

Herstellung und Charakterisierung von 3D-Superkristallen aus magnetischen Nanopartikeln

von

Justus Fink

Bachelorarbeit in Physik

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der RWTH Aachen

im Juli 2015.

Angefertigt am

Institut für Streumethoden (JCNS2/PGI-4) im Forschungszentrum Jülich

bei

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Brückel

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Begriffe	v
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Magnetische Nanopartikel	3
2.2. Selbstorganisation	6
2.3. Superkristalle	9
2.4. Rasterelektronenmikroskop	10
3. Herstellung von Superkristallen durch Selbstorganisation	21
3.1. Ausgangsmaterial	21
3.2. Herstellungsprozess	23
3.3. Instrumente	24
3.4. Einfluss der Verdunstungsraten auf die Selbstorganisation	26
4. Präparationstechniken für das Rasterelektronenmikroskop	35
4.1. Instrumente	35
4.2. Vergleich dreier Probenpräparationstechniken	38
4.3. Veränderung der Oberfläche nach Plasma-Behandlung	46
5. Zusammenfassung und Ausblick	51
A. Datenblätter der Proben	53
B. Bildarchiv	57
Abbildungsverzeichnis	62
Literaturverzeichnis	64

Abkürzungen und Begriffe

Abkürzungen

SQUID	Superconducting Quantum Interference Device (Supraleitende Magnetfeldsonde)
vdW	van der Waals-Kräfte
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
CFE	Cold-Field-Emission (Kalte Feld-Effekt Emission)
BSE	Backscattered Electrons (Rückstreu-Elektronen)
SE	Sekundärelektronen
ET	Everhart-Thornley Detektor
PMT	Photo Multiplier Tube (Photomultiplier-Röhre)
TTL	Through-the-lens-Detektor
LM	REM-Abbildungsmodus Low-Mode
HM	REM-Abbildungsmodus High-Mode
GISAXS	Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (Kleinwinklige Röntgenstreuung)
GISANS	Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering (Kleinwinklige Neutronenstreuung)

Formelzeichen

$\vec{\mu}$	magnetisches Moment
\hbar	Planck'sches Wirkungsquantum: $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \times \text{s}$
μ_B	Bohr'sches Magneton: $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$
\vec{M}	Magnetisierung
χ	magnetische Suszeptibilität
D	kritischer Durchmesser
A	Austauschkonstante
K_{eff}	Anisotropiekonstante
M	Sättigungsmagnetisierung
τ_m	Messzeit
T_B	Blocking-Temperatur
k_B	Boltzmann-Konstante: $1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
F	Freie Energie
U	Innere Energie
T	Temperatur
S	Entropie
λ	Wellenlänge der Elektronen
E_0	kinetische Energie der Elektronen
V_0	Beschleunigungsspannung
i	Sondenstrom
α	Öffnungswinkel
W	Arbeitsabstand im Elektronenmikroskop
d	Sondendurchmesser, der Durchmesser Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche
e	Elementarladung: $1,609 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
η	BSE-Rückstreukoeffizient
δ	SE-Rückstreukoeffizient
Z	Kernladungszahl
E_1, E_2	Gleichgewichtsenergien des Gesamtrückstreukoeffizienten

1. Einleitung

Das 20. Jahrhundert hat das Verständnis für die physikalischen Gesetze der Materie revolutioniert. Mit experimentellen Methoden wie der Röntgen- oder Neutronenstreuung ist es gelungen, die Baupläne der Festkörper offenzulegen. Die kantige Form, das begehrte Funkeln und die ungewöhnliche Härte von Diamant lassen sich genauestens aus der Kristallstruktur, die jedem Kohlenstoff-Atom seinen Platz zuweist, ableiten. Mit dem wachsenden Verständnis für den Aufbau der Kristalle und das komplexe Zusammenspiel der Atome wächst der Wunsch, es der Natur gleichzutun und Baustein für Baustein, Atom auf Atom zu türmen und neue Materialien zu erschaffen.

Heute sind die experimentellen Möglichkeiten allerdings weit davon entfernt, einzelne Atome nach Belieben in größeren Strukturen anzuordnen. Das liegt nicht zuletzt daran, dass die Größenskala $\sim 0,1$ nm zu klein ist und die Werkzeuge zu grob sind.

Auf einer durchaus beherrschbaren Skala, ca. 10-100 mal so groß, können kleine kugelförmige Nanopartikel als Bausteine dienen. Superkristalle gleichen in ihrem Bauplan „normalen“ Kristallen, nur dass hier keine Atome sondern Nanopartikel in einem regelmäßigen Gitter angeordnet sind. Zwar mag es utopisch sein, Atom für Atom zu einem Kristall anzuordnen - mit den deutlich besser kontrollierbaren Nanopartikel scheint der Wunsch nach maßgeschneiderten Materialien in Reichweite. Die Herstellung von Superkristallen aus Nanopartikeln ist ein aktives Forschungsfeld, das noch am Anfang steht.

In der vorliegenden Arbeit wird nach einer Einführung im ersten Teil ein auf Selbstorganisation beruhendes Herstellungsverfahren für Superkristalle näher untersucht. Eine kurze Übersicht über alle hergestellten Proben zum übersichtlichen Vergleich bietet sich im Anhang. Zur Charakterisierung wird auf ein Rasterelektronenmikroskop (REM) zurückgegriffen, das spezielle Präparationstechniken erfordert, die in einem zweiten Teil behandelt werden. Die Analyse mit dem REM lebt von dem Betrachten der hochauflösenden Bilder. Aus den zahlreichen im Text präsentierten Aufnahmen findet sich ein Auswahl im angehängten Bildarchiv in vergrößertem Format abgedruckt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Magnetische Nanopartikel

Der Nanotechnologie stehen heute verschiedenste Formen wie Würfel, Tetraeder, Stäbe, Ellipsoide und Kugeln als Bauteile zu Verfügung [4]. Kleine Objekt mit einem Durchmesser von 2 nm bis 100 nm werden als Nanopartikel bezeichnet. Nanopartikel treten in der Natur bestimmten Bakterien auf, zudem finden kleinen Kugeln seit dem Mittelalter sich beim Färben von Glas wieder [16].

Herstellung

Nanopartikel lassen sich über verschiedene chemische Verfahren herstellen, eines davon ist die sog. thermische Zersetzung. Dabei werden metallorganische Verbindungen bei hohen Temperaturen unter dem Einsatz von Lösungsmitteln zersetzt. Einem kurzen Nukleationspuls folgt ein langsames kontinuierliches Wachstum der Nanopartikel [14]. Letztlich liegen die Nanopartikel in einer Lösung vor.

Mit guten Verfahren gelingt es einheitlich große Teilchen zu produzieren. Liegt die Schwankung der Größenverteilung unter 5 % werden die Nanopartikel als monodispers bezeichnet.

Aufbau

Nanopartikel besitzen einen Kern und eine Hülle. Der Kern besteht bei magnetischen Nanopartikeln z.B. aus Platin, Kupfer oder Eisenoxiden.

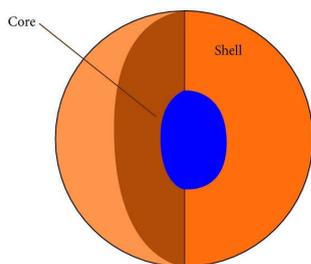


Abb. 2.1.: Schematischer Aufbau eines Nanopartikels. Die Hülle dient der erweiterten Funktionalisierung der Nanopartikel. Je nach Material führt sie zu Oberflächenladung, Fluoreszenz oder einer verbesserten Löslichkeit.

Bei Eisenoxid-Nanopartikeln treten bis zu vier Phasen im Kern auf, die sich durch die Kristallstruktur und die magnetischen Eigenschaften unterscheiden. Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Magnetit (Fe_3O_4) verhalten sich bei Raumtemperatur ferromagnetisch, während Wüstit (Fe_xO) bei Temperaturen über 198 K ein paramagnetisches Verhalten zeigt.

Mit sinkendem Durchmesser steigt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Dadurch sind ungeschützte Nanopartikel chemisch hochreaktiv und neigen zu unerwünschter Agglomeration. Daher werden Nanopartikel durch eine Hülle aus monolagigen Polymeren, z.B. Ölsäure, stabilisiert.

Magnetismus

Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ eines Dipols, z.B. eines Stabmagneten, gibt als Vektor die Richtung und die Stärke des Magnetfelds an. In der Gegenwart von äußeren Feldern wirkt eine Kraft auf den Dipol, die das magnetische Moment entlang der Feldlinien auszurichten sucht. Auch einzelne Atome besitzen ein magnetisches Moment, das im Bohr'schen Atommodell durch die Kreisbewegung der Elektronen um den Kern und deren Spin zustande kommt. Als Einheit dient das Bohr'sche Magneton μ_B , das als Beitrag des Bahndrehimpulses eines einzelnen Elektrons zum magnetischen Moment eines Wasserstoffatoms im Grundzustand definiert ist:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

Die Magnetisierung \vec{M} eines Festkörpers ist definiert als das magnetische Moment pro Volumen:

$$\vec{M} = \frac{\sum_{\text{Atome}} \vec{\mu}}{V}$$

Die Ausrichtung der magnetischen Momente isolierter Atome im Festkörper unter Einfluss eines äußeren Magnetfeldes \vec{H} hängt vom Material und von der Temperatur ab [19]. Die magnetische Suszeptibilität $-1 \geq \chi \geq 1$ gibt an, wie sich die Gesamtmagnetisierung verhält:

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

Diamagnetismus Im Falle diamagnetischer Materialien gilt $\chi < 0$, das externe Magnetfeld wird geringfügig abgeschwächt.

Paramagnetismus Bei paramagnetischen Materialien gilt $\chi > 0$, das Magnetfeld wird verstärkt. Hier liegen ungepaarte Elektronen vor, die einzelnen Atome besitzen ein permanentes magnetisches Moment, dies ist jedoch unterschiedlich ausgerichtet. Erst durch ein äußeres Magnetfeld gelingt es die thermische Unordnung der magnetischen Momente zu überwinden, die sich nun parallel anordnen und das externe Feld verstärken. Sind alle Atome ausgerichtet, so ist die Sättigungsmagnetisierung erreicht. Wird dieses abgeschaltet, so geht die Ausrichtung verloren und das Material verliert seine Magnetisierung.

Ferromagnetismus Ferromagnetische Materialien weisen eine dauerhafte Magnetisierung auf mit $\chi > 0$. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten der Atome ist stark genug, dass diese sich auch ohne äußeres Magnetfeld parallel ausrichten. Dabei bilden sich Magnetisierungsdomänen, auch als „Weiss'sche Bezirke“ bekannt, aus. Innerhalb einer Domäne sind alle magnetischen Momente gleich ausgerichtet. Zur Verringerung des aus der Domäne herausreichenden Streufeldes schließt sich ein benachbarter Bereich anderer Orientierung an. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes werden nach und nach alle Domänen parallel ausgerichtet. Im Unterschied zum Paramagnetismus verschwindet die Magnetisierung beim Abschalten des Feldes nicht, es tritt ein Hystereseffekt auf. Durch Erhöhen der Temperatur steigt die thermische Unordnung, die gegenseitige Ausrichtung der magnetischen Momente schwächt sich ab. Oberhalb der sog. Curie-Temperatur verhält sich ein ferromagnetisches Material wie ein Paramagnet, die Domänen gehen verloren.

Superparamagnetismus

Nanopartikel mit ferromagnetischem Kern bestehen unterhalb einer gewissen Größe nur aus einer Domäne und verhalten sich wie ein Permanentmagnet mit einem einheitlichen magnetischen Moment.

kritischer Durchmesser Unterhalb eines kritischen Durchmessers D überwiegt die zum Aufbau einer Domänenwand nötige Energie den etwaigen Energiegewinn durch Reduzierung des Streufelds, sodass sich alle magnetischen Momente im Nanopartikel parallel ausrichten. Die Formel lautet

$$D = 18 \frac{\sqrt{AK_{\text{eff}}}}{\mu_0 M^2},$$

wobei A die Austauschkonstante, K_{eff} die Anisotropiekonstante und M die Sättigungsmagnetisierung bezeichnet. Typische Werte betragen $D \approx 15$ nm für Eisen, $D \approx 35$ nm bei Kobalt und $D \approx 30$ nm für Maghemit [3].

Diese Nanopartikel verhalten sich wie kleiner Permanentmagnet mit dem einheitlichen magnetischen Moment eines Punktdipols. Die magnetischen Momente der einzelnen Atome addieren sich zu einem (Super)moment, das $10^3 \mu_B$ bis $10^5 \mu_B$ beträgt [3].

Umklappprozesse Eine anisotrope Form oder Kristallstruktur bedingt eine bevorzugte Achse, die sog. „easy axis“, für die Ausrichtung des magnetischen Moments. Jede Abweichung um einen Winkel θ führt zu einer Konfiguration höherer Energie

$$\Delta E = K_{\text{eff}} V \sin^2 \theta,$$

wobei K_{eff} die Anisotropiekonstante und V das Volumen des Partikels bezeichnet. Die zwei Energieminima $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ parallel zur „easy axis“ sind durch eine Energiebarriere KV von einander getrennt. Durch thermische Schwankungen kann diese zufällig überwunden werden, sodass das magnetische Moment um 180° umklappt.

Blocking-Temperatur Mit abnehmender Temperatur gelingt es seltener die Energiebarriere zu überwinden. Die Néel-Brown Formel beschreibt die sich vergrößernden zeitlichen Abstände durch

$$\tau \approx \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right),$$

wobei $\tau_0 \approx 10^{-10}$ s.

Ist die experimentelle Beobachtungsdauer τ_M geringer als Zeitskala τ des Umklappprozesses so befinden sich die Nanopartikel im geblockten Zustand, das magnetische Moment ist fix ausgerichtet. Für eine vorgegebene Messzeit lässt sich die sog. Blocking-Temperatur T_B definieren, unterhalb derer der Umklappprozess der Nanopartikel nicht mehr beobachtet wird.

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_M}{\tau_0}\right)}$$

Ein angeordnete Ansammlung von Nanopartikeln (kleiner als der kritische Durchmesser) verhält sich bei Temperaturen mit $k_B T \gg KV$ wie ein paramagnetisches Material. Die einzelnen magnetischen Momente fluktuieren (bei fixer Position der Nanopartikel) zwischen den beiden Energieminima, die mittlere Magnetisierung verschwindet. Allerdings bestehen die einzelnen

magnetischen Momente nicht aus Atomen, sondern aus Nanopartikeln mit (Super)momenten. Dies wird als Superparamagnetismus bezeichnet. Bei einer Messzeit der Größenordnung von Sekunden (typisch für SQUID-Messungen) liegt die Blocking-Temperatur von Magnetit-Nanopartikeln mit 26 nm Durchmesser bei ~ 300 K [3].

2.2. Selbstorganisation

Der eleganteste Weg zur Herstellung von kristallinen Nanostrukturen in 2D und 3D besteht in der Selbstorganisation von Nanopartikeln. Im Gegensatz zu langsameren und teureren „top-down“ Methoden wie der Elektronenstrahl-Lithographie, finden sich bei diesem „bottom-up“ Verfahren die Nanopartikel ohne äußere Eingriffe zu einer regelmäßigen Anordnung zusammen [3]. Die Herausforderung ist es, die dafür verantwortlichen mikroskopischen Wechselwirkungen so zu manipulieren, dass dabei die gewünschte Struktur entsteht. Bei dem vorgestellten Selbstorganisations-Verfahren funktioniert dies analog zur Gewinnung von Meersalz: Magnetische Nanopartikel kristallisieren aus einer Dispersion auf einem Substrat, während die Lösungsflüssigkeit verdunstet. Bei diesem thermodynamischen Prozess streben die Nanopartikel dem Zustand minimaler Freier Energie $F = U - TS$. Dabei findet das System einen Gleichgewicht minimaler innerer Energie U , die durch elektromagnetische Wechselwirkungen zustande kommt, und maximaler Entropie S .

Elektromagnetische Wechselwirkungen

Van der Waals-Kräfte

Als van der Waals-Kräfte(vdW) werden drei elektrische Wechselwirkungen zwischen elektrisch neutralen, aber polarisierten, Teilchen bezeichnet: die London-, die Debye- und die Keesom-Kraft. Diese treten bei permanentem oder induzierten Dipolmomenten auf unterschiedlichsten Größenskalen zwischen Atomen, Molekülen oder auch Nanopartikeln.

Durch Fluktuation der Ladungsverteilung im Inneren wird ein Nanopartikel spontan polarisiert. Dieser spontane Dipol induziert bei einem benachbarten Nanopartikel wiederum ein paralleles Dipolmoment, die resultierende Anziehungskraft wird „London-Kraft“ oder auch „Dispersionskraft“ genannt.

Auch ein Nanopartikel mit einem permanenten Dipolmoment kann einen Nachbarn polarisieren. Dieser induzierte Dipol erfährt zugleich eine Anziehungskraft, die sog. „Debye-Kraft“, genauso abfällt

Die Keesom-Kraft bezeichnet die Anziehung zwischen zwei permanenten Dipolen, die durch thermische Bewegung frei rotieren. Im zeitlichen Mittel ergibt sich ein (geringeres) effektives Dipolmoment, das mit steigender Temperatur T verschwindet.

Die addierte vdW-Kraft fällt bei wachsendem Abstand zwischen den Molekülen stark ab.

$$(2.1) \quad U_{London} \propto -\frac{1}{r^6} \quad U_{Debye} \propto -\frac{1}{r^6} \quad U_{Keesom} \propto -\frac{1}{r^{-6} \cdot T}$$

Bei der Selbstorganisation von Nanopartikeln spielen van der Waals Kräfte ab einer Entfernung > 10 nm keine Rolle mehr ([4]). Die van der Waals-Kraft zwischen kugelförmigen Objekten ist isotrop und nimmt linear mit dem Durchmesser der Nanopartikel zu. Bei der Selbst-

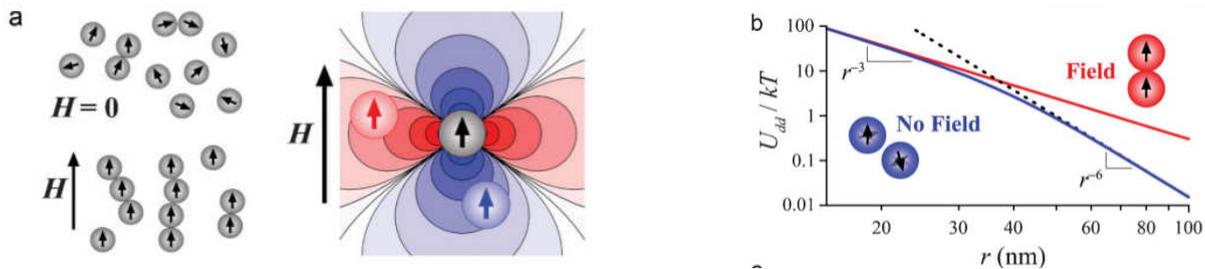
organisation bewirkt sie eine möglichst dichte Anordnung der Nanopartikel, z.B. hexagonal dichte Kugelpackungen in 2D und 3D [4].

Magnetische Wechselwirkungen

Unterhalb der Blocking-Temperatur ist die Ausrichtung des magnetischen Moments innerhalb des Nanopartikels fix. Zwischen den permanenten Dipolen stritt die klassische Dipol-Dipol Wechselwirkung wie bei Permanentmagneten auf, die Nanopartikel reihen sich entlang der Magnetfeldlinien zu Ketten an. Dabei handelt es sich um eine Wechselwirkung mit hoher Reichweite, da das Potential $U_{DD} \sim r^{-3}$ deutlich langsamer abfällt, als die vdW-Kräfte.

Tatsächlich führen Nanopartikel und mit ihnen das geblockte magnetische Moment thermische Rotationen in der Lösungsflüssigkeit aus, sodass eine effektive Dipol-Dipol Wechselwirkung analog zur auf S.6 besprochenen Keesom-Kraft zustande kommt. Im superparamagnetischen Zustand fluktuiert zusätzlich das magnetische Moments innerhalb der Nanopartikel, sogar ohne dass dafür eine Rotation relativ zur Flüssigkeit nötig wäre.

Mit ausreichender Größe der im Spiel befindlichen magnetischen Momente überwiegt die Wechselwirkungsenergie der klassischen Dipol-Dipolwirkungen diese thermischen Effekte um ein Vielfaches. Für minimal separierte Magnetit-Nanopartikel mit 15 nm Durchmesser gilt bei Raumtemperatur $U_{DD} \sim 10k_B T$ [4]. Liegen die Nanopartikeln nahe genug beieinander wird das Umklappen somit verhindert, die Dipolmomente stabilisieren sich gegenseitig. Bei weiter entfernten Nanopartikeln, ist dieser Effekt zu schwach um die Fluktuationen zu verhindern, hier wirkt die Keesom-Kraft. Mit wachsender Entfernung fällt die Wechselwirkungsenergie mit $U_{DD} \sim r^{-6}$ wieder deutlich stärker ab.



(a) Auswirkung der eines externen Magnetfelds auf die Anordnung. Sind die magn. Momente parallel ausgerichtet, verursachen die Abstoßung seitlich zur Magnetfeldrichtung (rot) und die Anziehung an Nord- und Südpol (blau) anisotrope Kettenstrukturen.

(b) Magnetische Wechselwirkungsenergie von 15 nm-Nanopartikeln aus Kobalt im superparamagnetischen Zustand mit Magnetfeld (rot) und ohne (blau) normiert auf die thermische Energie $k_B T$. Bei einem äußeren Magnetfeld spielen thermische Effekt $\sim r^{-6}$ keine Rolle.

Abb. 2.2.: Abbildungen aus [4]

Darüber hinaus lässt sich die SO durch eine externes Magnetfeld beeinflussen. Ist dieses stark genug, um die Dipol-Dipol-WW zu überwinden (d.h. $H > 0,2 T$) bei 10 nm Durchmesser nach [4], so richten sich die magnetischen Momente entlang der Magnetfeldlinien aus, siehe Abb. 2.2a. Typisch ist die Anordnung in langen Ketten.

Die magnetischen Wechselwirkungen sind anisotrop. Die Stärke nimmt linear mit dem magnetischen Moment, d.h. mit dem Volumen der Nanopartikel, zu. Bei größeren Nanopartikeln

überwiegt die magnetische Wechselwirkung die vdW-Kräfte, es entstehen gerichtete Strukturen. Kleinere Durchmesser ergeben isotrope Anordnungen [4]. Dazu führen Bishop u. a. ein Beispiel unter Referenz [205] auf, bei dem sich Wüstit-Nanopartikel mit 12 nm zu Ketten anordnen, während es bei 10 nm zu isotroper hexagonaler Anordnung kommt.

Kapillarkräfte

An den Grenzflächen der verdunstenden Lösungsflüssigkeit mit dem Substrat bzw. mit dem bereits eingetrockneten Sediment kommt es zu Kapillareffekten.

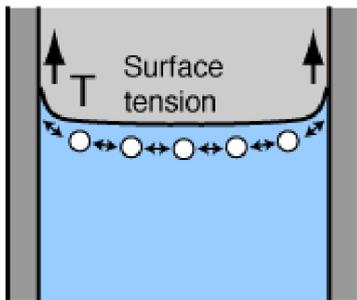


Abb. 2.3.: Für Moleküle benetzender Flüssigkeiten ist es energetisch günstiger sich mit umgebenden Substratmolekülen zu umgeben als mit ihresgleichen, da sie dadurch die Oberflächenspannung reduzieren können. Dies führt dazu, dass sich eine dünne Flüssigkeitsschicht an Wänden emporziehen kann und Vertrocknungskrater entstehen. Abbildung aus [5]

Molekulare Oberflächeneffekte

Durch Beschichtung der Nanopartikel mit entsprechenden Molekülen, lässt sich die Selbstorganisation auch durch molekulare Kräfte der Liganden beeinflussen, wie z.B. die Wasserstoff-Bindung oder ein DNA Basen-Paar. Bei den hier verwendeten Nanopartikeln spielen diese keine Rolle.

Elektrostatische Kräfte

Bei geladenen Oberflächen, z.B. durch gezielte Auswahl ionisierte Liganden, wirken elektrostatische Kräfte zwischen den Nanopartikeln. Mit zwei Gruppen aus mit positiver bzw. negativ geladener Ligandenschicht können komplizierte Kristallstrukturen gebildet werden, die durch die vdW-Kräfte nicht zustande kommen. So lässt sich z.B. das weniger dicht gepackte Zinkblendegitter realisieren [4]. Reichweite und die Ausrichtung der Wechselwirkung unterscheiden sich.

Entropie

Sterische Repulsion

Eine Hülle aus langkettigen Molekülen verhindert nicht nur die Agglomeration der „rohen“ Kerne, sondern lässt sich auch bei der Selbstorganisation als abstoßende Kraft einsetzen. Ähnlich wie Borsten erfüllen die Polymere eine Pufferfunktion zwischen den Nanopartikeln. Komprimieren der Polymere erhöht den osmotischen Druck der zwischen den einzelnen Borsten gefangenen Lösungsflüssigkeit, die Nanopartikel stoßen sich ab.

Verarmungseffekt

Zusätzliche in der Lösung befindliche Makromoleküle bewirken den anziehenden Verarmungseffekt. Eine die Entropie begünstigende Vergrößerung des freien Volumens der Makromoleküle führt zu einer anziehenden Kraft.

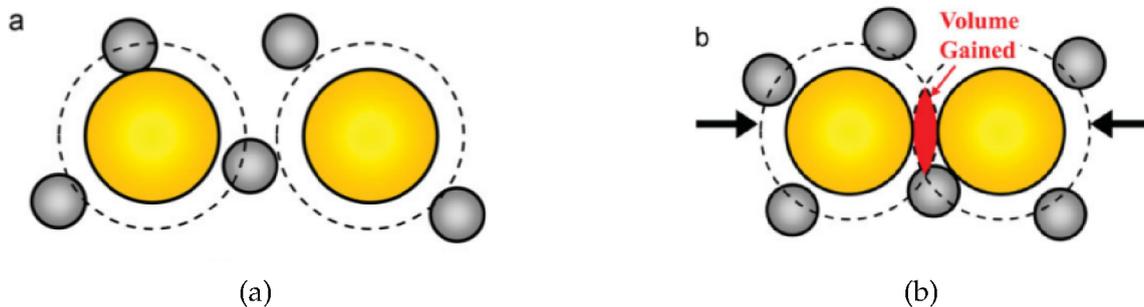


Abb. 2.4.: Anziehende Wirkung des Verarmungseffekts, Kommen sich zwei Nanopartikel(gelb) so nahe, dass kein Makromolekül(grau) dazwischen passt, so wächst das den Makromolekülen zugängliche Volumen von (a) nach (b). Abbildung aus [4]

Die Anlagerung der Nanopartikel wird beim Streben nach maximaler Entropie also befördert. Langkettige schwer verformbare Makromoleküle vergrößern den Einfluss des Verarmungseffekts. Der Entropiegewinn stellt sich schon bei weiter entfernten Nanopartikeln ein [4]. Ein verstärkter Verarmungseffekt unterstützt auch die Ablagerung der Nanopartikel auf dem Substrat, das gewonnene Volumen ist durch die flache Oberfläche hier deutlich größer.

