worden. Der experimentelle Nachweis, daß es sich tatsächlich um legierte Nanopartikel handelt, ist mittels EDX im Nanoprobe Mode im TEM erbracht worden und wird in den Abschnitten 6 und 10 ausführlich behandelt.

4.2. BINÄR UND TERNÄR LEGIERTE PARTIKEL: FECO, FEPT, FECOPT69

Ansatz-variante	Durchmesser eigene Herstellung	Bemerkung Variation vom Standard	Literatur
<i>Co-PM1</i>	Co 5...6 nm 3,29 ± 0,26 nm 4...8 nm 4,2 ± 0,5 nm 4,9 ± 2,6 nm 6,2 ± 1,31 nm 6,77 ± 2,31 nm 5,9 ± 1,3 nm 3,0 ± 0,3 nm 5,6 ± 1,1 nm 6,6 ± 1,2 nm	auch ϵ -Co möglich Toluol 1,4-Xylol Stearinsäure (ungeordnete Übergitterstruktur) Stearinsäure (geordnete Übergitterstruktur) $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{TOP})_2$	[PKA01a, PKA01b] [HSW ⁺ 03, SEH ⁺ 03b] [HSE ⁺ 04] [Woj02] [Woj02] [SWH ⁺ 02, Woj02] [Emm03, HSE ⁺ 04] [Woj02] [Woj02] [Woj02] [Woj02] [Woj02]
<i>Co-PM2</i>	Co 15...50 nm 53 nm (FWHM@XRD)	erstmalig (1999): ϵ -Cobalt langsames Heizen Mischung aus ϵ -Co, (fcc-Co), hcp-Co	[DB99b, DB99a] [SWH ⁺ 02, Woj02]
<i>Co-PM3</i>	Co 9...17 nm 37 ± 13 nm	Reduktion von CoCl_2	[SM99] [Woj02]
<i>Co-PM4</i>	Co 8...12 nm 9,88 ± 1,09 nm	sukzessive Precursor-Zugabe	[HSE ⁺ 04, RBH ⁺] [Emm03, HSE ⁺ 04]

Tabelle 4.1: Cobalt-Synthesen und die dazugehörigen mittleren Teilchengrößen der hergestellten Partikel, die entweder über die Peakbreiten aus XRD-Messungen, FWHM@XRD-Bestimmung nach Gl. 5.7 (Abschnitt 5.2), oder mittels TEM bestimmt worden sind.

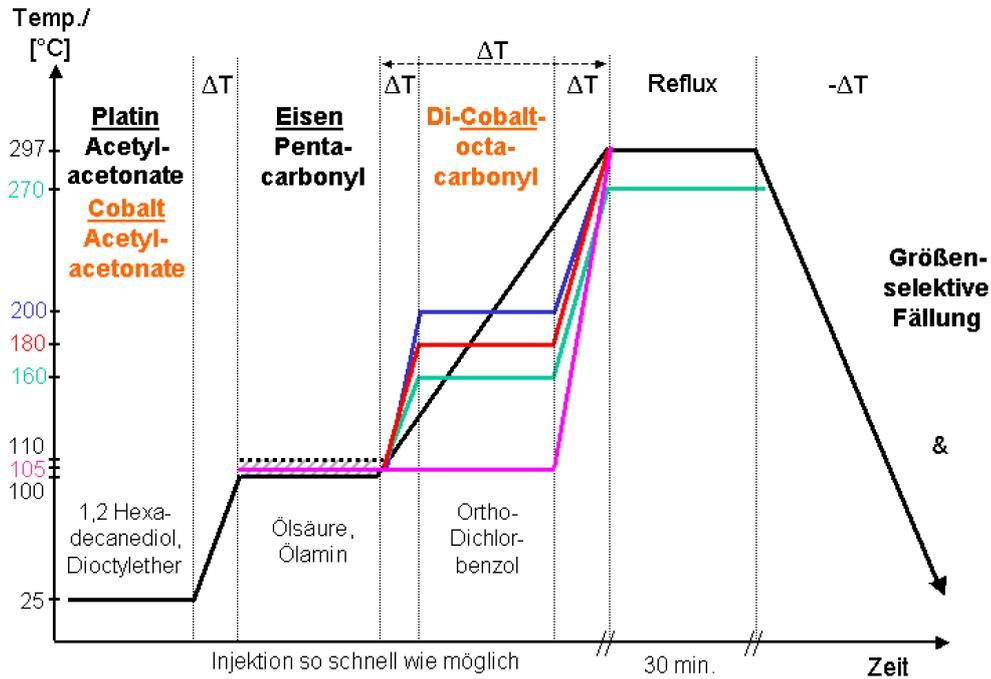


Abbildung 4.1: Reaktionsschema zur Herstellung von binären und ternären Partikeln unter der Berücksichtigung der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit [SEH⁺05].

Bei der Methode *FeCo-PM2* sind Cobalt-Partikel nach *Co-PM1* produziert und separat in Toluol vorgelegt worden. Dann ist wie üblich das $\text{Fe}(\text{CO})_5$, gelöst in Toluol, bei erhöhter Temperatur schrittweise (0,2 mL/Minute) injiziert worden. Abschließend ist die Lösung lange (über Nacht) gerührt und für acht weitere Stunden gekocht worden.

4.2.3 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Partikel sind synthetisiert worden durch eine simultane Reduktion von Platin-acetyl-acetonat $\text{Pt}(\text{acac})_2$ und Cobalt-acetyl-acetonat [CN02] und die thermische Zersetzung der Precursoren Eisen-penta-carbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. Di-cobalt-octa-carbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [PKA01a]. Das in Abbildung 4.1 gezeigte Schema soll auf einen Blick die unterschiedlichen Reaktionsverläufe verdeutlichen [SEH⁺05].

Als erstes soll die Präparationsmethode genannt werden, bei der die Herstellung genau nach der von CHEN *et al.* [CN02] publizierten Methode mit Cobalt-acetyl-acetonat abläuft. Sie soll mit *FeCoPt-PM1* bezeichnet werden.

Das Hauptmerkmal der sich von *FeCoPt-PM1* unterscheidenden *FeCoPt*-Ansätze besteht darin, daß das Cobalt-acetyl-acetonat durch das Di-cobalt-octa-carbonyl substituiert worden ist [SEH⁺05]. Detailliert stellt sich die Thermolyse so dar, daß in den Ansatz *FePt-PM1* zur Herstellung von *FePt*-Partikeln

von S. SUN [SMW⁺00, SMD99] zusätzlich der Cobalt-Precursor in die Lösung injiziert wird, und das bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

So werden bei *FeCoPt-PM2* die Metallcarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Serie bei derselben Temperatur (ca. 100 °C) in die Lösung gespritzt, so daß es sich um einen zweistufigen Prozeß handelt.

Der dreistufige Prozeß beinhaltet in Anlehnung an die Reaktionen *Co-PM1* und *FeCo-PM1* eine weitere Injektion, die bei einer höheren Temperatur ausgeführt wird. Bei der Siedetemperatur des Ortho-di-chlor-benzols (181 °C) wird nämlich in diesem Fall, *FeCoPt-PM3*, das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ hinzugegeben. Auf diese Weise lassen sich mindestens doppelt so große FeCoPt-Nanopartikel produzieren.

Eine letzte Variante, *FeCoPt-PM4*, besteht darin, daß Platin-Partikel separat nach *Pt-PM1* präpariert und vorgelegt werden. Dann wird die Lösung mit den Pt-Partikeln wieder aufgeheizt bis sie refluxiert und danach werden $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 120 °C und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 180 °C dazugegeben.

4.3 Proben für Untersuchungen

Für SQUID-Messungen sind die Ferrofluide, in dem Fall die Reaktionslösungen der Cobalt-Partikel, die in ortho-Di-chlor-benzol gelöst sind, sofort nach der Herstellung in NMR-Röhrchen mit Innendurchmesser von circa 5 mm und einer Füllhöhe von 4...5 mm eingeschmolzen worden. Die so erhaltenen Proben sind sehr gut geeignet für die Messungen mit dem SQUID Magnetometer und jede Probe kann direkt mittels eines Strohhalmes eingebaut werden [Mic04].

Für die anderen Messungen, z. B. TEM, AGM, werden im allgemeinen 2 µL einer kolloidalen Lösung mittels einer Eppendorf-Pipette auf die für die jeweiligen Untersuchungen benötigten Substrate, z. B. Siliziumoxid-Wafer, getropft. Je nach Lösungsmittel⁴ dauert dann der Eintrocknungsprozeß unterschiedlich lange.

Werden dickere Schichtdicken wie z. B. für XRD-Messungen benötigt, wird mehrmals der Tropfvorgang auf dasselbe Substrat wiederholt.

Für TEM-Messungen wird die Lösung auf ein herkömmliches elektronentransparentes 200-mesh Kupfer Grid, das mit einem ca. 10 nm dünnen Kohlenstoff-Trägerfilm beschichtet ist, getropft und nachträglich mit einem Filterpapier abgezogen, um eine adäquate Bedeckung zu erzielen.

⁴abhängig von der Verdampfung des Lösungsmittels

Kapitel 5

Instrumentelle Analytik (ohne TEM)

5.1 Methoden zur Bestimmung der chemischen Konstitution und Reaktionsdynamik

Zur Strukturbestimmung, Konstitutionsermittlung¹ und Untersuchung der reaktionsbestimmenden Schritte während der Produktion von Kolloidlösungen sind verschiedene, spektroskopische Routinemethoden der Chemie, FT-IR und ¹H-NMR, eingesetzt worden. Mittels ¹H-NMR ist nachgewiesen worden, daß die Konzentration des freien Liganden von Acetyl-aceton bei der Reduktion des Platin-acetyl-acetonats mit zunehmender Temperatur ansteigt, siehe Abschnitt 11.1. Mit den Infrarot-spektroskopischen Daten ist es möglich gewesen, ein entsprechendes Modell für die Legierungsbildung zu entwickeln und dieses mit den experimentell am TEM bestimmten Daten zu vergleichen. Die Resultate sind in Kapitel ?? zusammengefaßt und vorab in [HSE⁺04, HSE⁺05, SEH⁺03a] veröffentlicht worden.

5.1.1 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Bei chemischen Umsetzungen können im Falle der Nanopartikelproduktion (siehe Ergebnisteil IV) durch IR-Messungen nicht isolierbare Zwischenprodukte nachgewiesen und so Reaktionsverläufe aufgeklärt werden [Rö04].

In einem mehratomigen Molekül führen die Atomkerne, die durch Kräfte der jeweiligen chemischen Bindungen in Gleichgewichtslagen gehalten werden, Molekülschwingungen und -rotationen um diese Gleichgewichtslagen aus, wenn ihnen

¹Die Konstitution eines Moleküls ist die Menge und Art der Bindungen zwischen den Atomen des Moleküls

die nötige Anregungsenergie in Form von IR-Strahlung zugeführt wird. Dadurch besteht die Möglichkeit, diese direkt als Absorption von Photonen an den Molekülen, deren Energie sich dadurch ändert, im Infrarot-Spektrum zu messen [Atk96, HMZ02].

Infrarotes Licht wird nur dann absorbiert, wenn das Dipolmoment mit dem elektrischen Feldvektor des Lichtes wechselwirkt [HMZ02]. Denn für eine Anregung ist zwingende Bedingung, daß mit der Schwingung eine periodische Änderung des Dipolmoments des Moleküls verbunden ist. Aus dieser folgt, daß bei Molekülen², die nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum des Moleküls sind, IR-Spektren zu beobachten sind; sie sind infrarot-aktiv [Atk96, HMZ02]. Vom Dipolmoment des Moleküls hängt auch das Auftreten und die Intensität von den Absorptionsbanden ab, weil die Molekülschwingungen nach quantenmechanischen Gesetzen³ mit diskreten Energie- und Schwingungszuständen ablaufen.

Der normale Bereich eines Infrarot-Spektrums liegt zwischen den Wellenzahlen 4000 und 400 cm^{-1} , das entspricht $2,5 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 25 \mu\text{m}$ [Atk96, HMZ02]. In diesem Bereich zeigen organische Moleküle charakteristische Schwingungen⁴, die weitgehend auf die funktionellen Gruppen⁵ der organischen Moleküle lokalisiert sind und den Rest des Moleküls nicht erfassen.

Hauptsächlich interessiert bei der Analyse der Zerfallskinetik von Precursoren (siehe Abschnitte ?? und ??) der von anderen Gruppenschwingungen kaum beanspruchte Bereich von 1800 bis 1500 cm^{-1} , in dem die stärksten Absorptionsbanden der Carbonyle auftreten.

Typischerweise wird die Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum in Einheiten der Wellenzahl⁶ angegeben. Neben der Lage der Absorptionsbanden sind die Intensitäten im IR-Spektrum ein weiteres Zuordnungskriterium. Sie werden gewöhnlich mit den subjektiven Prädikaten stark (s), mittelstark (m), weniger stark (w) und variierend (v) charakterisiert [HMZ02].

Probenpräparation

Grundsätzlich lassen sich Spektren in allen drei Aggregatzuständen sowie im gelösten Zustand aufnehmen. Die Probenpräparation ist abhängig von der Probenzusammensetzung, der Homogenität und dem Absorptionsverhalten der zu untersuchenden Probe in dem interessanten Spektrenbereich [22].

Die einfachste Methode, die hier fast ausschließlich angewandt worden ist, ist das Tropfen der Lösung zwischen zwei flache, transparente Natriumchlorid-Platten.

²wie H_2 , N_2 , O_2

³nach dem Modell des anharmonischen Oszillators

⁴an der gleichen oder annähernd gleichen Stelle des IR-Spektrums weisen sie gleiche Absorptionen auf

⁵z. B. $\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{C}-$, $\text{C}-\text{Cl}$ usw.

⁶ $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ und $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 10^4/\lambda [\mu\text{m}]$ (λ = Wellenlänge des absorbierten Lichtes). Der Zahlenwert von $\tilde{\nu}$ gibt an, wie viele Wellen der Infrarot-Strahlung auf einen Zentimeter kommen [HMZ02]

Die Platten sind durchlässig im Absorptionsbereich von 4000 bis 667 cm^{-1} . Um der Vergleichbarkeit willen, ist darauf geachtet worden, dass die Platten immer den gleichen Abstand voneinander haben mit einer typischen Spaltendicke von $< 0,01\text{ mm}$ [22], so daß bei jeder Messung das gleiche Substanzvolumen gewährleistet ist. Um die Schichtdicke zu erhöhen, ist eine Folie als Abstandshalter genommen worden, so daß eventuell schwach absorbierende Kolloidlösungen auch noch ein Signal geben können [Atk96, HMZ02]. Im Falle einer zu stark absorbierenden Probe muß diese selbstverständlich verdünnt werden [22].

Die Probenkonzentration der Lösungsbestandteile und die Absorption A an der gesuchten Peakposition, werden über das *Lambert-Beersche* Gesetz (Gl. 5.1) bestimmt:

$$A = \varepsilon bC = \log \frac{I_0}{I} \quad (5.1)$$

(I_0/I = Verhältnis der gemessenen Intensitäten vor und nach dem Durchgang durch die Probe, ε = molare Absorptionskonstante, b = Probendicke und C = Probenkonzentration).

Je schwächer die Peakintensität ist, desto mehr muß entweder die Probenkonzentration oder die Schichtdicke erhöht werden, um eine brauchbare Analyse zu bekommen. Und umgekehrt muß die Konzentration bei Proben mit hohen molaren Absorptionskonstanten verringert werden [HMZ02, 22].

Bei der Lösungsmittelauswahl ist wichtig, Wasser-Gehalte über 2% auszuschließen, da sonst die Platten entweder an ihrer Oberfläche beschädigt werden, sich die Platten im Lösungsmittel auflösen oder etwaige Flüssigkeitstrübungen durch Beugung und Reflexion der IR-Strahlung zu einer starken Untergrund-Absorption führen können [HMZ02, 22]. Zusätzliche Superpositionen durch relativ ausgeprägte Lösungsmittelpicks sind bei der Spektren-Auswertung zu berücksichtigen. Mit Hilfe von selbstaufgenommenen oder aus bekannten IR-Spektrensammlungen genommenen Spektren, ist eine eindeutige Identifikation der untersuchten Substanzen möglich (siehe Ergebnisteil IV).

Apparatur und Software

Die IR-Spektren sind mit einem im mittleren IR-Bereich arbeitenden Bruker Vector 22 FT-IR Spektrometer mit einer NaCl-Kammer der Firma Bruker aufgenommen worden. Der Frequenzbereich beträgt $7500 \leq \tilde{\nu} \leq 370\text{ cm}^{-1}$ mit einer spektralen Auflösung von besser als 1 cm^{-1} . Die Apparatur hat einen Helium-Neon-Laser als Quelle und einen Deutero-triglycin-sulfat (DTGS)-pyroelektrischen Detektor mit KBr Fenster, der bei Raumtemperatur arbeitet und den großen Frequenzbereich abdeckt [Rö04, 22]. Die Spektroskopiesoftware (Applikations- und Meßsoftware) „OPUS/IR“ (Version 2.0, ©1991) ist ebenfalls von Bruker Analytische Meßtechnik GmbH [22, Opu].

Hauptbestandteil eines FT-IR-Spektrometers, prinzipieller Aufbau in 5.1, ist ein Michelson-Interferometer, das eine Zerlegung des Meßsignals in die verschie-

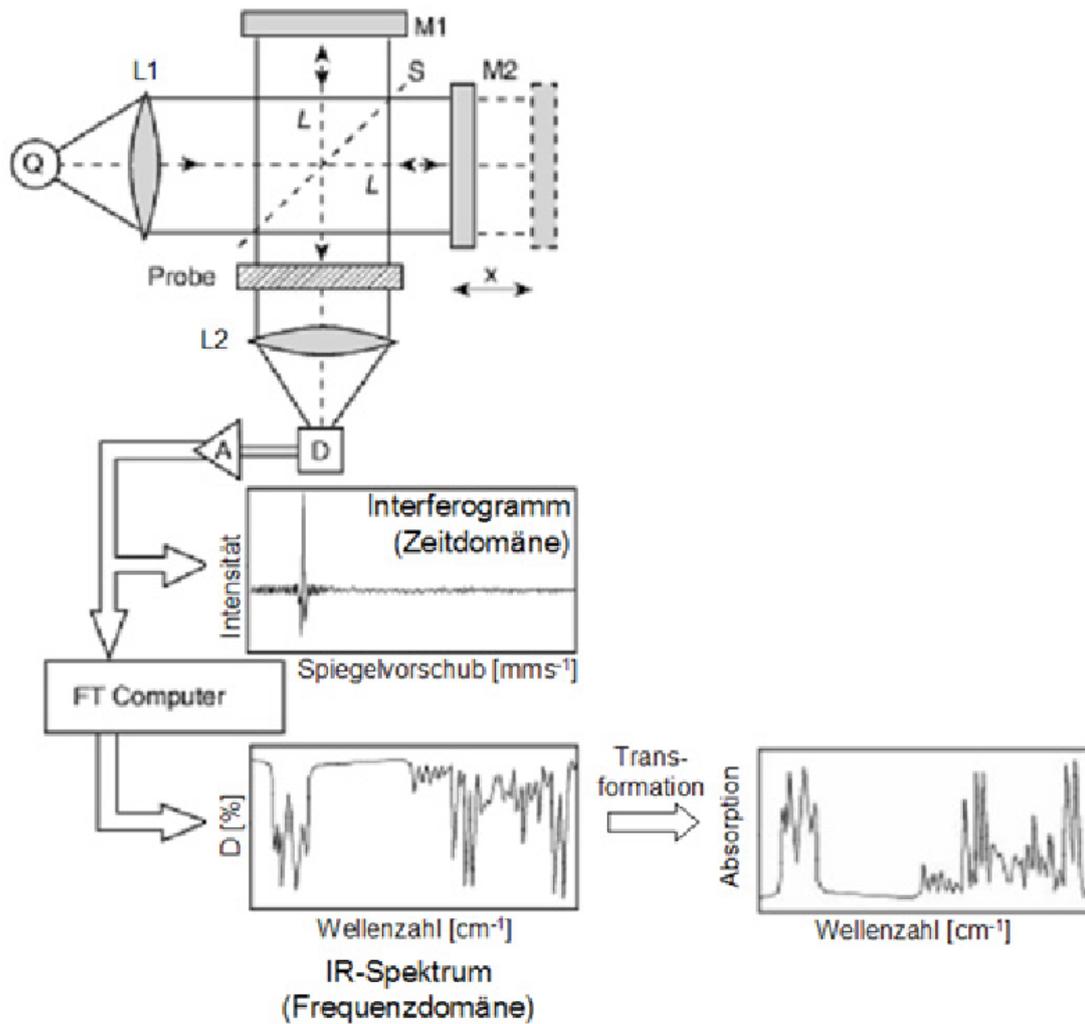


Abbildung 5.1: Prinzip eines FT-IR-Spektrometers nach [Atk96, Rö04]. Es bedeuten: Q = Lichtquelle, L1,2= Linsen, D = Detektor, A = Verstärker, M1 = fester Spiegel, M2 = beweglicher Spiegel. Die Interferogramme werden mittels der Fourier-Transformation in IR-Spektren umgewandelt, welche durch eine einfache Umrechnung reversibel in den gewünschten funktionellen Zusammenhang (Transmission oder Absorption) transformiert werden können.

denen Frequenzen, aus denen es zusammengesetzt ist, ermöglicht. Mit Hilfe des monochromatischen He–Ne–Lasers kann die Position des beweglichen Spiegels und damit die Wellenlänge mit hoher Präzision bestimmt werden [HMZ02, Rö04]. Daß alle von der Lichtquelle ausgesandten Frequenzen nach Durchlaufen der Probe simultan den Detektor erreichen, führt zu einer beträchtlichen Zeitersparnis und zu einem großen Signal–/Rausch–Verhältnis [HMZ02, Rö04]. Der Detektor kann nur die Nettoabsorption, d. h. die Differenz zwischen Absorption und Emission, die in einer bestrahlten Probe stets parallel ablaufen, messen [Atk96]. Im Detektor wird die Strahlung in ein elektrisches Signal umgewandelt und das Interferogramm registriert. Das Interferometer wandelt die vorhandene Wellenzahl $\tilde{\nu}$ im Eingangssignal in eine Variation der Intensität $I(p)$ des Ausgangssignals um. Da ein reales Signal einen großen Wellenzahlenbereich abdeckt, ist die Gesamtintensität $I(p)$ des Ausgangssignals das Integral über alle oszillierenden Beiträge (Gl. 5.2) [Atk96, Rö04]:

$$I(p) = \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi\nu p))d\tilde{\nu} \quad (5.2)$$

Durch eine Fourier–Transformation, erhält man ein Einstrahlspektrum, d. h. die Intensität als Funktion der Wellenzahl $I(\tilde{\nu})$. Der Zusammenhang zwischen dem Spektrum im Zeitbereich⁷ $I(p)$ (siehe Abb. 5.1) und dem gewünschten IR–Spektrum im Frequenzbereich $I(\tilde{\nu})$ lautet nach Gl. 5.3 [Atk96, Rö04, 22]:

$$I(\tilde{\nu}) = 4 \int_0^{\infty} \left[I(p) - \frac{1}{2}I(0) \right] \cos(2\pi\nu p)dp \quad (5.3)$$

Diese mathematische Berechnung und die rechnerische Subtraktion der Vergleichs–Untergrundspektren von den Substanzspektren wird automatisiert durchgeführt, symbolisiert durch den FT–Computer in Abb. 5.1 [HMZ02].

Die gemessenen Rohdaten sind Transmissionsspektren, bei denen die Transmission respektive Durchlässigkeit D in %, d. h. der prozentuale Strahlungsanteil, der von der Probe bei der jeweiligen Wellenlänge durchgelassen wird, eine lineare Funktion der Wellenzahl ist. Dadurch werden die Absorptionsbanden symmetrisch und Energiedifferenzen können leichter erkannt werden. Um die Daten in ein Absorptionsspektrum überführen zu können, rechnet man die Daten nach Gl. 5.4 um [HMZ02]:

$$\text{Absorption} = -\ln\left(\frac{\text{Transmission}}{t_0}\right) = -\ln\left(\frac{\text{Transmission}}{100}\right), \quad (5.4)$$

wobei $t_0 = 100\%$ und die Absorption einheitenlos ist.

⁷Die Variation von p definiert eine Zeitskala [Atk96]

5.1.2 Magnetische Protonen–Kernspinresonanz–Spektroskopie (^1H –NMR)

Die magnetische Resonanz mißt die Wechselwirkung von Kern- und Elektronenspins mit Magnetfeldern. In Abbildung 5.2 aus [Sut] ist eine Übersicht zu Resonanzexperimenten an Festkörpern gegeben. Allgemein wird in der magnetischen Resonanz die resonante Anregung von Übergängen zwischen unterschiedlichen Zuständen von Kern- und Elektronenspins untersucht, so daß Informationen über die magnetische Kopplung der Teilchen an äußere Felder und untereinander gewonnen werden können. Die einzelnen Kerne lassen sich relativ leicht aufgrund ihrer Resonanzfrequenz unterscheiden. Ein typisches Kernspinresonanzsignal ist deshalb spezifisch für eine bestimmte Kernsorte⁸. Die konzeptionell einfachste Messung besteht wohl darin, die Signalstärke für eine bestimmte Kernsorte zu messen [Sut]. In der Chemie dient die NMR–Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) zur Identifizierung komplexer Moleküle und zur Aufklärung ihrer Struktur [Kit99].

In dieser Arbeit wird die magnetische Protonen–Kernspinresonanz–Spektroskopie (^1H –NMR) im Temperaturabgang zur chemischen Charakterisierung des Platin–Precursors $\text{Pt}(\text{acac})_2$ eingesetzt, um die Konzentration des bei der Reaktion entstehenden freien Liganden das Acetylacetons bestimmen zu können. Dazu wird aufgrund der Resonanzlinien im Spektrum die chemische Verschiebung oder Knight–Verschiebung bestimmt.

Grundlagen

Mit der kernmagnetischen Resonanz kann durch die Untersuchung der mikroskopischen Spinstruktur, d. h. der Spineigendrehimpuls von Kernen und Elektronen, eine effektive Magnetisierung von Materialien gemessen werden [AM01, Kit99].

Die Kerne der Atomrümpfe „spüren“ die magnetischen Dipolfelder der sie umgebenden Elektronen, weil die magnetischen Momente der Atomkerne wesentlich stärker an die magnetischen Spinnmomente der Elektronen koppeln als an die Felder, welche die Elektronen durch ihre Translationsbewegung erzeugen [AM01].

Ein Kern mit dem Drehimpuls I besitzt ein magnetisches Moment $m_N = \gamma_N \hbar I$ (γ = gyromagnetische Verhältnis), welches typischerweise um das Verhältnis von Elektronenmasse zur Kernmasse kleiner ist als das magnetische Moment des Elektrons. In einem äußeren Magnetfeld B spalten $(2I + 1)$ entartete Kernspinniveaus oder Kern–Zeeman–Niveaus um einen Betrag $\gamma_N B$ auf. Die Wechselwirkungsenergie mit dem Feld ist $U = -\mu \cdot \vec{B}$. Man kann diese Aufspaltung messen, indem man die resonante Absorption von Energie bei der Kreisfrequenz $\gamma_N H / \hbar$ beobachtet [AM01].

Bei der ^1H –NMR mit ^1H –Protonen⁹, die positiv geladen sind und eine Spinquan-

⁸z. B. ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ...

⁹Resonanzbereich 10...15 ppm

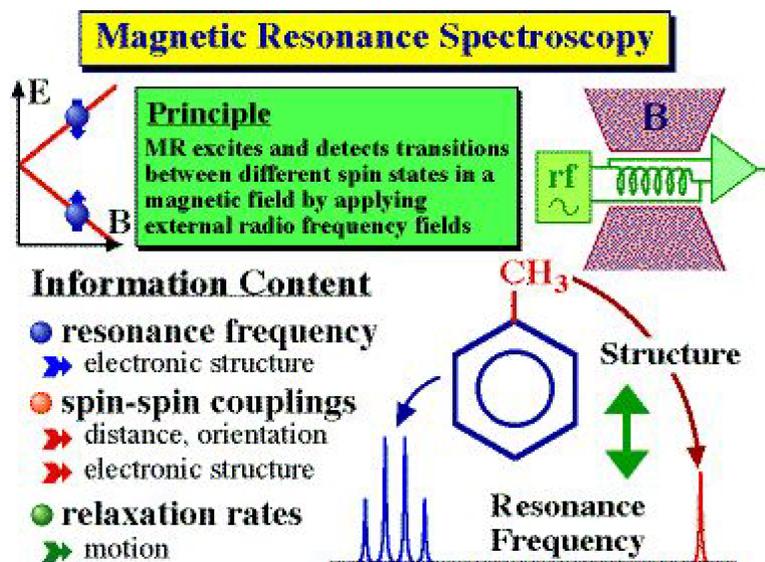


Abbildung 5.2: Prinzip der Magnetischen Resonanzspektroskopie aus [Sut].

tenzahl von $I = 1/2$ ($m_I = \pm 1/2$) haben, werden also durch ein äußeres, statisches Magnetfeld energetisch unterschiedliche Zustände der Protonen erzeugt [Fun, Kit99]. Dabei bezeichnet der α -Spin die energiearme, parallele Orientierung zum Feld und β -Spin die antiparallele Orientierung zum Feld, d. h. energiereichere und energetisch weniger günstige Orientierung. Werden die H -Atome in einem äußeren Magnetfeld mit Photonen der Energie ΔE bestrahlt, so können Kerne durch Absorption dieser Photonen von dem niedrigeren Zustand (α) in das höhere Niveau (β) übergehen. Man nennt dies das Umklappen des Spins. Dabei kommt es zur Resonanz. Die zum Übergang vom Spinzustand α zum Spinzustand β erforderliche Energie wird von der Probe aufgenommen, was sich spektroskopisch als Energieabsorption beobachten lässt. Nach der Anregung fallen die Spins wieder in ihren energieärmeren Zustand zurück, die absorbierte Energie wird als Wärme frei. Die Rückkehr in den energieärmeren Zustand bezeichnet man als Relaxation. ΔE zwischen den Spinzuständen α und β und damit die Resonanzfrequenz ω_0 hängt nach Gl. 5.5 direkt von der Stärke des externen Magnetfeldes ab [Fun, Kit99]:

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = \hbar \cdot \gamma \cdot B, \quad \gamma = 2,675 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ Gauss}^{-1} \text{ fürs Proton im Wasser} \quad (5.5)$$

Das kernmagnetische Resonanzfeld, d. h. das Feld am Kernort, und die Resonanzfrequenz sind bedingt durch die Ordnung der magnetischen Momente. In nicht-paramagnetischen Stoffen unterscheidet es sich vom äußeren Magnetfeld um kleine diamagnetische Korrekturen, der sogenannten chemischen Verschiebung δ [AM01]. Die chemische Verschiebung oder shift δ , mit der ppm-Skala¹⁰, ist unab-

¹⁰ppm = part per million, 10^{-6}

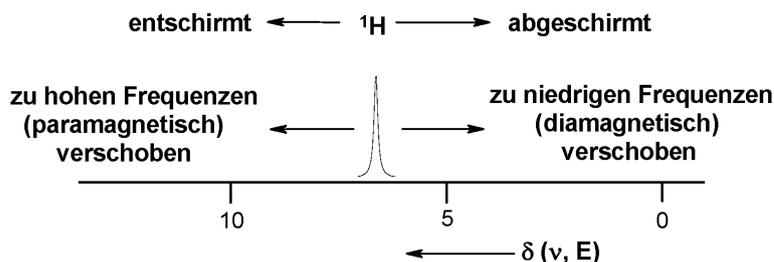


Abbildung 5.3: Chemische Verschiebung. Wird ein Kern entschirmt, dann verschiebt sich sein NMR-Signal zu höheren Frequenzen oder paramagnetisch (im Spektrum nach links). Wird ein Kern abgeschirmt, dann verschiebt sich sein NMR-Signal zu kleineren Frequenzen oder diamagnetisch (im Spektrum nach rechts) [Dud].

hängig von der Feldstärke B des für die Messung verwendeten Labormagneten. Die Angaben zur Signalposition innerhalb des Meßbereiches wird auf eine innere Standard- oder Referenzsubstanz bezogen. Eine vorteilhafte Referenzverbindung sollte eine leicht flüchtige Verbindung sein, die nach der Messung wieder einfach entfernt werden kann und die chemisch inert ist. Die zum Referenzlösungsmittel gehörende chemische Verschiebung sollte nur wenig vom Meßmedium abhängen, so daß fast alle Signale der üblichen Substanzen deutlich größere, also positive chemische Verschiebungen haben.

Wird ein Kern entschirmt, verschiebt sich sein NMR-Signal zu höheren Frequenzen, d. h. paramagnetisch (vergleiche Abb. 5.3 aus [Dud]), und wenn ein Kern abgeschirmt wird, dann verschiebt sich sein NMR-Signal zu kleineren Frequenzen, d. h. diamagnetisch. Die Abschirmung erfolgt gemäß der *Lenzschen Regel*, nach der die den Kern umgebenden Elektronen ein Gegenfeld $B_{effektiv} = B \cdot (1 - \sigma)$ zum äußeren Feld B aufbauen und B dadurch am Ort des Kerns schwächen. Die Abschirmungskonstante $\sigma = 10^{-3} \dots 10^{-6}$ ist zwar gering, reicht aber aus, um einen Resonanzbereich aufzuspannen, innerhalb dessen die ^1H -Signale dispergiert¹¹ werden.

Meßprinzip

Ein NMR-Experiment beinhaltet als wesentliche Teile unter anderem ein starkes Magnetfeld, welches die Spinzustände aufspaltet. Um eine resonante Radiofrequenz¹² absorbieren zu können, muß die Probe zunächst in ein starkes, statisches Magnetfeld gebracht werden. In der NMR werden supraleitende Magnete mit bis zu etwa 20 Tesla typischerweise einmal „geladen“ und anschließend bei konstanter Feldstärke betrieben.

Ein zweites Magnetfeld, das mit einer Radiofrequenz oszilliert, wird über eine Spule senkrecht zum statischen Magnetfeld angelegt. Die Spule hat beim NMR

¹¹also separat dargestellt

¹²typische Frequenzen: 60...600 MHz [Fun]

eine Doppelfunktion: Zum einen erzeugt man damit das Radiofrequenzfeld¹³ welches die Spins anregt, zum anderen dient es auch als Meßsonde. Wenn die Spins resonant angeregt werden, absorbieren sie einen Teil des Radiofrequenzfeldes. Die in der Probe angeregte Magnetisierung kann über eine Änderung der Spannung über die Spule nachgewiesen und daraus ein Spektrum erhalten werden.

Apparatur und Software

In der Fakultät der Chemie der Universität Bielefeld hat Dr. G. LIPINSKI die ¹H-NMR-Messungen bei einer Meßtemperatur von 300 K durchgeführt. Die restlichen Daten der Aparatur (Modell: Bruker Avance DRX 500) sind 500.1 MHz für die Meßfrequenz des ¹H-NMR und die Software 1D WIN-NMR, ©R 1996 Bruker Franzen Analytik [WN] ermöglicht eine einfache Auswertung. Das Referenzlösungsmittel ist CDCl₃.

5.2 Röntgenstrukturanalyse (XRD)

Die Röntgenstrukturanalyse (X-Ray Diffraction, XRD) ist nach [KKB94] die wichtigste Methode zur Strukturaufklärung kristallisierten Materials. In dieser Arbeit ist das Analyseverfahren vor allem als eine wichtige Ergänzung zu den elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden (z. B. TEM/EDX) zur Aufklärung der Mikrostruktur, Zusammensetzung, Kristallorientierung und Teilchengröße von Nanopartikeln anzusehen. Sofern TEM-Untersuchungen, bedingt durch präparative Grenzen zur Aufbereitung der Lösung, nicht zu einer Teilchengrößenbestimmung verhelfen konnten (vergleiche Abschnitte 4 und IV), ergibt die Berechnung der Teilchengrößen aus den XRD-Messungen einen wichtigen Anhaltspunkt.

Peaklage und Teilchengrößenbestimmung aus der Peakbreite

Ein Verfahren zur röntgenographischen Teilchengrößenbestimmung, das ausschließlich in dieser Arbeit angewandt worden ist, basiert auf der Erfassung von Interferenzen, die durch Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen kristallinen Materials entstehen [KKB94]. Wenn die zu untersuchende Probe kristallin ist, kommt es zu einer kohärenten Streuung der Röntgenstrahlung an den Atomen des Gitters und man erhält scharfe Beugungsreflexe. Durch die Verteilung der Reflexe im Raum bekommt man zunächst eine Aussage über die Symmetrie-Elemente, aus denen das Gitter aufgebaut ist, die entsprechenden Gitterkonstanten, Bindungswinkel und den inneren Aufbau der Einheitszelle [Bre99].

¹³über eine von einem Radiofrequenz-Synthesizer erzeugte und von einem Pulsgenerator gesteuerte Wechselspannung [Sut]

Die an einer parallelen Ebenenschar des Kristalls kohärent gestreuten Röntgenstrahlen interferieren konstruktiv, wenn die *Braggsche* Gleichung 5.6 gilt:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.6)$$

($n \in \mathbb{N}$ = Ordnung der betreffenden Reflexion einer Ebene (hkl), λ = Wellenlänge). In der Praxis zieht man entweder die Beugungsordnung n noch in den Netzebenenabstand, schreibt dafür d_{hkl} zur Indizierung der Netzebenen und quadriert die Gleichung [Bre99] oder man berücksichtigt nur die erste Beugungsordnung der virtuellen Ebenenschar (nh nk nl) und vereinfacht zu (Gl. 6.10)¹⁴ [Hei04]:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Bei gegebener Wellenlänge λ der benutzten Röntgenstrahlung erhält man bei Messung des Ablenkwinkels θ den Abstand d_{hkl} der Netzebenen. Im allgemeinen besteht ein Zusammenhang zwischen diesen Abständen und den Gitterkonstanten a, b und c . Aus dem Vergleich der *Millerschen* Indizes h, k, l mit der Referenzdatenbank [XRD] und den bekannten Meßparametern läßt sich häufig die gesuchte Gitterkonstante herleiten.

Während bei großen Teilchen¹⁵ scharfe Interferenzen aufgrund von kohärent streuenden Gitterbereichen zu beobachten sind, bewirken kleine Teilchen¹⁶ Linienverbreiterungen. Diese Peakverbreiterungen sind um so breiter, je kleiner die Kristalle sind (siehe Abb. 5.4). Während aus den Linienverbreiterungen die Korngrößen bestimmt werden können, kann jedoch nicht unterschieden werden, ob Primärteilchen isoliert vorliegen oder zu Agglomeraten zusammengelagert sind. Die mathematische Formulierung des Einflusses der Teilchengröße auf die Linienbreite von Röntgeninterferenzen ist als *Scherrer*-Gleichung bekannt (Gl. 5.7) [Hei04, Kä04, KKB94]:

$$D_{\text{theor.}} = \frac{K\lambda}{\text{FWHM} \cos \theta}, \quad (5.7)$$

wobei $D_{\text{theor.}}$ die mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene ist. Die Halbwertsbreite (Full-Width-at-Half-Maximum, FWHM) ist die Linienbreite in Höhe der Hälfte der Maximalintensität, die in Radiant¹⁷ gemessen wird. λ ist die verwendete Röntgenbeugungswellenlänge und θ ist der

¹⁴Da die *Braggsche* Reflexionsbedingung sowohl für Röntgen- als auch für Elektronenbeugung gilt, wird Gl. 6.10 auch hier gegeben

¹⁵Teilchengröße bei pulverförmigen Präparaten zwischen ca. 10 μm und 5 μm [KKB94]

¹⁶Teilchengröße kleiner als ca. 5 μm [KKB94] bzw. 1 μm [Hei04]

¹⁷Radian (rad) ist die Einheit für die im Bogenmaß (Länge des Kreisbogens) gemessene Größe eines Winkels. Wird die Halbwertsbreite FWHM bei der Messung jedoch in Winkelgraden angegeben, muß der Umrechnungsfaktor $360^\circ/2\pi$ im Zähler berücksichtigt werden [KKB94]

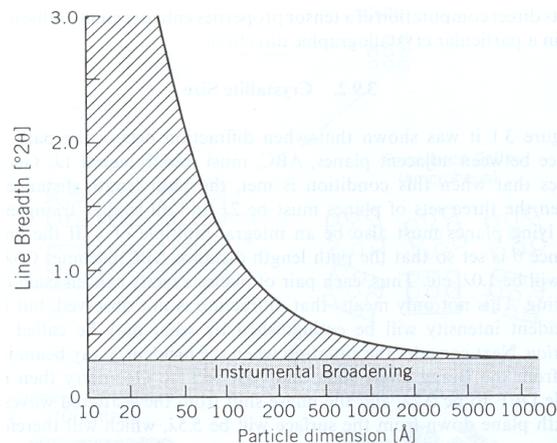


Abbildung 5.4: *Linienbreite als Funktion der Partikeldimension [JS96].*

Beugungswinkel. K ist eine Konstante, der sog. Formfaktor, die je nach Kristallgestalt Werte zwischen 0,89 und 1,39 annehmen kann. Für kubische Strukturen beträgt $K \approx 0,9$. Näherungsweise wird sie vielfach mit $K = 1,0$ festgesetzt.

Zusätzlich haben spektrale und geometrische Verbreiterungen einen Einfluß auf die Peakbreiten. Um sich der wahren Teilchenverbreiterung anzunähern, sind Korrekturen nötig. Ein Korrekturwert von $\text{FWHM} = 0,01^\circ$ wird in [Hei04, Kä04] für die instrumentelle Verbreiterung und geometrische Aspekte angegeben. Diese Peakverbreiterung wird bei allen Peaks der gemessenen XRD-Kurven abgezogen, weil diese charakteristisch ist für die verwendeten einkristallinen Siliziumsubstrate.

Die über Gl. 5.7 abgeschätzten theoretischen Teilchengrößen stimmen mit den mittels TEM bestimmten Teilchengrößen gut überein, so daß die Beziehung Peak-Halbwertsbreite proportional zur Teilchengröße ohne weitere Einschränkungen auf die Nanopartikelproben angewandt wird.

XRD-Diffraktometer und Proben

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit sind die Röntgenbeugungsexperimente der Reaktionslösungen, die auf einem SiO_x -Waferstück aufgebracht worden sind. Dabei ist darauf geachtet worden, daß die Bedeckung der Probe ausreichend dick ist, erreichbar durch mehrmaliges Tropfen der Lösung, um ein detektierbares Signal zu liefern.

Desweiteren wird bei feineren Winkelscans das Si (100)-Substrat um 3° aus dem Strahlengang rausgekippt, um die Dominanz des großen Intensitätsmaximums des (400) Reflexes des Siliziums bei $69,190^\circ$, der von der $K_{\alpha 1}$ -Linie herrührt, zu relativieren. Aus den Röntgendiffraktogrammen sind die Gitterkonstanten, die Korngrößen und Orientierungen der Nanopartikel normal zur Filmebene bestimmt worden.

Die Röntgenanalysen sind durchgeführt worden mit einem X'Pert PRO MPD Diffraktometer der Firma Philips, das mit einer Kupfer Anode mit 2 kW Leistung ausgestattet ist [Hei04, Kä04]. Die Wellenlänge für Kupfer (Cu) K_{α_1} beträgt $\lambda = 0,1540560$ nm. Typische Meßparameter der sogenannten „Gonio-scans“¹⁸ sind $0,04^\circ$ für die Schrittweite und $20 \dots 30$ Sekunden für die Integrationszeit pro Schritt bei einem relevanten Scan-Bereich von $2\theta = 20^\circ \dots 130^\circ$.

Die Intensität der XRD-Diffraktogramme wird aus Gründen einer verbesserten Darstellung logarithmisch über dem Winkel 2θ aufgetragen.

5.3 Magnetisierungsmessungen

Sowohl AGM- (Alternating Gradient Magnetometer) als auch SQUID- (Superconducting Quantum Interference Device)¹⁹ Messungen entsprechen globalen Meßmethoden ohne Ortsauflösung, bei denen zur Bestimmung der Magnetisierung immer über das gesamte, effektive magnetische Probenvolumen integriert werden muß. Es ist auch mit dem oberflächensensitiven magnetooptischen Kerr-Effekt²⁰ (MOKE) das magnetische Verhalten der kolloidalen Lösungen untersucht worden. Letztendlich hat sich für die Belange der Partikelcharakterisierung das AGM am geeignetsten erwiesen.

5.3.1 Alternating Gradient Magnetometer (AGM)

Das Alternating Gradient Magnetometer (AGM), Micro MagTM2900 der Firma Princeton Measurements Corporation, eignet sich sehr gut, um durch die Messung des absoluten magnetischen Momentes als Funktion des externen Magnetfeldes die Magnetisierung der Proben quantitativ zu bestimmen. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß das effektive magnetische Volumen der Probe bekannt ist (siehe dazu Abschnitt 3).

Die Meßmethode ist sehr sensitiv²¹ mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} emu bei Raumtemperatur für die Messung des magnetischen Momentes, bei vorheriger Kalibrierung mit einer standardmäßigen reinen Nickelprobe [Cor].

Im Gegensatz zum Vibrating Sample Magnetometer²² (VSM) erfährt nach Gl.

¹⁸Winkelbereich: $10^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$

¹⁹Grundlage für das SQUID-Meßprinzip ist die Supraleitung und der Josephson-Effekt. Eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise findet sich in [Mic04]

²⁰Das Prinzip von MOKE besteht in der Reflexion und Drehung des Polarisationsvektors von linearpolarisiertem Licht ($\lambda = 675$ nm), wobei die Drehung proportional zur Magnetisierung ist [Bec99, Sch01, Sud, Vol99]

²¹deswegen sind alle störenden, äußeren Schwingungen wie mechanische Schwingung, Luft-Rauschen oder Temperaturschwankungen am Meßplatz minimiert worden

²²Bei der Vibrationsmagnetometrie führt eine periodische Auslenkung einer magnetischen Probe zu einem zeitlich variierenden Fluß in Probennähe, dessen Amplitude wiederum proportional zur Magnetisierung ist [BHR99]

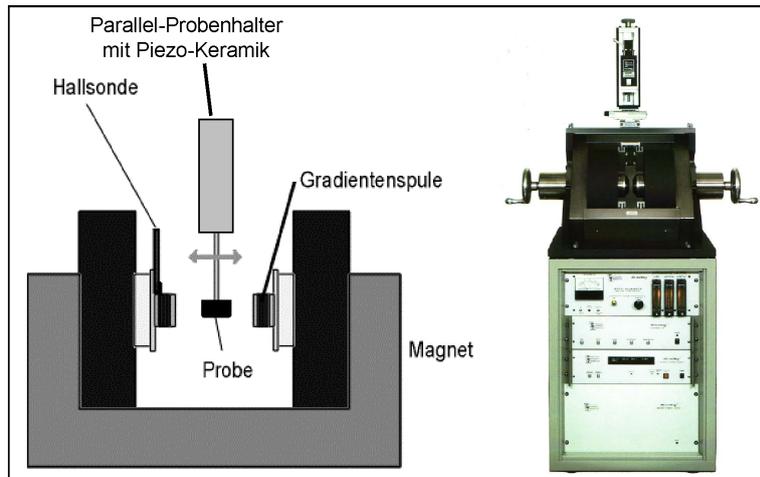


Abbildung 5.5: Nach der Umkehrung des Prinzips eines Vibrating Sample Magnetometers (VSM), wird die magnetische Probe beim Alternating Gradient Magnetometer (AGM) durch ein oszillierendes Gradientenmagnetfeld in Schwingung versetzt. Die Schwingung wird über einen Piezo-elektrischen Kristall elektrisch ausgewertet, und die Amplitude der Schwingung ist ein Maß für die Magnetisierung der Probe [Cor].

5.8 eine in ein inhomogenes, alternierendes Magnetfeld B gebrachte, magnetische Probe eine Kraft F , die proportional zum magnetischen Moment bzw. zur Magnetisierung nach Gl. 3.4 der Probe ist [Koo00]:

$$F \sim M \text{ grad } B, \quad \text{wobei grad } B = \text{Gradient des Magnetfeldes} \quad (5.8)$$

Eines der Spulenpaare beim AGM erzeugt ein homogenes statisches Magnetfeld von maximal ± 14 kOe bei einem Spulenabstand von 12 mm [Cor], wodurch die Probe beim Durchfahren des Feldes aufmagnetisiert wird. Durch zwei bzw. vier kleine Spulen, die an den Stirnflächen der Polschuhe angebracht sind, wird durch die entgegengesetzte Polarität ein Gradientenfeld erzeugt, welches sich mit der Zeit sinusförmig ändert.

Eine sehr ausführliche Prinzipien- und Meßverlaufsbeschreibung der AGM-Methode ist in [Enn03] gegeben. Zu Beginn jeder Messung wird die von der Probenmasse abhängige Resonanzfrequenz des Systems Probenhalter-Probe bestimmt, indem die Frequenz der an den Gradientenspulen anliegenden Wechselspannung variiert wird. Im Resonanzfall ist die im Piezo-elektrischen Kristall erzeugte Spannung maximal und das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis sollte minimal sein [Enn03, Koo00].

Variiert man nun das homogene Magnetfeld, ändert sich mit dem Magnetisierungszustand auch die Kraftwirkung des Gradientenfeldes auf die Probe. Durch die Bewegung der Probe wird in dem Piezo-elektrischen Kristall, mit dem die

fixierte Probe verbunden ist, eine Spannung induziert, die als Ausgangssignal²³ in Abhängigkeit des äußeren Feldes automatisiert aufgenommen werden kann [Enn03, Kä04]. Für kleine Auslenkungen von einigen μm kann ein linearer Zusammenhang zwischen der Magnetsisierung der Probe und der induzierten Spannung angenommen werden [Koo00]. Bei ferromagnetischen Proben²⁴ kann theoretisch die Probe eine Pendelbewegung senkrecht zur Magnetisierungsebene ausführen [Enn03, Koo00]. ENNEN [Enn03] hat für Co-Nanopartikel gezeigt, daß es bei Proben mit sphärischen Nanopartikeln keinen Unterschied macht²⁵, ob die Probe parallel oder senkrecht zum Magnetfeld orientiert ist.

In dem Zusammenhang sei erwähnt, daß je nach Winkelbeziehung zwischen Pendelebene und eventuell vorhandenen leichten oder schweren Achsen der Magnetisierung, Anisotropie-Effekte durch winkelabhängige Messungen, so wie es bei ENNEN [Enn03] an Co-Nanopartikeln durchgeführt worden ist, untersucht werden können.

Nach Abschluß der Messung müssen die linearen, diamagnetischen Beiträge zum Meßsignal, die vor allem vom Probenhalter selbst hervorgerufen werden, durch die Subtraktion einer Gerade, die an den Sättigungsbereich angefittet wird, vom Meßsignal rausgerechnet werden. Diese Kurvenkorrektur ist besonders für Nanopartikel notwendig, da diese zumeist nur ein geringes magnetisches Moment aufweisen. Denn durch das schmale Koerzitivfeld von ferromagnetischen Proben bzw. nicht vorhandene Koerzitivfeld bei superparamagnetischen Proben ergeben sich nur kleine Gradientenfelder, so daß auch die magnetische Kraftwirkung klein ist.

Um dieses geringe Signal-zu-Rauschen-Verhältnis verbessern zu können und damit die Kurven des magnetischen Momentes vs. Feld glätten zu können, könnte entweder die Integrationszeit oder das effektive magnetische Volumen erhöht [Kä04] oder eine batch-Datei gemessen werden, aus der zum Schluß eine gemittelte Meßkurve resultiert. Ein weiterer Grund für starkes Rauschen kann eine nicht komplett eingetrocknete Probe sein. Hier können sich vermutlich noch einzelne Partikel im Gradientenfeld bewegen [Enn03].

²³mittels eines LockIn-Verstärkers

²⁴Probe wirkt wie ein Dipol und hat näherungsweise einen Freiheitsgrad

²⁵innerhalb der vom Hersteller [Cor] angegebenen Toleranzgrenze von 2% bei Wiederholungsmessungen

Kapitel 6

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Während Abbildungsmethoden wie Hell-Feld-/ Dunkel-Feld-Abbildungen, Moiré-Effekte und Gitterabbildungen in Hochauflösung (HR-TEM) gerne unter dem Sammelbegriff „konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie“ (CTEM) zusammengefaßt werden, ist die „analytische Transmissionselektronenmikroskopie“ (ATEM) ein Oberbegriff für die Elementaranalyse von Proben mittels Energie-dispersiver Röntgenanalyse (EDX) oder Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS).

Nach ihrer Herstellung sind alle Partikel elektronenmikroskopisch, ATEM und CTEM, untersucht worden, um Informationen über die Teilchengrößenverteilung und die Kristallstruktur der Partikel zu bekommen. Alle Informationen wie Bilder, Beugungsmuster oder Spektren, die mittels der Transmissionselektronenmikroskopie erhalten werden können, sind Durchschnittswerte über die gesamte Probendicke, die repräsentative Querschnitte bilden [WC96].

Der Aufbau und die Betriebsmodi, näheres siehe Abb. 6.1, und mögliche Fehler eines Transmissionselektronenmikroskopes werden nur in so weit behandelt, wie es für die qualitative Analyse der TEM-Untersuchungen im Ergebnisteil IV notwendig ist. Diese und andere Themen zur Elektronenmikroskopie sind in detailreicher Ausführung in der Fachliteratur zu finden, z. B. [CJdBvD92, Hü, Iml, Rae, Lin, Rei67, Rei97, TEMa, TEMb, TEMc, WC96].

Die mikrostrukturelle Charakterisierung ist sowohl am Philips¹ CM 100 als auch mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) am Philips² CM 200 Super TWIN³ inklusive einer Energie-dispersiven Röntgenana-

¹Wolfram-Kathode, Arbeitsspannung HT = 80 kV

²Lanthanhexaborid-Kathode, HT = 200 kV

³eine TWIN-Linse mit einer Minikondensorlinse ist Grundlage für ein symmetrisches Kondensor-Objektiv-Linsensystem [TEMc]

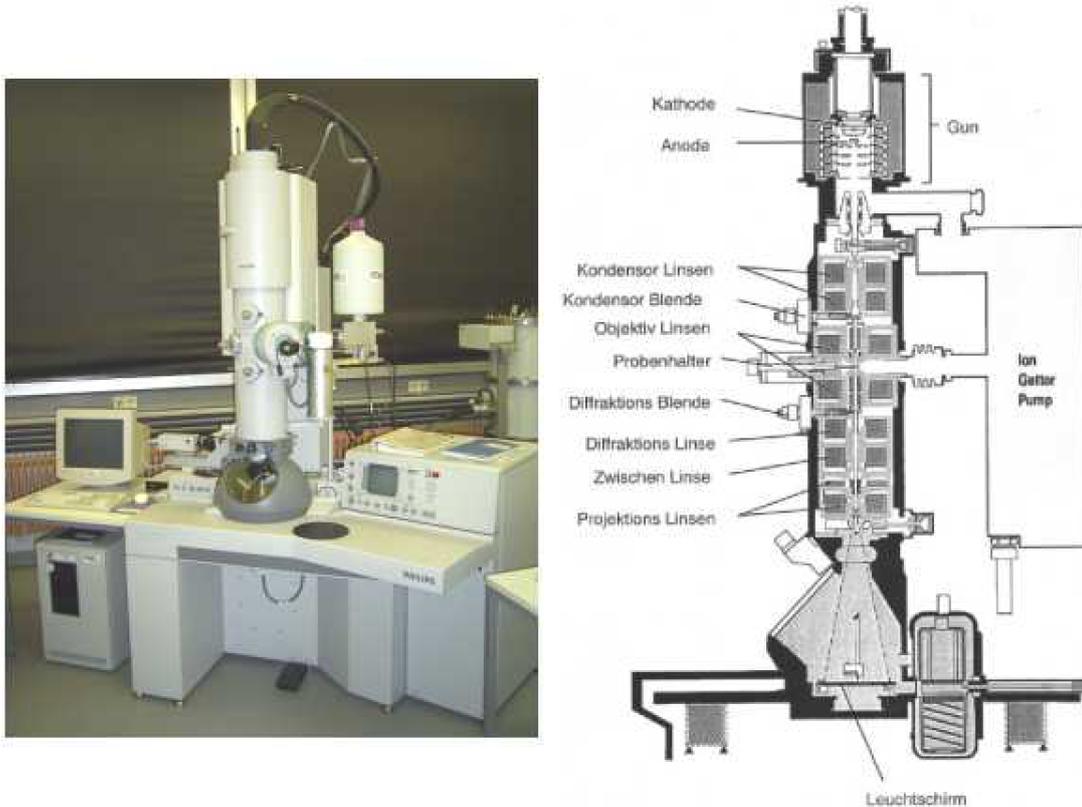


Abbildung 6.1: Links: Philips CM 200 Super TWIN mit EDX-Detektor. Rechts: Schematischer Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops [TEM].

