

Fachhochschule Aachen

Campus Jülich

Fachbereich 10: Energietechnik

Bachelor of Engineering,
Physikingenieurwesen

Titel der Bachelorarbeit: Strukturelle Analyse von selbstorganisierenden,
magnetischen Makrokristallen

Durchgeführt am Peter Grünberg Institut- 4, Institut für Streumethoden,
Jülich Centre for Neutron Science- 2 des Forschungszentrums Jülich

Tobias Cüppers

Jülich, Juni 2016

Diese Arbeit ist von mir selbständig angefertigt und verfasst. Es sind keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt worden.

Ort, Datum

eigenhändige Unterschrift

Diese Arbeit wurde betreut von:

1. Prüfer: Prof. Dr. rer. nat. Arnold Förster
2. Prüfer: Dr. Oleg Petracic

Danksagungen

Ich möchte mich von ganzem Herzen bei allen Mitarbeitern des JCNS-2 bedanken; für die Chance, ein für mich völlig neues Gebiet der Forschung zu betreten und die Vermittlung von detailliertem Wissen darüber. Für die Ratschläge und Unterstützung, die für meine Abschlussarbeit sehr hilfreich waren. Für die Einweisung in Labore und Instrumente und ein sehr angenehmes und freundliches Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt dabei:

Genevieve Wilbs, die mich mit der Selbstorganisation von magnetischen Nanopartikeln vertraut gemacht hat und mich in den Umgang mit solchen unterwiesen hat. Für ihre stets freundlichen, offenen und sehr hilfreichen Ratschläge und Anweisungen bin ich ihr besonders dankbar.(!)

Oleg Petravic, der mir ebenfalls sowohl grundlegende als auch weiterführende Kenntnisse in diesem Themengebiet vermittelt hat.

Jochen Friedrich (PGI- 7), für die Einweisung in den Umgang mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Rene Borowski (PGI- 7), für die Einweisung in den Reinraum.

Emmanuel Kentzinger, Michael Smik und Thomas Leipold, für die Einweisung und Unterstützung im Umgang mit dem Instrument GALAXI, sowie dessen Funktionsweise.

Berthold Schmitz und Frank Gossen, die mir Werkzeuge und Messgeräte ausgeliehen haben.

Prof. Thomas Brückel und Karen Friese, die mich an den Kolloquien und Veranstaltungen des Instituts beteiligt haben und mich sehr freundlich willkommen heißen haben.

Prof. Arno Förster, der mich als Prüfer an der FH Aachen betreut hat.

Meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Motivation	3
1.2	Ziel	3
1.3	Methode	4
1.4	Stand der Forschung	4
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Eisenoxide	5
2.1.1	Einführung	5
2.1.2	Maghemit	5
2.1.3	Magnetit	5
2.1.4	Wüstit	6
2.2	Magnetismus	6
2.2.1	Magnetisches Moment und Elektronenspin	6
2.2.2	Paramagnetismus	7
2.2.3	Diamagnetismus	7
2.2.4	Kollektiver Magnetismus	7
2.2.5	Nanomagnetismus	9
2.3	Selbstorganisation	9
2.3.1	Van der Waals Kräfte	9
2.3.2	Dipol-Dipol Wechselwirkung	10
2.3.3	Elektrostatische Anziehung	11
2.3.4	Entropie	11
2.3.5	Kapillarkräfte	13
2.4	Röntgenstreuung	15
2.4.1	Grundlagen	15
2.4.2	Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall	18
2.4.3	Bornsche Näherung mit gestörten Wellen	20
3	Instrumente	21
3.1	Rasterelektronenmikroskop	21
3.1.1	Anwendung	21
3.1.2	Aufbau	21
3.1.3	Komponenten	23
3.1.4	Elektronenlinsen	25
3.1.5	Varianten des Elektronenmikroskops	28

3.2	Röntgenkleinwinkeldiffraktometer GALAXI	28
3.2.1	Röntgenquelle	29
3.2.2	Monochromator	29
3.2.3	Kollimator	29
3.2.4	Probenort	31
3.2.5	Beam stop	31
3.2.6	Detektor	32
4	Auswertung	33
4.1	Probenherstellung	33
4.1.1	Nanopartikel	33
4.1.2	Herstellung der Makrokristalle	34
4.2	Analyse der Makrokristallanzahl, Form und Größe	36
4.2.1	Quantitative Auswertungsmethoden	36
4.2.2	Klassifizierung der Güte	39
4.2.3	Einfluss der Temperatur und Beschleunigung	40
4.2.4	Trocknung	45
4.2.5	Ergebnis	46
4.3	Analyse der Nanopartikelordnung	50
4.4	Reproduzierbarkeit	51
4.5	Fehlerbetrachtung	55
5	Zusammenfassung und Ausblick	57
	Literaturverzeichnis	59
	Abbildungsverzeichnis	63
	Tabellenverzeichnis	65
	Anhang	67

1 Einleitung

1.1 Motivation

Makrokristalle (MK) aus magnetischen Eisenoxid- Nanopartikeln (NP) können in naher Zukunft die Grundlage zahlreicher neuer Technologien werden. Datenspeicher wie Festplatten und Speicherkarten könnten aus Makrokristallen aufgebaut werden, wodurch sie somit ein fester Bestandteil der alltäglich verwendeten Technologie werden würden. In der Medizintechnik können neue Diagnosemethoden und Medikamentenverabreichungen durch Nanopartikel ermöglicht werden was eine Motivation dafür ist, weitere Forschung mit diesen zu betreiben [1]. Schon heute kommt bei vielen Anwendungen, wie in Farben und Lacken sowie in der Elektronikindustrie Nanotechnologie zum Einsatz. Damit diese Technik voranschreitet muss festgestellt werden, wie die Mechanismen bei der Bildung von Makrokristallen ineinander greifen und wodurch sie begünstigt werden. Heute stehen dazu Instrumente zur Verfügung die eine strukturelle Analyse der Makrokristalle ermöglichen. Die Makrokristalle haben eine Größe im Bereich von einigen 100 μm während Nanopartikel als deren Bausteine im Bereich von ca. 10 nm liegen. Durch ein Rasterelektronenmikroskop lassen sich hochauflösende Bilder der Makrokristalle und auch der Nanopartikel aufnehmen und mittels Röntgen- oder Neutronenstreuung die Ordnung der Nanopartikel bestimmen [2, 3].

1.2 Ziel

In dieser Arbeit wird durch eine systematische Analyse der Einfluss ausgewählter Parameter auf die Bildung von Makrokristallen untersucht. Die Nanopartikel, welche sich durch Selbstorganisation zu Makrokristallen anordnen sollen befinden sich in einer Suspension. Sie werden durch Zentrifugation von dieser getrennt. Als zu untersuchende Parameter werden die gewählt, welche während der Separation einen Einfluss auf die Nanopartikel haben könnten: Die Temperatur und die Beschleunigung (Drehzahl). Als dritter Parameter werden andere Trocknungsmethoden angewendet, da die Trocknung ebenfalls entscheidend zur Bildung beitragen kann. Ziel ist es, optimale Parameter festzulegen und eine Aussage über die Güte von Makrokristallen zu treffen. Als Güte gilt hier der Aspekt ob sie stabil und groß genug sind um von einem festen Substrat entnommen zu werden und als Vorbild für zukünftige Versuchsreihen dienen können. Die Güte soll dabei auch eine einfache Aussage für die Auswertung sein und zwar im Hinblick wie die Bildung der Makrokristalle von den Parametern beeinflusst wird.

1.3 Methode

Als Erstes wird eine Übersicht der theoretischen Grundlagen von Nanopartikeln und ihren Eigenschaften, den Effekten der Selbstorganisation sowie den Prinzipien der verwendeten Instrumente erstellt. Mit dem Rasterelektronenmikroskop wird die Größe aller, bei jeder Beschleunigung, Temperatur und Trocknungsmethode entstandenen Makrokristalle ermittelt. Durch Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall wird die Nanopartikelordnung der Makrokristalle bestimmt. In der Auswertung wird die Güte der Makrokristalle bestimmt und Erklärungsansätze für den Einfluss der Parameter auf die Kristallbildung gegeben. Nach einer Zusammenfassung wird in einem Ausblick betrachtet, wodurch die Herstellung von Makrokristalle in Zukunft verbessert werden kann.

1.4 Stand der Forschung

Die Herstellung von magnetischen Nanopartikeln aus Eisenoxid, sowie die bei der Selbstorganisation der Nanopartikeln wirkenden Kräfte sind zwar bereits untersucht, dabei jedoch kaum verstanden worden und sind nach wie vor noch aktiver Bestandteil der Forschung. Dabei gilt die Aufmerksamkeit auch der Entstehung von Superkristallen, wie unter anderem den Makrokristallen [4, 5, 6, 7, 8, 9]. Zurzeit gibt es viele verschiedene Ansätze um gezielt Makrokristalle durch Selbstorganisation von Nanopartikeln entstehen zu lassen. Die beschriebene Methode in dieser Abschlussarbeit soll ein Ansatz genau dafür sein.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Eisenoxide

2.1.1 Einführung

Eisenoxide bilden sich durch die Verbindung von Eisen und Sauerstoff. Es existieren diverse Formen, welche sich durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften von einander unterscheiden. In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Konfigurationen Maghemit, Magnetit und Wüstit erläutert [10, 1].