Entropieeffekt bei hohen Konzentrationen

In einer stark konzentrierten Lösungen formen Nanopartikel zufällig Hohlstrukturen. Das in diesen Kavitäten eingeschlossene Volumen ist den Lösungsmolekülen nicht mehr zugänglich. Nach maximaler Entropie strebend geht das System im Gleichgewichtszustand zu einer geordneten, möglichst dichten gepackten Anordnung der Nanopartikel über. Das vorher eingeschlossene Volumen wird frei. Mit zunehmender Verdunstung und Konzentration wächst der Einfluss dieses anziehenden Entropieeffekts, der eine isotrope Struktur verursacht.

In dem Moment, in dem die Lösung eingetrocknet ist, wird die Anordnung der Nanopartikel fixiert. Damit der Entropieeffekt hoher Konzentrationen zum Tragen kommt, muss sich das System während der Verdunstung im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Trocknet die Lösung zu schnell ein, bevor die Nanopartikel in den geordneten Zustand relaxieren können, so wird ein ungeordneter Zustand eingefroren. Der Einfluss der Verdunstungsrate auf die Selbstorganisation wird in Kapitel 3.4 genauer untersucht.

2.3. Superkristalle

In einem dreidimensionalen Kristallgitter angeordnete Nanopartikel werden als 3D-Superkristalle bezeichnet. Dies eröffnet eine neue Klasse von Materialien, deren Eigenschaft sich durch die Größe, Funktionalisierung und Gitterstruktur der Nanopartikel anpassen lässt. Die physikalischen Eigenschaft der Superkristalle unterscheiden sich erheblich von denen der festen Phase des Kernmaterials.

Superkristallstruktur

Die charakteristischen Gitterabstände führen zu interessanten Effekten bei Wellenlängen sichtbaren Lichts. Superkristalle besitzen eine von den Gitterabständen abhängige photonische Bandlücke, Wellenlängen innerhalb dieser Bandlücke werden vollständig reflektiert. Superkristalle können somit als Photonische Kristalle in der Informationstechnik als Lichtleiter Verwendung finden [15].

Die Struktureigenschaften von Superkristallen erschließen sich mittels Röntgenstreuung. Da die Gitterabstände hier die üblichen Atomstände um mehrere Größenordnungen überwiegen, muss der Einfallswinkel sehr flach gewählt werden. Dies wird als SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) bzw. GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering,) bezeichnet.

Zur weiteren Analyse stehen Betrachtungen der Superkristalle mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zu Verfügung. Dabei treten mehrere Herausforderungen auf, denen in Kapitel 4 nachgegangen wird.

Magnetische Eigenschaften

Für die magnetischen Eigenschaften der aus Eisenoxid-Nanopartikeln hergestellten Superkristalle gilt es vier Wechselwirkungen zu betrachten:

- die Dipol-Dipol Wechselwirkung,
- die direkte Austausch-Wechselwirkung,
- die Super-Austausch-Wechselwirkung und
- die Rudermann-Kittel-Kasuya-Yoshida-Austausch-Wechselwirkung.

Es lässt sich je nach Temperatur, Anordnung und Wechselwirkung ein Vielzahl kollektiver als auch nicht-kollektiver Verhaltensweisen beobachten.

Die magnetischen Eigenschaften lassen sich mit Zero-Field-Cooled/Field-Cooled Messkurven erfassen. Ein umfangreiches Bild liefern Neutronenstreuexperimente, z.B. kleinwinklige Neutronenstreuung (GISANS für Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering, *engl.*).

2.4. Das Rasterelektronenmikroskop

Elektronen lassen sich durch die selben mathematische Funktionen wie Lichtwellen beschreiben. Die damit verknüpfte Wellenlänge λ ist 1000-mal kürzer als bei Licht, bei einer kinetischen Energie von E_0 (in keV) beträgt sie in guter Näherung (in nm) ([11])

$$\lambda = \frac{1.24}{\sqrt{E_0}}$$

Unter Ausnutzung der Welleneigenschaften lassen sich Elektronenmikroskope konstruieren, die eine 1000-fach höhere Vergrößerung erzielen als Lichtmikroskope.

Die Elektronenmikroskope bestehen aus zwei Komponenten: Einer Mikroskopsäule, in der sich die Probe befindet, und einer Bedienkonsole zur Bedienung des Geräts.

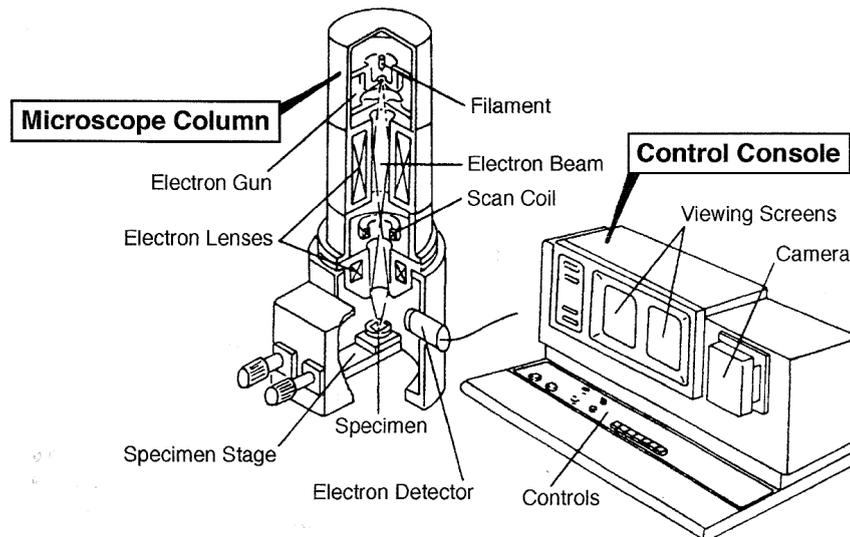


Abb. 2.5.: Die Mikroskopsäule bestehend aus Elektronenquelle, Elektronenlinsen, Stigmator, Probenkammern und Detektoren. Bei der Konsole handelt es sich heutzutage um einen Desktop-PC mit Software.

Abbildung aus [11]

Funktionsprinzip

Die Mikroskopsäule lässt sich in drei Teile gliedern: eine Elektronenquelle an der Spitze, Elektronenoptik und Detektoren.

Es wird je nach Detektoranordnung zwischen Rasterelektronenmikroskopen (REM) und Transmissionselektronenmikroskopen (TEM) unterschieden. Befindet sich die Detektoren unterhalb des Probenhalters, handelt es sich um ein TEM. Dies liefert Informationen über die innere Struktur dünner Proben. Im Folgenden konzentrieren wir uns auf das REM, bei dem die Detektoren oberhalb der Probe sitzen. Daher ist es besonders gut für die Analyse von Oberflächen geeignet.

Das Abbildungsverfahren ist in Abb. 2.6 dargestellt. Die Elektronenlinsen bündeln und fokussieren den nach unten gerichteten Strahl auf die Probenoberfläche. Dort kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den einfallenden Elektronen und den Atomen der Probe. Die daraus entstehenden Signale werden von den Detektoren registriert. Sie enthalten Informationen über die Topographie und Materialzusammensetzung der Probenoberfläche.

Wird der Strahl Punkt für Punkt verschoben ergibt sich aus den unterschiedlichen Signalstärken ein Schwarzweiß-Bild. Ein heller Bildpunkt entspricht einer großen Anzahl detektierter Elektronen, ein schwarzer Pixel steht für eine geringen gemessene Intensität.

Das auf der Probenoberfläche entstehende Signal hängt von vier Parametern ab, die die Gestalt der Wechselwirkung beeinflussen.

Das sind

- **der Sondendurchmesser** d , der Durchmesser des Strahlflecks auf der Probenoberfläche,
- **der Sondenstrom** i ,
- **der Öffnungswinkel** α des Strahlkegels zur optischen Achse und

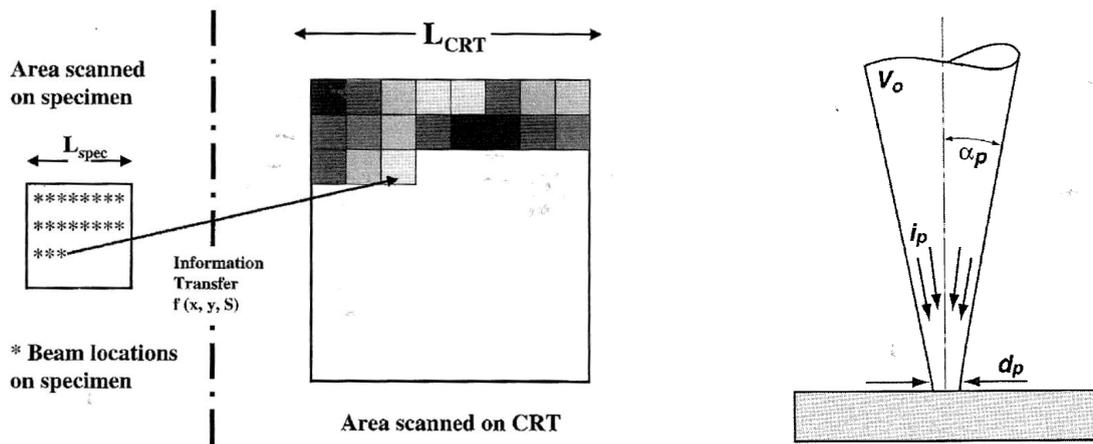


Abb. 2.6.: Veranschaulichung des Rasterverfahrens, das die Abb. 2.7.: Parameter der an einem Bildpunkt gemessene Intensität in eine Helligkeits- Probensonde, Abbildung wert umwandelt. Abbildung aus [11] aus [11]

- die Beschleunigungsenergie E_0 der Elektronenquelle, die die Wellenlänge festlegt.

Von diesen vier Parameter hängen das Auflösungsvermögen und die Schärfentiefe ab. Aus der Definition des Auflösungsvermögens als „der kleinste Abstand zwei gerade noch zu trennbarer Punkte“ wird klar, dass der Sondendurchmesser d eine untere Grenze darstellt. Daher ist d als Maß für das Auflösungsvermögen eines REM. Je kleiner der Sondendurchmesser, desto kleinere Strukturen können erfasst werden.

Elektronenquellen

Eine gute Elektronenquelle liefert einen hohen Strom i bei möglichst kleinem Strahldurchmesser d . Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Elektronenquelle sind möglichst geringe Schwankungen ΔE_0 der Austrittsenergie der Elektronen.

In den ersten REM wurde als Elektronenquelle eine Glühkathode aus Wolfram-Draht verwendet. Dabei handelt es sich um stark erhitzten Metallstück, bei dem Elektronen die Austrittsarbeit dank der thermische Anregung überwinden.

Bei der Kalten-Feld-Effekt-Emission (CFE, „Cold Field Emission“, engl.) wird die Potenzialbarriere durch den quantenmechanischen Tunneleffekt überwunden, siehe Abb. 2.8.

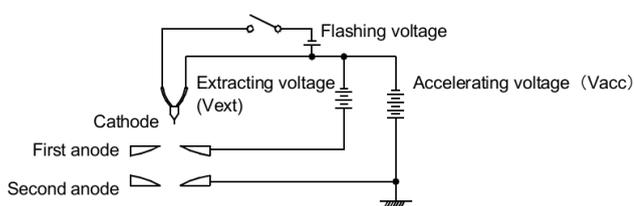


Abb. 2.8.: Eine feine Drahtspitze aus Wolfram (Radius ca. 100 nm) auf ein negatives Potential von gebracht, was die Potenzialbarriere erniedrigt. Eine weitere Spannungsdifferenz V_0 beschleunigt die Elektronen auf die kinetische Energie $E_0 = eV_0$. Abbildung aus [13]

Die CFE ist der Glühkathode durch ihren geringeren Strahldurchmesser überlegen: Es gilt $d \approx 5 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ für die Glühkathode, die CFE erreicht $d < 5 \text{ nm}$.

Die Austrittsenergie E_0 der Elektronen wird im Bereich von 0,1 keV bis 5 keV als niedrig bezeichnet, Beschleunigungsspannung von 10 kV bis 30 kV gelten als hoch.

Seitlich im Strahlengang angebrachte Ablenkspulen („Scanning Coils“, siehe Abb. 2.5) erlauben es den Strahl frei zu verschieben.

Elektronenlinsen

Elektronenlinsen bestehen aus rotationssymmetrischen Magnetfeldern. Es werden drei Linsen verwendet. Zwei Kondensorlinsen, die den Strahlquerschnitt verringern und eine Objektivlinse die den Strahl auf die Probenoberfläche fokussiert

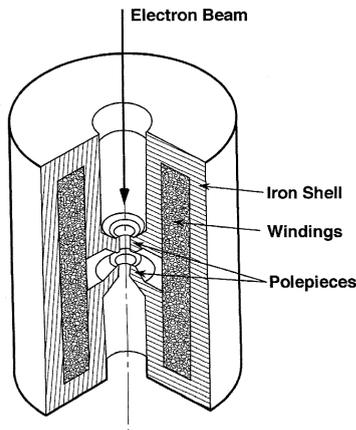


Abb. 2.9.: Querschnitt einer Kondensorlinse. Zur Verringerung des Strahlquerschnitts muss eine möglichst hohe radiale Feldkomponente erzeugt werden, dies wird durch eine schmale seitliche Öffnung erzielt.

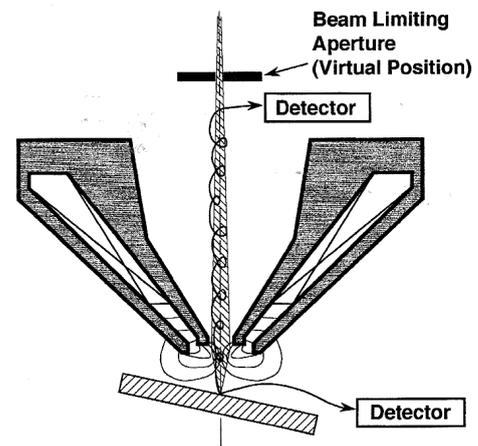


Abb. 2.10.: Querschnitt einer Schnorchellinse. Das Magnetfeld reicht bis in die Probe hinein und befördert Elektronen entlang der optischen Achse nach oben. Abbildung aus [11]

Die Brechkraft der Linse wird durch den Spulenstrom eingestellt. Es werden verschiedene Bauformen der Objektivlinse unterschieden: Lochblendenlinsen, Immersionslinsen und Schnorchellinse. Bei der Schnorchellinse befindet sich die Probe im Magnetfeld der Polschuhe.

Einfluss der Linsenparameter auf den Sondendurchmesser

Durch Einstellen

1. der Brechkraft der Kondensorlinse,
2. der Blendenöffnung und
3. des Arbeitsabstands W (Abstand der Linse zur Probe)

werden der Sondendurchmesser d , der Sondenstrom i und der Öffnungswinkel α bestimmt.

Hieran lässt sich bereits das grundlegende Dilemma bei der Verbesserung des Auflösungsvermögens erkennen. Ein kleinerer Sondendurchmesser führt automatisch zu einem kleineren Sondenstrom, was die Signalstärke und damit den Informationskontrast verringert.

Die gegenseitige Abhängigkeit ist komplex, der genaue Wert des Sondendurchmessers d hängt von einer Vielzahl von Parametern ab.

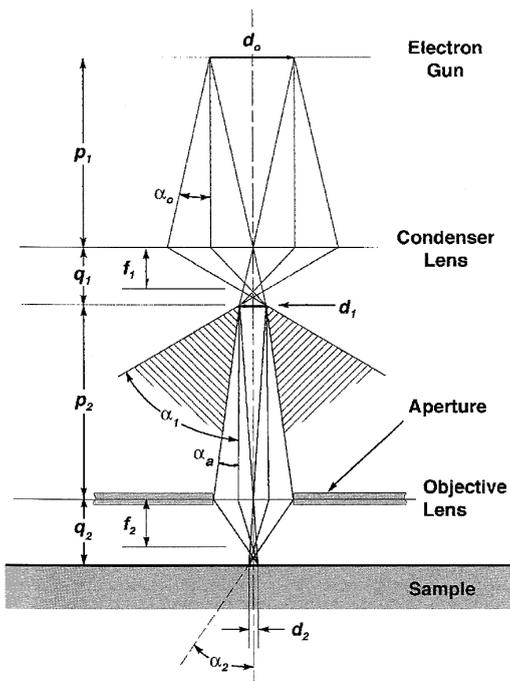


Abb. 2.11.: Strahlengang im REM. Abbildung aus [11], S.41

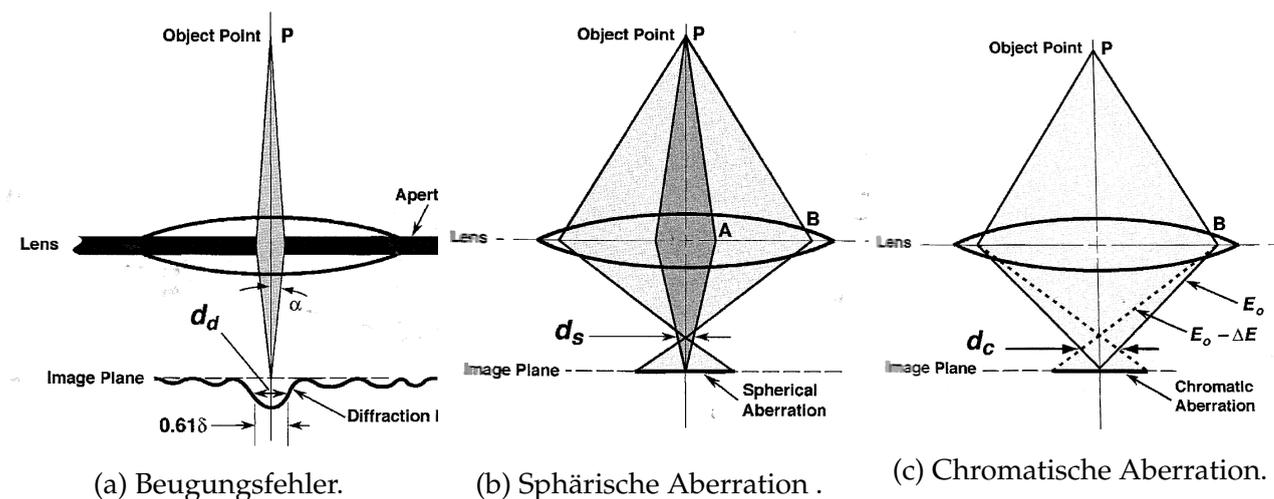
Hier bezeichnet α_2 den Öffnungswinkel, q_2 den Arbeitsabstand und d_2 den Sondendurchmesser. Eine kleinere Blendenöffnung führt zu einem kleineren Öffnungswinkel und größerer Schärfentiefe. Gleichzeitig werden mehr divergente Elektronen abgeschirmt (gestrichelter Bereich), der Sondenstrom verringert sich. Ein größerer Arbeitsabstand führt zu einem kleineren Öffnungswinkel, dafür vergrößert sich der Sondendurchmesser.

Erhöhen wir die Kondensorbrechkraft durch Anheben des Spulenstroms, wird der Sondendurchmesser verringert.

Einfluss der Linsenfehler auf Sondendurchmesser

Auch Elektronenlinsen führen zu Abbildungsfehlern. Elektronenlinsen verhalten sich in dieser Hinsicht wie konvexe Linsen. Praktisch sind nur die Linsenfehler der Objektivlinse von Bedeutung ([11]).

Auch ein idealer, punktförmiger Elektronenstrahl wird an einer Blendenöffnung endlichen Ausmaßes zu einem Beugungs-Scheibchen verschmiert. Dies wird als Beugungsfehler bezeichnet, dargestellt in Abb. 2.12a und beeinträchtigt den minimalen Sondendurchmesser und das Auflösungsvermögen.



(a) Beugungsfehler.

(b) Sphärische Aberration .

(c) Chromatische Aberration.

Abb. 2.12.: Linsenfehler von Elektronenlinsen, Abbildungen aus [11]

Bei Elektronenlinsen tritt auch sphärische Aberration auf. Elektronen, die weiter vom Mittelpunkt entfernt auf die Linse treffen, werden stärker gebeugt als nahe dem Linsenmittelpunkt. Anstatt eines Punkts entsteht so in der Fokusebene ein verschmierter Bildfleck, wie in Abb.

2.12b dargestellt.

Ein weiterer Linsenfehler ist der Astigmatismus. Fertigungsfehler und Inhomogenitäten der Polschuhe, z.B. durch feinste Schmutzablagerungen, zerstören die Rotationssymmetrie des magnetischen Feldes und führen zu einer astigmatischen Linse. Dies kann über einen im Strahlengang angebrachten Stigmator korrigiert werden, der wie eine Zylinderlinse funktioniert. Es handelt sich dabei meist um einen Oktupol aus gegenüberliegenden Spulen, die durch Einstellregler feinsten eingestellt werden.

Unterschiedliche Wellenlängen der einfallenden Elektronen, bedingt durch Schwankungen der Austrittsenergie, führen zu chromatischer Aberration. Schneller Elektronen, d.h. kürzerer Wellenlängen, werden stärker fokussiert - das Bild des Strahls verschmiert, gut zu erkennen in Abb. 2.12c.

Für CFE-Elektronenquellen ist $\Delta E = 0.3$ auch bei kleinen Elektronenenergien 1 kV bis 3 kV vergleichsweise gering und kann vernachlässigt werden. Bei Glühkathoden macht die größere Schwankung $\Delta E_0 = 1$ kV bis 3 kV das Arbeiten mit kleinen Beschleunigungsspannungen unmöglich.

Wechselwirkungen zwischen Strahl und Probe

Trifft der Elektronen-Strahl auf die Probenoberfläche auf, so wird dieser an den Atomkernen und Elektronen der Probe gestreut. Es wird zwischen elastischer und inelastischer Streuung unterschieden.

Elastische Streuung Dominiert die Wechselwirkung mit dem Atomkern, findet elastische Streuung statt. Kommt das Elektron dem Atomkern nahe, so wird es angezogen und von seiner Bahn abgelenkt. Der Atomkern spürt dieselbe Anziehungskraft, verharrt aufgrund seiner vielfach größeren Masse jedoch an Ort und Stelle. Es findet kein Energieübertrag statt, die Geschwindigkeit des Elektrons bleibt unverändert. Durch die Veränderung der Bahn wird Bremsstrahlung frei. Je schwerer und damit auch stärker geladen der Atomkern, desto größer ist die Ablenkung

Inelastische Streuung Bei der Kollision mit Elektronen der Atomhülle kommt es zur inelastischen Streuung. Die gleich schweren Elektronen stoßen sich ab, die Energie des einfallenden Elektrons wird übertragen und regt das Hüllenelektron auf eine höhere Schale an. Eine Ablenkung der Bahn findet hingegen kaum statt.

Durch das angeregte Hüllenelektron können eine Vielzahl von Signalen entstehen.

Fällt dieses auf sein ursprüngliches Energieniveau zurück, wird Röntgenstrahlung frei. Diese ist charakteristisch für das jeweilige Element und kann zur Analyse der Materialzusammensetzung herangezogen werden.

Wechselwirkungsvolumen Beim Durchqueren der Probe erfährt ein einfallendes Primärelektron mehrere inelastische und elastische Streuprozesse. Bei elastischen Streuprozessen wird das Elektron zwar von der Einfallsrichtung abgelenkt und dringt ohne wesentlichen Energieverlust weiter in die Probe ein. Die Eindringtiefe wird letztlich durch die verlustreichen inelastischen Streuprozesse begrenzt.

Obwohl auf der Probenoberfläche der Strahlquerschnitt sehr klein im Bereich von 1 nm mag, hat das Wechselwirkungsvolumen eine größere Ausdehnung ([11], S.64). Das Wechselwirkungsvolumen ähnelt einer (Streu-)Birne, deren Durchmesser von der deponierten Energie abhängt. Das den Wechselwirkungen entstammende Signal liefert somit Informationen aus einem viel größeren Bereich als der Sondendurchmesser, wie in Abb. 2.13 dargestellt. Dies begrenzt das Auflösungsvermögen.

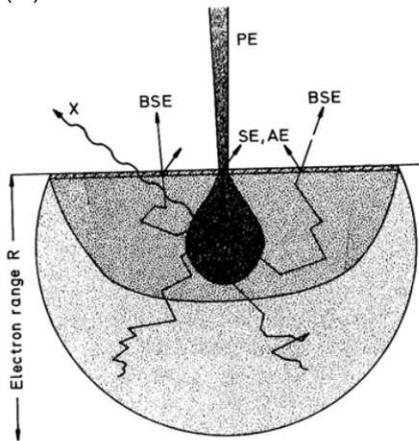


Abb. 2.13.: Streubirne. Die SE-Elektronen entstammen der Oberfläche, die BSE liefern Informationen aus tieferen Schichten., Abbildung aus [17]

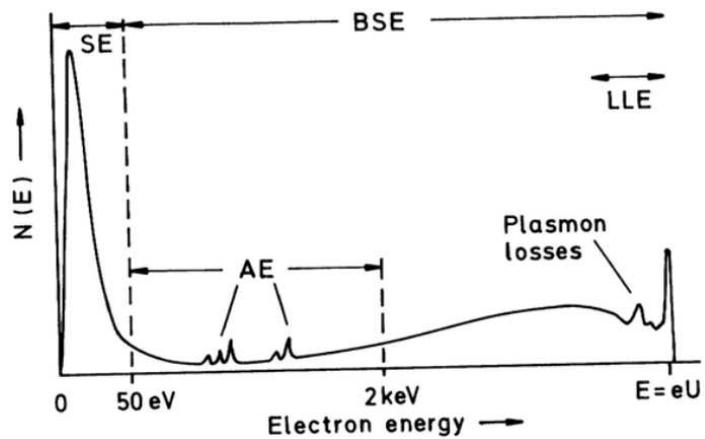


Abb. 2.14.: Energiespektrum des Signals. Links der Peak der SE < 50 eV, ganz rechts die BSE nahe der ursprünglichen Strahlenergie E , Abbildung aus [11]. Zudem treten noch Augerelektronen (AE) und Low-Loss-Elektronen auf.

Anhand der Energie-Verteilung in Abb. 2.14 werden die den Wechselwirkungen entstammenden Elektronen in zwei Sorten aufteilen: Diejenigen Elektronen, deren Energie nahe E_0 liegt, werden als Rückstreu-Elektronen bezeichnet, abgekürzt BSE („backscattered electrons“, engl.). Die niedrig energetischen Elektronen $E < 50$ eV rund um den ersten Peak werden als Sekundärelektronen (SE) bezeichnet.