Im Beleuchtungssystem wird der Elektronenstrahl mittels thermischer Emission in der Kathode (Filament) generiert. Die emittierten Elektronen werden durch ein Potentialgefälle zur Probe transferiert. Mit dem Kondensatorlinsensystem wird aus den beschleunigten Elektronen ein definierter Strahl. Der parallel beam-Modus wird für Abbildungen und Beugung im TEM verwendet. Je parallel der Strahl ist, desto kohärenter wird er, was zur Folge hat, daß man schärfere Beugungsmuster und einen besseren Bildkontrast erhalten kann.

Im Bereich der Objektivlinse und der Proben- bzw. Compustage spielen sich alle Strahl-Probe-Interaktionen ab und es werden die fundamentalen TEM-Operationen, Hell-Feld- und Dunkel-Feld-Abbildungen, Selected-area-Beugungsmuster (Selected Area Diffraction, SAD), erzeugt. Die Qualität des von der Objektivlinse, die die erste vergrößernde Linse ist, erzeugten Bildes bestimmt die Auflösung des finalen Bildes der betreffenden Probe. Durch eine, im oberen Polschuh der Objektivlinse befindliche, Minikondensatorlinse kann zwischen dem Microprobe und Nanoprobe Mode hin- und hergeschaltet werden.

Das Abbildungssystem, Projektivlinsensystem und Nachvergrößerung, besteht hauptsächlich aus verschiedenen Linsen, die einerseits das von der Objektivlinse produzierte TEM- oder Beugungsbild vergrößern (Zwischenlinse), und andererseits dieses Bild bzw. die Projektion davon auf einen fluoreszierenden Schirm oder CCD-Kamera fokussieren (finale Projektorlinse).

lyse⁴ (EDX) durchgeführt worden.

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie hat den Vorteil, daß aus dieser Art der Charakterisierung sowohl die Phase und Morphologie als auch die Zusammensetzung der Nanokristalle simultan, d. h. im Sinne einer Anwendung von nur einem ex-situ-Meßverfahren, bestimmt werden kann. Für die Hell-Feld-Aufnahmen wird je nach Notwendigkeit sowohl im Microprobe als auch im Nanoprobe mode des Philips CM 200 Super TWIN gearbeitet, während für den Einsatz des EDX hauptsächlich im Nanoprobe mode gearbeitet worden ist. Auf diese Weise ist es möglich, den Kompositionsgehalt mit einer hohen Ortsauflösung und einer geringen Spotsize von typischerweise 12 nm zu messen, womit nur einige wenige, etwa fünf Partikel detektiert werden. Aus den Höhenverhältnissen der Meßpeaks der betreffenden Elemente können dann die chemischen Zusammensetzungen quantifiziert werden. Wiederholte Durchführungen der Messung bei gleichen Parametern, aber an verschiedenen lokalen Orten auf der Probe, führen zu einer gemittelten Partikelzusammensetzung. Überlegungen und eine Simulation zur chemischen Zusammensetzung von FeCo-Partikeln, die unterschiedlich aufgebaut sind, sind in Abschnitt 10.1.3 gegeben.

Für spezielle Fälle, die in dieser Arbeit auch vorgestellt werden, sind aber auch Einzelmessungen relevant, insbesondere dann, wenn es um die Zusammensetzungsmerkmale von legierten $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanopartikeln in Abhängigkeit der Partikelgröße oder Morphologie geht.

Desweiteren sind von W. SAIKALY und G. THOMAS, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Marseille an den $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanopartikeln HR-TEM- und EELS-Untersuchungen an einem Ultra-hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop, einem JEOL⁵ 2010F mit einem Gatan Imaging Filter (GIF), welcher ein chemisches Mapping erlaubt, durchgeführt worden. Durch Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) kann bei hoher Ortsauflösung festgestellt werden, ob sich die Nanopartikel in einer oxidischen oder nicht oxidischen Umgebung befinden (siehe Ergebnisteil IV).

Sämtliche Partikelgrößen- und Teilchenabstands-Statistiken sind mit der professionellen Aufnahme- und Bildbearbeitungssoftware AnalySIS[®] PRO 3.2 der Firma Soft Imaging System GmbH, Münster, ermittelt worden.

6.1 Welle–Teilchendualismus von Elektronen

De Broglie hat aufgrund der Idee, daß Elektronen sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter haben, die Wellenlänge der Elektronen λ mit dem Teilchenimpuls p in Beziehung gesetzt: $\lambda = h/p$ ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ Nms = Planck'sche Konstante).

⁴beim EDX gilt eine Kanalbreite von 10 eV und ein Peakfehler $< 1\text{eV}$ bei vorheriger Standard-Kalibrierung

⁵Feld-Emissions-Kathode, HT = 200 kV

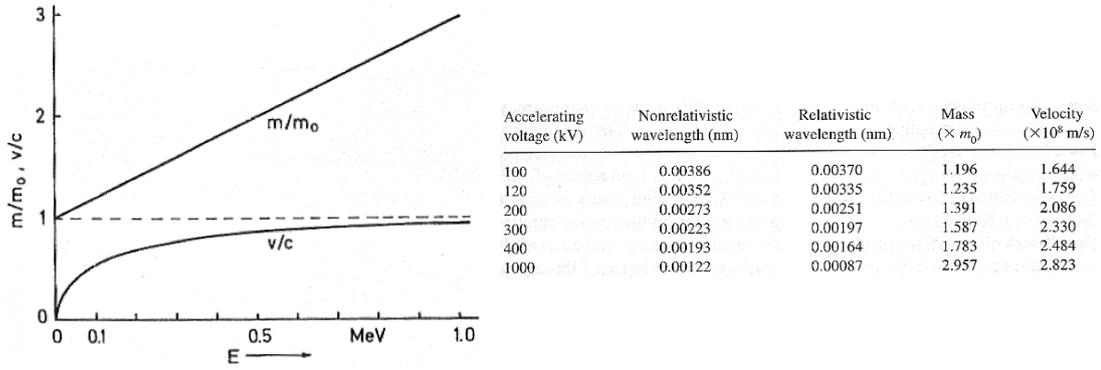


Abbildung 6.2: Links: Anstieg der Elektronenmasse m , im Verhältnis zur Ruhemasse eines Elektrons m_0 , und der Geschwindigkeit, relativ zur Lichtgeschwindigkeit $c = 2,998 \times 10^8$ m/s, mit steigender Elektronenenergie $E_{pot} = eU$ [Rei97]. Rechts: Eigenschaften der Elektronen als Funktion der Beschleunigungsspannung [Hü, WC96].

Über die Energieerhaltung der potentiellen, $E_{pot} = eU$, und kinetischen, $E_{kin} = (m_0v^2)/2$, Energie kann die Wellenlänge der Elektronen λ in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung U des Mikroskopes nach Gl. 6.1 bzw. 6.2 formuliert werden [Rei67, WC96]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{(2m_0eU)}} \sim \frac{1,22}{\sqrt{E}} \quad \text{nicht relativistisch} \quad (6.1)$$

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)\right]^{1/2}} \quad \text{relativistisch} \quad (6.2)$$

($e = 1,602 \times 10^{-19}$ C = Elektronenladung, $m_0 = 9,109 \times 10^{-31}$ kg = Ruhemasse und $c = 2,998 \times 10^8$ m/s = Lichtgeschwindigkeit).

Je nach Höhe der Beschleunigungsspannung $U = HT$, typischerweise ≥ 100 kV (vergleiche Abbildung 6.2), muß relativistisch gerechnet werden, weil dann die Elektronen schneller als $c/2 = 1,499 \times 10^8$ m/s sind [WC96]. Während die mittlere Wellenlänge $\lambda = 0,0042$ nm für eine Beschleunigungsspannung von 80 kV, Philips CM 100, [Enn03] beträgt, ist nach der Tabelle in Abb. 6.2 die Wellenlänge $\lambda = 0,00251$ nm für $HT = 200$ kV, Philips CM 200 Super TWIN.

6.2 Auflösung beim TEM

Die Vergrößerung⁶ eines Transmissionselektronenmikroskopes M_T wird gemäß Abb. 6.3 [WC96] und Gl. 6.3 definiert als:

$$M_T = \frac{d_{Im}}{d_{Ob}} \quad (6.3)$$

(d_{Im}, d_{Ob} = laterale Ausdehnung der Probe bzw. des Bildes senkrecht zur optischen Achse).

Die Angabe der Vergrößerung sagt relativ wenig über die Auflösung eines Mikroskopes aus. Die Vergrößerung liefert, z. B. in der Hochauflösung, nur dann detailreiche, greifbare Ergebnisse, wenn auch die Numerische Apertur des Objektivs $N.A.$ (Gl. 6.5), das eigentliche Auflösungskriterium von Mikroskopen, darauf abgestimmt ist.

Das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen, bekannt als *Rayleigh*-Kriterium (Gl. 6.4) für Lichtmikroskope, ist begrenzt, so daß nur Strukturen bis zu einer Größe von etwa 300...400 nm untersucht werden können, was der Hälfte der Wellenlänge von sichtbarem Licht entspricht [WC96].

$$\delta = 0,61\lambda/N.A. \quad (6.4)$$

Dabei ist δ die kleinste auflösbare Distanz, λ die Wellenlänge des Lichtes und $N.A.$ die Numerische Apertur. Sie wird bestimmt nach Gl. 6.5:

$$N.A. = n \cdot \sin \theta_{max} \quad (6.5)$$

(n = Brechungsindex des umgebenden Mediums, θ_{max} = Halb-Öffnungswinkel).

In Elektronenmikroskopen ist der Brechungsindex des umgebenden Mediums, nämlich im Ultra-Hoch-Vakuum, jedoch $n = 1$. Zudem sind die Halb-Öffnungswinkel sehr klein, so daß eine Verringerung der Wellenlänge zu einer verbesserten Auflösung führen kann.

Nach Gl. 6.4 mit $N.A. \approx 1$, müßten theoretisch folgende Auflösungen für die Wellenlängen aus Abschnitt 6.1 erreichbar sein: Für $\lambda = 0,0042$ nm wäre $\delta = 2,56 \times 10^{-12}$ m und für $\lambda = 0,00251$ nm wäre $\delta = 1,51 \times 10^{-12}$ m.

Nun unterliegt die Auflösungsgrenze aufgrund von Beugungsphänomenen gewissen Grenzen der Optik und ist nicht beliebig steigerbar, sondern limitiert durch bestimmte Strahlparameter.

Im Sinne der geometrischen Optik hängt die Fokussierung eines Lichtstrahles auf einen kleinstmöglichen Punkt nach Gleichung 6.6 und Abbildung 6.3 von der Lin senapertur D und der Brennweite f der Linse ab; und als ein Maß dafür dient

⁶Produkt der Vergrößerungen aller vergrößernden Linsen. Der Index „T“ bei M_T steht ursprünglich für „transverse“, um sie z. B. von der Winkelvergrößerung zu unterscheiden [WC96]

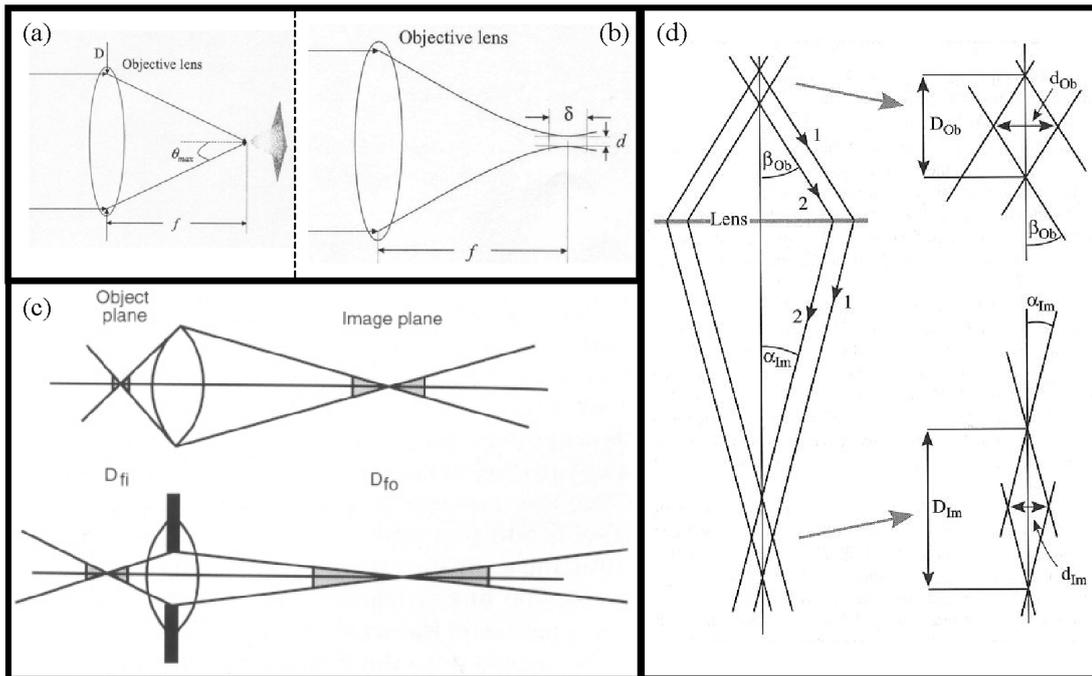


Abbildung 6.3: (a): Fokussierung eines Lichtstrahles mittels der Objektivlinse ($f =$ Brennweite, $D =$ Linsenapertur, $\theta_{max} =$ Aperturwinkel) auf einen kleinstmöglichen Punkt. Zu sehen ist die Grundmode mit einer idealerweise gaußförmigen Intensitätsverteilung. (b): Fokusbereich d und Fokustiefe δ . (c): Der Vergleich der Strahlengänge mit den cross-overs, das sind die Strahlkreuzungspunkte, bei denen der Elektronenstrahl seine höchste Dichte hat, in den Bereichen der Feldtiefe D_{fi} (Objektebene) und Fokustiefe D_{fo} (Bildebene) zeigt, daß eine gesetzte Apertur eine größere Tiefenschärfe bedingt [Hü, Iml]. (d): Definition der Auflösung und extreme Strahlengänge, die die Bereiche eingrenzen, in denen das Objekt bzw. das Bild fokussiert erscheint [WC96].

der Apertur- oder Halb-Öffnungswinkel θ_{max} :

$$\theta_{max} = \frac{D}{2f} \quad , \quad \text{wobei} \quad \sin(\theta_{max}) \approx \tan(\theta_{max}) \approx \theta_{max} \quad \text{für kleine Winkel} \quad (6.6)$$

Im Prinzip bedingt der Öffnungswinkel $2\theta_{max}$ die Intensität und Menge des durchgelassenen Lichtes, das nach dem Durchstrahlen der Präparatsstrukturen in das Objektiv gelangt. Mit anderen Worten hat ein Objektiv mit großem Öffnungswinkel eine hohe Auflösung.

Für die Fokussierung ist ein Fokussierelement⁷ der Brennweite f nötig und der Fokus- oder Brennfleckdurchmesser (Strahltaille) d ergibt sich für vergleichsweise große Objektweiten⁸ nach Gl. 6.7 zu:

$$d = \frac{\lambda}{\text{N.A.}} \cdot \frac{n}{2} \quad (6.7)$$

Die Position des geringsten Strahldurchmessers hinter der Linse entspricht immer der Brennweite f . Da nach obiger Gleichung 6.7 die Wellenlänge der elektromagnetischen Welle den Strahldurchmesser begrenzt, kann kein kleinerer Durchmesser durch eben diese Beugungsbegrenzung erreicht werden.

In Abbildung 6.3 repräsentieren die Strahlen 1 und 2 die Extrema der Strahlengänge, die die Bereiche eingrenzen, in denen das Objekt bzw. das Bild fokussiert erscheint. Sie bilden mit der optischen Achse die Winkel β_{Ob} und α_{Im} und passieren das Objekt bzw. das Bild in einem maximalen Abstand von $d_{Ob}/2$ bzw. $d_{Im}/2$ von der optischen Achse. Wenn es so aussieht, als kämen beide Strahlen von demselben Punkt⁹, dann entsprechen d_{Ob} bzw. d_{Im} den kleinstmöglichen Abständen, die noch aufgelöst werden können, also der lateralen Auflösung. In dem Fall können das Objekt bzw. das Bild um $\pm D_{Ob}/2$ bzw. $\pm D_{Im}/2$ entlang der optischen Achse, senkrecht zu d_{Ob} bzw. d_{Im} , bewegt werden ohne Verlust der Schärfe¹⁰. Während $D_{fi} = D_{Ob}$ entlang der optischen Achse in der Objektebene als Schärfentiefe, *Rayleigh*-Länge oder Feldtiefe bezeichnet wird, wird $D_{fo} = D_{Im}$ im Bereich der Bildebene Fokustiefe¹¹ oder Bildschärfebereich genannt.

Exakter sind folgende Definitionen [TEMa], um die Punkt-zu-Punkt-Auflösung klar von der Linie-zu-Linie-Auflösung zu trennen. Die Punkt-zu-Punkt-Auflösung ist die ultimative Auflösung des Mikroskopes. Sie wird über den

⁷elektromagnetische Linse oder wie im konkreten Fall der Abb. 6.3 eine typische Sammellinse

⁸Entfernung der Strahltaille von der Linse

⁹soweit es bei der gegebenen Linsenauflösung möglich ist

¹⁰Voraussetzung dafür ist natürlich, daß sowohl die Objektebene als auch die Objektivlinse fixiert bleiben [WC96]

¹¹Eine gute Fokustiefe, die die TEMs üblicherweise haben, ermöglicht, daß eine oder mehrere Kameras entweder ober- oder unterhalb des Leuchtschirms ohne irgendwelche Schärfeverluste positioniert werden können

Abstand zwischen zwei auflösbaren Punkten, die sich in der größten Nähe zueinander befinden, auf einer amorphen Kohlenstoffschicht festgelegt. Die Punkt-zu-Punkt-Auflösung ρ_s ist nach Gl. 6.8 abhängig von der Wellenlänge der Elektronen λ und der sphärischen Aberation C_s der Objektivlinse (Abschnitt 6.2.1) [CJdBvD92, TEMa]:

$$\rho_s = (0,64 \dots 0,65) \cdot (C_s \lambda^3)^{1/4} \quad (6.8)$$

Daß kleinere Linienabstände zu beobachten sind, liegt daran, daß man die Objektivlinsen-Aberation und die Phasenverschiebung, die von der Probe und dem Unterfokus der Objektivlinse kommt, ausnutzt, so daß die Informationen der verschiedenen Phasen kombiniert werden können. Analog zur Punkt-zu-Punkt-Auflösung ist die Linienauflösung der kleinste Linie-zu-Linie-Abstand, den man noch beobachten kann.

In der Praxis können bei traditionellen (HR-)TEM-Mikroskopen, vor allem aufgrund von Linsenfehlern, die theoretischen Werte nicht erreicht werden, was in Abschnitt 6.2.1 noch erläutert wird. Deswegen ist die zugängliche Partikelgröße in der Größenordnung der Wellenlänge für die jeweilige Beschleunigungsspannung. Beim Philips CM 100 kann unter Voraussetzung einer optimalen Justierung des Elektronenstrahles und gründlicher Korrektur der Objektiv- und Kondensorastigmatismen in einem sehr kontrastarmen Bild einer Standard-Partikel-Probe und $HT = 80 \text{ kV}$ erfahrungsgemäß 1 nm aufgelöst werden [Enn03]. Das hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop (HR-TEM) Philips CM 200 Super TWIN hat laut Herstellerangaben eine Punkt-zu-Punkt-Auflösung von $2,4 \text{ \AA}$ und eine Linie-zu-Linie-Auflösung von $1,4 \text{ \AA}$.

6.2.1 Linsenfehler

Da die sphärische Aberration mit der dritten Potenz und die chromatische Aberration linear mit der Apertur der Linse zunehmen, tragen beide zur praktischen Begrenzung der Auflösung in einem TEM bei [FJWHK95]. Diese Abbildungsfehler, die die Fokussierung auf einen idealen Punkt verhindern und statt dessen nur einen Fokusbereich bedingen, können mit Hilfe von Abbildung 6.4 erklärt werden. Als Konsequenz findet eine Verschmierung eines einzelnen Punkt-Details zu einer Streuscheibe mit endlicher Größe statt.

- *Chromatische Aberration:* Der Effekt der chromatischen Aberration (von griech. chroma = Farbe), daß die Elektronen mit weniger Energie von der Objektivlinse stärker gebündelt werden, wird vor allem durch die achsenfernen Strahlen an den Enden der Linsen verursacht. Die Probendicke (Massendicke der Probe) und ihre Änderungen, von einem Probenteil zum anderen, haben genauso wie die Ordnungszahl der die Probe aufbauenden Atome einen Einfluß auf die stattfindende Streuung. Eine zu dicke Probe

bewirkt zunehmende chromatische Aberration, die die Auflösung herabsetzt [FJWHK95]. Denn je nach dem, wieviel Energie die Elektronen vorher durch die Streuung an der Probe abgegeben haben, werden sie in unterschiedlichen Ebenen zu einer Streuscheibe mit einem Radius von $r_{chr} = C_c \beta \Delta E / E_0$ ($C_c =$ Linsenkoeffizient¹², $\Delta E =$ Energieverlust, $E_0 =$ Energie der einfallenden Elektronen und $\beta =$ Halbwinkel) fokussiert [WC96].

- *Sphärische Aberration:* Je weiter die Strahlen von der optischen Achse entfernt sind, desto größer ist der Effekt, daß das Feld der Linse inhomogener auf die Elektronen von achsenferneren Strahlen wirkt. Mit anderen Worten werden die Elektronen, die weiter weg von der optischen Achse sind, nach dem Linsendurchgang zurück zur optischen Achse hin noch stärker gekrümmt (Abbildung 6.4) [WC96]. Während die sphärische Aberration für die Abbildungsoperationen in der Objektivlinse am schwerwiegendsten ist, ist es für ATEM- oder STEM-Anwendungen, bei denen ein sehr feiner Strahl mit hohem Strom benötigt wird, in der Kondensator-Linse der Fall. Der Radius der sphärischen Aberrations-Scheibe in der *Gaußschen* Ebene¹³ ist für nicht paraxiale (realistische TEM-Bedingungen) $r_{sph} = C_s \beta^3$. C_s ist der sphärische Aberrationskoeffizient¹⁴ einer Linse. Der kleinste Konus der zusammenlaufenden Strahlen nach der Linse erreicht nicht die Scheibengröße des *Gaußschen* Bildes, sondern minimal die Größe der geringsten/ minimalen Konfusion mit dem Radius $r_{mc} = 0,25 C_s \beta^3$ (Abbildung 6.4).

Da es praktisch keine idealen Linsen gibt, müssen z. T. sehr kleine Aperturen in den Strahlengang gesetzt werden, um die Abbildungsfehler „kompensieren“ zu können (siehe Abbildung 6.3). Dieses geschieht einfach dadurch, daß achsenfernere Strahlen durch die Blende „abgeschnitten“ werden, wodurch aber auch die Intensität des Elektronenstrahls, der auf den Schirm trifft, abnimmt. Die Auflösung kann auf diese Weise optimiert und die Auflösung, Feld- und Fokustiefe verbessert werden [WC96].

6.3 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM)

Durch die Hochauflösung in der Transmissionselektronenmikroskopie können durch Gitterabbildungen die atomaren Ebenen der Probe mikroskopiert werden. Hierbei rekombiniert der gebeugte Strahl nach dem Probendurchgang wieder mit

¹² C_c ist wie C_s eine Länge, die näherungsweise gleich der Fokusslänge ist [WC96]

¹³Bei der Bildebene wird der Zusatz „*Gaußsche* Bildebene“ oft weggelassen.

¹⁴ C_s ist eine Länge, die ungefähr gleich der Fokusslänge ist, die je nachdem zwischen 3...1 mm (1 mm bei HR-TEM) liegen kann

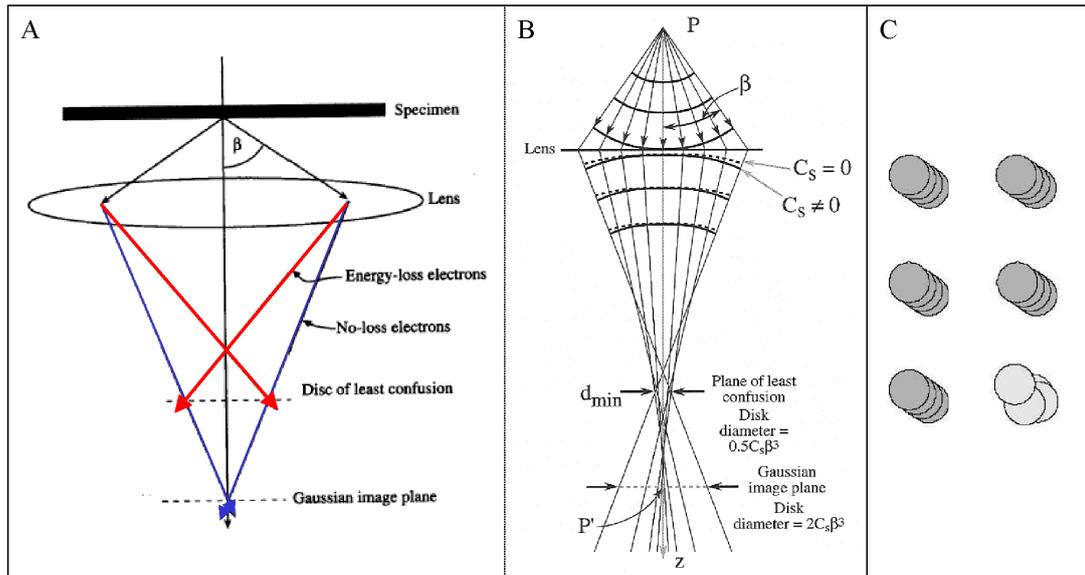


Abbildung 6.4: A: Chromatische Aberration. Die unterschiedlich gestreuten Elektronen erzeugen nach dem Probendurchgang polychromatisches Licht, daß durch die eingefärbten Strahlen veranschaulicht werden soll. Elektronen, die die Probe ohne oder mit wenig Energieverlust durchstrahlen (kurze Wellenlänge, blau), werden weniger stark fokussiert von der Objektivlinse als solche, die durch die Wechselwirkung mit der Probe viel Energie (lange Wellenlänge, rot) abgeben. Dadurch wird ein Punkt als Streuscheibe abgebildet [Hü, WC96].

B: Sphärische Aberration in der Linse führt dazu, daß die von einem Punktobjekt P ausgehenden Wellenfronten sphärisch verkrümmt werden und der Punkt als eine Scheibe mit einem sehr hellen zentralen Bereich, um den herum ein Lichthof (Halo) besteht, abgebildet wird. Den minimalen Radius hat die Scheibe in der Ebene der geringsten Konfusion; einen größeren in der Gaußschen Bildebene. Die Bezeichnungen der Abbildung werden im Text erläutert [WC96].

C: Delokalisierung einer Atomsäule. Die Atome selbst haben im Mittel die gleiche Original-Position, jedoch führen die unterschiedlichen lateralen Verschiebungen der Atome, aus denen die Säule aufgebaut ist, zu einer Verschmierung [Gro99].

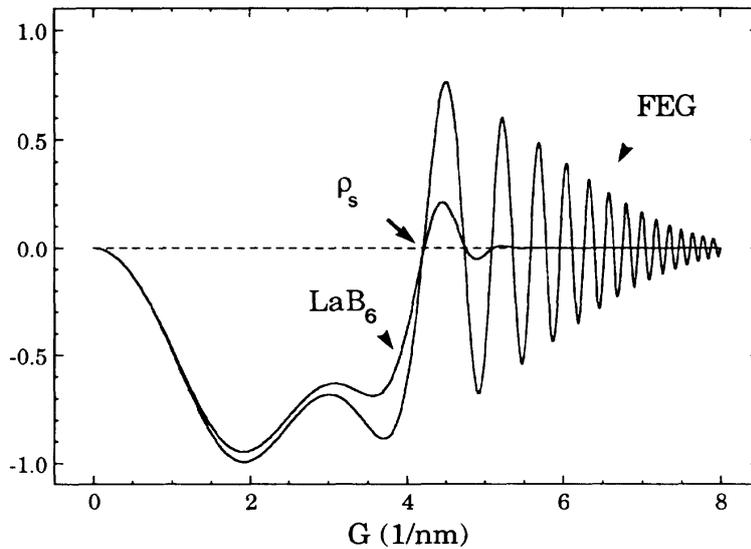


Abbildung 6.5: Kontrast-Transfer-Funktion (CTF) (imaginärer Teil) als Funktion der Raumfrequenz G für ein 200 kV Mikroskop mit $C_s = 1,2$ mm beim Scherzer-Defokus (-67 nm) für eine thermische LaB_6 -Kathode und eine Field Emission Gun (FEG) [CJdBvD92].

dem zentralen Elektronenstrahl, so daß Interferenzmuster generiert werden. So entstehen die Abbildungen bei der Hochauflösung. Strukturelle Informationen, wie z. B. die Anordnung der Atome zueinander, können erhalten werden, wenn mehrere gebeugte Strahlen, die innerhalb der Punktauflösung des Mikroskopes liegen, miteinander interferieren und mit einem bestimmten Scherzer-Defokus gearbeitet wird [TEMa].

6.3.1 Scherzer-Defokus

Im hochauflösenden Abbildungsmodus ist der sog. Scherzer-Defokus die bevorzugte Defokusbedingung, weil sie einen Defokus definiert, bei dem die größtmögliche Anzahl von gebeugten Strahlen dasselbe Vorzeichen in der Phasenverschiebung relativ zum transmittierten Strahl haben [TEMa]. Das entspricht dem weitesten Durchlaßbereich $G = [0; \rho_s]$ der Kontrast-Transfer-Funktion (Contrast Transfer Function, CTF), in dem die aussagekräftigsten und direkt interpretierbaren Informationen bis runter zur Punkt-zu-Punkt-Auflösungsgrenze ρ_s (Gleichung 6.8 und Abbildung 6.5) stecken, wenn die Probe nah am optimalen Scherzer-Defokus ist. Somit entspricht das Bild, das man auf diese Weise erhält, der originalgetreuesten Projektion von Materialstrukturen. Simulationen und Modelle werden oftmals zur Interpretation der experimentell bestimmten Bilder herangezogen, wie beispielsweise in [CJdBvD92, Dmi03, Sta03] berichtet wird.

Der Scherzer-Defokus, bei dem eine korrekte Punktauflösung und ein minima-

ler Kontrast zu erwarten sind, wird in Philips CM Mikroskopen berechnet nach Gl. 6.9 [TEMa]:

$$\text{defokus}_{\text{Scherzer}} = 1,2 \cdot \sqrt{(C_s \lambda)} \quad (6.9)$$

(C_s = sphärische Aberration der Objektivlinse und λ = Wellenlänge).

In [?, PB005, STB] werden eine neue Generation von HR-TEM-Mikroskopen vorgestellt, die wegen ihrer Feldemissionskathoden¹⁵ eine sehr gute Kohärenz haben. Vor allem wird durch eine automatisierte C_s -Linsenkorrektur ein besseres Informations-Auflösungsvermögen als die gegebene Punkt-zu-Punkt-Auflösung ρ_s (Gl. 6.8) des Instrumentes, die nur von der Wellenlänge λ und der sphärischen Aberration C_s abhängt, erreicht. Somit und mit Hilfe von Software-Programmen zur Rekonstruktion von Fokussereien der mikroskopierten Strukturen [CJdBvD92], verschiebt sich die Auflösungsgrenzen in sub-Å-Bereiche und Delokalisierungseffekte (Abschnitt 6.3.2) können vermieden werden.

6.3.2 Delokalisierung

Wie bereits in Abschnitt 6.2.1 erwähnt, führt, wegen der sphärischen Aberration, eine Punktabbildung zu einer Streuscheibe. Die Information ist dann für $C_s \neq 0$ nicht länger lokalisiert, sondern delokalisiert [STB]. Die Größe der Aberrations-Scheibe, die durch die individuell gestreuten Elektronen entsteht, nimmt mit steigendem C_s -Wert zu.

In atomar aufgelösten Bildern von periodischen Strukturen, bei denen die Periodizität auf mindestens eine Richtung begrenzt ist, sind Delokalisierungseffekte besonders auffällig. Sie können bei jeglichen Grenzflächen und Oberflächen von dünnen Schichten, z. B. epitaktische Schichten, Korngrenzen bei Halbleiter-Proben, [STB] oder Nanopartikeln (siehe Ergebnisteil IV) auftreten.

Bei der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie, sofern die TEMs noch keine automatisierte Linsenfehlerkorrektur haben, werden separate Atomsäulen nicht zur Gänze aufgelöst, weil eine Streuung der Bilder der Atome, d. h. unterschiedliche laterale Verschiebungen der Atome, um die Original-Position der Säule (Abbildung 6.4) [Gro99] stattfindet.

Zwei Delokalisierungseffekte sollen kurz beschrieben werden:

- *Gitterebenen-Fortsatz über Nanopartikelgrenzen hinaus:* Die Gitterebenen sind über das Partikelvolumen hinaus beobachtbar. In Abbildung 6.6 ist ein Beispiel für Gold-Partikel ohne und mit Objektivlinsenkorrektur gezeigt [STB].
- *Kontrast an Korngrenzen und Grenzflächen:* Eine Folge der sphärischen Aberration kann eine Kontrast-Verfälschung („Geister-Strukturen“ oder

¹⁵hoher Richtstrahlwert ($< 0,01\mu\text{m}$) und geringe Energiebreite 0,1...0,3 eV [Dmi03, Sta03]

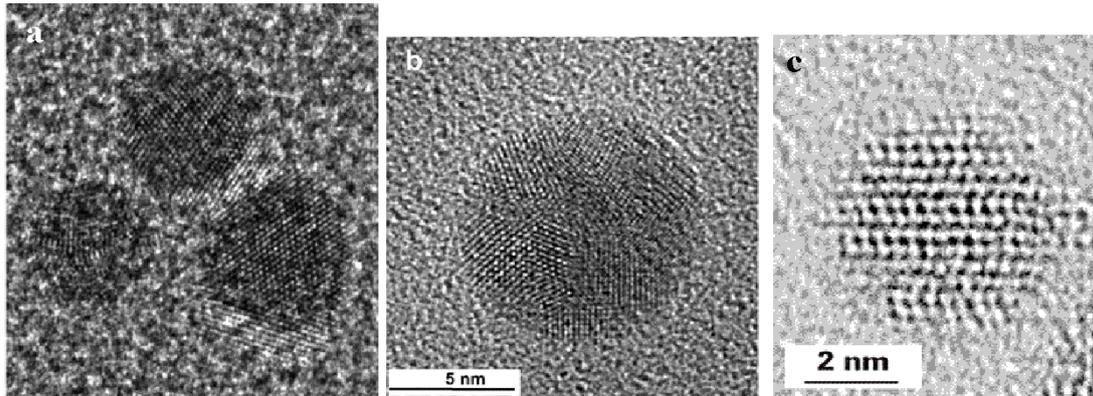


Abbildung 6.6: (a),(b): Aufnahmen eines Au-Partikels auf amorphem Kohlenstoff. Der Maßstab in (b) gilt auch für (a). Während in (a) ohne C_s -Korrektur Streifen-Kontraste auch außerhalb des Partikels zu erkennen sind, verschwinden diese bei einer Objektiv-Linsenkorrektur, so daß das Au-Partikel frei von Artefakten abgebildet wird [STB].

(c) In Aufnahmen im Scherzer-Defokus eines etwa 4 nm großen CdSe-Nanopartikels auf amorphem Kohlenstoff sind nach [HTC⁺] ohne C_s -Korrektur „Geister-Strukturen“ und starke Fresnel-Kontraste an den Partikelkanten auszumachen. Dadurch und wegen des ohnehin schon starken Phasenkontrastes des Kohlenstoff-Films wird es schwerer, die eigentliche Feinstruktur zu analysieren. In der Aberrations-korrigierten Aufnahme (hier gezeigt), die sehr nah am Gausßschen Fokus, d. h. C_s nahe an Null, gemacht wurde, sind die oben beschriebenen Phänomene verschwunden. Zusätzlich wird der Phasenkontrast des C-Films nahezu komplett unterdrückt. Unter diesen Bedingungen ist der Beitrag des Amplituden-Kontrastes optimal und der Kontrast-Beitrag der noch stärker gestreuten Cd und Se-Atome ist erhöht.

Fresnel-Beugungserscheinungen) über einige nm-Bereiche sein, was eine quantitative Interpretation anhand des Bildkontrastes schwierig machen kann [HTC⁺]. Die Delokalisierung von atomaren Säulen kann dazu führen, daß helle Spots noch heller und dunkle Spots verstärkt dunkler erscheinen [Gro99].

6.3.3 Abbildungsmodi

Hell-Feld- und Dunkel-Feld-Abbildungen

Bei der konventionellen Transmissionmikroskopie (CTEM) unterscheidet man Hell-Feld-Bilder, d. h. Abbildungen im Realraum, von Abbildungen im reziproken Raum wie beispielsweise Beugungsbilder, Dunkel-Feld-Bilder und Spektren. Die Längen- und Zeitmaße im reziproken Raum oder k -Raum sind invertiert. Hell-Feld-Bilder werden erzeugt, wenn die Zwischenlinse so eingestellt wird, daß die Objektebene der Zwischenlinse zur Bildebene der Objektivlinse wird (siehe Abbildung 6.8).

In Dunkel-Feld-Abbildungen leuchten nur die Kristallite auf, die in *Bragg*-reflexionsfähiger Lage sind.

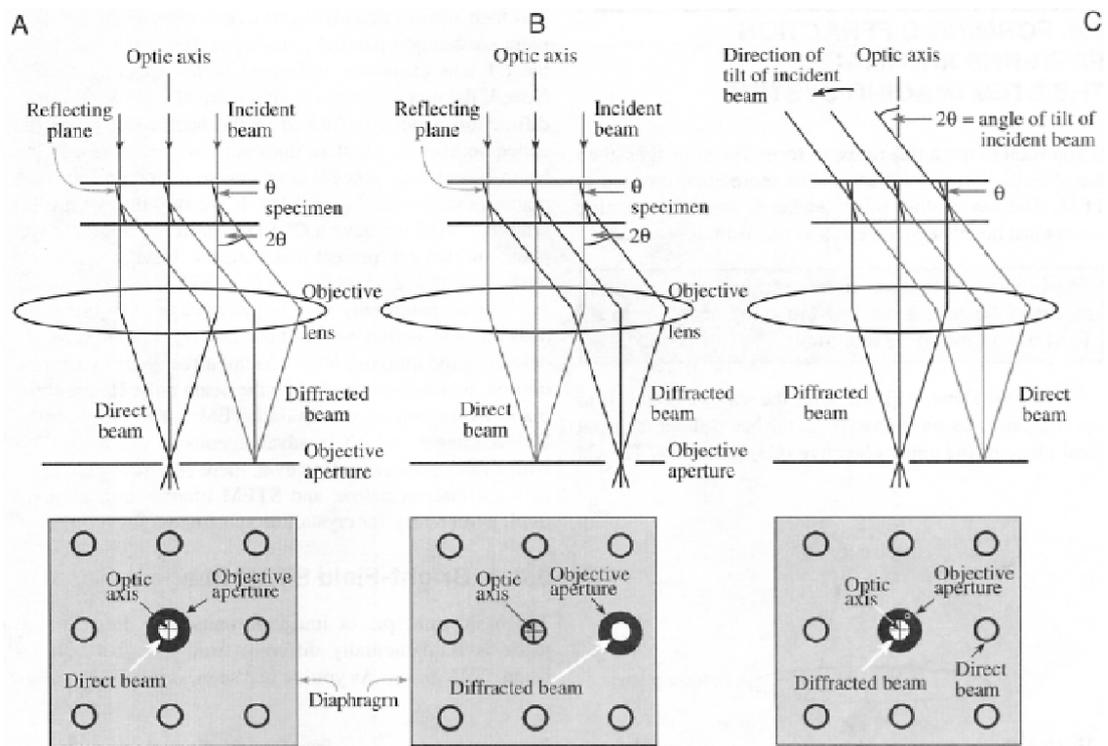


Abbildung 6.7: A: Hell-Feld-Abbildung, B: Dirty-Dark-Field-Abbildung und C: Dunkel-Feld-Abbildung [WC96].

In den am Philips CM 200 Super TWIN durchgeführten Fällen¹⁶ ist ein Dunkel-Feld erzeugt worden, indem nur die weit gestreuten Elektronen aus der Probe benutzt worden sind. Durch eine gesetzte Objektivblende können die nicht gestreuten oder nur unter einem kleinen Winkel gestreuten Elektronen abgefangen werden, so daß sie nicht zum kontrastreichen Dunkel-Feld-Bild beitragen. Wie in Abbildung 6.7 zu sehen ist, kann je nach Lage der Objektivblende und Position des durchgelassenen Elektronenstrahls, zwischen einem Dirty-Dark-Field-Bild, bei dem der durchgelassene Strahl nicht in die zentrale Position auf die optische Achse verschoben wird, und einem Dunkel-Feld-Bild, bei dem das so ist, unterschieden werden.

Beugungsbilder

Während für Hell-Feld-Bilder die Elektronen nach dem Probendurchgang in der Objektivlinse rekombiniert werden, werden die Elektronen für die Erzeugung von Beugungsbildern dispergiert. Um Beugungsmuster sehen zu können, muß das bildgebende Linsensystem so eingestellt werden, daß die hintere Fokussierebene der Objektivlinse zur Objektebene der Zwischenlinse wird (siehe Abbildung 6.8).

Um Selected-area-Beugungsmuster (Selected Area Diffraction, SAD) von spezifischen Bereichen zu bekommen, wird eine SA-Blende in den Strahlengang gesetzt, wodurch der Strahl verkleinert und die Intensität geschwächt wird.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6.10)$$

Die *Braggsche* Reflexionsbedingung besagt, daß nur dann ein Beugungsmaximum zu erwarten ist, wenn der Netzebenenabstand d_{hkl} , die Wellenlänge λ und der Ganzwinkel θ , unter dem der Elektronenstrahl auf die Netzebenenschar (hkl) trifft, die Relation Gl. 6.10 erfüllen. Durch Auslöschungsregeln können die Reflexion an bestimmten Netzebenen zum Verschwinden bringen [Rei67].

Moiré-Effekt

Liegen zwei Kristallamellen mit unterschiedlichen Gitterkonstanten d dicht übereinander¹⁷ oder sind solche mit gleichen Gitterkonstanten um kleine Winkel α gegeneinander verdreht, so kann ein in der ersten Lamelle abgebeugter Strahl als Primärstrahl in der zweiten Schicht wirken. Es kommt zu Doppelreflexionen, die zu Reflexaufspaltungen führen und auch Reflexionen in der Nähe des Primärstrahls ergeben [Rei67]. Diese auftretenden Interferenzerscheinungen in Form von dichtliegenden Streifen oder Punktgittern werden Moiré-Effekte genannt, siehe Abb. 6.9. Über die Beziehung (Gl. 6.11) zur Berechnung eines Rotations-/

¹⁶Hochauflösende Dunkelfeldabbildungen können andernfalls, je nach Mikroskopspezifikation, auch durch einen Schaltvorgang, bei dem der Strahl elektronisch geneigt werden kann, mit viel höherer Qualität erzeugt werden [FJWHK95]

¹⁷die Schichten müssen nicht in Kontakt stehen

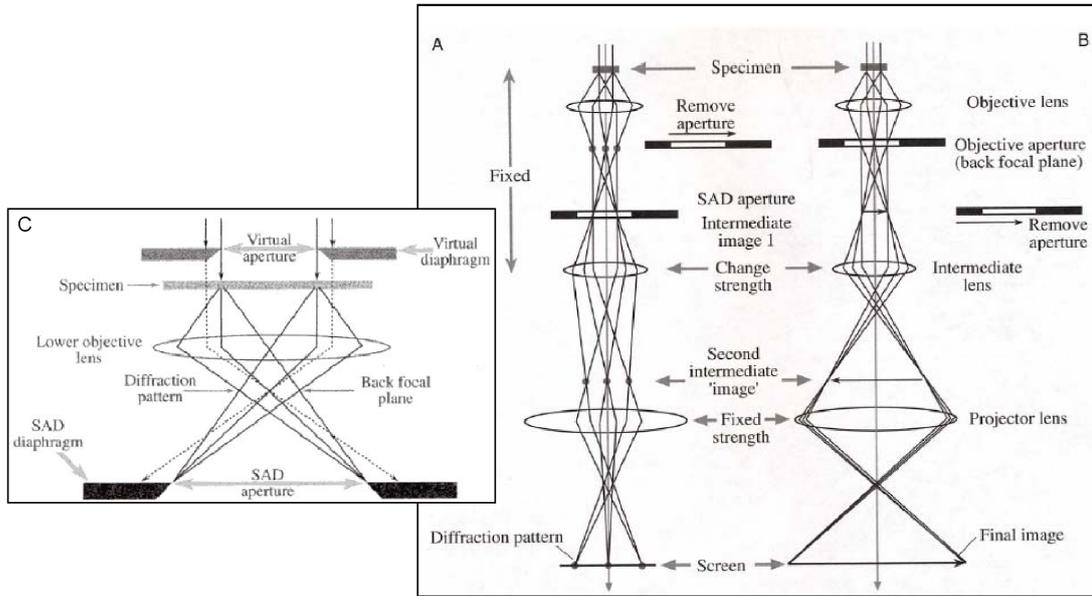


Abbildung 6.8: Abbildungen von Beugungsmustern (A) und Hell-Feld-Bildern (B) auf dem Schirm. In der Zwischenlinse wird entweder die Projektion auf die hintere Fokussierebene oder die Bildebene der Objektivlinse als Objekt ausgewählt. C: Entstehung eines Beugungsbildes (Selected Area Diffraction, SAD). Wird eine Apertur in die Bildebene gesetzt, wird eine virtuelle Apertur in der Probenebene erzeugt. Nur die die virtuelle Apertur in der Probe durchdringenden Elektronen gelangen in das Abbildungssystem. Abbildungen aus [WC96].

Verdrehungs-Moiré können die Größen, die nicht im TEM-Hell-Feld-Bild gemessen werden können, bestimmt werden:

$$d_M = \frac{d_1 d_2}{(d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cdot \cos \alpha)^{1/2}} \quad (6.11)$$

(α = Winkel, d_1, d_2 = Netzebenenabstände der beteiligten Gitter und d_M = Gitterabstand des eigentlichen Moiré-Musters).

Ein Beispiel für die eine durchgeführte Moiré-Analyse mit Hilfe von diversen Filteroperationen stammt aus der Dissertation zur Darstellung magnetischer Cobalt-Nanopartikel von J. O. NOLTE [Nol03]. Die Gitterdefektanalyse von Co-Nanopartikeln, die aus Octakis(tetra-carbonyl-cobaltio)octa-silsesquioxan $[(CO)_4Co]_8Si_8O_{12}$ von J. O. NOLTE hergestellt worden und von W. HACHMANN am Philips CM 200 Super TWIN mikroskopiert worden sind [Nol03], hat für die gegebenen Verdrehungs-Moiré-Winkel $\alpha = 5 \dots 6^\circ$, dem Gitterabstand des Moiré-Musters $d_M = 18,3 \text{ \AA}$ und dem Netzebenenabstand $d_1 = 2,00 \text{ \AA}$, was als Co-hcp (002) $\pm 1,5\%$ identifiziert worden ist, den gesuchten Gitterabstand $d_2 = 2,13 \dots 2,19 \text{ \AA}$ ergeben, was für eine Co-hcp (100) $\pm 2\%$ -Orientierung spricht.

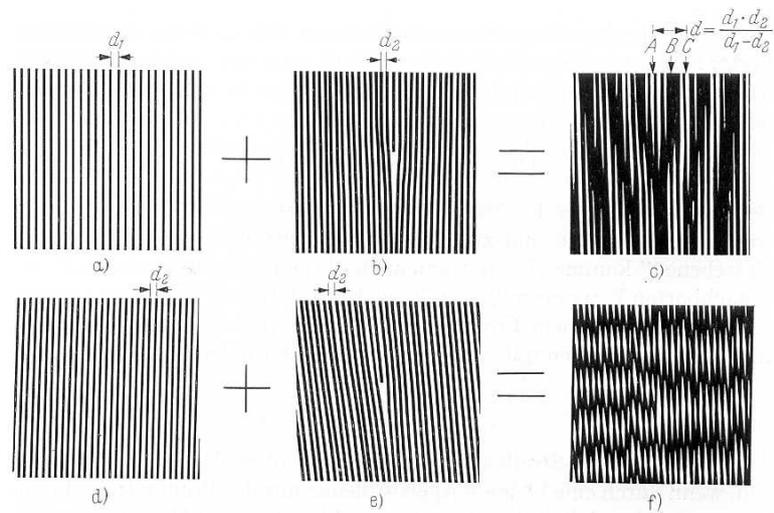


Abbildung 6.9: (a)–(f). *Optisches Analogon zur Demonstration der Sichtbarmachung von Versetzungen mit dem Moiré-Effekt [Rei67]: Gitter mit der Gitterkonstanten d_1 (a) und ein paralleles Gitter mit d_2 (b) überlagern sich zu (c). Zwei Gitter (d) und (e) mit gleicher Gitterkonstanten ergeben ein Verdrehungs-Moiré (f).*

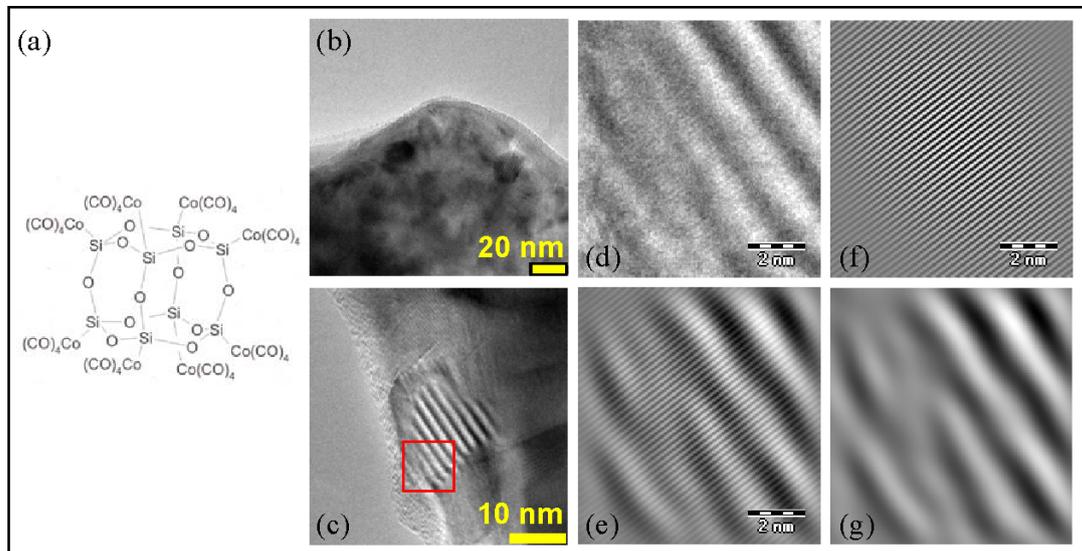


Abbildung 6.10: *Gitterdefektanalyse mittels Auswertung des Moiré-Effektes an Cobalt Nanopartikeln [Nol03]. Die Co-Partikel sind von W. HACHMANN am Philips CM 200 Super TWIN mikroskopiert worden. (a): Chemische Struktur, (b),(c): verschiedene Vergrößerungen der Co-Partikel, (d),(e): Original-Bildausschnitt und zurücktransformiertes FFT-gesfiltertes Bild, (f),(g): Durch Filteroperationen können die, den Moiré-Effekt verursachenden, Gitter separiert dargestellt und gemessen werden.*

6.4 Elektronenstrahl–Probe–Wechselwirkungen

Während die Elektronenbeugung eine Folge der Welleneigenschaften des Elektronenstrahls ist, findet wegen des Teilchencharakters Elektronenstreuung statt [WC96]. Ein idealer einfallender Elektronenstrahl, der auch als einhüllende Wellenfront individueller, kohärenter¹⁸ Elektronenwellen betrachtet werden kann, hat eine einheitliche Intensität und leuchtet den zu untersuchenden Bereich einer dünnen Probe gleichmäßig aus.

Während für herkömmliche TEM–Untersuchungen eine Probendicke von < 100 nm normal ist, sollten für Hochauflösungs–Abbildungen die Probendicken typischerweise kleiner als 50 nm [WC96] und für EELS–Analysen sogar kleiner als 20 nm sein. Bei dünnen durchstrahlbaren Objekten tritt Streuabsorption auf. Nach der Wechselwirkung mit der Probe können die gestreuten Elektronen daraufhin unterschieden werden, ob sie kohärent, d. h. Phasen–erhaltend, oder inkohärent mit Phasenverlusten relativ zur einfallenden Wellenfront gestreut worden sind.

Grundsätzlich können Elektronen aufgrund ihrer negativen Ladung und geringen Masse durch elektrostatische Wechselwirkungen und *Coulomb*–Kräfte mit den Streupotentialen der Atome in der Probe leicht abgelenkt werden [Rei67, TEMc, WC96]. Die Wechselwirkung Elektron–Objekt kann durch elastische Streuprozesse¹⁹ an den Atomkernen und durch unelastische Streuung²⁰ an der Elektronenhülle erfolgen. Beide Prozesse rufen Richtungsänderungen der Elektronen hervor (Abb. 6.11 [Hü]). Durch die Objektiv–Aperturblende werden alle Elektronen zurückgehalten, welche in Streuwinkeln größer als die Objektiv–Apertur gestreut werden. Die Kenntnis der Winkelverteilung der gestreuten Elektronen, sowohl für elastische als auch für unelastische Streuung, ist daher der Ausgangspunkt der Kontrasttheorie.

Nachdem die Probe durchstrahlt worden ist, haben die gestreuten Elektronen eine veränderte, nicht mehr einheitliche Intensität, deren Profil nach Probenaustritt aber gerade charakteristisch ist für die strukturellen und chemischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials.

Die unelastischen Energieverluste führen außer zu einer Ablenkung der Strahlelektronen noch zu einer Veränderung des Objektes selbst. Der in dem Objekt verbleibende Energiebeitrag der Größenordnung $10 \dots 20$ eV pro unelastischen Stoß kann auf verschiedene Weise umgesetzt werden. Es können Ionisationsprozesse in den Objektatomen erfolgen, wobei nur ein sehr kleiner

¹⁸d. h. die Wellen sind in Phase und haben eine feste Wellenlänge und Amplitude bedingt durch dieselbe Beschleunigungsspannung, siehe Gl. 6.1 bzw. 6.2

¹⁹Energie–erhaltend; sind üblicherweise genau dann kohärent, wenn die Probe dünn und kristallin ist; haben die meisten brauchbaren Informationen, die aus TEM–Beugungsbildern analysiert werden können

²⁰meistens inkohärent; verursachen Röntgenstrahlen und andere spektroskopische Signale

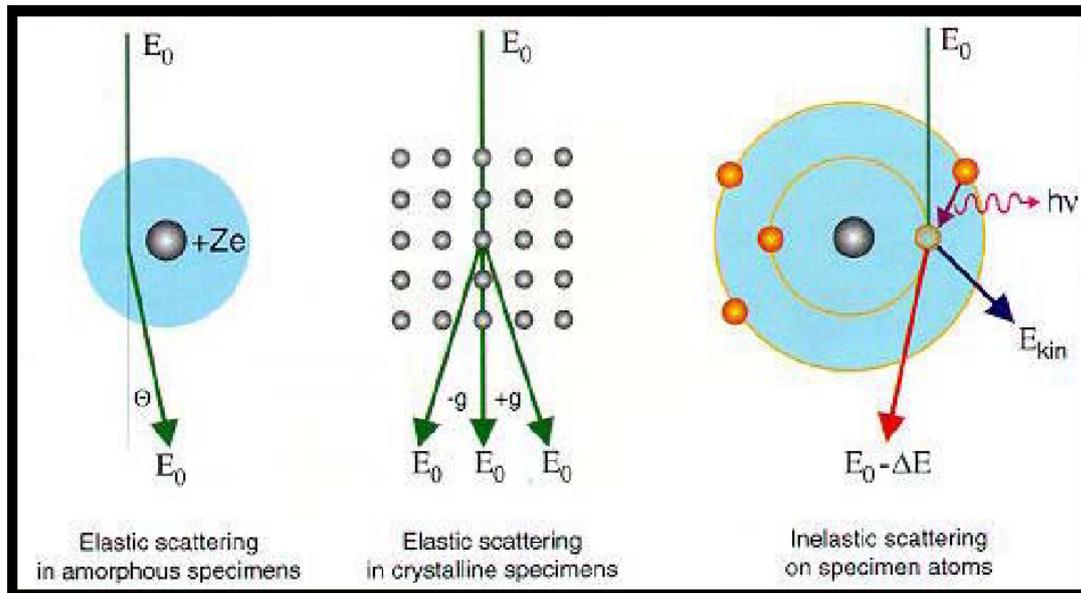


Abbildung 6.11: Elastische und inelastische Elektronenstreuung [Hü].

Bruchteil der Strahlelektronen eine Ionisation in den tieferen Schalen mit ausreichender Emission eines charakteristischen Röntgenquants hervorruft.