2.1.2 Maghemit

Maghemit (γ - Fe_2O_3) wird vorwiegend durch die thermische Zersetzung von Fe^{3+} - Salzen in verschiedenen Medien gewonnen [7]. Es ist das am häufigsten verwendete Material für Magnetbänder und wird in der Medizin zur Krebsdiagnose und Therapie eingesetzt [9]. Maghemit hat eine inverse Spinell-struktur. Diese weist ein kubisch dichtest gepacktes Sauerstoffionengitter auf, in dem insgesamt 64 Tetraeder- und 32 Oktaederlücken pro Einheitszelle vorhanden sind (Abb. 2.1a)). Die Lücken sind dabei nicht komplett besetzt. 8 Tetraeder- und 13 $1/3$ Oktaederlücken werden durch Fe^{3+} - Ionen gefüllt [10, 11, 12]. Weil eine Elementarzelle nur ganzzahlige Atomzahlen haben kann, besteht die von Maghemit aus 3 Einheitszellen (Abb.2.1b)). Die Gitterkonstante beträgt 0,834 nm [10]. Da sich die Tetraeder- und Oktaederlücken aufgrund der Austauschwechselwirkung antiparallel anordnen (Kapitel 2.2) und nicht mit gleich vielen Fe^{3+} - Ionen besetzt sind, ist es unterhalb der Curie- Temperatur von 893 K ferrimagnetisch [10, 12].

2.1.3 Magnetit

Magnetit (Fe_3O_4) ist ein natürlich vorkommendes magnetisches Mineral, welches aufgrund seiner schwarzen Färbung auch zur Pigmentierung verwendet wird [12]. Wegen seiner chemischen Stabilität, biologischen Kompatibilität und einfachen Gewinnung ist es neben Maghemit das am häufigsten verwendete Eisenoxid für Nanopartikel [7]. Wie Maghemit besitzt es eine inverse Spinellstruktur, allerdings mit zwei Valenzzuständen (Fe^{2+} und Fe^{3+}). Die Tetraederlücken sind mit 8 Fe^{3+} - Ionen besetzt, wohingegen die Oktaederlücken mit 8 Fe^{3+} - und 8 Fe^{2+} - Ionen besetzt sind. Unter 858 K ist Fe_3O_4 ferrimagnetisch, da sich die Spins der tetraedrischen und oktaedrischen Fe^{3+} -Ionen durch ihre antiparallele Ausrichtung kompensieren und nur die Spinmomente der Fe^{2+} -Ionen übrig bleiben [10, 12].

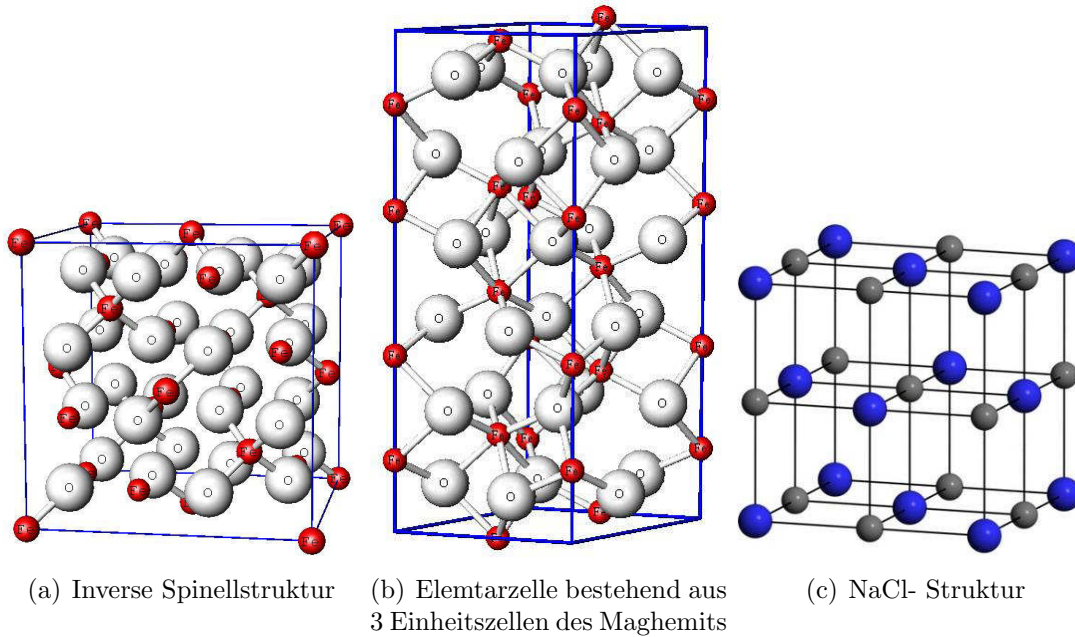


Abbildung 2.1: Die Struktur von Magnetit, Maghemit (a,b) und Wüstit (c), entnommen aus [13].

2.1.4 Wüstit

Wüstit ist ein schwarzes Mineral, welches als eine der häufigsten Komponenten im unteren Erdmantel vorkommt [8]. Es wird als Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Eisenoxide verwendet [12]. Unter normalen atmosphärischen Bedingungen (1 bar, 300 K) hat Wüstit (FeO_x) ein kubisches $NaCl$ Gitter (Abb. 2.1c)). Bei niedrigem Druck bildet FeO_x eine mit metallischem Eisen nicht mischbare Flüssigkeit. Daher werden für die Herstellung von Nanopartikeln mit Durchmessern von 5- 10 nm FeO_x und Fe als Pulver vermisch [8]. Wird dieses Pulver auf eine Temperatur von 523 K bis 673 K erhitzt, so wandelt sich das metastabile FeO_x in Fe_3O_4 und Fe um. Über 823 K wird es zu nanokristallinem FeO_x [7]. Bis zum Néelpunkt (185 K) sind die magnetischen Spins einer Atomlage parallel zueinander, jedoch antiparallel zur nächsten Atomlage ausgerichtet, weswegen es antiferromagnetisch ist [7, 12].

2.2 Magnetismus

2.2.1 Magnetisches Moment und Elektronenspin

Magnetismus ist ein quantenmechanischer Effekt, der durch das magnetische Moment des Atoms hervorgerufen wird. Die Ursachen hierfür sind der Elektronenspin s sowie der Bahndrehimpuls l . Der Elektronenspin beträgt entweder $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ und wird als ein Pfeil nach oben (up) oder unten (down) dargestellt (Abb.2.2) [11]. Der energetische Zustand eines Systems wird durch die Quantenzahlen n , l , m und s definiert. Durch das

Pauli-Prinzip wird vorgeschrieben, dass sich zwei zum selben Atom gehörende Elektronen in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden müssen. Bei antiparalleler Ausrichtung der Spins hebt sich das magnetische Moment allerdings auf, wodurch nur Atome mit ungepaarten Elektronen ein resultierendes Moment aufweisen [12].

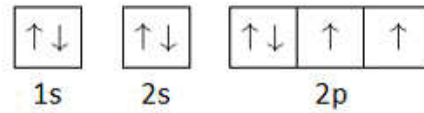


Abbildung 2.2: Beispiel für die Besetzung von Orbitalen. Darstellung der unterschiedlichen Elektronenspins und des Pauli-Prinzips, entnommen aus [14].

2.2.2 Paramagnetismus

Beim Anlegen eines externen magnetischen Feldes richten sich die magnetischen Momente parallel zum externen Feld aus. Dabei wirkt die thermische Energie entgegen [12]. Paramagnetismus tritt unter Anderem bei Materialien mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen oder bei freien Atomen und Ionen mit teilweise gefüllten inneren Schalen auf. Zu diesen zählen zum Beispiel freie Natriumatome, gasförmiges Stickstoffmonoxid, organische freie Radikale sowie seltene Erden und Aktinide. Die magnetische Suszeptibilität χ (Gl.2.1) von paramagnetischen Materialien ist positiv [11]. Diese ist definiert als:

$$\chi = \frac{\mu_0 \cdot M}{B} > 0 \quad (2.1)$$

Wobei M die Magnetisierung, B die magnetische Feldstärke und μ_0 die magnetische Feldkonstante beschreibt [11].

2.2.3 Diamagnetismus

Diamagnetismus ist ein quantenmechanischer Effekt, der in allen Materialien vorkommt. Er ist schwach und nahezu temperaturunabhängig [12]. Eine diamagnetische Magnetisierung entsteht durch die Änderung des Bahndrehimpulses in einem äußeren Magnetfeld und weist eine negative Suszeptibilität auf. Diese berechnet sich wie folgt:

$$\chi = \frac{\mu_0 \cdot N \cdot Z \cdot e^2}{6 \cdot m_e} \cdot \langle r^2 \rangle < 0 \quad (2.2)$$

wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante, $\langle r^2 \rangle$ den mittleren quadratischen Abstand zum Kern, N die Anzahl der Atome und Z die Anzahl der Elektronen angibt [11].

2.2.4 Kollektiver Magnetismus

Zu den weiteren Arten der Magnetisierung zählt der kollektive Magnetismus, welcher den Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus umfasst.

2 Theoretische Grundlagen

Bei ferromagnetischen Stoffen sind die Spins parallel angeordnet. Makroskopisch muss dabei keine Magnetisierung wahrnehmbar sein, denn oft ist die Aufteilung in sogenannte Weiss Bezirke bevorzugt um Streufelder zu minimieren. Diese nach Pierre Weiss benannten magnetischen Domänen sind durch eine Übergangsschicht voneinander getrennt. Es gibt zwei verschiedene Formen der Übergangsschichten: Die Blochwand, bei der sich die Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene dreht und die Néelwand, bei der sich die Magnetisierung parallel zur Oberfläche dreht (Abb.2.3). Die Magnetisierungsrichtung der Domänen kann durch ein externes Feld beeinflusst werden [11].