Rückstreu-Elektronen Bei den BSE handelt es sich um Primärelektronen, die hauptsächlich elastische Streuprozesse mit einer Gesamtablenkung von mehr als 90° erfahren haben. Damit entstammen sie aus tieferen Probenschichten, wie in Abb. 2.13 zu erkennen. Der Anteil der BSE an dem Gesamtsignal wird durch den Rückstreukoeffizient η ausgedrückt:

$$\eta = \frac{\text{Anzahl BSE}}{\text{Gesamtanzahl Elektronen}}$$

Aus Abb. 2.15 wird ersichtlich, dass η mit der Kernladungszahl Z des Probenmaterials anwächst. Das BSE-Signal liefert Informationen über die in einer Probe vertretenen Elemente. Der Rückstreukoeffizient ist nahezu unabhängig von der Strahlenergie E_0 [6].

Sekundärelektronen Bei den SE handelt es sich durch inelastische Streuung nahe der Oberfläche ausgelöste Elektronen des Probenmaterials. Durch die Kollision mit Primärelektronen oder aus der Tiefe nach oben dringenden BSE wird genug Energie auf ein loses Hüllenelektron übertragen, um sich vom Atomkern zu lösen und aus der Oberfläche auszutreten. Dabei

müssen die SE die Austrittsarbeit überwinden und haben eine Energie von höchstens 50 eV. Die Reichweite der in der Probe ausgelösten SE ist also sehr begrenzt, sie liegt für Metalle in der Größenordnung von 1 nm und für Isolatoren im Bereich von 10 nm ([11]). Im Vergleich zu BSE beträgt die Reichweite ein 1/100 ([11]).

Der Rückstreukoeffizient δ gibt den Anteil der SE am Gesamtsignal wieder

$$\eta = \frac{\text{Anzahl SE}}{\text{Gesamtanzahl Elektronen}}$$

Experimente belegen, dass δ nicht wesentlich von Z abhängt. (siehe Abb. 2.15.) Allerdings variiert η abhängig vom Einfallswinkel des Strahls, das SE-Signal liefert somit Informationen über die Topographie der Oberfläche.

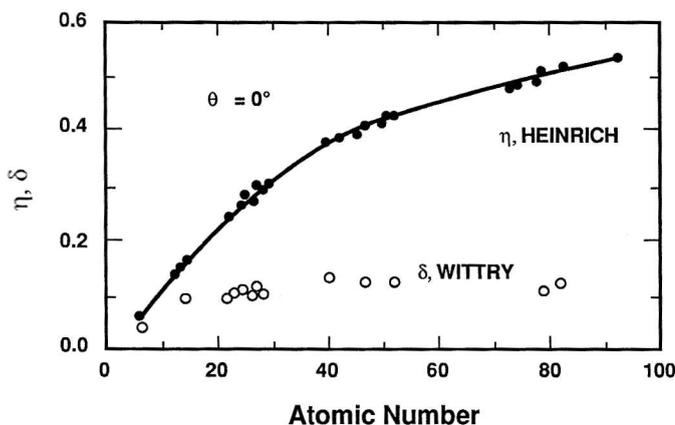


Abb. 2.15.: Abhängigkeit der Rückstreukoeffizienten mit der Kernladungszahl für BSE (schwarz) und SE(weiß), Abbildung aus [11]

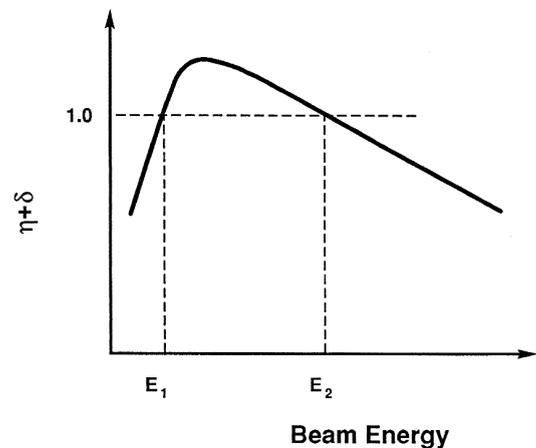


Abb. 2.16.: Zusammenhang des Gesamtstreukoeffizienten mit der Strahlenergie E_0 , Abbildung aus [11]

Der Gesamtrückstreukoeffizient $\eta + \delta$ variiert mit der Energie, wie in Abb. 2.16 zu erkennen. Interessanterweise ist $\eta + \delta > 1$ für ein Intervall $E_1 < E_0 < E_2$, sodass mehr Elektronen die Probe verlassen als eintreffen: die Probe lädt sich positiv auf. Idealerweise gilt $E_0 = E_2$, sodass die Probe ungeladen bleibt. Dies ist besonders wichtig bei der Betrachtung isolierender Proben, bei denen die Oberflächenladung nicht abfließen kann und das Signal stört. Erfahrungswerte für E_2 liegen bei 1 keV bis 5 keV [11].

Detektor

ET Der Everhart-Thornley Detektor (ET) besteht aus einem mit einer dünnen Metallschicht versehenen Szintillator, der an eine Photomultiplier-Röhre (PMT, für „photo multiplier tube“, engl.) angeschlossen ist.

Zur Abschirmung der Szintillatoroberfläche vor seitlichem Einfall wird dieser mit einem Faraday-Käfig umgeben. Die daran angelegte Spannung erlaubt es das Probensignal zu filtern. Wird eine negative Spannung von 50 V angelegt, so werden ausschließlich BSE detektiert. Bei positiver Potentialdifferenz, einer sog. Saugspannung, werden SE stärker zum ET abgelenkt, die Ausbeute der von der Probe emittierten SE nähert sich somit den 100 %. Die Zusammensetzung des Signals hängt entscheidend von der Anordnung des Detektors ab.

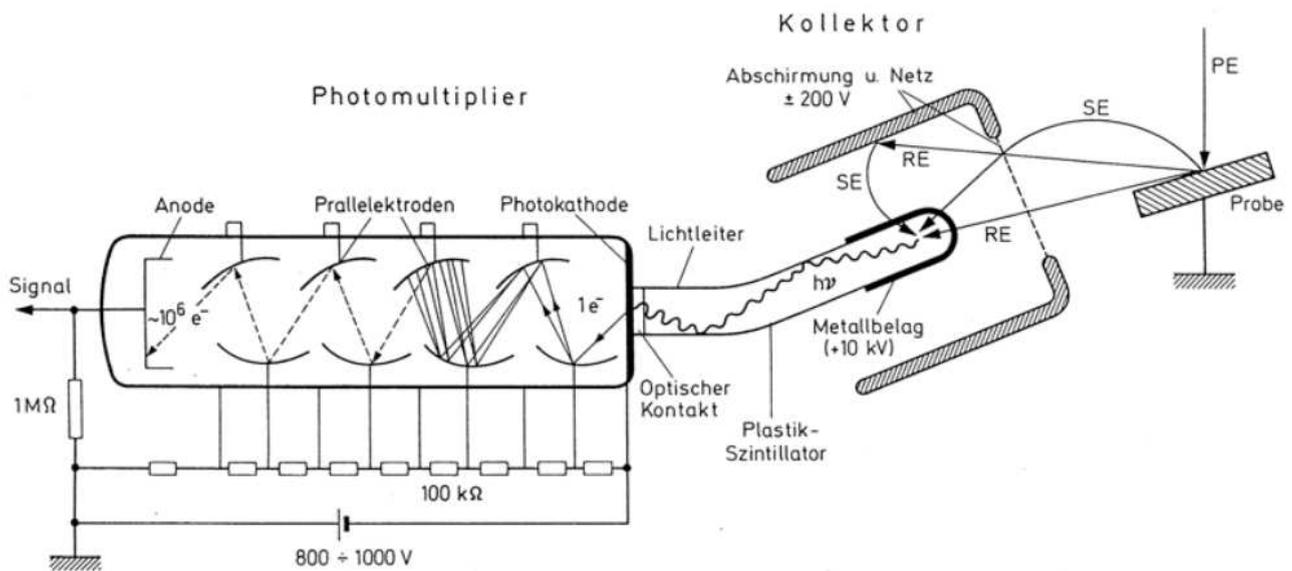


Abb. 2.17.: Der Everhart-Thornley Detektor. An die Metallschicht wird ein positives Potential angelegt. Die der Proben entstammenden Elektronen werden beschleunigt und schlagen auf dem Szintillatormaterial aus. Dabei werden Photonen ausgelöst, die von einem Lichtleiter zur PMT weiter transportiert werden. Dort wird das Signal in einer Kaskade von Elektroden verstärkt. An der ersten Kathode lösen die Photonen über den Photoelektrischen Effekt in Elektronen aus der Metalloberfläche heraus, die direkt zur nächsten Kathode weiter beschleunigt werden und dort wiederum Elektronen und Photonen erzeugen. An der finalen Anode als $10^5 - 10^6$ -fach verstärktes Stromsignal registriert. Abbildung aus [17]

Anordnung Ein REM besitzt meist 2 - 3 Detektoren. Neben dem ET-Detektor kommen u.a. auch BSE-Halbleiterdetektoren zum Einsatz. Da diese bei dem verwendeten REM (siehe Abschnitt 4.1) nicht verbaut sind, wird hier nicht näher darauf eingegangen. Oft sitzt der ET-Detektor seitlich in der Probenkammer. Bei Schnorchellinse ist es jedoch auch möglich diesen als TTL-Detektor („Through-the-lens“, engl.) oberhalb der Linse anzubringen.

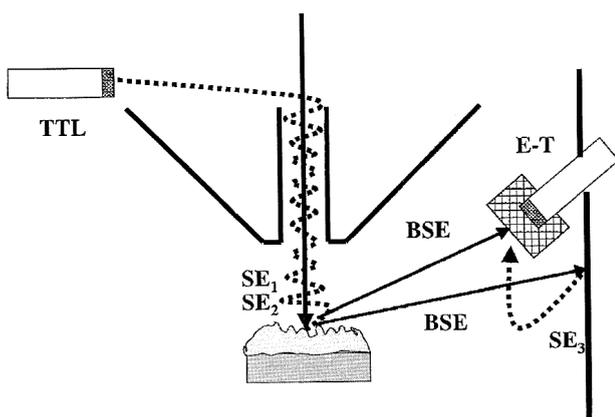


Abb. 2.18.: Detektoranordnung. Das sich auf die Probe erstreckende Magnetfeld der Schnorchellinse fängt die von der Probenoberfläche ausgehenden SE ein, die spiralförmig entlang der optischen Achse aufsteigen und schlussendlich von einem mit positiver Saugspannung betriebenen ET detektiert werden., Abbildung aus [11]

Ein TTL-Detektor empfängt ein reines SE-Signal und ist damit für die Abbildung von Oberflächen besser geeignet als ein seitlich in der Probenkammer montierter Detektor. Senkrecht reflektierte BSE steigen zwar durch die Linse die optische Achse hinauf, bleiben von der Saugspannung allerdings unberührt.

Präparationstechniken

Liegt die Energie der Elektronen über der in Abb. 2.16 eingezeichneten Gleichgewichtsenergie E_2 , so lädt sich eine isolierende Probe beim Rastern negativ auf. Die Elektronen können nicht abfließen und stören durch ihr elektrisches Feld das Signal deutlich. Es gibt daher eine Vielzahl von Präparationstechniken, gerade aus der Biologie, um Aufladungseffekte bei isolierenden Proben zu vermeiden [8]. Für die Beseitigung einer oberflächlichen Kontamination mit isolierendem organischen Material bietet sich die Plasma-Behandlung an.

Plasma-Behandlung Bei der Plasma-Behandlung wird die Probe einem niederenergetischen ionisierten Gas aus Sauerstoff oder Argon ausgesetzt. Die ionisierten Gas-Atome lösen die Wasserstoff-Kohlenstoff-Verbindung der störenden organischen Molekülschichten auf. Das bei der Veraschung freigesetzte CO_2 , CO und H_2O wird durch das Vakuumsystem entfernt. Damit wird die isolierende

Beschichtung mit Gold Um die Leitfähigkeit von isolierenden Proben zu verbessern, lässt sich die Oberfläche mit Gold beschichten. Eine Möglichkeit, eine feine Goldschicht von 5 nm bis 10 nm aufzutragen, besteht im Plasma-Sputtern. Dabei wird die Probe in eine Vakuumkammer eingesetzt, in der ein Argon-Plasma eine Goldfolie bestrahlt und die abplatzenden Goldatome sich auf der Probenoberfläche niederschlagen. Nach einer Diffusion über die Probenoberfläche finden sie sich zu Nukleationskeimen zusammen, die sich nach einiger Zeit zu einem Film zusammenschließen.

3. Herstellung von Superkristallen durch Selbstorganisation

3.1. Ausgangsmaterial

Nanopartikel

Bei den verwendeten Nanopartikeln handelt es sich um ein kommerzielles Produkt der Firma Ocean NanoTech LLC. mit Sitz in Arkansas, USA. Der Kern besteht aus Eisenoxid und ist mit einer Hülle aus Ölsäure versehen, die über die sterische Repulsion die Agglomeration verhindert. Laut Hersteller handelt es sich um monodisperse Nanopartikel, wobei eigene Untersuchungen eine Dispersion von ca. 6-7% ergeben haben.

Die Nanopartikel-Dispersion wird in Dosen von 2 ml in einer Konzentration von 25 mg/mol geliefert, siehe Abb. 3.1a. Die vom Hersteller angegebene unbedenkliche Lagerzeit beträgt sechs Monate. Es werden Nanopartikel aus zwei unterschiedlichen Abfüllungen verwendet. Charge #071913 wird im angebrochenen Zustand übernommen. Da die empfohlene Lagerzeit hierbei überschritten und Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden können, wird diese Charge für die Herstellung von Proben zwecks Untersuchung der REM-Präparationstechniken verwendet. Für die Analyse der Selbst-Organisation wird eine Charge #072012 neu angebrochen.



(a) 2 ml Nanopartikel-Dispersion (b) Probenröhrchen mit Substrat (c) zugeschnittene Substrate.

Abb. 3.1.: Ausgangsmaterialien

Probenröhrchen

Es werden Probenröhrchen des Typs „Safe Lock“ der Firma Eppendorf mit einem Fassungsvermögen von 1,5 ml aus der Charge LOT146496H verwendet [2]. Dabei handelt es sich um farblose Probenröhrchen in klassischer Keilform aus Polypropylen, die sich durch einen besonders dichten Verschluss auszeichnen, abgebildet in Abb. 3.1b. Die Kombination aus Toluol und Polypropylen ist nicht unkritisch, prinzipiell löst sich Polypropylen in Toluol auf. Dies kann durch die enormen Kräfte der Zentrifugation noch beschleunigt werden.

Der Hersteller bestätigt allerdings eine Beständigkeit von mehreren Wochen [1]. Bei einer Prozessdauer von ca. drei Tagen wird eine zu vernachlässigende Auflösung erwartet.

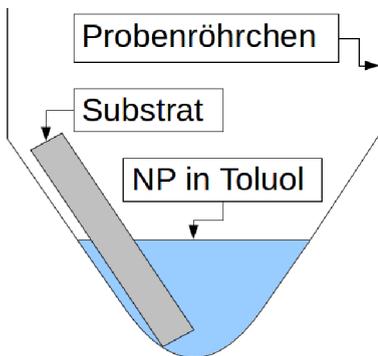
Substrat

Es werden einseitig polierte Silizium-Wafer (100) der Firma Si-Mat zugeschnitten. Bei der verwendeten Charge mit der Identifikationsnummer 2N01 – 10SSP|525 handelt es sich um 2-Zoll Silizium Wafer der Dicke 500 – 550 μm . Die kreisrunden Wafer wurden in Streifen von 2 mm Breite und 10 mm Länge mit einer Siliziumsäge zugeschnitten, siehe Abb. 3.1c.s Ein einzelner Streifen ist somit schmal genug, um bis auf den Boden des Probenröhrchens hineinzureichen (siehe Abb. 3.1b) und ist gleichzeitig gut mit einer Pinzette erfassbar.

Die Substrate werden für 15 Minuten zuerst mit Aceton, dann mit Ethanol bedeckt in einem Ultraschallbad gesäubert. Die hochfrequenten Schallwellen erzeugen Kavitationsblasen in der Flüssigkeit. Diese kollabieren sofort, dabei wirken große Kräfte auf der Substratoberfläche, die Schmutzpartikel lösen sich ab. Anschließend werden die Silizium-Plättchen in ein mit Ethanol gefülltes Fläschchen gegeben und dort verwahrt.

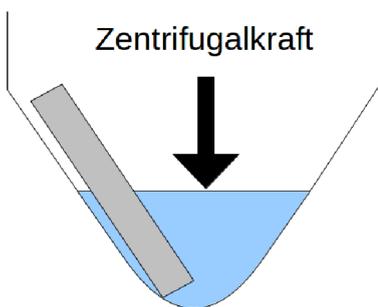
3.2. Herstellungsprozess

Der Herstellungsprozess besteht aus vier Schritten. Für den sicheren Umgang mit den verwendeten Lösungsmitteln werden alle Arbeiten in einem Abzug durchgeführt.



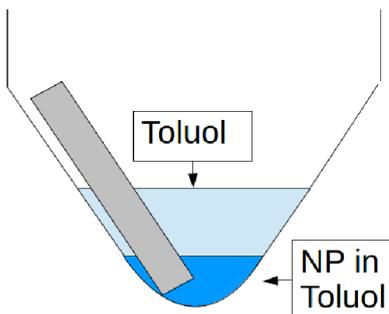
I. Befüllen der Probenröhrchen

Zuerst wird das Probenröhrchen nacheinander mit Aceton, Ethanol und Toluol gereinigt. Anschließend wird das Probenröhrchen mit einem Silizium-Substrat bestückt und mit 50 μl der Nanopartikel-Dispersion befüllt. Das Silizium-Substrat zeigt mit der unpolierten Seite nach außen.



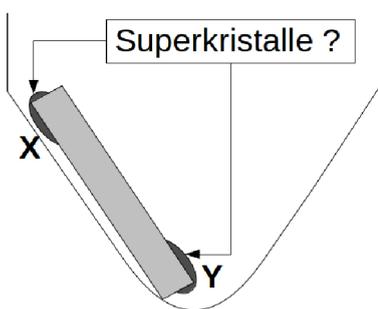
II. Zentrifugation

Die verschlossenen Probenröhrchen werden nun zur Erhöhung der Nanopartikel-Konzentration in die Zentrifuge eingesetzt. Bei einer konstanten Umgebungstemperatur von 20 °C sedimentieren die Nanopartikel durch eine Zentrifugalkraft (20,800 g) auf den Boden.



III. Verdunstung

Nach 16 h bis 20 h ist eine Phasentrennung im Verhältnis 3:1 zwischen einem klaren Überstand aus Toluol und einer stärker konzentrierten Nanopartikel-Dispersion am Boden des Röhrchens zu erkennen. Der klare Toluolüberstand wird abpipettiert. Das restliche Toluol verdunstet aus dem zähflüssigen Bodensatz, dabei wird zwischen drei Methoden mit unterschiedlicher Verdunstungsrate unterschieden.



IV. Entnahme des Substrats

Die Entnahme des eingetrockneten Substrats ist ein invasiver Eingriff, die Nanopartikel verkleben förmlich zwischen Substrat und dem Probenröhrchen. Es bilden sich sowohl an der Kontaktfläche zur Wand (X) als auch auf dem Boden (Y) Superkristalle aus. Selbst bei vorsichtigem Entfernen mit einer schmalen Pinzette wird ein Teil der Superkristalle abgebrochen und verbleibt im Probenröhrchen.

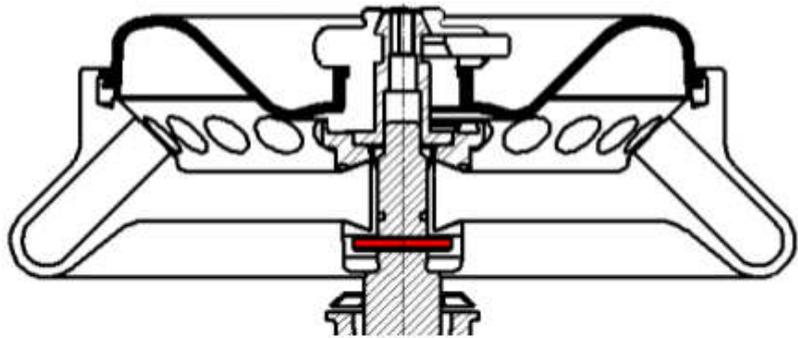
3.3. Instrumente

Zentrifuge

Es wird ein Gerät der Serie Heraeus Fresco 21 der Firma Thermo Scientific verwendet. Sie erlaubt neben Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu 14.800 Umdrehungen pro Minute auch eine kontrollierte Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.



(a) Zentrifuge ThermoScientific Heraeus 21



(b) Querschnitt durch den Festwinkelrotor mit einer Neigung von 45°

Abb. 3.2.: Zentrifuge und Rotor

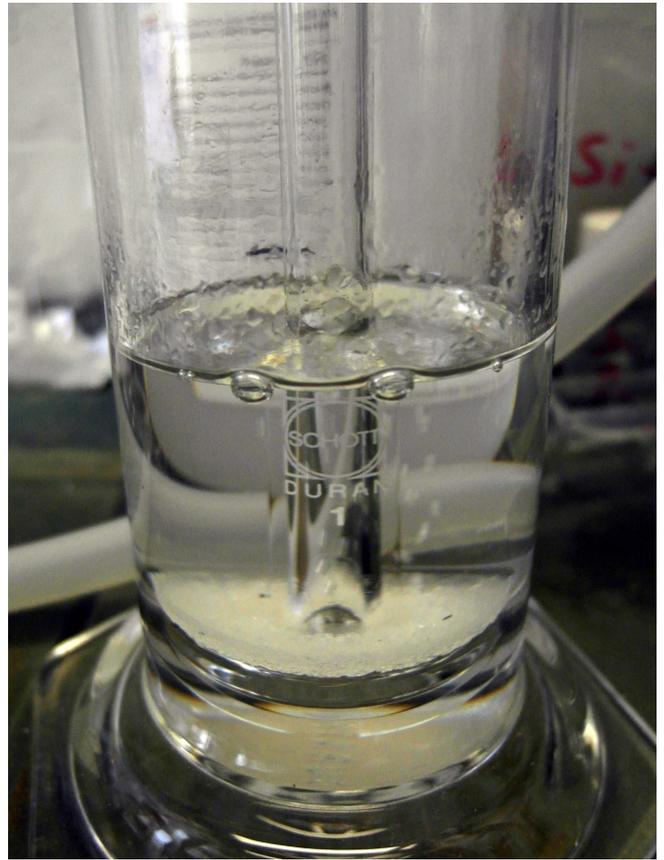
Die tatsächliche wirkende Zentrifugalkraft hängt von der Geometrie des eingesetzten Rotors bzw. Probenhalters und den Probenröhrchen ab. In dem eingebauten Festwinkel-Rotor ist Platz für 18 Probenröhrchen, die alle im Winkel von 45° zur Rotationsachse lagern, siehe Abb. 3.2b. Bei maximaler Rotationsgeschwindigkeit von 14.800 Umdrehungen pro Minute (abgekürzt RPM für „rounds per minute“, *engl.*) wirkt nach Informationen des Herstellers an der Spitze des Probenröhrchens, d.h. dem am weitesten von der Rotationsachse entfernten Punkt, eine Zentrifugalkraft von 20,800 g [18].

Dampfkammer

Zur kontrollierten Verdunstung des Toluols wird u.a. ein eigens konstruierte Dampfkammer verwendet. Diese besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß, das aus zwei durch seitlich mit Drahtfedern verbundenen Teilen zusammengesteckt ist und als Probenkammer dient. Das Gefäß bietet eine Halterung für vier Probenröhrchen und ist oben mit zwei Schlauchstutzen verbunden, die den Anschluss an eine Gaskreislauf ermöglichen. Der Eingang dieser Probenkammer ist mit einem Toluoltank verbunden. Dieser wiederum ist an eine Stickstoffflasche angeschlossen, sodass der Stickstoff durch eine Membran in den Tank einströmt und die Dampfkammer durchfließt. Die entsprechende Strömungsgeschwindigkeit lässt sich am Ventil der Flasche mit flüssigem Stickstoff einstellen. Der Ausgang der Probenkammer führt das verdrängte Gemisch aus Stickstoff und Toluol über einen Ventil in den Abzug.



(a) Dampfkammer mit Glaszylinder (rechts oben, geöffnet) als Probenkammer und dem angeschlossenen Toluoltank (links unten). Der Stickstoff strömt von links ein, durchläuft den Tank und die Probenkammer und tritt durch ein Ventil (am Stativfuß) wieder aus.



(b) Detailaufnahme des Toluoltanks. Der Stickstoff wird durch eine dünne Rohr nach unten geführt und sprudelt durch eine Membran nach oben. Die Strömungsgeschwindigkeit wird visuell über die Blasenbildung kontrolliert, der obige Zustand entspricht Methode C.

Abb. 3.3.: Aufbau der Dampfkammer im Abzug

3.4. Einfluss der Verdunstungsraten auf die Selbstorganisation

Wie im Kapitel 2.2 zur Selbstorganisation erläutert, wird bei einer quasistatischen Verdunstung des Toluols eine weitreichendere Anordnung der Nanopartikel erwartet. Der Entropieeffekt wirkt nur dann auf die Anordnung der Nanopartikel ein, wenn die Verdunstungsrate R hinreichend klein gegenüber der Relaxationszeit der Dispersion ist.

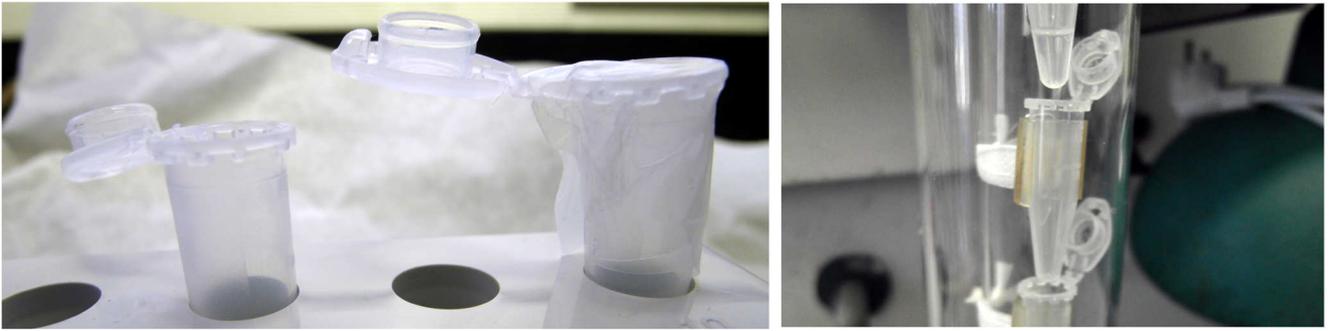
Drei Verdunstungsraten

Eine quantitative Empfehlung für die Verdunstungsrate lässt sich nicht ableiten, da die Relaxationszeit unbekannt ist. Prinzipiell muss für eine niedrige Verdunstungsrate der Partialdruck des Toluols möglichst nahe des Sättigungsdampfdrucks liegen. Es werden drei verschiedene Methoden A, B und C zur Verdunstung des Toluols besprochen und der Einfluss der Verdunstungsrate auf die Selbstorganisation untersucht.