In vielen Stoffen werden diskrete Energieverluste beobachtet, welche teilweise auf Plasmaschwingungen, d. h. Plasmonen, zurückgeführt werden.²¹ Der größte Teil wird jedoch strahlungslos in Gitterschwingungen, d. h. Phononen, umgewandelt. Da der größte Teil der Energieverluste damit in Wärmeenergie umgewandelt wird, ist die dadurch hervorgerufene Objekterwärmung ein Problem im Sinne einer Probenschädigung für die praktische Elektronenmikroskopie.

Die analytische Elektronenmikroskopie (AEM) dient zur Bestimmung der Konzentrationen der Elemente, aus denen das Material zusammengesetzt ist, und zur örtlichen Verteilung jener. Die energie-dispersive-X-ray-Spektroskopie (EDX) und die Elektron-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) können als komplementäre Untersuchungsverfahren angesehen werden.

Durch den Beschuß der Probe mit einem hoch-energetischen, fokussierten Elektronenstrahl werden in den Probenatomen Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschlagen. Die dabei entstehenden Löcher zerfallen im wesentlichen über einen Röntgenprozeß [Sch01]. Die beim Röntgenprozeß erzeugten γ -Quanten, deren Energie materialspezifisch ist, können mit einem energiedispersiven X-ray-Detektor (EDX) nachgewiesen werden. Die charakteristischen Peaks in den Röntgenspektren (EDX), die von einer sehr kleinen Region der TEM-Probe stammen, lassen eine eindeutige Identifizierung der präsenten chemischen

²¹Die Plasmonen können als UV-Quanten ausgestrahlt werden [Rei67]

Elemente zu [WC96].

Die Elektron–Energie–Verlust–Spektroskopie basiert auf dem Energieverlust der Elektronen, die beim Durchdringen einer dünnen TEM–Probe mit dem Probenmaterial wechselwirken. Ein Transmissions–EELS–Spektrometer besteht hauptsächlich aus einem magnetischen Sektor, der für Energiedispersionen der Elektronen sorgt. In den EEL–Spektren können die für die Elemente charakteristischen Absorptionskanten der dazugehörigen Atome, aus denen die Probe besteht, identifiziert werden [SEH⁺05]. Ein Vorteil der Ionisationsstrahlung ist, daß es einen weiten Bereich an Sekundärsignalen produziert, die chemische Informationen und viele andere Details über der Probe enthalten. Auf andere, auftretende inelastische Wechselwirkungsprozesse auf wie z. B. die Anregung von Plasmonen oder Phononen, ebenfalls zu Energieverlusten führen, soll nicht weiter eingegangen werden. EELS–Untersuchungen sind hauptsächlich durchgeführt worden, um die Oxidationsgehalte CoO und FeO an den Partikeloberflächen von Co, FeCo– und FePt–legierten Nanopartikeln bestimmen zu können.

Beeinflußt wird die Transmission und Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe vor allem durch die angelegte Beschleunigungsspannung (Gl. 6.12) und durch die durchschnittliche Atomzahl der Probe [WC96]. Die Aufösungen der verschiedenen Betriebsmodi und Kontrastarten in Elektronenmikroskopen hängen vom Informationsvolumen ab, das letztendlich das Signal liefert.

In Abbildung 6.12 sind die effektiven Anregungsvolumina²² und Elektronen–trajektorien für die charakteristische Röntgenstrahlung (X–Ray, Anregungstiefe $R \approx 1 \mu\text{m}$), die Augerelektronen²³ (AE, Tiefe: 1 nm), die Sekundärelektronen (SE, Tiefe: 5...50 nm) und zurückgestreuten Elektronen (BSE, Tiefe: $\approx R/2$) gegeben. Die Anregungstiefe (Durchmesser = $R \approx 1 \mu\text{m}$) ist gleichzeitig die x–Ray–/ EDX–Auflösung der charakteristischen Röntgenstrahlung und eine Folge der Eindringtiefe und lateralen Strahlverbreiterung der hoch–energetischen Elektronen im bulk–Material. Bei dünnen Proben von nur wenigen nm Dicke (TEM) fehlt das Volumenmaterial, in dem meistens die Strahlverbreiterung stattfindet. Das führt zu einer besseren Auflösung im TEM. In Abb. 6.12 sieht man, daß bei der Dünn–Schicht–Probe die Sreubirne des bulk–Materias auf den oberen Teil begrenzt ist.

Die elastische Elektronenstreuung bei großen Winkeln kann anhand des *Rutherford*–Streuquerschnitts für Elektronen beschrieben werden [FH02, Rei67, Rei97]. Die klassische Theorie der Streuung in der *Rutherfordsche* Näherung ist für das physikalische Verständnis ausreichend, weil sich mit ihr die Elektronentrajektorien durch die Probe und die Emission von charakteristischen Röntgenstrahlen durch hoch–energetische Elektronen erklärt werden können.

²²Die Fläche ist im Wesentlichen durch den Durchmesser des Primärelektronenstrahles festgelegt

²³Rasteraugermikroskopie (SAM) ist extrem oberflächensensitiv

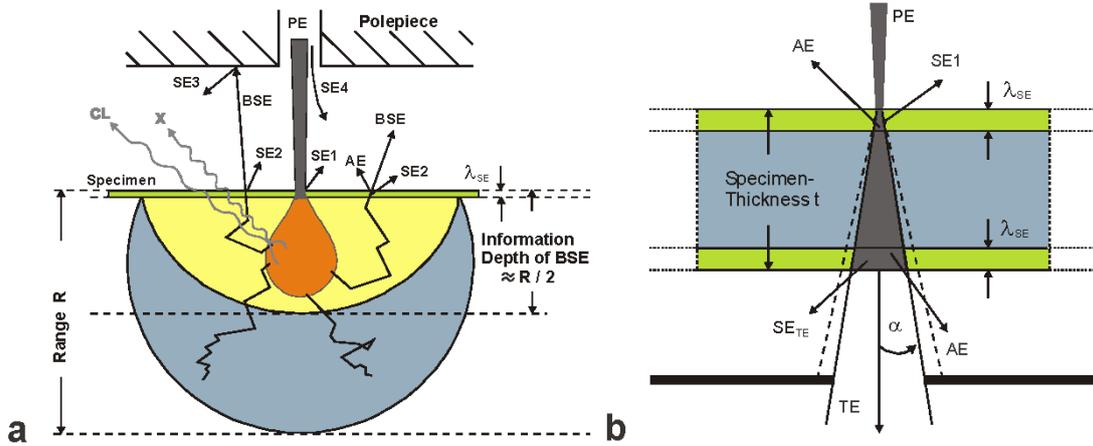


Abbildung 6.12: Effektive Anregungsvolumina und Elektronentrajektorien für bulk-Material und dünne durchstrahlbare Objekte [GS].

Die Ablenkung der Elektronen mit Ladung $-\epsilon$ erfolgt durch den Kern mit Ladung $+Z\epsilon$. Unter Einfluß der *Coulomb*-Kraft bewegt sich ein Elektron auf einer hyperbelförmigen Bahn. Die Ablenkung ist dabei um so größer, je näher das hoch-energetische Elektron am Kern vorbeifliegt und dabei stärker in den Bereich der Anziehungskräfte kommt, die mit $\sim 1/r^2$ abnehmen. Bei diesen groß-winkligen elastischen Streu-Effekten kann die Abschirmung der Atom-Elektronen ignoriert werden.

Der Streuwinkel nimmt mit der Ordnungszahl Z des streuenden Atoms zu. Bei der unelastischen Streuung ist die Hauptintensität in noch kleineren Ablenkungswinkeln ϑ konzentriert als bei der elastischen Kernstreuung [FH02, Rei67], so daß inelastische Streuung bei der Vorwärtsstreuung von hoch-energetischen Elektronen vernachlässigt werden können.

In Gleichung 6.12 ist der differentielle Streuquerschnitt $d\sigma_{el}/d\Omega$ der Elektronenstreuung nach RUTHERFORD gegeben, der die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein einfallendes Elektron gestreut wird:

$$\left(\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega}\right) = \frac{e^4}{16(4\pi\epsilon_0)} \left(\frac{Z}{E}\right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (6.12)$$

(Z = Atomzahl, ϵ_0 = dielektrische Konstante im Vakuum, $E = p^2/(2m) =$ kinetische Energie des einfallenden Elektrons, $p = h/\lambda$, $\theta =$ totaler Streuwinkel und $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0 = 4\pi \sin \theta/\lambda =$ Differenz des einfallenden und ausfallenden Wellenvektors) [FH02, Rei67].

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron unter großen Winkeln gestreut wird, steigt quadratisch mit der Kernladungszahl an ($\sim Z^2$) und sinkt quadratisch mit der kinetischen Energie des einfallenden Elektrons ($\sim E^2$). Wegen $\sin^4 \theta$ ist Groß-Winkel-Streuung nicht annähernd so wahrscheinlich wie die Streuungen mit kleinen Winkeln. Während die unter großen Winkeln gestreuten Elektronen

zum Massen-Kontrast beitragen, haben sie keinen Beitrag zum Beugungskontrast [FH02].

Zurückgestreute Elektronen (BSE) sind als Elektronen definiert, die bei so großen Winkeln gestreut werden, daß sie ihre Richtung umkehren und auf der gleichen Seite aus der Probe austreten, auf der sie in das Material eingedrungen sind. Im TEM, in dem die Elektronen die Probe mit Energien von einigen 100 keV treffen, sind zurückgestreute Elektronen wegen der E^2 -Abhängigkeit (E = kinetische Energie) relativ selten [FH02]. Im REM mit Elektronenenergien von einigen keV kommen die BSE-Elektronen häufiger vor. Wegen Z^2 (Gl. 6.12) erscheinen im REM bei BSE-erzeugten Bildern die Bereiche mit schwereren Elementen heller. Sekundärelektronen (SE), die schwächer gebunden sind, mit einigen eV werden aus den Oberflächenregionen der Probe ausgelöst. Das Austreten von Sekundärelektronen hängt hauptsächlich von der Oberflächenbeschaffenheit bzw. Topographie der Probe ab. Da die SE-Elektronen nur sehr geringe Distanzen in einem Material ($< 100 \text{ \AA}$) zurücklegen, bekommt man durch die Detektion von SE-Elektronen im REM die beste Auflösung.

6.5 Alternative EM-Methoden zum TEM

6.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop REM (Scanning Electron Microscope, SEM) ist es möglich, eine Oberfläche mittels eines Elektronenstrahls, der sehr fein gebündelt wird und typischerweise 10 keV Energie hat, abzurastern. Mit modernen Rasterelektronenmikroskopen sind Bildpunkte mit einem Abstand von 1 nm noch unterscheidbar [WC96, Har]. Die effektiven Anregungsvolumina sind in Abschnitt 6.4 gegeben.

Ein Rasterelektronenmikroskop FESEM besteht prinzipiell aus einem Strahlerzeugungssystem mit einem Feld-Emitter (FE), einem XY-Ablenkensystem des Elektronenmikroskop-Tubus zur Erzeugung eines Zeilenrasters²⁴, das von einem Rastergenerator mit dem Monitor synchronisiert wird und einem Linsensystem, bestehend aus elektromagnetischen Linsen, zwei Kondensorenlinen und einer finalen Linse, die zur Fokussierung des primären Elektronenstrahls dienen.

Die elektronische Signalverarbeitung, welche die Helligkeit des korrespondierenden Leuchtpunktes auf dem Monitorschirm steuert, bekommt die Information für die Steuerung vom Sekundärelektronendetektor (SE-Detektor), dessen Signale hier verstärkt werden. Die Sekundärelektronen werden von einem seitlich schräg über der Probe angebrachten Detektor aufgefangen, dem Sekundärelektronendetektor. Dadurch entsteht unter anderem die Plastizität der Objekte, denn durch die schräge Anordnung erscheinen dem Beobachter die dem Detektor zugewand-

²⁴Die Objektfläche wird durch den primären Elektronenstrahl Punkt für Punkt und Zeile für Zeile abgetastet, wodurch Sekundärelektronen freigesetzt werden [Har].

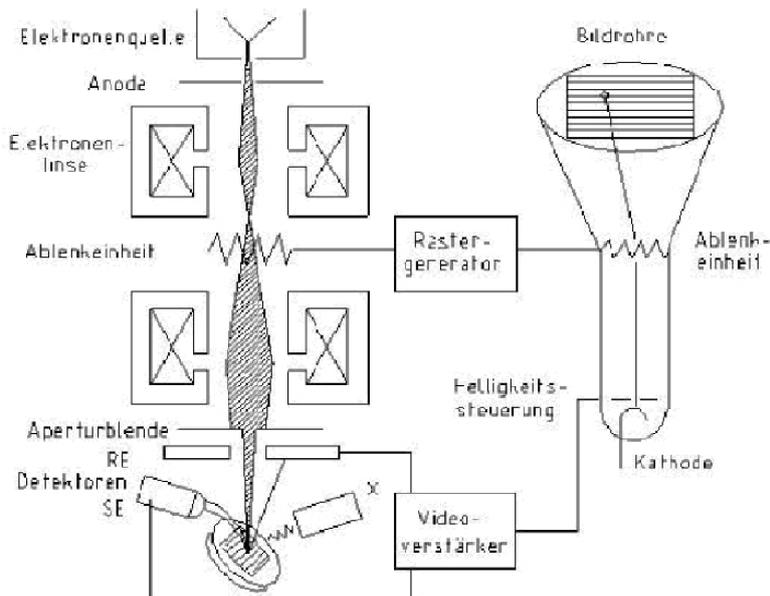


Abbildung 6.13: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes [Har].

ten Details heller als die abgewandten.

Bei Rasterelektronenmikroskopen ist es durch die Ausnutzung der großen Feldtiefe möglich, 3D-ähnliche Bilder von Probenoberflächen aufzunehmen, die große Änderungen in ihrer Topographie haben. Dieser Vorteil führt dazu, daß im REM nicht ständig nachfokussiert werden muß. Die Fokustiefe ist aufgrund der Detektion von SE- und BSE-Elektronen irrelevant.

Während der Rückstreuungdetektor (BSE-Detektor) die rückgestreuten Elektronen registriert, wird mit einem EDX-Detektor mittels einer Röntgenstrahldetektion eine Analyse der chemischen Elemente der Probe möglich.

Da in der Rasterelektronenmikroskopie nur leitende Oberflächen dargestellt werden können, ist es teilweise hilfreich, Nanopartikel-Proben, mit ihren isolierend wirkenden organischen Hüllen, mit einem dünnen Film, typischerweise 2...5 nm Tantal, bedampft oder besputtert werden, wobei darauf geachtet werden muß, keine feinen Strukturen des Objekts abzudecken.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind mit einem Rasterelektronenmikroskop FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) LEO 1530 der Firma Carl Zeiss NTS GmbH (ehemals LEO) durchgeführt worden, in das auch der STEM-Detektor-Typ I zu Präsentationszwecken eingebaut worden ist (siehe Abschnitt 6.5.2). Das EDX-System im REM ist von der Firma Oxford mit 1,2...1,5 nm Ortsauflösung [Sch01].

6.5.2 Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)

Zusätzlich sind die Partikel in einem Feld-Emissions-Rasterelektronenmikroskop (FESEM) untersucht worden, das mit einer speziellen Raster-Transmissionselektronenmikroskopie-Einheit (Scanning Transmission Electron Microscopy, (STEM)) ausgestattet ist. STEM ist nichts anderes als eine Kombination von Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie; hier wird quasi „TEM im REM“ mit einer höheren Auflösung als bei herkömmlicher Rasterelektronenmikroskopie möglich [SEH⁺05].

Eine karussell-ähnliche (Abbildung 6.15) Probenanordnung ermöglicht ein zeitsparendes Arbeiten, weil bis zu zehn TEM-Proben im Rasterelektronenmikroskop bei einem Schleusenvorgang gleichzeitig untersucht werden können, so daß ein größerer Probendurchsatz möglich ist. Aufgrund der erhöhten Auflösung kann nebst einer Qualitätskontrolle eine Vorauswahl/Vorsortierung der Proben getroffen werden, die anschließend für eine mit erhöhtem Arbeitsaufwand verbundenen (HR-)TEM-Analyse in Betracht kommen. Aus diesen Gründen gilt die STEM-Methode als ein ergänzendes Routineverfahren zur Charakterisierung von Nanopartikelproben.

Ein klassischer STEM-Detektor, so wie er seit der Entwicklung von Rasterelektronenmikroskopen konzipiert ist, besteht aus einem Single-Detektorbereich, der unterhalb einer Replik oder eines dünnen Querschnitts positioniert ist. Dadurch werden entweder Hell-Feld-Signale (HF oder BF), Dunkel-Feld (DF)-Signale oder ein Summensignal der beiden detektiert. Im letzten Fall kann allerdings als Folge einer Kontrastarmut eine unerwünschte Unterdrückung von essentiellen Informationen verbunden sein. Die neuen, effizienteren STEM-Detektoren sind dem bisherigen Standard weit überlegen [Jak].

Durch die Benutzung eines STEM-Detektors können Informationen von Strukturen im Sub-Nanometerbereich gewonnen werden, was bisher bei dem zur Verfügung stehenden FESEM in der Form nicht möglich gewesen ist.

Eine Signalverbesserung wird erreicht durch die signifikant geringeren Elektronenstrahlenergien, so wie sie im Gegensatz zum TEM im REM benutzt werden. Für abnehmende Beschleunigungsspannungen ist aufgrund der zunehmenden Wirkungsquerschnitte eine Kontraststeigerung möglich. Das ermöglicht auch die Untersuchung von kontrastarmen Proben, wie z. B. ungestainte²⁵ biologische Präparate. Die Reduzierung des Anregungsvolumens führt zu einer verbesserten Auflösung, die sich auch in einer erhöhten Verbesserung der Ortsauflösung bemerkbar macht.

Die von Dr. U. Golla-Schindler (STEM-Typ I) und Dr. H. Jaksch (STEM-Typ II) entwickelten STEM-Detektoren ermöglichen durch ihre Montage in das herkömmliche REM eine vollständige Abbildung und Analyse (EDX) von Nanostrukturen kleiner als 30 nm. Die im Rahmen dieser Arbeit mit beiden

²⁵Beim Block staining werden schwere Elemente benutzt, um interessante Probenstellen zu markieren [TEMa]

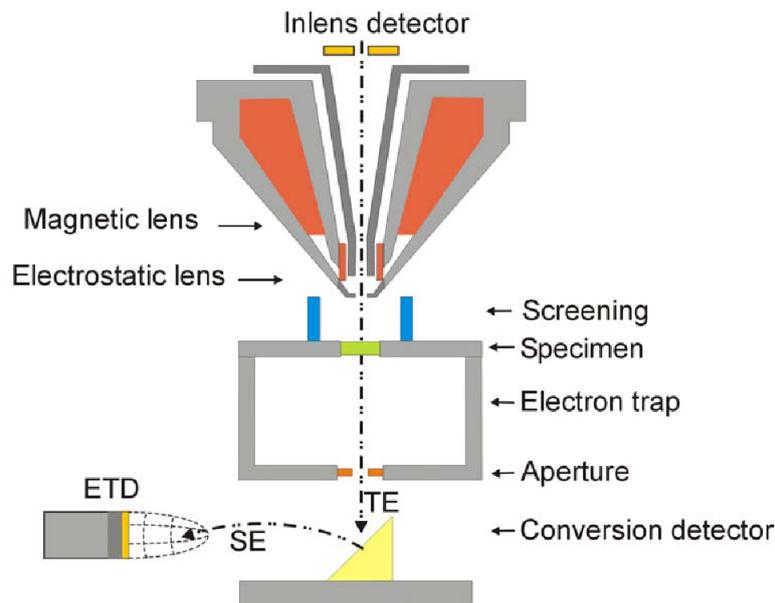


Abbildung 6.14: Schematischer Aufbau des STEM-Detektors vom Typ I mit Konversionsdetektor und dem Kammer-Sekundärelektronendetektor [GS].

Detektortypen mikroskopierten Nanopartikel sind teilweise kleiner als 10 nm. Die Funktionsweisen der beiden Detektoren werden basierend auf [GS, Jak, SEH⁺05] im weiteren kurz vorgestellt. Eine subjektive Bewertung steht hier nicht zur Diskussion, weil mit beiden Detektoren die Beobachtung der Partikel möglich gewesen ist. Deswegen sind auch alle Argumente mit einer mathematisch gemeinten und/ oder-Verknüpfung zu verstehen, sofern es sich nicht um definierte Spezifikationen der bauungleichen Detektoren handelt. Um also unnötige Wiederholungen zu vermeiden, gelten die Argumente, die bei einem Detektor erwähnt werden, unter Umständen auch für den anderen Detektor, ohne daß dies explizit gekennzeichnet ist.

STEM-Detektor-Typ I

Bei dem STEM-Detektor-Typ I wird die Signaldetktion, wie es in Abbildung 6.14 schematisch dargestellt ist, mit dem Konversionsdetektor und dem Kammer-Sekundärelektronendetektor realisiert. Ein Vorteil des Konversionsdetektors aus Messing²⁶ ist, daß die Sekundärelektronen homogen ausgelöst werden, unabhängig vom lokalen Auftreffpunkt auf der Detektoroberfläche. Eine Abschirmplatte und der geschlossene Probenhalter verhindern, daß Elektronen den Kammer-Sekundärelektronendetektor erreichen können. Aus dem gleichen Grund wird mit einem sehr geringen Arbeitsabstand, z. B. Width $WD = 2$ mm, gearbeitet. Wie in Abbildung 6.15 zu sehen ist, können bis zu 10 Proben in den Halter einge-

²⁶u. U. ist die Oberfläche der Metallplatte noch mit Gold oder Platin bedampft



Abbildung 6.15: In den obigen Bildern ist das STEM-Typ I-Zubehör zu erkennen, das entweder in den Arbeitsplatz des Rasterelektronenmikroskopes integriert ist (links) oder kompakt und Platz sparend in einem Koffer aufbewahrt werden kann (rechts) [GS]. Vom Equipment ist der Probenhalter (Aufsicht unten links), die Blendenzunge (unverdeckt, unten rechts), der Probenzunge mit Konversionsstube und die Ansteuerung für die verschiedenen Blenden mit Tastaturbelegung und 4-Quadranten Kippschalter (jeweils oben rechts) zu sehen.

legt und mit herkömmlichen Klemmrings für Blenden oder TEM-Proben fixiert werden. Durch ein nachfolgendes Linsensystem wird der chromatische Fehler im STEM-Modus im Rasterelektronenmikroskop vermieden.

Durch die flexible Wahl der Apertur kann folglich die Intensität des durchgelassenen Strahls variiert werden, was eine Kontrastoptimierung zusätzlich begünstigt. Die Blendenzunge ist mit zwölf durchnummerierten, meanderartig angeordneten Blenden ausgestattet. Der Blendensatz kann beliebig ausgewechselt werden, um andere Blendengrößen benutzen zu können. Die Blendenzunge und damit jede einzelne Blende kann mit Hilfe von zwei Motoren und der Ansteuerungseinheit²⁷ so vorjustiert werden, daß sie ungefähr in die Mitte des TEM Grids über dem Konversionsstube gefahren (Original-Position) wird. Die Feinjustage erfolgt über den 4-Quadranten Kippschalter in 10...100 Mikroschritten. Durch eine verbesserte Feinmechanik ist eine äußerst präzise Ansteuerung möglich.

STEM-Detektor-Typ II

Das GEMINI Multi-Mode STEM-Detektionssystem vom Typ II besteht aus zwei parallelen, lang lebigen Festkörper-Dioden-Detektor-Oberflächen [Jak]. Die Dunkelfeld-Detektor-Oberfläche ist eingeteilt in spezifische Bereiche, die orien-

²⁷Tastaturauswahl der vergebenen Blendenummer

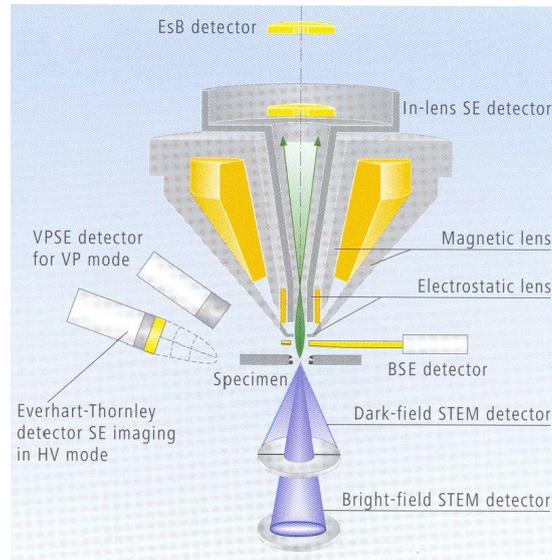


Abbildung 6.16: Detektor-System für das GEMINI FESEM [Jak]. Unterhalb der TEM-Probe befindet sich die STEM-Detektor-Anordnung.

tierte DF-Abbildung (ODF) ermöglicht.

Bis zu sechs gestainte oder ungestainte Proben können auf dem karussell-ähnlichen TEM-Netzchen-Halter Platz finden. Typische (Arbeits-)Abstände sind $WD_{Detektor} = 8 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ für den Detektor und $WD_{Probe} = 2 \dots 5 \text{ mm}$ für die Probe. Die Montage des GEMINI Multi-Mode STEM Detektors kann komplett rückgängig gemacht und in Kombination mit allen anderen GEMINI-Detektoren benutzt werden. Das parallele STEM Detektor-Arrangement erlaubt sowohl die simultane, reine BF- und DF-Abbildung in Echtzeit als auch eine Mischung aus BF, DF und ODF STEM-Signalen an jeder beliebigen Position auf der TEM-Probe, ohne jegliche Realignments durchführen zu müssen. Das liegt u. a. an der sehr präzisen Justage für ein optimales Alignment.

Die verschiedenen Signale sind also separierbar, direkt detektierbar und können individuell kombiniert werden, so daß kontrolliert und sehr selektiv im normalen oder inversen Modus gearbeitet werden kann. Das GEMINI Multi-Mode STEM Detektionssystem erlaubt bis zu 14 Abbildungsmodi, von denen sechs hier aufgelistet sind: BF, (BF+DF), DF, (BF-DF), ODF und (ODF1-ODF2). Durch die Signalverbesserung ist nunmehr eine STEM-Auflösung von 0,8 nm bei 30 kV erreichbar.

Teil IV

Ergebnisse und Diskussionen

Kapitel 7

Mikrostrukturanalyse von Co und FeCo

7.1 TEM–Charakterisierung

Hauptsächlich können aus Hell–Feld–Bildern Teilchengrößen–und Abstandsverteilungen quantifiziert werden, die die Nanopartikel charakterisieren. Die verschiedenen Größen sind $\langle D \rangle = 2r$ (r = Radius) für den mittleren Partikeldurchmesser, $\langle C \rangle$ für den mittleren Teilchenabstand, der gemessen wird von einem Partikelzentrum zum Zentrum des Nächsten–Nachbar–Partikels, $\langle d \rangle$ oder $\langle \delta \rangle$ für den mittleren Abstand der Partikeloberflächen zueinander und $\langle L \rangle$ für die Dicke der Ligandenhülle. Aus dem Partikeloberflächenabstand kann aufgrund des Materialkontrastes¹ die Dicke der organischen Ligandenhülle auf die Hälfte des Abstandes zwischen den metallischen Kernen abgeschätzt werden. Dabei wird z. B. vorausgesetzt, daß die Ligandenhüllen von benachbarten Teilchen nicht ineinander verzahnen. Die tatsächliche Struktur des Liganden–Netzwerkes ist jedoch unbekannt und Faltungen von Alkylketten oder andere Faktoren müssen bei der Näherung unberücksichtigt bleiben.

Cobalt und FeCo–Nanopartikel mit Teilchengrößen von 2...12 nm mit einer Standardabweichung von bis zu weniger als 10% lassen sich reproduzierbar herstellen. Auf elektronentransparenten Cu–TEM–Netzchen sind großflächige Übergitterstrukturen, sog. Arrays, mit Flächen bis zu $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ zu beobachten [Enn03, HSE+05, SWH+02, SEH+03b]. Die Nanokristalle ordnen sich von selbst in Domänen mit hexagonaler oder einfach kubischer Packung an. Abweichungen von den idealen Ordnungen können z. B. mittels der Fast–Fourier–Transformation (FFT) analysiert werden.

Zudem werden zwei Verfahren vorgestellt, die die Abweichungen von einer hexagonalen Anordnung deutlich herausarbeiten: 1. die radiale Teilchen–

¹nur die metallischen Kerne erscheinen im Hell–Feld–Bild dunkel und die organischen Hüllen können nicht abgebildet werden

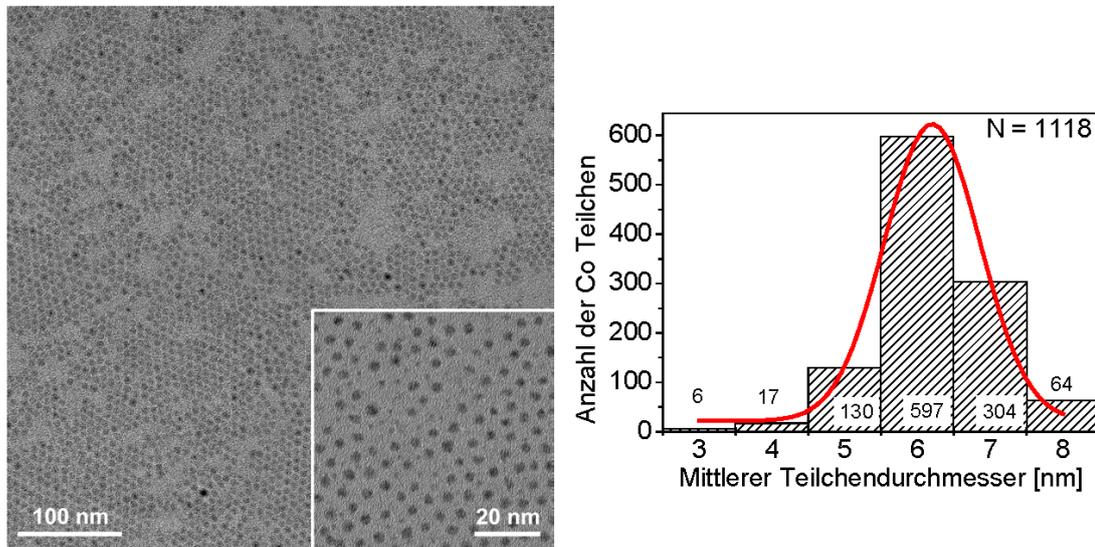


Abbildung 7.1: Hell-Feld-Bilder einer kontinuierlichen Anordnung von Cobalt-Nanokristallen über eine Fläche von $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ mit gemessener Teilchengrößenverteilung. Es ergibt sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von $\langle D \rangle = (6,2 \pm 1,31) \text{ nm}$ [SWH+02].

Dichteverteilung (RDF) und 2. eine Simulation zur Packung bei Nanopartikel-Monolagen, die die Unordnung von Nächsten-Nachbar-Teilchen als Funktion der Standardabweichung von der mittleren Teilchengröße simuliert.

7.1.1 Untersuchung der Selbstorganisation

Ausschnitte von großflächigen Monolagenanordnungen von Co-Partikeln sind in den Abb. 7.1 und 7.2 gezeigt [SWH+02]. Die nach *Co-PM1* hergestellten Co-Teilchen ordnen sich in einer Mischung aus einfach kubischen und hexagonalen Strukturen an.

In Abb. 7.1 arrangieren sich die Teilchen in etwa 100 nm großen Domänen, die mitunter einen Abstand von bis zu 50 nm voneinander haben. Je nachdem, wie die lokale Ordnung ist, variiert auch der Teilchenabstand von 2...4 nm zwischen den Partikeln. Wenn die Teilchen eine dichteste hexagonale Packung haben, dann kann ein Interpartikelabstand von $\langle C \rangle = (1,74 \pm 0,76) \text{ nm}$ innerhalb der Domänen gemessen werden.

Die Messung des mittleren Teilchendurchmessers von 1118 Partikeln, dessen Teilchenverteilung in Abb. 7.1 zu sehen ist, ergibt einen mittlerern Durchmesser von $\langle D \rangle = (6,2 \pm 1,31) \text{ nm}$. Das läßt ein superparamagnetisches Verhalten erwarten (vgl. Tab. 3.1).

In Abbildung 7.2 wird die deutlich erkennbare hexagonale Ordnung durch die FFT (Inset in Abb. 7.2) belegt [SEH+03b]. Die dazugehörigen

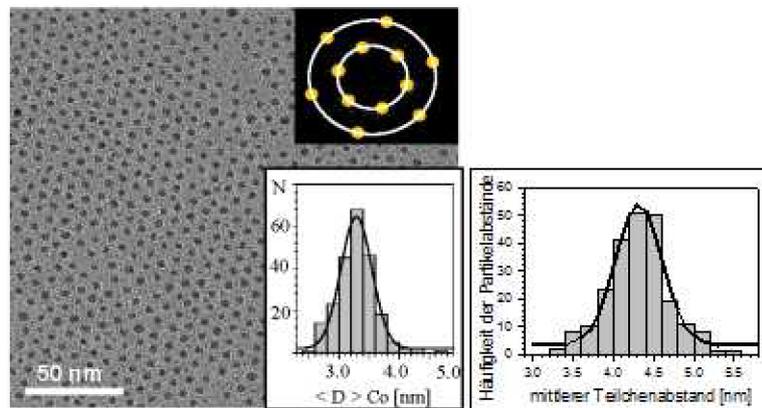


Abbildung 7.2: TEM-Hell-Feld-Bild einer kontinuierlichen Anordnung von Cobalt-Nanokristallen, die sich in Domänen selbst-organisieren. Die dazugehörige Fast-Fourier-Transformation ist im oberen Inset zu sehen. In den anderen beiden Abbildungen sind die gemessenen Teilchengrößen- und Teilchenabstandsverteilungen gegeben, aus denen sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von $\langle D \rangle = (3,29 \pm 0,26)$ nm und ein Teilchenabstand von $\langle C \rangle = (4,31 \pm 0,29)$ nm ergibt [SEH⁺03b].

Teilchengrößen- und Teilchenabstandsverteilungen sind ebenfalls gegeben. Der direkt aus dem TEM-Bild quantifizierte mittlere Partikeldurchmesser beträgt $\langle D \rangle = (3,29 \pm 0,26)$ nm, was einer Standardabweichung in der Gaußverteilung von nur 7,8% entspricht. Der gemessene Partikel-Partikel-Abstand ist $\langle C \rangle = (4,31 \pm 0,29)$ nm und die Dicke der organischen Ligandenhülle ist $\langle L \rangle = (2,16 \pm 0,15)$ nm [SEH⁺03b].

In Abbildung 7.3 sind TEM-Aufnahmen eines kontinuierlich angeordneten Bereiches von Fe₆₅Co₃₅ legierten Nanopartikeln² gezeigt [SEH⁺03b]. Diese nach *FeCo-PM1* hergestellten Partikel sind nicht nur als Monolagen vorhanden. Aufgrund des Bildkontrastes ist klar ersichtlich, bei welchen Bereichen es sich um zwei oder mehrere Lagen handelt. Einige Teilbereiche und deren Fast-Fourier-Transformationen sind hervorgehoben worden, um die wohl-geordneteren Bereiche miteinander vergleichen zu können. Winkel von $60,74^\circ \pm 2,88^\circ$ und $60,5^\circ \pm 4,9^\circ$ sind in den FFT-Mustern meßbar gewesen, was auf eine hexagonale Struktur der Teilchen hindeutet. Bei eingehender Betrachtung der gegebenen Fast-Fourier-Transformationen fällt auf, daß die gefundene hexagonale Anordnung der Partikel leicht abweichend ist vom Idealfall, bei dem alle Partikel in einem 60° Winkel zueinander angeordnet sein müßten. Diese Abweichung ist auf eine lokale Unordnung und die Anzahl der sich überlagernden Monolagen zurückzuführen. In Bereichen, in denen nur Monolagen existieren, liegt nur eine partielle hexagonale Ordnung vor. Die Ordnung verbessert sich bei zwei- bzw. dreilagigen Bereichen auf annähernd hexagonal und die laterale Ausdehnung des

²chemische Zusammensetzung ist mit EDX am TEM bestimmt worden

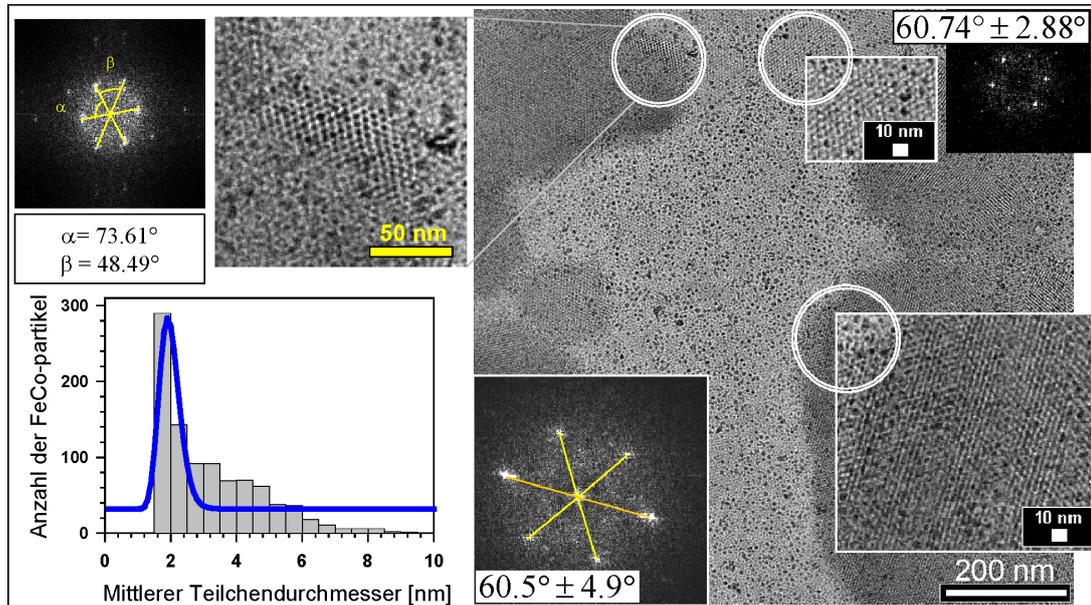


Abbildung 7.3: Hell-Feld-Bilder von Übergitterstrukturen in einer kontinuierlichen Anordnung von $Fe_{65}Co_{35}$ -Nanokristallen mit ihren dazugehörigen Fourier-Transformationen. Die Übergitter sind unterschiedlich stark geordnet und zum Teil sogar verzerrt, wie an den gemessenen Winkeln der identifizierbaren hexagonalen Strukturen $\alpha = 73,61^\circ$ $\beta = 48,49^\circ$, $60,74^\circ \pm 2,88^\circ$ und $60,5^\circ \pm 4,9^\circ$ gesehen werden kann. Der Grad der Ordnung hängt von der Anzahl der sich überlagernden Monolagen ab [SEH⁺03b].

hexagonalen Gitters ist größer. In der Vergrößerung (Hellfeldbild oben links mit entsprechender berechneten FFT) eines Bereiches, in dem die Teilchen voneinander separiert betrachtet werden können, sind Verzerrungen in der hexagonalen Struktur zu beobachten, wodurch die eingeschlossenen Winkel $\alpha = 73,61^\circ$ und $\beta = 48,49^\circ$ stark von einer typischen 60° -Anordnung abweichen.

Aus der LogNormal-Teilchengrößenverteilung in einem ungeordneten Bereich ergibt sich eine mittlere Durchschnittsgröße der FeCo Nanopartikel von $\langle D \rangle = (1,91 \pm 0,16)$ nm und ein Interpartikelabstand von $\langle C \rangle = (2,35 \pm 0,61)$ nm in den hoch geordneten Bereichen. Die Dicke der Partikelhülle beträgt hier $\langle L \rangle = (1,18 \pm 0,314)$ nm.

Radiale Teilchen-Dichteverteilung (RDF)

Der direkt aus TEM-Bildern und FFT-Mustern bestimmbare Partikelabstand kann im hexagonalen Bereich auch als eine Art Übergitterkonstante a_{hcp} (Übergitter) angesehen werden. Dieser Übergitterparameter kann auch durch ein dazu komplementäres Verfahren, die radiale Teilchen-Dichteverteilung (Radial Particle Density Distribution Function, RDF) [SEH⁺03b], berechnet werden. Der Vorteil dieser Methode ist, daß im direkten Vergleich zwischen den theoretischen Werten einer idealen hexagonalen Ordnung und den experimentellen Daten

Abweichungen von einer hcp-Struktur gesehen werden können.

Mit Hilfe der Vorgehensweise, die Partikeldichte³ mit dem Radius der entsprechenden Kreisflächenelemente⁴ in Beziehung zu setzen, ergibt sich ein Übergitterparameter, der dem Wert des Radius im ersten Maximum entspricht. Die mathematische Formulierung lautet (Gl. 7.1):

$$RDF = \frac{N}{\text{area}_{shell}}(r) \quad (7.1)$$

(N = Partikelanzahl pro Kreisflächenelement area_{shell} und r = Kreisradius des entsprechenden Kreisflächenelementes).

Dabei liegt das Zentrum der Kreisfläche innerhalb eines Partikels, von dem aus die Zählung gestartet wird. Es werden nur diejenigen Partikel detektiert, die vollständig von der Kreisfläche eingeschlossen sind. So ergibt sich ein oszillatorisches Verhalten, weil Bereiche aufeinander folgen, die abwechselnd eine hohe, d. h. lokale Maxima, und niedrige Partikeldichte, d. h. lokale Minima, aufweisen. Eine ideale radiale Teilchen-Dichteverteilung für eine hexagonale Packung wird durch eine ideale hcp-RDF-Kurve angenähert. Die gemessenen Werte der Radien bei den maximalen Schwingungsamplituden decken sich relativ gut mit den Werten der theoretischen Kurve.

Im konkreten Fall der Co-Partikel aus Abb. 7.2 ist eine Über-Gitterkonstante $a_{hcp}(\text{Übergitter}) = 4,413$ nm aus der RDF-Verteilung (Abb. 7.4) bestimmt worden, also ein ähnlicher Wert wie $\langle C \rangle = 4,31 \pm 0,29$ nm aus der FFT-Analyse.

Simulation zur Packung bei Nanopartikel-Monolagen

Die Simulation zur Packung bei Nanopartikel-Monolagen ist auf jedes Partikelsystem anwendbar und hat zum Ziel, abzuschätzen, ab wann die regelmäßige Selbstorganisation der kleinen Teilchen von großen Partikeln gestört wird.

Ausgehend von realistischen, auch aus TEM-Bildern quantifizierbaren Teilchengrößenstatistiken, Gauß-Verteilung (Gl. 7.2) oder logNormal-Verteilung (Gl. 7.3), wird die Unordnung von Nächsten-Nachbar-Teilchen als Funktion der Standardabweichung σ simuliert. Die Simulation wird mit Hilfe eines Spielalgorithmus vorgenommen, der keiner molekulardynamischen Simulation entspricht.

$$N = A \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{D - \langle D \rangle}{\sigma} \right)^2 \right] \quad \text{Gauß-Verteilung} \quad (7.2)$$

$$N = A \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \frac{D}{\langle D \rangle}}{\sigma} \right)^2 \right] \quad \text{logNormal-Verteilung} \quad (7.3)$$

In Abbildung 7.5 sind verschiedene Teilchengrößenverteilungen auf der Grundlage von über 2000 Partikeln mit identischen mittleren Teilchengrößen $\langle D \rangle = 4$

³Partikelanzahl pro Kreisflächenelement

⁴geometrisch gesehen handelt es sich um Ringscheiben mit immer größer werdendem Radius

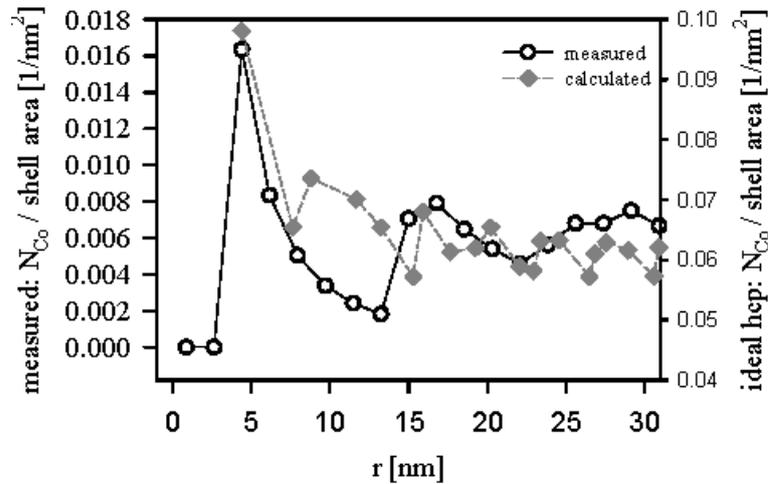


Abbildung 7.4: Gemessene radiale Teilchen-Dichteverteilung der Co-Partikel aus Abb. 7.2 [SEH⁺ 03b]. Eine hcp-Übergitterkonstante von 4,41 nm ist bestimmt worden. Die Oszillationen ergeben sich aus den verschiedenen Bereichen mit unterschiedlicher Partikeldichte, die aufeinander folgen.

nm, jedoch unterschiedlichen Standardabweichungen, $\sigma = 5\%$ bzw. 25% , gegeben, die miteinander verglichen werden sollen.

Die betreffenden Nanopartikel mit der Anzahl N sollen sich statistisch auf eine quadratische Fläche $L_{square} = RL_x \times RL_y$ von über $600 \times 600 \text{ nm}^2$ verteilen. Der entsprechende Algorithmus mit periodischen Randbedingungen kann wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die N Nanopartikel sollen sich zufällig innerhalb einer quadratischen Fläche L_{square} verteilen
2. Definition einer Schrittweite: $L = L_{square}/2$
3. Für jedes der N Teilchen soll gelten:
 - Zufällig verteilte Ansiedlung der Nanopartikel in einem Radius der Größe L in allen vier Raumrichtungen, die mit Norden, Osten, Süden und Westen bezeichnet werden
 - Solange der neue Aufenthaltsort eines Teilchens den eigenen Abstand zum Nächsten-Nachbar-Teilchen vergrößert, sollen sich die Teilchen weiterbewegen
4. Beliebig häufige Wiederholung von Schritt 3.
5. Bei verringerter Schrittweite den Schritt 3. fortführen. Die Simulation wird beendet, wenn $L < L_{min}$

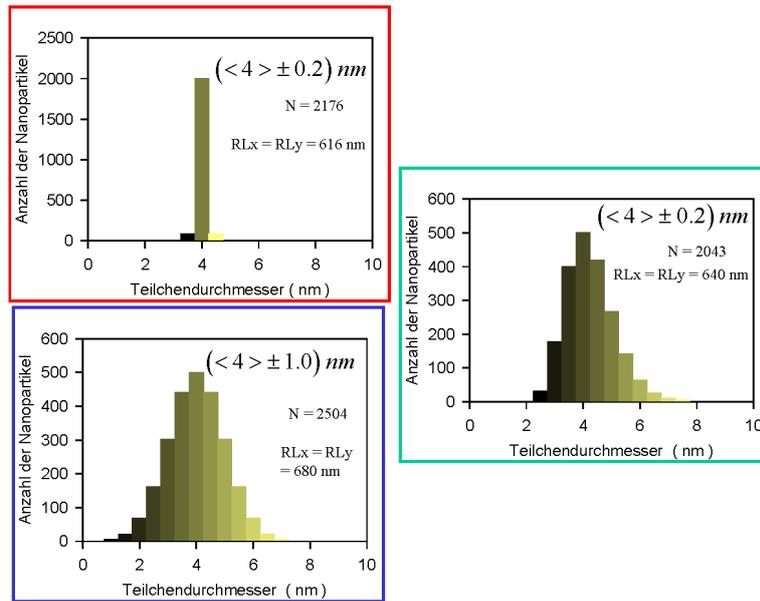


Abbildung 7.5: Gauß-verteilte (rot und blau umrandet) und logNormal-verteilte (grün umrandet) Teilchenstatistiken mit einer mittleren Teilchengröße von $\langle D \rangle = 4 \text{ nm}$ und $\sigma = 5\%$ (rot und grün umrandet) bzw. 25% (blau umrandet). $RL_{x,y}$ gibt die Seitenlänge der zur Verfügung stehenden, quadratischen Fläche für die simulierte, statistische Verteilung der Nanomagnete an.

Die aus der Simulationsprozedur erhaltene Selbstanordnung der Partikel ist in Abbildung 7.6 gezeigt. Zu den theoretischen Verteilungsbildern konnten FFT-Muster erstellt werden (ebenfalls gezeigt), die eine hexagonale Struktur zeigen. Die hexagonale Nahordnung ist am größten für den Fall der Gauß-verteilten Partikel mit der geringsten Standardabweichung $\langle D \rangle = 4 \text{ nm} \pm \sigma = 5\%$. Es bilden sich regelrecht Domänenstrukturen mit dichtgepackter hexagonaler Ordnung. Ähnlich große Domänen sind z. B. in Abbildung 7.2 zu finden. In der Simulation gibt es nur wenige Lücken, die z. B. an Domänengrenzen entstehen, oder Partikel-Fehlstellen, wie sie in den anderen beiden Fällen immer wieder mal auftreten. Die Unordnung der Nächsten-Nachbar-Teilchen nimmt mit steigenden Werten für die Standardabweichung zu, da größere Teilchen eine regelmäßige Anordnung stören.

Die vorgestellte Simulation zur Packung bei Nanopartikel-Monolagen auf zwei oder Mehrlagenstrukturen zu erweitern, könnte für zukünftige Interpretationen von Selbstorganisationsprozessen bei Partikeln hilfreich sein. Eine interessante Modifikation der Simulation wäre z. B. die Berücksichtigung einer bimodalen Teilchengrößenverteilung, wie sie z. B. in Abb. 11.8 mit ca. 5 nm großen Sphären und 18 nm großen Cubes beobachtet werden.

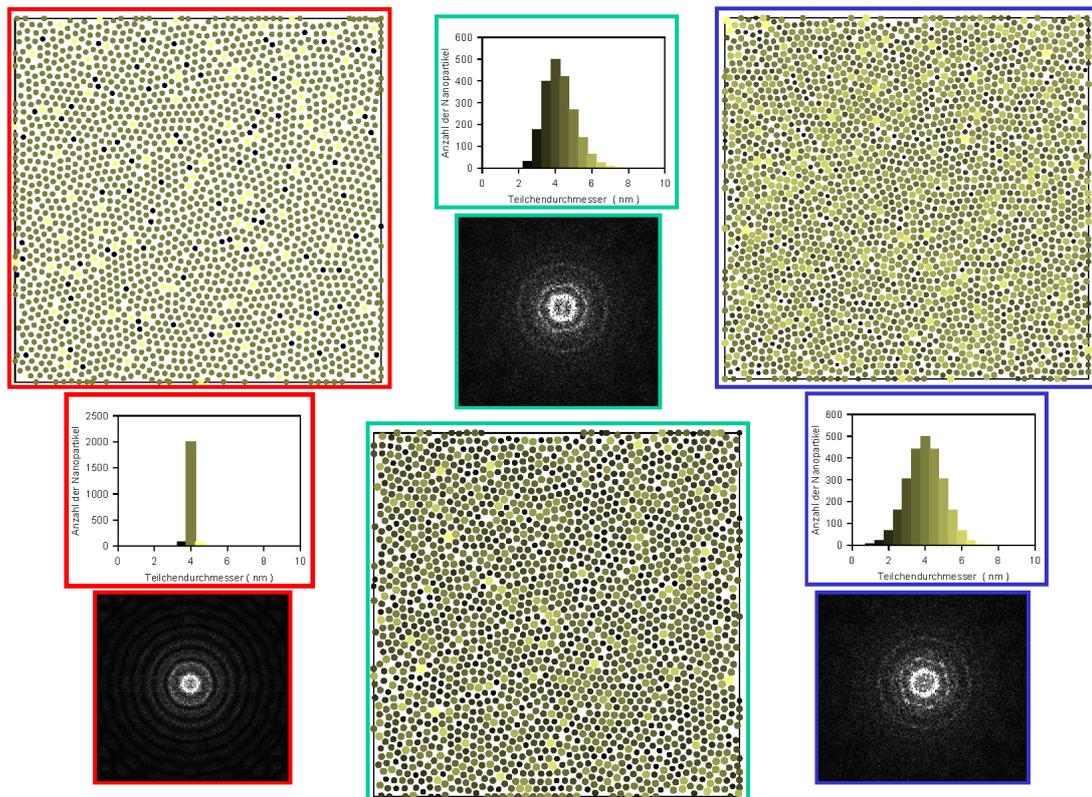


Abbildung 7.6: Unordnung von Nächsten-Nachbar-Teilchen als Funktion der Standardabweichung σ . Die Domänenstruktur mit hexagonaler Ordnung ist am ausgeprägtesten im Fall $\langle D \rangle = 4 \text{ nm} \pm \sigma = 5\%$.

7.1.2 Phasenübergänge von hexagonaler zu kubischer Ordnung in 3D-Arrays

Phasenübergänge von einer hexagonalen zu einer kubischen Ordnung sind mehrfach zu beobachten. Sie kommen sowohl in Bereichen vor, in denen nur einige wenige Teilchen angeordnet sind (Abb. 7.8), als auch bei Grenzflächen in dreidimensionalen Kristallstrukturen.

In Abb. 7.7 [HSE⁺04] sind im 3D-Array aus Fe₅₅Co₄₅-Partikeln, *FeCo-PM1*, deutlich Zwillingsgrenzen und Gitterdefekte zu erkennen, wie sie auch in bulk-Materialien vorkommen. Stapelfehler können dazu geführt haben, daß sowohl kubische als auch hexagonale Bereiche nebeneinander koexistieren.

Zum besseren Vergleich sind die kubischen und hexagonalen Bereiche in der Nähe des vergrößerten Phasenüberganges untersucht worden. Jeder Bereich, der in der Teilchenstatistik erfaßt worden ist, ist mit einem Rechteck eingerahmt. Die Doppelkreise markieren die Bereiche im Hell-Feld-Bild, die mit einer FFT-Operation gefiltert worden sind. Die FFT-Muster und die zurück transformierten FFT-gefilterten Bilder sind ebenfalls gezeigt.

Im kubischen Bereich haben die Teilchen eine mittlere Teilchengröße von $\langle D \rangle = 4,60 \text{ nm} \pm 16,23\%$ und im hexagonalen Bereich von $\langle D \rangle = 4,50 \text{ nm} \pm 14,8\%$. Aus den FFT-Bildern sind die Interpartikelabstände bestimmt worden. Während in der kubischen Region $\langle C \rangle = 4,24 \text{ nm}$ ist, ist $\langle C \rangle$ in der hexagonalen Region $4,8 \text{ nm}$. Die gegebenen Werte deuten auf eine leicht unterschiedliche Dichteverteilung in den hexagonalen und kubischen Bereichen hin.

Die FeCo-Nanopartikel, die nach der Methode *FeCo-PM1* hergestellt worden sind und die 3D-Arrays aufbauen, werden von Ölsäure und TOPO stabilisiert. Die kontrastarme Ligandenhülle kann im TEM aber nicht beobachtet werden.

Werden Co-Partikel nach *Co-PM1* mit Co-Stearat⁵ anstatt Tensiden hergestellt, ist eine Schicht in den Hell-Feld-Bildern sichtbar, von der angenommen werden kann, daß es sich um Co-Stearat handelt⁶. Diese Komponente begünstigt offensichtlich die Bildung von 3D-Arrays, weil sie die kompletten Co-Kristall-Übergitter-Strukturen umhüllt, was Kippserien belegen (siehe Abb. 7.8, Abb. 13.1 und Abb. 13.2 im Anhang). Die 3D-Insel-Arrays werden wohl durch Ausfallprozesse angereichert und von Co-Stearat eingehüllt. Ein zusätzliches langsames Eintrocknen der Lösungsmitteltropfen begünstigt die Ausbildung solcher Strukturen.

Die Co-Partikel haben einen mittleren Teilchendurchmesser von $\langle D \rangle = (8,033 \pm 1,82) \text{ nm}$, einen durchschnittlichen Gitterabstand⁷ von $9,4577 \text{ nm}$ und einen Oberflächenabstand zueinander, der kleiner als 2 nm ist.