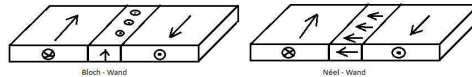


Abbildung 2.3: Schema einer Blochwand und einer Néelwand in einer dünnen Schicht nach [11].

Sind die Spins antiparallel angeordnet, so wird dies als Antiferromagnetismus bezeichnet. Diese Ausrichtung (Abb. 2.4a) kommt durch Interaktion zweier Untergitter zustande. Kompensieren sich die Spins gegenseitig (Abb. 2.4 b), so ist kein Gesamtmoment vorhanden [11, 12]. Wenn sich die Spins der Untergitter nicht kompensieren und dadurch ein magnetisches Gesamtmoment vorhanden ist, liegt Ferrimagnetismus vor. Ein bekannter Ferrimagnet ist Magnetit, bei dem sich die Spins der Fe^{3+} - Ionen im Tetraeder- und Oktaedergitter ausgleichen und somit nur die parallel zueinander ausgerichteten Spins der Fe^{2+} - Ionen den Magnetismus bestimmen (Abb.2.4c) [12] (Vgl. 2.1).

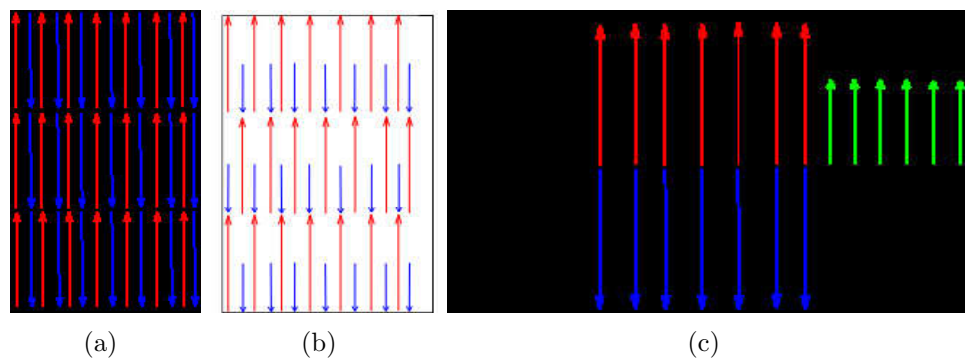


Abbildung 2.4: a) Antiferromagnetische Anordnung der Elektronenspins. b) Ferrimagnetische Anordnung der Spins. c) Ausrichtung der Spins in den Untergittern des Magnetits nach [12].

2.2.5 Nanomagnetismus

Ein Effekt der bei magnetischen Nanopartikeln auftreten kann ist der sogenannte Superparamagnetismus. Durch das Stoner- Wohlfarth Modell lässt sich dieses Verhalten beschreiben: Hierfür wird angenommen, dass die Nanopartikel im Eindomänenzustand vorliegen, wobei ihre magnetischen Momente in die gleiche Richtung zeigen und kohärent rotieren. Die magnetischen Momente können also zum Superspin zusammengefasst werden. Des Weiteren wird von uniaxialer Anisotropie ausgegangen: Eine Richtung in einem ellipsoiden Partikel ist dabei energetisch bevorzugt [15]. Diese bevorzugte Achse (easy axis) verläuft entlang der Hauptachse der Ellipse und steht senkrecht auf der nicht bevorzugten Achse (hard axis) (Abb.2.5) [12]. Unter diesen Voraussetzungen sind zwei magnetische Orientierungen entlang der leichten Richtung energetisch bevorzugt. Sie sind getrennt durch eine Energiebarriere ΔE . Ist die thermische Energie größer als ΔE , so fluktuiert der Superspin zwischen den beiden Orientierungen hin und her, ist sie kleiner als ΔE so sind die Partikel in einer Richtung geblockt [11, 15].

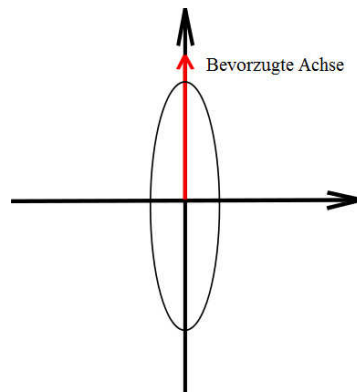


Abbildung 2.5: Ellipsoider Partikel mit bevorzugter Achse entlang der Hauptachse senkrecht zur nicht bevorzugten Achse, nach [12].

2.3 Selbstorganisation

Durch Selbstorganisation können regelmäßig angeordnete 2D und 3D Strukturen aus magnetischen Nanopartikeln entstehen. Bei dieser Methode handelt es sich um ein Bottom-Up- Verfahren, was bedeutet, dass aus zunächst kleinen Strukturen immer größere aufgebaut werden. Dabei wirkt eine Vielzahl intermolekularer Kräfte [6, 7]. Welche im jeweiligen System dominieren, muss im Einzelfall betrachtet werden. Die für die in dieser Arbeit vorgestellten Proben relevantesten Effekte werden im Folgenden erläutert.

2.3.1 Van der Waals Kräfte

Die van der Waals Kräfte haben ihre Herkunft in elektromagnetischen Fluktuationen. Solche sind Bestandteil der ständigen Bewegung von positiven und negativen Ladungen

in Atomen und Molekülen. Sie verursachen eine anziehende Wechselwirkung zwischen zwei Ladungen. Die potenzielle Energie ist umgekehrt proportional zur sechsten Potenz ihres Abstandes zueinander [4, 11]. Die Gleichung 2.3 beschreibt diese. Dabei gibt die Konstante C die Art der Anziehungskraft sowie die Eigenschaften des umgebenden Mediums an. C wird aus der Summe dreier unterschiedlicher Wechselwirkungen abgeleitet [4].

$$U_{(r)} = -\frac{C}{r^6} \quad (2.3)$$

Diese sind die in Tabelle 2.1 aufgelisteten Keesom-, Debye- und London- Kräfte. Bei der Keesom- Kraft handelt sich um die Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen und ist im Grunde die elektrostatische Anziehung der positiven und negativen Ladungsträger. Die Debye- Kraft ist die Wechselwirkung zwischen einem permanenten und einem induziertem Dipol. Durch den permanenten Dipol werden in einem unpolaren Molekül die Ladungen umgeordnet [16]. Zwischen zwei induzierten Dipolen wirkt die London- Kraft, welche auf einem quantenmechanischem Effekt beruht [16, 17].

Kraft	Formel
Keesom	$U_{Keesom} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 kT \cdot r^6}$
Debye	$U_{Debye} = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 \cdot r^6}$
London	$U_{London} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot r^6}$

Tabelle 2.1: Potenzielle Energie der van der Waals Wechselwirkungen nach [17]

In diesen Formeln wird die Ionisierungsenergie $h\nu$ mit der Einheit eV angegeben. Das Dipolmoment μ wird in Cm angegeben und ihre Polarisierbarkeit α in $C^2 J^{-1} m^2$. Die verwendeten Konstanten sind die Boltzmannkonstante k [$1,38 \cdot 10^{-23} J/K$] sowie die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 [$8,85 \cdot 10^{-23} As/Vm$]. Als weitere Größen werden die Temperatur T in K und die Dielektrizität des Mediums ϵ verwendet.

Bei der Selbstorganisation von magnetischen Nanopartikeln nehmen die van der Waals-Kräfte ab einem Partikelabstand kleiner als 100 nm an Bedeutung zu [6].

2.3.2 Dipol-Dipol Wechselwirkung

Die Dipol- Dipol Wechselwirkung hat eine große Reichweite und ist anisotrop. Ihr Stärke hängt von der Entfernung der Dipolmomente und ihrer gegenseitigen Ausrichtung ab und wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$E = \left(\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \right) [\vec{m}_1 \vec{m}_2 - \left(\frac{3}{r^2} \right) (\vec{m}_1 \vec{r})(\vec{m}_2 \vec{r})] \quad (2.4)$$

Wobei m dem Dipolmoment, r dem Abstand und μ_0 magnetischen Feldkonstante entspricht. Als Abschätzung für atomare Dipolmomente ergibt sich mit $m_1 \approx m_2 \approx 1\mu_B$

und $r \approx 0,1$ mm etwa $100 \mu\text{eV}$. Bei dieser Energie liegt die Temperatur für die magnetische Umordnung bei schätzungsweise 1 K. Dipol- Dipol Wechselwirkungen sind daher zu schwach um zum Beispiel die ferromagnetische Ordnung zu beeinflussen, da sich die meisten magnetischen Materialien bei viel höheren Temperaturen umordnen. Jedoch, wie durch das Stoner- Wohlfarth Modell beschrieben verfügen Nanopartikel über einen Superspin, wodurch die Dipolmomente bis zu 10^3 - $10^5 \mu_B$ betragen können und sich somit eine wesentlich höhere Temperatur (≈ 100 K) ergibt. Die Dipol- Dipol Wechselwirkung kann somit maßgeblich zur Selbstorganisation beitragen [12, 15]. Allerdings müssen thermische Fluktuationen berücksichtigt werden, da diese im superparamagnetischen Zustand der NP auftreten. Dazu wird die Berechnung der Wechselwirkungsstärke wie folgt abgewandelt:

$$E_{NP} = E_{Stat} + E_{fluc} \quad (2.5)$$

$$E_{fluc} = -\frac{1}{3k_B T} \left(\frac{m_1 m_2}{4\pi\mu_0 r^3} \right)^2 \quad (2.6)$$

Dabei entspricht E_{Stat} der Größe E aus Gleichung 2.4 und beschreibt die statische Wechselwirkung und E_{fluc} die Wechselwirkung durch Fluktuationen [12].