- A Hierbei wird das Probenröhrchen geöffnet im Abzug stehen gelassen, siehe Abb. 3.4a. Durch den ständigen Austausch der umgebenden Atmosphäre bleibt der Partialdruck gering, die Verdunstung läuft vergleichsweise rasch ab. Dabei lässt sich die Atmosphäre allerdings schlecht kontrollieren. Es wäre auch denkbar, dass sich eine Toluolwolke in der Abzugskammer verfängt und der Partialdruck doch höher ist als gedacht. Zudem besteht die Gefahr von Fremdeinwirkungen, z.B. durch die Ablagerung von in Luft gelösten Staubpartikeln oder die chemische Reaktion des flüssigen Toluols mit weiteren in der Atmosphäre gelösten Chemikalien.
- B Auch bei dieser Methode lagern die Probenröhrchen mit geöffnetem Deckel im Abzug, die Öffnung wird allerdings mit Parafilm versiegelt, siehe Abb. 3.4a. Dies verhindert das Eindringen von Fremdstoffen und begrenzt zugleich die Verdunstungsrate. Somit ist der Partialdruck hier höher.
- C Die dritte Methode besteht darin, die Probenröhrchen geöffnet in eine Abdampfkammer einzusetzen, in der eine Atmosphäre rein aus inertem Stickstoff und Toluol herrscht. Die Strömungsgeschwindigkeit des einströmenden Gases wird gerade groß genug gewählt, dass feine Blasen im Tank sprudeln (siehe zum Vergleich Abb. 3.3b). Ziel ist es, den Partialdruck des Toluols immer knapp unter dem Sättigungsdampfdruck zu halten und so eine möglichst langsame Verdunstungsrate zu erzielen.

Zum Vergleich der Verdunstungsraten R werden die drei Methoden auf je ein mit 50 μl Toluol befüllte Probenröhrchen (ohne Nanopartikel) angewandt. Durch regelmäßiges Auswiegen mit einer Präzisionswaage (Genauigkeit: 0,1 mg) wird der Toluolverlust bestimmt. Da sich die Angabe der Rate auf zwei signifikanten Ziffern der Größenordnung 1 g beschränkt, wird der Fehler hier nicht aufgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.5 zu sehen.

Wie erwartet, führt das unkontrollierte Verdampfen aus dem geöffneten Probenröhrchen zur schnellsten Verdunstungsrate $R \approx -4,4 \mu\text{l/h}$. Die Dampfkammer liegt mit $R \approx -3,8 \mu\text{l/h}$ nur unmerklich darunter. Die Methode B, die Versiegelung mit Parafilm, kommt dem quasistatischen Prozess mit $R \approx 1,6 \mu\text{l/h}$ näher. Damit lässt sich die Dauer bis zur vollständigen Verdunstung abschätzen. Bei Methode A und C sind die Proben spätestens einen Tag später trocken, bei Methode B kann die Probe nach zwei Tagen entnommen werden.



(a) A: offenes Probenröhrchen (links)
B: mit Parafilm versiegelte Öffnung (rechts)

(b) C: offenes Probenröhrchen in Dampfkammer

Abb. 3.4.: Drei verschiedenen Methoden zur Verdunstung des Toluols

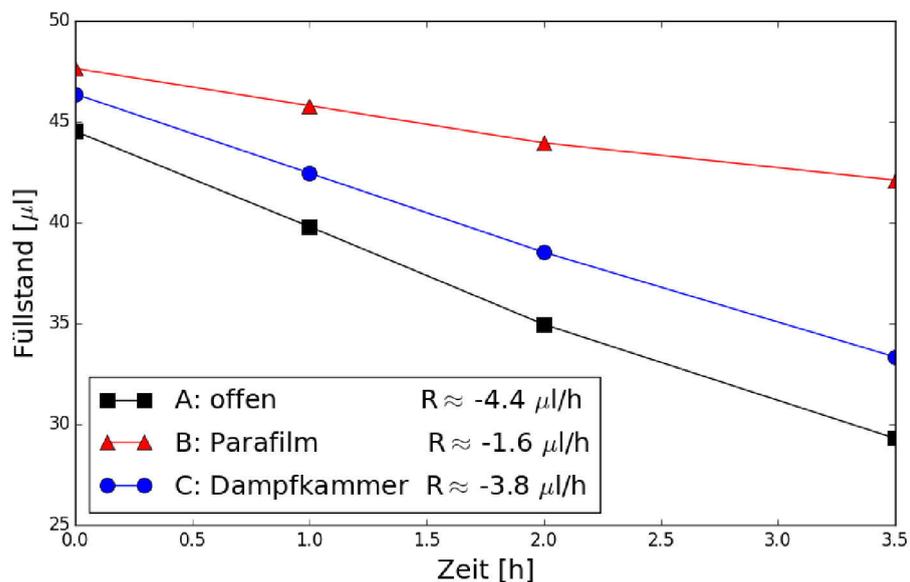


Abb. 3.5.: Vergleich der Verdunstungsraten. Die Verdunstungsrate bei geschlossenem Probenröhrchen beträgt $R \approx 0,1 \mu\text{l/h}$

Probenherstellung

Um den Einfluss der Verdunstungsrate zu vergleichen wird je eine Probe nach den drei Methoden A, B und C mit den Nanopartikeln aus Charge #072012 produziert: Bei Probe M0059 verdunstet das Toluol bei offen, das Probenröhrchen von Probe M0061 wird mit Parafilm versiegelt und Probe M0063 wird in die Dampfkammer eingesetzt. Im Anhang A sind die genauen Prozessdaten aufgelistet. Bedauerlicherweise muss aufgrund eines technischen Defekts auf die Zentrifugation verzichtet werden, Prozessschritt II. wird somit übersprungen.

Für die Betrachtung mit dem REM wurden die Proben vorher 10 Minuten in einem Plasma-Prozessor gereinigt, genaueres dazu im Abschnitt 4.1 im dem Kapitel zur Charakterisierung.

Vergleich der Selbstorganisation

Makroskala

Zunächst wird von jeder Probe eine Übersichtsaufnahme im „Low-Mode“ des REM angefertigt, siehe Abb. 3.7. Die unterschiedliche Morphologie der Probe M0059 und den beiden Proben M0061 und M0062 ist nicht auf die Verdunstungsrate, sondern auf die Anordnung im Probenröhrchen zurückzuführen.

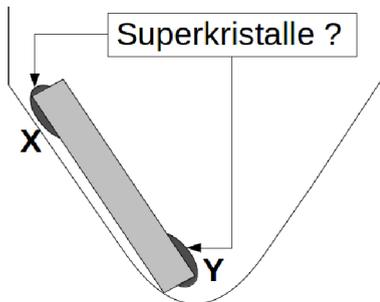
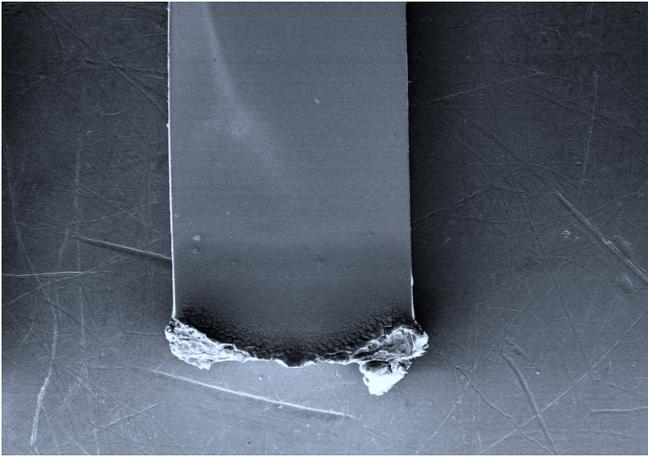


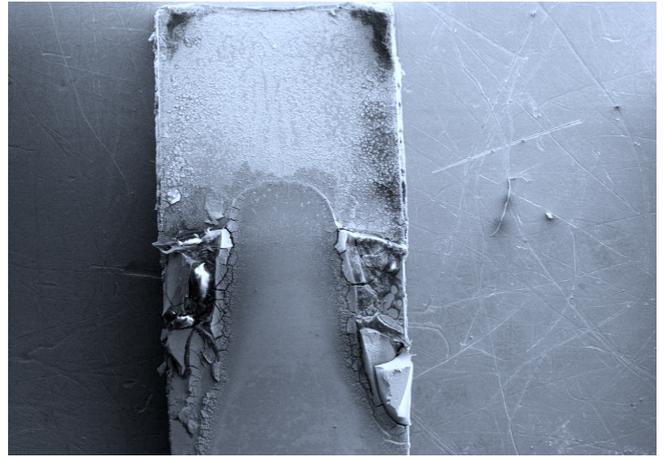
Abb. 3.6.: Die Superkristalle entstehen am Boden(Y) und an der Wand(X). Gelingt es einen Toluolüberstand nach der Zentrifugation abzapfen, so ragt die Stelle X während der Verdunstung aus der Flüssigkeit schnell heraus: die größeren Superkristalle bilden sich bei Y. Bei höheren Füllständen ist die Ausbeute in der Region X größer.

Durch den höheren Füllstand während der Verdunstung lagern sich mehr Nanopartikel an den Wänden des Probenröhrchens und somit auch an der Region X ab. Dies ist bei den Proben M0061 und M0063 der Fall. Gleichzeitig schrumpft ohne Zentrifugation die Ausbeute in der Region Y, da die Sedimentschicht sehr dünn ausfällt. Bei Probe M0059 gingen bei dem Entfernen des Substrats aus dem Probenröhrchen jegliche Superkristalle in Region X verloren, in Abb. 3.7a ist die magere Ausbeute in Region Y abgebildet.

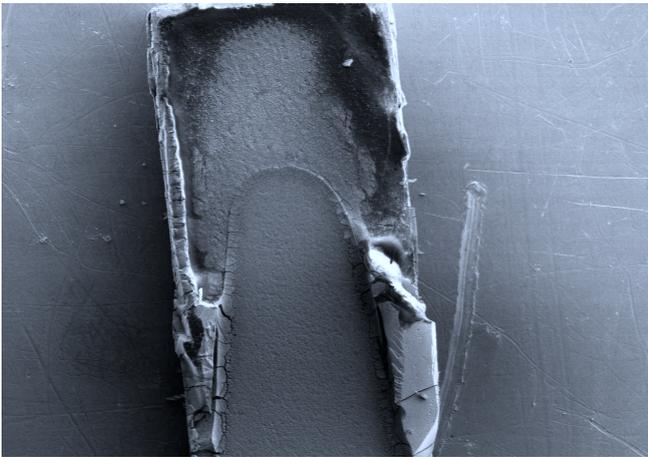
Auf der makroskopischen Skala von mm ist ein Vergleich der Selbstorganisation nicht sinnvoll. Durch die Entnahme aus dem Probenröhrchen zu viel verloren, um den Mangel an Makrokristallen auf die Verdunstungsrate zu schieben.



(a) Probe: M0059 - Methode A: offen - Superkristalle aus Region Y

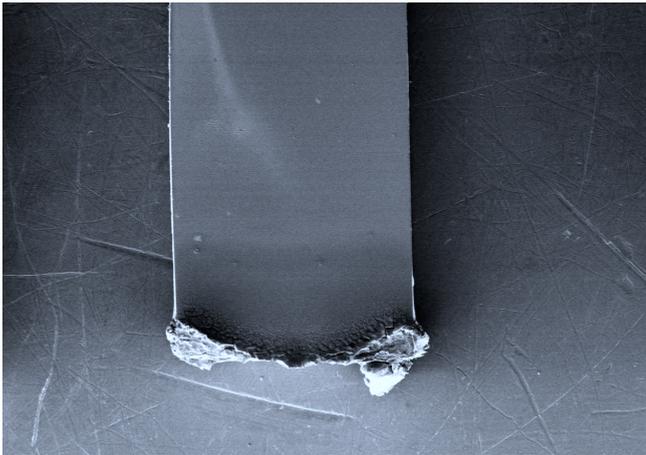


(b) Probe: M0061 - Methode B: Parafilm - Superkristalle aus Region X

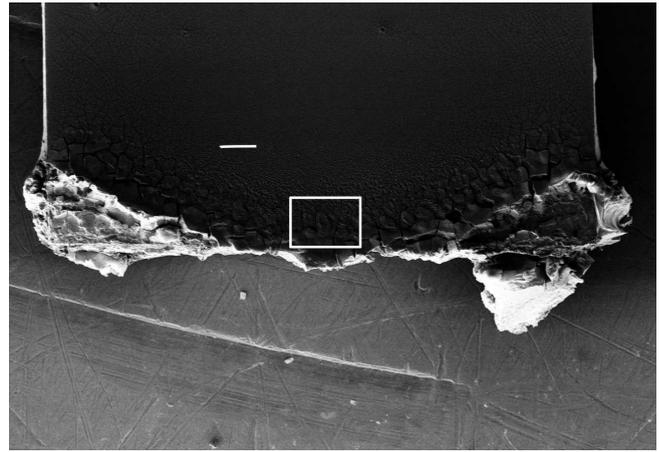


(c) Probe: M0063 - Methode C: Dampfkammer - Superkristalle aus Region X

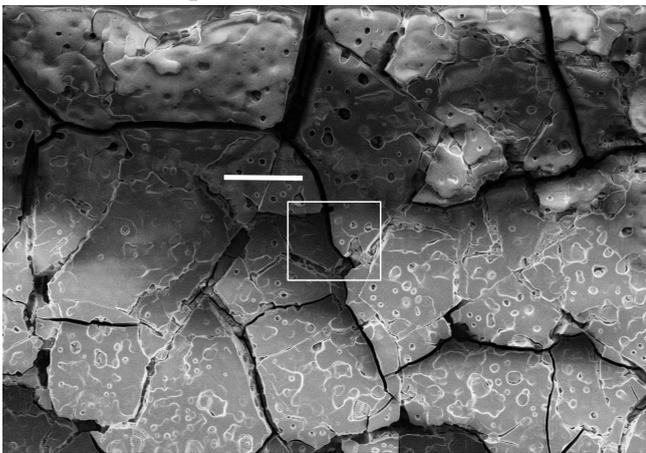
Abb. 3.7.: Substratbreite: 2 mm
 Makroskopische Morphologie: In (a) ist die dünne Ausbeute am Boden des Probenröhrchens ersichtlich, an der Substratspitze zeigt sich der Querschnitt der Sedimentationschicht. Die Ausbeute in Region X ist wie in (b) und (c) zu erkennen deutlich größer, die Probenspitze ist frei von Superkristallen, da sie direkt an der Wand des Probenröhrchens lehnt. Die ovale Form entsteht durch Kapillareffekte zwischen Wand und Substrat.



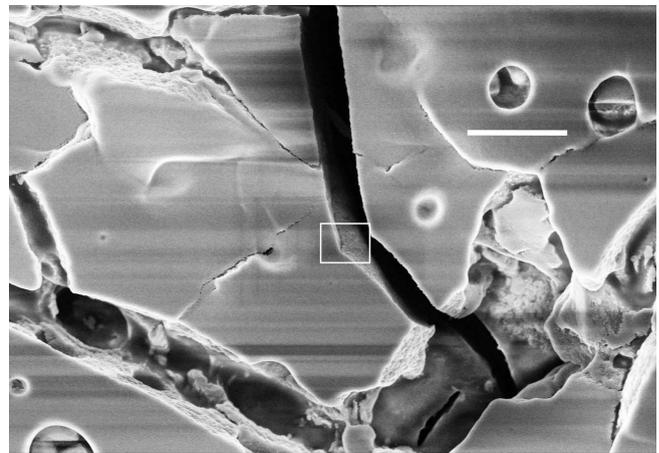
(a) Makroskopische Skala - Substratbreite: 2 mm



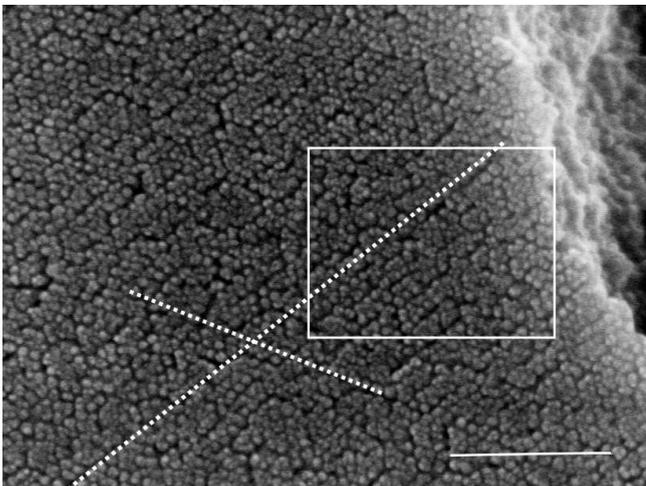
(b) Makroskopische Skala - Balken: 100 μm



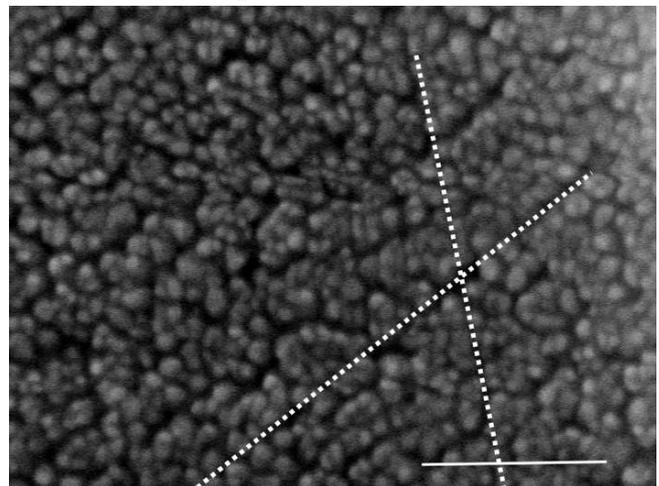
(c) Mesoskopische Skala - Balken: 20 μm



(d) Mesoskopische Skala - Balken: 4 μm



(e) Nanoskala - Balken: 200 nm

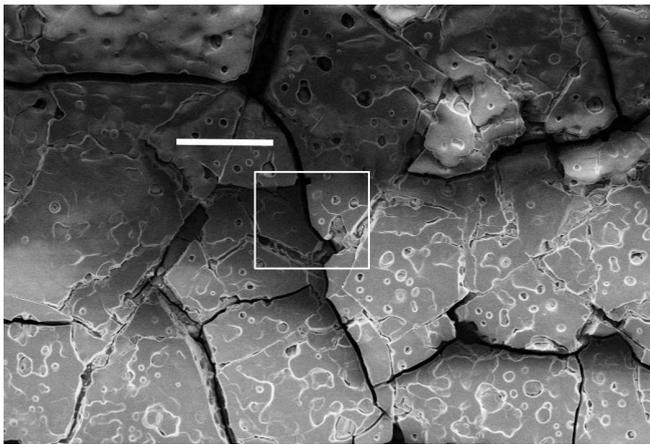


(f) Nanoskala - Balken: 100 nm

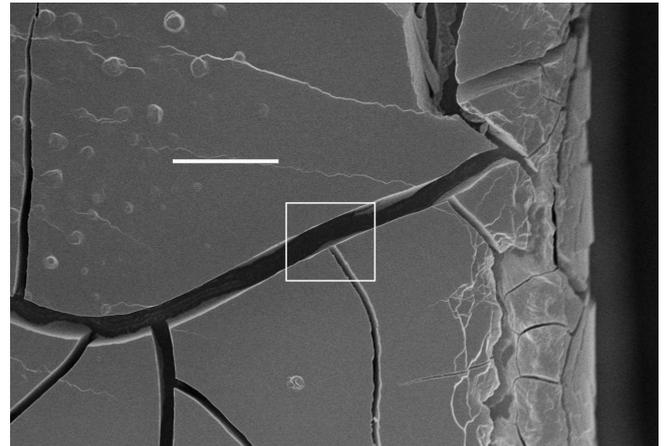
Abb. 3.8.: Bilder der Probe M0059 auf verschiedenen Größenskalen. Die Vergrößerung nimmt von links oben nach rechts unten zu. Das weiße Quadrat markiert den als nächstes vergrößerten Ausschnitt. Die Balken geben die Längenskala wieder. Auf der Nanoskala sind in (e) und (f) die Nanopartikel erkennbar.

Mesoskala

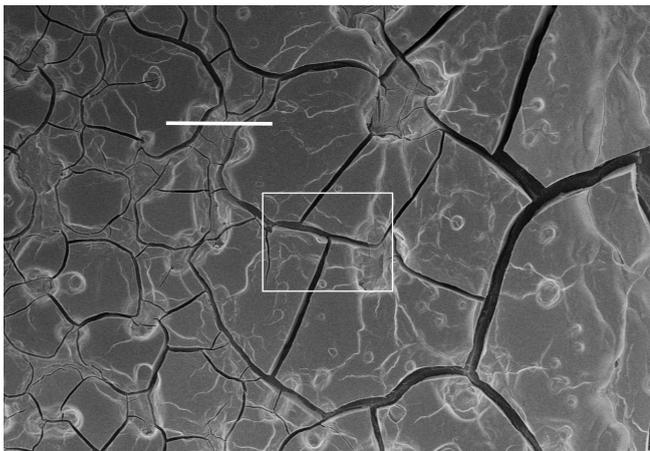
Als nächstes wird die Selbstorganisation auf der Mesoskala ($\sim 10 \mu\text{m}$) und der Nanoskala ($\sim 100 \text{ nm}$) untersucht. Bei jeder Probe wird ein Merkmal stufenweise vergrößert präsentiert, das Verfahren ist in Abb. 3.8 veranschaulicht. Hier ist ein Vergleich zulässig, es dominieren die mikroskopischen Wechselwirkungen unabhängig von der Position im Probenröhrchen. Beim Vergleich der Proben auf der Mesoskala ist der positive Einfluss einer geringeren Verdunstungsrate deutlich zu erkennen. Jede der Proben wird von zahlreichen Bruchkanten durchlaufen, die einzelne zusammenhängende Gebiete trennt und bis auf den Substratboden hinunterreichen.



(a) Probe M0059 - Methode A: offen



(b) Probe M0061 - Methode B: Parafilm



(c) Probe M0063 - Methode C: Dampfkammer

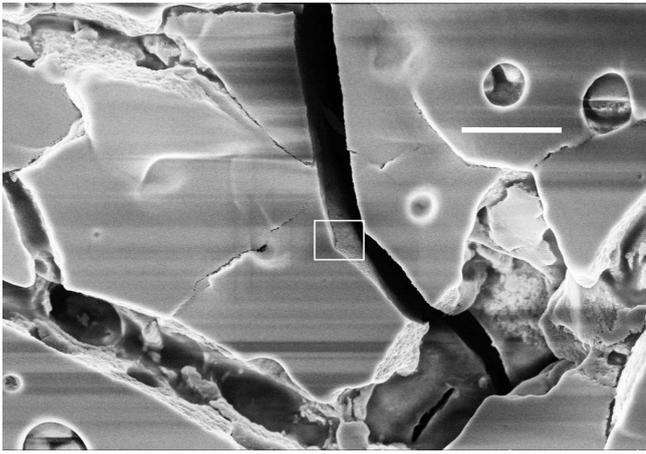
Abb. 3.9.: Balken: $20 \mu\text{m}$

Bruchkanten durch Trocknung: Bei den Proben mit höherer Verdunstungsrate in Abb. 3.9a und Abb. 3.9c sind die zusammenhängende Gebiete kleiner, die Kantenlängen kürzer als bei der nach Methode B mit Parafilm versiegelten Probe Probe M0061, abgebildet in Abb. 3.9b. Der eingezeichnete Bildausschnitt ist jeweils vergrößert in Abb. 3.10 zu sehen.

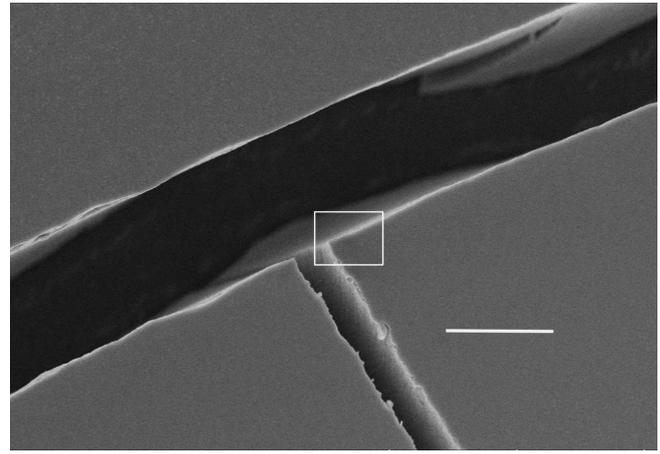
Die Bruchkanten entstehen beim Trocknungsprozess. Das zwischen den Nanopartikeln verteilte Toluol entweicht, die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zwischen zwei sich entgegengesetzt bewegten Nanopartikeln wächst durch die Verdunstung an, bis der Toluolfilm plötzlich reißt: Das Sediment bricht auf. Dieses Phänomen tritt sowohl bei der Selbst-Organisation von Nanopartikeln als auch bei dünnen Schichten auf [16].

Eine geringere Verdunstungsrate führt zu weniger Trocknungskanten und einer besseren Anordnung auf der Mesoskala.

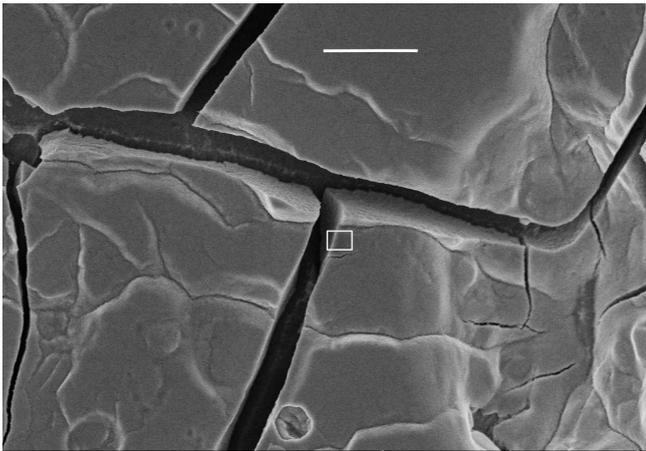
Eine langsame Verdunstungsrate führt auch zu einer homogeneren Oberfläche. Bei der Verdunstung einzelner Tropfen auf der Oberfläche bilden sich durch die Kapillarkräfte ovale Krater aus, wie sie in Abb. 3.10a gut zu erkennen sind. Bei schnellerer Verdunstungsrate ist die



(a) Probe M0059 - Methode A: offen



(b) Probe M0061 - Methode B: Parafilm



(c) Probe M0063 - Methode C: Dampfkammer

Abb. 3.10.: Balken: 4 μm .