⁵Salz der Stearinsäure

⁶Die einzigen Reagenzien sind Co₂(CO)₈, Co-Stearat und ortho-Di-chlor-benzol

⁷jeweils zwischen zwei Partikel-Lamellen

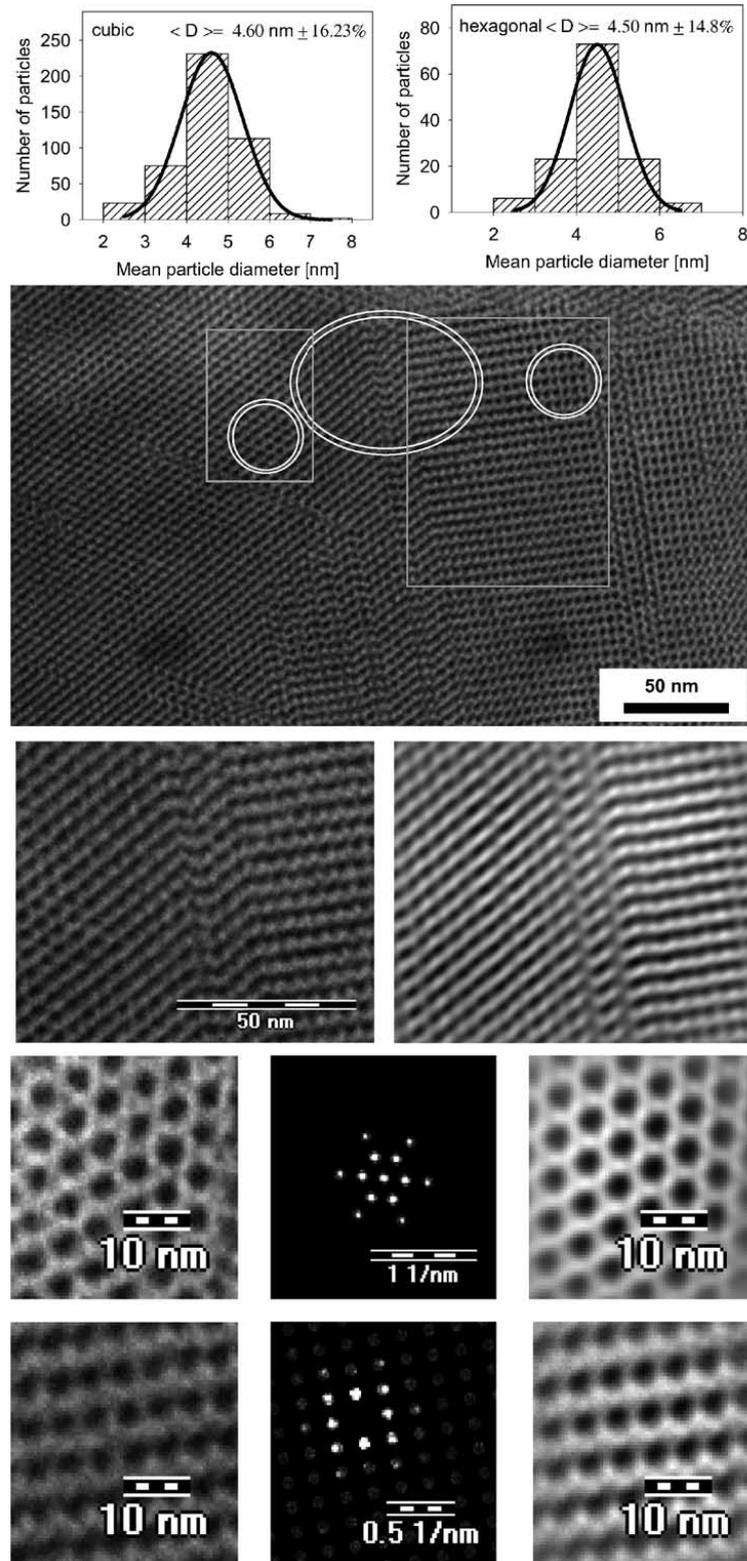


Abbildung 7.7: 3D-Kristalle aus $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{45}$ -Partikeln mit Phasenübergang von hexagonaler zu kubischer Ordnung [HSE⁺04]. Die Rahmen begrenzen die statistisch erfaßten Bereiche. Die Doppelkreise markieren die Bereiche, die mit einer FFT-Operation gefiltert worden sind. Die FFT-Muster und die zurück transformierten FFT-gefilterten Bilder sind ebenfalls gezeigt.

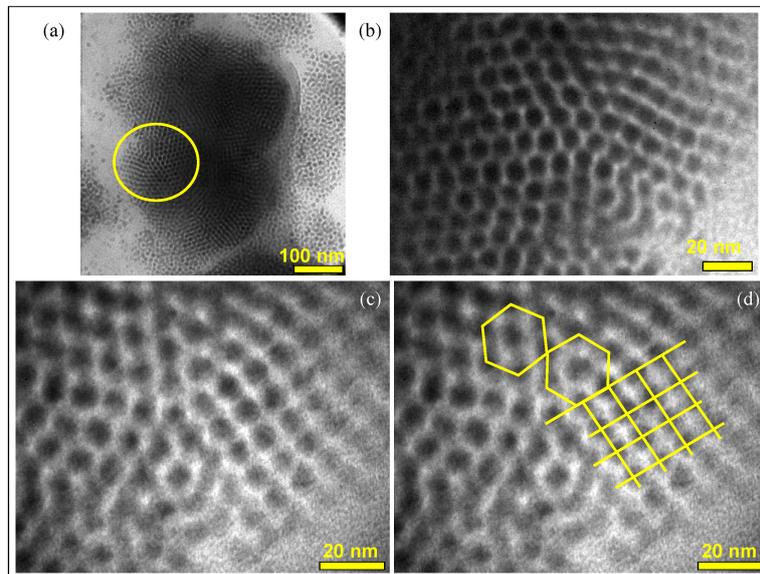


Abbildung 7.8: Phasenübergang von hexagonaler zu kubischer Ordnung im Randbereich eines Co-3D-Arrays, das mit Stearat hergestellt worden ist. Die Aufnahmen (a), (b), (c) gehören zu einer Vergrößerungsserie. (d) ist identisch mit (c), nur daß zur besseren Darstellung Hilfsgitter eingezeichnet sind.

7.1.3 Gitterabbildungen

Die kristallographische Struktur von Nanopartikeln kann durch Gitterabbildungen im HR-TEM analysiert werden. Die Kristallstruktur von magnetischen Nanopartikeln hat einen Einfluß auf das magnetische Verhalten bei Raumtemperatur. Die Kristallstrukturen können entweder polykristallin oder einkristallin sein. Während zwei Beispiele für polykristalline Co-Partikel in diesem Abschnitt diskutiert werden, soll exemplarisch an einem FeCo-Teilchen die Einkristallinität in Abschnitt 10.6 analysiert werden. Diese Phasenanalyse ist wichtig für den Legierungsnachweis von FeCo-Teilchen über Gitterabbildungen.

Bei konventionellen Hell-Feld-Bildern erscheinen einige Nanoteilchen dunkler als andere [Enn03, HSE⁺04, MSG⁺01]. Die Helligkeitsunterschiede zwischen den Partikeln sind auf unterschiedlich starke Beugungskontraste im Zusammenhang mit der Braggschen-Reflexion zurückzuführen.

Der Zusatzkontrast durch Braggsche-Reflexion entsteht dadurch, daß die Beugung unter einem Winkel 2θ (Gl. 6.10) erfolgt, der in der Regel groß gegen die Objektiv-Apertur ist. Bei einer normalen Hell-Feld-Abbildung werden die abgebeugten Strahlen durch die Aperturblende zurückgehalten. Kristallite in Bragg-Lage erscheinen dann dunkler als solche, bei denen keine oder nur schwache Beugung auftritt und die Intensität daher im Primärstrahl verbleibt [Rei67].

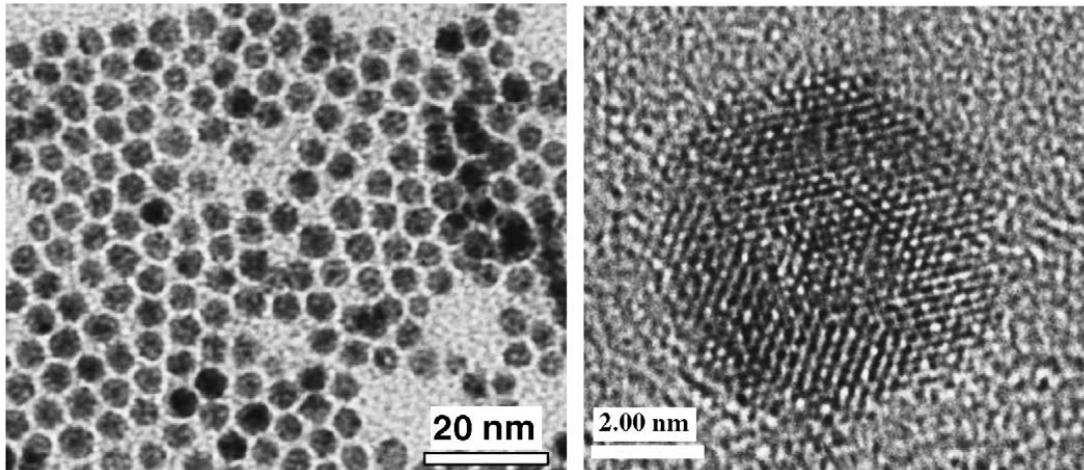


Abbildung 7.9: Polykristalline Co-Partikel und HR-TEM-Aufnahme von einem Co-Nanopartikel mit Co fcc (111)-Struktur. Die Aufnahmen sind von W. SAIKALY und G. THOMAS [Enn03, HSE⁺04].

Solange die Teilchen einen nahezu einheitlichen Kontrast über das ganze Partikel haben, kann von einer einkristallinen Orientierung und somit von einem einkristallinen Metallkern ausgegangen werden [Enn03, HSE⁺04, MSG⁺01].

Nun kann es innerhalb eines individuellen Nanokristalles jedoch auch zu Kontrastvariationen kommen, wenn die Partikel nicht einkristallin, sondern polykristallin sind. Oder die Kristallite haben unterschiedliche Orientierungen. In Abb. 7.9 [Enn03, HSE⁺04] sind $(6,2 \pm 1,1)$ nm große polykristalline Teilchen abgebildet. Aus der HR-TEM-Aufnahme ist ein Netzebenenabstand von $d_{hkl} = (0,2048 \pm 0,0028)$ nm bestimmt worden, der zu einer Co fcc (111)-Orientierung mit einem Gitterparameter von $a_{fcc} = (0,355 \pm 0,005)$ nm paßt.

Die polykristalline Struktur kann eine Folge von Agglomerationsprozessen während des Partikelwachstums sein. Mit anderen Worten setzt sich das 6 nm große Teilchen aus mehreren 2 nm großen Kristalliten zusammen, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. In [MSDB01] werden solche Polykristalle, aus denen sich die mittels Metallcarbonyl-Thermolyse hergestellten Co-Partikel zusammensetzen, als Fragmente von fcc-bulk-Gittern und als „multi-twinned“ (mt)-fcc-Strukturen angesehen.

Auch bei doppelt so großen Co-Teilchen existieren polykristalline Strukturen mit ca. 2 nm großen Kristalliten und einer kubischen Phase. Die Gitterabbildung⁸

⁸Abb. 7.9 hat trotz einer ähnlichen Vergrößerung und 200 kV wegen der FEG-Kathode im JEOL-Mikroskop eine bessere Auflösung und Qualität als die HR-TEM-Abb. 7.10, das mit dem Philips HR-TEM, LaB₆-Kathode, aufgenommen worden ist. Deswegen ist die Analyse an dem gefilterten Bild vorgenommen worden

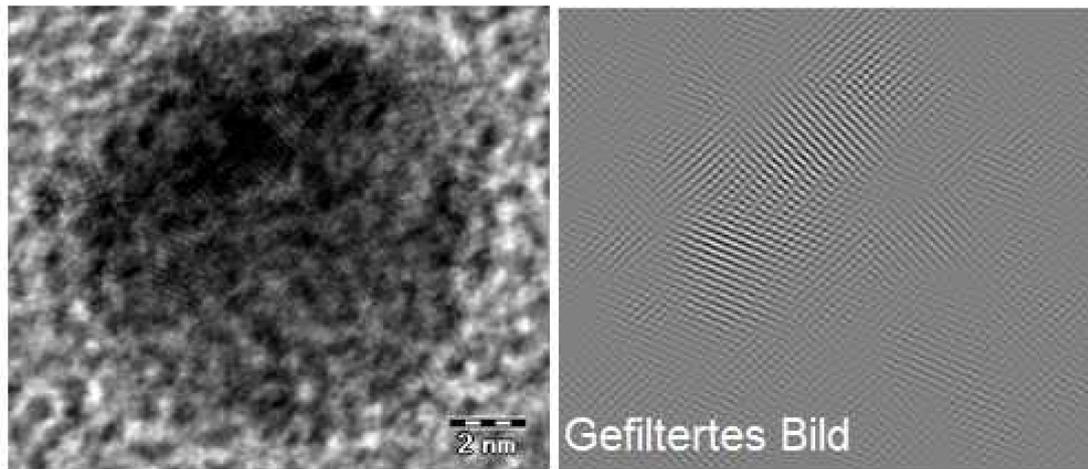


Abbildung 7.10: Das isolierte polykristalline Cobalt-Teilchen ist 12,4 nm groß und hat eine Co fcc (200)-Struktur. Diese Mikrostrukturbestimmung ist dadurch möglich, daß bei dem gefilterten Bild (rechts) die Netzebenen $d_{hkl} = (0,177 \pm 0,017)$ nm gemessen werden konnte. Die durch Filteroperationen herausgearbeitete Musterstruktur zeigt die Abgrenzungen der ca. 2 nm großen Kristallite besser als das Originalbild.

(Abb. 7.10 mit FFT-Filter-Bild) eines repräsentativen 12,4 nm großen Co-Teilchens (Co-PM1) ist analysiert worden.

Filteroperationen haben es ermöglicht, den Netzebenenabstand $d_{hkl} = 0,177$ nm $\pm 10\%$ dieses Partikels direkt zu messen. Der Wert des Netzebenenabstandes ist als eine Co fcc (200)-Orientierung identifizierbar. Möglicherweise beeinflusst diese Co-Phase von großen Co-Partikeln das beobachtete ferromagnetischen Verhalten bei Raumtemperatur von Co-Partikel-Proben, was in Abschnitt 9 beschrieben wird.

7.1.4 Morphologie

Gitterabbildungen sind bei allen kristallinen Teilchen möglich, auch wenn ihre Morphologie von der sphärischen Form abweicht. Ein Beispiel für ein- und polykristalline Co-Partikel ist in Abb. 7.11 gezeigt, bei dem die Netzebenen von sphärischen, dreieckigen und länglichen Strukturen in Hochauflösung abgebildet sind.

Die nach FeCo-PM2 hergestellten $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{65}$ -Nanopartikel sehen den vorher separat vorgelegten Cobalt-Partikeln (Co-PM1) ähnlich, bis auf die auffälligen Stäbchenstrukturen/ Nanorods bzw. Nanodisks (Abb. 7.12). Wie in [PZEA02] könnte es sich um dicht-gepackte, großflächige Rippenstrukturen handeln, die durch Wechselwirkungseinflüsse, d. h. durch das Arrangement von magnetischen Nanodisks in einer Dimension entstehen. Nach PUNTES können diese durch ex-

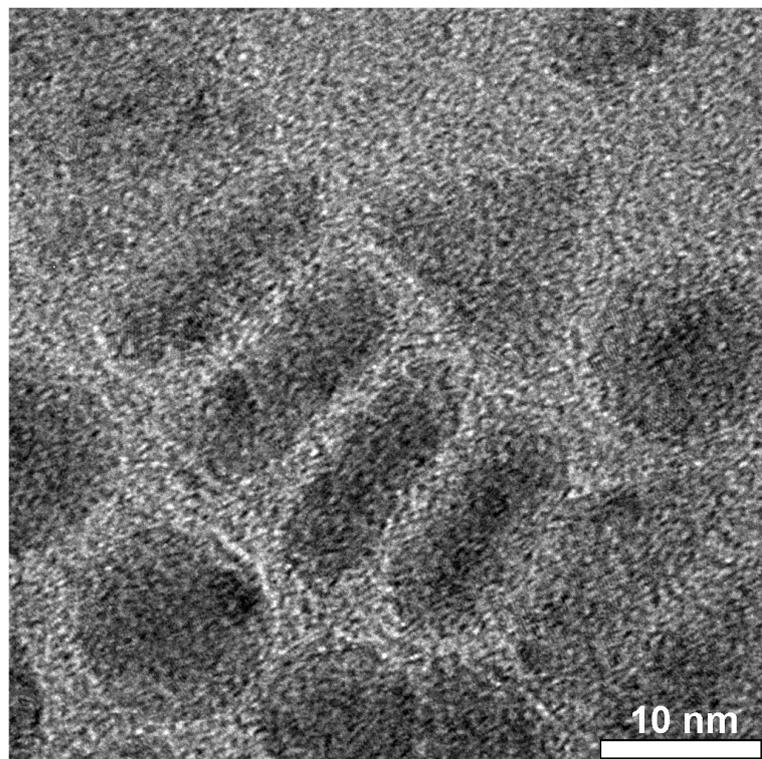


Abbildung 7.11: *Gitterabbildungen von polymorphen Cobalt-Nanokristallen.*

Farbe der Meßstrecke	Länge in [nm]	Breite in [nm]	Aspektverhältnis
Türkis	20,52	5,27	3,89
Pink	24,30	5,21	4,66
Blau	21,68	5,41	4,01
Gelb	21,71	3,68	5,90
Grün	25,25	4,44	5,69
Rot	21,21	4,09	5,19

Tabelle 7.1: Maße der Fe₃₅Co₆₅-Strukturen. Das Aspektverhältnis ist der Quotient aus Länge : Breite.

terne Magnetfelder noch manipuliert werden. Wegen der EDX-Quantifizierung kann ausgeschlossen werden, daß es sich um reine Co-Teilchen handelt, obwohl die Synthesestrategie etwas in der Art nahe legen könnte.

Die Meßergebnisse der Lamellen-Strukturen sind in Tab. 7.1 zusammengefaßt. Das Aspektverhältnis beläuft sich im Mittel auf $4,98 \pm 1$.

Nach [PZEA02] dürfte nur eine Verkippung entlang der kürzeren Dimension der auf dem Kopf stehenden Co-hcp-Nanodisks zu einer Verbreiterung führen; ansonsten bleibt die Teilchenlänge konstant.

Trotz einer TEM-Kippserie (Abb. 13.3 im Anhang) kann nicht eindeutig unterschieden werden, ob es sich bei den FeCo-Strukturen um Nanorods oder Nanodisks handelt. Zum einen ist die Verkippung nur entlang einer Achse durchgeführt worden, die aber der Drehachse in der Veröffentlichung entspricht. Zum anderen machen es die Kontrastverhältnisse z. B. an den Rändern der Anordnung schwierig, isolierte Partikel vom Kohlenstoff-Film zu unterscheiden oder wirklich eine Verbreiterung im Sinne von PUNTES *et al.* beobachten zu können.

7.2 XRD-Charakterisierung

Ein typisches XRD-Diffraktogramm des Sedimentes der Reaktionslösung, Präparationsmethode *Co-PM2*, ist in Abb. 7.13 zu sehen [SWH⁺02, Woj02]. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt, daß die Cobalt-Teilchen sowohl in der ϵ -Cobalt als auch in der Co-fcc-Phase und Co-hcp-Phase kristallisiert sind. Nach dem Ausschlußverfahren ist die Co-fcc-Phase am wenigsten wahrscheinlich, weil z. B. der üblicherweise ausgeprägte Co fcc (200) Peak mit relativ hoher Intensität, $I \approx 40$ CPS, bei $2\theta = 51,567^\circ$ im Diffraktogramm fehlt [XRD]. Der in [DB99b, DB99a] angegebene Gitterabstand von $a = 0,6097$ nm ist bestätigt worden. Über die Bestimmung der Halbwertsbreiten FWHM der Röntgenpeaks FWHM kann mit der SCHERRER-Gleichung 5.7 (Abschnitt 5.2) die mittlere Teilchengröße der Partikel auf 53 nm abgeschätzt werden.

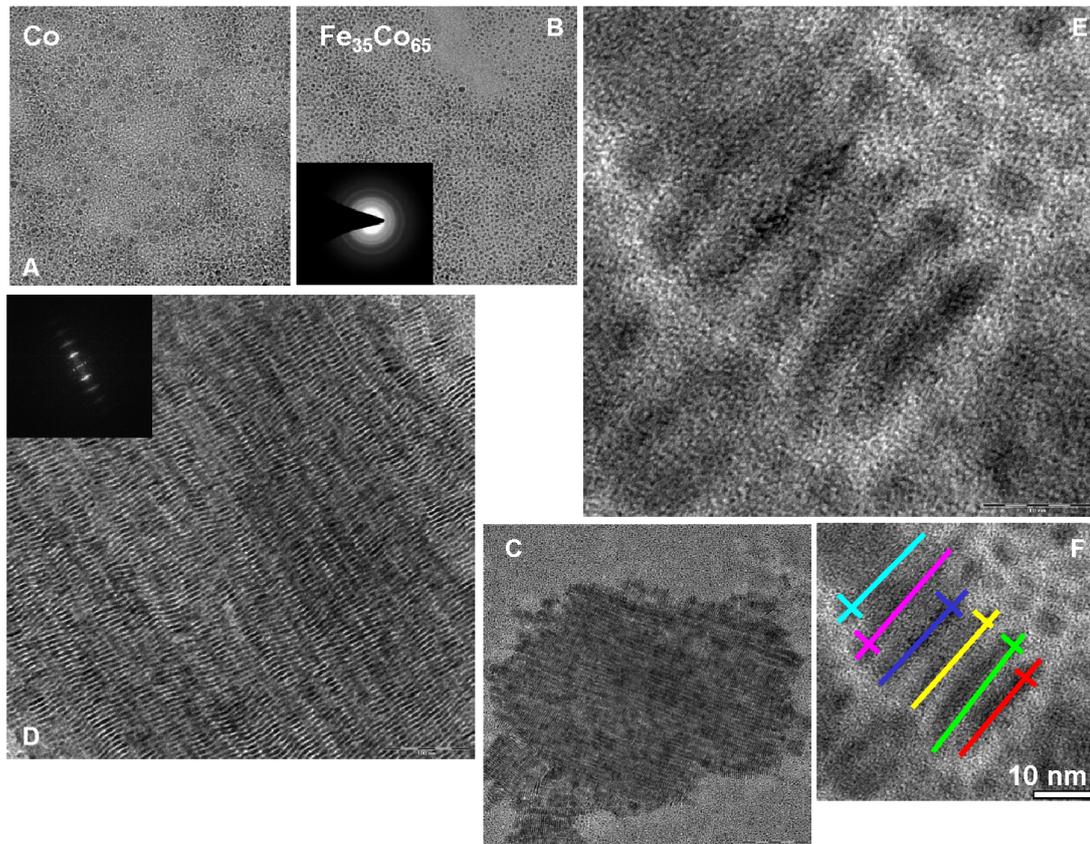


Abbildung 7.12: TEM Hell-Feld-Bilder von Co-Teilchen (A), die vorgelegt worden sind und damit produzierte Fe₃₅Co₆₅-Nanokristalle (B) mit Beugungsbild. (C) Rippenstrukturen von Fe₃₅Co₆₅-Nanokristallen mit FFT-Muster und Vergrößerungen (D),(E). Die Gitterabbildungen sind in (E) und (F) identisch, nur daß die Meßstrecken farbig markiert sind. Die Werte sind in Tab. 7.1 aufgeführt.

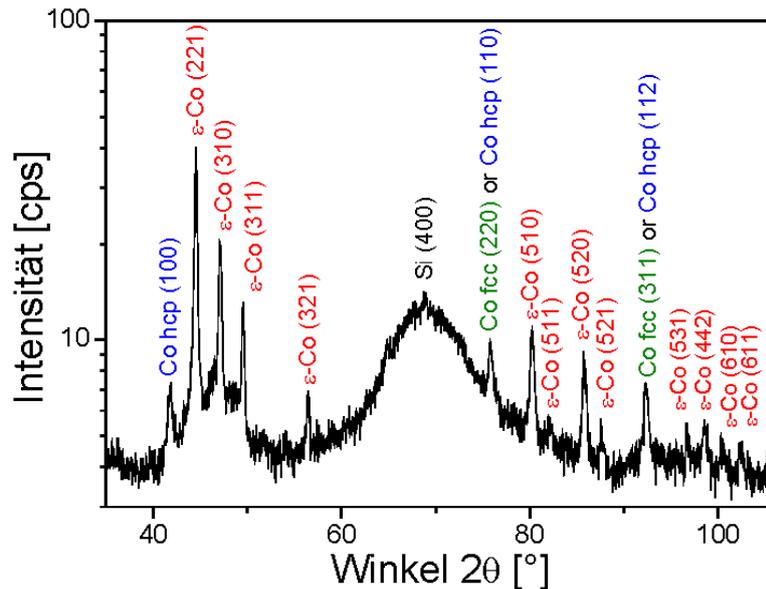


Abbildung 7.13: XRD-Diffraktogramm eines ausgefällten Reaktionsproduktes, das als dünne Schicht auf einem Si (100) Substrat aufgebracht worden ist. Für die Messung bei Raumtemperatur ist das Substrat um drei Grad verkippt worden, um die Si(400) Reflektionen zu unterdrücken. Eine Mischung von ϵ -Cobalt und hcp-Co-Strukturen ist klar identifiziert worden [SWH⁺ 02, Woj02].

7.3 Fazit

Die präsentierten Co und FeCo-Teilchen mit mittleren Teilchendurchmessern von 2...12 nm bzw. > 50 nm und einer Standardabweichung von bis zu weniger als 10% sind reproduzierbar durch unterschiedliche Präparationsverfahren hergestellt worden. Die Selbstorganisation von zum Teil großflächigen Übergitterstrukturen mit Flächen bis zu $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$, in denen sich die Partikel von selbst in Domänen mit hexagonaler oder einfach kubischer Packung anordnen, und Abweichungen von den idealen hexagonalen Ordnungen sind mittels der Fast-Fourier-Transformation (FFT), der radialen Teilchen-Dichteverteilung (RDF) und einer Simulation zur Packung bei Nanopartikel-Monolagen untersucht worden. Die Simulation hat ergeben, daß die Unordnung von Nächsten-Nachbar-Teilchen mit zunehmender Standardabweichung ebenfalls zunimmt.

Bei Co und FeCo-Partikeln sind Phasenübergänge von einer hexagonalen zu einer kubischen Ordnung sowohl in Bereichen, in denen nur einige wenige Teilchen angeordnet sind, als auch bei Grenzflächen in drei-dimensionalen Kristallstrukturen beobachtet worden. Je nach Formation gibt es eine unterschiedliche Teilchendichte. Wie in bulk-Materialien treten Gitterdefekte und Zwillingsgrenzen auf. Eine Co-Stearat-Hülle fördert die Ausbildung von 3D-Arrays.

Die Co-Teilchen kristallisieren entweder in fcc-Co oder bestehen aus einer Mischung von ϵ -Cobalt und hcp-Co. Eine Co fcc-Orientierung konnte durch

Gitterabbildungen im HR-TEM bei 6 bzw. 12 nm großen polykristallinen Co-Clustern analysiert werden. Die polykristalline Struktur kann eine Folge von Agglomerationsprozessen während des Partikelwachstums sein, so daß sich die großen Teilchen aus mehreren 2 nm großen Kristalliten zusammensetzen, die durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Es koexistieren polymorphe Co-Nanoteilchen, die poly- oder einkristallin sind. Polymorphe $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{65}$ -Nanopartikel sind in dicht-gepackten, großflächigen Rippenstrukturen beobachtet worden.

Kapitel 8

Selbstorganisation von Co in Lösung und auf Substrat

Die Selbstorganisation von ligandenstabilisierten Cobalt–Nanoteilchen ist ausgehend vom ferrofluiden Zustand in der Lösung bis hin zur Bildung von Monolagen auf unterschiedlichen Substraten untersucht worden. Für einen direkten Vergleich von TEM– und SQUID–Untersuchungen ist eine Kolloidlösung genommen worden, die nach der Methode *Co-PM1* hergestellt worden ist.

Die SQUID–Untersuchungen sind in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. HESSE, Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik, Technische Universität Braunschweig, von Dr. O. MICHELE im Rahmen seiner Promotion durchgeführt worden. Aus verständlichen Gründen sollen nur einige ausgewählte Ergebnisse dieser Kooperation dargelegt werden. Für ein vertiefenderes Verständnis empfiehlt es sich, die gemeinsame Veröffentlichung [MHB⁺04b, MHB⁺04a] und die umfangreiche Dissertation von MICHELE [Mic04] zu studieren.

8.1 TEM–Charakterisierung

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 8.1) zur Charakterisierung der Co–Partikel können nicht so einfach analysiert werden. Generell ist es für eine automatisierte Partikeldetektion unerlässlich, geeignete Schwellwerte, d. h. Pixelwerte, vorzugeben. Eine physikalisch sinnvoll gesetzte untere Grenze schließt kleine Teilchen, die wegen des starken Phasenkontrastes des Kohlenstoff–Films nicht signifikant vom Untergrund unterschieden werden können, aus der Teilchenstatistik aus. So steht bei den entsprechenden TEM–Aufnahmen nur ein enges Grauwert-Histogramm für die Analyse zur Verfügung. Die Teilchenstatistik ist in Abb. 8.1 gegeben und die Teilchen sind hauptsächlich etwas über 3 nm groß. Eine zu erwartende logNormal–Verteilung der mittleren Teilchengrößen kann wegen der „fehlenden“ kleinen Durchmesser nicht angepaßt werden.

Im HR–TEM–Bild (Abb. 8.1(b)) sind keine Gitterebenen der Co–Kristalle er-

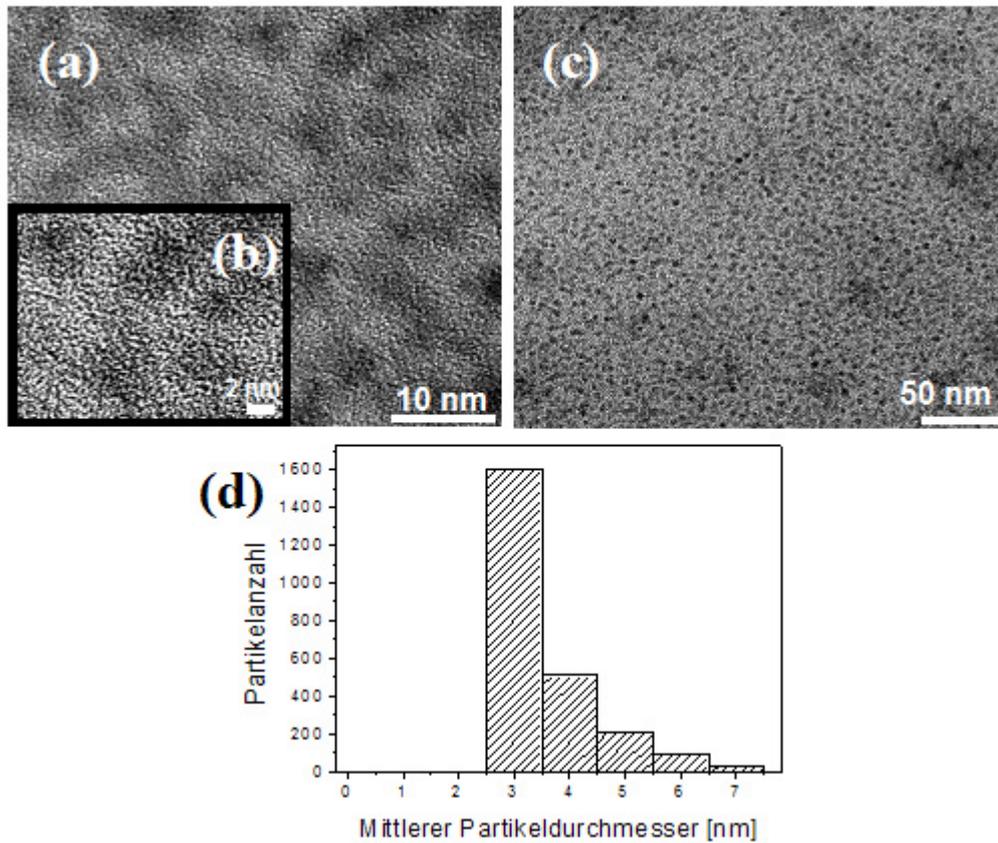


Abbildung 8.1: (HR-)TEM-Hellfeldbilder von Co-Partikeln auf einem herkömmlichen Cu-Grid mit dazugehöriger Teilchenstatistik (d). Wegen der automatischen Partikeldetektion ist kein sinnvoller Fit des Histogramms möglich [Mic04, MHB⁺ 04b].

kennbar, die Rückschlüsse über die Kristallstruktur geben könnten. Zudem ist anhand des Bildkontrastes keine Oxidschicht bei den Partikeln zu erkennen. Magnetisierungsmessungen an den gleichen Cobalt-Teilchen geben mehr Aufschluss über die Oxidation.

8.2 Charakterisierung des gefrorenen Ferrofluides

Wie die Verteilung der magnetischen Momente respektive Teilchengrößenverteilung des Ferrofluides aus den verschiedenen SQUID-Messungen bestimmt worden sind, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig erläutert werden. Präsentiert werden feldabhängige Magnetisierungskurven ($M(T=\text{konst.}, B)$), aus denen indirekt die mittlere Teilchengröße bestimmt worden ist.

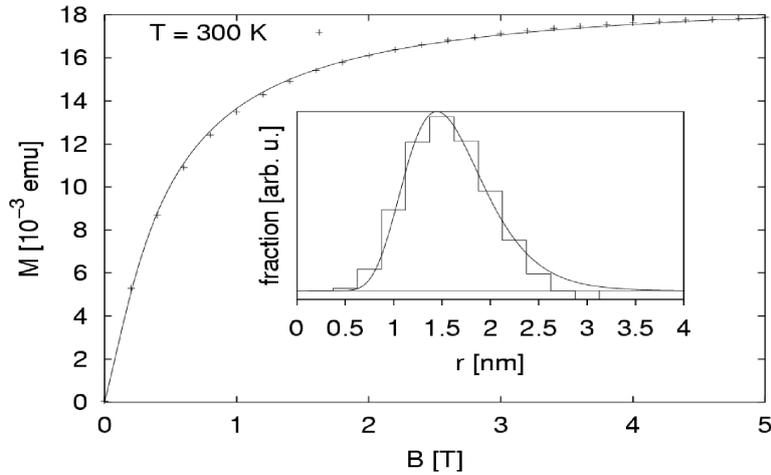


Abbildung 8.2: Magnetisierungs-Neukurve $M(B)$ bei $T=300\text{ K}$ mit Langevin-Fit mit zusätzlicher Regularisierung. Die zugehörige, diskrete Teilchengrößenverteilung ist log-Normal-verteilt mit einem mittleren Teilchenradius von $\langle r \rangle = (1,6 \pm 0,46) \text{ nm}$ [Mic04, MHB⁺04b].

8.2.1 Teilchengrößenverteilung

Die Neukurve des Ferrofluides bei Raumtemperatur ($T=300\text{ K}$) (Abb. 8.2) ist auch bei einem maximalen, von außen angelegten Feld von 5 T noch nicht gesättigt. Dies läßt vermuten, daß es sich bei den Cobalt-Clustern um sehr kleine Partikel handelt. Normalerweise würden fünf Nanometer große Partikel bereits bei 1 T Sättigung zeigen [Mic04].

Für die Teilchengrößencharakterisierung im Ferrofluid ist eine gewichtete Summe von Langevin-Funktionen mit verschiedenen magnetischen Momenten an die geglättete Raumtemperatur-Magnetisierungs-Neukurve $M(B, T=300\text{K})$ (Abb. 8.2) gefittet worden. Der Erwartungswert der Radius-Verteilung, logNormal-Verteilung (Inset in Abb. 8.2), ist 1,6 nm, was einem Erwartungswert von $2630 \mu_B$ entspricht. Dabei wird die Größe des magnetischen Momentes angegeben unter den Voraussetzungen, daß die Partikel sphärisch sind und die bekannten Strukturparameter des Co-hcp-bulk-Materials [Mic04] verwendbar sind. Die Standardabweichung der mittleren Teilchenradien beträgt 0,46 nm, $1000 \mu_B$ entsprechend.

8.2.2 Blocking-Temperatur

MICHELE hat $\mu(T)$ -Meßserien ($\mu =$ magnetisches Moment, $T =$ Temperatur) für verschiedene externe Felder B , die aber während der Meßzeit konstant sind, aufgenommen [Mic04]. Die Magnetisierungskurven laufen nahezu feldunabhängig bei einer Blocking-Temperatur $T_B = 80\text{ K}$ zusammen. Eine typische Meßkurve ist in Abb. 8.3 für $B = 100\text{ mT}$ gezeigt. Bei Temperaturen oberhalb dieser Temperatur verhält sich die gesamte Probe, einschließlich der größten vorkommenden

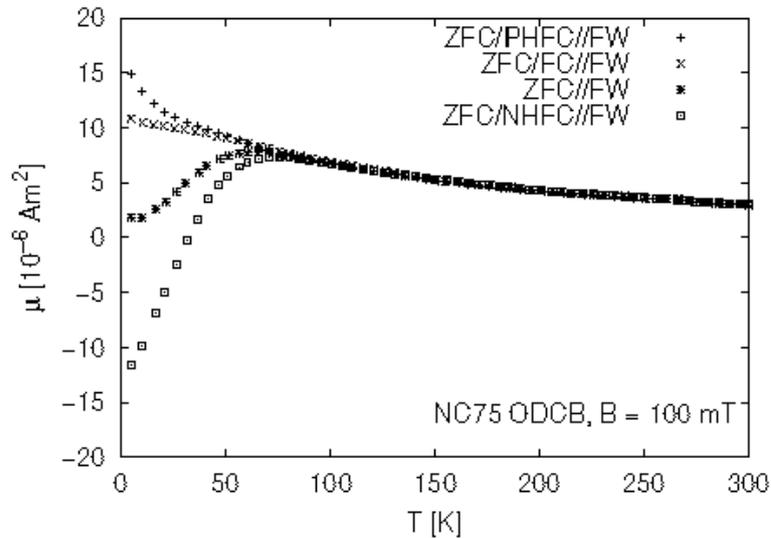


Abbildung 8.3: Magnetisierungskurven gemessen am Co-Ferrofluid (NC75-ODCB) nach verschiedenen Kühlprozeduren ((zero) field cooling, (Z)FC oder (positive/negative) high field cooling, (P/N)HFC) mit einer Feldstärke von $B = 100$ mT für das Field-Warming (FW) [Mic04]. Die Blocking-Temperatur beträgt $T_B = 80$ K.

Teilchen¹, superparamagnetisch.

Aus der experimentell zugänglichen Blocking-Temperatur läßt sich über Gl. 3.9 unter der Annahme, daß die Partikel sphärisch sind, die maximale Teilchengröße abschätzen. Der berechnete Wert von $r = 2,54$ nm entspricht in guter Übereinstimmung dem Wert, der als maximaler Radius in der Teilchengrößenverteilung in Abb. 8.2 gegeben ist.

8.2.3 Exchange-bias-Effekt

Entsprechend der Erwartung für Nanopartikel, die aus einem ferromagnetischen Kern und einer stabilisierenden Oxidhülle bestehen, zeigen feldabhängige Magnetisierungsmessungen eines eingefrorenen Ferrofluides einen sog. Exchange-bias-Effekt abhängig von der Abkühlprozedur.

Dafür ist die Probe im Nullfeld bis 100 K eingefroren worden, wodurch sich zum einen eine statistische Orientierung der leichten Achsen der Teilchen einstellt und zum anderen die Tendenz sinkt, daß die Teilchen sich agglomerieren. Danach sind externe Felder von Null, +5 T bzw. -5 Tesla angelegt worden und die Proben sind weiter gekühlt worden bis auf 5 K. Dort sind die dargestellten Hysteresekurven aufgenommen worden.

Während die Hystereseschleife mit einem Mittelpunkt von -6,1 mT im Falle des ZFC so gut wie nicht verschoben ist, zeigt die Hysterese (Abb. 8.4) sonst eine Ver-

¹Es können natürlich noch größere Teilchen vorhanden sein, deren magnetischer Einfluß (und damit Anteil) muß aber unterhalb von einem Prozent liegen [Mic04]

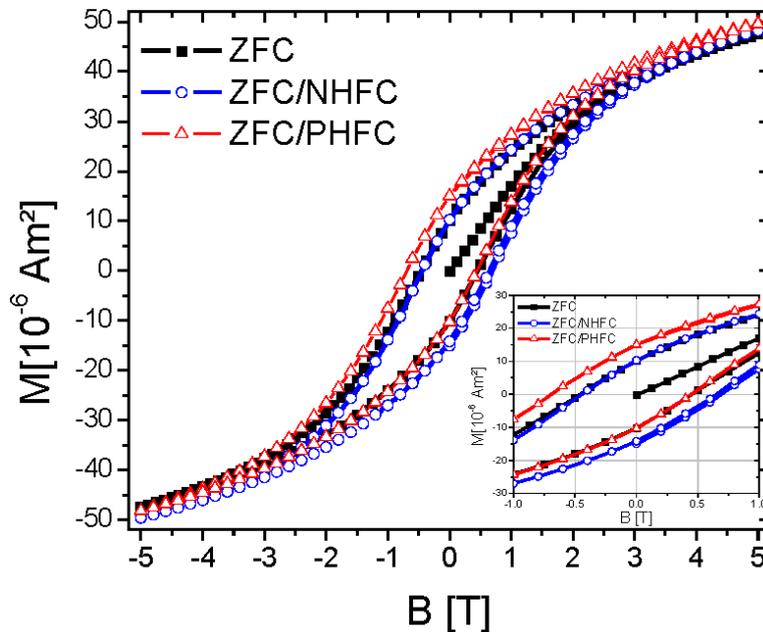


Abbildung 8.4: Hysteresekurven bei $T=5\text{ T}$ nach ZFC, ZFC/PHFC und ZFC/NHFC. Der Inset zeigt noch einmal vergrößert die Verschiebung um den Nullpunkt [Mic04, MHB⁺04b].

schiebung der Kurve auf der B-Feld-Achse. Dieser Exchange-bias-Effekt deutet auf die Existenz einer antiferromagnetischen Oberfläche, d. h. Hülle, auf den Teilchen hin. Der Inset zeigt den Ausschnitt der Verschiebung um den Nullpunkt. Es ist eine gemittelte Verschiebung um $(225,4 \pm 20)$ mT zu erkennen, die sich aus den nach links (ZFC/PHFC, Mittelpunkt ist $-245,2$ mT) und rechts (ZFC/NHFC, Mittelpunkt ist $-0,25053$ mT) verschobenen Kurven errechnen läßt.

Die Ergebnisse einer oxidierten Oberfläche für kleine Cobalt-Nanopartikel durch die Sauerstoff-Liganden-Kopfgruppen der Ölsäure und durch natürliche Oxidationsprozesse bestätigen die Untersuchungen zur Langzeit-Stabilität von 10 nm großen Co-Partikeln (Abschnitt 9.3.1) [Enn03].

8.3 Fazit

Die Cobalt-Nanopartikel sind elektronenmikroskopisch und magnetisch untersucht worden. Die dadurch gewonnenen Teilchengrößenverteilungen aus dem Ferrofluid und der selbstorganisierten Monolage im Festkörper zeigen ein logNormal-Verhalten und die mittleren Partikeldurchmesser von ca. 3 nm stimmen gut überein. Die vorgestellten Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Umsetzung der Teilchengröße im Ferrofluid auf diejenige der Monolage im Festkörper quasi 1 : 1 erfolgt. Ein Exchange-bias-Effekt deutet auf die Existenz einer antiferromagnetischen Oberfläche, d. h. oxidischen Hülle, auf den Co-Teilchen hin.

Kapitel 9

Magnetismus von Co und FeCo

Die Eigenschaften von magnetischen Materialien hängen von der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur ab. Die mikrostrukturellen Daten, Konzentrationen, Kristallorientierungen und Teilchengrößen von Co- und FeCo-Nanopartikeln sind mit Hilfe von TEM- und XRD-Untersuchungen weitestgehend bestimmt worden (Abschnitt 7). Die Magnetisierung der Partikel ist abhängig von der Partikelgröße respektive dem Partikelvolumen (Gl. 3.4). Das magnetische Verhalten von unterschiedlich großen Cobalt und FeCo-Nanopartikeln ist mittels MOKE und AGM bei Raumtemperatur gemessen worden. Den gemessenen $M(H_{ext})$ -Verlauf für verschiedene Partikelsysteme mit der kompletten Teilchengrößenverteilungsfunktionen aus den TEM-Statistiken zu fitten, ermöglicht es, den Grad der Oxidation der Partikel abzuschätzen.

9.1 Superparamagnetismus

Die reinen Co-Nanopartikel, die nach der Methode *Co-PM1* synthetisiert worden sind, sind superparamagnetisch bei Raumtemperatur, wenn sie Teilchengrößen haben, die unter dem superparamagnetischen Limit $D_{SP} = 7,8$ nm (Tab. 3.1) liegen [SEH⁺03b]. In Abb. 9.1 sind normierte $M(H_{ext})$ -Verläufe mit ihren Fits für Co-Partikel mit mittleren Teilchendurchmessern von $\langle D \rangle = (3,29 \pm 0,260)$ nm aus Abb. 7.2 bzw. $\langle D \rangle = (4,9 \pm 2,6)$ nm gezeigt.

Jeder Fit ist unter Einbeziehung der kompletten, gemessenen Teilchenverteilungsfunktion¹ $f(V)$, der Temperatur T und der Sättigungsmagnetisierung M_S durch die sog. *Langevin*-Funktion (Gl. 9.1) möglich [SEH⁺03b]. Dabei ist die Fit-Prozedur als Mittel zum Zweck zu verstehen, durch dessen Hilfe der Grad der Oxidation der Partikel abgeschätzt werden kann.

$$\frac{M(H_{ext})}{M_S} = \int_0^\infty f(V) \left[\coth \left(\frac{MVH_{ext}}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{MVH_{ext}} \right] dV \quad (9.1)$$

¹ $V = \pi/6 \langle D \rangle^3$

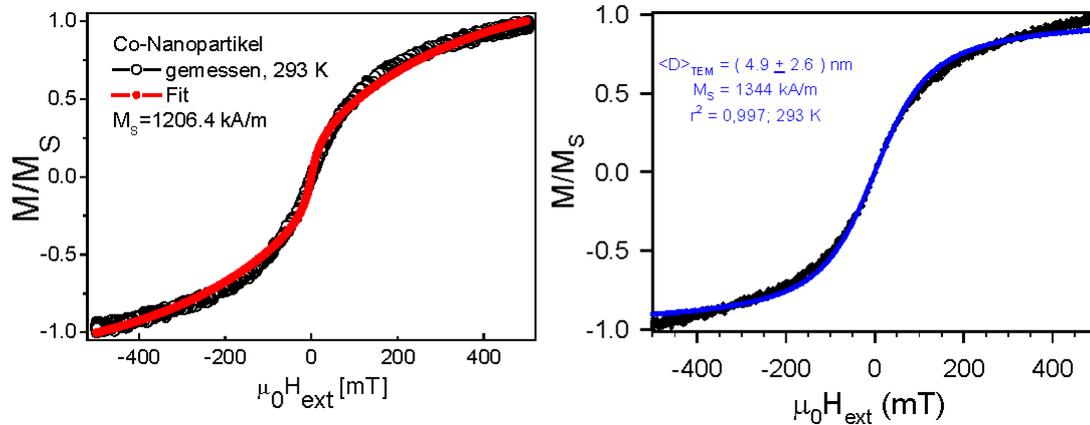


Abbildung 9.1: $M(H_{ext})$ -Messungen bei Raumtemperatur mittels MOKE. Links: Magnetisierungskurve der $\langle D \rangle = (3,29 \pm 0,260)$ nm großen Co-Teilchen aus Abb. 7.2 mit einer Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 1206,4$ kA/m [SEH⁺03b]. Rechts: $\langle D \rangle = (4,9 \pm 2,6)$ nm und $M_S = 1,344 \times 10^6$ A/m.

Die optimale Kurvenanpassung für die Co-Partikel aus Abb. 7.2 hat eine Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 1206,4$ kA/m ergeben (links in Abb. 9.1). Die zur verbleibenden Messung (rechts in Abb. 9.1) angefitete Sättigungsmagnetisierung ist $M_S = 1,344 \times 10^6$ A/m.

Der Vergleich der gemessenen Sättigungsmagnetisierungen mit dem Literaturwert $M_S = 1422$ kA/m von hcp bulk Cobalt ergibt, daß $M_S = 1206,4$ kA/m 15% und $M_S = 1344$ kA/m sogar nur ca. 5% unterhalb des bulk-Wertes liegt, das eine Folge der natürlichen Oxidation des metallischen Co-Kernes ist [SEH⁺03b]. Wegen der organischen Hülle, vornehmlich verursacht durch die Ölsäure-Moleküle, oxidieren die Co-Partikel aber nicht vollkommen durch. Aus chemischer Sicht wird der Oxidationsschutz vor allem durch die *cis*-Doppelbindung der Ölsäure begünstigt, ähnlich wie es von Ether-Bindungen [AKZ⁺93] zwischen zwei benachbarten Ligandenmolekülen bekannt ist [SEH⁺03b]. Eine dickere CoO_x -Schicht schützt auf lange Zeit, was Langzeitstabilitätsuntersuchungen an 10 nm großen Co-Partikeln belegen (Abschnitt 9.3.1) [Enn03, HSE⁺04].

$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ -Nanopartikel (*FeCo-PM1*), die in Abb. 7.3 gezeigt sind, enthalten im Gegensatz zu den reinen Co-Nanopartikeln aus Abb. 7.2 doppelt so viel Oxid [SEH⁺03b], wenn man die Meßresultate auf die gleiche Weise mit den Literaturwerten vergleicht, wie das für die Co-Partikel gemacht worden ist.

Das ergibt sich aus der entsprechenden *Langevin*-Fit-Prozedur der normierten Magnetisierung vs. Feld-Kurve (Abb. 9.2). Auch hier geht die gemessene Teilchengrößenverteilung ein, so daß eine Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 1361$ kA/m erhalten wird. Der aus der Literatur bekannte Wert für eine $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ bulk-Legierung ist $M_S = 1977$ kA/m. Entsprechend der Abnahme des effektiven magnetischen Volumens, muß rund 32 % des FeCo Volumens oxidiert sein. Mit

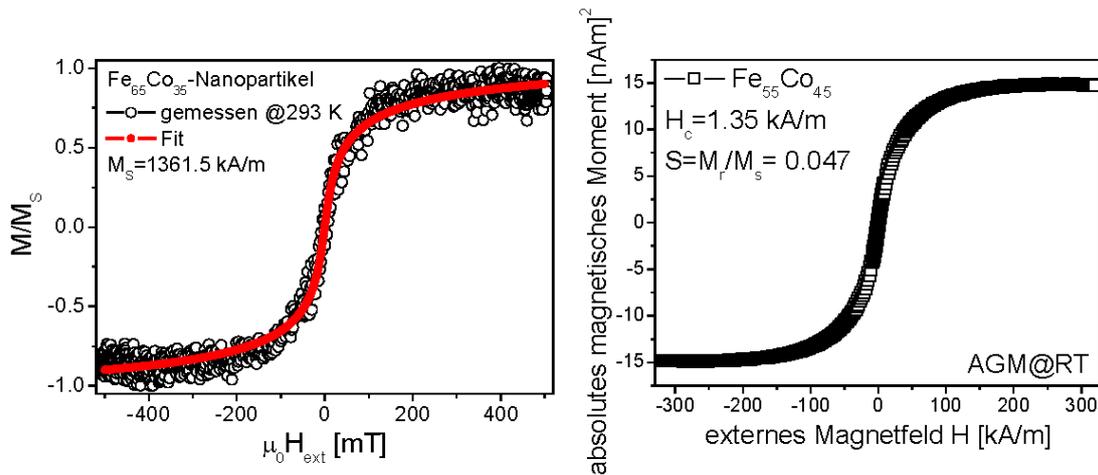


Abbildung 9.2: Magnetisierungskurven von superparamagnetischen $Fe_{65}Co_{35}$ -Partikeln aus Abb. 7.3 (links) [SEH⁺ 03b] und $Fe_{55}Co_{45}$ -Partikel aus Abb. 7.7 (rechts).

anderen Worten reagieren die FeCo Nanopartikel sensitiver auf Oxidationseffekte als die reinen Cobalt-Teilchen.

Aufgrund der Teilchengrößen, die aus den TEM-Bildern bestimmt worden sind, müßten die $Fe_{55}Co_{45}$ -Partikel aus Abb. 7.7 bei Raumtemperatur superparamagnetisch sein. Bei der AGM-Messung (rechts in Abb. 7.3) ist ein kleines Koerzitivfeld von 1,35 kA/m meßbar, das vielleicht durch die magnetischen Wechselwirkungen mit benachbarten, evt. größeren FeCo-Kristallen, die durch ihr ferromagnetisches Verhalten das superparamagnetische überlagern, verursacht worden ist. Die Squareness ist mit $S = 0,047$ gering.

Diese AGM-Messung wird in Abschnitt 10.7 herangezogen, um einen Zugang zur Legierungsbildung von FeCo-Teilchen über einen $M(H_{ext})$ -Fit zu bekommen.

9.2 Übergang vom SP zum FM

Der Übergang von einem superparamagnetischen (SP) Verhalten zu einem ferromagnetischen (FM) Verhalten ist mit einer Vergrößerung des effektiven magnetischen Volumens verbunden. Meistens hängt dieser Zustand mit einer magnetischen Wechselwirkung zusammen, indem sich kleine Teilchen mit Partikeln, deren Durchmesser oberhalb des superparamagnetischen Limits liegen, überlagern.

Durch die Superposition eines superparamagnetischen und ferromagnetischen Anteils läßt sich die gemessene Magnetisierungskurve aus Abb. 9.3 anpassen, das auf eine bimodale Teilchengrößenverteilung zurückgeführt werden kann.

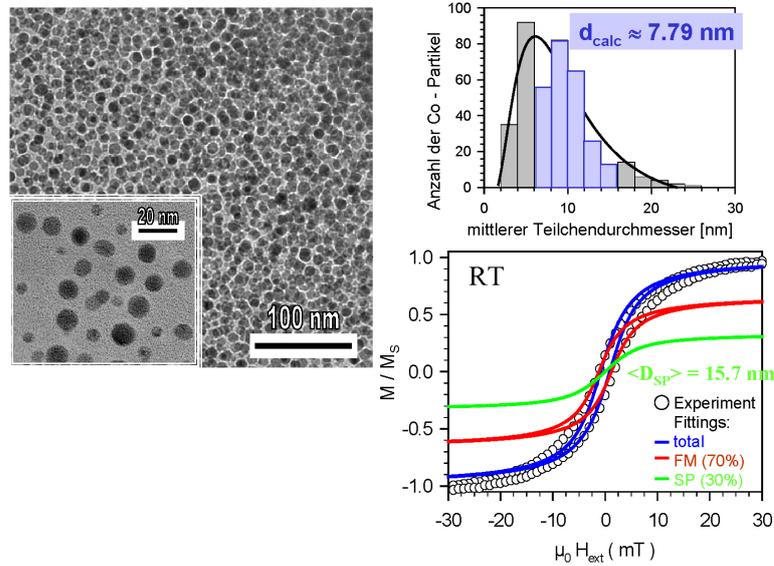


Abbildung 9.3: Hell-Feld-Bild und bimodale Teilchengrößenverteilung von Co-Partikeln. Die Magnetisierungskurve setzt sich aus einem superparamagnetischen und ferromagnetischen Anteil zusammen.

Ausgangspunkt der quantitativen Analyse sind die in Abb. 9.3 gezeigten TEM-Hell-Feld-Bilder von Co-Partikeln, die nach *Co-PM1* hergestellt worden sind. Offensichtlich überlagern sich 5...10 nm große Co-Teilchen, die grob in zwei Sorten von Teilchen unterschiedlichen Durchmessers klassifiziert werden können. Die eine Klasse hat einen aus dem TEM-Bild bestimmten mittleren Teilchendurchmesser von $\langle D \rangle = 6,11 \text{ nm} \pm 10\%$ und die andere einen berechneten Durchmesser von $\langle D \rangle = 7,79 \text{ nm}$.

Um die Magnetisierungskurve auf die entsprechenden superparamagnetischen (SP) und ferromagnetischen (FM) Beiträge zurückführen zu können, sind die experimentellen Ergebnisse bei Raumtemperatur mit der bekannten Fit-Formel (Gl. 9.2) von STEARNS und CHENG [SC94, Sud] angepaßt worden.

$$\begin{aligned} \frac{M(H_{ext})}{M_S} &= f^{FM}(V) \cdot \frac{2}{\pi} \arctan \left[\frac{\mu_0 H_{ext} \pm \mu_0 H_c}{\mu_0 H_c} \tan \left(\frac{\pi \cdot S}{2} \right) \right] \\ &+ (1 - f^{FM}(V)) \cdot \int_0^\infty f^{SP}(V) \left[\coth \left(\frac{MV H_{ext}}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{MV H_{ext}} \right] dV \end{aligned} \quad (9.2)$$

($S = M_R/M_S =$ Squareness, d. h. Rechteckform der FM-Hystereseschleife, $M_R =$ Remanenzmagnetisierung, $M_S =$ Sättigungsmagnetisierung, $f(V) =$ Teilchengrößenverteilungsfunktion aus TEM-Statistik).

Ein Koerzitivfeld von $\mu_0 \cdot H_c = 1,2 \text{ mT}$ und eine Squareness von $S = 0,19$ können aus der normierten Magnetisierungskurve bestimmt werden.