2.3.3 Elektrostatische Anziehung

Elektrostatische Kräfte können anziehend oder abstoßend wirken und werden durch unterschiedliche Anzahlen von Ladungsträgern in verschiedenen Partikeln verursacht. Gleiche Ladungen (wie zum Beispiel zwei Elektronen) stoßen sich ab, während unterschiedliche sich anziehen. Durch die chemischen Eigenschaften des Lösemittels lassen sie sich für die Selbstorganisation von Nanostrukturen kontrolliert einsetzen [4, 12].

2.3.4 Entropie

Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung innerhalb eines Systems. Sie kann aber auch zur Ausbildung geordneter Systeme führen [6]. Bei einer sehr hohen Konzentration von Partikeln in einem begrenzten Volumen kann wegen der Entropie eine Selbstorganisation hervorgerufen werden. Durch Zusammenschluss mehrerer Partikel bilden sich Hohlräume, wodurch das verfügbare Volumen nicht optimal genutzt werden kann. Da dies gegen die Entropie verstößt ordnen sich die Partikel in eine gleichmäßigere Struktur um [12].

Sterische Stabilisierung

Nanopartikel neigen zur Agglomeration, um die Oberflächenenergie zu reduzieren. Eine sterische Stabilisierung soll dem entgegenwirken. Die Eisenoxidkerne sind dazu mit einer nichtmagnetischen Schicht aus Ölsäure überzogen. Als Polymerketten ist sie mit einem Ende an der Oberfläche der NP fixiert (Abb. 2.6) und weist eine Gleichgewichtslänge l_0 auf, die sich nach Gleichung 2.7 berechnet. Dadurch haben die NP eine Bürstenartige

Oberfläche. Die freie Energie der Ketten (Gl. 2.8) erhöht sich bei Kompression monoton, da dadurch innerhalb der Struktur der osmotische Druck steigt [4, 12]. Qualitativ entsteht die Stabilisierung durch den bei der Kompression der Ketten verursachten osmotischen Druckunterschied [4].

$$l_0 = N \left(\frac{12\Gamma b^5 \omega}{\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.7)$$

$$E_{(l)} = \frac{\pi^2 k_b T \Gamma l_0}{6N b^2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{l}{l_0} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{l}{l_0} \right)^2 - \frac{1}{10} \left(\frac{l}{l_0} \right)^5 \right] \quad (2.8)$$

Hierbei entspricht l der Kettenlänge, l_0 der Gleichgewichtslänge, Γ der Kettendichte und N dem Grad der Polymerisierung. Die Größe b ist die sogenannte Kuhn Länge. Diese entspricht dem vollkommen gestrecktem Polymer. Bei ω handelt es sich um den Parameter des ausgelassenen Volumens [12, 18].

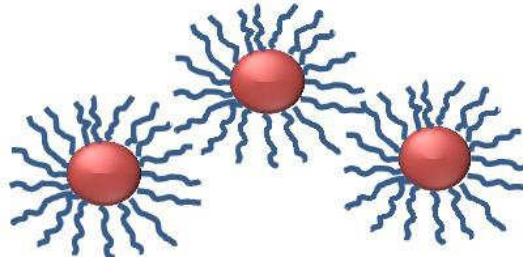


Abbildung 2.6: Eisenoxidkerne mit sterischer Stabilisierung, entnommen aus [12].

Attraktive Verarmung

Attraktive Verarmung ist ein weiterer Effekt, der durch Entropie hervorgerufen werden kann. Dazu werden signifikant kleinere Partikel oder Makromoleküle dem Gemisch aus Lösungsmittel und Nanopartikel zugesetzt. Der Bereich in dem sich kleine und große NP am nahesten kommen können wird in Abbildung 2.7a) als erweiterte Hülle dargestellt. Wenn sich zwei große NP näher sind als der Durchmesser eines kleinen Partikels verringert sich das verfügbare Gesamtvolumen für kleine NP. Der überlappende Bereich steht nun nur noch den Lösungsmittelmolekülen zur Verfügung. Dies verursacht einen unkompenzierten osmotischen Druck und die großen NP werden zusammengedrückt (Abb. 2.7b)) [4]. Die freie Energie E und der osmotische Druck p_0 berechnen sich nach:

$$E = -NkT \cdot \ln[V + \Delta V(r)] \approx -NkT \left[\ln V_0 + \frac{\Delta V(r)}{V_0} \right] \quad (2.9)$$

$$p_0 = \frac{NkT}{V_0} \quad (2.10)$$

wobei V_0 dem Gesamtvolumen und $\Delta V(r)$ dem gewonnenen Volumen entsprechen. Die Anzahl der kleinen zugefügten Nanopartikel ist mit N angegeben und p_0 ist der osmotische Druck [4].

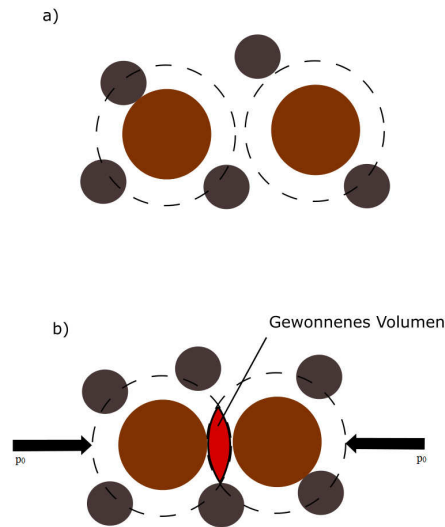


Abbildung 2.7: Nanopartikel (Braun) in einer Lösung mit kleineren sphärischen Partikeln (schwarz). Die gestrichelte Linie um die NP zeigt das die erweiterte Hülle. b) Durch den Verlust freier Energie zusammengedrückte NP, nach [4].

2.3.5 Kapillarkräfte

Eine Flüssigkeit bildet durch ihre Oberflächenspannung (Gl.2.11) einen bestimmten Kontaktwinkel zu einer Oberfläche. Befindet sich eine Flüssigkeit zwischen zwei Oberflächen entsteht eine Kapillarbrücke in Form eines Meniskus (Abb.2.8). Die Kontaktwinkel zwischen Brücke und Oberfläche sind, wenn die Oberfläche Benetzung zulässt, konkav bzw. negativ. In der Flüssigkeit wirkt somit eine Kraft, welche Kapillarkraft genannt wird [19].

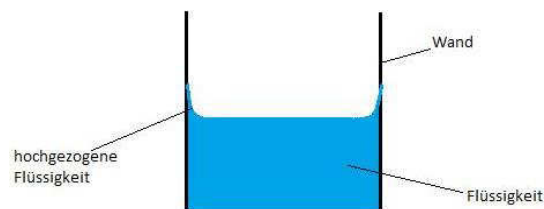


Abbildung 2.8: Bildung eines Meniskus aufgrund der Oberflächenspannung und Kapillarkwirkung, frei nach [20].

2 Theoretische Grundlagen

Die Ursache dieser Kraft wird in Abbildung 2.9 dargestellt. Innerhalb der Flüssigkeit werden die Moleküle von allen Seiten gleichermaßen angezogen, es herrscht keine resultierende Kraft auf X (Abb.2.9a). Befindet sich Molekül X an einer Oberfläche (Abb.2.9b) wirkt eine resultierende Kraft F_2 in die Flüssigkeit hinein (Kohäsion). Dies gilt bei einer freien Oberfläche. Befindet sich wie bei Abbildung 2.9c ein Atom an der Oberfläche, so herrscht eine resultierende Kraft F_A (Adhäsion) aus der Flüssigkeit heraus. Zwischen den Molekülen in der Flüssigkeit und den Atomen besteht eine Energiedifferenz [20].

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta A} \quad (2.11)$$

Mit der Gleichung 2.11 wird die Oberflächenspannung σ [N/m] berechnet. ΔE ist die Energiedifferenz eines Oberflächenmoleküls gegenüber dem Volumen (Abb.2.9) und ΔA entspricht der Oberfläche [20].

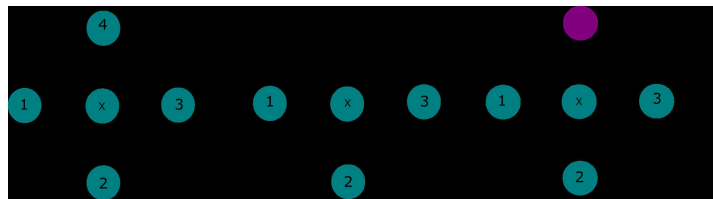


Abbildung 2.9: a) Flüssigkeitsmoleküle werden von allen Seiten gleichermaßen angezogen. b) Eine resultierende Kraft F_2 wirkt auf X nach unten (Kohäsion). c) Durch ein Oberflächenatom herrscht eine resultierende Kraft F_A (Adhäsion) nach oben, nach [20].