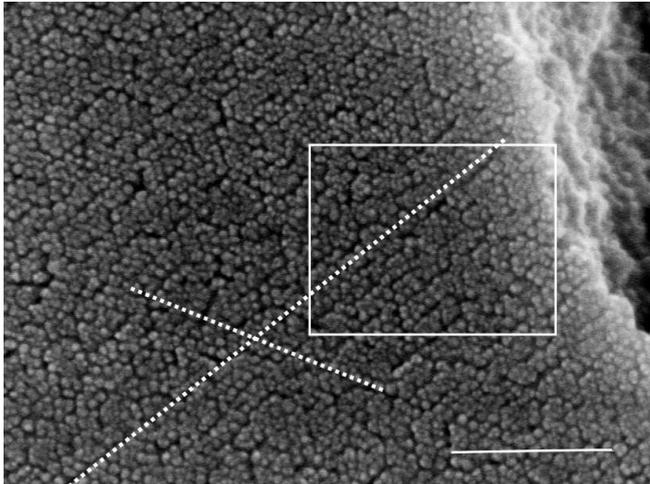
Einfluss der Verdunstungsrate auf die Oberflächenbeschaffenheit: Eine kleinere Verdunstungsrate führt zu einer homogenen Oberfläche (b). Der Kapillareffekt sorgt für weiß berandete Krater(a,c) und verklebende Bruchkanten (a). Der eingezeichnete Bildausschnitt ist jeweils vergrößert in Abb. 3.11 zu sehen.

Oberfläche, wie in Abb. 3.9a und Abb. 3.9c gut zu erkennen, mit Kratern übersät, die bei der mit Parafilm versiegelten Probe komplett fehlen.

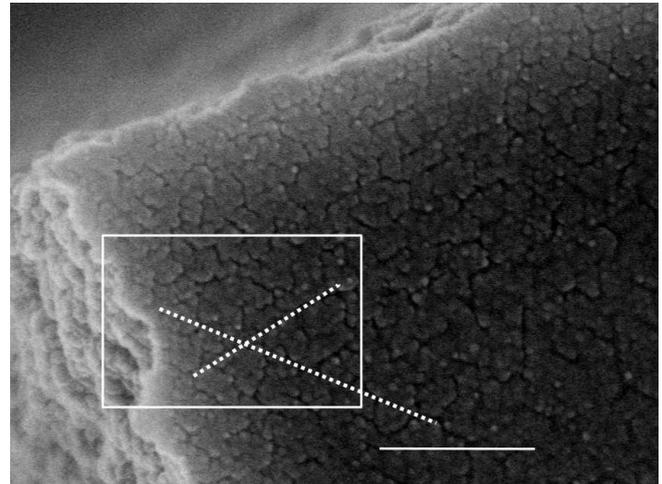
Bei einem Blick entlang der Bruchkanten hinab auf den Substratboden wird ein weiterer Effekt erkennbar. Bei der Trocknung mit offenem Deckel scheinen die durch Bruchkanten getrennten Blöcke in Abb. 3.10a förmlich zu verkleben. Eine geringfügig langsamere Verdunstung in der Dampfkammer scheint dies zu verhindern, die Bruchkanten in 3.10c sind zwar uneben aber getrennt. Den höchsten Grad der Selbstorganisation offenbart sich in 3.10c an der Probe mit der niedrigsten Verdunstungsrate. Die Kanten verlaufen über Längen von 30 μm , d.h. ca. 2000 Nanopartikel, äußerst gradlinig.

Nanoskala

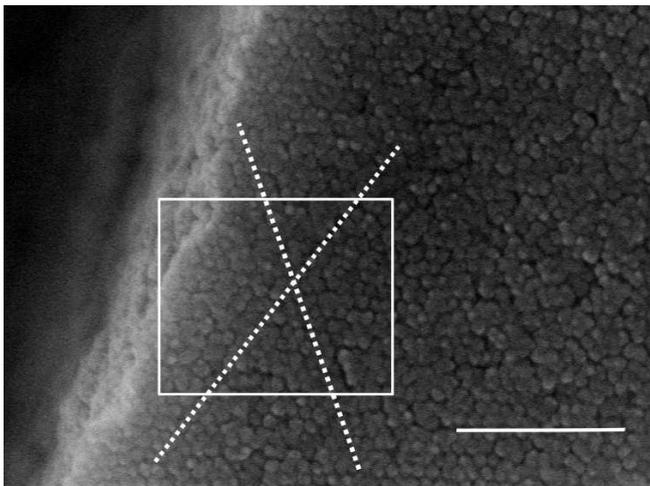
Auf der Nanoskala ist ein Einfluss der Verdunstungsrate nicht zu erkennen. Alle drei Proben weisen ein hexagonales Gitter auf, welches als dichteste Packung der kugelförmigen Nanopartikel die energetisch günstigste Anordnung darstellt. Dies ist ein typisches Ergebnis isotroper Kräfte, die magnetische Wechselwirkung wird hier von vdW-Kräften und Entropieeffekten überwogen. Diese isotropen Kräfte scheinen unabhängig von der jeweiligen Verdunstungsrate zu wirken, die vdW-Kräfte dominieren gegenüber den Entropieeffekten auf kurzen Distanzen.



(a) Probe M0059 - Methode A: offen



(b) Probe M0061 - Methode B: Parafilm



(c) Probe M0063 - Methode C: Dampfkammer

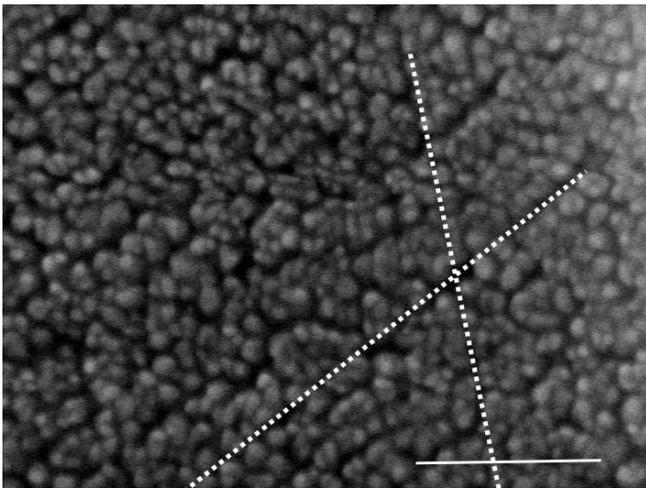
Abb. 3.11.: Balken: 200 nm

Fernordnung der Nanopartikel: Die hexagonale Anordnung (gestrichelt) der Nanopartikel unterbrochen durch Gitterfehler bei allen Proben, kein Einfluss der Verdunstungsrate erkennbar. Die auf einer niedrigeren Vergrößerungsstufe als gerade wahrgenommenen Kanten sind auf der Nanoskala unregelmäßig. Der eingezeichnete Bildausschnitt ist jeweils vergrößert in Abb. 3.11c zu sehen.

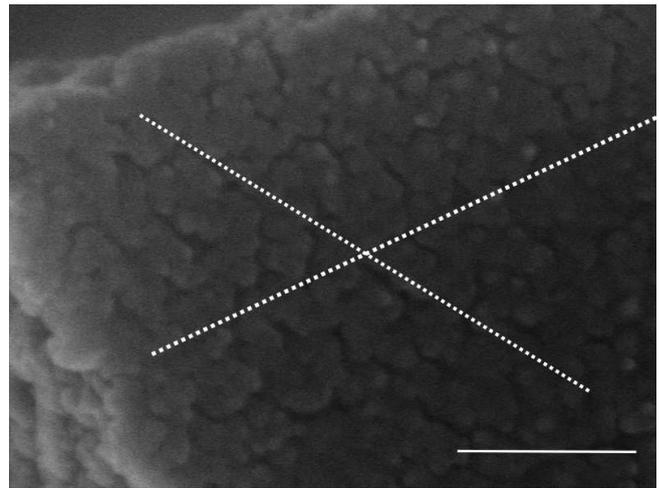
Die Fernordnung lässt sich in einem Bereich von 700 nm^2 begutachten, eine vergrößerte Abbildung findet sich im Anhang B ab S. 58. Typisch für das hexagonale Gitter sind die Winkel von 120° und 60° , die sich an den Schnittpunkten der gestrichelten Achse erkennen lassen. Dabei werden Gitterlinien immer wieder von Gitterfehlern unterbrochen, die maximal beobachtete Länge beträgt ca. 600 nm.

In der größten Vergrößerungsstufe in Abb. 3.12 lassen sich die Gitterfehler noch besser erkennen. Der Grad der Selbstorganisation bleibt deutlich hinter den Erwartungen zurück. Es kommt zu Versetzungsfehlern und die Nanopartikel sind in kleinen Gruppen von drei bis fünf aneinander gebunden, besonders gut zu erkennen in Abb. 3.12a. Möglicherweise handelt es

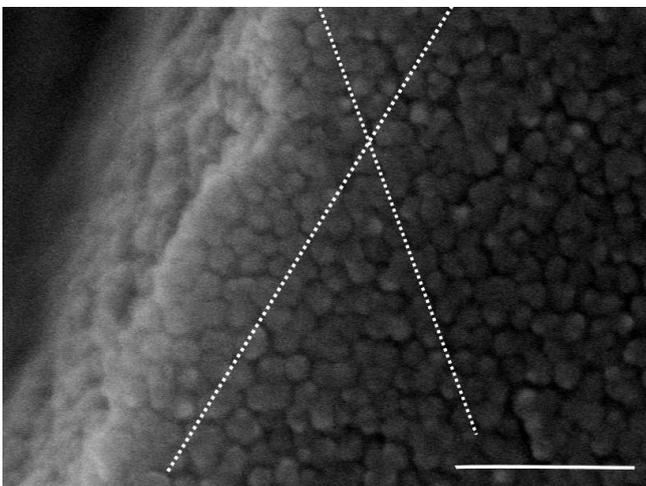
sich um ein Folge der Plasmabehandlung, die zum Verschmelzen der Nanopartikel führen kann.



(a) Probe M0059 - Methode A: offen



(b) Probe M0061 - Methode B: Parafilm



(c) Probe M0063 - Methode C: Dampfkammer

Abb. 3.12.: Balken: 100 nm

Nahordnung der Nanopartikel: In allen drei Bildern kommt es zu Agglomeration kleine Gruppen von 3 bis 5 Nanopartikeln. Dies lässt sich eventuelle auf eine Verschmelzung der Nanopartikel durch die Behandlung im Plasmasystem erklären.

Fazit

Auf der Nanoskala gleichen sich die Superkristalle, auf der Mesoskala hingegen macht sich der positive Einfluss der Verdunstungsrate in einer geringen Anzahl an Trocknungsbrüchen bemerkbar. Die makroskopische Ausbeute lässt sich nicht vergleichen, da bei der Entnahme ein Teil der entstandenen Superkristalle verloren geht. Die hexagonale Anordnung weist auf isotrope Kräfte hin.

Entropieeffekte spielen aufgrund der geringen Ausgangskonzentration (Zentrifuge defekt) eine geringere Rolle als gedacht, so dass die unterschiedlichen Verdunstungsraten nur bei den Kapillarkräften einen Unterschied bewirken.

4. Präparationstechniken für das Rasterelektronenmikroskop

Gelingt es mit dem Rasterelektronenmikroskop die einzelnen NP aufzulösen, lässt sich der Grad der Selbst-Organisation unmittelbar direkt erfassen. Entscheidend ist hier die Präparationstechnik. Es werden drei verschiedene Methoden verglichen und auf die zeitliche Stabilität der Behandlungserfolge untersucht.

4.1. Instrumente

Hitachi SU8000

Die Bilder werden an einem REM der Baureihe SU8000 der Firma Hitachi mit Baujahr 2011 angefertigt. Als Elektronenquelle dient eine CFE-Kathode, die mit Beschleunigungsspannungen von $V_0 = 0,5 \text{ kV}$ bis 30 kV arbeitet. Dank der scharf definierten Strahlenergie der CFE-Kathoden sind auch kleinere Betriebsspannungen $V_0 = 3 \text{ kV}$ bis 5 kV ohne größere Einbußen aufgrund von Chromatischer Aberration möglich. Das optimale Auflösungsvermögen beträgt bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Arbeitsabstand von $W = 4 \text{ mm}$ laut Herstellerangaben ([13]) ca. 1 nm (Probe: Gold-Nanopartikeln auf einem Tonband).

Damit ist das Hitachi SU8000 in einer guten Ausgangslage um die 15 nm -Nanopartikel auf der mit isolierendem, organischen Material (Toluol, Ölsäure) verunreinigten Oberfläche aufzulösen.

Das Vakuum in der Probenkammer beträgt weniger als ein 1 mPa . Es kommt eine Schnorchellinse mit drei ET-Detektoren zum Einsatz, deren Anordnung in Abb. 4.1 erkennbar ist. Zwei davon befinden sich als TTL-Detektoren oberhalb der Linse.

Die Detektoren lassen sich einzeln aktivieren, dadurch ergeben sich verschiedenen Bildmodi. Im „Low-Mode“ (LM) ist die Schnorchellinse außer Betrieb, der Strahlfleck wird ausschließlich über die Kondensorbrechkraft fokussiert. Aufgrund des fehlenden Magnetfelds gelangen kaum SE durch die Linse nach oben. Hiermit sind Vergrößerungen in der Größenordnung 1000 möglich, allerdings liefert nur der unterste Detektor liefert topographische Bildinformation. Damit eignet sich der LM gut für Übersichtsaufnahmen und das Manövrieren der Probe.

Der „High-Magnification-Mode“ (HM) kommen bei aktiviertem Linsenmagnetfeld hauptsächlich die beiden oberen Detektoren zum Einsatz.

Per Joystick wird die Probe unter dem Strahl verschoben. Zum Scharfstellen wird mittels der Schnorchellinse auf ein kantiges Objekt fokussiert und anschließend die Astigmatismus-Korrektur durch den Stigmator austariert. Das schärfere Bild wird vergrößert und der Prozess beginnt von neuem. Die Linsenfehler können über eine Kalibration der Strahlausrichtung entlang der optischen Achse korrigiert werden.

Es stehen mehrere Bildaufnahmemodi zu Verfügung: Bei der zeilenweisen Integration (CS) wird jede Zeile mehrfach abgetastet bevor der Strahl eins weiter rückt. Die verwendete Einstellung nimmt in 40 Sekunden ein Bild mit 1280×960 Pixeln auf. Durch die lange Verweildauer an einer Zeile liefert der CS-Modus die besten Bilder, allerdings lädt sich die Probenoberfläche

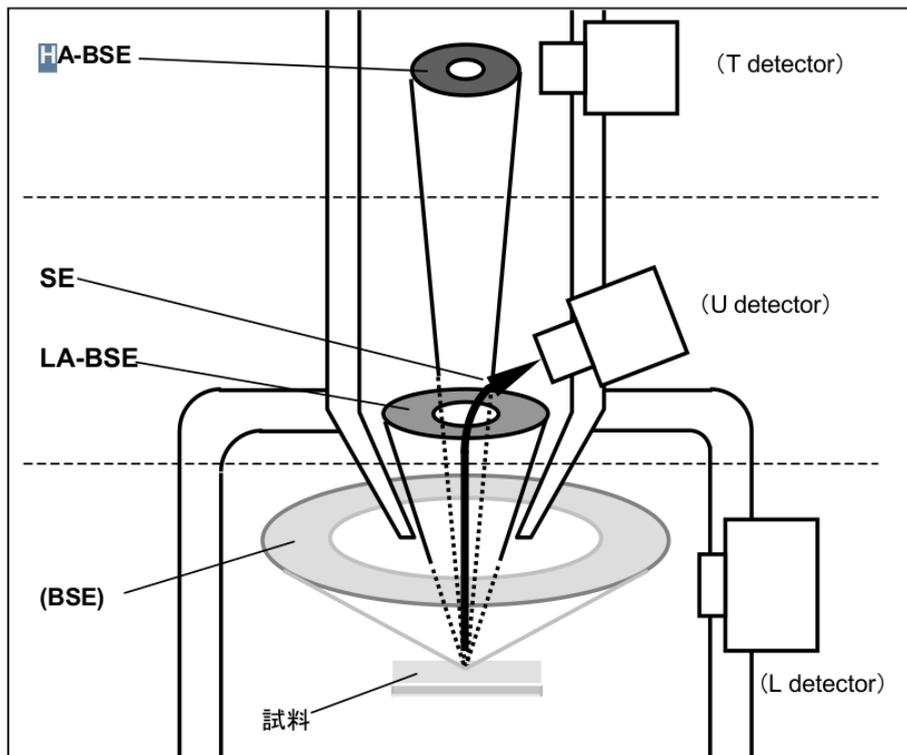


Abb. 4.1.: Der seitlich des Probenhalters angebrachte Detektor wird mit „Lower“ (L) bezeichnet, die beiden TTL-Detektoren oberhalb der Linse werden mit „Upper“ (U) bzw. „Top“ (T) bezeichnet. mittleren Detektor abgesaugt. Im „High“-Modus kann unterschieden werden zwischen dem SE-Mode, bei dem der U Detektor mit positiver Saugspannung als reiner SE-Detektor betrieben wird. Im BSE-Mode kommt das Signal von BSE Elektronen des T Detektors, während bei LA-BSE Mode der U Detektor mit einer negativen Diskriminatorspannung als BSE-Detektor betrieben wird.

evtl. stärker auf. In diesem Fall wird auf den sog. „Fast“-Modus zurückgegriffen, bei dem das ganze Bild mehrmals hintereinander abgefahren wird und sich die Information überlagert. Soweit nicht anders ausgezeichnet werden alle Aufnahmen bei einer Beschleunigungsspannung von $V_0 = 5 \text{ kV}$ im High-Mode mit dem U-Detektor als CS-Bilder aufgenommen.

Edwards ScanCoat Six

Bei dem in Abb. 4.2 zu erkennenden Edwards ScanCoat Six handelt es sich um ein einfachen Dioden-Sputter zur Beschichtung mit Gold. Die Schichtdicke lässt sich nur indirekt durch die Zeitdauer der Behandlung und über einen Stellregler für Intensität einstellen.

Über einen Kreislauf mit Leitungswasser wird die auf Probe ca. 5°C abgekühlt.

Nach einer Abkühlphase von 10 Minuten, der Druck befindet sich bei $0,5 \text{ mbar}$, wird die Probe für 10 s auf der Intensitätsstufe 8 bei 40 mA bzw. $0,4 \text{ kV}$ mit ionisiertem Argon bestrahlt.

TePla 300

Beim TePla 300, zu sehen in Abb. 4.3 handelt es sich um einen programmierbaren Plasma-Prozessor, dem Sauerstoff und Argon zu Verfügung stehen. Das Gas wird bei niedrigem Druck durch elektrische Radiowellen ionisiert. Es können der Gasstrom, die Leistung und die Zeitdauer der Behandlung eingegeben werden.

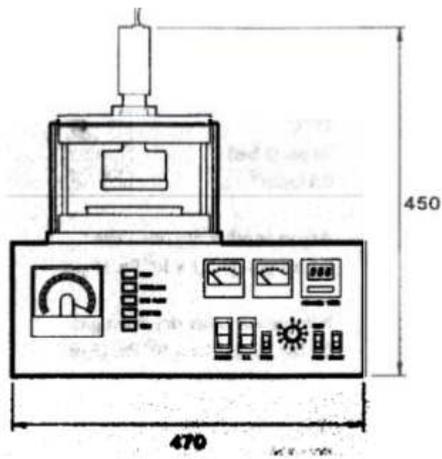


Abb. 4.2.: Frontansicht des Edwards ScanCoat Six, Abbildung entnommen aus [9]



Abb. 4.3.: Plasmasystem TePla 300, Abbildung entnommen aus [10]

Auf alle behandelten Proben wird das gleiche Rezept angewendet: 10 Minuten im Sauerstoff-Plasma mit 300 W Leistung bei einem Fluss von 200 ml/s.

Hotplate

Als Hotplate wird eine elektrisch beheizte Metallplatte bezeichnet, die sich im vorliegenden Modell bis auf 250 °C aufheizen lässt.

4.2. Vergleich dreier Probenpräparationstechniken

Es wird mit drei Ansätzen untersucht, ob sich die Nanopartikel durch vorherige Präparation der Probe verbessert abbilden lassen: Zuerst wird eine Hotplate-Behandlung, dann eine Plasma-Reinigung und zum Schluß eine Beschichtung mit Gold ausprobiert.

Allerdings gibt es kein hartes Vergleichskriterium, ob die eine Abbildung besser gelingt als die andere. Oft es auch eine Frage der Geduld, ob ein scharfes Bild erreicht wird. Zudem macht es einen Unterschied was betrachtet wird: Störende Aufladungseffekte spielen bei dicken Probenregionen eine größerer Rolle als bei dünnen Schichten knapp über dem Substrat

Drei Szenarien

Ziel ist es, bei jeder Präparationstechnik die Abbildungsqualität an vergleichbare Szenarien zu messen. Die Szenerie auf der Probe wird in drei Teile gegliedert: Submonolagen, Monolagen und mehr oder weniger geordnete Multilagen werden zusammengefasst als Inselkonfigurationen bezeichnet, durchgehende Kristallgitter mit einer Dicke $\sim 10 \mu\text{m}$ heißen Mesokristalle bzw. ab Dicken größer $100 \mu\text{m}$ Makrokristalle.

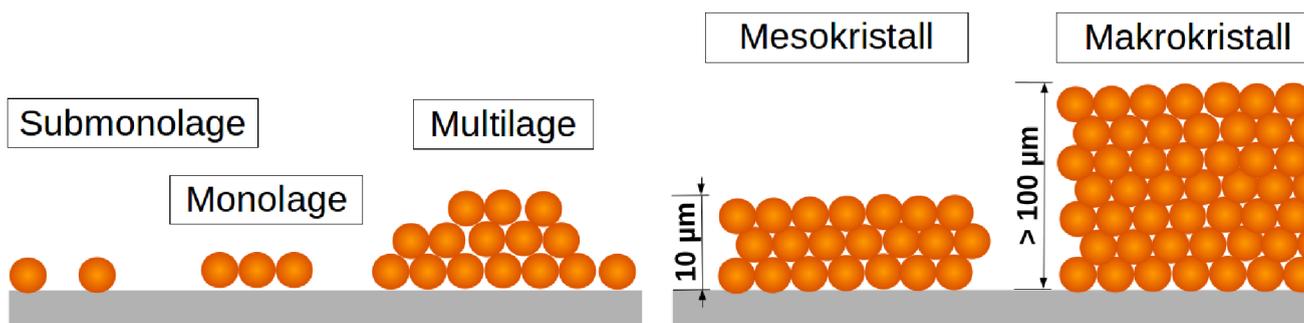
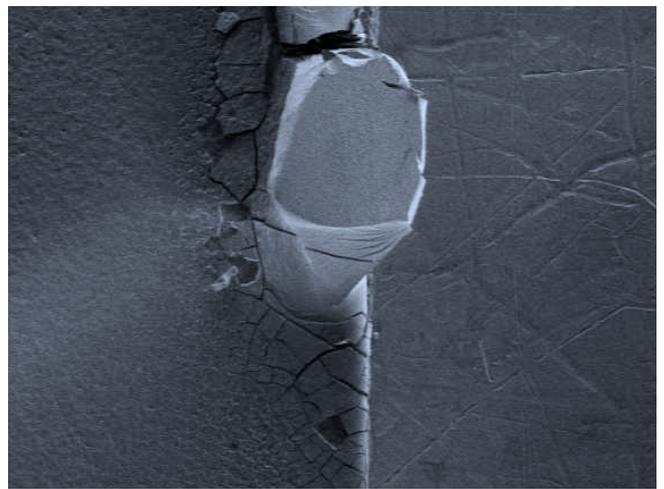
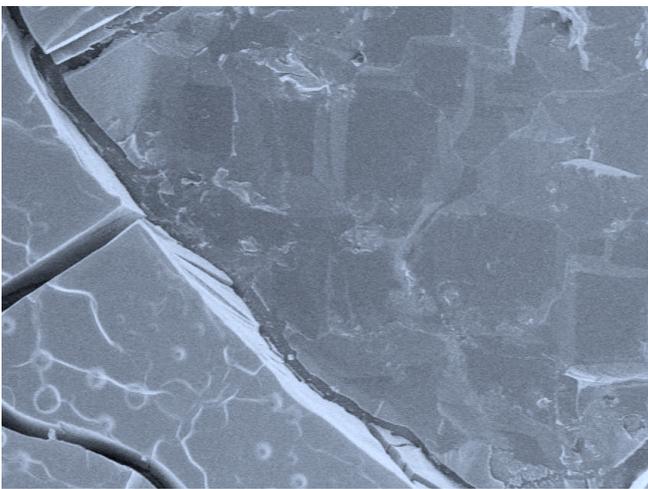


Abb. 4.4.: Die im linken Bild dargestellten Situation weniger Nanopartikel über dem Substrat wird als Inselkonfiguration kategorisiert. Bei den größeren Kristallstrukturen wird zwischen Mesokristallen und Makrokristallen unterschieden.

Grundsätzlich gilt, dass einzelne Nanopartikel einfacher aufzulösen sind, je dünner die darunterliegende Schicht ist. Inseln und Mesokristalle können meist wie gewünscht abgebildet werden, kritisch ist die Betrachtung der Makrokristalloberfläche.



(a) Durch Trocknungsbrüche getrennte Mesokristalle (links) neben dem nackten Substrat, das von Inseln übersät ist (rechts).

(b) Ein großer Makrokristall in der Mitte umringt von einer deutlich dünneren Schicht aus Mesokristallen.

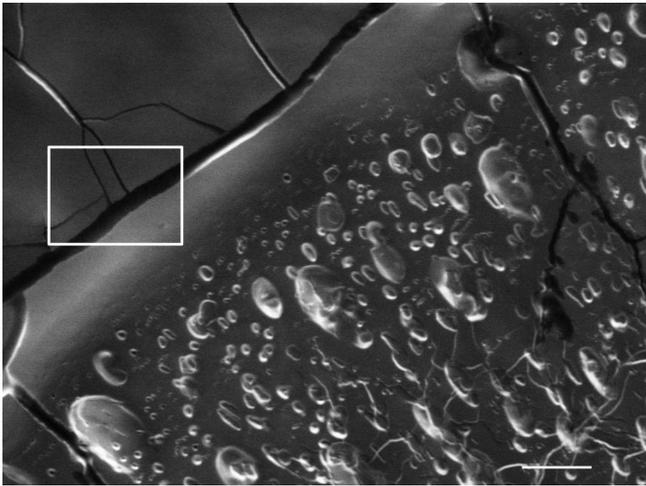
Abb. 4.5.: Veranschaulichung der drei Szenarien in denen die Anordnung der Nanopartikel aufgelöst werden soll an Probe M00M0052.