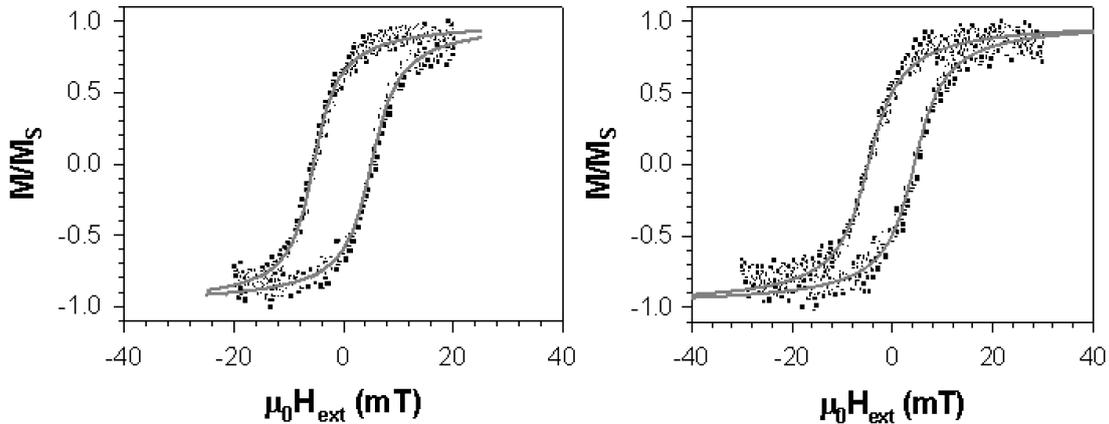


Abbildung 9.4: Mittels MOKE gemessene Hysteresekurven von Co-Partikeln aus Abb. 7.1 (links) und ϵ -Co-Teilchen aus Abschnitt 9.3 [SWH⁺02].

Für die Co-Teilchen, *Co-PM1*, aus Abb. 7.1 ergibt sich ein mittlerer Teilchendurchmesser von $\langle D \rangle = (6,2 \pm 1,31)$ nm aus der Teilchenverteilung, das ein superparamagnetisches Verhalten erwarten läßt. Zunächst unerwartet, wird jedoch bei Raumtemperatur eine Hysteresekurve gemessen (links in Abb. 9.4) [SWH⁺02].

Die normierte Magnetisierungskurve ist mit dem ferromagnetischen Anteil der Gl. 9.2 gefittet worden. Die beste Anpassung der Magnetisierungskurve ergibt ein Koerzitivfeld von $\mu_0 \cdot H_c = 5,26$ mT und eine Squareness von $S = 0,62$.

Nach Gleichung 3.5 liegt das superparamagnetische Limit von Co-Nanopartikeln (Tab. 3.1) bei $D_{SP} = 7,8$ nm. Aus dem Vergleich dieses Wertes mit dem gemessenen mittleren Teilchendurchmessers $\langle D \rangle = (6,2 \pm 1,31)$ nm ergibt sich, daß schätzungsweise nur 6 % der gegebenen Teilchengrößenverteilung² zum beobachteten, ferromagnetischen Verhalten bei Raumtemperatur beitragen dürften [SWH⁺02].

Es gilt zu bedenken, daß die aus den TEM-Bildern bestimmten Teilchengrößenverteilungen lokal auf den mikroskopierten Bereich beschränkt sind. Nun sind die Magnetisierungsmessungen aber integrale Messungen der gesamten Probe, so daß große Partikel oder Koagulationen³, die sich auch auf der Probe befinden, das ferromagnetische Verhalten dominieren.

²Diese besagten 6 % der Teilchen entsprechen in der Teilchengrößenverteilung den Teilchendurchmessern, die sich am Ende, sozusagen im Schwanz der Verteilung, hin zu größeren Durchmessern befinden [SWH⁺02]

³vorher hat keine Größenselektion stattgefunden

9.3 Ferromagnetische Co–Nanopartikel

Teilchen mit Durchschnittsgrößen über dem superparamagnetischen Limit, wie z. B. die Teilchen, die nach der Methode *Co-PM4* präpariert worden sind, sind ferromagnetisch [Enn03, HSE⁺04].

Mit der Präparationsmethode *Co-PM2* können ca. 50 nm große ε -Co–Teilchen hergestellt werden, was durch XRD–Messungen (Abb. 7.13) überprüft worden ist [SWH⁺02, Woj02].

Das magnetische Verhalten von ε -Cobalt–Nanopartikeln bei Raumtemperatur entspricht in etwa dem ferromagnetischen $M(H_{\text{ext}})$ –Verlauf von Co–Partikel, die in Abschnitt 9.2 beschrieben worden sind. Die bei Raumtemperatur mit AGM gemessene Magnetisierungskurve als Funktion des externen Feldes (rechts in Abbildung 9.4) hat ein Koerzitivfeld von $H_c = 4,5$ mT und eine Squareness von 0,5 [SWH⁺02].

9.3.1 CoO_x –Bestimmung mittels AGM und EELS

Von der Bestimmung einer antiferromagnetischen CoO_x –Hülle mittels Tieftemperaturmessungen ist in Abschnitt 8.2.3 berichtet worden.

Die Langzeitstabilität von 10 nm großen Co–Nanopartikeln, hergestellt nach *Co-PM4*, ist von I. ENNEN untersucht worden [Enn03, HSE⁺04, RBH⁺]. Ausgangspunkt der Messungen ist die Vorstellung einer core–shell–Struktur mit einem Co–Kern und einer präventiven Ligandenhülle.

Was experimentell von ENNEN [HSE⁺04] anhand von AGM–Messungen an unterschiedlich alten, d. h. as–prepared, drei Wochen und fünf Monate, Co–Nanopartikeln mit 10 nm Durchmesser belegt worden ist, ist eine $1/\sqrt{\text{Zeit}}$ –Abhängigkeit des magnetischen Momentes von der Zeit. Nach 13 Wochen scheinen die Nanopartikel resistent gegenüber einer weiteren Oxidation zu sein. Setzt man diese gefundene Abhängigkeit des magnetischen Momentes mit einer Abnahme des effektiven magnetischen Volumens gleich, so wie es bereits in Abschnitt 9 und in den Veröffentlichungen [SEH⁺03b] gemacht worden ist, dann läßt sich dadurch eine Oxiddickenzunahme x_{CoO} gemäß Gl. 9.3 und Abb. 9.5 abschätzen.

$$x_{\text{CoO}} = \frac{1}{2}D \left[\left(-\frac{m}{m_0} \right)^{1/3} + 1 \right] + x_{\text{ML}} \quad (9.3)$$

Mittels Elektronen–Energie–Verlust–Spektroskopie (EELS), die von W. SAIKALY und G. THOMAS vom Institut CP2M⁴ in Marseille durchgeführt worden sind, sind die gleichen Co–Nanopartikel kurz nach der Herstellung und nach fünf

⁴Case 221, Faculty of Sciences and Technology of Saint-Jérôme, 13397 Marseille cedex 20, Frankreich

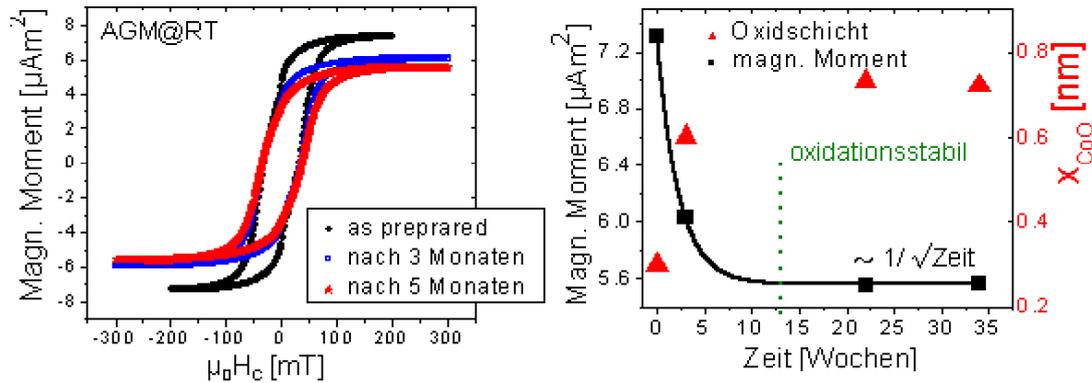


Abbildung 9.5: Links: Messungen des magnetischen Momentes vs. Feld bei Raumtemperatur von Co Nanoteilchen zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Herstellung. Rechts: Abnahme des magnetischen Momentes mit der Zeit und die Abschätzung der Oxidschichtdicke nach Gl. 9.3 [Enn03, HSE⁺04].

Monaten untersucht worden. Ein deutliches Signal geben die Co-L₂ und Co-L₃ Kanten bei den Energieverlusten von 778 eV und 794 eV in beiden betrachteten Fällen.

Im as prepared-Zustand⁵ ist offensichtlich kaum Sauerstoff⁶ nachweisbar bei 538 eV (Abb. 9.6).

Bekanntermaßen hat die Liganden-Hülle schon bei der Herstellung durch die chemische Anbindung der Sauerstoff-Kopfgruppe der Ölsäure an den Metallkern eine Oxidhülle von 1...2 Monolagen. Die reine Bindungslänge der Sauerstoffatome kann aus einem Kugel-Stab-Modell theoretisch auf 0,223 nm abgeschätzt werden [Enn03].

Aus dem gemessenen Magnetisierungsverhalten (Gl. 9.3 und Abb. 9.5) würde eine bestehende Oxidhülle nach der Herstellung eine Dicke von schätzungsweise 0,3 nm haben [HSE⁺04], was in der Größenordnung der abgeschätzten Bindungslänge der Sauerstoff-Kopfgruppe der Ölsäure liegt.

Im Vergleich zur as-prepared-Probe existiert eine kontinuierliche Sauerstoff-Konzentration bei den Co-Nanopartikeln, die einer fünf Monate alten Lösung entstammen und unter Umgebungsbedingungen ohne Schutzgasatmosphäre gelagert worden ist. Diese Oxidschicht ist auch aus dem TEM-Bildkontrast ersichtlich [Enn03]. Die Intensität des Sauerstoff-Signals ist zwar deutlich geringer als jene des Cobalts, aber über den gesamten Linescan vorhanden. Dies deutet eher auf eine gleichmäßige Oxidation der Cobalt-Partikel hin als auf eine core-shell-Struktur.

An der Sauerstoff-Kante kann eine relative Peakzunahme der Peakintensitäten

⁵Co-Partikel auf dem untersuchten TEM-Netz entstammen einer sieben Tage alten Kolloidlösung [Enn03]

⁶Die Literaturwerte zur Sauerstoff-Absorptionskante variiert je nach Publikation zwischen 532 eV und 543 eV [Enn03]

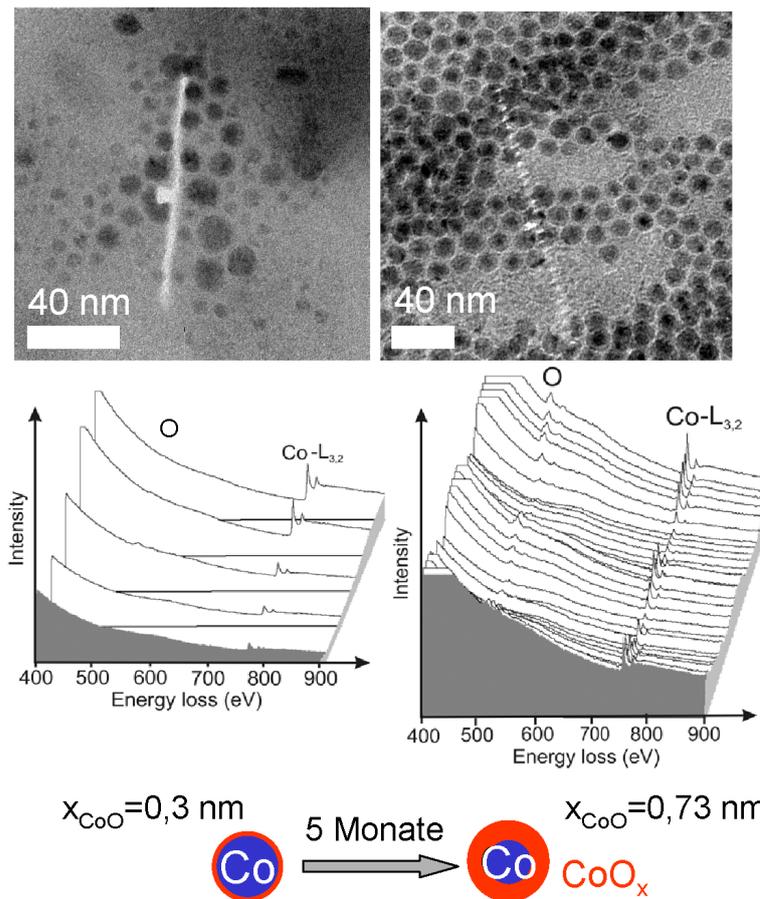


Abbildung 9.6: EEL-Spektren (unten) mit den dazugehörigen Linescans in den Hell-Feld-Bildern (oben) von Co Nanopartikeln kurz nach der Herstellung (as prepared) (linke Seite) und nach fünf Monaten (rechte Seite) [Enn03, HSE⁺ 04]. Die gegebenen Oxidschichtdicken entstammen der Abschätzung aus Abb. 9.5 nach Gl. 9.3. Eine quantitative Bestimmung des Sauerstoffes ist nicht möglich, jedoch kann eine relative Peakzunahme der Peakintensitäten vom as-prepared-Zustand zum gealterten Zustand beobachtet werden, die ungefähr einer Verdopplung der Oxidschichtdicke entspricht.

vom as-prepared-Zustand zum gealterten Zustand beobachtet werden, die in etwa einer Verdopplung der Oxidschichtdicke entsprechen könnte. Nach Gleichung 9.3 und Graph 9.5 würde eine bestehende Oxidhülle nach fünf Monaten eine Dicke von schätzungsweise 0,73 nm haben [HSE⁺04].

Das Ergebnis von der Oxidationsstabilität der Teilchen nach 13 Wochen ist in Hinblick auf eine Anwendbarkeit von Co-Nanopartikel z. B. in der Medizin wichtig [RBH⁺]. Da wie gezeigt die Co-Partikel nicht vollständig durchoxidieren, verlieren sie ihre magnetischen Eigenschaften auch lange nach der Herstellung nicht. Um eine core-shell-Struktur nachweisen zu können, müßten weitere Untersuchungen zur Oxidation erfolgen.

9.4 Fazit

Wie gezeigt werden konnte, sind die Co und FeCo-Teilchen aus Abschnitt 7 supermagnetisch bei Raumtemperatur, wenn sie Teilchendurchmesser unterhalb des superparamagnetischen Limits haben, andernfalls sind die Partikel ferromagnetisch. Aufgrund von bimodalen Teilchengrößenverteilungen kann das magnetische Verhalten durch eine Superposition von SP und FM angepaßt werden.

Für Co und FeCo-Partikel ist aus dem *Langevin*-Fit der normierten $M(H_{ext})$ -Verläufe, bei dem die kompletten Teilchengrößenverteilungsfunktionen aus den TEM-Statistiken eingehen, der Grad der Oxidation der Partikel abgeschätzt worden. Sowohl die Co als auch FeCo-Teilchen oxidieren nicht vollständig durch, obwohl die FeCo-Cluster oxidationsempfindlicher sind. EELS-Analysen haben eine gleichmäßige Oxidation der 10 nm großen Cobalt-Partikel ergeben, die jedoch nach 13 Wochen resistent gegen weitere natürliche Oxidationsprozesse sind.

Kapitel 10

Phasenanalyse von FeCo

Die Teilchenzusammensetzung von FeCo-Nanopartikeln ist mittels EELS und EDX-Messungen im Nanoprobe mode im HR-TEM erhalten worden. Die EDX-Meßserien ergeben eine Abhängigkeit der FeCo-Konzentration von der mittleren Teilchengröße. Daraufhin sind Konzentrationsabweichungen als Funktion der Standardabweichung der Teilchengrößenverteilung simuliert worden.

Diese Resultate haben weitere quantitative Untersuchungen im Rahmen des erweiterten *LaMer*-Modells motiviert, so daß die Zersetzungsraten der Metallcarbonylprecursoren mit Hilfe von FT-IR-Spektroskopie bestimmt worden sind. Die experimentellen Daten werden in das Modell eingegeben, um den Bildungsprozeß der Partikel, bestehend aus der Ausbildung von zwiebelschalen ähnlichen Schichten aus reinem Eisen und FeCo, modellieren und visualisieren zu können. Konsequenzen und Modifikationen für die Herstellung von Kolloiden werden erläutert.

Daran schließen sich Kristallstrukturanalysen und Magnetisierungsmessungen an, um die Diskussion, ob es sich um core-shell-Teilchen oder legierte Teilchen handelt, zu vertiefen. Der Legierungsbeweis wird über die Analyse von Gitterabbildungen und über einen $M(H_{ext})$ -Fit geführt. Ein Vergleich der nach dem erweiterten *LaMer*-Modell berechneten experimentell bestimmten Werte der Sättigungsmagnetisierung als Funktion des Teilchendurchmessers schließt die Auswertung ab.

10.1 Chemische Zusammensetzung

10.1.1 EELS

In Abbildung 10.1 sind EEL-Spektren von FeCo-Teilchen gezeigt [SEH⁺05], die von W. SAIKALY und G. THOMAS aufgenommen worden sind. Die dazugehörigen Hell-Feld-Bilder dokumentieren den Verlauf der Linescans während der eigentlichen Messung. Die $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens liegen bei 708 eV und 721 eV und

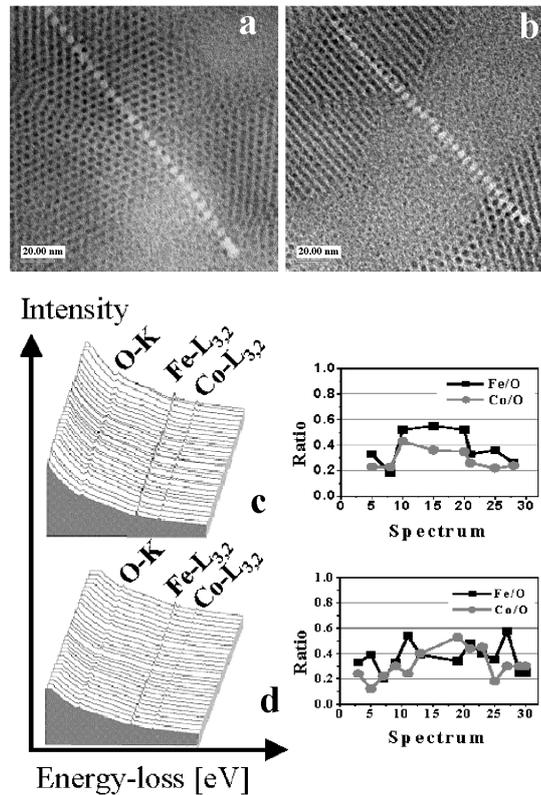


Abbildung 10.1: Hell-Feld-Bilder (a,b) von FeCo-Nanopartikeln und die dazugehörigen EEL-Spektren [SEH⁺ 05]. Die Verhältnisse von Eisen zu Sauerstoff Fe/O bzw. Cobalt zu Sauerstoff Co/O in (c,d) gegeben.

die L_{3,2}-Kanten des Cobalts bei 778 eV und 794 eV. Die Identifikation beider Elemente in den EEL-Spektren bringt, zusammen mit den Resultaten der EDX-Messungen, den experimentellen Nachweis, daß die FeCo-Nanopartikel, die nach *FeCo-PM1* hergestellt worden sind, legiert sind.

Im Gegensatz zur EELS-Analyse von FePt-Teilchen (vgl. Abschnitt 11.3.6), kann bei genauerer Betrachtung der Konzentrationsverhältnisse von Fe/O und Co/O quer über das Spektrum gesehen werden, daß der Grad der Oxidation in den Bereichen mit kleineren Partikeln geringer ist. In diesen Bereichen sind die Partikel als solche nicht deutlich auszumachen. Teilweise ist der Spot des Elektronenstrahls bei der Messung größer als die zu untersuchenden Partikel, so daß die EELS-Resultate nicht so schön sind, wie beispielsweise jene für die größeren Co-Partikel aus Abschnitt 9.3.1.

10.1.2 EDX

Um die Komposition von legierten Partikeln bestimmen zu können, sind ortsaufgelöste, elementspezifische Messungen der Zusammensetzung von FeCo-

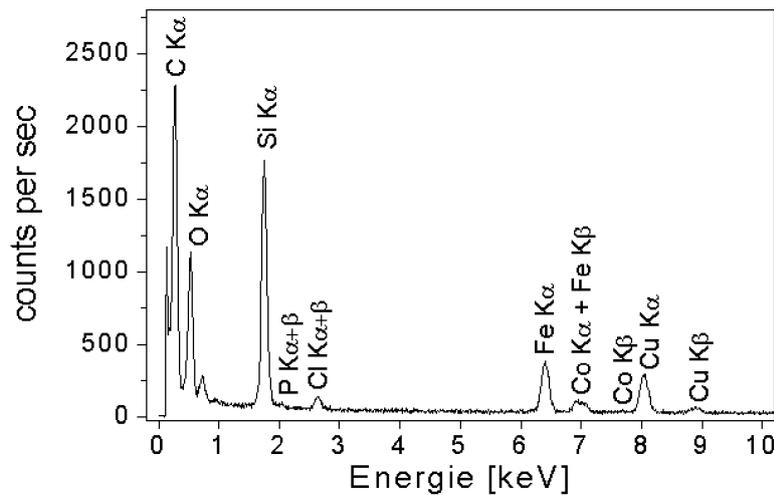


Abbildung 10.2: Ein EDX-Spektrum aus einer Meßserie zum Nachweis, daß es sich um legierte FeCo Nanopartikel handelt [SEH⁺03b]. Es ist unter Hochauflösungsbedingungen im TEM im Nanoprobe mode mit einer Spotsizes von 12 nm aufgenommen worden. Die Messung hat für die as prepared Partikel eine Zusammensetzung von Fe₈₄Co₁₆ (found) ergeben, obwohl das nominelle molare Verhältnis 3 : 1, nämlich Fe₇₅Co₂₅ (charged), für die Einwaage der Substanzen gewesen ist [?, SEH⁺05].

Nanokristallen durchgeführt worden.

Systematisch sind EDX-Messungen im sog. Nanoprobe mode im HR-TEM mit einer sehr geringen Spotsizes durchgeführt worden, so daß immer nur einige wenige Partikel zur Messung beitragen. Die Messungen sind an mehreren Orten der betreffenden Probe durchgeführt worden, entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 6.

In Abb. 10.2 ist ein typisches EDX-Spektrum mit einer Spotsizes von 12 nm gezeigt, was einer Detektion von ca. fünf Teilchen entspricht [SEH⁺05]. Die chemische Quantifizierung dieses Spektrums hat ergeben, daß es sich um Fe₈₄Co₁₆ (found) handelt, obwohl ursprünglich ein nominelles molares Verhältnis von 3 : 1, nämlich Fe₇₅Co₂₅ (charged), eingewogen worden ist. Die zusätzlichen Peaks wie C, O, Si, P, Cl oder Cu, die neben denen von Eisen und Cobalt identifiziert worden sind, werden durch den Probenhalter, das TEM-Grid, durch die Reste des eingetrockneten Lösungsmittels oder durch die Liganden verursacht.

Interessanterweise haben die EDX-Meßserien ergeben, daß in den meisten Fällen bei kleinen FeCo-Teilchen, die Fe-Konzentration (found) in den Partikeln höher ist, als nach den entsprechenden Fe-Precursor-Anteilen (charged) zu erwarten gewesen wäre. Die EDX-Meßserien ergeben einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Konzentration der Teilchen und der Durchschnittsgröße der Teilchen. Wie in Abb. 10.10 zu sehen ist, sind die Teilchen um so Eisenreicher, je kleiner die Teilchen sind.

Um einen Einblick in den Mechanismus der Legierungsbildung zu bekom-

men, müssen die EDX-Ergebnisse weiter interpretiert werden. Bei den verschiedenen Erklärungsmodellen soll im Vordergrund stehen, ob die Teilchen homogen legiert sind oder in einer core-shell-Struktur existieren. Es wird für die weiteren Betrachtungen davon ausgegangen, daß die Zersetzungsraten der Precursoren Fe(CO)₅ und Co₂(CO)₈ in der frühen Phase der Partikelsynthese die Wachstumskinetik und Partikelbildung stark beeinflussen.

10.1.3 Simulation zur chemischen Zusammensetzung

Da am Philips CM Super TWIN keine Raster-Einheit (STEM) oder Energie-Filter integriert sind, die EELS, EFTEM, EDX-Linescans oder chemisches mapping erlauben, wird versucht, die EDX-Ergebnisse mit Hilfe einer Simulation zu erklären.

Eine sehr einfache Vorgehensweise besteht darin, sich zu überlegen, wie die Materialzusammensetzung einiger weniger legierter Partikel beispielsweise als Funktion der Teilchengröße ist. So können homogen legierte Teilchen von core-shell-Partikeln unterschieden werden (Abbildung 10.3(c)). Die Beobachtung, daß die größeren Teilchen in allen Fällen ein molekulares Verhältnis von 1 : 1 zeigen, erschwert eine weitere Differenzierung, jedoch entspricht der Fall C am ehesten den experimentellen EDX-Ergebnissen.

Eine bessere theoretische Abschätzung zur chemischen Zusammensetzung für FeCo legierte Nanopartikel beginnt bei der Simulation mit dem Fall, daß 5 nm große Partikel über den kompletten Teilchengrößenverteilungsbereich eine konstante 53,2%-ige Fe-Konzentration haben müßten, wenn sie im herkömmlichen Sinne homogen legiert wären. Die Simulation besteht nun darin, in wieweit die EDX-Zusammensetzung davon abweicht, wenn zum einen die Partikelgröße, hier beschrieben als $\langle D \rangle \pm \sigma$ (Abbildung 10.3(a),(b)), und zum anderen die Verteilungsfunktion der Teilchenstatistik die Stöchiometrie beeinflussen. Dadurch verursachte signifikante Abweichungen wären u. a. ein Merkmal für Kern-Hülle-Partikel.

Bei der Simulation werden die chemischen Zusammensetzungen von 100 fairen, zufällig ausgewählten FeCo-Nanopartikeln bestimmt. Dazu werden die betreffenden 100 Elemente entweder aus einer Gauß-Verteilung oder einer LogNormal-Verteilung genommen.

Wie in Abbildung 10.3 gesehen werden kann, ähnelt die Berechnung auf der Basis der LogNormal-Verteilung dem Ausgangszustand mehr, als die auf der Gauß-Verteilung beruhende. Dennoch wird innerhalb der Fehlerbetrachtung die Teilchenkonzentration bei Standardabweichungen bis zu 15% nicht von der Art der Partikelverteilungsstatistik beeinflusst.

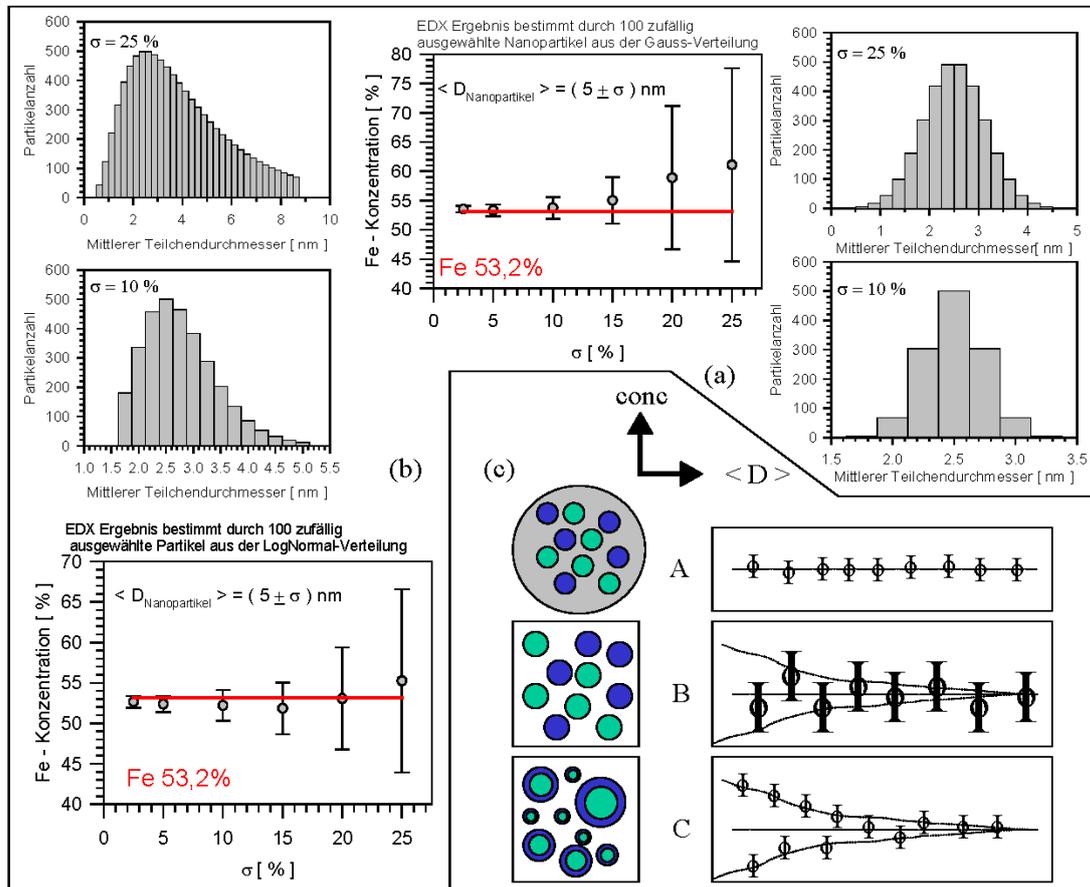


Abbildung 10.3: Simulation zur chemischen Zusammensetzung von 100 fairen, zufällig ausgewählten 5 nm großen $Fe_{53,2}Co_{46,8}$ -Nanopartikeln (EDX-Ergebnis), die entweder Gauß-verteilt (a) oder logNormal-verteilt (b) sind.

(c) Überlegungen zur Materialzusammensetzung, dargestellt durch theoretische Meßpunkte, deren statistischer Fehler variiert (veranschaulicht durch Fehlerbalkenlänge), und „guide to the eye“-Linien einiger weniger legierter Partikel in Abhängigkeit der Teilchengröße. A: Gezeigt ist der mikroskopische Aufbau eines homogen legierten Teilchens, das zu gleichen Teilen durchmisch ist. Bei einer Partikelansammlung erhalte man ein relativ konstantes Ergebnis mit nur geringen Abweichungen. B: Würde es sich bei Partikelensembles um reine Fe und Co-Cluster handeln, die nebeneinander koexistieren, dann hätte man große Abweichungen, da die detektierte Anzahl der Einzelsorten im jeweiligen Elektronenspot variiert. C: Bestünden die Teilchen aus einem Kern mit Hülle, dann wären die Abweichungen gering und die größeren Teilchen würden ein molares Verhältnis von 1 : 1 annehmen. Diese Vorstellung kommt den experimentell bestimmten Ergebnissen am nächsten.

10.2 Modelle zur Legierungsbildung

Im Gegensatz zu FePt-Partikeln, die unterschiedliche thermodynamische Daten haben, könnte eine Kern-Hülle-Struktur von FeCo-Teilchen aufgrund der ähnlichen Oberflächenenergien des Eisens und des Cobalts mit der klassischen Keimbildungstheorie nicht erklärt werden.

Um die Bildung von legierten FeCo-Teilchen besser verstehen zu können und der Fragestellung nachzugehen, ob die kleinen Fe_xCo_{1-x}-Partikel immer eisenreicher sind, wie EDX-Messungen zeigen und was auf eine inhomogene Mischung der Legierungskomponenten hindeutet (s. Abschnitt 10.1.2), sind verschiedene andere Ansätze gemacht worden:

1. *Thermodynamisches Modell*: Die Legierung der Partikel wird aufgrund der Keimbildung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Bildungsenthalpien ΔH der Metallcarbonyle erklärt [SEH⁺03b].
2. *Erweitertes LAMER-Modell*: Kinetisches Modell der Legierungsbildung nach LAMER [LD50]. Aus den gemessenen Zersetzungsraten der Metallcarbonyle ist die Legierungsbildung simuliert worden [HSE⁺04, HSE⁺05, SEH⁺03a].

Thermodynamisches Modell

Bei der Betrachtung der thermodynamischen Daten der Metallcarbonyle [Nis] wird sofort klar, daß das Co₂(CO)₈ 1,7-mal stabiler als das Fe(CO)₅ ist [SEH⁺03b]. Die Bildungsenthalpien sind im Einzelnen $\Delta H = -298,8$ kJ/mol für Di-cobalt-octa-carbonyl und $\Delta H = -175,2$ kJ/mol für Eisen-penta-carbonyl. Deswegen kann bei diesem einfachen thermodynamischen Modell davon ausgegangen werden, daß beim Einsetzen der Nukleationsphase mehr Fe-Atome als Co-Atome vorhanden sind. Als Konsequenz daraus würden sich Eisen-reichere Partikel (found) als erwartet ergeben, wenn beide Precursoren im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 (charged) eingewogen worden sind.

Dies ist so zu verstehen, daß sich zu Anfang der Nukleation die Fe-Nukleationskeime zu einem metallischen Kern zusammenlagern. Mit fortschreitender Reaktionszeit lagern sich, wegen der später einsetzenden Zersetzung des Di-cobalt-octa-carbonyls, zusätzlich Co-Atome an, so daß sich um den reinen Fe-Kern eine (Fe_xCo_{1-x})-Hülle ausbildet. Dieser zwiebelschalenartige Teilchenaufbau wird immer Co-haltiger, je länger die Partikel wachsen können und je größer die Partikel werden [SEH⁺03b].

Tatsächlich zeigen EDX-Messungen, daß für größere Teilchendurchmesser sich die Teilchenzusammensetzungen (found) der nominalen Zusammensetzung von Fe₅₀Co₅₀ (charged) annähern.

Ein Nachteil der Verwendung von thermodynamischen Wachstumsmodellen

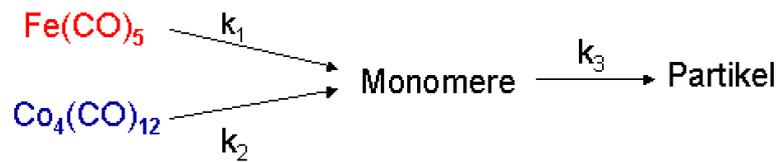


Abbildung 10.4: Konzeptionelles Schema des erweiterten LaMer Modelles [LD50]. Die gemessenen Daten der Zersetzungen ($k_{1,2}$ =Zersetzungsrate) der an der Reaktion beteiligten Precursoren werden als Input in das kinetische Modell gesteckt. Die sich dadurch gebildeten Monomere reagieren miteinander zu Partikeln und das Partikelwachstum wird über die Bildungsrate k_3 definiert [HSE⁺04, HSE⁺05].

ist, daß beispielsweise in keinem Modell der Einfluß von Liganden berücksichtigt wird. Der tatsächliche Bildungsprozeß, der zu legierten Nanopartikeln führt, ist vor allem wegen der Tenside sicherlich viel komplexer als das thermodynamische Modell. Deswegen sind die Untersuchungen zur Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von der Partikelgröße noch vertieft worden.

Erweitertes *LaMer*-Modell

Das Modell von LAMER [LD50] ist für die Legierungsbildung von FeCo-Teilchen unter den Voraussetzungen erweitert worden, daß zwei reaktionsbestimmende Precursoren sich simultan zersetzen [HSE⁺04, HSE⁺05, SEH⁺03a]. Hierbei werden die größenabhängigen elementaren Zusammensetzungen der FeCo-Nanopartikel, die experimentell mittels EDX im Nanoprobe mode quantifiziert worden sind (Abschnitt 10.1.2), über die Zersetzung der Precursoren, die Ausbildung von Monomeren und das Partikelwachstum behandelt.

Aus FT-IR-Absorptionsspektren können direkt die Zerfallsraten der an der Reaktion teilnehmenden Carbonyle berechnet werden.

Das die Reaktionsverläufe beschreibende erweiterte *LaMer*-Modell startet mit einer simultanen Zersetzung zweier Precursoren [A] und [B]. Die Voraussetzungen für den gemachten Ansatz sind eine irreversibel ablaufende Reaktion, sowie eine Reaktion erster Ordnung, die durch die entsprechenden Zersetzungsrate k_1 und k_2 ausreichend charakterisiert werden kann.

Die Reaktionsprodukte, was z. B. die freien elementaren, metallischen Atome der Sorte A bzw. B sein können, sind nach LAMER die Monomere und in diesem Fall Keime, die einem Zustand [C] zugeordnet werden können. Die Anteile der Sorten A und B, Eisen zu Cobalt, gelten hierbei als gleichwahrscheinlich, so daß im konkreten Fall der beiden Metallcarbonyle aufgrund ihrer ähnlichen thermophysikalischen Eigenschaften die unterschiedlichen Monomer-Sorten nicht unterschieden werden. Diese Monomere gelten als „building blocks“ für die Partikelbildung.

Die Entstehung der finalen Nanopartikel [D] kann mit einer Bildungsrate k_3

beschrieben werden, wobei die Entstehungsreaktion ebenfalls ein Prozeß erster Ordnung ist. Um der Hypothese einer stationären Reaktion gerecht zu werden, ist angenommen worden, daß die Bildungsrate k_3 signifikant größer sein muß als die Zersetzungsraten der Precursoren k_1 und k_2 . Die Zersetzungsraten können wie in Gl. 10.1 beschrieben werden und unabhängig voneinander gelöst werden (Gl. 10.2):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \text{und} \quad \frac{d[B]}{dt} = -k_2[B] \quad (10.1)$$

$$[A] = [A]_0 \exp^{-k_1 t} \quad \text{und} \quad [B] = [B]_0 \exp^{-k_2 t} \quad (10.2)$$

Hierbei bezeichnen $[A]_0$ und $[B]_0$ die Mengen, die zu Beginn der betrachteten Reaktionsprozesse bei einem beliebig gewählten Startpunkt $t = 0$ vorhanden sind. Bei einer analogen Behandlung der entsprechenden Größen für $[C]$ erhält man aus der Differentialgleichung $d[C]/dt$ (Gl. 10.3) durch einsetzen der Lösungen aus Gl. 10.2 die Gl. 10.4:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A] + k_2[B] - k_3[C] \quad (10.3)$$

$$[C] = -\frac{k_1[A]_0}{k_1 - k_3} \exp^{-k_1 t} - \frac{k_2[B]_0}{k_2 - k_3} \exp^{-k_2 t} + \frac{k_1 k_2 [A]_0 + k_1 k_2 [B]_0 - k_1 k_3 [A]_0 - k_2 k_3 [A]_0}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \exp^{-k_3 t} \quad (10.4)$$

Wegen des Massenerhaltungsgesetzes gilt für den Zustand $[D]$ (Gl. 10.5):

$$[D] = [A]_0 + [B]_0 - [C] - [A] - [B] \quad (10.5)$$

Damit läßt sich die Wachstumsrate $v(t)$ der Nanopartikel bestimmen zu (Gl. 10.6):

$$v(t) = \frac{d[D]}{dt} \quad (10.6)$$

Das Verhältnis der Atome der verschiedenen Sorten A und B zueinander soll für alle Monomere repräsentativ sein. Somit wird als weitere, von der Reaktionszeit abhängige Größe $x(t)$ (Gl. 10.7) eingeführt. $x(t)$ ist der Quotient der Zersetzungsraten als Funktion der Zeit und beschreibt die Rate A : B für jeden beliebigen Wachstumsmoment.

$$x(t) = \frac{d[A]/dt}{d[B]/dt} = \frac{k_1[A]}{k_2[B]} \quad (10.7)$$

Daraus lassen sich die zeitabhängigen Anteile $a(t)$ und $b(t)$ der Atome der Sorte A bzw. B bestimmen (Gl. 10.8):

$$a(t) = 1 - b(t) \quad , \text{ wobei } \quad b(t) = \frac{1}{x(t) + 1} \quad (10.8)$$

Die individuellen Wachstumsraten der Atome der Sorten A und B, die zum Wachstum der Nanopartikel [D] beitragen, ergeben sich aus (Gl. 10.9):

$$v_a(t) = a(t) \cdot v(t) \quad \text{und} \quad v_b(t) = b(t) \cdot v(t) \quad (10.9)$$

Wird nun ein Zeitintervall für die Reaktion betrachtet, das den Startpunkt¹ t_i und den Endpunkt² t_f hat, dann läßt sich die Zusammensetzung der Nanopartikel in Abhängigkeit der Atom-Anzahlen der Sorten A und B angeben. Dazu muß, wie in den Gleichungen 10.10 gegeben, über die einzelnen Wachstumsraten integriert werden:

$$n_A = \int_{t_i}^{t_f} v_A(t) dt \quad \text{bzw.} \quad n_B = \int_{t_i}^{t_f} v_B(t) dt \quad \text{oder} \quad n = n_A + n_B = \int_{t_i}^{t_f} v_n(t) dt \quad (10.10)$$

Unter der Annahme, daß der Teilchendurchmesser proportional zur dritten Wurzel der gesamten Atom-Anzahl eines Nanopartikels ist, $r \sim \sqrt[3]{n}$, kann die Zusammensetzung als Funktion der Teilchengröße berechnet werden.

In der prinzipiellen Darstellung (Abb. 10.4) sind bereits die Ergebnisse zur Untersuchung der reaktions-bestimmenden Precursoren bei der FeCo-Nanopartikelherstellung nach Methode *FeCo-PM1* (Abschnitt 10.3.2) berücksichtigt worden.

10.3 Reaktionskinetik mittels FT-IR

Anhand von FT-IR-Spektren ist die Ligandenanbindung der Ölsäure an FeCo-Partikel untersucht worden. Zudem ist die Reaktionskinetik von $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ -Nanopartikeln mittels FT-IR an Proben, die repräsentativ für den Synthesablauf sind, untersucht worden. Für die Meßserien sind Proben genommen worden, die zu unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten aus der Reaktionslösung entnommen worden sind. Sie dienen als Grundlage für die Bestimmung von Zersetzungsraten der Metallcarbonylprecursoren.

¹i = initial

²f = final

10.3.1 Anbindung der Ölsäure

Ausgehend von den FT-IR-Ergebnissen³ zur Überprüfung der Anbindung von Liganden, eine Mischung von Ölsäure und Ölämin, an FePt-Partikel in [SLJW03], ist die Anbindung der Ölsäure im Rahmen dieser Arbeit an FeCo-Partikeln in Lösung untersucht worden.

Ein Vergleich des FT-IR-Spektrums von Ölsäure@FeCo mit den selbst aufgenommenen Referenzen Stearinsäure, Ölsäure und Co-Stearat (Abb. 10.5) und den Literaturdaten aus [SLJW03] ergibt, daß keine *cis/trans*-Isomerisierungsreaktion der Ölsäure beobachtet worden ist. Während die Bande $\nu(-CH=) = 3005 \text{ cm}^{-1}$ für die *cis*-Doppelbindung sowohl bei der Referenz als auch bei der adsorbierten Ölsäure vorhanden ist, fehlen die Banden⁴ für die *trans*-Doppelbindung. Möglicherweise ist die Isomerisierung temperaturabhängig, denn Shukla *et al.* haben sie nur während der Synthese, $T(FePt) = 286 \text{ }^\circ\text{C}$, beobachten können und z. B. nicht bei Raumtemperatur. Im Fall der FeCo-Partikel-Herstellung ist die Reaktionstemperatur mit $T(FeCo) = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls niedriger. Eine Katalyse durch das Pt im Fall der FePt-Teilchen könnte einen *cis/trans*-Übergang auch erklären [Woj].

Nach [SLJW03] bindet die Ölsäure entweder verbrückend, so daß beide Sauerstoffatome an der Partikeloberfläche anbinden, oder nicht verbrückend an, so daß nur ein Sauerstoffatom an der Oberfläche anbindet und es ein freies Carbonyl ($-C=O$) gibt. Beide Bindungsformen können an folgenden Schwingungsmoden identifiziert werden: verbrückend $\nu(-COO)$ bei 1553 cm^{-1} und nicht verbrückend $\nu(-C=O)$ bei 1709 cm^{-1} . Während die verbrückende $\nu(-COO)$ -Bande stark ausgeprägt ist, gibt es im Gegensatz zu den Referenzen Ölsäure und Stearinsäure keine freie $\nu(-C=O)$ -Bande bei Ölsäure@FeCo. Das deutet zusammen mit dem kleinen $\nu(OH)$ -Peak bei 2670 cm^{-1} , vergleiche Ölsäure-Spektrum und [SLJW03], auf eine Carboxylat-Situation wie beim Cobalt-Stearat hin [Woj].

10.3.2 Thermische Zersetzung und Zersetzungsraten

Um die kinetischen Prozesse bei der Bildung von Fe₅₀Co₅₀ Nanopartikeln besser nachvollziehen zu können, sind FT-IR Absorptionsspektren aufgenommen worden. Die Absorption ist ein Maß für die Konzentration, so daß zeitabhängig die Werte für die verschiedenen Fe- und Co-Komponenten ermittelt werden können. Auf diese Weise kann experimentell bestimmt werden, welcher Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Die relevanten Zersetzungsraten werden direkt in die Modellrechnung des erweiterten *LaMer* Modells eingesetzt.

Links in Abbildung 10.6 ist ein typisches Absorptionsspektrum gezeigt, das zu

³Post-Synthese-Lösungen mit Tensidgemisch sind im trockenen Zustand, d. h. Lösungsmittel ist immer eingetrocknet gewesen, gemessen worden [SLJW03]

⁴ $\nu(-CH=) = 3066 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(-CH=) = 3035 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(-CH=) = 3020 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(-CH=) = 970 \text{ cm}^{-1}$ [SLJW03]

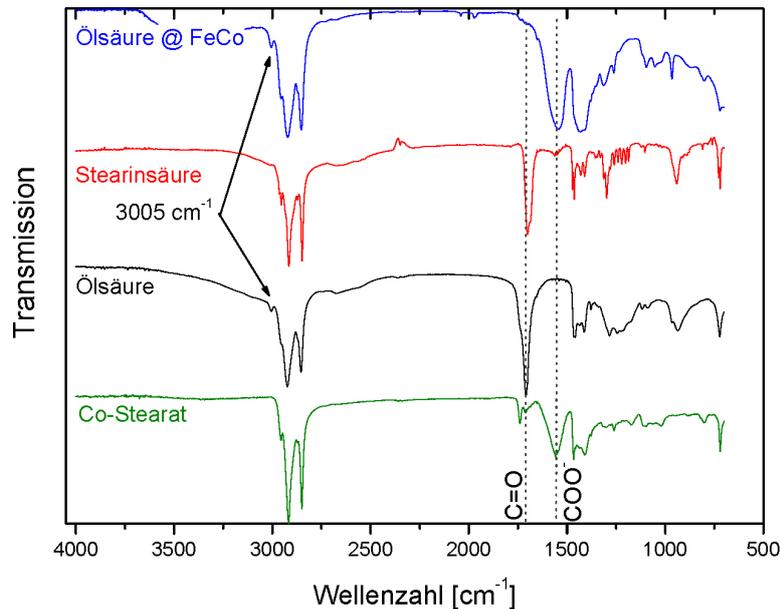
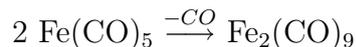


Abbildung 10.5: FT-IR-Spektren von Ölsäure@FeCo mit den selbst aufgenommenen Referenzen Stearinsäure, Ölsäure und Co-Stearat.

einer kolloidalen Reaktionslösung mit $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ Nanopartikeln (*FeCo-PM1*) gehört, wobei das Lösungsmittel Ortho-Di-chlor-benzol ist. Die gegebenen Referenzspektren gehören zu den Precursoren $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, jeweils in Hexan gelöst, und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in ortho-Di-chlor-benzol gelöst. Im Vergleich der Reaktionsproduktlösung mit den Referenzen fällt auf, daß die Peaks, die charakteristisch für das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sind, nach 30 Sekunden kaum noch vorhanden sind. Ein shift des Eisenprecursor-Peaks ist zu verzeichnen.

Die Gegebenheiten lassen sich besser erklären anhand eines zeitaufgelösten Spektrens, wie es rechts in Abbildung 10.6 gegeben ist. Im Prinzip sind eigentlich nur drei charakteristische CO-Banden für die Meßdauer von sieben Minuten zu beobachten: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 2000 cm^{-1} und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ bei 2054 cm^{-1} und bei 2064 cm^{-1} .

Der Konzentrationsgehalt des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist zwar abnehmend, jedoch verhältnismäßig stark während der Meßserie ausgeprägt. Eine deutliche Schulter am $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Peak bei 2000 cm^{-1} ist erkennbar. Dabei handelt es sich um eine Überlagerung mit der CO-Bande bei 2017 cm^{-1} des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, weil gilt:



wie in [SW80]. Obwohl das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in das stabilere $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ übergeht, bleibt $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Reaktions-bestimmend.

Auffällig ist, daß die für das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ typischen Peaks, siehe Vergleichs-

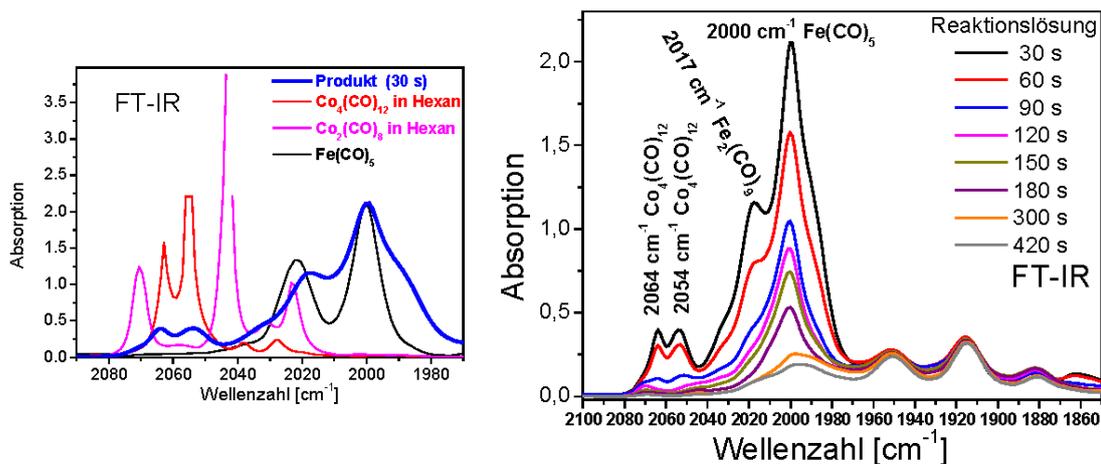


Abbildung 10.6: Zeitabhängige FT-IR Absorptionsspektren von Reaktionslösungen, aus denen die Konzentrationen der einzelnen Komponenten bestimmt werden können. Links: Reaktionslösung mit Referenzen. Rechts: Nachweis der Entstehung von stabileren Precursoren $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ aus den Reagenzien $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [HSE⁺ 04, HSE⁺ 05].

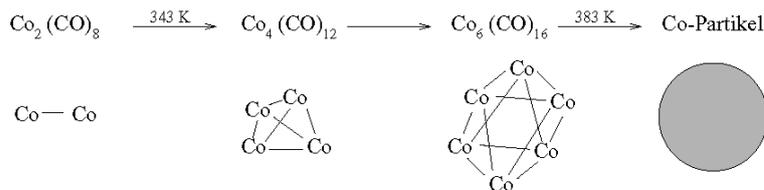


Abbildung 10.7: Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Bei den Co-Carbonylen sind nur die verbrückenden CO-Verbindungen eingezeichnet. Ausgehend von in Dekan gelöstem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Pulver werden unter Zufuhr thermischer Energie (343 K) die koordinativen (schwachen) Bindungen aufgebrochen und unter Abgabe von 4 CO bildet sich $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Bei weiter steigender Temperatur wird $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ aus 3 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gebildet. So entstehen Keime, die bei 383 K und ausreichender Zeit Co-Partikel bilden [Wie00].

spektrum in Abb. 10.6 (links), bereits nach 30 Sekunden Reaktionszeit nicht mehr vorhanden sind. Daraus kann geschlossen werden, daß das nicht stabile $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sehr schnell in das stabilere $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ übergeht.

In [BD80] wird von IR-Untersuchungen zur Stabilität und zum Gleichgewicht⁵ zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ in einer Hexan-Lösung in einem Temperaturbereich von 105...145°C unter CO-Druck⁶ berichtet.

Während in [Suv99] von einer schnellen Bildung bei $T = 50^\circ\text{C}$ des Tetracobalt-dodeca-carbonyls $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und Hexa-cobalt-hexa-deca-carbonyls $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ durch eine thermische Zersetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei der Gasphasenpräparation unter Inertgas-Atmosphäre berichtet wird, wird in [Wie00] die

⁵Die IR-Analyse unterstützt die berechneten Daten über die Gleichgewichtskonzentrationen in einem Temperaturbereich von -20...300°C [BD80].

⁶ $p(\text{CO}) = 6 \dots 14 \text{ bar}$

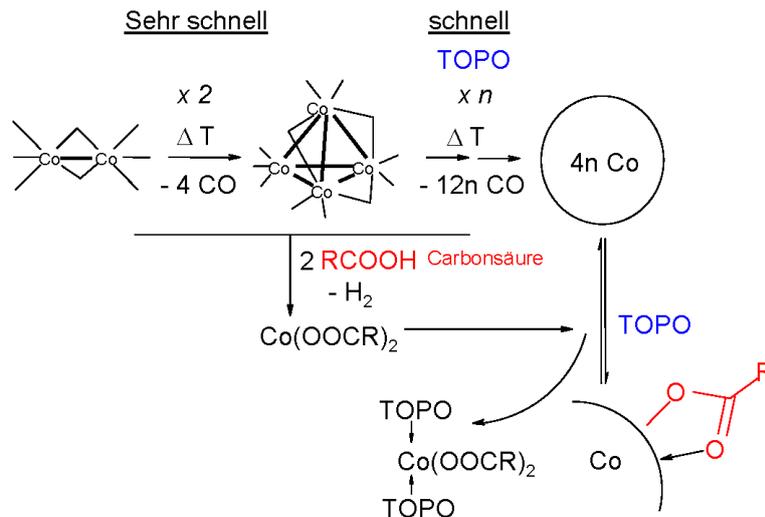


Abbildung 10.8: Möglicher Bildungsmechanismus von stabileren Co-Carbonyl-Komplexen bei der Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nach Co-PM1 unter Berücksichtigung von Nebenprodukten (Co-Oleat-Phosphinoxid Komplex). Bei den Co-Carbonylen sind sowohl die verbrückenden CO- (fette Linie) als auch die End-CO-Verbindungen (dünne Linie) eingezeichnet [Enn03, WSE⁺b].

Thermolyse von Di-cobalt-octa-carbonyl bei der Herstellung von kolloidalen Co-Lösungen beschrieben (Abb. 10.7).

In Abbildung 10.8 [Enn03, WSE⁺b] ist ein möglicher Bildungsmechanismus für Co-Nanopartikel gezeigt, der die thermische Zersetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von Ölsäure und dem aktiven Tri-n-octyl-phosphin-oxid (TOPO) (Co-PM1) beschreibt. Das Kohlenmonoxid entweicht bei der Thermolyse und als Zwischenprodukte entstehen der tetra-nukleare Cluster $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und ein Co-Oleat-Phosphin-oxid-Komplex aus der Ölsäure [WSE⁺b, Woj].

Für den Plot der Zersetzungsrate (Abbildung 10.9) wird die Konzentrationsabnahme für die entsprechenden CO-Banden als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen. Weil es sich hierbei um einen einfachen Zerfall 1. Ordnung handelt, wird die Zerfallsrate k über die Halbwertszeit $t_{1/2}$ des zeitabhängigen Konzentrationsabfalls bzw. Absorption bestimmt (Gl. 10.11):

$$k = \ln 2 / t_{1/2} \quad (10.11)$$

Je größer der Wert für die Zersetzungsrate ist, desto schneller zersetzt sich auch das Carbonyl. Da im betrachteten Fall $k(\text{Co}_4(\text{CO})_{12}) = 1,36 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, das ist der Mittelwert für die CO-Banden bei 2054 cm^{-1} und 2064 cm^{-1} , größer als $k(\text{Fe}(\text{CO})_5) = 7,52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für die CO-Bande bei 2000 cm^{-1} ist, zersetzt sich das $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ fast doppelt so schnell wie das $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

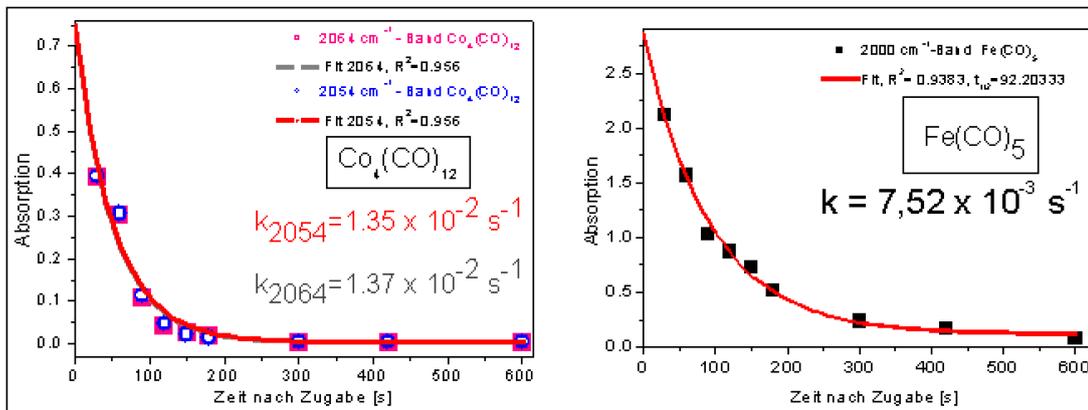


Abbildung 10.9: Bestimmung der Zersetzungsraten für $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [HSE⁺04, HSE⁺05].