Zu den charakteristischen Größen der Kapillarkraft zählen:
Der Druckunterschied über eine gebogene Flüssigkeit nach Young und Laplace für beliebig gekrümmte Flächen:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.12)$$

mit Δp als Druckunterschied, σ für die Oberflächenspannung und dem Krümmungsradius r . Die Dampfdruckverminderung durch Oberflächenbiegung ist nach Kelvin

$$RT \cdot \ln \left(\frac{p_0^k}{p_0} \right) = V_m \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.13)$$

wobei R der allgemeinen Gaskonstante, V_m dem molaren Volumen und p_0^k und p_0 dem Dampfdruck der gebogenen und ebenen Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. Je mehr eine Oberfläche gebogen ist, umso größer ist der Dampfdruck [12].

Der Kontaktwinkel θ wird nach Young charakterisiert:

$$\sigma_{Fl} \cos \theta = \sigma_F - \sigma_{F-Fl} \quad (2.14)$$

Hierbei stehen die Indexbuchstaben Fl für Flüssigkeit und F für Fest. σ ist die Oberflächenspannung zwischen zwei Flächen.

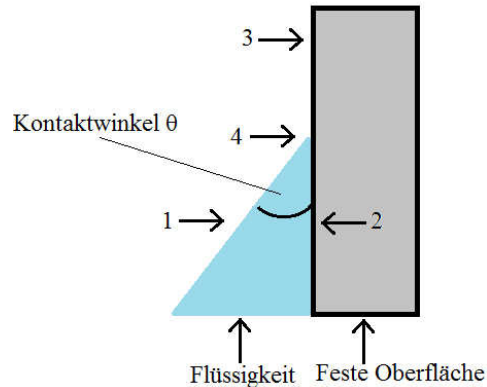


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels zwischen einer Flüssigkeit und einer festen Oberfläche, abgeändert aus [12].

Die Abbildung 2.10 zeigt eine Flüssigkeit in Kontakt mit einer Oberfläche. Die Punkte 1 bis 3 stellen dar, wo die in der Formel 2.14 beschriebenen Oberflächenspannungen auftreten. Der Punkt 1 (σ_{Fl}) ist die Oberflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und der Gasphase und Punkt 2 (σ_{F-Fl}) die zwischen Flüssigkeit und Festkörper. Punkt 3 (σ_F) zeigt die zwischen Festkörper und Gasphase. In Punkt 4 Treffen sich alle drei Phasen [12]. Die Kapillarkraft wird allgemein durch folgende Gleichung 2.15 berechnet, wobei r den Durchmesser der Kapillaren angibt oder durch den Abstand zweier Oberflächen l ersetzt werden kann [20].

$$F = 2\pi\sigma r \quad (2.15)$$

2.4 Röntgenstreuung

2.4.1 Grundlagen

Kristallgitter

Kristalle bestehen aus periodisch angeordneten Atomen oder Atomgruppen, welche als Gitterpunkt bezeichnet werden. In einem idealen Kristall sind diese identisch und wiederholen sich über große Distanzen [21, 11]. Kristallgitter können jedoch im Aufbau unterschiedlich sein. Zum Beispiel existieren Kristalle die kubisch flächenzentriert oder kubisch raumzentriert sind. Grundlage für den abweichenden Aufbau ist die sogenannte Einheitszelle oder primitive Zelle. Das Kristallgitter ist im Prinzip eine lückenlose Aneinanderreihung solcher Einheitszellen. Diese werden durch die Basisvektoren $\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$, als flächenmäßig kleinstmöglich aufgespannt. Die Basisvektoren zeigen, in der aufgespannten Einheitszelle, vom Ursprung aus auf die Vektorkoordinaten (n_1, n_2, n_3) der

Gitterpunkte [21]. Abbildung 2.11 zeigt ein aus Elementarzellen aufgebautes Kristallgitter.

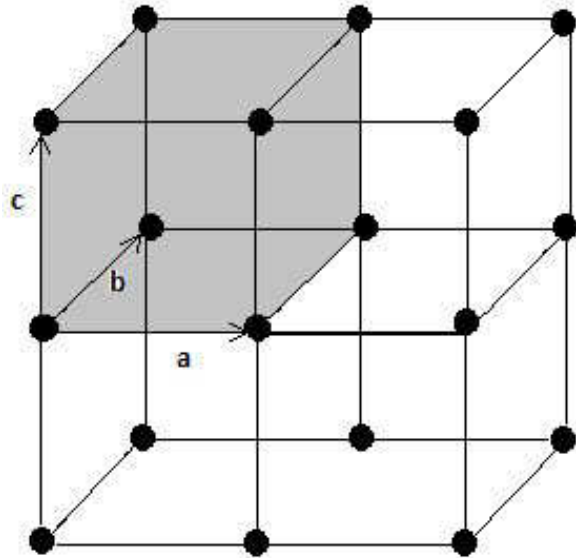


Abbildung 2.11: Aus Elementarzellen aufgebautes Kristallgitter, nach [21].

Netzebene

Normalerweise beziehen sich im Raum alle Punkte auf ein kartesisches Koordinatensystem mit den Basisvektoren $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$ und $\vec{e}_z$. Ein Kristall ist jedoch durch andere Basisvektoren definiert (siehe 2.4.1 Kristallgitter). Auf diese Vektoren bezogen spannt sich oftmals kein rechtwinkliges Koordinatensystem zwischen den Gitterpunkten auf. Die Netzebene beschreibt dieses System. Die Achsenabschnitte, an denen jede Netzebene eine Achse des Koordinatensystems schneidet, sind als Weißsche Koeffizienten bekannt und sind mit $m\vec{a}_1$, $n\vec{a}_2$, $p\vec{a}_3$ betitelt. Für eine Strukturanalyse ist es notwendig, die Richtung einer gestreuten Röntgenwelle festzustellen. daher ist es sinnvoller Netzebenen mit reziproken Werten zu kennzeichnen. Diese Millersche Indizes (h,k,l) genannten Werte verhalten sich zu den Achsenabschnitten wie $\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = h : k : l$ [21].

Das reziproke Gitter

Das reziproke Gitter eignet sich dazu, Beugungseffekte zu analysieren. Die Basisvektoren des reziproken Gitters sind definiert durch:

$$\vec{g}_1 = 2 \cdot \pi \cdot \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.16)$$

$$\vec{g}_2 = 2 \cdot \pi \cdot \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.17)$$

$$\vec{g}_3 = 2 \cdot \pi \cdot \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.18)$$

mit $m\vec{a}_1$, $n\vec{a}_2$, $p\vec{a}_3$ als Weißsche Koeffizienten. Der Translationsvektor $\vec{G}$ vom realen zum reziproken Gitter ist durch Gleichung 2.19 definiert. Somit definieren alle Gitterpunkte welche mit $\vec{G}$ erreicht werden können das reziproke Gitter. Jeder Gitterpunkt entspricht einer Ebene des realen Gitters, da die reziproken Gittervektoren senkrecht auf den entsprechenden Ebenen stehen [21].

$$\vec{G} = h \cdot \vec{g}_1 + k \cdot \vec{g}_2 + l \cdot \vec{g}_3 \quad (2.19)$$

Röntgenbeugung am Kristallgitter

Die Streuung von Röntgenstrahlen an einer Netzebene ist der Effekt der als Röntgenbeugung bekannt ist. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Strahlen elastisch sind und somit ohne Energieänderung streuen. Die Bedingung für elastische Streuung lautet:

$$k_{in} = k_{sc} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.20)$$

in der k der Wellenvektor der einfallenden und gestreuten Strahlen und λ die Wellenlänge ist [21, 3]. Beträgt der Wegunterschied Δ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge (Gleichung 2.21), so liegt eine konstruktive Interferenz im elastisch gestreuten Strahl vor. Ist diese Bedingung gegeben, so kann der Strahl grundsätzlich an jeder Kristallebene reflektiert werden. Diese Bedingung wird auch als Braggbedingung bezeichnet und berechnet sich allgemein nach Gleichung 2.22 und vektoriell nach 2.23. Der Einfallswinkel wird hier mit θ bezeichnet und d_{hkl} gibt den Abstand zweier paralleler Gitterebenen.

$$\Delta = 2d_{hkl}\cos(\theta) \quad (2.21)$$

$$2d_{hkl}\cos(\theta) = n \cdot \lambda \quad (2.22)$$

$$\Delta = d_{hkl} \cdot (\vec{k}' - \vec{k}_0) = n \cdot \lambda \quad (2.23)$$

Wenn $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}_0$ entspricht, so gilt $\vec{G} = \vec{K}$. Mit erfüllter Braggbedingung lässt sich eine Ewaldkonstruktion im reziproken Gitter durchführen. Diese Methode dient dazu die Richtung der Streuintensität zu bestimmen. Dazu wird der Vektor $\vec{k}$ ins reziproke Gitter übertragen und zwar so, dass seine Spitze auf einen Gitterpunkt zeigt. Um diesen

Punkt wird ein Kreis mit dem Vektor als Radius gezogen, bzw. im dreidimensionalen eine Kugel, auch Ewaldssphäre genannt. Dieser Kreis schneidet mindestens einen reziproken Gitterpunkt. Der Vektor $\vec{k}_s$ wird in das reale Gitter verschoben, wo er angibt in welche Richtung(en) die Streuintensität auftritt [21].