Hotplate

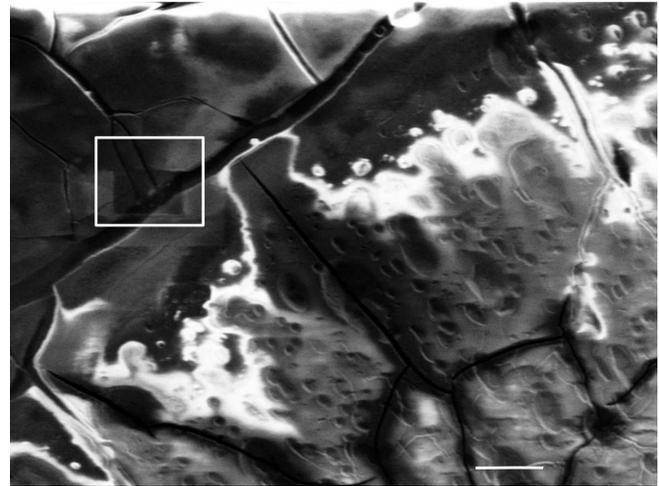
Für die Hotplate-Behandlung wird Probe M0049 verwendet, für die Prozessparameter siehe Anhang A.

Zuerst wurde die Probe unbehandelt betrachtet und anschließend für 1,5 h auf eine 100 °C heiße Hotplate platziert.

Die Abbildungsqualität verschlechtert sich durch die Hotplatebehandlung, im LM sind Aufladungseffekte zu erkennen.



(a) Probe M0049 - unbehandelt - Mesokristall



(b) Probe M0049 - nach Hotplate-Behandlung - Mesokristall

Abb. 4.6.: Zwei Aufnahmen desselben diagonalen Trocknungsbruchs im „Low-Mode“. Im unbehandelten Zustand sind die durch den Kapillareffekt entstandenen Krater gut zu erkennen, nach der Hotplate-Behandlung (b) scheinen diese von einer unregelmäßigen weißen Schicht überlagert. Dabei um isolierendes organisches Material (Ölsäure) in dem die Elektronen förmlich steckenbleiben.

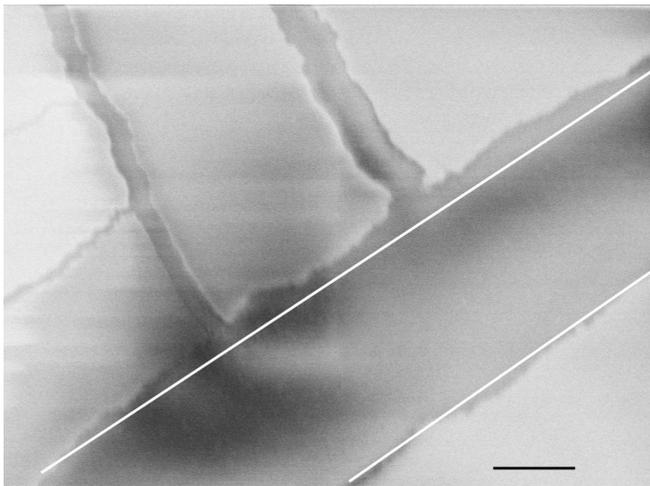
Der mit weißem Rahmen markierte Bildausschnitt ist vergrößert in Abb. 4.7 zu erkennen.

Balken: 20 µm

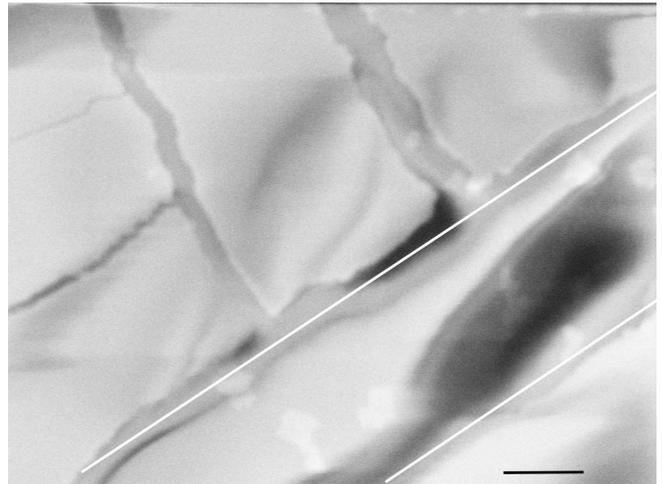
Auch bei einer höheren Vergrößerungsstufe treten weitere Aufladungseffekte nach der Hotplate-Behandlung auf, wie in Abb. 4.7 zu erkennen.

Erstaunlicherweise ist die Abbildungsqualität auf der Oberfläche eines Makrokristalls in Abb. 4.8 nahezu gleich. Allerdings sind hier beide Aufnahmen ungenügend, denn einzelne Nanopartikel lassen sich nicht auflösen. Für die Analyse der Selbstorganisation bringt die Hotplate-Behandlung also keinen Fortschritt.

Im Gegenteil, bei der Abbildung von Mesokristallen kommen Aufladungseffekte hinzu. Auch Beschädigungen der Probe durch den Elektronenstrahl sind in Abb. 4.9 im Vergleich zur unbehandelten Probe zu beobachten.



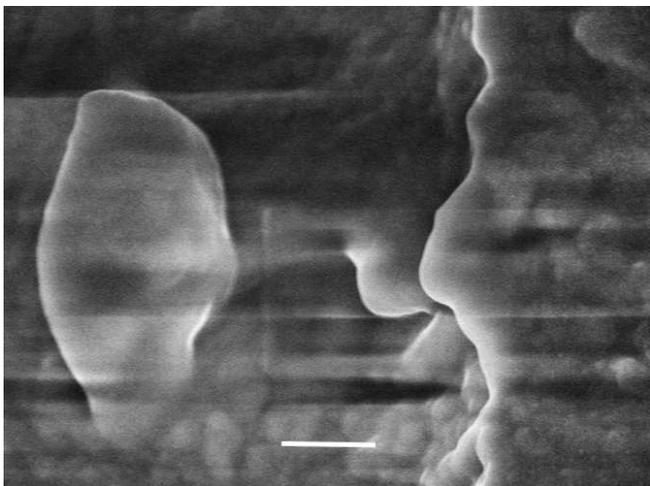
(a) Probe M0049 - unbehandelt - Mesokristall



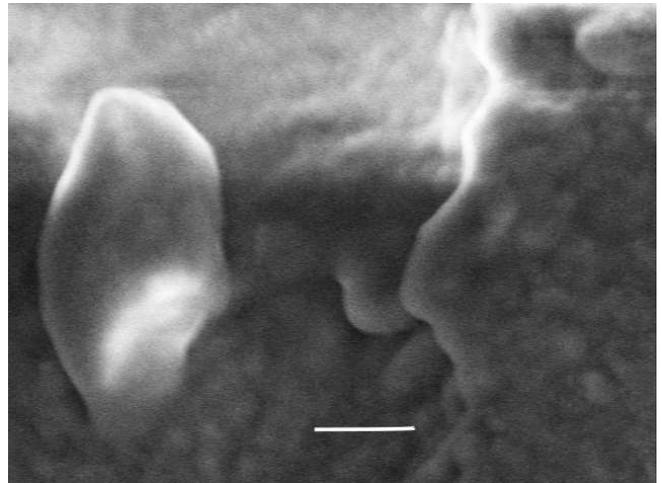
(b) Probe M0049- nach Hotplate-Behandlung - Mesokristall

Abb. 4.7.: Vergrößerte Aufnahmen desselben diagonalen Trocknungsbruch (weiß eingezeichnet) im „High Mode“. Im unbehandelten Zustand (a) hebt sich der Trocknungsbruch dunkel von den Mesokristalloben ab. Nach der Hotplate-Behandlung (b) scheint dieser sich aufzuladen, wie als wäre eine organische Flüssigkeit in den Graben gelangt. Diese lädt sich hell auf und lässt ebnet den Trocknungsbruch ein.

Balken: 20 μm



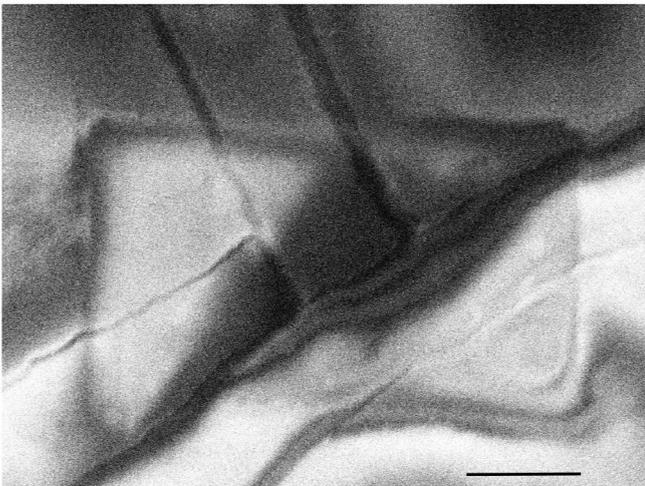
(a) Probe M0049 - unbehandelt - Makrokristall



(b) Probe M0049- nach Hotplate-Behandlung - Makrokristall

Abb. 4.8.: Detailaufnahme auf der Oberfläche eines Makrokristalls. Die Streifenmuster in (a) entstehen durch Aufladung und Entladung einzelner Zeilen bei der Aufnahme im CS-Modus (Abschnitt 4.1). Das Bild nach der Hotplate-Behandlung (b) wirkt etwas unschärfer. Der Unterschied ist allerdings gering und ließe sich mit etwas mehr Geduld vielleicht noch überwinden, sodass hier die Abbildungsqualität als identisch betrachtet wird.

Balken: 400 nm



(a) Probe M0049- nach Hotplate-Behandlung
Mesokristall



(b) Probe M0049- nach Hotplate-Behandlung
Makrokristall

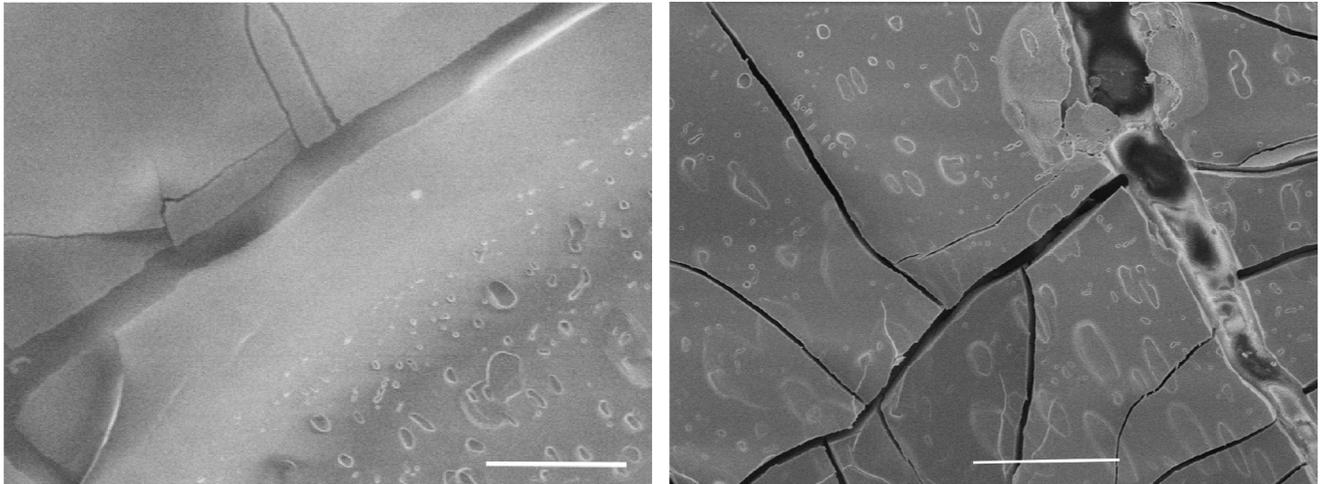
Abb. 4.9.: Beschädigung der Probenoberfläche durch Elektronenstrahl. Wird für längere Zeit die selbe Bildstelle betrachtet, bricht der Elektronenstrahl organische Moleküle auf der Probenoberfläche auf - die Probenoberfläche verbrennt. Zoomt man anschließend aus dem Bildausschnitt raus ist als Artefakt das Rechteck des vorher abgescannten Bildausschnitts zu sehen.
Balken: 50 μm

Plasma-Reinigung

Für die Untersuchung der Plasma-Behandlung wird Probe M0052 verwendet, die Prozessdaten sind im Anhang A aufgelistet.

Nach der auf S. 36 näher besprochenen Behandlung mit dem Plasmaprozessor wird sie mit Probe M0049 verglichen.

Die Plasma-Behandlung verbessert schlagartig die Abbildungsqualität.



(a) Probe M0049 - unbehandelt
Mesokristall

(b) Probe M0052 - nach Plasmabehandlung
Mesokristall

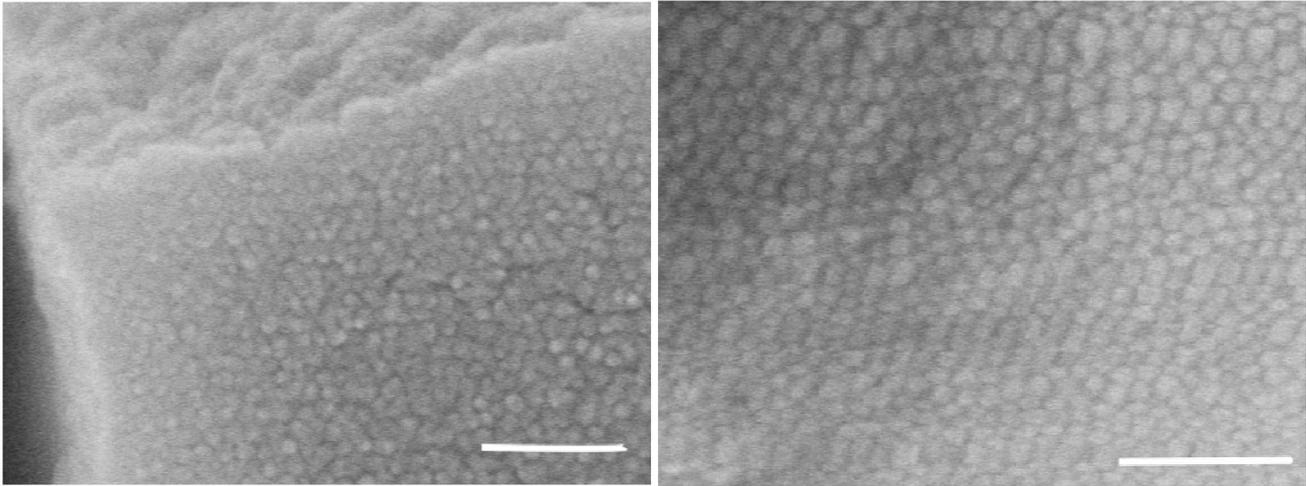
Abb. 4.10.: Vergleich der Abbildung von Mesokristallen. In Bild (a) scheint ein milchiger Schleier über den Trocknungsbrüchen zu liegen. Die durch Kapillareffekte entstandenen Krater lassen sich kaum erkennen im Vergleich zu (b).

Balken: 20 μm

Die Plasmabehandlung ermöglicht zudem einzelne Nanopartikel sowohl bei Mesokristallen als auch bei Makrokristallen aufzulösen, wie in Abb. 4.11 zu erkennen.

Die Vorteile der Plasmabehandlung gegenüber der Hotplate-Behandlung sind drastisch. Nach der Hotplate-Behandlung gelingt es nicht wirklich, die Nanopartikel bei „Inseln“ dicht über dem Substrat aufzulösen. Dies ist nach der Plasmabehandlung mühelos erreichbar, wie in Abb. 4.12 veranschaulicht.

Eine längere Plasmabehandlung ist keine Option, da dadurch die Nanopartikel verschmelzen [12].

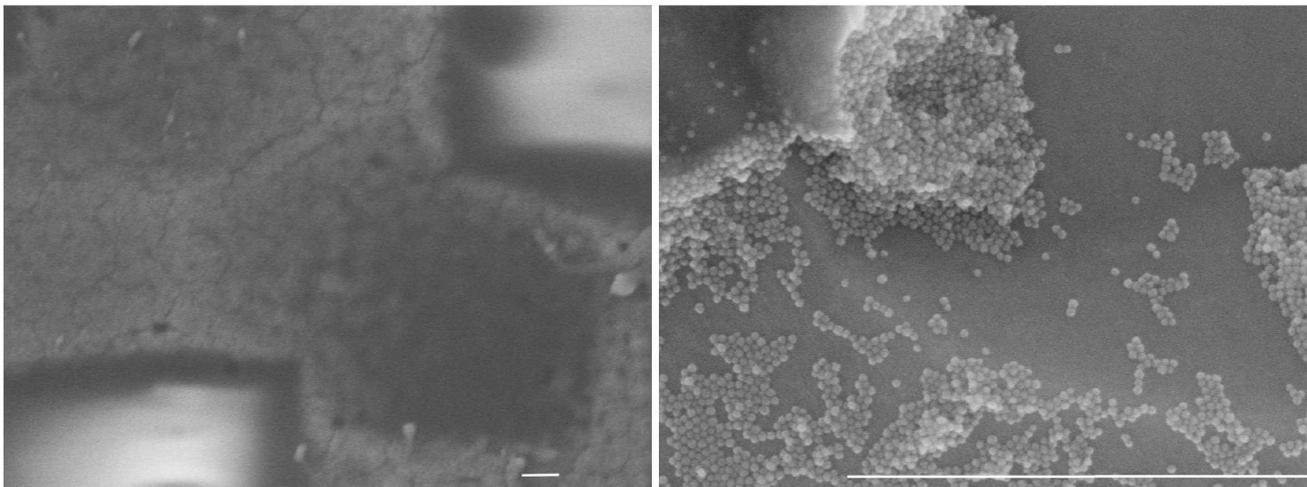


(a) Probe M0052 - nach Plasmabehandlung - Mesokristall

(b) Probe M0052 - nach Plasmabehandlung - Makrokristall

Abb. 4.11.: Hochauflösende Aufnahmen von Meso- und Makrokristalloberflächen nach der Plasma-Behandlung. Die bessere Abbildungsqualität beim Mesokristall in (a) lässt sich durch den geringeren Abstand zum Substrat im Vergleich zum in (b) abgebildeten Makrokristall erklären.

Balken: 100 nm



(a) Probe M0049 - nach Hotplatebehandlung - Inselkonfiguration

(b) Probe M0052 - nach Plasmabehandlung - Inselkonfiguration

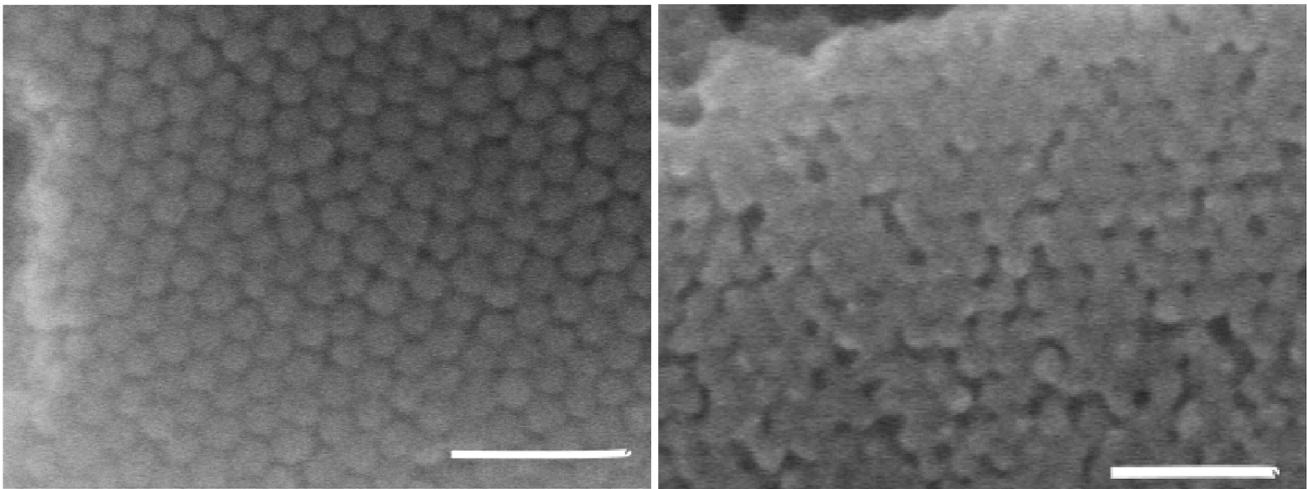
Abb. 4.12.: Vergleich der Auflösung von Nanopartikeln auf in Inselkonfiguration. Das bestmögliche Bild (a) nach der Hotplatebehandlung löst die einzelnen Nanopartikel nicht auf. Wieder scheint ein Schleier über der Probe zu liegen. Eine Reinigung mit Plasma entfernt diesen, die einzelnen Nanopartikel lassen sich auf dem Substratboden gut erkennen.

Balken: 1 μm

Beschichtung mit Gold

Eine Beschichtung mit Gold erhöht die Leitfähigkeit der Oberfläche, was Aufladungseffekte verhindern kann. Dies könnte eine weitere Verbesserung gegenüber der Plasmabehandlung bringen. Die Probe M0037 wird zuerst einer im Abschnitt 4.1 näher beschriebenen Plasma-Reinigung unterzogen und anschließend mit dem Edwards Scancoat Six (Abschnitt 4.2) mit Gold besputtert. Für die Prozessdaten der Herstellung siehe das Datenblatt im Anhang A,

Die Schichtdicke lässt sich nur indirekt über die Dauer des Sputterprozess beeinflussen. Bei zu kurzen Sputterbehandlungen entstehen allerdings keine durchgehenden Schichten. Es besteht ein Dilemma, zwischen dem Wunsch nach einer durchgehenden Schicht zwecks bestmöglicher Leitfähigkeit und der Befürchtung, dass die feine Struktur der Nanopartikel durch das Gold förmlich verdeckt wird.



(a) Probe M0037 - nach Plasmabehandlung - Meso-kristall (b) Probe M0037 - nach zusätzlicher Beschichtung mit Gold - Mesokristall

Abb. 4.13.: Einfluss der Goldbeschichtung auf die Mesokristall- Oberfläche. Nach einer Plasmabehandlung lassen sich hochauflösende Aufnahmen (a) der Oberfläche erzielen. Die einzelnen Nanopartikel sind sauber getrennt, das zugrunde liegende hexagonale Muster ist gut erkennbar. Beim Besputtern mit Gold (b) lagert sich dieses an den Zwischenräumen der Nanopartikel ab. Es bildet sich kein durchgehender Film, die Nanopartikel wirken werden durch die hohe Oberflächenmobilität des Goldes zugedeckt.

Balken: 75 nm

Fazit

Die Beschichtung mit Gold liefert keine verbesserte Abbildungsqualität. Zudem kann die Goldbeschichtung weitergehende Messungen mit Röntgenstrahlen oder Neutronen beeinflussen. Eine Hotplate-Behandlung führt zu verstärkten Aufladungseffekten, die optimale Präparationstechnik besteht in der Plasma-Behandlung. Die Reinigung der Oberfläche legt die Nanopartikel auch bei Meso- und Makrokristallen frei.

4.3. Veränderung der Oberfläche nach Plasma-Behandlung

Die durch die Plasma-Behandlung erzielten Verbesserungen sind nicht von Dauer. Die Erfahrung zeigt, dass nach einer Lagerzeit von mehreren Wochen die Abbildungsqualität der Meso- und Makrokristalle deutlich sinkt und eine erneute Reinigung nötig ist. Es besteht der Verdacht, dass aus dem Inneren der Meso- und Makrokristalle organisches Material (z.B. Ölsäure aus den Nanopartikelhüllen) wie Harz auf die Oberfläche gelangt.

Im Folgenden werden drei Proben in unterschiedlichen zeitlichen Abständen t zur Plasmabehandlung untersucht, um dem Nachsickern des „Harzes“ nachzuspüren.

Die Probe M0052 wird direkt danach untersucht. Mit einem Tag Abstand wird Probe M0055 analysiert, bei Probe M0054 beträgt der Verzug zwei Wochen.

Als Vergleichskriterium dient uns wieder die Abbildungsqualität bei den drei Szenarien: Inseln, Mesokristall und Makrokristall.

Inselkonfigurationen

Die Abbildungsqualität bei Inselkonfigurationen bleibt wie in Abb. 4.14 nahezu unverändert erhalten, auch zwei Wochen nach der Plasma-Reinigung lassen sich die einzelnen Nanopartikel zufriedenstellend auflösen.

Obwohl schon ein Verzug von 1 Tag eine leichte Verschlechterung mit sich bringt, bleibt diese Abbildungsqualität dann auch 13 Tage später stabil.

Mesokristalle

Bei der Betrachtung von Mesokristallen in Abb. 4.15 stellt sich heraus, dass einzelne Nanopartikel von einer Schicht zugedeckt werden. Nichtsdestotrotz lässt sich weiterhin die regelmäßige Anordnung erahnen.

Makrokristalle

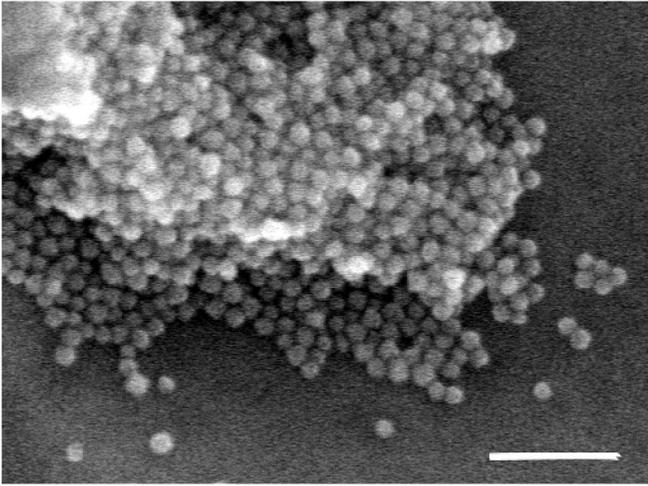
Bei einem zeitlichen Abstand von zwei Wochen ist die komplette Oberfläche der Makrokristalle in Abb. 4.16 von einer Schicht bedeckt, nur vereinzelt lassen sich herausragende Nanopartikel erkennen.

Fazit

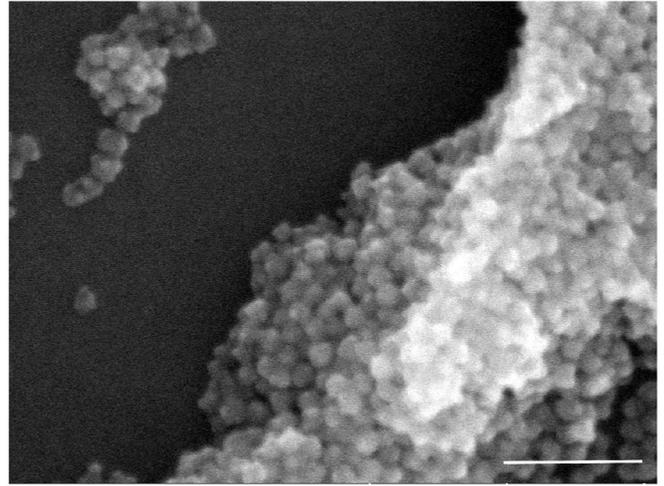
Die Ergebnisse lassen sich durch im Inneren der Makrokristalle gespeicherte überschüssige Ölsäure erklären, welche analog zu Harz an die Oberfläche gelangt. Die Plasmareinigung befreit die Oberfläche temporär von der organischen Schicht, sodass die Nanopartikel in allen drei Szenarien aufzulösen sind.