10.4 Kinetisches Bildungsmodell versus Experiment

Auf der Grundlage der gemessenen Monomerkonzentrationen und Zersetzungsraten können zwei verschiedene Wachstumsraten für Eisen und Cobalt als Funktion der Zeit berechnet werden. Eine Simulation und 3D-Visualisierung für die konkreten Werte $k(\text{Co}_4(\text{CO})_{12}) = 1,36 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $k(\text{Fe}(\text{CO})_5) = 7,52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ sind in den Abb. 10.10 und 10.11 gezeigt. Unterschiedliche Zersetzungsraten führen auch zu variierenden Wachstumsraten für beide Sorten von Atomen.

Die Konsequenzen sind einerseits, daß der Partikelkern, der sich zu einem früheren Zeitpunkt des Wachstums bildet, aus dem Element des dazugehörigen, sich schneller zersetzenden Metallcarbonylprecursors besteht. Im Falle der FeCo-Synthese (*FeCo-PM1*) dominiert zu Beginn die schnellere Zersetzung des Tetra-cobalt-dodeca-carbonyls das Wachstum, das der Anfang zu einer Ausbildung einer Kern-Hülle-Struktur ist. Denn die kleineren Partikel, die wegen des sich langsamer zersetzenden $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu einem späteren Zeitpunkt ihr Wachstum beginnen, sind Eisen-reicher. So entstehen große Co-reichere Partikel und kleinere Eisen-reichere Partikel, wie es bei TEM-Analysen festgestellt worden ist. Das Ergebnis, der mittels EDX im Nanoprobe mode bestimmten Elementaranalyse, ist in Graph 10.10 aufgetragen. Die Materialzusammensetzung ist abhängig von der mittleren Teilchengröße. Der Vergleich der kinetischen Modelldaten mit den experimentellen Daten zeigt eine gute Übereinstimmung [HSE⁺04, HSE⁺05, SEH⁺03a].

Das präsentierte Modell bietet die Möglichkeit zu einer 3D-Visualisierung (Abb. 10.11). Die experimentell bestimmten Zersetzungsraten dienen als Input

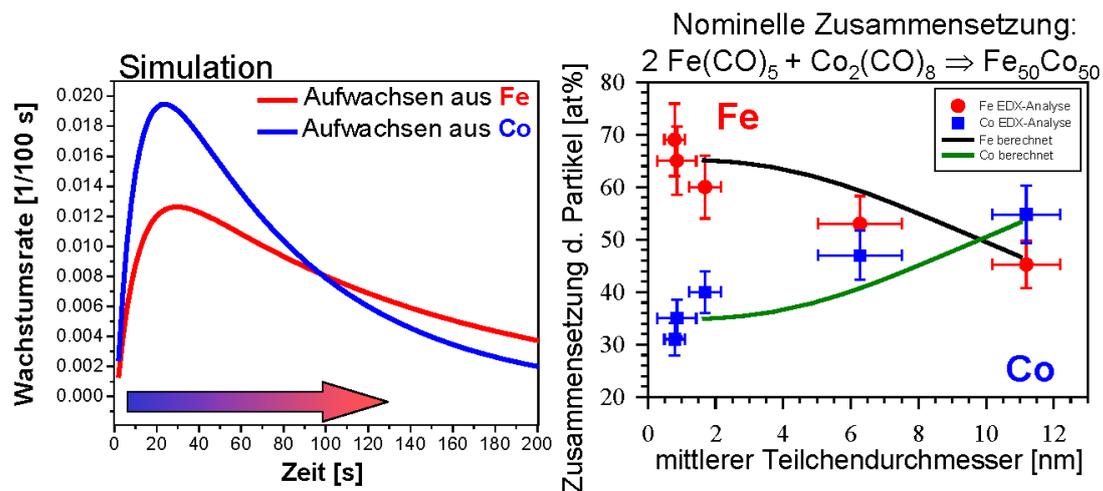


Abbildung 10.10: Links: Simulation des Partikelwachstums mit der Kenntnis über die Zersetzung der Metallcarbonylprecursoren. Der zweifarbige Pfeil soll nur Tendenzen (blau: Co-reicher, rot: Fe-reicher) der die Materialzusammensetzung dominierenden Elemente bei den sich bildenden Core-shell-Partikeln veranschaulichen.

Rechts: Die FeCo-Thermolyse (FeCo-PM1) startet mit einem nominellen stöchiometrischen Verhältnis (charged) von $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. Die Nanopartikel-Charakterisierung im TEM ergibt eine größenabhängige Materialzusammensetzung der Partikel, was auf eine Kern-Hülle-Struktur hindeutet. Die gegebenen Fehler betragen eine instrumentelle 10%-ige Ungenauigkeit bei den EDX-Messungen; und bei den mittleren Teilchendurchmessern $\langle D \rangle$ sind die aus den jeweiligen automatischen Partikeldetektionen ermittelten Standardabweichungen σ berücksichtigt worden [HSE⁺ 04, HSE⁺ 05, SEH⁺ 03a].

für die 3D-Visualisierung für unterschiedliche Partikelgrößen. Durch verschiedene Precursoren sind theoretisch unterschiedliche Teilchenzusammensetzungen erzielbar, was aber experimentell bisher auf der mikroskopischen Ebene so nicht nachgeprüft worden ist. Trotzdem erklärt das einfache Modell den beobachteten funktionalen Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Teilchengröße [HSE⁺04]. Eine Kern-Hülle-Struktur kann eventuell auch durch spätere Legierungsprozesse noch verloren gehen, denn diese Betrachtung begründet sich auf die Partikelbildung in dem frühen Stadium der Reaktion.

10.5 Folgen für die Herstellung

Mit den Kenntnissen der vorherigen Abschnitte liegt nun eine Zielsetzung darin, Eisen-Metallcarbonylprecursor zu finden, die sich ähnlich oder genauso schnell zersetzen, wie die in die Reaktion eingehenden Co-Precursoren. Dadurch sollen die Partikel nicht mehr vermehrt in einer Kern-Hülle-Struktur legieren, sondern im Idealfall homogen.

K. WOJZYKOWSKI [WSE⁺a] hat mehrere Fe-Precursoren getestet, die sich schneller als Fe(CO)₅ zersetzen. In [WSE⁺b] thematisiert WOJZYKOWSKI die starke Abhängigkeit der Zersetzungsrate von Fe(CO)₅ von der TOPO-Konzentration. Jedoch beeinflusst der Ligand das weitere Partikelwachstum nicht [WSE⁺a].

Die in Betracht kommenden Fe-Precursoren sind vom Typ Fe(CO)₄L, wobei L für einen Donor-Ligand steht, der die Fe-CO-Bindung schwächen soll. Die Synthesebeschreibung, wie aus dem Fe₃(CO)₁₂ das Fe(CO)₄OP(Oct)₃ entsteht, ist in [WSE⁺a] zu finden. Ein optimaler Precursor scheint das Fe(CO)₄OP(Oct)₃ mit einer, mittels FT-IR⁷ bestimmten, Zersetzungsrate von $k(\text{Fe}(\text{CO})_4\text{OP}(\text{Oct})_3) = (1,82 \pm 0,39) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ zu sein. Dem Modell entsprechend könnte die schnellere Zersetzung zu einer umgekehrten core-shell-Struktur von FeCo-Partikel führen (Abb. 10.11), was zur Zeit noch nicht experimentell belegt ist. Sobald dies geschehen ist, kann mit dem neuen Wissen über die Precursor-Zersetzung das „chemische Design“ von legierten FeCo-Nanopartikeln optimiert und systematisch charakterisiert werden.

10.6 Legierungsnachweis über Gitterabbildung

Eine Gitterabbildung eines einkristallinen 11 nm großen Fe_(45±4,5)Co_(55±5,5)-Nanokristalls (*FeCo-PM1*), dessen Zusammensetzung mit EDX bestimmt worden ist, ist in Abb. 10.12 zu sehen [HSE⁺04, HSE⁺05, SEH⁺03a]. Aus dem Kontrast des Hell-Feld-Bildes ist keine Kern-Hülle-Struktur auszumachen. Ein Gitterebenenabstand von $d_{hkl} = (1,928 \pm 0,2) \text{ \AA}$ konnte gemessen werden. Nach der

⁷T = 182°C, CO-Bande bei 1998 cm⁻¹

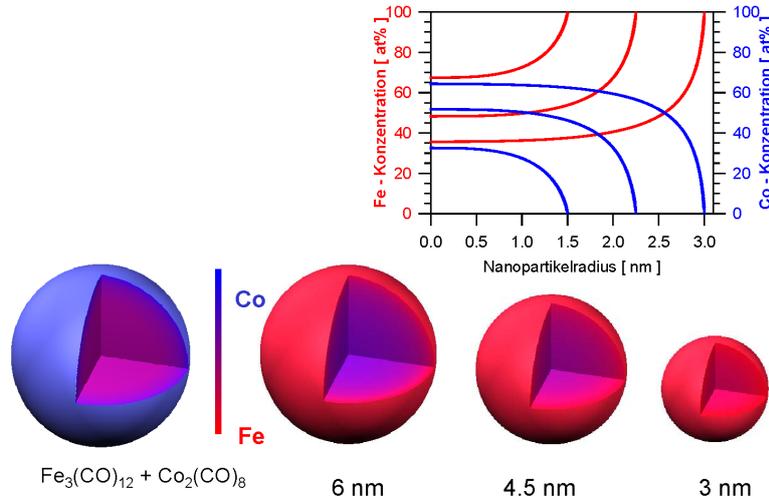


Abbildung 10.11: Die experimentell bestimmten Zersetzungsdaten dienen als Input für das Modell und die 3D-Visualisierung [WSE⁺a]. Unten: Die Zersetzungsrate des bei der Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entstehenden $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ist konstant: $k(\text{Co}_2(\text{CO})_8) = 1,36 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, nur die Fe-Precursoren werden variiert. Links: $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit $k(\text{Fe}(\text{CO})_4\text{OP}(\text{Oct})_3) = 1,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Rechts: $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $k(\text{Fe}(\text{CO})_5) = 7,52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für unterschiedliche Partikelgrößen. Oben: Konzentrationsgradient quer durch die modellierten 3D-Sphären aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{Fe}(\text{CO})_5$.

Auswahlregel für bcc-Orientierung [Mac99] und der Regel von Vegard [Veg21] ist der Gitterparameter a berechnet worden (Gl. 10.12):

$$a_{\text{berechnet}} = \left(\frac{a_{\text{Fe}}^{\text{bcc}}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot \frac{p}{100} + \frac{a_{\text{Co}}^{\text{hcp}}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \cdot \frac{p - 100}{100} \right) \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (10.12)$$

(p den Anteil an Eisen).

Für die gemessene Zusammensetzung $\text{Fe}_{(45 \pm 4,5)}\text{Co}_{(55 \pm 5,5)}$ konnte die berechnete Gitterkonstante a als ungeordnete bcc (011) - Orientierung, die magnetische α -Fe-Phase, mit einem 4,38%-Fehler relativ zum Gitterparameter, der zu einer $\text{Fe}_{44,8}\text{Co}_{55,2}$ -Zusammensetzung gehört, identifiziert werden.

$$d_{\text{HR-TEM}}^{(011)} = f_V^{\text{hcp-Co}} \cdot d_{\text{hcp-Co}}^{(011)} + (1 - f_V^{\text{hcp-Co}}) \cdot d_{\text{bcc-Fe}}^{(011)} \quad (10.13)$$

Um auszuschließen, daß es sich nicht doch um Kern-Hülle Partikel handelt, ist nach Gl. 10.13 der Volumenbruchteil $f_V^{\text{hcp-Co}}$ von Cobalt auf 89,2% abgeschätzt worden. Demnach müßten bei der gegebenen Kristallrichtung die Teilchen einen etwa 90%-Volumenbruchteil Cobalt haben, was aber im Widerspruch zum EDX-Ergebnis steht. Also sind die FeCo-Teilchen wirklich legiert.

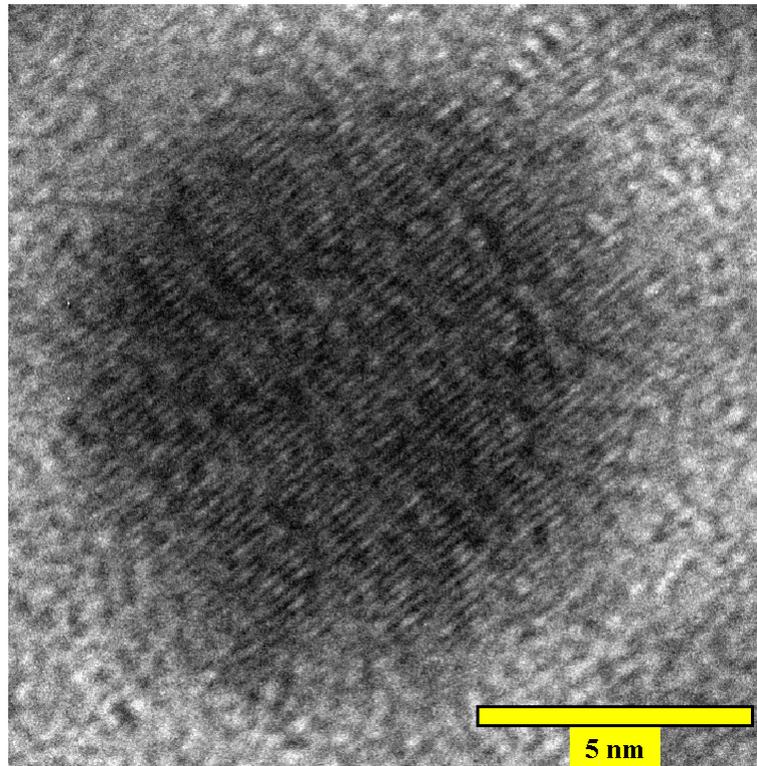


Abbildung 10.12: HR-TEM Hell-Feld-Bild eines 11 nm großen Fe₄₅Co₆₅-Nanopartikels, das in der bcc (011) - Phase kristallisiert ist [HSE⁺ 04, HSE⁺ 05, SEH⁺ 03a].

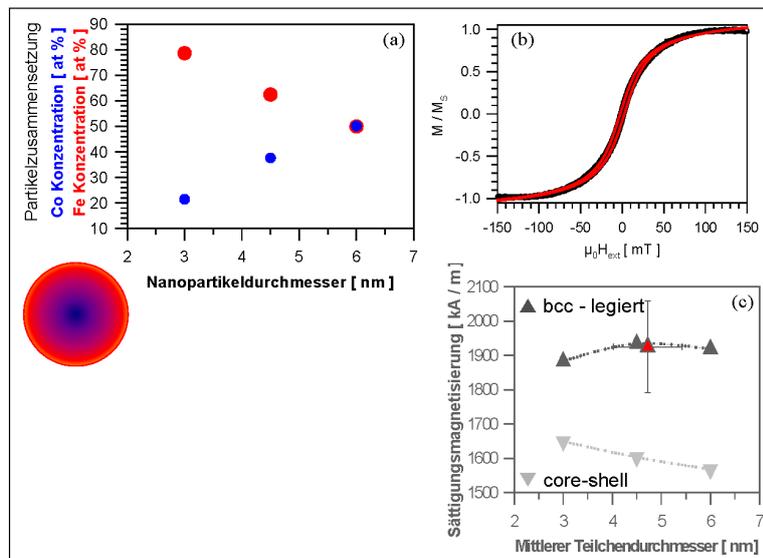


Abbildung 10.13: $M(H_{ext})$ -Fit von FeCo-Partikeln, die in Abb. 7.7 zu sehen sind, [SEH⁺ 03b].

10.7 Zugang zur Legierungsbildung über $M(H_{ext})$ -Fit

In Abschnitt 10.4 sind unterschiedliche Modelle, die das Legierungsverhalten von FeCo-Partikeln erklären helfen sollen, vorgestellt worden. Beide Varianten gehen von einer core-shell-Struktur der Partikel aus, was nun anhand des magnetischen Verhaltens diskutiert werden soll. Da es im Falle der Nanopartikel schwierig ist, die Magnetisierung experimentell zu bestimmen, wird wie folgt vorgegangen.

Es wird angenommen, daß die Partikel eine Zwiebschalenstruktur mit einem Co-Kern und einer Hülle haben, bei der die Fe-Konzentration zum Rand hin zunimmt (Abb. 10.13 und 10.11). Desweiteren gilt, daß die Partikelzusammensetzungen von der Teilchengröße (Abb. 10.13(a)) abhängig sind.

Die in Abbildung 10.13(b) gezeigte, normierte Raumtemperatur-Magnetisierungskurve ist mit Gl. 9.2, bestehend aus einem superparamagnetischen und einem ferromagnetischen Beitrag, gefittet worden. Die benutzten Teilchengrößenverteilungen resultieren aus TEM-Auswertungen (Abschnitt 7). Hierbei handelt es sich um die Fe₅₅Co₄₅-Partikel, die in Abbildung 7.7 gezeigt sind.

Nun können die Sättigungsmagnetisierungen als Funktion des Partikeldurchmessers für die zwei in Frage kommenden Fälle, d. h. entweder sind die Teilchen bcc-legiert oder sie haben Kern-Hülle-Charakter, ausgerechnet werden. Das Resultat ist in Abbildung 10.13(c) gezeigt.

Der aus der $M(H_{ext})$ -Kurve (Abb. 10.13(b)) angefittete Sättigungsmagnetisierungswert ist zusätzlich in den Graphen 10.13(c) geplottet worden. Der direkte

Vergleich dieses experimentell bestimmten Wertes mit den theoretischen Werten zeigt innerhalb des Meßfehlers und der modellhaften Abschätzung, daß von legierten FeCo-Partikeln ausgegangen werden kann.

10.8 Fazit

Die Legierung von FeCo-Nanopartikeln ist experimentell mittels EDX im Nanoprobe mode im HR-TEM und EELS nachgewiesen worden. Sie weisen eine Oberflächenoxidation auf, die auf natürlichem Wege zustande gekommen ist.

Die FT-IR-Analyse hat eine verbrückende Carboxylat-Bindung der Ölsäure in der *cis*-Form an die FeCo-Partikeloberfläche ergeben. Eine *cis/trans*-Umsetzung ist nicht beobachtet worden.

Durch die Verwendung von experimentell bestimmten Zersetzungsraten (FT-IR) von teilweise neuen Metallcarbonylprecursoren im erweiterten *LaMer*-Modell, werden Vorhersagen über Teilchenkonzentrationen von evt. „chemisch neu design-ten“ und unterschiedlich großen Partikeln möglich.

Wie anhand von TEM und $M(H_{ext})$ Untersuchungen gezeigt worden ist, existieren legierte FeCo-Partikel, die auch einkristallin sind, in der kubischen Phase. Es kann daraufhin angenommen werden, daß die gebildeten core-shell-Strukturen im frühen Stadium der Reaktion durch nachträgliche Prozesse zu komplett legierten Teilchen werden.

Kapitel 11

Reaktionen mit Platin: FePt und FeCoPt

Wie für FeCo-Partikel in Abschnitt 10 berichtet worden ist, bilden die Metallcarbonyle wegen des Entweichens von Kohlenmonoxid keine unerwünschten Nebenprodukte und wenn, dann sind sie relativ einfach zu identifizieren.

Die Herstellung von FePt- bzw. FeCoPt-Partikeln besteht aber nicht nur aus der thermischen Zersetzung von Metallcarbonylprecursoren, sondern zuvor muß das Platin-acetyl-acetonat $\text{Pt}(\text{acac})_2$ mit 1,2-Hexa-decan-diol reduziert werden. Diese Kombination zweier Synthesestrategien ist viel komplexer. Weil die Zersetzungsrate der Platin-Komponente nicht wie üblich mittels FT-IR über die CO-Banden bestimmt werden kann, läßt sich auch nicht das erweiterte *LaMer*-Modell anwenden, um die Partikelbildung und den Legierungsmechanismus damit erklären zu können.

Die Motivation zur überwiegenden Charakterisierung von FePt- bzw. FeCoPt-Partikeln aus reinen Reaktionslösungen, die nicht weiter aufbereitet worden sind, liegt darin, den Einfluß des Platinsalzes, die Reaktionsdynamik, Entstehung von Nebenprodukten und die Legierungsbildung von Grund auf zu erforschen.

Ein Großteil der TEM-Charakterisierung befaßt sich mit der chemischen und mikrostrukturellen Analyse von polymorphen, d. h. sphärischen und kubischen, Nanopartikeln. Im Vordergrund steht dabei die Untersuchung von einzelnen ca. 18 nm großen kristallinen Nanocubes, die aber auch in großflächigen Ensembles angeordnet sein können.

Die Gruppe um B. CHAUDRET [PWGES98] hat Eisen-Nanocubes durch die Synthese des metallorganischen Precursors $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit H_2 in Anwesenheit von Hexa-decyl-amin (HDA) und z. B. Ölsäure herstellen können. Diese kubischen Partikel aus [PWGES98] sind jedoch mit ca. 7 nm Kantenlänge halb so groß wie die untersuchten Nanocubes, die bei der FePt- bzw. FeCoPt-Synthese entstehen. Die Cubes in [PWGES98] ordnen sich in Übergittern an und durch TEM-Kippserien ist ausgeschlossen worden, daß es sich um Template wie bei den

Co-Nanodisks in [PZEA02] handeln könnte. Zudem bekommen die Eisen-Cubes eine kristalline Magnetit-Hülle, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Im Gegensatz zu den Eisen-Nanocubes in [PWGES98] ist eine solche Magnetit-Hülle bei den TEM-Aufnahmen der Cubes in dieser Arbeit nicht beobachtet werden.

In [DCA⁺04, Wan00] wird von weiteren 4...8 nm großen Cubes, nämlich Pt-Cubes berichtet, die zusammen mit tetra-edrischen und abgeschnittenen okta-edrischen Teilchen koexistieren. Die Herstellung besteht aus einer Reduktion von K_2PtCl_4 mit H_2 . Abhängig vom pH-Wert in der Lösung, der Wachstumszeit und verschiedenen Bedeckungsprozessen an den Nanopartikeloberflächen gibt es eine Transformation von tetra-edrisch über okta-edrisch zu kubischen Formen. Dieser Prozeß ist auf ein kinetisch kontrolliertes Wachstum zurückzuführen.

Obwohl die kubischen Partikel in dieser Arbeit den Partikeln aus [DCA⁺04, Wan00] sehr ähnlich sind, unterscheiden sie sich doch von jenen. Sie sind zum einen größer und zum anderen bestehen sie nicht aus reinem Platin, sondern, bedingt durch die Präparation, aus mehreren Elementen, z. B. Fe und Pt. Die Kristallinität und Größe der Cubes könnte ein Hinweis auf eine Art Salz sein, daß womöglich bei der FePt- bzw. FeCoPt-Synthese entsteht. Die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Vorarbeiten sollen überprüfen helfen, ob als Nebenprodukte bei der Reduktion des Pt-Salzes vielleicht Eisen-acetyl-acetonat oder eine Art des Formaldehydes oder Aldehyde entstanden sind.

Prinzipiell kann über das *Schiffsche* Reagenz¹, mit dem freie Aldehyde über eine Farbreaktion nachgewiesen werden können, eine Abspaltung von Formaldehyd H_2CO vom 1,2-Hexa-decan-diol nachgewiesen werden. Ein experimenteller Nachweis ist bisher nicht gelungen.

Zur Entstehung von Eisen-acetyl-acetonat müßte im ersten Schritt freies Acetyl-aceton entstehen. Die Konzentration des freien Liganden von Acetyl-aceton während der Reduktion kann mittels ^1H -NMR nachgewiesen werden.

11.1 ^1H -NMR: Reduktion von $\text{Pt}(\text{acac})_2$

Die Reduktion des $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ist mittels ^1H -NMR in Abhängigkeit der Temperatur während der Reduktion untersucht worden, um mehr Informationen über die Reaktionsdynamik, Zersetzung und Nebenprodukte zu erhalten.

Vor allem interessiert die Konzentration des bei der Reaktion entstehenden freien Liganden das Acetyl-acetons. Frei werdendes Acetyl-aceton könnte sich bei der anschließenden Synthese mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu Eisen-acetyl-acetonat, einem Eisensalz,

¹Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure und beruht auf der reduzierenden Wirkung der Carbonylgruppe. Fuchsin selbst ist violett und wird beim versetzen mit schwefliger Säure entfärbt. Die Reaktion mit einem Aldehyd färbt die Lösung wieder violett. Auch Ketone bilden die violette Färbung [ber]

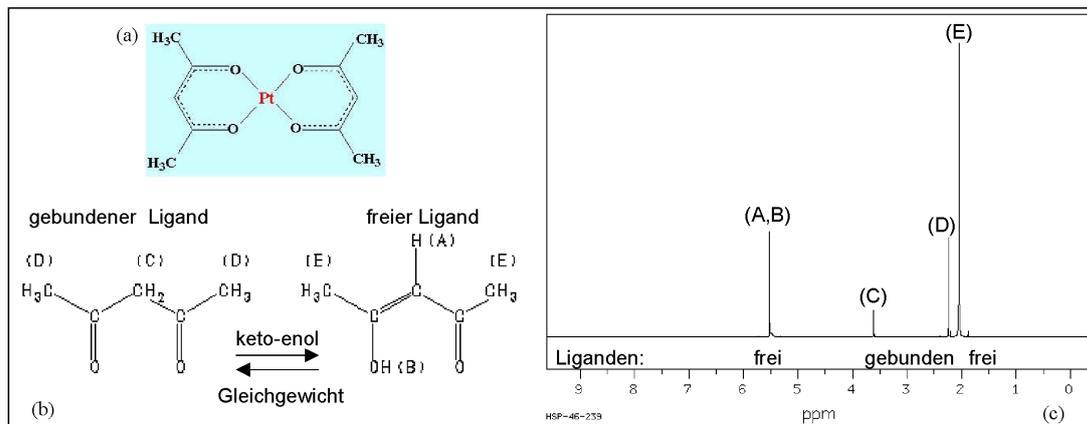


Abbildung 11.1: (a): $\text{Pt}(\text{acac})_2$. (b): Keto-enol Gleichgewicht von Acetyl-aceton [sdb]. (c): $^1\text{H-NMR}$ Referenz von Acetyl-aceton $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ nach [sdb]. Die Positionen der entsprechenden Peaks (shifts) für die freien und gebundenen Liganden sind wie folgt angegeben in [ppm]: (A) 5,524; (B) 5,4; (C) 3,612; (D) 2,236; (E) 2,044.

verbinden.

Acetyl-aceton $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ liegt in einem chemischen *keto-enol* Gleichgewicht vor, bei dem zwei tautomere Moleküle miteinander im Gleichgewicht stehen. Tautomere Moleküle sind Konstitutionsisomere, die sich durch die Position eines Protons unterscheiden, wie in Abb. 11.1(b) gezeigt [ket]. Somit gibt es freie und gebundene Liganden.

Die Peaklagen der freien Liganden in den NMR-Spektren können mit Hilfe des Referenzspektrums von $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (Abb. 11.1(c)) identifiziert werden.

Bei den gezeigten NMR-Spektren ist die Konzentration proportional zu den Intensitäten, d. h. Integralwerten, bezogen auf das Referenzlösungsmittel CDCl_3 (5 mL). Die Messung bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 13.4 im Anhang) unterscheidet sich im wesentlichen nicht von der Messung bei Raumtemperatur (Abb. 11.2).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Auswertung von $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, shift² 1,93 ppm, in Abb. 11.3 zeigt zum einen, daß bei unterschiedlichen Temperaturen die Intensitäten relativ zum Maximum-Peak nahezu konstant sind. Zum anderen steigt wie erwartet die Konzentration des freien Liganden des Acetyl-acetons mit zunehmender Temperatur an. Der Fit ist eher als „guide to the eye“ zu verstehen.

Trotz des experimentellen Nachweises des freien Liganden von Acetyl-aceton ist es zur Zeit noch nicht gelungen, systematisch chemisch nachzuweisen, daß Eisen-acetyl-acetate bei der FePt- bzw. FeCoPt-Reaktion entstehen. Jedoch geben elektronenmikroskopische Aufnahmen Indizien, die die Annahme stützen.

²Peakposition des Integrationsbereiches

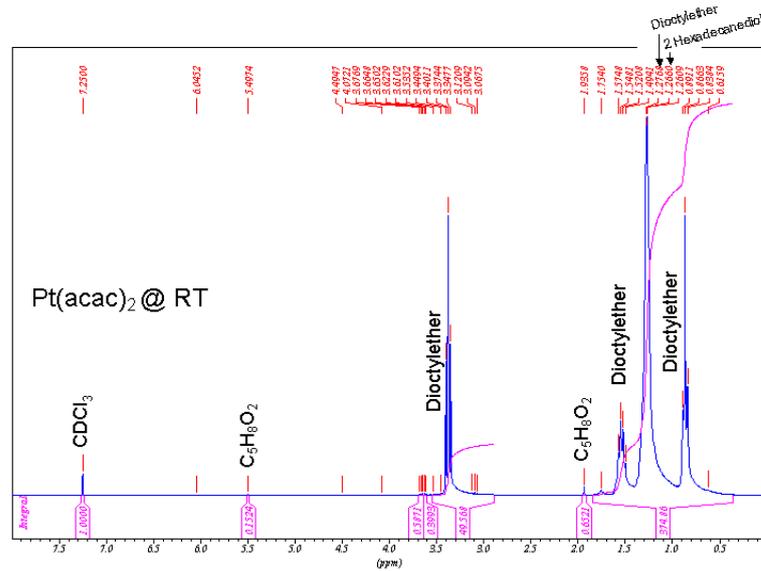


Abbildung 11.2: ^1H -NMR Messung bei Raumtemperatur von Platin-acetyl-acetonat mit den jeweiligen Integralwerten.

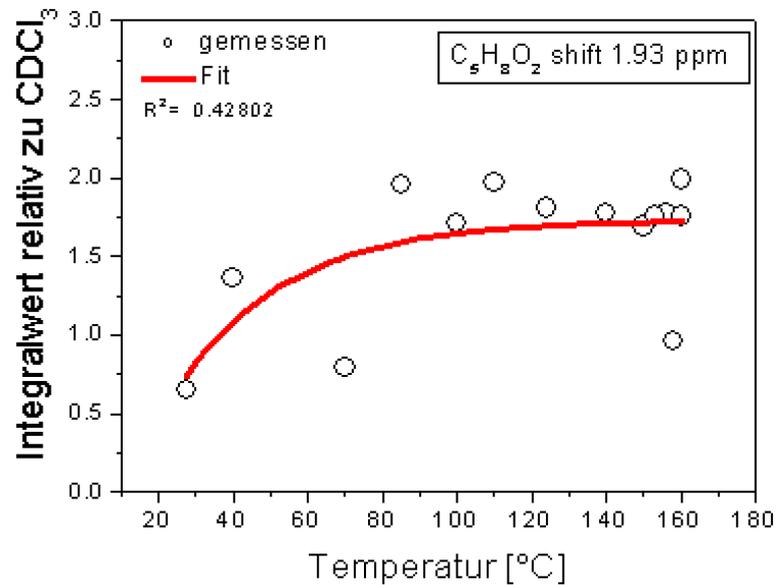


Abbildung 11.3: ^1H NMR-Auswertung vom $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ shift 1,93 ppm mit einem Fit, der eher als „guide to the eye“ zu verstehen ist. Zum einen sind im Temperaturverlauf die Intensitäten relativ zum Maximum-Peak nahezu konstant. Zum anderen steigt wie erwartet die Konzentration des freien Liganden des Acetylacetons mit zunehmender Temperatur.

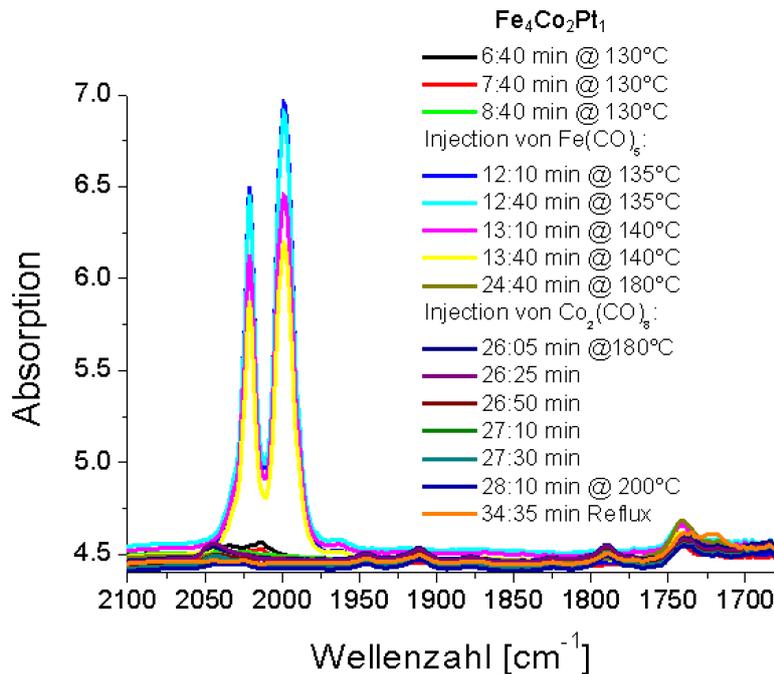


Abbildung 11.4: Komplette FT-IR-Meßserie im Temperaturabgang während der Herstellung von $\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{Pt}_1$ -Teilchen (charged).

11.2 Reaktionskinetik bei FeCoPt -Reaktionslösungen

Die identische Reaktionslösung der ^1H -NMR-Messungen ist auch Grundlage für FT-IR-Messungen, die in Abhängigkeit der Temperatur und der Reduktions- bzw. Reaktionszeit während der Herstellung von $\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{Pt}_1$ -Teilchen (charged) durchgeführt worden ist.

Die Messungen starten bei einer Temperatur von $130\text{ }^\circ\text{C}$ nach $6 : 40$ min und enden, nachdem sich der Reflux der Lösung nach etwas über einer halben Stunde eingestellt hat. Die komplette Serie ist in Abbildung 11.4 gezeigt. Um einzelne Meßdetails besser diskutieren zu können, sind jeweils Gruppen von Absorptionskurven, jeweils klassifiziert nach der Zugabe des Precursor-Materials, zusätzlich geplottet worden.

In Abb. 13.5 im Anhang ist der Synthese-Schritt der $\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Reduktion durch das 1,2-hexa-decan-diol für zwei verschiedene Ansätze, von denen einer Grundlage für den $\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{Pt}_1$ -Ansatz (charged) (rechts in Abb. 13.5) ist, gezeigt. Es dominieren die Signale der Methylgruppen oder des Dioctylethers, so daß eventuell vorhandene Signale des Liganden des Acetylacetons ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) nicht identifizierbar sind.

In den zehn Minuten zwischen den Reaktionstemperaturen $140\text{ }^\circ\text{C}$ und $180\text{ }^\circ\text{C}$ sinkt die Fe-Konzentration drastisch und bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ und $24 : 40$ min hat die

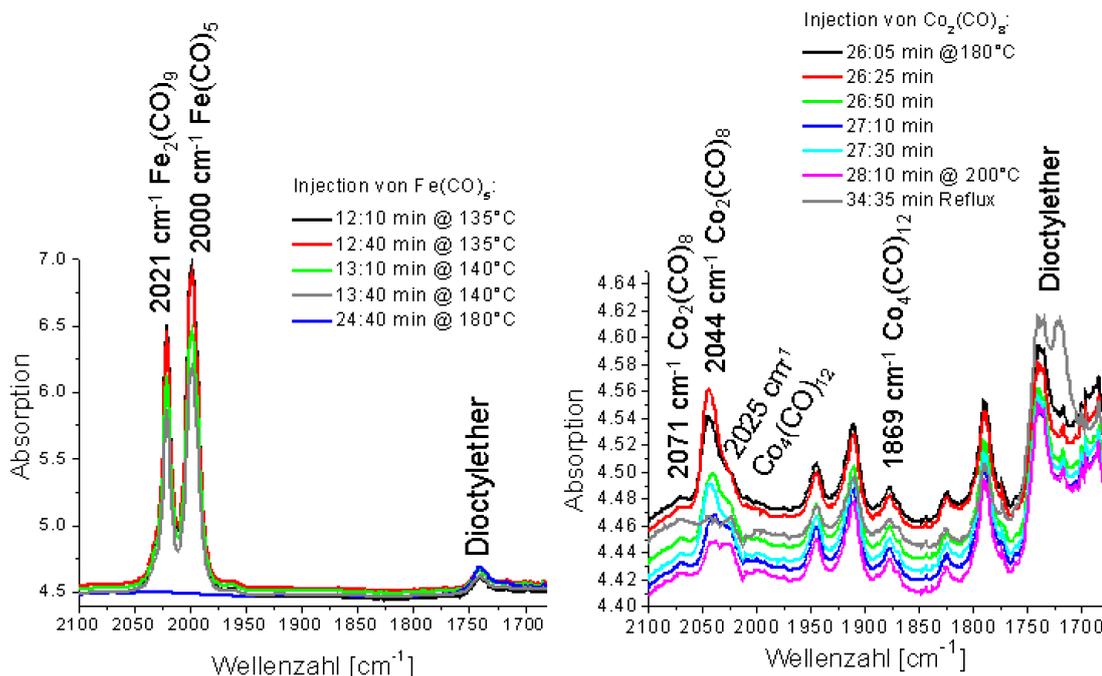


Abbildung 11.5: FT-IR-Meßserien-Teile für die Fe-Konzentration nach der Zugabe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in die Lösung, in der bereits Platin vorgelegt ist (links) und für die Zugabe von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zum Schluß in dieselbe Lösung.

Fe-Konzentration ihr Minimum bei 4,5% erreicht. Die Spektren in Abb. 11.5 haben unterschiedliche Absorptions-Skalen. Die Fe-Konzentration ist vom Rauschen und der Co-Konzentration ab dem Zeitpunkt 26 : 05 min, bei dem das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 180 °C injiziert worden ist, nicht mehr signifikant zu unterscheiden.

Wie bei der Synthese von FeCo-Teilchen koexistieren auch in diesem Fall unterschiedlich stabile Metallcarbonylprecursoren, deren Zerfallsraten (Abb. 13.6 im Anhang) bestimmt worden sind. Die Zerfallsraten für die Metallcarbonylprecursoren sind: $k(\text{Fe}(\text{CO})_5) = 2,86 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für die CO-Bande bei 2000 cm^{-1} , das entspricht einer schnelleren Zersetzung als bei der FeCo-Synthese mit $k(\text{Fe}(\text{CO})_5) = 7,52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für die CO-Bande bei 2000 cm^{-1} . Der stabilere Precursor mit $k(\text{Fe}_2(\text{CO})_9) = 2,72 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ für die CO-Bande bei 2021 cm^{-1} hat, im Gegensatz zur FeCo-Synthese, sofort nach der Injektion des Eisenprecursors $\text{Fe}(\text{CO})_5$ einen ähnlich hohen Peak wie das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und zersetzt sich auch ungefähr gleich schnell. Die Zerfallsraten $k(\text{Co}_2(\text{CO})_8) = 1,04 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ für die CO-Bande bei 2044 cm^{-1} bzw. $k(\text{Co}_2(\text{CO})_8) = 1,46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ für die CO-Bande bei 2071 cm^{-1} haben die gleiche Größenordnung wie das $k(\text{Co}_4(\text{CO})_{12}) = 1,36 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei der FeCo-Synthese. Die Umwandlung in das Tetra-cobalt-dodeca-carbonyl findet ebenfalls statt, jedoch sind die Peaks teilweise mit denen des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ überlagert. Die Zersetzungsrate des freien Li-

ganden von Acetyl-aceton $C_5H_8O_2$ kann nicht berechnet werden aufgrund einer zu großen Streuung der Meßwerte. Tendenziell nimmt die Konzentration ab.

11.3 EM-Charakterisierung von FePt

11.3.1 Variation der Mikroskopieparameter

Eine typische TEM-Cu-grid-Probe, auf der $Fe_{50}Pt_{50}$ -Partikel (*FePt-PM1*) deponiert sind, ist sowohl im REM als auch im TEM untersucht worden. Die REM- und TEM-Aufnahmen sind in einer Bildserie in Abb. 11.6 [SEH⁺05] zu sehen.

Eine Einordnung der verschiedenen Mikroskope nach Beschleunigungsspannung (E) HT und Auflösung in aufsteigender Reihenfolge, würde mit dem REM mit $EHT = 5$ kV beginnen, dann käme das STEM mit $EHT = 27$ kV, das wie ein „TEM im REM“ funktioniert und in Abschnitt 6.5.2 separat vorgestellt wird, und abschließend käme das TEM mit $HT = 80 \dots 200$ kV.

Anhand von Abb. 11.6 kann für die nicht nachträglich aufbereitete Reaktionslösung gezeigt werden, daß die FePt-Partikel im REM hauptsächlich wegen des dicken, rückständigen Materials, das bei der Herstellung der FePt-Synthese als Nebenprodukt bei der Reduktion des Platin-acetyl-acetonates entsteht, nicht erkennbar sind. Die beobachtbaren Risse in der krustigen Schicht könnten ein Indiz dafür sein, daß es sich bei den Rückständen um Salze wie beispielsweise Eisen-acetyl-acetonat handeln muß. Stattdessen sind dieselben Strukturen jedoch mit zunehmender Anregungsspannung im Transmissionselektronenmikroskop durchstrahlt und gut aufgelöst worden.

11.3.2 Selbstorganisation

In den Regionen, in denen nach einer erfolgreichen Aufbereitung des Reaktions-Zwischenproduktes nur noch sphärische FePt-Teilchen (*FePt-PM1*) auftreten (Abb. 11.7), beträgt der mittlere Teilchendurchmesser für die Partikel $\langle D \rangle = (4,23 \pm 0,12)$ nm. Der durchschnittliche Abstand der Partikeloberflächen zueinander ist $\langle \delta \rangle = (2,15 \pm 0,99)$ nm.

FePt-Nanopartikel mit unterschiedlichen Morphologien sind nach *FePt-PM1* präpariert worden (Abb. 11.8). Reine sphärische Partikel inklusive ihrer Teilchengrößenverteilungen sind in Abb. 11.7 gezeigt. Durch die automatisierte Partikeldetektion ist es gelungen, die polymorphen Nanoteilchen gleichzeitig über große Bereiche auszumessen.

Während die Partikel-Cubes einen Partikeldurchmesser von $\langle D_{cubes} \rangle = (18,5 \pm 1,75)$ nm haben, ist die mittlere Teilchengröße $\langle D \rangle = (4,47 \pm 1,73)$ nm der sphärischen Cluster in der Nähe von Cube-Ensembles etwas größer als in Monolagen ohne Cubes. Der mittlere Teilchenabstand, jeweils von den Mittelpunkten der Partikel aus gemessen, beträgt $\langle C \rangle = (5,78 \pm 0,11)$ nm. Aus der

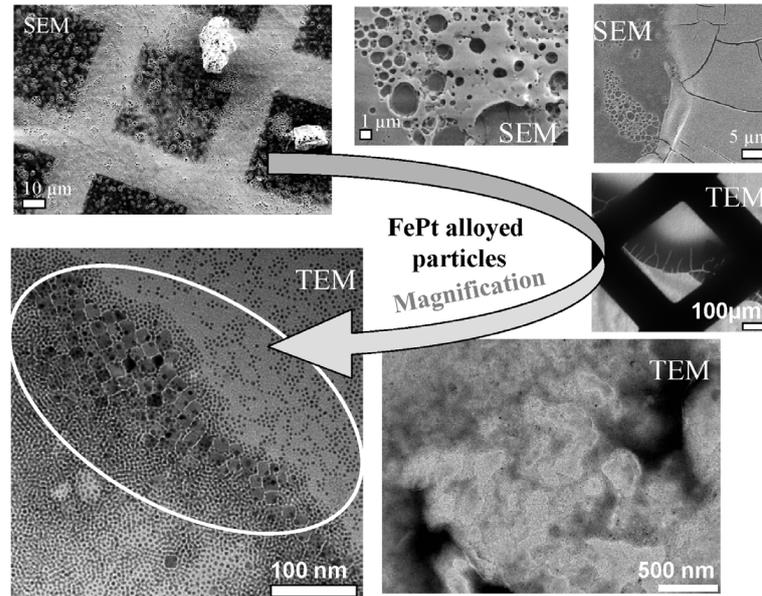


Abbildung 11.6: Serie von $Fe_{50}Pt_{50}$ -Nanopartikeln auf einem TEM-Cu-Netzchen, die zum einen im SEM/REM und zum anderen im TEM mikroskopiert worden sind. Während bei niedrigen Anregungsspannungen von nur 5 kV (SEM/REM) die Nanopartikelstrukturen wegen der überlagerten krustigen Schicht nicht aufgelöst werden konnten, sind aber dieselben wegen der Transmission bei einer Hochspannung von 200 kV klar erkennbar [SEH⁺ 05].

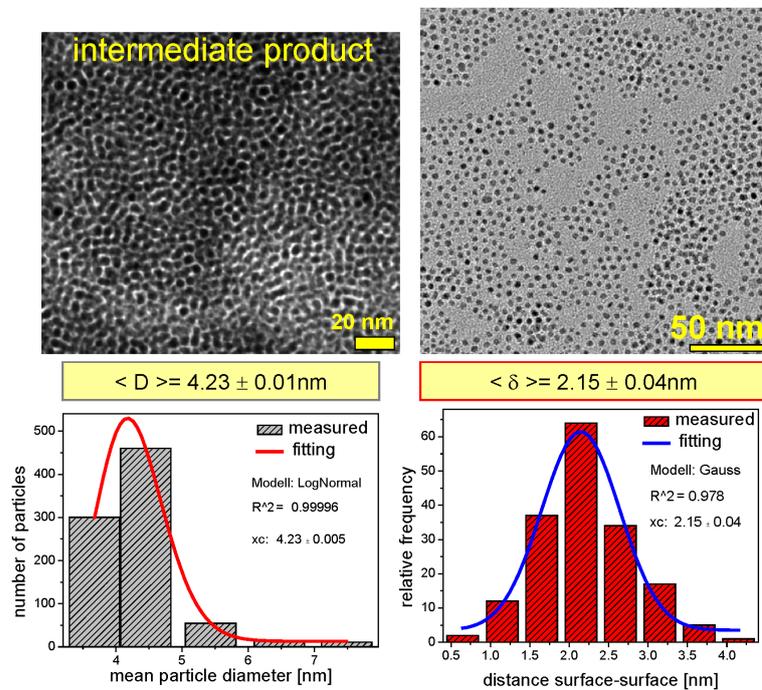


Abbildung 11.7: $FePt$ -Partikel vor und nach der Aufbereitung der Reaktionlösung mit Teilchengrößen- und Oberflächenabstandsverteilungen für das Endprodukt (rechtes Bild).

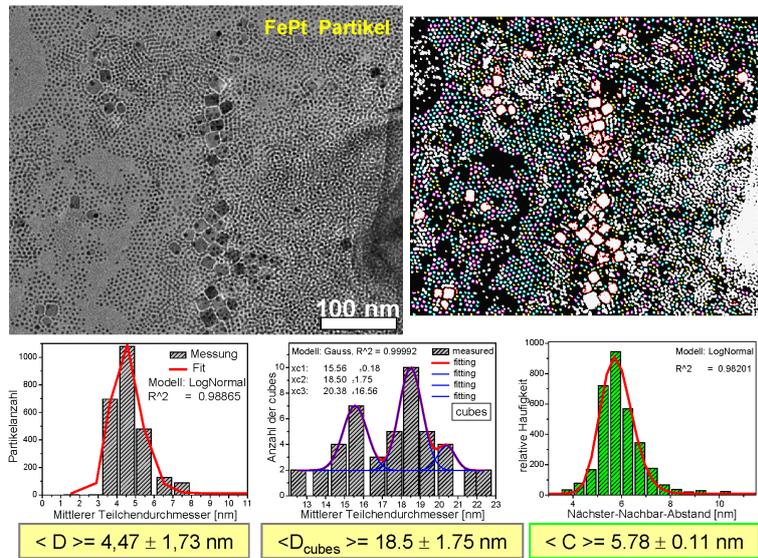


Abbildung 11.8: FePt-Nanopartikel mit unterschiedlichen Morphologien mit den Ergebnissen der automatisierten Partikeldetektion.

durchgeführten Energie-dispersiven Röntgenanalyse ergibt sich eine atomare Zusammensetzung der FePt Nanocubes von etwa $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ (found) und daß, obwohl für den Ansatz ursprünglich doppelt so viel Fe abgewogen (charged) worden ist.

11.3.3 Gitterabbildungen

In der HR-TEM-Aufnahme (Abb. 11.9) von FePt-Nanopartikeln (*FePt-PM1*) sind sowohl einkristalline als auch polykristalline Nanopartikel zu beobachten. Zusätzliche Delokalisierungseffekte wie z. B. der Gitterebenen-Fortsatz über Nanopartikelgrenzen hinaus, treten auch auf.

In Abschnitt 2 sind die unterschiedlichen Oberflächenenergien von Eisen und Platin betrachtet worden. Einem heterogenen Wachstum zufolge, sollten FePt-legierte Teilchen eine Kern-Hülle-Struktur haben. Diese ist jedoch aus dem Kontrast in den HR-TEM-Bildern nicht auszumachen.

11.3.4 Phasenanalyse über Moiré-Effekte und XRD

In Abb. 11.11 sind Delokalisierungseffekte an mehreren 5 nm großen sphärischen FePt-Partikeln (*FePt-PM1*), die um einen großen Fe-Nanocube mit einer Kantenlänge von 18,83 nm angeordnet sind, zu sehen.

Der gemessene Netzebenenabstand $\langle d_{hkl} \rangle = (0,277 \pm 0,027)$ nm dieses Nanocubes hat einen ähnlichen Wert wie die quantifizierten Netzebenenabstände der umgebenden FePt-Nanosphären, der $\langle d_1 \rangle = 0,2750$ nm beträgt.

In diesem konkreten Fall läßt ein Vergleich der gemessenen Netzebenenabstände

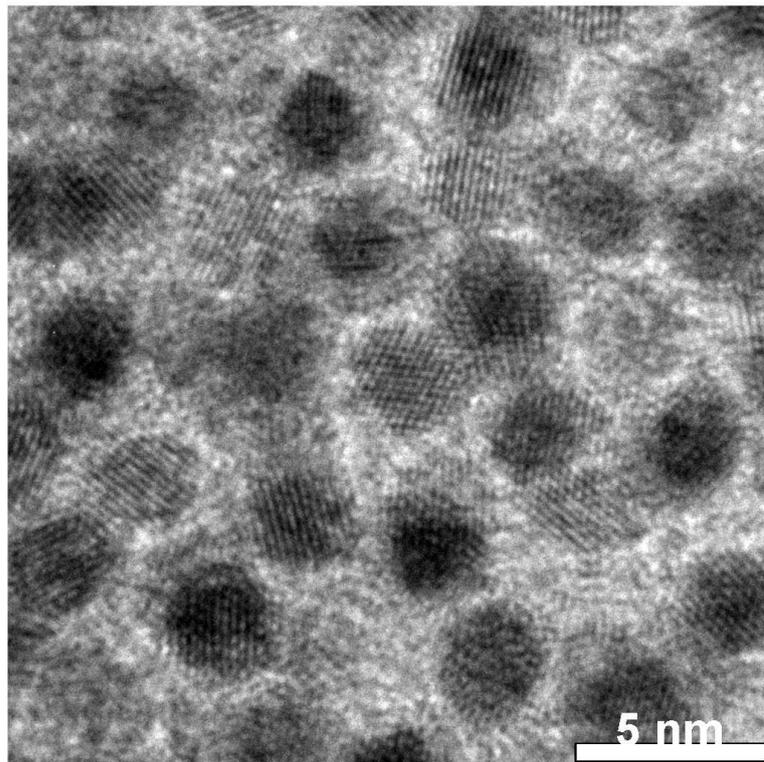


Abbildung 11.9: Gitterabbildungen von poly- und einkristallinen FePt-Nanopartikeln mit Delokalisierungseffekten.

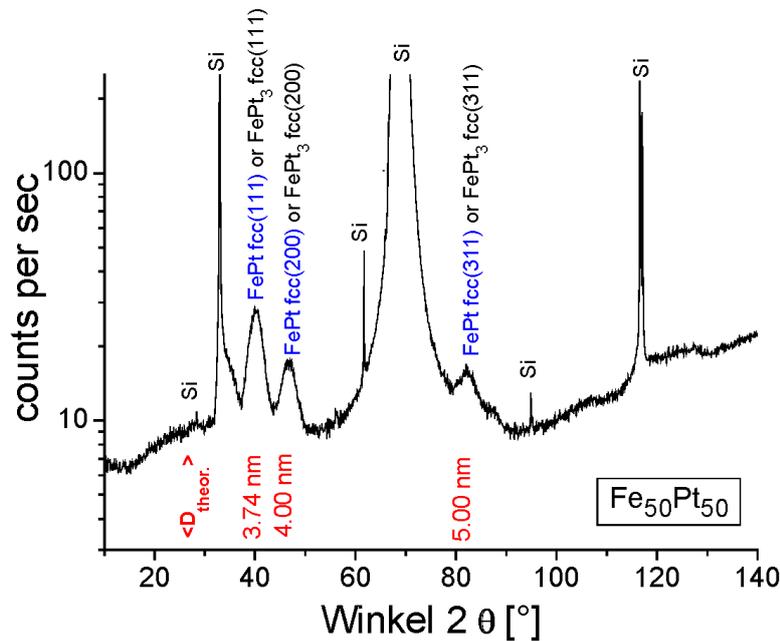


Abbildung 11.10: XRD-Diffraktogramm von $Fe_{50}Pt_{50}$ -Partikeln.

mit Literaturwerten, $\langle d_{hkl} \rangle = 0,2736 \text{ nm} \pm 1\%$ [XRD], aufgrund einer geringen Fehlerabweichung die Identifikation einer $FePt_3 \text{ fcc} (100)$ Orientierung zu.

Da die $FePt$ -Nanopartikel im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgelagert worden sind, konnte sich die chemisch geordnete $L1_0$ -Phase nicht einstellen. Mit anderen Worten konnte nur die ungeordnete kubische Phase verifiziert werden.

Die kubische Phase ist neben der TEM-Analyse auch durch XRD-Untersuchungen bestätigt worden (Abb. 11.10). Dabei handelt es sich entweder um die kubisch flächenzentrierte Phase von $FePt$ oder $FePt_3$, worauf noch näher eingegangen wird. Die aus den Halbwertsbreiten der XRD-Peaks über die *Scherrer*-Gleichung 5.7 abgeschätzten theoretischen Teilchengrößen stimmen gut mit dem Durchmesser $\langle D \rangle = (4,47 \pm 1,73) \text{ nm}$ aus Abb. ?? überein.

Interessanterweise kann ein starker Dreh-Moiré-Effekt bei einer Nanosphäre beobachtet werden (Abb. 11.11(b),(c)). Da ein Winkel von $\alpha = 8,79^\circ$, der Netzebenenabstand $\langle d_1 \rangle = 0,2750 \text{ nm}$ und der Gitterabstand des eigentlichen Moiré-Musters $\langle d_M \rangle = 1,90 \text{ nm}$ im TEM-Bild gemessen werden konnten, ist es mit Hilfe von Gl. 6.11 möglich, die restliche Gitterkonstante auf $d_2 = 0,2090 \text{ nm}$ zu bestimmen.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, diesen berechneten Wert zuzuordnen. Als ausschlaggebende Kriterien sollen zum einen die Genauigkeit für die Übereinstimmung mit den Literaturwerten gelten. Zum anderen sollen die EDX und XRD-Ergebnisse berücksichtigt werden.