2.4.2 Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Die Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (grazing incidence small angle X-ray scattering: GISAXS) liefert Informationen, die über die ganze Probe gemittelt sind. Wegen des streifenden Einfalls ist GISAXS besonders Oberflächensensitiv. Es werden Röntgenphotonen, mit einer Wellenlänge 1,34 Ångström als dicht gebündelter, monochromatischer Strahl auf die Probe gerichtet. An der Oberfläche sowie im Inneren werden sie an den Atomen elastisch gestreut. Der Strahl kann dabei entweder reflektiert oder durch die Probe transmittiert werden (Abb. 2.12a). Bei der Reflexion wird zwischen gespiegelter Reflexion (spekulärer Reflex), wobei der Ausfallwinkel dem Einfallswinkel entspricht und Streuung unterschieden. An der Grenzschicht zwischen Probe und Substrat (oder Objekträger) kann ein transmittierter Strahl ebenfalls reflektieren oder transmittieren (Abb. 2.12b). Die reflektierten Strahlen können miteinander interferieren [3]. Bei GISAXS Messungen ist der Winkel des einfallenden Strahls fest (Winkel meistens: $< 5^\circ$) und nur die reflektierten Strahlen in einem kleinen Winkelbereich werden detektiert (Abb. 2.13), da der Winkel invers proportional zur Strukturgröße steht und damit die größe der Struktur bestimmt wird. Für die Auswertung wird die Intensitätenverteilung der diffusen Streuung im reziproken Raum betrachtet [22, 3]. die Intensität ist als Funktion von α_{in} und α_{sc} (α_{in} = Einfallswinkel, α_{sc} = Streuwinkel) dargestellt. Der Wellenvektor k gibt die Ausbreitungsrichtung einer Wellenfront an. Hierbei ist k_{in} der Wellenvektor des einfallenden Strahls und k_{sc} der des reflektierten. Die Größe Q entspricht der Oberflächenkomponente des gestreuten Wellenvektors und wird mit $Q = k_{sc} - k_{in}$ berechnet. Q identifiziert die Art der Reflexion, da $\alpha_{in} = \alpha_{sc}$ zu gespiegelter Reflexion und $\alpha_{in} \neq \alpha_{sc}$ zu Streuung führt [23, 3].

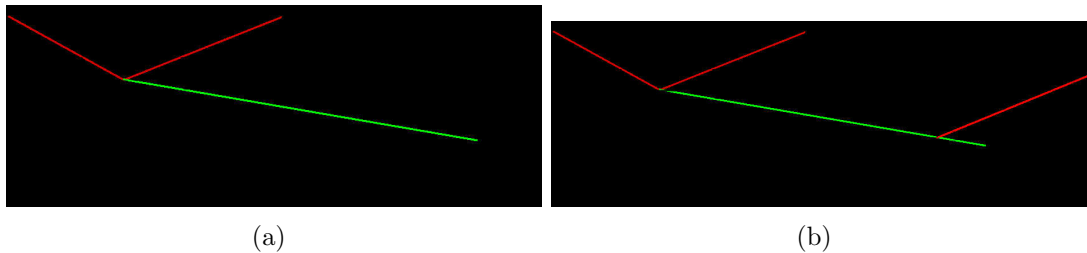


Abbildung 2.12: a) Der Strahl wird an der Oberfläche reflektiert oder transmittiert. b) Der transmittierte Strahl wird an der Grenzfläche erneut reflektiert oder transmittiert, nach [3]

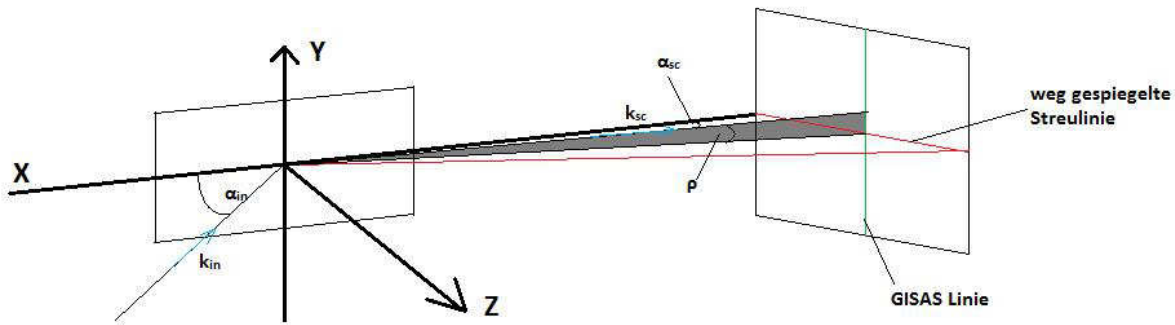


Abbildung 2.13: Die Unterschiedlichen Streugeometrien bei Streuung unter streifendem Einfall, nach [3].

Äußere Totalreflexion

Unterhalb eines bestimmten Winkel wird die auftreffende Welle nach außen total reflektiert. Grundlage dafür ist, dass bei den meisten Materialien der Brechungsindex n für Röntgenstrahlen kleiner als 1 ist. Der Winkel der Totalreflexion θ_c hängt vom verwendeten Material und der Art der Strahlung ab [3].

Diffuse Streuung

Trifft ein Strahl auf eine unregelmäßige Oberfläche oder Grenzschicht, so kann es weiterhin zu gespiegelter Reflexion oder Streuung kommen. In diesem Fall wird die Streuung als diffus bezeichnet. Das für die Detektion festgelegte Koordinatensystem bleibt bestehen, wobei weiterhin nur gestreute Strahlen entlang der X- Achse detektiert werden. Die Intensität gespiegelt reflektierter Strahlen ist erheblich schwächer als bei ebenen Grenzschichten [24].

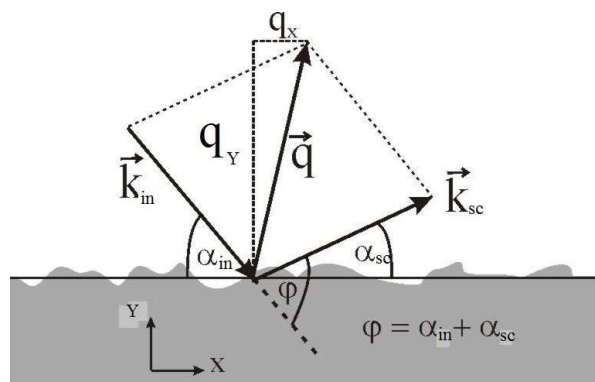


Abbildung 2.14: Streuung an einer unregelmäßigen Schicht, entnommen und abgeändert aus [24].

Ein Merkmal der diffusen Streuung ist es, dass ein Maxima (Peak) bei den Intensitäten auftaucht, welcher Yoneda- Peak genannt wird. Er wird durch den Yoneda- Effekt hervorgerufen. Dabei sind entweder der Einfall- oder der Ausfallwinkel gleich dem Winkel der Totalreflexion [3, 24]. Unter dieser Bedingung wird die Amplitude der transmittierten Welle an den inneren Lagen der Probe verstärkt. Jede Lage mit anderer Elektronendichte weist ihren eigenen charakteristischen Yoneda- Peak auf [25, 26].

2.4.3 Bornsche Näherung mit gestörten Wellen

Das Prinzip der Bornschen Näherung mit gestörten Wellen (Distorted Wave Born Approximation: DWBA) sieht vor, dass eine Probe mit einem System aus unregelmäßigen Grenzsichten bei der Auswertung in zwei Anteile zerlegt wird. In ein ideales System mit glatten Grenzsichten und in einen Störanteil. Mit dem idealen System wird nach wie vor die Struktur der Probe analysiert. Der Störanteil gibt dabei Aufschluss über die Rauigkeit sowie die Inhomogenität der Grenzsichten und ihren Einfluss auf den Streuprozess. Durch die Separation ist es möglich, beide Anteile unabhängig zu berechnen [24]. Bei der Betrachtung mit der DWBA sind vier verschiedene Streumethoden an Proben auf einer glatten Substratoberfläche möglich (Abb2.15): Die Erste ist die direkte Streuung durch die Probe und ist der klassische Bornsche Fall. Die anderen drei Fälle beschreiben die Reflexion an einer Störung oder an der Substratoberfläche [22].

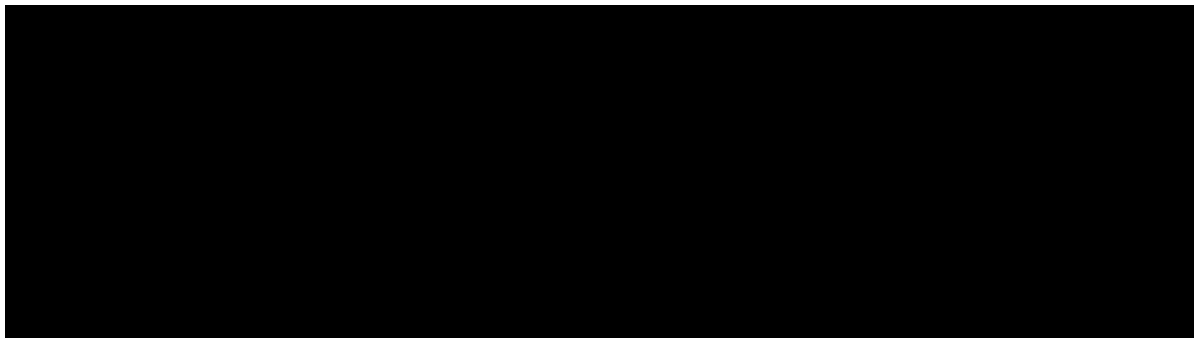


Abbildung 2.15: Die vier möglichen Streumethoden durch die Betrachtung der Bornschen Näherung mit gestörten Wellen, nach [22].