Bei den Meso- und Makrokristallen dagegen fließt mit der Zeit Ölsäure aus tieferen Schichten an die Oberfläche. Das entsprechende Reservoir an Ölsäure, ist bei den Makrokristallen aufgrund der größeren Schichtdicke deutlich umfangreicher als bei den Mesokristallen. Daher sind die Makrokristalle stärker bedeckt.

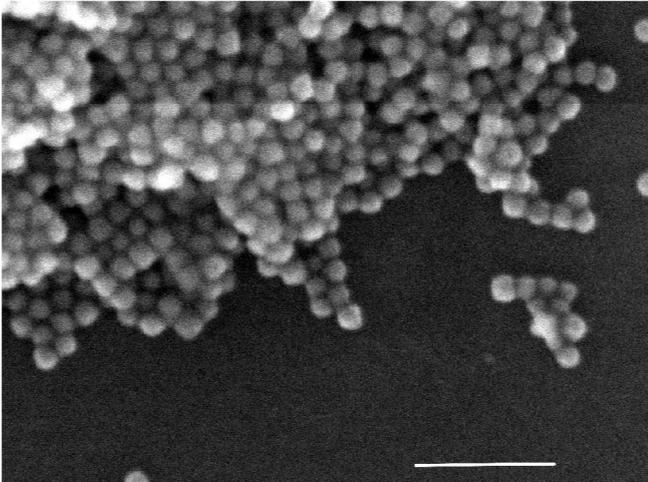
Nur die Oberfläche der Inseln bleibt nahezu unverändert - diese befinden sich direkt über dem Substrat, es gibt kein ausreichendes Reservoir an nachsickernder Ölsäure.



(a) Probe M0052 - direkt nach Plasmabehandlung - Inseln



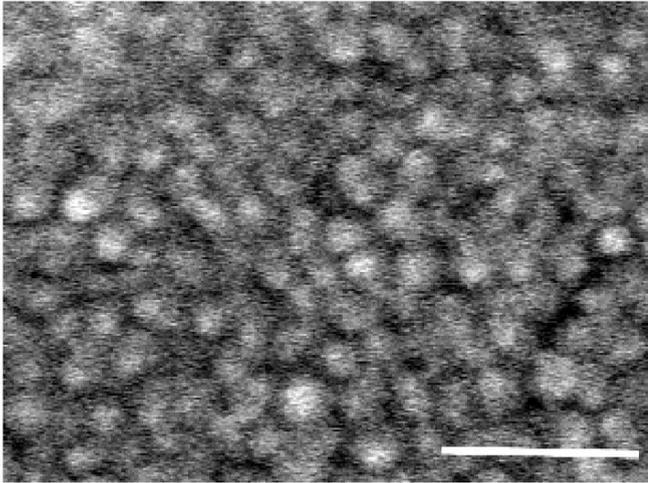
(b) Probe M0055 - 1 Tag nach Plasmabehandlung - Inseln



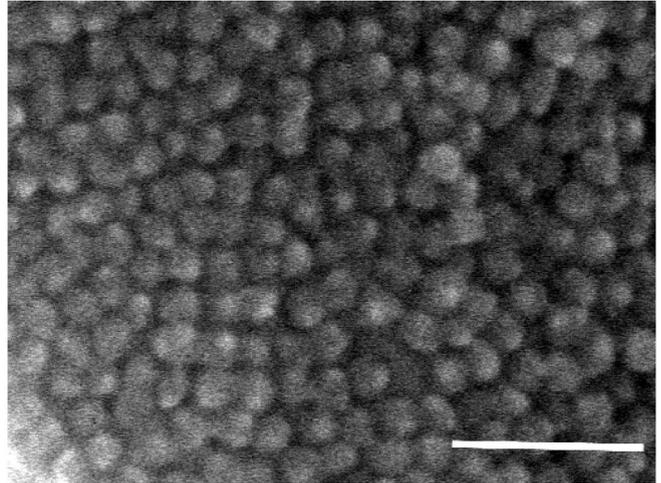
(c) Probe M0054 - 14 Tage nach Plasmabehandlung - Inseln

Abb. 4.14.: Veränderung der Oberfläche von Inselkonfigurationen. Das beste Bild bietet sich erwartungsgemäß direkt nach der Plasmabehandlung in (a). Schon einen Tag danach (b) sinkt die Bildschärfe etwas, bleibt bis 13 Tage (c) danach stabil.

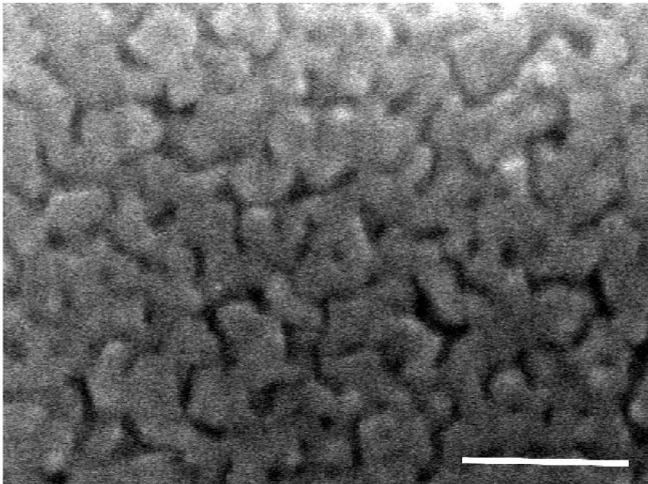
Balken: 100 nm



(a) Probe M0052 - direkt nach Plasmabehandlung - Mesokristall

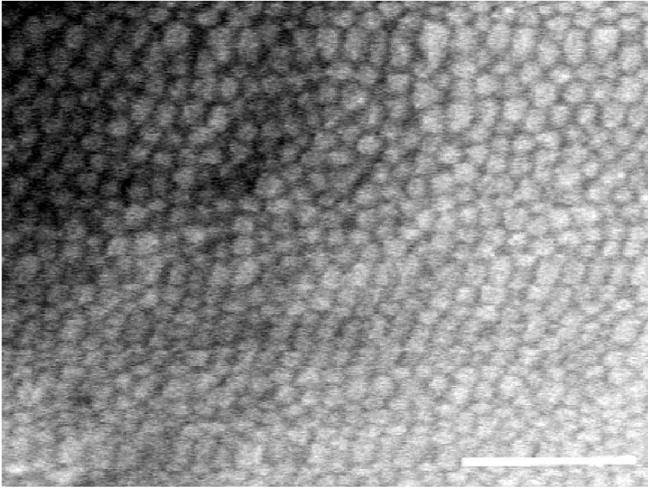


(b) Probe M0055 - 1 Tag nach Plasmabehandlung - Mesokristall

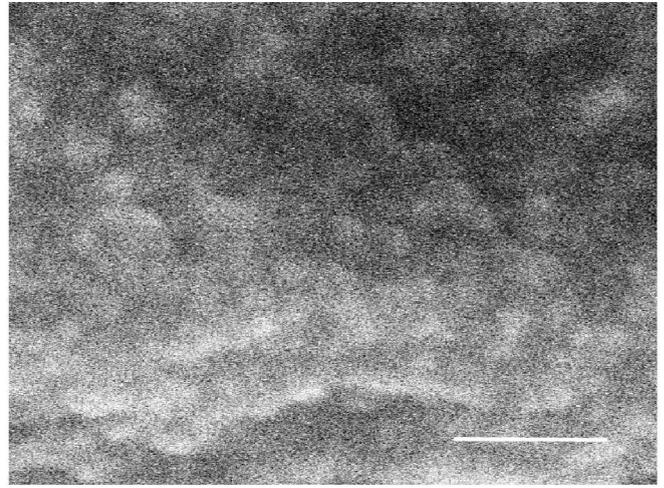


(c) Probe M0054 - 14 Tage nach Plasmabehandlung - Mesokristall

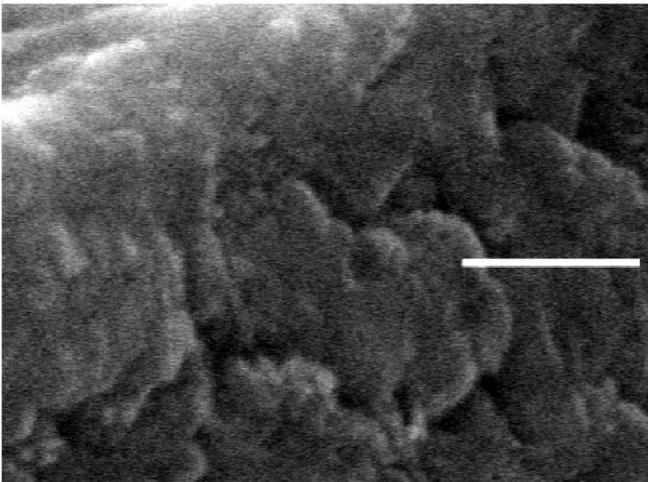
Abb. 4.15.: Veränderung der Oberfläche von Mesokristallen. Direkt nach der Plasmabehandlung (a) und einen Tag danach sind die einzelnen Nanopartikel sauberlich getrennt. 14 Tage später sind stattdessen „zugeschnitte“ bzw. „verklebte“ Gruppen von drei bis fünf Nanopartikel zu beobachten.
Balken: 75 nm



(a) Probe M0052 - direkt nach Plasmabehandlung - Makrokristall



(b) Probe M0055 - 1 Tag nach Plasmabehandlung - Makrokristall



(c) Probe M0054 - 14 Tage nach Plasmabehandlung - Makrokristall

Abb. 4.16.: Veränderung der Oberfläche von Makrokristallen. Schon einen Tag danach (b) sind die Aufladungseffekte sehr stark, sodass nur noch körnigere Aufnahmen im Fast-Modus möglich sind. Zwei Wochen später zeigt sich die Nanopartikel deutlich stärker verklebt, eine Art Schleim scheint die Probenoberfläche zu bedecken, aus der einzelne Nanopartikel heraus-schauen.

Balken: 100 nm

5. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Ansätze zur Herstellung von dreidimensionalen Superkristallen aus magnetischen Nanopartikeln und deren Charakterisierung mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

In dem besprochenen Verfahren entstehen die Superkristalle durch Selbstorganisation von Eisenoxid-Nanopartikeln. Die zunächst in Toluol dispergierten Nanopartikel kristallisieren mit fortschreitender Verdunstung auf ein Silizium-Substrat. Eine Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Verdunstungsrate und Grad der Selbstorganisation ergab, dass eine niedrigeren Raten zu größeren zusammenhängenden Kristallblöcken auf der Mesoskala führt. Auf der Nanoskala hingegen wurde die Anordnung dadurch nicht beeinflusst. Diese Ergebnisse sind mit Vorbehalt zu betrachten, da aufgrund des Ausfalls der Zentrifugation die Konzentration nicht so stark wie gewünscht erhöht werden konnte. Möglicherweise ließe sich erst bei höheren Konzentrationen (stärkerer Entropieeffekt) und deutlich langsameren Verdunstungsraten auch auf der Nanoskala der Einfluss der Verdunstungsraten beobachten.

Ein Hindernis für die systematische Untersuchung stellt die verlustreiche Entnahme der getrockneten Substrate dar. Interessant wären in dieser Hinsicht Probenröhrchen, an denen die Nanopartikel-Dispersion nicht anhaftet. Allerdings ist dieser Wunsch zu speziell, um durch ein kommerzielles Angebot abgedeckt zu werden. Ein erster Versuch (M. Smik) mit Protein-abweisenden Probenröhrchen brachte keinen Erfolg. Des weiteren ist unklar, inwiefern sich das Probenröhrchen in dem Toluol auflöst und die Selbstorganisation beeinflusst.

Eine weitere Möglichkeit, die Probe nach der Zentrifugation zu trocknen, besteht im sog. Kritischen-Punkt-Trocknen, wie sie zur Präparation biologischer Proben für das REM benutzt wird [8]. Dabei wird eine in Aceton, Ethanol oder Methanol eingelegte Probe von flüssigem CO₂ in einer Hochdruckkammer durchflossen. Beim kritischen Punkt von CO₂ (304 K, 7,39 MPa), koexistiert sowohl die flüssige Phase, sodass keine Grenzfläche entsteht. Damit könnten die Kapillareffekte auf mesoskopischer Ebene (Trocknungsbrüche, Krater) außer Kraft gesetzt werden. Allerdings handelt es sich bei flüssigem CO₂ auch um ein starkes Lösungsmittel, das die Probe chemisch destabilisieren kann.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden verschiedenen Präparationstechniken für die Analyse mit dem REM untersucht. Dabei erwies sich eine Sauerstoff-Plasma-Behandlung als erfolgreichster Ansatz heraus, eine alternative Hotplate-Behandlung bzw. Beschichtung mit Gold konnten nicht überzeugen.

Anschließend wurde die Degradation der Oberfläche nach der Plasma-Behandlung untersucht. Die Nanopartikel werden mit der Zeit von einer Harz-artigen Schicht überzogen, die sich aus Ölsäure, dem Hüllenmaterial der Nanopartikel, zusammensetzt.

Eine Möglichkeit zur in-situ Probenpräparation bietet die Beschichtung mit Kohlenstoff im REM via EBID (Electron Beam Induced Deposition, *engl.*). Dabei wird ein Probenausschnitt abgerastert, sodass über dem Substrat fluktuierende Kohlenstoff-Wasserstoffverbindung auf-

gebrochen werden und der Kohlenstoff auf der Probe deponiert und dort die Leitfähigkeit erhöht. [7]

Für eine quantitative Strukturaufklärung auf Streuexperimente mit Röntgenstrahlen (GISAXS) oder Neutronen (GISANS) zurückgegriffen werden. Nichtsdestotrotz ist das REM eine unverzichtbare Ergänzung, die Überzeugungskraft der Bilder ist unübertroffen und stellt alle Streudaten in den Schatten.

Ein reproduzierbares Herstellungsverfahren für größere Superkristallen aus Nanopartikeln ist noch weit entfernt. Im Herstellungsprozess lassen sich viele Parameter nur indirekt kontrollieren, in der Analyse ist immer nur eine punktuelle Auswertung der Selbstorganisation möglich. Auch wenn der Weg weit ist - das märchenhafte Versprechen maßgeschneiderter Materialien lohnt es, ihn weiter zu verfolgen.

A. Datenblätter der Proben

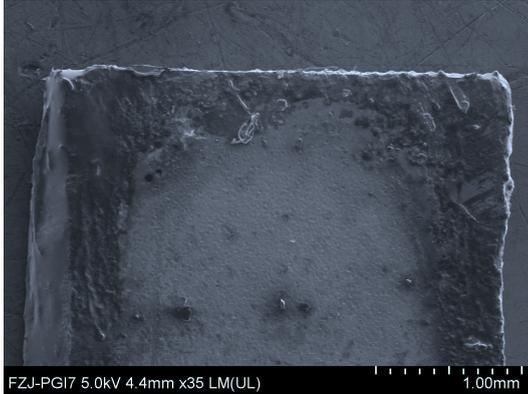


Abb. A.1.: M0037, unbehandelt

ID		M0037
Charge		#07193
Probenröhrchen		Greiner-Bio
Zentrifugation	Dauer	16 h
	Temperatur	20 °C
	Gewichtskraft	17 800 g
Trocknung	Methode	offen

Kommentar Als Probenröhrchen kam hier ein Produkt der Firma Greiner-Bio zum Einsatz. Zudem handelt es sich nicht um ein rechteckiges Substrat, sondern eine seitlich leicht abgerundete Variante, die per Hand zugeritzt wurde.

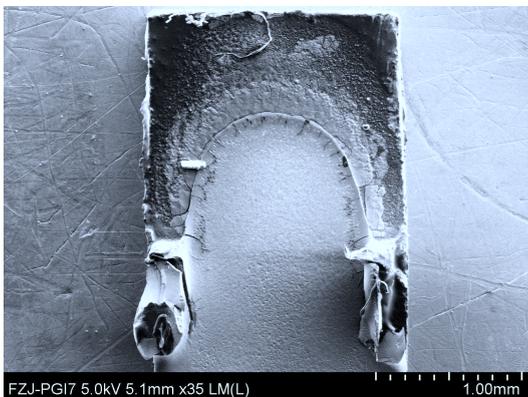


Abb. A.2.: M0049, unbehandelt

ID		M0049
Charge		#07193
Probenröhrchen		Eppendorf
Zentrifugation	Dauer	17,5 h
		+6 h
	Temperatur	20 °C
	Gewichtskraft	17 800 g
		+20,800 g
Trocknung	Methode	offen

Kommentar Wegen unzureichender Phasentrennung nach der ursprünglichen Zentrifugationsdauer von 17,5 h bei 17 800 g werden die Proben M0049 - M0057 nochmal für weitere 6 h mit +20,800 g zentrifugiert. Dies bringt keine wahrnehmbare Verbesserung, nur bei Gegenlicht ist eine etwas dunklere Sedimentschicht zu erkennen, aber bei weitem kein klarer Überstand. Dies gilt für M0049-M0055

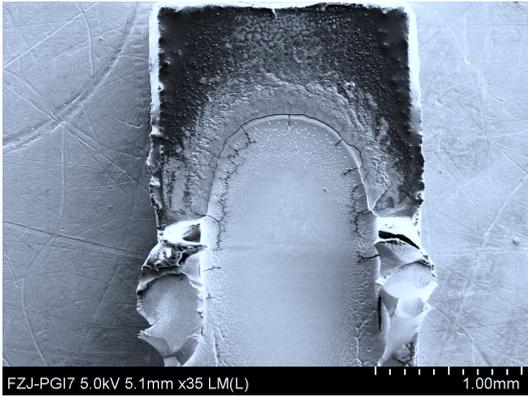


Abb. A.3.: M0051, unbehandelt

ID		M0051
Charge		#07193
Probenröhrchen		Eppendorf
Zentrifugation	Dauer	17,5 h
		+6 h
	Temperatur	20 °C
	Gewichtskraft	17 800 g
		+20,800 g
Trocknung	Methode	offen

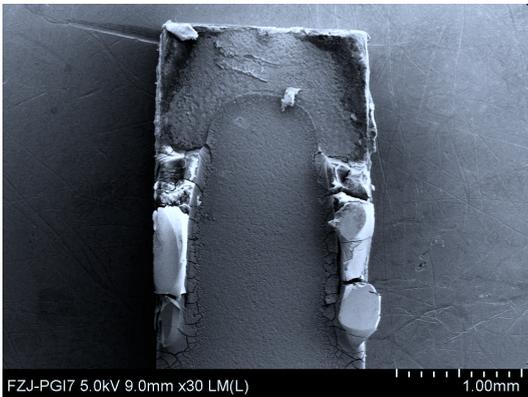


Abb. A.4.: M0052, Plasma

ID		M0052
Charge		#07193
Probenröhrchen		Eppendorf
Zentrifugation	Dauer	17,5 h
		+6 h
	Temperatur	20 °C
	Gewichtskraft	17 800 g
		+20,800 g
Trocknung	Methode	offen

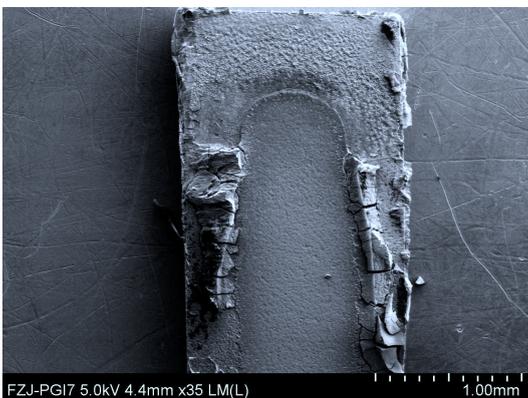


Abb. A.5.: M0053, Plasma

ID		M0054
Charge		#07193
Probenröhrchen		Eppendorf
Zentrifugation	Dauer	17,5 h
		+6 h
	Temperatur	20 °C
	Gewichtskraft	17 800 g
		+20,800 g
Trocknung	Methode	offen

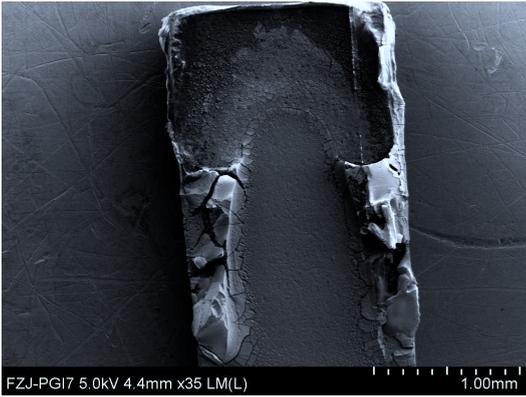


Abb. A.6.: M0055, Plasma

ID		M0055
Charge		#07193
Probenröhrchen		Eppendorf
Zentrifugation	Dauer	17,5 h
		+6 h
	Temperatur	20 °C
	Gewichtskraft	17 800 g
		+20,800 g
Trocknung	Methode	offen

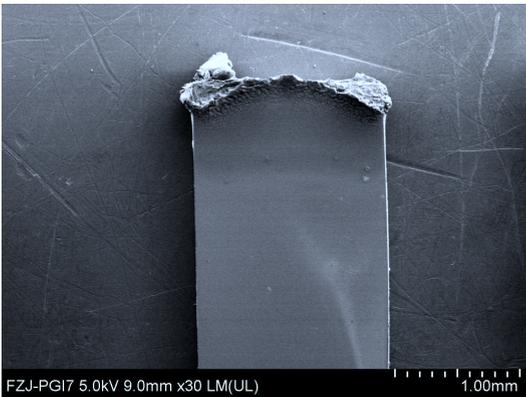


Abb. A.7.: M0059, Plasma

ID		M0059
Charge		#072012
Probenröhrchen		Eppendorf
Zentrifugation		Zentrifuge defekt
Trocknung	Methode	offen

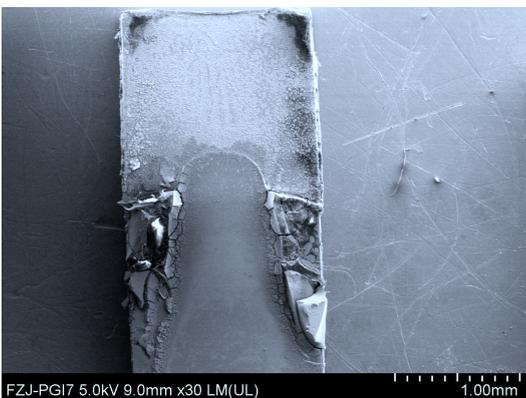


Abb. A.8.: M0061, Plasma

ID		M0061
Charge		#072012
Probenröhrchen		Eppendorf
Zentrifugation		Zentrifuge defekt
Trocknung	Methode	Parafilm

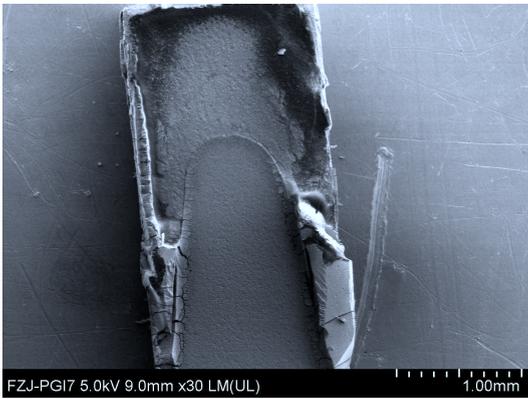


Abb. A.9.: M0063, Plasma

ID	M0061
Charge	#072012
Probenröhrchen	Eppendorf
Zentrifugation	Zentrifuge defekt
Trocknung	Methode Dampfchamber

B. Bildarchiv

Hier finden sich große Aufnahmen der im Text nur ausschnittsweise dargestellten Bilder aus den Untersuchungen zum Einfluss der Verdampfungsrate.

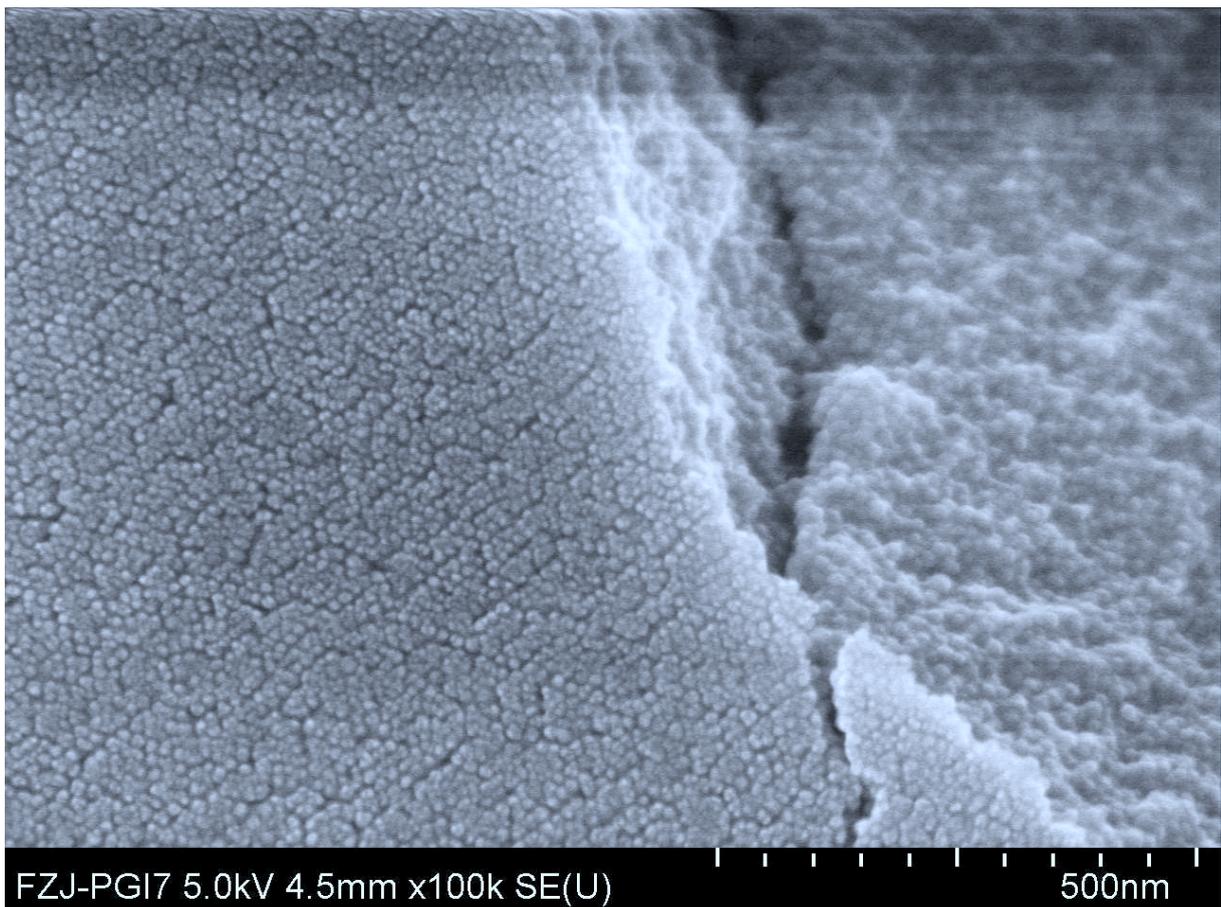


Abb. B.1.: Probe M0059 - Methode A: offen - Ausschnitt in Abb. 3.11a, S. 33.