Die in Frage kommenden Phasen, bei denen die Fehler klein sind, sind $Fe \text{ fcc}$

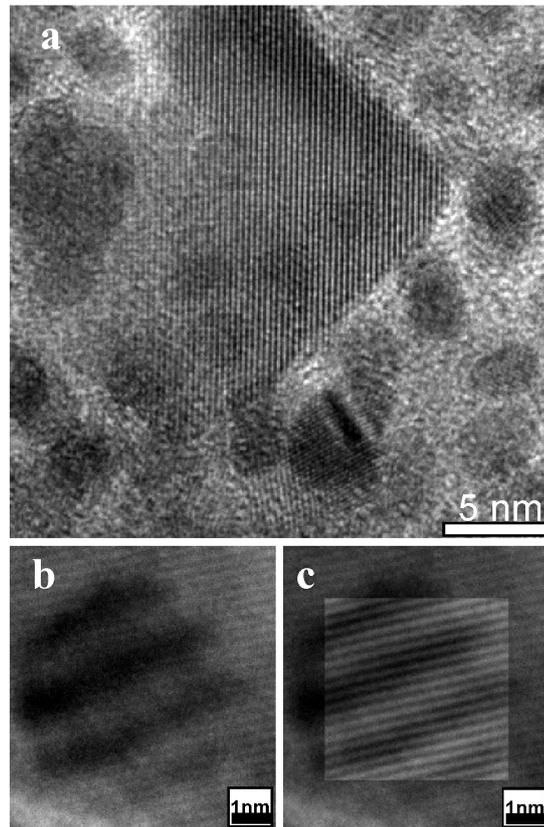


Abbildung 11.11: Hell-Feld-Bilder von FePt-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Morphologien (a,b) und das entsprechende, mit einem Fourier-Transformationsfilter gefilterte Bild (d) des Hell-Feld-Bildes (c) eines rausgezoomten, isolierten sphärischen Teilchens. Die gemessenen Netzebenenabstände des FePt-Cubes mit einer Kantenlänge von $\langle D_{cubes} \rangle = (18,5 \pm 1,75)$ nm und der 5 nm großen Nanosphäre identifizieren eine FePt₃ fcc (100) Orientierung. Die Ananalyse des Dreh-Moirés läßt keine eindeutige Zuordnung der Phase zu. In Frage kommen daher eine Fe fcc (110), FePt fcc (111) oder eine FePt₃ fcc (100) Orientierung. [SEH⁺ 05].

(110) mit $\langle d_{hkl} \rangle = 0,20182 \text{ nm} \pm 3,5\%$ [XRD] oder FePt_3 fcc (200) mit $\langle d_{hkl} \rangle = 0,1934 \text{ nm} \pm 7,5\%$ [XRD] oder FePt fcc (111) mit $\langle d_{hkl} \rangle = 0,2202 \text{ nm} \pm 5,4\%$ [XRD]. Letztes ist vor allem deswegen zu favorisieren, weil eine Zusammensetzung der Partikel von $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ im EDX gemessen worden ist und diese Phase im XRD-Diffraktogramm als Möglichkeit gegeben ist.

11.3.5 Hell-Feld- und Dunkel-Feld-Abbildungen

In den Abbildungen 11.12 und 11.13 sind u. a. hochaufgelöste Hell-Feld-Bilder und Dunkel-Feld-Bilder von FePt Nanopartikeln (*FePt-PM1*) zu sehen, die im TEM an derselben Stelle aufgenommen worden sind.

Die gefundenen Strukturen im Dunkel-Feld-Bild (Abb. 11.12) gehören alle zu den vorher durch das Setzen der Objektivblende ausgewählten Beugungsringen, roter Umriß im Beugungsbild in Abb. 11.12(d). Es sind nicht nur Dunkel-Feld-Aufnahmen an sphärischen FePt -Teilchen gemacht worden, sondern auch an polymorphen Proben.

Da in Dunkel-Feld-Abbildungen nur die Kristallite aufleuchten, die in *Bragg*-reflexionsfähiger Lage sind, gibt es Informationen über die Texturierung der Teilchen. Da die hohe Intensität des zentralen Strahles durch die gesetzte Apertur ausgeblendet worden ist, sind die Dunkel-Feld-Bilder viel kontrastreicher. In Abb. 11.13 können auf diese Weise einerseits sphärische Teilchen, die im Hell-Feld-Bild durch den starken Materialkontrast der dicken Nanocubes verdeckt worden sind, sichtbar gemacht werden. Andererseits kommt es vermehrt zu Moiré-Effekten.

11.3.6 EELS

In Abbildung 11.14 ist ein Hell-Feld-Bild mit Linescan, das dazugehörige EEL-Spektrum von FePt -Partikeln (*FePt-PM1*) und das Konzentrationsverhältnis Fe/O gegeben [SEH⁺05]. Die Messung stammt von W. SAIKALY und G. THOMAS.

Die K-Kante des Sauerstoffs bei 532 eV und die $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens, die bei 708 eV und 721 eV liegen, deuten darauf hin, daß es sich bei den Partikeln um oxidierte Eisenpartikel handelt.

Platin ist nicht nachweisbar gewesen, weil die Position der Pt- N_5 -Kante bei 315 eV liegt [Law]. Diese Energie ist niedriger als der Energie-Verlust-Bereich des Meßspektrums. SOBAL [Sob03] hat in ihrer Dissertation bemerkt, daß Platin wegen der zu geringen Intensität und der zusätzlichen Überlagerung durch die intensive CIS-Kante des Kohlenstoffes nicht detektierbar sei.

Im analysierten Eisen zu Sauerstoff Verhältnis Fe/O sind keine großen Schwankungen zu beobachten. Das liegt wohl daran, daß die Nanopartikel alle mehr oder weniger die gleiche Größe haben.

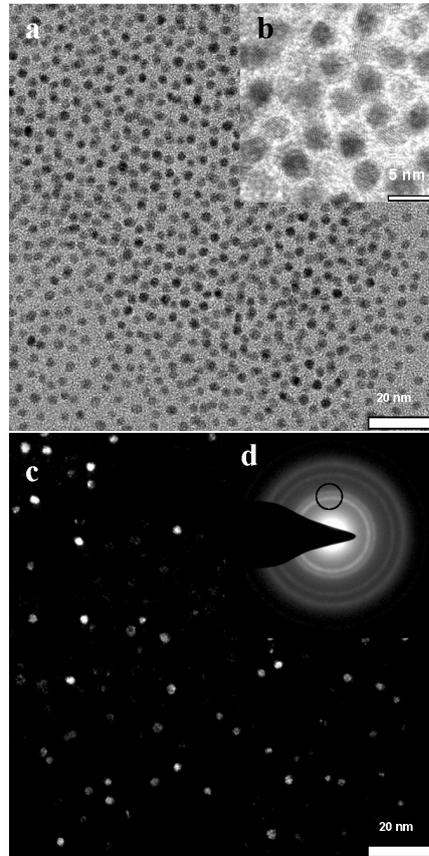


Abbildung 11.12: (HR-) TEM Hell-Feld-Aufnahmen (BF) (a, b) und Dunkel-Feld-Aufnahmen (DF) (c, d) von sphärischen FePt-Nanopartikeln [SEH⁺05]. Abb. (b) ist identisch mit Abb. 11.9. Die Markierung im Beugungsbild demonstriert die Position der Objektivblende, die gesetzt worden ist, um im Dunkel-Feld-Modus nur die dazugehörigen Signale der betreffenden Beugungsreflexe zu erhalten.

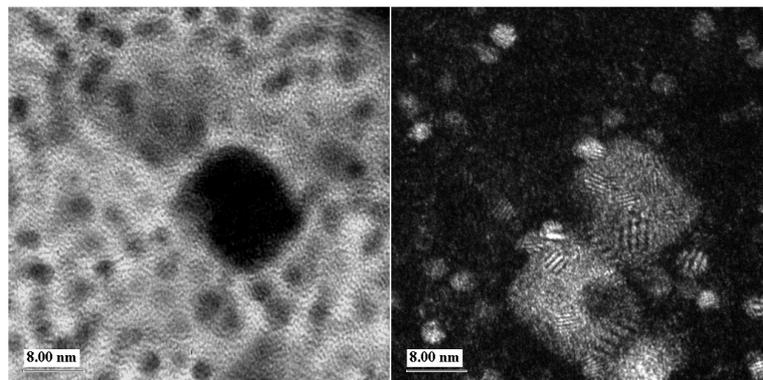


Abbildung 11.13: Hell-Feld- und Dunkel-Feld-Aufnahmen von kubischen FePt-Nanopartikeln, aufgenommen von W. SAIKALY und G. THOMAS

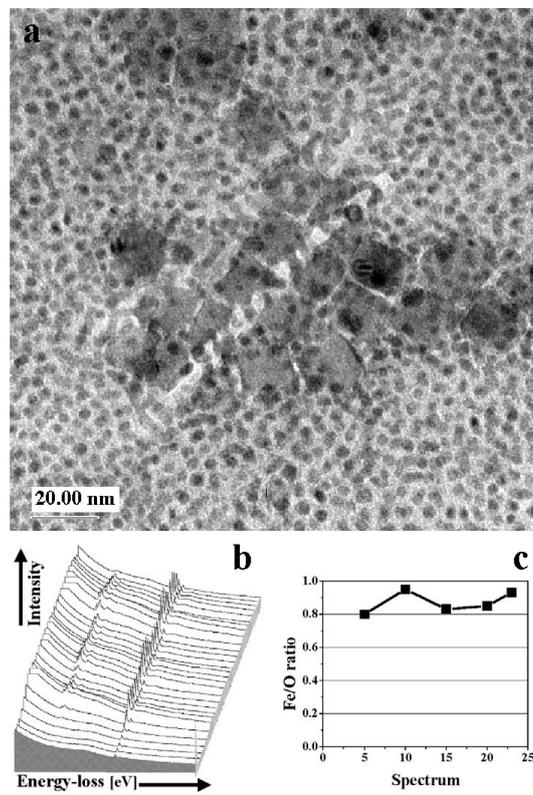


Abbildung 11.14: EEL-Spektrum von FePt-Partikeln mit Konzentrationsverhältnis Fe/O [SEH⁺ 05].

11.4 Mikrostruktur und Legierung von FeCoPt

Analytische Transmissionselektronenmikroskopie ist eine angemessene Methode, um die Mikrostruktur und die Komposition von neuen magnetischen $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanokristallen zu bestimmen, die nach verschiedenen chemischen Reaktionsverfahren synthetisiert worden sind. Das besondere an der Präparation von ternär legierten FeCoPt-Partikeln ist die Kombination der Synthesen zur FeCo- und FePt-Partikel-Herstellung mit unterschiedlichen Co-Precursoren: Cobalt-acetyl-acetonat und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Im Folgenden liegt der Fokus auf der Überprüfung der Präparationsstrategien zur Herstellung von $\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{Pt}_1$ -Partikeln und auf der Charakterisierung, insbesondere auf der Phasenbestimmung durch HRTEM/ EDX und XRD. Die Röntgenanalyse spielt vor allem beim Nachweis der ternären Legierung der Partikel eine bedeutende Rolle. Die Resultate zu den Teilchengrößenverteilungen und Kristallstrukturen sind bereits in [SEH⁺05] veröffentlicht worden.

11.4.1 *FeCoPt-PM1*

Die Herstellung von $\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{Pt}_1$ -Partikeln (charged) nach *FeCoPt-PM1* ist genau nach der von CHEN *et al.* [CN02] publizierten Methode mit Cobalt-acetyl-acetonat abgelaufen.

FeCoPt sind herstellbar, was in Abb. 13.7 im Anhang zu sehen ist. Die Partikel haben eine Zusammensetzung von $\text{Fe}_{2,93}\text{Co}_{2,83}\text{Pt}_1 \pm 5\%$ (found) und einen mittleren Teilchendurchmesser von $\langle D \rangle = (2,38 \pm 0,20)$ nm. Die HR-TEM-Bilder konnten jedoch nicht näher ausgewertet werden, da aus Kontrastgründen und Partikelüberlagerungen die einzelnen Partikel nicht separat analysiert werden konnten.

Von der Synthese mit Cobalt-acetyl-acetonat ist aufgrund des Co-Salzes, das ebenfalls wie das Platin-acetyl-acetonat Nebenprodukte erzeugt, Abstand genommen worden. Statt dessen wird die Partikelpräparation mit Di-cobalt-octacarbonyl bevorzugt.

11.4.2 Vergleich von *FeCoPt-PM2* mit *FeCoPt-PM3*

Die Methoden *FeCoPt-PM2* und *FeCoPt-PM3* unterscheiden sich durch die Temperatur, bei der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in die Lösung injiziert wird. Während beim zweistufigen Prozeß (*FeCoPt-PM2*) die Metallcarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Serie bei der gleichen Temperatur von ca. 105 °C in die Lösung gespritzt wird, wird beim dreistufigen Prozeß (*FeCoPt-PM3*) das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erst bei höherer Temperatur von 181 °C dazugegeben. Die Endprodukte sind in Abbildung 11.15 mit den entsprechenden Teilchenstatistiken gezeigt.

Für die Teilchen, die nach der Methode *FeCoPt-PM2* hergestellt und in Abbildung 11.15(b) zu sehen sind, hat die EDX-Analyse eine atomare Zusammensetzung

zung von $\text{Fe}_{2,8}\text{Co}_{1,0}\text{Pt}_{4,4} \pm 5\%$ (found) ergeben. Aus der LogNormal-Verteilung folgt ein mittlerer Partikeldurchmesser von $\langle D \rangle = (0,95 \pm 0,59)$ nm und ein Partikelabstand von etwa 1 nm.

Die durchschnittliche Größe der nach *FeCoPt-PM3* synthetisierten Partikel (Abb. 11.15(a)) beträgt $\langle D \rangle = (4,63 \pm 0,34)$ nm. Ein Netzebenenabstand von $d_{hkl} = (0,222 \pm 0,22)$ nm konnte aus den Gitterabbildungen bestimmt werden. Die Teilchen sind zusammengesetzt aus $\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{1,0}\text{Pt}_{5,5} \pm 5\%$ (found).

Die Reaktionslösung (*FeCoPt-PM3*) ist auf einem SiO_2 Waferstück deponiert worden und mittels XRD untersucht worden. Das XRD-Diffraktogramm (Abb. 11.16(a)) zeigt Peaks, die entweder zur CoPt_3 fcc, FePt fcc oder FePt_3 fcc-Phase gehören und mit einem zusätzlichen Pfeil markiert sind. Auffällig ist, daß dieses Diffraktogramm den gleichen Kurvenverlauf hat, wie das Diffraktogramm von $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Partikeln in Abb. 11.10.

Wie schon erwähnt, ist es bis auf eine Ausnahme nicht möglich gewesen, Literaturdaten wie Gitterparameter und Kristallstrukturdaten für ternäre FeCoPt -Legierungen zu bekommen, die mit den experimentellen Daten verglichen werden können.

In [VC] sind die Gitterparameter $a = 0,3833(1)$ nm und $c = 0,3718(1)$ nm von CoFePt_2 vom Struktur-Typ AuCu bei tiefen Temperaturen gegeben. Diese Gitterparameter können durch die *Braggsche* Gl. 6.10 umgerechnet werden, so daß man die charakteristischen Peak-Positionen der CoFePt_2 Phase kennt. Auf die typischen Peaklagen wird bei der Lösung nach *FeCoPt-PM2* und insb. bei der Lösung nach *FeCoPt-PM4* noch eingegangen.

Mit diesen Werten können auch die Röntgendaten (Abb. 11.16(b)) der Reaktionslösung *FeCoPt-PM2* interpretiert werden. Das gegebene Diffraktogramm hat einen ganz anderen Kurvenverlauf als die XRD-Kurven von $\text{Fe}_{1,8}\text{Co}_{1,0}\text{Pt}_{5,5} \pm 5\%$ -Partikeln aus Abb. 11.16(a) oder $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Partikeln aus Abb. 11.10. Hier liegt offensichtlich eine CoPt_3 fcc oder eine CoFePt_2 Phase vor; die Peaks sind mit einem Pfeil markiert. Um das noch besser analysieren zu können, soll auch die Röntgenanalyse der FeCoPt -Teilchen nach Methode *FeCoPt-PM4* (Abb. 11.17) herangezogen werden. Demzufolge, d. h. aus dem direkten Vergleich der beiden Diffraktogramme, ist eher von einer CoFePt_2 -Phase auszugehen.

11.4.3 *FeCoPt-PM4*

Die in Abbildung 11.17(a) gezeigte XRD-Analyse von FeCoPt -Partikeln (*FeCoPt-PM4*) zeigt deutlich, daß es sich bei den Partikeln tatsächlich um ternär legierte Teilchen handeln muß. Daß die Teilchen in der CoFePt_2 -Phase kristallisiert sind, basiert auf den Peak-Identifikationen im niedrigen Winkelbereich. Häufig sind in diesem Winkelbereich keine relevanten Peaks beobachtbar. Bei ca. 20° gibt es den Peak der FeCoPt_2 (111) Orientierung und bei 35° die FeCoPt_2 (202) Orientierung. Der mittlere Partikeldurchmesser, der aus dem TEM-Image

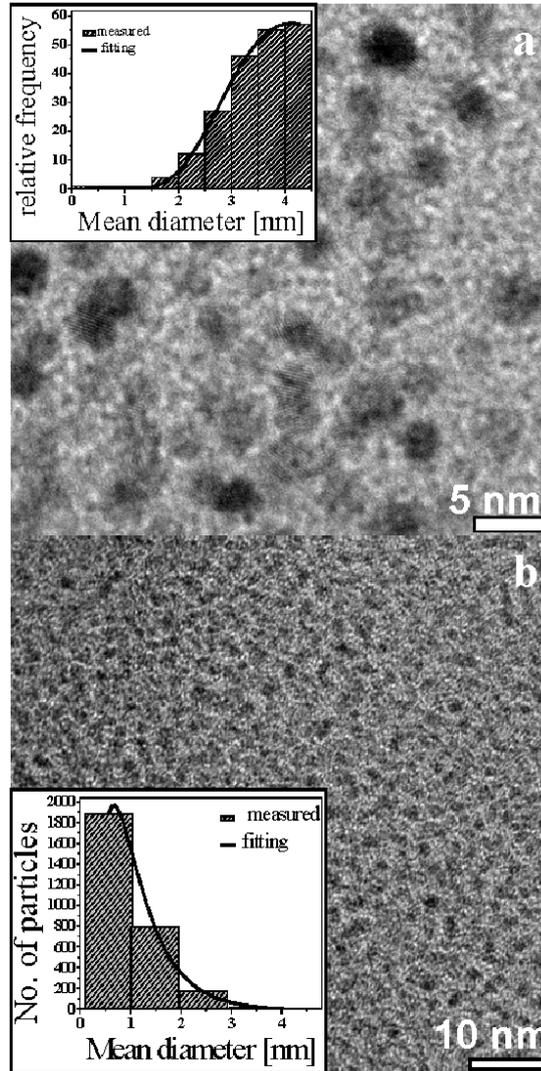


Abbildung 11.15: TEM-Hellfeldbild von Nanopartikeln, die ein stöchiometrisches Verhältnis von $Fe_4Co_2Pt_1$ (charged) gehabt haben, und ihre dazugehörigen Teilchengrößenverteilungen [SEH⁺ 05]. (a) Die Teilchen haben eine durchschnittliche Partikelgröße von $\langle D \rangle = (4,63 \pm 0,34)$ nm und sind nach FeCoPt-PM3 hergestellt worden. Die chemische Zusammensetzung ist mit EDX auf $Fe_{1,8}Co_{1,0}Pt_{5,5} \pm 5\%$ bestimmt worden. (b) Die EDX-Analyse hat eine Zusammensetzung von $Fe_{2,8}Co_{1,0}Pt_{4,4} \pm 5\%$ ergeben für die Partikel nach Präparationsmethode FeCoPt-PM2. Aus der LogNormal-Verteilung erhält man einen mittleren Teilchendurchmesser von $\langle D \rangle = (0,95 \pm 0,59)$ nm [SEH⁺ 05].

in Abb. 11.17(b) quantifiziert worden ist, ist $\langle D \rangle = (5,66 \pm 0,76)$ nm.

Die Phasenanalyse über den Moiré-Effekt unterstützt die Röntgenergebnisse. Der Moiré-Effekt eines isolierten Nanopartikels ist in Abb. 11.18 zu sehen und wird im folgenden analysiert. Das dazugehörige Beugungsbild und FFT-Muster, siehe Abbildung 11.18(c),(d), zeigen, daß die FeCoPt-Teilchen kristallin sind. Die acht, aus den Abbildungen 11.18(a),(b) bestimmten, Gitterebenenabstände des Nanopartikels haben folgende Werte: $d_1 = 0,2513$ nm, $d_2 = 0,2921$ nm, $d_3 = 0,2525$ nm, $d_4 = 0,2510$ nm, $d_5 = 0,2550$ nm, $d_6 = 0,2915$ nm, $d_7 = 0,2859$ nm, $d_M = 0,5096$ nm, wobei die letzten drei Abstände mit Hilfe der Gl. 6.11 berechnet worden sind. Da die Gitter senkrecht zueinander stehen, ist der Dreh-Moiré-Winkel $\alpha = 90^\circ$.

Aufgrund der großen Gitterebenenabstände und der Genauigkeit zur Bestimmung der richtigen Phase, indem Vergleiche mit den Literaturwerten vorgenommen worden sind, kann die Analyse auf zwei Phasen eingeschränkt werden. Entweder hat das Partikel eine FeCoPt₂-Phase oder es besteht aus einem Eisenoxid, FeO oder Fe₂O₄. Aus dem Kontrast des Hell-Feld-Bildes kann keine Oxidschicht ausgemacht werden. Zudem konnten in den XRD-Diffraktogrammen keine Eisenoxide identifiziert werden, sondern nur die FeCoPt₂-Orientierungen. Für das gezeigte Partikel ist daher die FeCoPt₂-Phase am wahrscheinlichsten. Dennoch ist eine natürliche Oxidation an der Oberfläche nicht auszuschließen, das mit anderen Meßmethoden noch analysiert werden könnte.

Mit dem EDX im Nanoprobe Mode bei einer Spotsizes von nur ca. 10 nm ist im TEM die chemische Zusammensetzung der polymorphen Nanopartikel bestimmt worden. Das Intensitätsspektrum als Funktion der Energie ist in Abbildung 11.19 gezeigt. Aus einem reinen präparativen Grund bei der Synthese *FeCoPt-PM4* war der Platin-Gehalt der Partikel nicht bestimmbar. Die Konzentration der kolloidalen Lösung mit Pt-Clustern, die vorgelegt worden sind, ist zu gering gewesen, als daß alle ternären Legierungskomponenten nachweisbar gewesen wären. Interessant sind die Ergebnisse zu den verbleibenden Legierungsbestandteilen Eisen und Cobalt trotzdem. Die Messungen, die genau an den in den Abbildungen 11.19(b),(c), gezeigten Nanopartikeln durchgeführt worden sind, zeigen ziemlich deutlich eine Abhängigkeit der Partikelzusammensetzung von der Partikelgröße und Morphologie. Dabei kann gesehen werden, daß die kleineren Nanosphären aus Fe₅₀Co₅₀ bestehen, während die Nanocubes eine atomare Zusammensetzung von Fe₇₅Co₂₅ haben. Diese Entdeckung erinnert stark an das Verhalten von FeCo legierten Partikeln.

11.5 Fazit

Die Reaktionskinetik des Pt-Precursors und Nebenprodukte wie Formaldehyde oder Eisen-acetyl-aceton, die bei der Reduktion des Platin-acetyl-acetones ent-

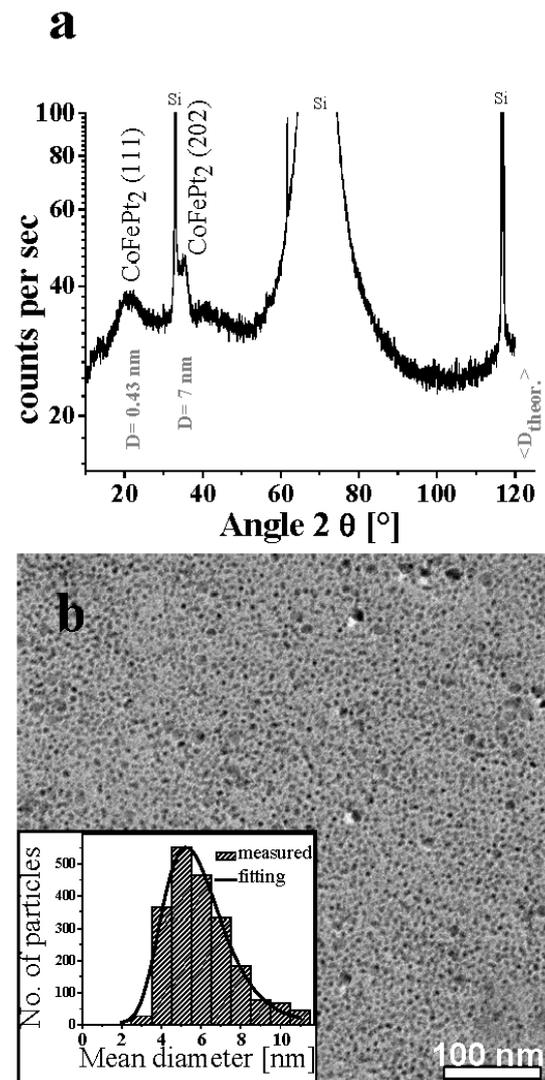


Abbildung 11.17: XRD-Analyse von FeCoPt-Partikeln und Hell-Feld-Bild, aus dem ein mittlerer Teilchendurchmesser von $\langle D \rangle = (5,66 \pm 0,76) \text{ nm}$ quantifiziert worden ist [SEH⁺ 05].

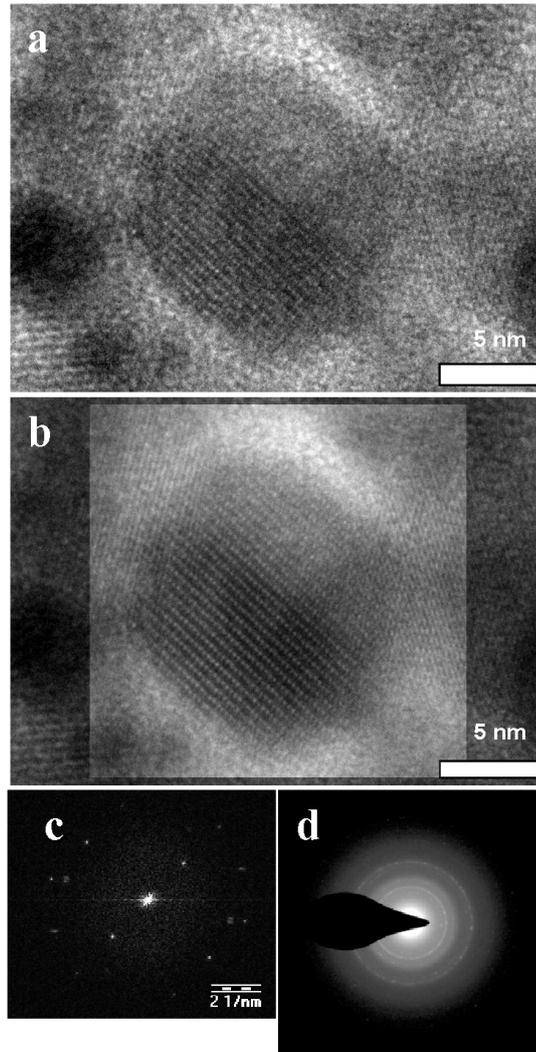


Abbildung 11.18: Moiré-Effekt eines isolierten Nanopartikels [SEH⁺ 05].

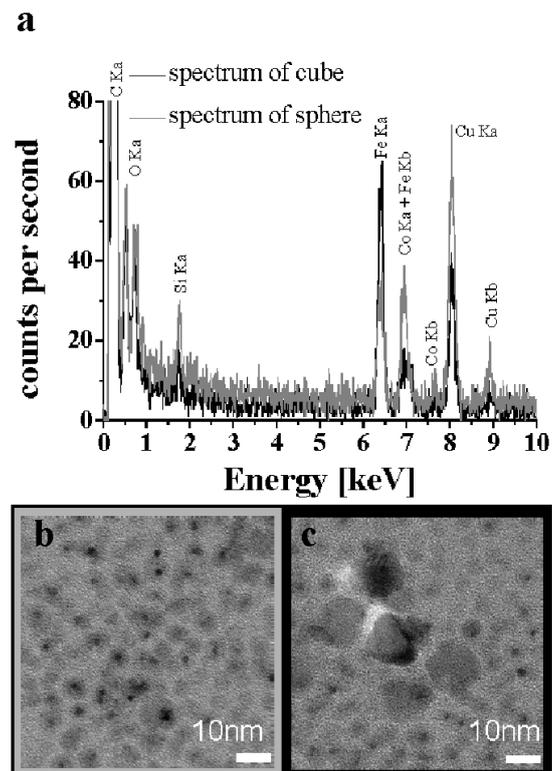


Abbildung 11.19: EDX-Spektren von polymorphen FeCo-Partikeln, die nach Methode Fe-CoPt-PM4 entstanden sind [SEH⁺ 05].

stehen könnten, konnten noch nicht chemisch bestimmt werden.

Es bleibt auch noch aufzuklären, ob das Entstehen von den untersuchten polymorphen FePt-Nanoteilchen rein durch die Reaktionskinetik beim Wachstum verursacht wird. Eine Kern-Hülle-Ausbildung durch eine heterogene Keimbildung, wie sie anhand der Betrachtung der Oberflächenenergien in Abschnitt 2 vorgenommen worden ist, ist in den HR-TEM-Aufnahmen nicht zu beobachten gewesen.

Die (HR)-TEM-Untersuchung von polymorphen, kristallinen FePt-Nanoteilchen hat ergeben, daß die Nanocubes sehr wahrscheinlich in einer kubischen FePt-Phase kristallisieren, das durch Röntgenanalysen erhärtet wird.

Durch kontrastreichere Dunkel-Feld-Abbildungen oder erhöhte Beschleunigungsspannungen können im TEM die von einem dickeren Material verdeckten Strukturen, die unter anderen Mikroskopiebedingungen nicht zu beobachten sind, sichtbar gemacht werden.

Daß die Eisenpartikel oxidiert sind, ist mittels EELS festgestellt worden. Die Pt-Komponente ist bei den FePt-Partikeln jedoch nicht analysierbar gewesen.

Im Gegensatz zu den eisenreicheren FeCo-Teilchen hat sowohl die Gruppe um Nikles [CN02] davon berichtet als auch die eigenen EDX-Beobachtungen bei binären FePt und ternären legierten FeCoPt-Partikeln haben erbracht, daß es einen Fe-Mangel gibt, wenn man die charged-Werte mit den found-Werten vergleicht (s. Tab. 13.8). Eventuell liegt das, wie einleitend gesagt, an der Existenz von eisenhaltigen Nebenprodukten, so daß das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beim Wachstum nicht vollständig in Nanopartikel umgesetzt wird. Vertiefende Untersuchungen in der Form wie die schon erwähnten, oder in anderer Form stehen noch aus.

Die ersten Ergebnisse zur Strukturanalyse von einzelnen Clustern mittels TEM und Röntgenanalysen haben starke Anzeichen für tatsächlich ternär legierte Partikel gegeben, wenn sie nach den Methoden *FeCoPt-PM2* und *FeCoPt-PM4* synthetisiert worden sind.

Zukünftige Untersuchungen könnten einen tieferen Einblick in den Bildungsprozeß der Nanopartikel ermöglichen, aus dem schließlich ein Modell zur Legierungsbildung im Sinne eines erweiterten *LaMer*-Modells, das zusätzlich die Reaktionskinetik bei der Reduktion von Platin-acetyl-acetonat berücksichtigt, entwickelt werden könnte.

Kapitel 12

Transmissionselektronenmikroskopie im REM

Die von Dr. U. GOLLA-SCHINDLER (STEM-Typ I) und Dr. H. JAKSCH (STEM-Typ II) entwickelten STEM-Detektoren ermöglichen durch ihre Montage in das herkömmliche REM eine vollständige Abbildung und Analyse (EDX) von Nanopartikeln, die kleiner als 10 nm sind. Typische REM-Aufnahmen von Co-Partikeln sind in Abb. 12.1 gezeigt.

Durch die Benutzung eines STEM-Detektors gibt es eine Signalverbesserung, so daß Informationen von Strukturen im Sub-Nanometerbereich mit einer STEM-Auflösung von 0,8 nm bei 30 kV mikroskopiert werden können.

In Gleichung 6.12 ist der differentielle Streuquerschnitt $d\sigma_{el}/d\Omega$ der Elektronenstreuung nach RUTHERFORD gegeben. Da die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron unter großen Winkeln gestreut wird, quadratisch mit der kinetischen Energie des einfallenden Elektrons ($\sim E^2$) sinkt, kann aufgrund von geringeren Beschleunigungsspannungen, gegenüber jenen im TEM, der Streuquerschnitt

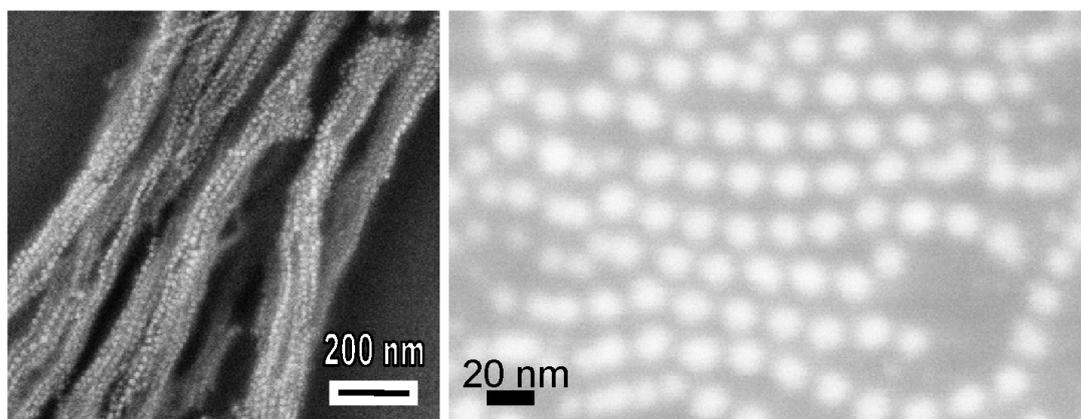


Abbildung 12.1: REM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln.

vergrößert werden. Die Reduzierung des Anregungsvolumens, dadurch daß dünne durchstrahlbare Proben, d. h. Nanopartikel auf einem TEM-Cu-Netz untersucht werden, führt zu einer verbesserten Auflösung, die sich auch in einer erhöhten Verbesserung der Ortsauflösung bemerkbar macht. Beide Ursachen sind bei der Benutzung einer STEM-Detektor-Einheit sowohl für eine Kontrasterhöhung als auch die Auflösung der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) verantwortlich. Das ermöglicht auch die Untersuchung von kontrastarmen Proben.

Eine karussell-ähnliche Probenanordnung ermöglicht ein zeitsparendes Arbeiten, weil bis zu zehn TEM-Proben im Rasterelektronenmikroskop bei einem Schleusenvorgang gleichzeitig untersucht werden können, so daß ein größerer Proben-durchsatz möglich ist. Aufgrund der erhöhten Auflösung kann nebst einer Qualitätskontrolle eine Vorauswahl/Vorsortierung der Proben getroffen werden, die anschließend für eine mit erhöhtem Arbeitsaufwand verbundenen (HR-)TEM-Analyse in Betracht kommen. Aus diesen Gründen gilt die STEM-Methode als ein ergänzendes Routineverfahren zur Charakterisierung von Nanopartikelproben.

Das parallele STEM Detektor-Arrangement erlaubt sowohl die simultane, reine BF- und DF-Abbildung in Echtzeit als auch eine Mischung aus BF, DF und ODF STEM-Signalen an jeder beliebigen Position auf der TEM-Probe, ohne jegliche Realignments durchführen zu müssen. Die verschiedenen Signale sind also separierbar, direkt detektierbar und können individuell kombiniert werden, so daß kontrolliert und sehr selektiv im normalen oder inversen Modus gearbeitet werden kann.

Ein Prospekt von Bildern von unterschiedlichen Kontrast- und Aufnahme-Modi und Auflösungen, die mit einer Spannung von EHT= 27 kV und einem geringen Arbeitsabstand von 2 mm von H. JAKSCH aufgenommen worden sind, ist in Abb. 12.2 [SEH⁺05] zu sehen.

Da bei dem STEM-Detektor die Orientierungs-Dunkelfeld-Abbildung (ODF1 + ODF2) zur Aufnahme geführt hat, bei der eigentlich nur die Teilchen hell erscheinen, die den Strahl in eine bestimmte Richtung ablenken (alle anderen sind dann dunkel) [Jak], ist es bei den magnetischen Co-Nanopartikel, die mit Ölsäure stabilisiert sind, eher auffällig, daß verschiedene Kontraste (helle neben dunklen) sichtbar sind. Möglicherweise führt der magnetische Vektor die Teilchen zu einer Ablenkung des Elektronenstrahls in eine Richtung, wie es für die Loerntz-Mikroskopie typisch ist. Oder bei den Partikeln in den Hell-Feld-Bildern in Transmission, liegt es vielleicht doch an einer Polykristallinität der Nanopartikel, so daß der unterschiedliche Kontrast durch die *Bragg*-Reflexion bedingt ist.

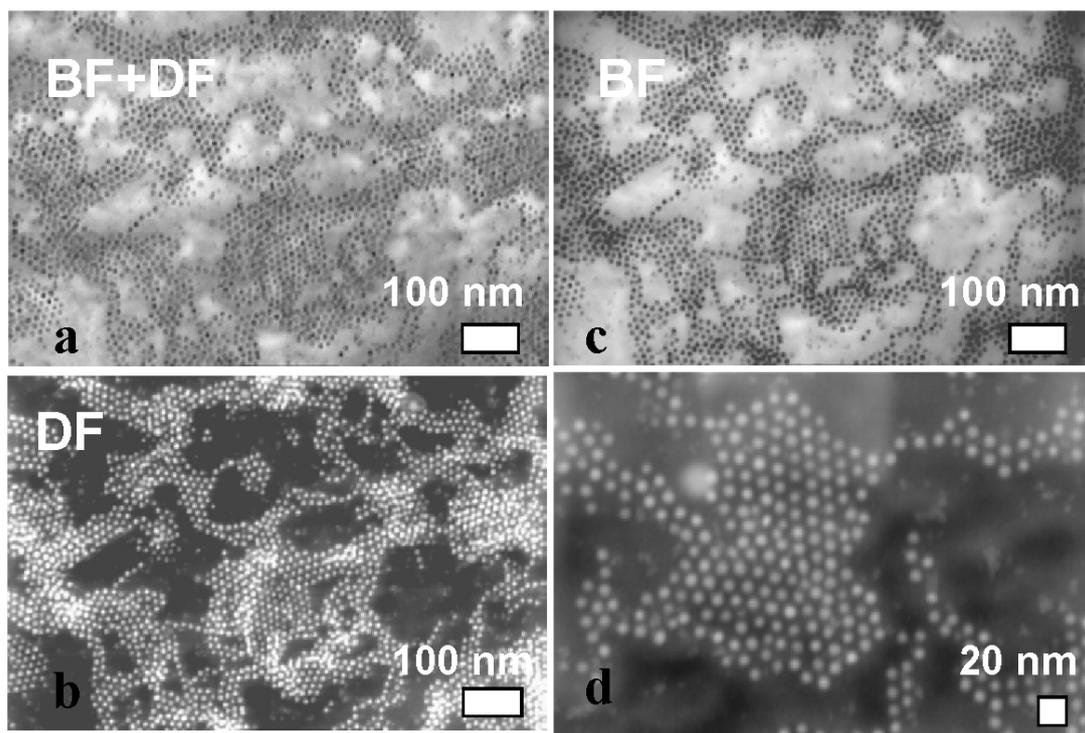


Abbildung 12.2: Serie von im STEM-Modus aufgenommenen Cobalt-Nanopartikeln mit einer Arbeitsspannung von 27 keV und einem kleinen Arbeitsabstand von 2 mm. Zu sehen sind verschiedene Abbildungs-Modi und Auflösungen: (a) Hellfeld-Bild, (b) Dunkelfeld-Bild und (c) eine Kombination der beiden vorherigen. In (d) ist ein Hochauflösungsbild von monodispersen sphärischen Partikeln präsentiert [SEH⁺ 05].

12.1 Fazit

Da am Philips CM 200 Super TWIN keine Raster-Einheit integriert ist, könnten durch die Benutzung einer Raster-Transmissions-Detektor-Einheit auch EDX-Linescans oder chemisches mapping möglich werden.

Deswegen und aus den bereits erwähnten Gründen, hat die Mikroskopie mit dem STEM Modus im REM mehrere Vorteile, so daß eine komfortable und zeitsparende Untersuchung von fast einem Dutzend Partikel-TEM-Grid-Proben im Rasterelektronenmikroskop möglich wird. So kann eine Qualitätskontrolle und eine Vorauswahl/Vorsortierung der Proben erfolgen.

Eine bessere Auflösung und die flexible Kombination von unterschiedlichen Kontrast- und Aufnahme-Modi, macht dieses Verfahren zu einer bevorzugten Untersuchungsmethode zur Charakterisierung von Nanopartikeln. Trotzdem bleibt die Transmissionselektronenmikroskopie mit der höchsten Auflösung und Beschleunigungsspannung unverzichtbar, um die Mikrostruktur der Cluster vor allem über Gitterabbildungen aufzudecken.

Kapitel 13

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der hochauflösenden Mikrostrukturanalyse von magnetischen $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanopartikeln. Da die Kristallstruktur, Morphologie, Teilchengröße und chemische Zusammensetzung die magnetischen Eigenschaften der Partikel beeinflussen, ist die Konstitution und Phasenbildung der Partikel mittels hochauflösender Transmissions-elektronenmikroskopie und Röntgenstruktur-Untersuchungen analysiert worden. Das magnetische Moment bzw. die Magnetisierung ist mit AGM und MOKE bei Raumtemperatur und mit SQUID bei tiefen Temperaturen gemessen worden. Im Einzelnen lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen.

Die ligandenstabilisierten $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanopartikel lassen sich mit Teilchengrößen von 2...20 nm mit einer Standardabweichung von bis zu weniger als 10% reproduzierbar herstellen. Sie bilden Domänen mit hexagonaler Packung in großflächigen Übergitterstrukturen. Verschiedene elektronenmikroskopische Verfahren haben dazu verholfen, die Abweichung von einer idealen hexagonalen Anordnung zu bestimmen. Der Einfluß der Teilchengrößenverteilung auf die Nahordnung der Nanoteilchen konnte mit Hilfe eines Spielalgorithmus simuliert werden. Desweiteren ist die Morphologie der Nanopartikel untersucht worden, die in polymorphen Strukturen, wie z. B. sphärische oder kubische Teilchen, existieren.

Bei Co und FeCo-Partikeln sind Phasenübergänge von einer hexagonalen zu einer kubischen Ordnung in drei-dimensionalen Kristallstrukturen beobachtet worden. Dabei fördert eine Co-Stearat-Hülle die Ausbildung von 3D-Arrays. Je nach Formation in den 3D-Arrays gibt es eine unterschiedliche Teilchendichte und Zwillingsgrenzen wie in bulk-Materialien.

Die Teilchenzusammensetzung von FeCo-Nanopartikeln ist mittels EELS und EDX-Messungen im Nanoprobe mode im HR-TEM erhalten worden. Bei Standardabweichungen bis zu 15% wird die Teilchenkonzentration nicht von der Art der Partikelverteilungsstatistik beeinflusst.

Die EDX-Meßserien haben eine Abhängigkeit der FeCo-Konzentration von der mittleren Teilchengröße ergeben, woraufhin die Zersetzungsraten der Metallcarbonylprecursoren mit Hilfe von FT-IR-Spektroskopie bestimmt worden sind. Die

FT-IR-Analyse hat zudem eine verbrückende Carboxylat-Bindung der Ölsäure in der *cis*-Form an die FeCo-Partikeloberfläche ergeben. Eine *cis/trans*-Isomerisierungsreaktion ist nicht beobachtet worden.

Die experimentellen Daten sind in das erweiterte *LaMer*-Modell eingegeben worden, um den Bildungsprozeß von core-shell FeCo-Partikeln modellieren und visualisieren zu können. Konsequenzen und Modifikationen für die Herstellung von Kolloiden sind in dem Zusammenhang diskutiert worden. Durch die Verwendung von experimentell bestimmten Zersetzungsraten von teilweise neuen Metallcarbonylprecursoren im erweiterten *LaMer*-Modell, werden Vorhersagen über Teilchenkonzentrationen von evt. „chemisch neu designten“ und unterschiedlich großen Partikeln möglich.

Die Ergebnisse über die Konstitution und Selbstanordnung der Co und FeCo-Nanopartikel ergänzen die Phasenanalysen der Teilchen, die überwiegend über Gitterabbildungen bestimmt worden sind. Der Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur der Teilchen und der Magnetisierung von jenen ist wie folgt diskutiert worden.

Während Co-Teilchen entweder in fcc-Co kristallisieren oder aus einer Mischung von ϵ -Cobalt und hcp-Co bestehen, deuten Gitterabbildungen und $M(H_{ext})$ -Fit-Analysen auf eine bcc-Orientierung der legierten FeCo-Teilchen hin. Es kann angenommen werden, daß die gebildeten core-shell-Strukturen im frühen Stadium der FeCo-Reaktion durch nachträgliche Keimbildungsprozesse zu komplett legierten FeCo-Teilchen werden. Die Phasen der FePt- und FeCoPt-Teilchen sind kubischen Ursprungs, da die Partikel nicht ausgelagert worden sind und sich damit eine tetragonale Phase nicht einstellen konnte.

Wie gezeigt werden konnte, sind die Co und FeCo-Teilchen superparamagnetisch bei Raumtemperatur, wenn sie Teilchendurchmesser unterhalb des superparamagnetischen Limits haben, andernfalls sind die Partikel ferromagnetisch. Aufgrund von bimodalen Teilchengrößenverteilungen kann das magnetische Verhalten durch eine Superposition mit superparamagnetischen und ferromagnetischen Anteilen angepaßt werden. Für Co und FeCo-Partikel ist aus dem *Langevin*-Fit der normierten $M(H_{ext})$ -Verläufe, bei dem die kompletten Teilchengrößenverteilungsfunktionen aus den TEM-Statistiken eingehen, der Grad der Oxidation der Partikel abgeschätzt worden. Sowohl die Co als auch FeCo-Teilchen oxidieren nicht vollständig durch. EELS-Analysen haben eine gleichmäßige Oxidation der 10 nm großen Cobalt-Partikel ergeben, die jedoch nach 13 Wochen resistent gegen weitere natürliche Oxidationsprozesse sind. Auch die FeCo und FePt-Teilchen befinden sich nach den EELS-Untersuchungen in einer oxidischen Umgebung. Die Existenz einer antiferromagnetischen Oberfläche, d. h. oxidischen Hülle, auf den Co-Teilchen ist durch einen gemessenen Exchange-bias-Effekt nachgewiesen worden.

Die aus dem Ferrofluid gewonnene Teilchengrößenverteilung und die selbstorganisierte Monolage im Festkörper zeigen ein logNormal-Verhalten und die mittleren Partikeldurchmesser von ca. 3 nm stimmen gut überein. Die Umsetzung der Teil-

chengröße im Ferrofluid auf diejenige der Monolage im Festkörper erfolgt quasi 1 : 1.

Um den Anforderungen einer hohen Magnetisierung und Kristallanisotropie z. B. für Anwendungen als magnetische Marker entsprechen zu können, sind $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanopartikel durch eine Kombination aus einer Platinsalz-Reduktion und einer Metallcarbonylthermolysen hergestellt worden. Die Untersuchungen zur Reaktionsdynamik und Entstehung von evt. eisenhaltigen Nebenprodukten mit chemischen Routinemethoden wie FT-IR und $^1\text{H-NMR}$ konnten nur ansatzweise analysiert werden. Die heterogene Keimbildung bei dem System $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$, die durch die unterschiedlichen Oberflächenenergien von Pt zu Fe bzw. Co verursacht wird, und die Wachstumskinetik bei der Entstehung von polymorphen FeCoPt-Nanoteilchen konnte nicht, äquivalent zum erweiterten *LaMer*-Modell für Metallcarbonyle, in einem anschaulichen Modell kombiniert werden.

Die ersten Ergebnisse zur Strukturanalyse von einzelnen Clustern mittels TEM und Röntgenanalysen haben starke Anzeichen für tatsächlich ternär legierte Partikel gegeben, wenn sie nach den Methoden *FeCoPt-PM2* und *FeCoPt-PM4*, einer Vermischung zweier Ausgangslösungen zur Erzeugung der Partikel, synthetisiert worden sind.

Ein Vergleich von verschiedenen elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden wie REM, „TEM im REM“, kurz: STEM, und (HR)-TEM hat ergeben, daß die Rastertransmissionselektronenmikroskopie mit einer STEM-Detektoreinheit im REM aufgrund einer besseren Auflösung gegenüber der herkömmlichen Rasterelektronenmikroskopie eine ernsthafte Alternative ist. Im Sinne eines hohen Probendurchsatzes und einer Qualitätskontrolle kann eine Vorauswahl/Vorsortierung der Proben getroffen werden, die anschließend für eine mit erhöhtem Arbeitsaufwand verbundenen (HR)-TEM-Analyse in Betracht kommen. Aus diesen Gründen gilt die STEM-Methode als ein ergänzendes Routineverfahren zur Charakterisierung von Nanopartikelproben.

Abschließend betrachtet, ist die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie mit der Möglichkeit von Gitterabbildungen eine optimale Untersuchungsmethode zur hochauflösenden Mikrostrukturanalyse von magnetischen $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-y}\text{Pt}_y$ -Nanopartikeln.

Die ständige Weiterentwicklung der TEM-Technik ermöglicht es, bei der neuen Generation von HR-TEM-Mikroskopen ein Informations-Auflösungsvermögen im sub-Å-Bereich und eine Vermeidung von Delokalisierungseffekten zu erreichen, so daß auch die Feinstruktur von Nanopartikeln untersucht werden kann. Ein Hauptproblem bei der Charakterisierung von magnetischen Nanopartikeln stellen jedoch andere fehlende Analyseverfahren zum Partikelwachstum, zur Stabilisierung, d. h. die Abbildung von organischen Hüllen, und zur Magnetisierung dar, aufgrund des schwer zu bestimmenden effektiven magnetischen Volumens. Aufgrund der diskutierten magnetischen Eigenschaften der Partikel erfüllen die FeCo-Teilchen die Voraussetzungen für die Anwendung als magnetische beads,

besonders in Hinblick auf einen effizienten Medikamententransport. Zukünftig soll durch neu designte Liganden ein Transfer von apolaren Lösungsmitteln in wässrige Lösungsmittel erfolgen, so daß biokompatible Ferrofluide entstehen, die in der Biotechnologie und Medizin eingesetzt werden können.

Literaturverzeichnis

- [22] Bruker Vector 22, User´s Manual, 1996, Bruker.
- [AKZ⁺93] D. Arad, M. Kaftory, A. Zolotoy, N. P. Finkelstein, and A. Weissmann, *Molecular modeling for oxidative cross-linking of oleates adsorbed on surface of minerals*, *Langmuir* **9** (1993), no. 6, 1446–1448.
- [AM01] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag München Wien, deutsche Übersetzung, 2001.
- [Atk96] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996.
- [BD80] G. Bor and U. K. Dietler, *Fundamental metal carbonyl equilibria: a quantitative infrared spectroscopic study of the equilibrium between dicobalt octacarbonyl and tetracobalt dodecacarbonyl under carbon monoxide pressure in hexane solution*, *Journal of Organometallic Chemistry* **191** (1980), no. 1, 295–302.
- [Bec99] P. S. Bechthold, *Magnetooptische Effekte: Phänomenologische Beschreibung und Anwendung*, Vorlesungsmanuskripte des 30. IFF-Ferienkurses, S. C8.1-C8.36, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999.
- [Ben] K. Beneke, Internetquelle, URL: http://www.uni-kiel.de/anorg/lagaly/group/klausSchiver/d_klausSchiver.htm.
- [ber] HU Berlin, Internetquelle, URL: <http://www.chemie.hu-berlin.de/fachschaft/protokolle/laboratoriumstechnik/organische-stoffklassen.pdf>.
- [BHR99] H. Brückl, A. Hütten, and G. Reiss, *GMR Experimente*, Vorlesungsmanuskripte des 30. IFF-Ferienkurses, S. D3.1-D3.30, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999.
- [Boz93] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Piscataway, NJ : IEEE Press, 1993.

- [Bre99] Heiko Bremers, *Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Legierungsreihe $Fe_{89-x}Mn_{11}Al_x$ ($2 \leq x \leq 40$)*, Ph.D. thesis, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1999.
- [Bus] N. Buske, Persönliche Mitteilung.
- [cc02] I. Šafařík and M. Šafaříková, *Magnetic Nanoparticles and Biosciences*, Monatshefte für Chemie **133** (2002), 737–759.
- [CJdBvD92] W. Coene, G. Janssen, M. Op de Beeck, and D. van Dyck, *Phase Retrieval through Focus Variation for Ultra-Resolution in Field-Emission Transmission Electron Microscopy*, Physical Review Letters **69** (1992), no. 26, 3743–3746.
- [CN02] M. Chen and D. E. Nikles, *Synthesis, Self-Assembly, and Magnetic Properties of $Fe_xCo_yPt_{100-x-y}$ Nanoparticles*, Nano Letters **2** (2002), no. 3, 211–214.
- [Cor] Princeton Measurements Corporation, New Jersey, Micro MagTM2900, Instruction Manual, 2002.
- [Cul72] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [DB99a] D.P. Dinega and M.G. Bawendi, *A solution phase chemical approach to a new crystal structure of Cobalt*, Angewandte Chemie International Edition **38** (1999), no. 12, 1788–1791 ?
- [DB99b] ———, *Eine aus der Lösung zugängliche neue Kristallstruktur von Cobalt*, Angewandte Chemie **111** (1999), 1906–1909.
- [DCA⁺04] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, and P. Fejes, *Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$* , Science **303** (2004), 821–823.
- [Dmi03] O. Dmitrieva, *Hochauflösende Elektronenmikroskopie und Kontrastsimulation zur Strukturaufklärung an gesinterten FePt-Nanopartikeln*, Master’s thesis, Universität Duisburg-Essen (Standort Duisburg), 2003.
- [Dud] Duddeck, Vorlesungsskript, Universität Hannover, Internetquelle, URL: <http://www.oci.uni-hannover.de/ak-duddeck/pdf/pdfspektro-info/>.
- [Enn03] I. Ennen, *Charakterisierung von Cobalt-Nanopartikeln und Untersuchungen zur Herstellung granularer Strukturen*, 2003.

- [ESH⁺] I. Ennen, D. Sudfeld, A. Hütten, K. Wojczykowski, G. Reiss, P. Jutzi, O. Michele, H. Bremers, and J. Hesse, Vortrag: „Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles from the Ferrofluidic to the Self-assembled Monolayer State“ auf der Konferenz: Nano2004, Wiesbaden.
- [fgEeV] Margarine-Institut für gesunde Ernährung e. V., Internetquelle, URL: <http://www.margarineinstitut.de/presse2/index.php3?rubrik=1&id=117>.
- [FH02] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage, 2002.
- [FJWHK95] S. L. Flegler, Jr. J. W. Heckmann, and K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie — Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, 1995.
- [Fun] E. Funk, Universität Bayreuth, 2005, Internetquelle, URL: http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/nmr/nmr_tomographie.htm.
- [Gro99] H. B. Groen, *Interface dislocation patterns studied with High-Resolution TEM*, Ph.D. thesis, Reichsuniversität Groningen, 1999.
- [GS] U. Golla-Schindler, Institut für Mineralogie, Universität Münster, Corrensstr. 24, 48149 Münster; persönliche Mitteilung.
- [Har] U. Hartmann, Fachrichtung Experimentalphysik, Universität des Saarlandes, Internetquelle, URL: <http://www.uni-saarland.de/fak7/hartmann/cfn/rasterelektronenmikroskopie.htm>.
- [Hei04] S. Heitmann, *Cobalt / Copper Multilayers: Interplay of Microstructure and GMR and Recrystallization as the Key Towards Temperature Stability*, Ph.D. thesis, Universität Bielefeld, 2004.
- [HMZ02] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, New York, 2002.
- [HR01] D. Horn and J. Rieger, *Organische Nanopartikel in wässriger Phase — Theorie, Experiment und Anwendung*, *Angewandte Chemie* **113** (2001), 4460–4492.
- [HSE⁺04] A. Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, W. Hachmann, U. Heinzmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly, and G. Thomas, *New*

- magnetic nanoparticles for biotechnology*, Journal of Biotechnology **112** (2004), 47–63.
- [HSE⁺05] A. Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, K. Wojczykowski, and P. Jutzi, *Ferromagnetic FeCo nanoparticles for biotechnology*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **293** (2005), 93–101.
- [HSW⁺03] A. Hütten, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, P. Jutzi, and G. Reiss, *Giant magnetoresistance and magnetic aspects in granular structures*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **262** (2003), 23–31.
- [HTC⁺] J. L. Hutchison, J. M. Titchmarsh, D. J. H. Cockayne, G. Möbus, C. J. D. Hetherington, R. C. Doole, F. Hosokawa, P. Hartel, and M. Haider, *A CS Corrected HRTEM: Initial Applications in Materials Science*, JEOL news, Vol. 37 URL: <http://www.jeoleuro.com/news/news37E/htm/02/>.
- [Hü] A. Hütten, Universität Bielefeld, Vorlesungsskripte, 2004.
- [Huc00] A. Huczko, *Template-based synthesis of nanomaterials*, Applied Physics A **70** (2000), 365–376.
- [Hun93] R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [IGD00] M. Alouani I. Galanakis and H. Dreyssé, *A solution phase chemical approach to a new crystal structure of Cobalt*, Physical Review B **62** (2000), no. 10, 6475–6484.
- [Iml] M. Imlau, Universität Osnabrück, Vorlesungsskript, 2003; Internetquelle, URL: http://www.mimlau.de/skript_240403_beta.pdf.
- [Jak] H. Jaksch, Carl Zeiss NTS GmbH, Carl-Zeiss-Str. 56, 73447 Oberkochen; persönliche Mitteilung und Produktinformationsbroschüre über die STEM-Einheit.
- [Jor] A. Jordan, Nanotechnology and Magnetic Fluid Hyperthermia; Plenary Lecture at the 9th International Conference on Hyperthermic Oncology, St. Louis, MO, USA 2004.
- [Jor01] ———, *Nanotechnologie - ein neues Konzept für Diagnostik und Therapie maligner Tumoren*, Onkologie **7** (2001), 1073–1081.
- [Jor02] ———, *New Imaging - funktionelle Bildgebung und Bildmerging; Nanotechnologie und ihre Konsequenzen für die Chirurgische Onkologie*, Deutsche Gesellschaft für Chirurgie, Kongressband 2002 (2002), 821–828.