3 Instrumente

3.1 Rasterelektronenmikroskop

3.1.1 Anwendung

Aufgrund von Beugungseffekten können Strukturen nur aufgelöst werden, wenn sie größer sind als die Wellenlänge des zur Abbildung verwendeten Lichts. Lichtmikroskope reichen zur Untersuchung von Nanostrukturen nicht mehr aus. Daher wird auf das Elektronenmikroskop zurückgegriffen. Elektronen haben eine kleinere Wellenlänge und können somit die Auflösung auf bis zu 0,1 nm erhöhen.

3.1.2 Aufbau

In einem Elektronenmikroskop (Abb. 3.1) wird die Probe mit einem Elektronenstrahl abgetastet und aus den zurückgestreuten Elektronen ein Bild der Probenoberfläche erstellt. Die Probe, der Elektronenstrahl und die Detektoren sind dabei von einem Ultrahochvakuum umgeben, welches mittels einer Turbomolekularpumpe aus einem Vorvakuum erzeugt wird. Ohne UHV kann kein Elektronenstrahl erzeugt oder aufrechterhalten werden. In einer mit Gas gefüllten Kammer würde es aufgrund der hohen Beschleunigungsspannungen zu Ionisierung einiger Gasmoleküle kommen, was zu einer Bildung von Lichtbögen führen würde. Der Elektronenstrahl wird (klassisch) mit einer Glühkathode aus Wolfram, oder (modern) mittels Feldemissionskathoden erzeugt. Durch eine als Elektronenlinse fungierende elektromagnetische Spule wird der Elektronenstrahl fokussiert. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, so entstehen zwei Arten von Elektronen: Rückstreuelektronen (RE) und Sekundärelektronen (SE). Durch elastische und inelastische Stöße abgelenkte und abgebremste Elektronen sind Rückstreuelektronen. Inelastisch gestreute RE verlieren bei der Streuung an Energie und sind schwer ablenkbar. Es ist kein Ansaugen von RE durch den Kollektor des Detektors möglich. Sekundärelektronen entstammen aus einer Schicht etwa 100 nm - 1000 nm tief in der Probenoberfläche und werden durch inelastische Stöße erzeugt. Sie sind leicht ablenkbar und werden vom Kollektor des Detektors durch einen Potentialunterschied angezogen. Daher sind die SE jene Elektronen, aus denen das Bild generiert wird. Als Detektoren für die SE werden Szintillations-Photomultiplier verwendet. Es sind mehrere Detektoren um die Probe angeordnet, um SE aus verschiedenen Richtungen und Oberflächenschichten zu erfassen [2, 28].

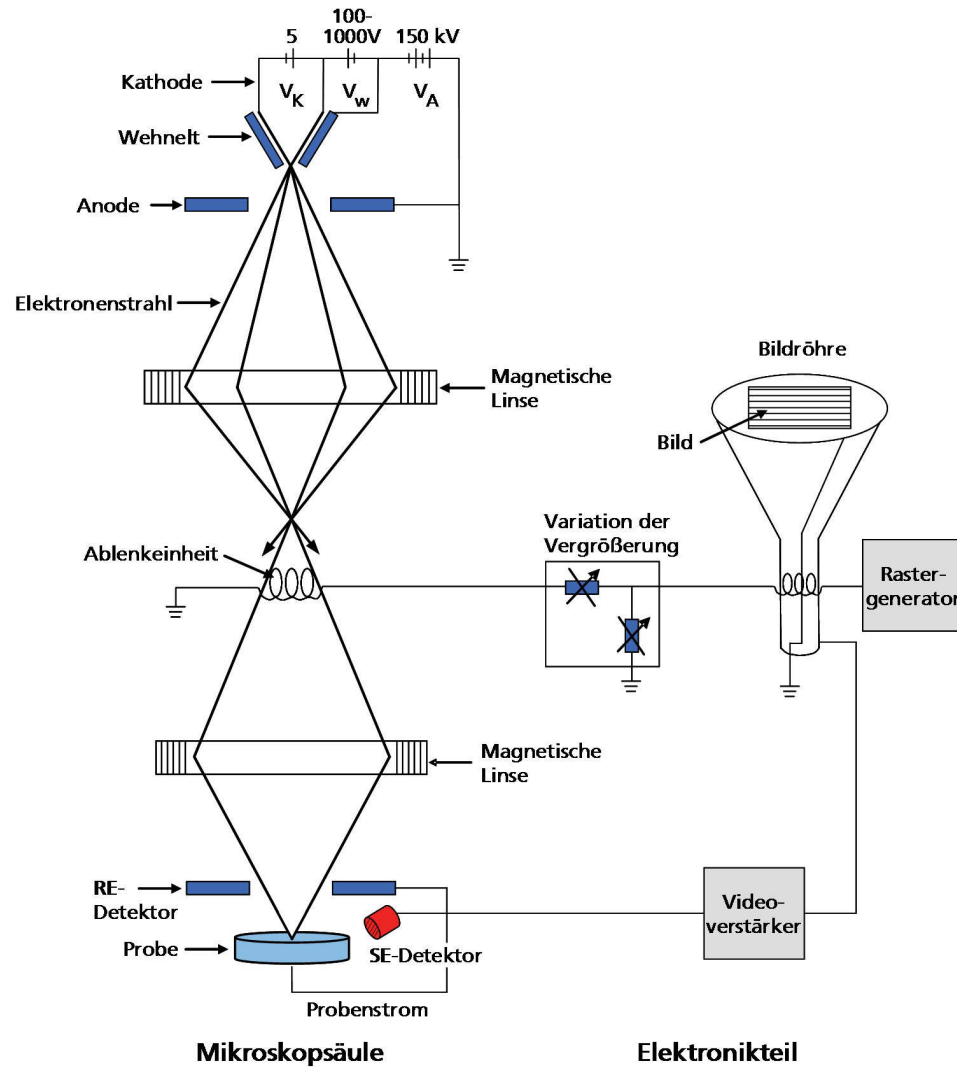


Abbildung 3.1: Aufbau eines Elektronenmikroskops, Entnommen aus [27].

3.1.3 Komponenten

Elektronenquellen

Glühkathode Das einfachste Prinzip für die Erzeugung eines Elektronenstrahls bietet die in Abb. 3.2 dargestellte Elektronenstrahlröhre, auch Braun'sche Röhre genannt. In einem evakuierten Glaskolben befindet sich an einem Ende eine Kathode und am anderen Ende eine Anode. Die Erwärmung der Kathode erlaubt den Elektronen die Überwindung der Austrittsarbeit. Mit dem Anlegen einer Spannung zwischen Kathode und Anode werden die Elektronen zur Anode hin beschleunigt. Der Grad der Beschleunigung hängt dabei von der Größe der angelegten Spannung ab, wobei diese bei der Transmissionselektronenmikroskopie zwischen 60kV und 400kV und bei der Rasterelektronenmikroskopie zwischen 5kV und 30kV liegt [2]. Aufgrund des Zusammenhangs von Beschleunigung und Anodenspannung wird diese Spannung als Beschleunigungsspannung bezeichnet. In der Anode ist eine Öffnung eingelassen, welche es dem Elektronenstrahl erlaubt, aus der Elektrodenanordnung auszutreten.

Als Kathode dient ein Draht, welcher entweder direkt oder indirekt beheizt wird. Bei direkter Beheizung wird der Draht durch einen ihn durchfließenden Strom erhitzt, bei indirekter Beheizung ist der Kathodendraht von einer stromdurchflossenen Heizwendel umgeben. Der Kathodendraht sowie die Heizwendel sind wegen seines hohen Schmelzpunktes in der Regel aus Wolfram gefertigt. Die Beschleunigungsspannung berechnet sich wie folgt:

$$U_B = \sqrt{\frac{m_e \cdot v}{2 \cdot e}} \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt U_B die Beschleunigungsspannung, m_e die Elektronenmasse, e die Elementarladung und v die Elektronengeschwindigkeit [2, 28].

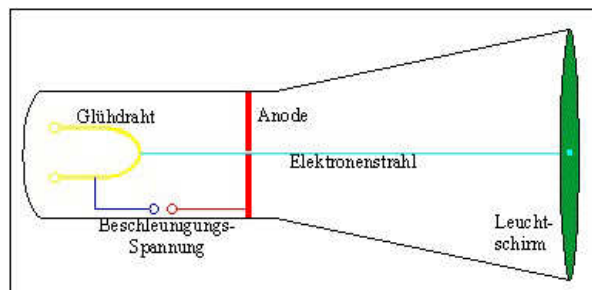


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau einer Glühkathode, entnommen aus [29].

Feldemissionskathode Eine weitere Methode für die Erzeugung eines Elektronenstrahls ist die in Abb.3.3 zu sehende Feldemissionskathode. In einem Ultrahochvakuum befindet sich eine Wolframspitze mit sehr geringem Krümmungsradius. Durch Anlegen einer Spannung werden Elektronen aus dem Wolframdraht herausgezogen. Für den Aufbau sind zwei Anoden notwendig, wobei die Beschleunigungsspannung zwischen der zweiten Anode und dem Wolframdraht anliegt und die erste Anode die Stärke der Elek-

tronenemission kontrolliert. Dazu wird dort eine positive Spannung von 2kV angelegt. Feldemissionskathoden bieten einige Vorteile gegenüber anderen Kathoden wie z.B. der Glühkathode. Die Helligkeit ist bis zu 1000 mal größer und aufgrund der geringeren Fläche, aus der die Elektronen emittieren, entsteht ein dünnerer Elektronenstrahl. Dadurch ergibt sich eine höhere Auflösung. Hinzu kommt, dass die Lebensdauer gegenüber Glühkathoden 100 mal länger ist. Als Nachteil ist jedoch zu beachten, dass Feldemissionskathoden ein höheres Vakuum benötigen als andere Kathoden. Das minimal benötigte Vakuum liegt bei etwa 10^{-8} Pa. Dadurch wird der Aufbau eines mit dieser Methode betriebenen Elektronenmikroskops komplexer und dadurch teurer [2].