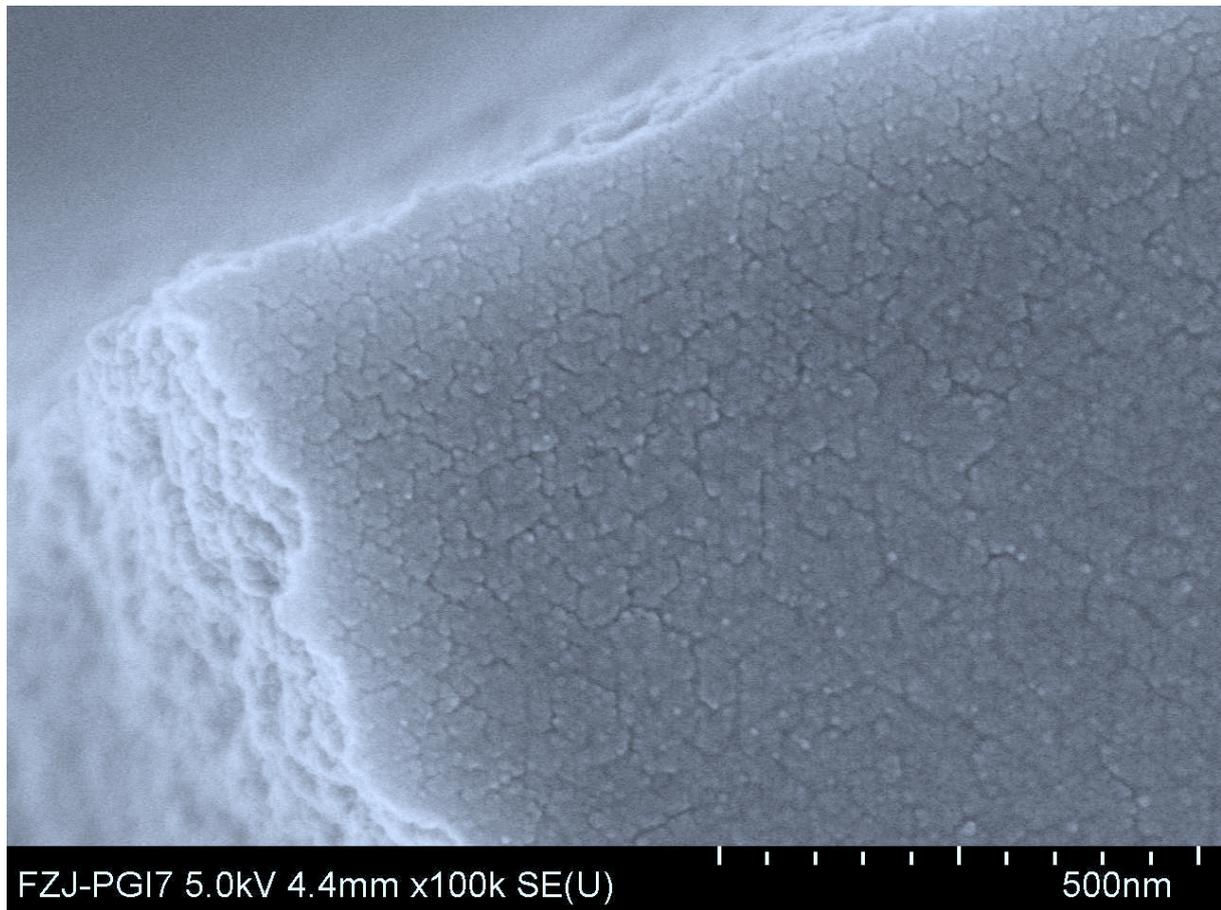


Abb. B.2.: Probe M0061 - Methode B: Parafilm - Ausschnitt in Abb. 3.11b, S. 33.

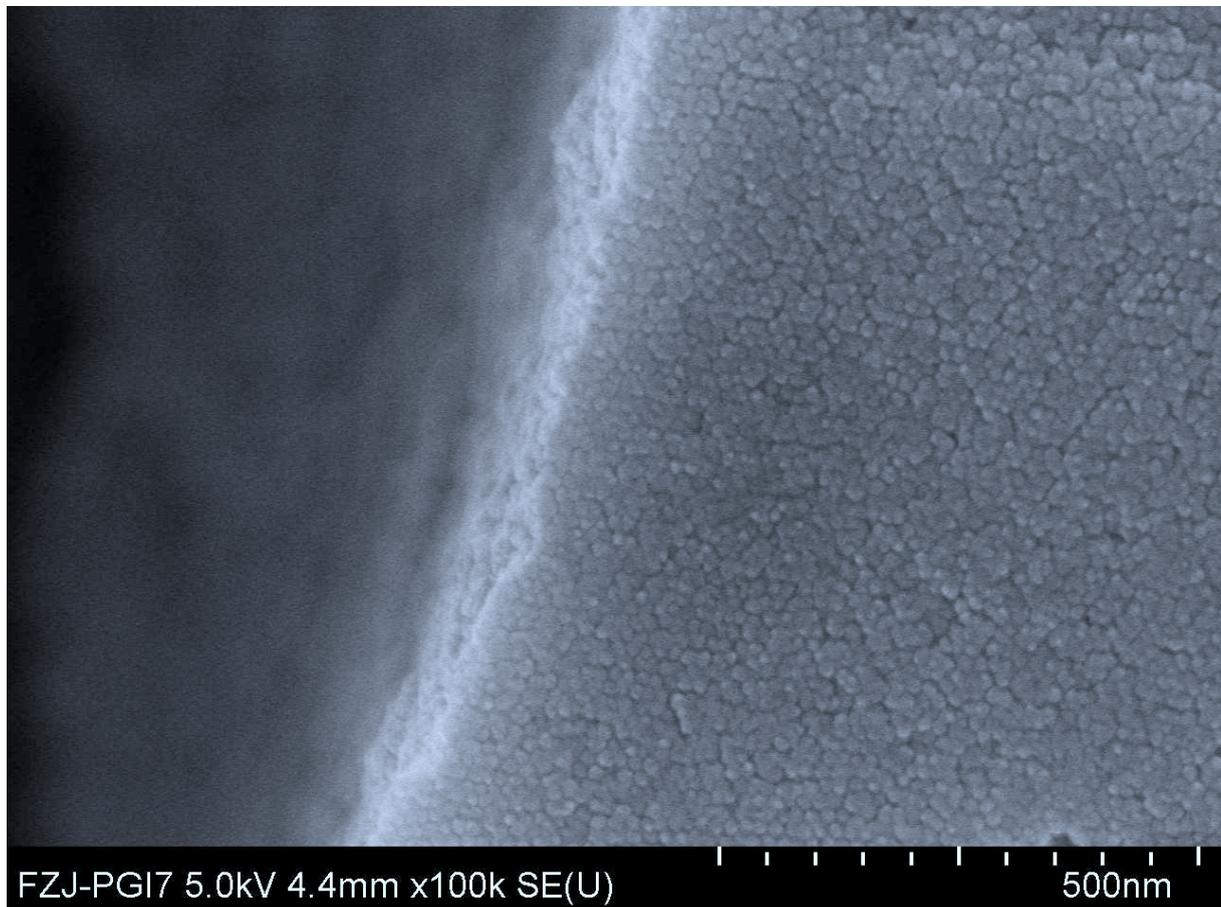


Abb. B.3.: Probe M0063 - Methode C: Dampfkammer - Ausschnitt in Abb. 3.11c, S. 33.

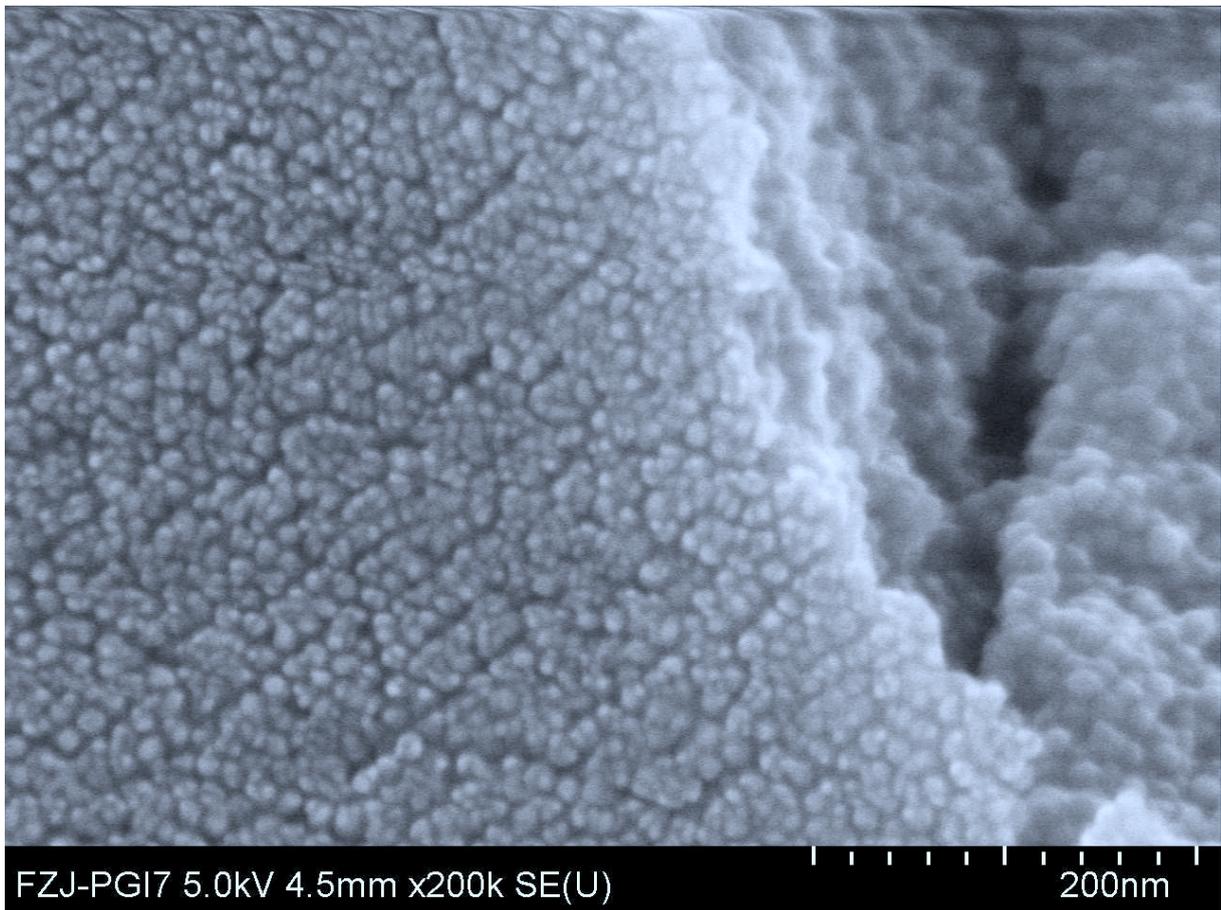


Abb. B.4.: Probe M0059 - Methode A: offen - Ausschnitt in Abb. 3.12a,S. 34.

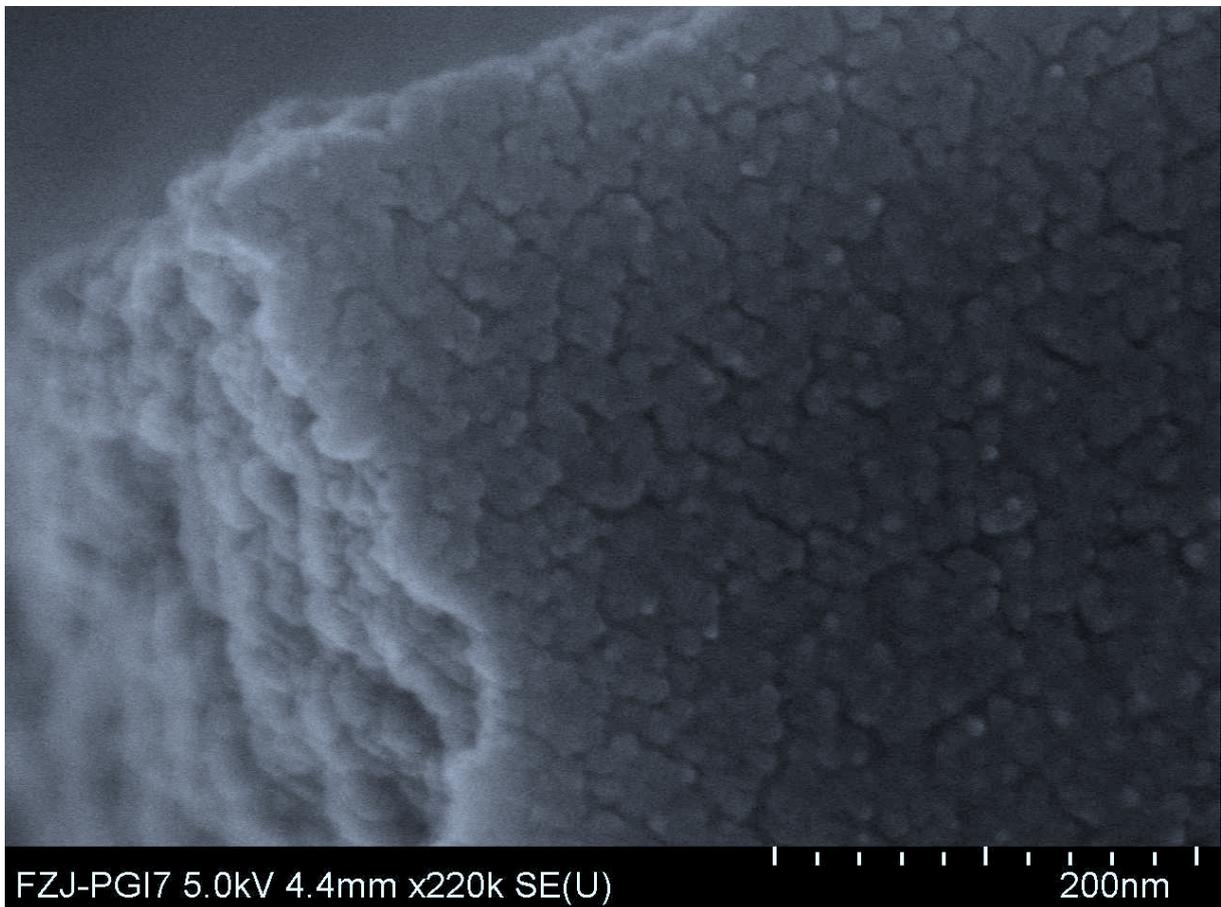


Abb. B.5.: Probe M0061 - Methode B: Parafilm - Ausschnitt in Abb. 3.12b, S. 34 zu sehen.

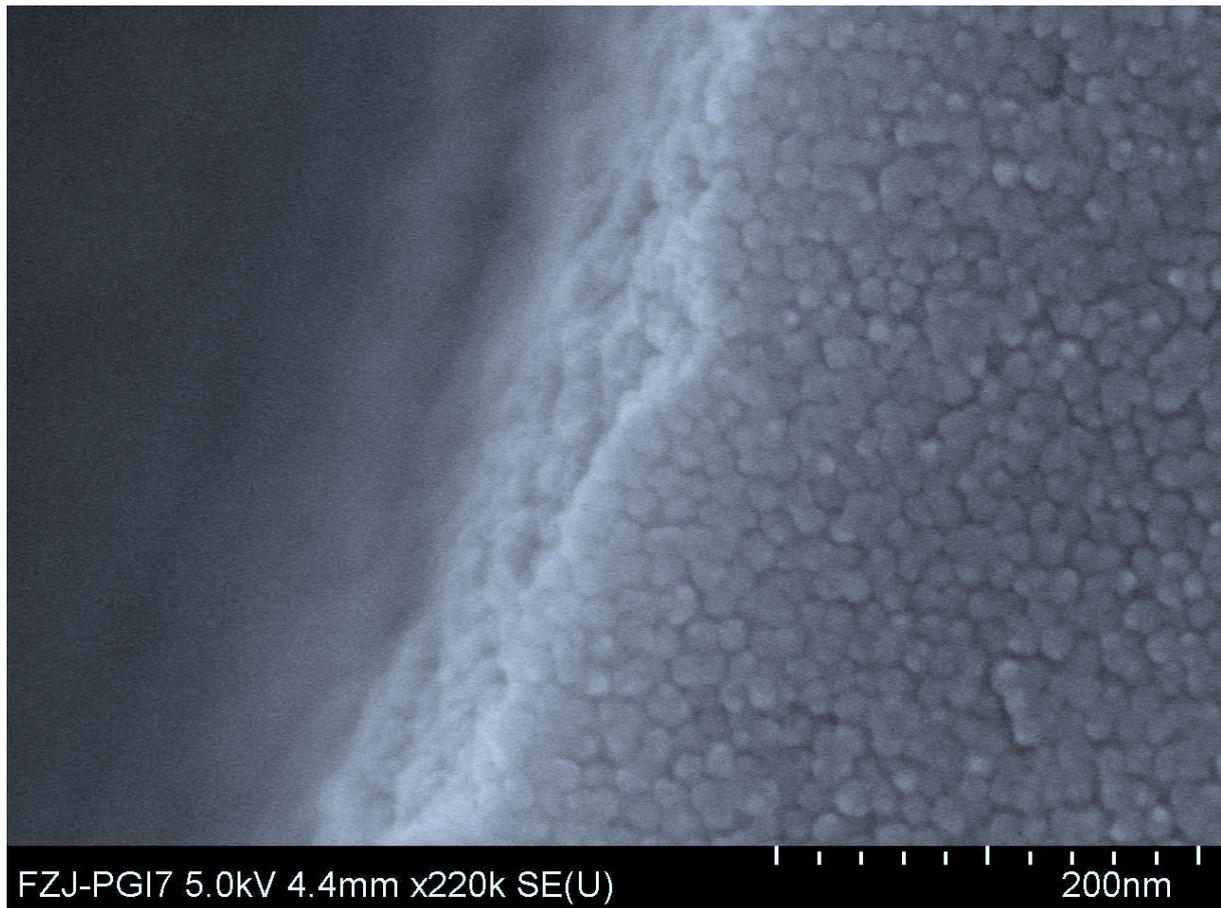


Abb. B.6.: Probe M0063 - Methode C: Dampfkammer - Ausschnitt in Abb. 3.12a, S. 34.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Aufbau eines Nanopartikels	3
2.2. Einfluss eines äußeren Magnetfelds auf die Anordnung	7
2.3. Kapillareffekt	8
2.4. Verarmungseffekt	9
2.5. Komponenten eines REM	11
2.6. Rasterverfahren REM	12
2.7. Strahl-Parameter	12
2.8. CFE Elektronenquelle	12
2.9. Querschnitt Kondensorlinse	13
2.10. Querschnitt Schnorchellinse	13
2.11. Strahlengang REM	14
2.12. Linsenfehler von Elektronenlinsen	14
2.13. Streubirne	16
2.14. Energiespektrum des Signals	16
2.15. Rückstreukoeffizienten vs. Kernladungszahl	17
2.16. Addierte Rückstreukoeffizienten vs. Energie	17
2.17. Aufbau Everhart-Thornley Detektor	18
2.18. Detektoranordnung	18
3.1. Ausgangsmaterialien	21
3.2. Zentrifuge und Rotor	24
3.3. Aufbau der Dampfkammer im Abzug	25
3.4. Drei verschiedenen Methoden zur Verdunstung des Toluols	27
3.5. Vergleich der Verdunstungsraten	27
3.6. Entstehung der Superkristalle im Probenröhrchen	28
3.7. Makroskopische Morphologie	29
3.8. Bilder der Probe M0059 auf verschiedenen Größenskalen.	30
3.9. Bruchkanten durch Trocknung	31
3.10. Einfluss der Verdunstungsrate auf die Oberflächenbeschaffenheit	32
3.11. Fernordnung der Nanopartikel	33
3.12. Nahordnung der Nanopartikel	34
4.1. Detektoranordnung Hitachi SU8000	36
4.2. Edwards ScanCoat Six	37
4.3. TePla 300	37
4.4. Definition der Nanopartikel-Konfigurationen	38
4.5. Veranschaulichung der Nanopartikel-Konfigurationen	39
4.6. Effekte der Hotplatebehandlung bei Trocknungsbrüchen - Low-Mode	40
4.7. Effekte der Hotplatebehandlung bei Trocknungsbrüchen - High-Mode	41
4.8. Detailaufnahme auf der Oberfläche eines Makrokristalls	41
4.9. Beschädigung der Probenoberfläche durch Elektronenstrahl	42
4.10. Vergleich der Abbildung an Mesokristallen	43

4.11. Aufnahmen von Meso- und Makrokristalloberflächen nach der Plasma-Behandlung.	44
4.12. Vergleich der Auflösung von Nanopartikeln in Inselkonfiguration	44
4.13. Einfluss der Goldbeschichtung auf die Mesokristall-Oberfläche	45
4.14. Veränderung der Oberfläche von Inselkonfigurationen.	47
4.15. Veränderung der Oberfläche von Mesokristallen.	48
4.16. Veränderung der Oberfläche von Makrokristallen	49
A.1. M0037, unbehandelt	53
A.2. M0049, unbehandelt	53
A.3. M0051, unbehandelt	54
A.4. M0052, Plasma	54
A.5. M0053, Plasma	54
A.6. M0055, Plasma	55
A.7. M0059, Plasma	55
A.8. M0061, Plasma	55
A.9. M0063, Plasma	56
B.1. Probe M0059 - Methode A: offen - komplettes Bild	57
B.2. Probe M0061 - Methode B: Parafilm - komplettes Bild	58
B.3. Probe M0063 - Methode C: Dampfkammer - komplettes Bild	58
B.4. Probe M0059 - Methode A: offen - Nanoskala - komplettes Bild	59
B.5. Probe M0061 - Methode B: Parafilm - Nanoskala - komplettes Bild	59
B.6. Probe M0063 - Methode C: Dampfkammer - Nanoskala - komplettes Bild	60

Literatur

- [1] Eppendorf AG, Hrsg. *Applikation 056 - The best material for original Eppis ! Properties and chemical resistance of polypropylene.pdf*.
- [2] Eppendorf AG, Hrsg. *Applikation 164 - Eppendorf Safe-Lock Tubes - Outstanding performance for centrifugation and incubation of samples in the laboratory.pdf*.
- [3] S. Bedanta u. a. "Magnetic Nanoparticles: A Subject for Both Fundamental Research and Applications". In: *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013), S. 1–22. ISSN: 1687-4110, 1687-4129. DOI: 10.1155/2013/952540. URL: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2013/952540/> (besucht am 30.06.2015).
- [4] Kyle J. M. Bishop u. a. "Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly". In: *Small* 5.14 (17. Juli 2009), S. 1600–1630. ISSN: 16136810, 16136829. DOI: 10.1002/smll.200900358. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/smll.200900358> (besucht am 16.07.2015).
- [5] *capillary effect*. URL: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/fluids/imgflu/capi.gif> (besucht am 18.07.2015).
- [6] Christian Colliex und Helmut Kohl. *Elektronenmikroskopie: eine anwendungsbezogene Einführung*. Stuttgart: Wiss. Verl.-Ges, 2008. 123 S. ISBN: 9783804723993 3804723993 9783804723993.
- [7] W. F. van Dorp und C. W. Hagen. "A critical literature review of focused electron beam induced deposition". In: *Journal of Applied Physics* 104.8 (2008), S. 081301. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.2977587. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/104/8/10.1063/1.2977587> (besucht am 30.06.2015).
- [8] Patrick Echlin. *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 2009. ISBN: 978-0-387-85730-5 978-0-387-85731-2. URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-85731-2> (besucht am 09.07.2015).
- [9] BOC Edwards. *Manual for Edwards Spincoater Six*. 1993. URL: http://www.dcu.ie/mechanical_engineering/technical/postgrad/MaterialsChar/Scancoater%20Six%20Sputter%20Coater/Scancoater%20Six%20Sputter%20Coater.shtml (besucht am 10.06.2015).
- [10] *Frühere Systeme - TePla Kirchheim | Plasma Systems*. URL: <http://www.tepla.com/de/dienstleistungen/fruehere-systeme.html> (besucht am 12.07.2015).
- [11] Joseph Goldstein, Hrsg. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 3rd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. 689 S. ISBN: 0306472929.
- [12] Vanessa Hemme. "Phasenumwandlungen in magnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln durch Sauerstoff-Plasmabehandlung". Praxisarbeit. JCNS-2 Jülich: FH Münster.
- [13] Hitachi, Hrsg. *Manual for Hitachi SU8000*. 2008.
- [14] An-Hui Lu, Elena Lorena Salabas und Ferdi Schüth. "Magnetische Nanopartikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung". In: *Angewandte Chemie* 119.8 (12. Feb. 2007), S. 1242–1266. ISSN: 00448249, 15213757. DOI: 10.1002/ange.200602866. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.200602866> (besucht am 30.06.2015).

- [15] :: *Photonische Kristalle - Optische Materialien für das 21. Jahrhundert* :: *pro-physik.de*. URL: <http://www.pro-physik.de/details/news/prophy2543news/news.html?laid=2543> (besucht am 22. 04. 2015).
- [16] M. P. Pileni. "Supracrystals of Inorganic Nanocrystals: An Open Challenge for New Physical Properties". In: *Accounts of Chemical Research* 41.12 (16. Dez. 2008), S. 1799–1809. ISSN: 0001-4842, 1520-4898. DOI: 10.1021/ar800082q. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar800082q> (besucht am 30. 06. 2015).
- [17] Ludwig Reimer. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. 1998. ISBN: 9783540389675 3540389679 9783642083723 3642083722. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-38967-5> (besucht am 21. 07. 2015).
- [18] ThermoScientific. *Manual for ThermoScientific Rotors*.
- [19] Genevieve Wilbs. "Magnetische Eigenschaften von selbst-organisierten Nanomaterialien". Masterarbeit. JCNS-2 Jülich: Universität Duisburg-Essen.

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

Aachen, den 21. Juli 2015