- [JS96] R. Jenkins and R. L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*, John Wiley & Sons, Inc. , New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1996.
- [Kä04] S. Kämmerer, *The Heusler alloy Co_2MnSi in thin films*, Ph.D. thesis, Universität Bielefeld, 2004.
- [ket] Internetquelle, URL: <http://www.bdsoft.de/demo/index.htm?demo/Chemie/organisch/Allgemeines.htm>.
- [KHN02] S. Kang, J. W. Harrell, and D. E. Nikles, *Reduction of the fcc to $L1_0$ Ordering Temperature for Self-Assembled FePt Nanoparticles Containing Ag*, Nano Letters **2** (2002), no. 10, 1033–1036.
- [Kit99] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München Wien, 12. Auflage, 1999.
- [KKB94] H. Krischner and B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode. Eine Einführung*, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 5. Auflage, 1994.
- [Koo00] Hans Koop, *In situ Magnetisierungsmessungen und Untersuchungen zur Leitfähigkeit magnetischer Schichtsysteme*, Master's thesis, Universität Bielefeld, 2000.
- [Koo04] H. Koop, *Untersuchung des Einflusses der geometrischen Form auf das Schaltverhalten magnetischer Tunnelelemente im sub- μ Größenbereich*, Ph.D. thesis, Universität Bielefeld, 2004.
- [Law] *X-ray data booklet*, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2nd ed., 2001.
- [LD50] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*, Journal of the American Chemistry Society **72** (1950), no. 11, 4847–4854.
- [Lie] K. H. Lieser.
- [Lin] C. Linkenheld, Internetquelle, URL: <http://www.mikroskopie.de>.
- [Lut] W. Luther, *International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology*, VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf, Future Technologies Division, 2004.
- [Mac99] J. M. MacLaren, *Electronic structure, exchange interactions, and Curie temperature of FeCo*, Journal of Applied Physics **85** (1999), no. 8, 4833–4835.

- [Mas] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 2. Auflage.
- [MHB⁺04a] O. Michele, J. Hesse, H. Bremers, E. K. Polychroniadis, K. G. Eftimiadis, and H. Ahlers, *Magnetization experiments on frozen ferrofluids*, *Journal Phys. Condensed Matter* **16** (2004), 427–443.
- [MHB⁺04b] O. Michele, J. Hesse, H. Bremers, K. Wojczykowski, P. Jutzi, D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, and G. Reiss, *Demagnetization measurements on frozen ferrofluids*, *physica status solidi (c)* **1** (2004), no. 12, 3596–3602.
- [Mic04] O. Michele, *Magnetisierungsexperimente an nanoskaligen Ferromagneten — Rolle der Wechselwirkung und Anisotropie —*, Ph.D. thesis, Technische Universität Braunschweig, 2004.
- [MKB00] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Synthesis and Characterization of monodisperse Nanocrystals and close-packed Nanocrystal Assemblies*, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** (2000), 545–610.
- [MKK⁺02] T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase, and J. Akiyama, *Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu*, *Applied Physics Letters* **80** (2002), no. 12, 2147–2149.
- [MSDB01] C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, and T. Betley, *Monodisperse 3d Transition-Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and their Assembly into Nanoparticle Superlattices*, *MRS Bulletin* **26** (2001), no. 12, 985–991.
- [MSG⁺01] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, and C. R. Kagan, *Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices*, *IBM Journal of Research & Development* **45** (2001), no. 1, 47–56.
- [MVP95] N. Moumen, P. Veillet, and M. P. Pileni, *Controlled preparation of nanosize cobalt ferrite magnetic particles*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **149** (1995), 67–71.
- [Nal00] H. S. Nalwa, „*Synthesis and Processing*“, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 1*, Academic Press, 2000.
- [Nis] *Nist Standard Reference Data Program*, Internetquelle, URL: <http://www-sci.lib.uci.edu> bzw. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [Nol03] J.-O. Nolte, *Zur Chemie polyedrischer Silesquioxane und Metallsiloxane*, Ph.D. thesis, Universität Bielefeld, 2003.

- [Opu] Software Handbuch zur Applikations- und Meßsoftware OPUS/IR (Version 2.0), ©1991, Bruker.
- [Ost21] W. Ostwald, *Grundriß der Kolloidchemie*, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden, 1921.
- [OTZ02] C. J. O'Connor, J. Tang, and J. H. Zhang, *Nanosized Magnetic Materials*, Magnetism: Molecules to Materials III; Nanosized Magnetic Materials; J. S. Miller and M. Drillon (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [PB005] *Geschärfter Blick mit Elektronen*, Physik Journal **4** (2005), 18–19.
- [PKA01a] V. F. Puntès, K. M. Krishnan, and A. P. Alivisatos, *Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt*, Science **291** (2001), 2115–2117.
- [PKA01b] ———, *Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal ϵ -Co nanoparticles*, Applied Physics Letters **78** (2001), no. 15, 2187–2189.
- [PWGES98] J. M. Petroski, Z. L. Wang, T. C. Green, and M. A. El-Sayed, *Kinetically Controlled Growth and Shape Formation Mechanism of Platinum Nanoparticles*, Journal of Physical Chemistry B **102** (1998), 3316–3320.
- [PZEA02] V. F. Puntès, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, and A. P. Alivisatos, *Synthesis of hcp-Co Nanodisks*, Journal of the American Chemical Society **124** (2002), 12874–12880.
- [Rae] K. Raebisch, Laserzentrum Hannover; Internetquelle, URL: http://www.laser-zentrum-hannover.de/de/veranstaltungen/laserzertifikat/wpf_lasertechnik/04_Strahlfuehrung_und_-formung.pdf.
- [RBH⁺] G. Reiss, H. Brückl, A. Hütten, J. Schotter, M. Brzeska, D. Sudfeld, A. Becker, P. B. Kamp, A. Pühler, K. Wojczykowski, and P. Jutzi, *Magneto-resistive Sensors and Magnetic Nanoparticles for Biotechnology*, MRS Proceedings, Electronic-Only Publication, MRS 2004 Fall Meeting, Symposium I: *Fabrication and New Applications of Nanomagnetic Structures*, Trophy Award Winner, Internetquelle, URL: <http://www.mrs.org/publications/epub/proceedings/fall2004/i/>.
- [Rei67] L. Reimer, *Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2. Auflage, 1967.

- [Rei97] ———, *Transmission Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer–Verlag Berlin Heidelberg New York, 4. Auflage, 1997.
- [RMC95] K. Raj, B. Moskowitz, and R. Casciari, *Advances in ferrofluid technology*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **149** (1995), 174–180.
- [Rö04] *Römpf Online Lexikon*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2004, Internetquelle, URL: <http://www.roempp.com>.
- [Roh03] I. Rohde, *Präparation, Charakterisierung und Anwendung hartmagnetischer Eisen–Platin–Pufferschichten*, Master’s thesis, Universität Bielefeld, 2003.
- [Sac02] M. D. Sacher, *Präparation und Charakterisierung von Mehrfachbarrieren für magnetische Tunnelemente*, Master’s thesis, Universität Bielefeld, 2002.
- [SC94] M. B. Stearns and Y. Cheng, *Determination of para- and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co-Ag films*, Journal of Applied Physics **75** (1994), 6894–6899.
- [Sch01] J. M. Schmalhorst, *Magnetische, thermische und dielektrische Stabilität von magnetischen Tunnelementen*, Ph.D. thesis, Universität Bielefeld, 2001.
- [sdb] *Referenzdatenbank für spektroskopische Messungen angeboten vom „National Institute of Advanced Industrial Science and Technology“ (AIST)*; Internetquelle, URL: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>.
- [SEH⁺03a] D. Sudfeld, I. Ennen, W. Hachmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss, and A. Hütten, *Analysis of Monodispersed FeCo Alloyed Nanoparticles by High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, Microscopy and Microanalysis **9** (2003), no. S03, 196–197.
- [SEH⁺03b] ———, *Tailoring magnetic nanocrystal superlattices by chemical engineering*, Journal of Applied Physics **93** (2003), no. 10, 7328–7330.
- [SEH⁺05] D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, U. Golla-Schindler, H. Jaksch, G. Reiss, D. Meißner, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly, and G. Thomas, *Microstructural Investigation of Ternary Alloyed Magnetic Nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **293** (2005), 151–161.

- [Shi02] M. Shinkai, *Functional magnetic particles for medical application*, Journal of Bioscience and Bioengineering **94** (2002), no. 6, 606–613.
- [SHN] X. Sun, J. W. Harrell, and D. E. Nikles, *Synthesis, Self-assembly and Magnetic Properties of FePtCu Nanoparticle Arrays*, Internetquelle, URL: http://www.mint.ua.edu/SECURE/Fall2002/Handouts/03_XCSun.pdf.
- [SLJW03] N. Shukla, C. Liu, P. M. Jones, and D. Weller, *FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **266** (2003), 178–184.
- [SM] V. Salueiro-Maceira, Internetquelle, URL: <http://www.agfarle.uni-duisburg.de/RTN/html/gallery/imagepages/image013.html>.
- [SM99] S. Sun and C. B. Murray, *Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices*, Journal of Applied Physics **85** (1999), no. 8, 4325–4330.
- [SMD99] S. Sun, C. B. Murray, and H. Doyle, *Controlled assembly of monodisperse cobalt based nanocrystals*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **577** (1999), 385.
- [SMLMF04] V. Salueiro-Maceira, L. M. Liz-Marzán, and M. Farle, *Water-Based Ferrofluids from Fe_xPt_{1-x} Nanoparticles Synthesized in Organic Media*, Langmuir **20** (2004), no. 16, 6946–6950.
- [SMW⁺00] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices*, Science **287** (2000), 1989.
- [Sob03] N. Sobal, *Kolloidale Nanosysteme aus magnetischen und metallischen Materialien: Synthese und Charakterisierung*, Ph.D. thesis, Berlin, 2003.
- [Son77] H. Sonntag, *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977.
- [Sta60] J. Stauff, *Kolloidchemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1960.
- [Sta03] S. Stappert, *FePt-Nanopartikel aus der Gasphase: Herstellung, Struktur und Magnetismus*, Ph.D. thesis, Universität Duisburg-Essen, 2003.

- [STB] P. Schlossmacher, A. Thesen, and G. Benner, *A record-breaking new transmission electron microscope comes close to achieving the theoretical limit of image resolution*, Carl Zeiss SMT, European Semiconductor, Vol. 27, No. 3, An Angel Business Communications Ltd publication, Mid-March 2005, URL: <http://www.eurosemi.eu.com>.
- [Sud] D. Sudfeld, *Aufbau eines Meßplatzes für magnetfeldabhängige Messungen der Magnetisierung und des Magnetowiderstands dünner Schichten*, Examensarbeit 2000.
- [Sut] D. Suter, Universität Dortmund, Vorlesungsskripte, 2003, Internetquelle, URL: <http://e3.physik.uni-dortmund.de/suter/research/Projects/Projects.html>.
- [Suv99] Sari Suvanto, *Co₂(CO)₈ Adsorbed on SiO₂ and MCM-41: Gas Phase Preparation and Characterisation*, Ph.D. thesis, University of Joensuu, 1999.
- [SW80] T. W. Smith and D. Wychick, *FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles*, Journal Phys. Chem. **84** (1980), 1621.
- [SW01] S. Sun and D. Weller, *Self Assembling Magnetic Materials*, J. Mag. Soc Japan **25** (2001), no. 8, 1434–1440.
- [SWH⁺02] D. Sudfeld, K. Wojczykowski, W. Hachmann, S. Heitmann, K. Rott, T. Hempel, S. Kämmerer, P. Jutzi, A. Hütten, and G. Reiss, *Magnetic cobalt nanocrystals organized in patches and chains*, IEEE Transactions on Magnetics **38** (2002), no. 5, 2601–2603.
- [Tak99] M. Takeo, *Disperse Systems*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999.
- [TEMa] *Application Techniques for Transmission Electron Microscopy*, Philips Industrial Electronics, Customer Support, Training Manual, 2nd ed.
- [TEMb] *CM20/ CM200; Transmission Electron Microscopes; Overview of Alignment Procedures*, Philips Industrial Electronics, 1st ed., revised.
- [TEMc] *Alignment of the Transmission Electron Microscope*, Philips Electron Optics.
- [Tip00] P. A. Tipler, *Physik*, Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, 1. Auflage, 2000.

- [VC] P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for intermetallic Phase*, 2. Auflage . - Materials Park, Ohio : ASM Internat. Erschienen: Bd. 1 - 4, 1996.
- [Veg21] L. Vegard, , *Zeitschrift für Physik*, Bd. V, Springer **V** (1921).
- [Vin99] B. Vinet, *Undercooling and Nucleation Studies on Pure Refractory Metals by Drop Tube Processing: Comments on the Limit to Crystalline Nucleation of Cubic and Compact Metals*, *International Journal of Thermophysics* **20** (1999), no. 4, 1061–1070.
- [VMFD02] B. Vinet, L. Magnusson, H. Fredriksson, and P. J. Desré, *Correlations between Surface and Interface Energies with Respect to Crystal Nucleation*, *Journal of Colloid and Interface Science* **255** (2002), 363–374.
- [Vol99] R. Vollmer, *Lineare und nichtlineare Magnetooptik an ultradünnen ferromagnetischen Schichten und Vielfachschichten*, Vorlesungsmanskripte des 30. IFF-Ferienkurses, S. C7.1-C7.34, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999.
- [Wan00] Z. L. Wang, *Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies*, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 1153–1175.
- [WC96] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy — A Textbook for Materials Science*, Plenum Press, New York, 1996.
- [WFG98] S. H. Whang, Q. Feng, and Y.-Q. Gao, *Ordering, Deformation and Microstructure in L1₀ Type FePt*, *Acta materialia* **46** (1998), no. 18, 6485–6495.
- [Wie00] U. W. Wiedwald, *Ferromagnetische Resonanz an Kobalt-Teilchen und dünnen Schichten*, Master's thesis, Technische Universität Braunschweig, 2000.
- [WN] 1D WIN-NMR, NMR-Software auf MS Windows-Basis für alle Bruker NMR Spektrometer, ©R 1996 Bruker Franzen Analytik.
- [Woj] K. Wojczykowski, Persönliche Mitteilung.
- [Woj02] K. Wojczykowski, *Experimente zur Nanostrukturierung von Cobalt-clustern*, Master's thesis, Universität Bielefeld, 2002.
- [WSE⁺a] K. Wojczykowski, D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, and P. Jutzi, Posterbeitrag MA 20.82: „Growth Kinetics and Magnetic Properties of Alloyed Fe/Co-Nanoparticles“ auf der 69. DPG-Jahrestagung 2005.

- [WSE⁺b] K. Wojczykowski, D. Sudfeld, I. Ennen, P. Jutzi, A. Hütten, and G. Reiss, Posterbeitrag 2-yqm47: „The Role of Surfactants during and after (Fe/Co)-Nanoparticle Preparation from Metalorganic Precursors“ auf der Konferenz: ICM 03, Rom, Italien.
- [XRD] *Referenzdatenbank*, International Centre for Diffraction Data, 1999.

Anhang

TEM-Bilder

Co-Stearat-Hülle

- Abb. 13.1: Anhand der Übersichtsbilder kann die Co-Stearat-Hülle klar identifiziert werden. Eine Kontamination durch Kohlenstoff, die dadurch kommen kann, daß die Probe dem Elektronenstrahl ausgesetzt worden ist, kann ausgeschlossen werden.
- Abb. 13.2: Kippserie von Co-Kristall-Übergitter-Strukturen, die von Co-Stearat umgeben sind. Die Blenden sind gesetzt worden, um die Kontraste für die Aufnahmen der dicken Strukturen, die ansonsten einen starken Materialkontrast haben, zu optimieren.

TEM-Kippserie von FePt-Rods bzw. Nanodisks

Abb. 13.3: TEM-Kippserie von FePt-Rods bzw. Nanodisks. Die Bilder sind eu-zentrisch verkippt aufgenommen worden. Mit Hilfe der Aufnahmen unter ver-schiedenen Kippwinkeln ist eine Stereo-Darstellung mit erhöhter Tiefenschärfe möglich.

^1H -NMR

Temperaturabhängige ^1H -NMR Messungen

Abb. 13.4: ^1H -NMR Messungen von Platin-acetyl-acetonat bei Raumtemperatur mit Integralwerten und bei 160 °C .

FT-IR für $\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{Pt}_1$ (charged)

- Abb. 13.5: Synthese-Schritt der $\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Reduktion durch das 1,2-hexa-decan-diol für zwei verschiedene Ansätze, von denen einer Grundlage für einen $\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{Pt}_1$ -Ansatz (charged) (rechts in Abb. 13.5) ist.

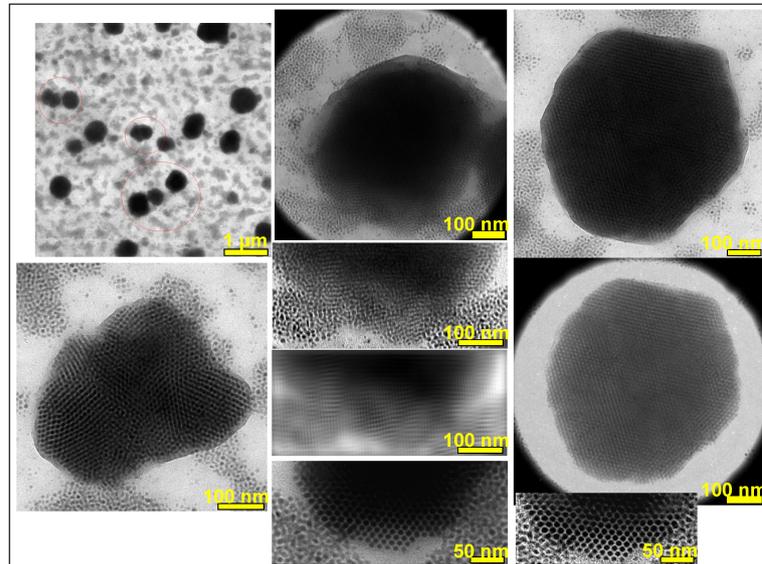


Abbildung 13.1: *Co-Stearat-Hülle*

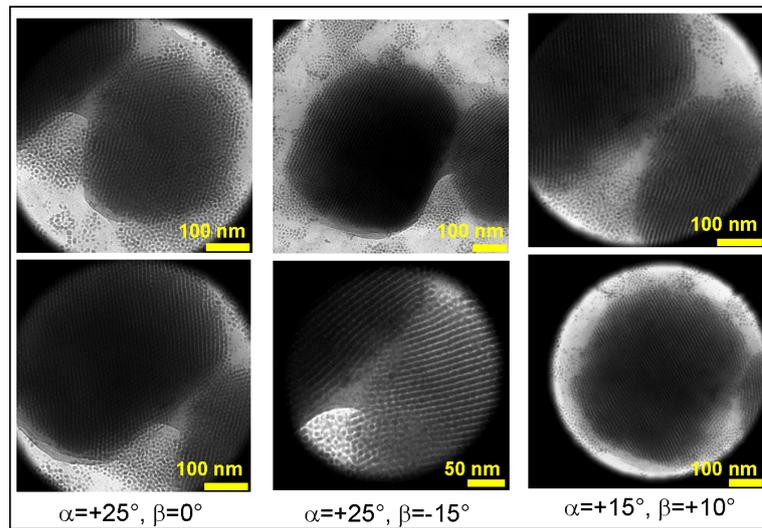


Abbildung 13.2: *Kippserie von Co-Kristall-Übergitter-Strukturen*

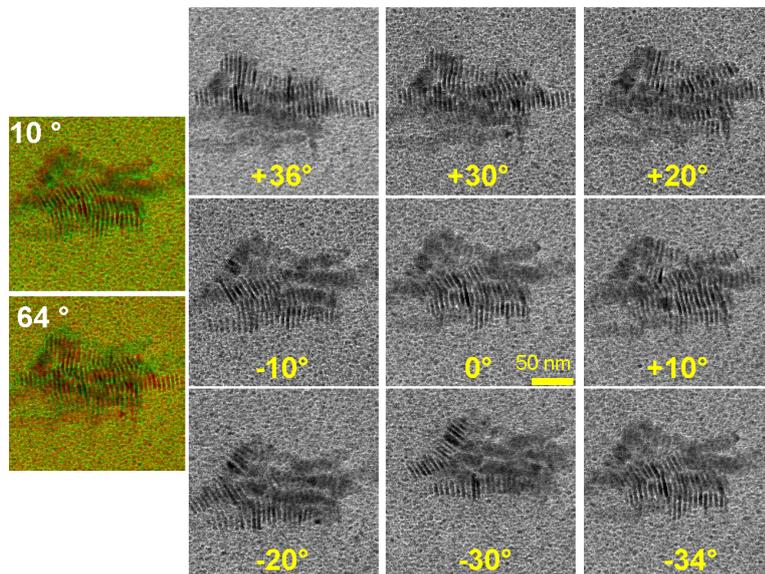


Abbildung 13.3: TEM-Kippserie von FePt-Rods bzw. Nanodisks

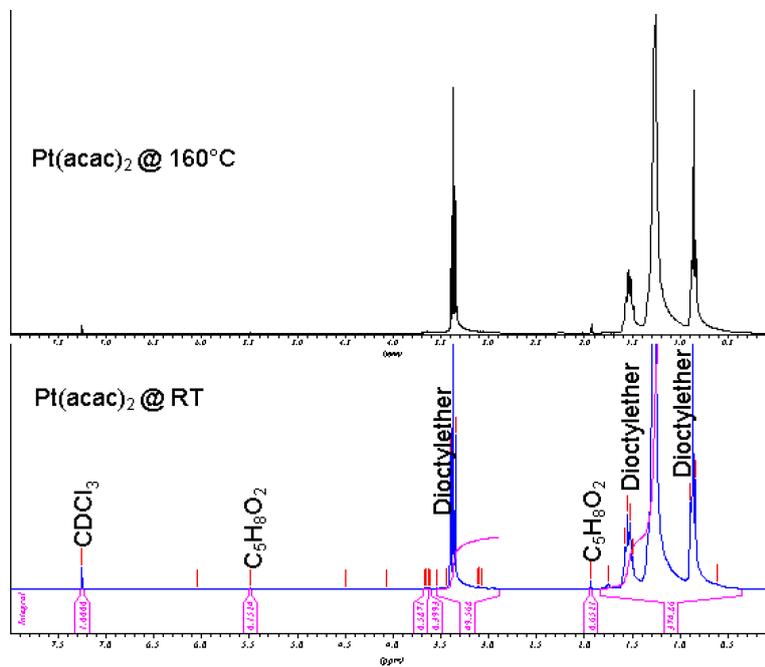


Abbildung 13.4: Temperaturabhängige ¹H-NMR Messungen

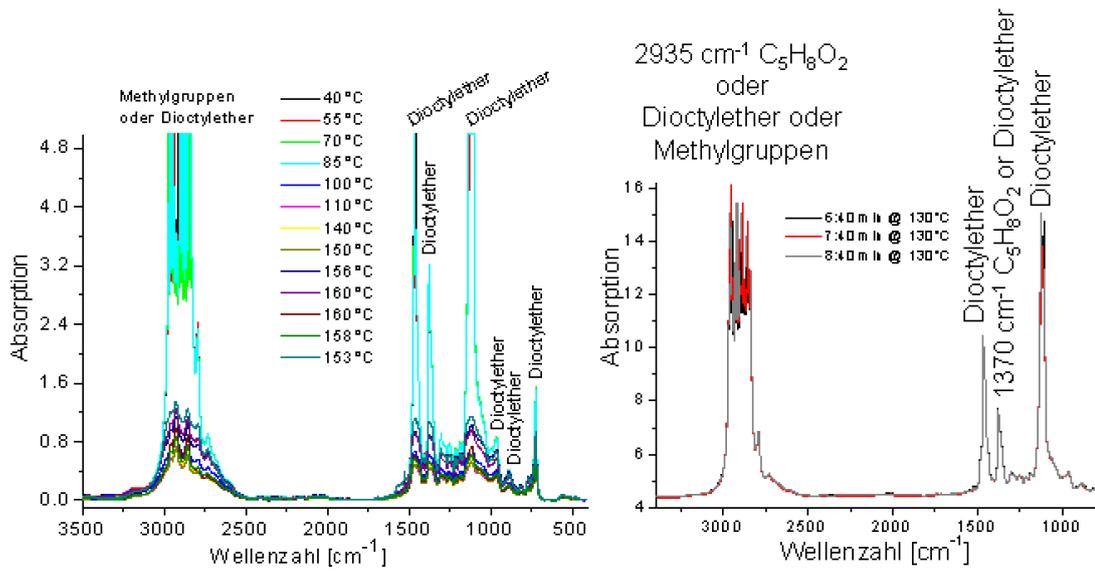


Abbildung 13.5: FT-IR-Meßserien während der Reduktion des $\text{Pt}(\text{acac})_2$ in Abhängigkeit der Temperatur für zwei verschiedene Ansätze, von denen einer Grundlage für einen $\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{Pt}_1$ -Ansatz (charged) (rechts) ist.

- Zerfallsraten für die Metallcarbonylprecursoren $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$.

Ternäre legierte Partikel

- FeCoPt mit Cobalt-acetyl-acetonat, *FeCoPt-PM1*.
- Vergleich von EDX-Ergebnissen mit Literatur

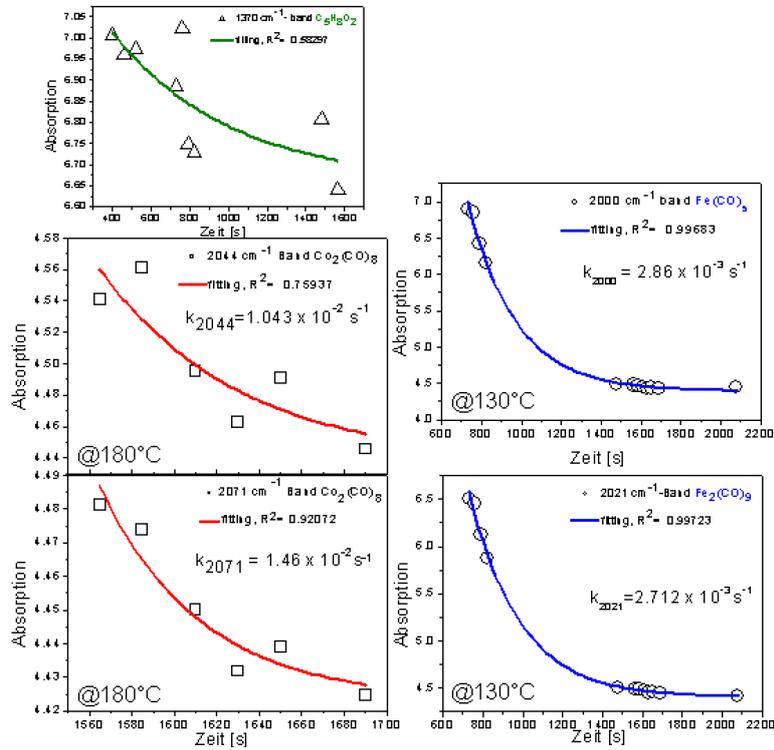


Abbildung 13.6: Zerfallsraten für die Metallcarbonylprecursoren Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉, Co₂(CO)₈ und C₅H₈O₂.

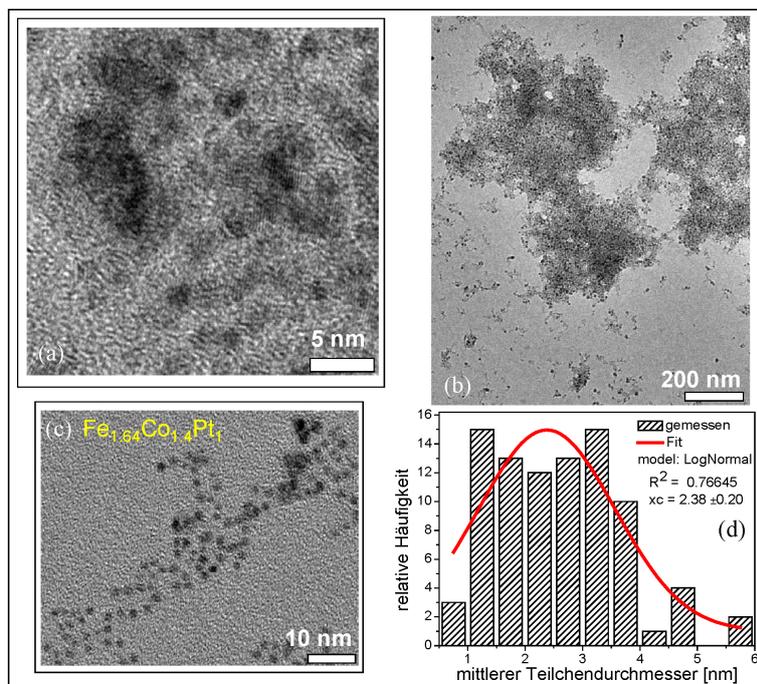


Abbildung 13.7: FeCoPt mit Cobalt-acetyl-acetonat, FeCoPt-PM1.

$\varnothing \approx 3.5\text{nm}$ Co(acac)₂	Fe mole %	Co mole %	Pt mole %	Bielefeld	Fe atom %	Co atom %	Pt atom %	Thermolyse
Charged	67	0	33	(TEM)	2	0	1	
Found	48	0	52	Charged	1	0	1	
Charged	63	6	31	Found	2	2	1	Co ₂ (CO) ₈ @180°C (REM)
Found	49	7	44	Charged	2.8	2.8	1	
Charged	57	14	29	Found	4	2	1	Co(acac)₂
Found	40	17	43	Charged	2.9	2.8	1	
Charged	47	21	32	Found	4	2	1	Co ₂ (CO) ₈ @ 180°C
Found	34	19	47	Charged	1.8	1	5.5	
Charged	37.5	25	37.5	Found	4	2	1	Co ₂ (CO) ₈ @ 105°C
Found	23	27	50	Charged	2.8	1	4.4	

Abbildung 13.8: Vergleich von EDX-Ergebnissen mit Literatur [CN02].

Abbildungsverzeichnis

1	Übersicht über aktuelle und zukünftige Anwendungen	14
1.1	Gestalttypen	21
1.2	Schema zu Monomeren als „building units“ von Polymeren	23
1.3	Tensidaufbau	23
1.4	<i>cis/ trans</i> -Form der Ölsäure	24
1.5	Tensidanordnung an der Phasengrenze	25
1.6	Konzentrationsabhängigkeit von der Oberflächenspannung	26
1.7	Physikalische Größen bei der Micell-Bildung	27
1.8	Definition eines Ferrofluides	28
1.9	Schema zum Lösungsmitteltransfer	29
2.1	Entstehung und Zerstörung kolloidaler Systeme	35
2.2	Stadien der Partikelbildung	35
2.3	Energiediagramm zum Nucleierungsprozeß	38
2.4	Freie Enthalpie und Verhalten in einer übersättigten Lösung	41
2.5	Periodentabelle mit Schmelzentropien	44
2.6	Partikelbildung gemäß der Modellvorstellung von LAMER	48
3.1	Schema des $H_c(D)$ -Verlaufes	53
3.2	Stoner-Wohlfarth-Teilchen	56
3.3	Magnetisierung eines Ein-Domänen-Teilchens	58
3.4	Fe-Co-Phasendiagramm	61
3.5	Fe-Pt-Phasendiagramm	62
3.6	Schematische Darstellung der $L1_0$ - und $L1_2$ -Struktur von FePt	63
4.1	Reaktionsschema	70
5.1	Prinzip eines FT-IR-Spektrometers	76
5.2	MR-Prinzip	79
5.3	Chemische Verschiebung	80
5.4	Linienbreite(Partikeldimension)	83
5.5	MOKE und AGM	85
6.1	Aufbau des TEMs	88

6.2	Eigenschaften der Elektronen abhängig von Beschleunigungsspannung	90
6.3	Auflösung	92
6.4	Linienfehler	96
6.5	Kontrast-Transfer-Funktion (CTF)	97
6.6	Aufnahmen eines Au-Partikels und eines CdSe-Nanopartikels	99
6.7	Hell-Feld-Abbildung und Dunkel-Feld-Abbildung	100
6.8	Abbildungen von Beugungsmustern und Hell-Feld-Bildern	102
6.9	Moiré-Effekt	103
6.10	Gitterdefektanalyse	103
6.11	Elastische und inelastische Elektronenstreuung	105
6.12	Effektive Anregungsvolumina und Elektronentrajektorien	107
6.13	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes	109
6.14	STEM-Detektor-Typ I	111
6.15	STEM-Typ I-Zubehör	112
6.16	STEM-Typ II	113
7.1	Großflächige Anordnung von Co Nanopartikeln	118
7.2	In Domänen angeordnete Co-Nanopartikel	119
7.3	Übergitterstrukturen von Fe ₆₅ Co ₃₅ -Nanokristallen	120
7.4	Radiale Teilchen-Dichteverteilung der Co-Partikel	122
7.5	Teilchenstatistiken für Simulation	123
7.6	Simulation zur Packung bei Nanopartikel-Monolagen	124
7.7	3D-Kristalle aus Fe ₅₅ Co ₄₅ -Partikeln	126
7.8	Phasenübergänge von hexagonaler zu kubischer Ordnung in 3D-Arrays	127
7.9	Polykristalline Co-Partikel und HR-TEM-Aufnahme	128
7.10	HR-TEM-Aufnahme von einem Co-Nanopartikel mit fcc-Struktur	129
7.11	Gitterabbildungen von polymorphen Cobalt-Nanokristallen	130
7.12	Rods von Fe ₃₅ Co ₆₅ -Nanokristallen	132
7.13	XRD-Diffraktogramm von ϵ -Cobalt und hcp-Co-Strukturen	133
8.1	Co-Partikel auf TEM-Grid	136
8.2	Teilchengrößenverteilung aus M(B)-Raumtemperaturkurve	137
8.3	Magnetisierungskurven gemessen am Co-Ferrofluid	138
8.4	Exchange-bias-Effekt bei Co-Ferrofluid (SQUID)	139
9.1	M(H) von superparamagnetischen Cobalt-Partikeln	142
9.2	Magnetisierungskurven von superparamagnetischen Fe ₆₅ Co ₃₅ -Partikeln	143
9.3	M(H) von Cobalt	144
9.4	Hysteresekurven von Cobalt	145
9.5	Oxidschicht bei Co Partikeln	147

9.6	EELS an Co Partikeln	148
10.1	EELS von FeCo-Partikeln und Fe/O- bzw. Co/O-Verhältnisse . .	152
10.2	EDX-Spektrum von FeCo Nanopartikeln	153
10.3	Simulation zur chemischen Zusammensetzung von FeCo-Partikeln	155
10.4	Konzeptionelles Schema des erweiterten <i>LaMer</i> Modelles	157
10.5	FT-IR-Spektrum der Liganden an FePt-Nanopartikeln	161
10.6	Zeitabhängige FT-IR Absorptionsspektren	162
10.7	Thermolyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	162
10.8	Möglicher Bildungsmechanismus bei Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. . .	163
10.9	Zersetzungsraten	164
10.10	Simulation des Partikelwachstums und größenabhängige Material- zusammensetzung (EDX/TEM)	165
10.11	3D-Visualisierung	167
10.12	HR-TEM-Aufnahme eines $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{55}$ -Nanokristalls	168
10.13	$M(H_{ext})$ -Fit von FeCo-Partikeln	169
11.1	$\text{Pt}(\text{acac})_2$ und Acetyl-aceton	173
11.2	^1H -NMR Messung von Platin-acetyl-acetonat	174
11.3	^1H -NMR-Auswertung	174
11.4	Komplette FT-IR-Meßserie im Temperaturabgang von $\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{Pt}_1$	175
11.5	FT-IR-Meßserien-Teil für Fe und Co	176
11.6	REM-/ TEM-Bild-Serie von $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikeln	178
11.7	Sphärische FePt-Partikel	178
11.8	FePt-Nanopartikel mit unterschiedlichen Morphologien	179
11.9	Gitterabbildungen von poly- und einkristallinen FePt-Nanopartikeln	180
11.10	XRD-Diffraktogramm von $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Partikeln	181
11.11	Hell-Feld-Bilder von FePt-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Formen	182
11.12	Hell-Feld- und Dunkel-Feld-Aufnahmen von sphärischen FePt- Nanopartikeln	184
11.13	Hell-Feld- und Dunkel-Feld-Aufnahmen von kubischen FePt- Nanopartikeln	184
11.14	EEL-Spektrum von FePt-Partikeln	185
11.15	Hell-Feld-Bilder von FeCoPt-Nanopartikeln	188
11.16	XRD-Diffraktogramme der Lösungen <i>FeCoPt-PM2</i> und <i>FeCoPt- PM3</i>	189
11.17	XRD-Analyse und Hell-Feld-Bild von FeCoPt-Partikeln	191
11.18	Moiré-Effekt eines Partikels nach <i>FeCoPt-PM4</i>	192
11.19	EDX-Spektren von polymorphen FeCo-Partikeln	193
12.1	REM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln	195
12.2	STEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln	197

13.1	Co-Stearat-Hülle	216
13.2	Kippserie von Co-Kristall-Übergitter-Strukturen	216
13.3	TEM-Kippserie von FePt-Rods bzw. Nanodisks	217
13.4	Temperaturabhängige ^1H -NMR Messungen	217
13.5	FT-IR-Meßserien-Teil für Pt	218
13.6	Ergebnisse der FT-IR-Meßserie	219
13.7	FeCoPt-Teilchen mit Co-Acetyl-acetonat	219
13.8	Vergleich von EDX-Ergebnissen	220

Tabellenverzeichnis

1	Änderungen in den Materialeigenschaften	12
2.1	Thermophysikalische Daten für Eisen, Cobalt und Platin	44
3.1	Abschätzung des superparamagnetischen Limits	54
3.2	Intrinsische und extrinsische Eigenschaften	59
4.1	Cobalt-Synthesen	69
7.1	Maße der Fe ₃₅ Co ₆₅ -Strukturen	131

Eigene Veröffentlichungen und Präsentationen

Eigene Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit und Ergebnisse von Kooperationen über Nanopartikel sind veröffentlicht in:

1. D. SUDFELD AND I. ENNEN AND A. HÜTTEN AND U. GOLLA-SCHINDLER AND H. JAKSCH AND G. REISS AND D. MEISSNER AND K. WOJCZYKOWSKI AND P. JUTZI AND W. SAIKALY AND G. THOMAS: *Microstructural Investigation of Ternary Alloyed Magnetic Nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. **293**, (2005) 151-161.
2. A. HÜTTEN, D. SUDFELD, I. ENNEN, G. REISS, K. WOJCZYKOWSKI, P. JUTZI: *Ferromagnetic FeCo nanoparticles for biotechnology*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. **293**, (2005) 93-101.
3. S. BEDANTA, S. SAHOO, X. CHEN, W. KLEEMANN, D. SUDFELD, K. WOJCZYKOWSKI AND A. HÜTTEN: *Intra- and interparticle interaction in a dense frozen ferrofluid*, Phase Transitions, Vol. **78**, Nos. 1-3 (2005) 121-129.
4. G. REISS, H. BRÜCKL, A. HÜTTEN, J. SCHOTTER, M. BRZESKA, D. SUDFELD, A. BECKER, P. B. KAMP, A. PÜHLER, K. WOJCZYKOWSKI AND P. JUTZI: *Magnetoresistive Sensors and Magnetic Nanoparticles for Biotechnology*, MRS Proceedings, Electronic-Only Publication, MRS 2004 Fall Meeting, Symposium I: *Fabrication and New Applications of Nanomagnetic Structures*, Trophy Award Winner, Internetquelle, URL: <http://www.mrs.org/publications/epub/proceedings/fall2004/i/> (2004) Vol. 853E, I9.1.
5. OLIVER MICHELE, JÜRGEN HESSE, HEIKO BREMERS, KLAUS WOJCZYKOWSKI, PETER JUTZI, DANIELA SUDFELD, INGA ENNEN, ANDREAS HÜTTEN, AND GÜNTER REISS: *Demagnetization experiments on frozen ferrofluids*, physica status solidi (c) **1**, No. 12 (2004) 3596-3602.

6. ANDREAS HÜTTEN, DANIELA SUDFELD, INGA ENNEN, GÜNTER REISS, WIEBKE HACHMANN, ULRICH HEINZMANN, KLAUS WOJCZYKOWSKI, PETER JUTZI, WAHIB SAIKALY AND GARETH THOMAS: *New Magnetic Nanoparticles for Biotechnology*, Journal of Biotechnology **112** (2004) 47-63.
7. SUDFELD, D., ENNEN, I., HACHMANN, W., WOJCZYKOWSKI, K., JUTZI, P., REISS, G., HÜTTEN, A.: *Analysis of Monodispersed FeCo Alloyed Nanoparticles by High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, Microscopy and Microanalysis, Vol. **9**, Issue S03 (2003) 196-197.
8. ANDREAS HÜTTEN, DANIELA SUDFELD, KLAUS WOJCZYKOWSKI, PETER JUTZI AND GÜNTER REISS: *Giant magnetoresistance and magnetic aspects in granular structures*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **262** (2003) 23-31.
9. D. SUDFELD, K. WOJCZYKOWSKI, W. HACHMANN, P. JUTZI, G. REISS AND A. HÜTTEN: *Tailoring magnetic nanocrystal superlattices by chemical engineering*, Journal of Applied Physics, Vol. **93**, No. 10 (2003) 7328-7330.
10. D. SUDFELD, K. WOJCZYKOWSKI, W. HACHMANN, S. HEITMANN, K. ROTT, T. HEMPEL, S. KÄMMERER, P. JUTZI, A. HÜTTEN AND G. REISS: *Magnetic Cobalt Nanocrystals Organized in Patches and Chains*, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. **38**, No. 5 (2002) 2601-2603.

Weitere Veröffentlichungen:

1. S. KÄMMERER, S. HEITMANN, D. MEYNERS, D. SUDFELD, A. THOMAS, A. HÜTTEN AND G. REISS: *Room-temperature preparation and magnetic behavior of Co_2MnSi thin films*, Journal of Applied Physics, Vol. **93**, No. 10 (2003) 7945-7947.

Vorträge und Posterbeiträge

Eingeladene Vorträge

- Daniela Sudfeld: *Struktur von nass-chemisch präparierten, magnetischen Nanopartikeln*, Veranstaltung des Sonderforschungsbereiches 445 („Nanopartikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“), 08. November 2004, Universität Duisburg-Essen, Deutschland.

an Konferenzen aktiv teilgenommen

- D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, G. Reiss, D. Meißner, K. Wojczykowski, P. Jutzi, *Investigation of $(Fe_{(1-x)}Co_x)_{(1-y)}Pt_y$ nanoparticles by different electron microscopic methods*, 69. DPG-Jahrestagung 2005, Berlin, Deutschland, Poster MA 20.81.
- I. Ennen, D. Sudfeld, A. Hütten, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss, *Magnetowiderstandsmessungen an granularen Strukturen synthetisiert aus magnetischen Nanopartikeln*, 69. DPG-Jahrestagung 2005, Berlin, Deutschland, Poster MA 20.45.
- K. Wojczykowski, D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, P. Jutzi, *Growth Kinetics and Magnetic Properties of Alloyed Fe/Co-Nanoparticles*, 69. DPG-Jahrestagung 2005, Berlin, Deutschland, Poster MA 20.82.
- Daniela Sudfeld, Inga Ennen, Andreas Hütten, Günter Reiss, Klaus Wojczykowski, Peter Jutzi, Wahib Saikaly, Gareth Thomas, *Microstructural Investigation of Ternary Magnetic Nanoparticles*, 5th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, 20-22 Mai 2004, Lyon, France, Poster 194.
- Andreas Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, K. Wojczykowski, P. Jutzi, *New magnetic Nanoparticles for Biotechnology*, 5th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, 20-22 Mai 2004, Lyon, France, Vortrag.
- D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, G. Reiss, D. Meißner, K. Wojczykowski, P. Jutzi, *Ternäre legierte magnetische Nanopartikel*, 68. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 8.-12. März 2004, Regensburg, Deutschland, Vortrag MA 6.9.
- Daniela Sudfeld, Inga Ennen, Andreas Hütten, Günter Reiss, Klaus Wojczykowski, Peter Jutzi, Oliver Michele, Heiko Bremers und Jürgen Hesse, *Selbstorganisation von Kobaltpartikeln in Lösung und auf Substraten*, 68. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 8.-12. März 2004, Regensburg, Deutschland, Poster MA 13.78.
- Inga Ennen, Andreas Hütten, Daniela Sudfeld, Klaus Wojczykowski, Karsten Rott, Peter Jutzi und Günter Reiss, *Untersuchungen zur 'bottom-up' Herstellung granularer Strukturen mittels magnetischer Kobalt-Nanopartikeln*, 68. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 8.-12. März 2004, Regensburg, Deutschland, Vortrag MA 6.8.
- S. Bedanta, S. Sahoo, Xi Chen, W. Kleemann, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, A. Hütten, *Magnetic ordering transition in a dense frozen ferrofluid*, 68.

Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 8.-12. März 2004, Regensburg, Deutschland, Poster MA 13.83.

- Daniela Sudfeld, *Investigation of FeCo Alloyed Nanoparticles by High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, Deutsche Physikerinnentagung, 6.-9. November 2003, Augsburg, Deutschland, Poster.
- Daniela Sudfeld, Inga Ennen, Wiebke Hachmann, Klaus Wojczykowski, Peter Jutzi, Günter Reiss and Andreas Hütten, *Analysis of Monodispersed FeCo Alloyed Nanoparticles by High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, 31st Conference of the DGE Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie e. V. (MC 2003), 7.-12. September 2003, Dresden, Deutschland, Poster P-093.
- D. Sudfeld, K. Wojczykowski, I. Ennen, W. Hachmann, G. Reiss, P. Jutzi und A. Hütten, *Bildungsprozess und Kristallstrukturanalyse von magnetischen FeCo legierten Nanopartikeln*, 67. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 24.-28. März 2003, Dresden, Deutschland, Vortrag MA 6.9.
- Inga Ennen, Daniela Sudfeld, Klaus Wojczykowski, Wiebke Hachmann, Günter Reiss, Peter Jutzi und Andreas Hütten, *Magnetfeldabhängige Anordnung von Cobalt-Nanoclustern*, 67. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 24.-28. März 2003, Dresden, Deutschland, Poster MA 14.78.
- Klaus Wojczykowski, Daniela Sudfeld, Inga Ennen, Sven Kämmerer, Sonja Heitmann, Wiebke Hachmann, Peter Jutzi, Günter Reiss und Andreas Hütten, *Gezielte Größeneinstellung bei Cobalt-Nanopartikeln durch definierte Reaktionsbedingungen*, 67. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 24.-28. März 2003, Dresden, Deutschland, Poster MA 14.79.
- Sven Kämmerer, Sonja Heitmann, Andy Thomas, Daniela Sudfeld, Dirk Meyners, Andreas Hütten und Günter Reiss, *Evolution of microstructural, magnetic and electrical properties of the Co₂MnSi Heusler alloy*, 67. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 24.-28. März 2003, Dresden, Deutschland, Vortrag MA 2.3.
- D. Sudfeld, K. Wojczykowski, A. Hütten, P. Jutzi and G. Reiss, *Tailoring magnetic nanocrystal superlattices by chemical engineering*, 47th annual conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2002), 11.-15. November 2002, Tampa, Florida, U.S.A., Vortrag DD-04.

- D. Sudfeld, K. Wojczykowski, A. Hütten, P. Jutzi and G. Reiss, *Magnetic cobalt nanocrystals organized in patches and chains*, The 2002 IEEE International Magnetism Conference (Intermag Europe 2002), 28. April-2. Mai 2002, Amsterdam, Niederlande, Vortrag FC-05.
- Daniela Sudfeld, Klaus Wojczykowski, Andreas Hütten, Peter Jutzi und Günter Reiss, *Elektronenmikroskopische und magnetische Analyse von monodispersen Cobalt-Nanoclustern*, 66. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 11.-15. März 2002, Regensburg, Deutschland, Vortrag 9.5.
- Klaus Wojczykowski, Daniela Sudfeld, Andreas Hütten, Peter Jutzi und Günter Reiss, *Herstellung von monodispersen Cobalt-Kolloidlösungen in Abhängigkeit der Reaktionsumgebung*, 66. Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 11.-15. März 2002, Regensburg, Deutschland, Poster CPP 14.8.

Sonstige Konferenzbeiträge

- I. Ennen, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss, A. Hütten, *Ligand stabilized magnetic nanoparticles for applications in bottom-up granular structures and biotechnology*, Foundations of Nanoscience: Self-Assembled Architectures and Devices (FNANO05), 2005, Salt Lake City, U.S.A., Vortrag.
- A. Hütten, K. Wojczykowski, I. Ennen, D. Sudfeld, *High Moment Magnetic Carriers for Biotechnology*, ISAB2 2005, 3rd International Symposium on advanced Biomaterials/Biomechanics, 3.-6. April 2005, Montreal, Quebec, Canada, Vortrag.
- I. Ennen, D. Sudfeld, A. Hütten, G. Reiss, K. Wojczykowski und P. Jutzi, O. Michele, H. Bremers and J. Hesse, *Magnetic properties of cobalt nanoparticles from ferrofluidic to the monolayer state*, 7th International Conference on nanostructured materials (Nano 2004), 20.-24. Juni 2004, Wiesbaden, Deutschland, Vortrag.
- O. Michele, H. Bremers and J. Hesse, K. Wojczykowski, P. Jutzi, D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, G. Reiss, *Demagnetization measurements on frozen ferrofluids*, 2nd Seeheim Conference on Magnetism, 2004, Seeheim, Deutschland.
- K. Wojczykowski, D. Sudfeld, I. Ennen, P. Jutzi, A. Hütten, G. Reiss, *Growth Mechanism of Alloyed FeCo Nanoparticles*, GDCh-JCF Frühjahrssymposium 2004, 31. März-3. April 2004, Heidelberg, Deutschland, Vortrag O-26.

- S. Bedanta, X. Chen, S. Sahoo, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, A. Hütten and W. Kleemann, *Low temperature properties of magnetic nanoparticles with antiferromagnetic shells*, International Symposium on Structure and Dynamics of Heterogeneous Systems, SDHS 2003, 20.-21. November 2003, Duisburg, Deutschland, Poster.
- K. Wojczykowski, D. Sudfeld, I. Ennen, P. Jutzi, A. Hütten, G. Reiss, *The Role of Surfactants during and after (Fe/Co)-Nanoparticle Preparation from Metalorganic Precursors*, International Conference on Magnetism (ICM) 2003, 27. Juli- 1. August 2003, Rom, Italien, Poster 2-ypm47.
- K. Wojczykowski, D. Sudfeld, I. Ennen, P. Jutzi, A. Hütten, *Preparation of Ferromagnetic Cobalt Nanoparticles by Thermolysis of Metalorganic Precursors*, Euregionale 2003, 27. Februar- 1. März 2003, Dresden, Deutschland, Poster MS67.
- S. Kämmerer, D. Sudfeld, A. Hütten, W. Schepper, T. Lucinski und G. Reiss, *Schaltverhalten von antiferromagnetisch und ferromagnetisch gekoppelten Dreischichtsystemen*, 65. Physikertagung und Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik bei der DPG, 26.-30. März 2001, Hamburg, Deutschland, Vortrag AM 3.6.
- A. Hütten, T. Hempel, D. Sudfeld, and Günter Reiss, *Investigation of PyCo/Cu/Co-spin-valves: transition from coupled to pseudo behavior*, The 8th Joint MMM-Intermag Conference, 7.-11. Januar 2001, San Antonio, Texas, U.S.A., Poster HQ-03.

Danksagung

Mein Dank gilt all denen, die mir durch ihre hilfreiche Unterstützung die Erstellung dieser Doktorarbeit ermöglicht haben.

Insbesondere danke ich meinen Betreuern PD Dr. ANDREAS HÜTTEN, Prof. Dr. GÜNTER REISS, Dr. HUBERT BRÜCKL und Dr. JAN SCHMALHORST, die stets für die Diskussion von Fragen und Problemen ansprechbar waren.

Ganz besonders danken möchte ich Andreas für die Weitergabe seiner Kenntnisse über die Transmissionselektronenmikroskopie, seine ideelle Unterstützung und sein nie ermüdendes Verständnis. Oft hat der sog. „Hütten-Faktor“ alles ins rechte Lot gerückt.

Speziell bedanken möchte ich mich bei meinen beiden Kollegen INGA ENNEN für die ergänzende Charakterisierung (AGM, CTEM, XRD) und die Sisyphusarbeit, meine Dissertation Korrektur zu lesen, und KLAUS WOJCZYKOWSKI für die Herstellung, chemische Untersuchungen und Modellierung der Legierungsbildung der kleinen „Kullern“. Beide sind jederzeit äußerst diskussions- und hilfsbereit gewesen, was mir auch bei der Auswertung der Ergebnisse geholfen hat.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. PETER JUTZI, der für alle Fragen offen war. Durch seine Betreuung hat er sein Interesse an meiner Arbeit bekundet und mein Interesse an der Anorganischen Chemie geweckt.

DANIEL MEISSNER danke ich für die Partikelherstellung, FT-IR-Messungen und vor allem für sein großes Interesse und seine Einsatzbereitschaft, obwohl er oft bei mir im Büro vorbeigeschaut hat, wenn ich wenig Zeit hatte.

Ein großes Danke schön geht an Dr. WIEBKE HACHMANN für die unkomplizierte Einweisung und die zahlreichen Tips und Tricks am TEM und in der Querschnittspräparation und für die gemeinsamen Saft- und Kaffee-Pausen.

Dr. SVEN KÄMMERER danke ich für die XRD-Messungen und die Hilfe bei der Interpretation und DANIEL EBKE für seine studentische Hilfskrafttätigkeit.

Dank an Dr. KARSTEN ROTT für die Einführung am REM und viele Gespräche, die häufig über das Fachliche hinaus gingen.

Dr. G. LIPINSKI aus Bielefeld danke ich für die ^1H -NMR-Messungen und allen Kollegen der Anorganischen Chemie III für die Hilfe und ein nettes Arbeitsklima.

MICHAEL PANHORST und GERD AHLERS sage ich Danke für die Hilfe zu PC-Fragen und MARLENE HAHN und ANNETTE PANHORST für die gute Zusammenarbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. OLIVER MICHELE für die SQUID-Untersuchungen und zusätzlich bei HEIKO BREMERS und Prof. em. Dr. JÜRGEN HESSE aus Braunschweig, für die Kooperation, aus der viele schöne Ergebnisse entstanden sind.

Dr. GOLLA-SCHINDLER aus Münster und Dr. HEINER JAKSCH aus Oberkochen danke ich sehr für die STEM-Mikroskopie und Diskussionen.

Dr. WAHIB SAIKALY und Prof. Dr. GARETH THOMAS aus Marseille sei gedankt für die HR-TEM- und EELS-Untersuchungen.

SUBHANKAR BEDANTA und Prof. Dr. WOLFGANG KLEEMANN aus Duisburg danke ich für die Messungen und anregenden Diskussionen über die Ferrofluide.

Prof. Dr. GÜNTER DUMPICH und Prof. Dr. MICHAEL FARLE aus Duisburg möchte ich für ihr Verständnis und die Unterstützung in der Zeit des Fertigstellens meiner Arbeit danken.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe D2 möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die tolle gemeinsame Zeit danken.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, die mich immer auf jede erdenkliche Art und Weise unterstützt hat.

Allen sei abschließend nochmals gedankt mit meiner mikroskopierten Blume