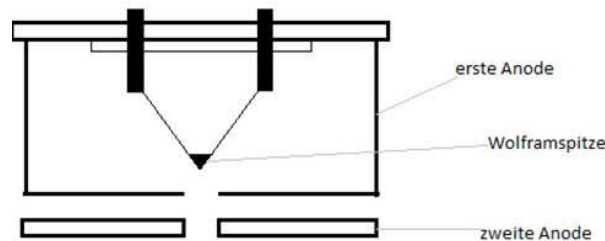


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer Feldemissionkathode, nach [2].

Thermisch unterstützte Feldemission Die thermische Feldemission erfolgt durch Heizen der Kathode. Als Kathodenmaterial werden am häufigsten Wolfram und Lanthanhexaborit - Kristalle (LaB_6) verwendet. Wolfram verfügt über eine Austrittsenergie von 4,5 eV und hat eine Betriebstemperatur von 2700 K, bei LaB_6 betragen die Kenndaten 2,4 eV und 1700 K. Wegen ihres verglichen mit LaB_6 (abb.3.4) großen Krümmungsradius von bis zu 0,1 mm werden die Elektronen beim Austritt aus der Wolframkathode breiter gestreut, was einen größeren Strahldurchmesser zur Folge hat. Bei der LaB_6 - Kathode liegt der Krümmungsradius im μm Bereich. Der Vorteil der LaB_6 - Kathode ist ihre Betriebsdauer von etwa 500 Stunden. Als Nachteile gelten jedoch, dass ein Vakuum von 10^{-4} Pa für den Betrieb benötigt wird und der Kristall kann schon durch leichte Temperaturschwankungen schwer beschädigt werden. Wolframkathoden haben dagegen eine Betriebsdauer von 100 Stunden und benötigen ein Vakuum von 10^{-2} Pa [30].

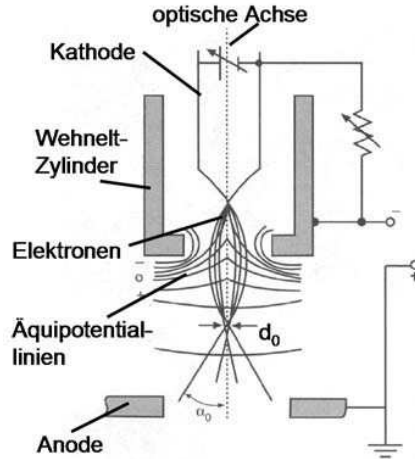


Abbildung 3.4: Schema einer Elektronenquelle mit thermisch unterstützter Feldemission, entnommen aus [30].

3.1.4 Elektronenlinsen

Zur Fokussierung des Elektronenstrahls im Brennpunkt werden Elektronenlinsen benötigt. Als einfachste Realisierung einer solchen Linse dient eine Spule, welche ein elektromagnetisches Feld erzeugt. Elektronen werden in einem EM- Feld aufgrund der Lorentzkraft abgelenkt. Der Elektronenstrahl durchläuft die Spule mittig und wird dort gehalten und verschmälert[2]. Die Stärke der Brechkraft beträgt näherungsweise

$$\frac{1}{f} = N \cdot I, \quad (3.2)$$

wobei N der Anzahl der Windungen und I dem Strom der die Spule durchfließt entspricht. Das Magnetfeld berechnet sich aus:

$$H_{ges} = H_z + H_r, \quad (3.3)$$

Mit H_z als Komponente parallel zur Z- Achse und H_r als Komponente senkrecht zur Z- Achse. Die Lorentzkraft entspricht:

$$F_L = -q \cdot (v \times B). \quad (3.4)$$

[28].

Elektromagnetische Linsen werden so gestaltet, dass sie nur im Axialbereich ein homogenes Magnetfeld erzeugen, denn nur dort ist die Linsenwirkung notwendig. Sie bestehen aus einer gewickelten Spule umgeben von einem Mantel aus ferromagnetischen Material wie z.B. Eisen. Als Pohlschuhsystem der Linse dient als einfachste Anordnung ein rotationssymmetrischer Spalt im Mantel. Die Pohlschuhe haben dadurch die Gestalt einer Hohlzylinderscheibe. In heutigen Elektronenmikroskopen ist das Pohlschuhsystem eine herausnehmbare Einheit und besteht aus zwei Pohlschuhen. Dabei ist der Obere näher

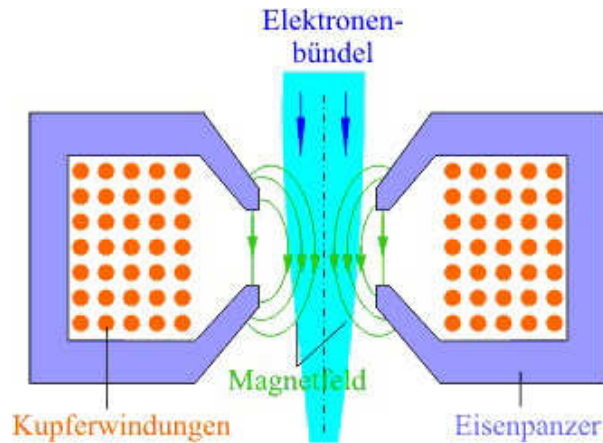


Abbildung 3.5: Elektronenlinse, entnommen aus [31].

an der Elektronenstrahlquelle als der Untere. Durch das Material und die Proportionen werden die Qualität der Linse sowie ihre Abbildungsfehler bestimmt (Abb.3.5). Das Magnetfeld wird durch einen Gleichstrom erzeugt, welcher die Wicklungen durchfließt und tritt nur zwischen den Pohlschuhen aus der Ummantelung heraus. Dort findet die Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl statt. Der Gleichstrom der Spule (Linsenstrom I_F) regelt die Brechkraft der Linse: Je größer der Strom, umso kürzer ist die Brennweite. Für ein bestmögliches Auflösungsvermögen wird eine kurze Brennweite benötigt. Um die Auflösung stabil zu halten muss der Linsenstrom sehr genau konstant gehalten werden (Bsp.: I_F von 0,2A muss auf 200 nA konstant gehalten werden). Eine an die Spule angelegte Referenzspannung regelt den Linsenstrom [32].

Aperturblende

Aperturblenden werden eingesetzt um den Durchmesser des Elektronenstrahls zu begrenzen oder herausgelöste Elektronen einzufangen. Sie bestehen aus einer Metallscheibe mit einem Loch in der Mitte. Der Durchmesser des Loches hängt von der Funktion und Einbauposition der Blende ab und beträgt etwa $30\mu\text{m}$ bis $1000\mu\text{m}$ [2].

Linsenfehler

Durch die Beschaffenheit der Elektronenlinse und physikalische Effekte können genau wie bei optischen Linsen Abbildungsfehler entstehen. Zu diesen zählen sphärische, chromatische, Beugung und Astigmatismus.

Sphärische Fehler Der Elektronenstrahl kann nicht exakt im Brennpunkt fokussiert werden. Dies kommt dadurch zustande, dass achsenferne Strahlen stärker abgelenkt werden als achsennahe. Zur Korrektur dieses Fehlers werden die achsenfernen Strahlen ausgeblendet [33].

Chromatische Fehler Elektronen unterschiedlicher Energien werden an verschiedenen Stellen fokussiert. Um dem Vorzubeugen, muss die Energieverteilung der Elektronen schon in der Elektronenquelle geregelt werden, oder es muss ein Monochromator zwischen Quelle und Linse eingesetzt werden [33].

Beugungsfehler Beugungsfehler sind nicht kompensierbar. Die Ursache dafür ist die Beugung der Elektronen an der Aperturblende wodurch Wellenamplituden um den Fokus herum zu beobachten sind. Dieser Fehler ist jedoch nur bei höheren Auflösungen bemerkbar [33].

Astigmatismus Astigmatismus tritt auf, wenn die Linse nicht exakt rotationssymmetrisch ist. Dies führt zu unterschiedlichen Linsenstärken senkrecht zur Elektronenstrahlrichtung. Die Ursache für diesen Fehler entsteht bei der Herstellung der Linsen. Kompensierbar ist Astigmatismus durch elektromagnetische Felder von Zusatzlinsen, auch Stigmatoren genannt [2, 33].

Detektor

In einem klassischen Elektronenmikroskop treffen die SE auf eine fluoreszierende Platte, wo sie durch Wechselwirkung mit dem Plattenmaterial ein Bild erzeugen. Bei modernen Elektronenmikroskopen ist die Bildgenerierung wesentlich komplexer und genauer. Eine Anode dient als Kollektor der SE ansaugt. Durch eine Öffnung gelangen diese dann in die Szintillationskammer, wo sich durch Stöße mit dem Szintillatormaterial Elektronen-Loch Paare bilden. Ein Teil rekombiniert unter Emission eines Photons. Die Photonenausbeute hängt von der Energie der Elektronen ab. Die Photonen werden in einem Photomultiplier vervielfacht. Aus dem elektrischen Signal des Detektors wird das Bild erzeugt. Abb. 3.6 zeigt den Aufbau des häufig verwendeten Everhart-Thornley-Detektors [28].

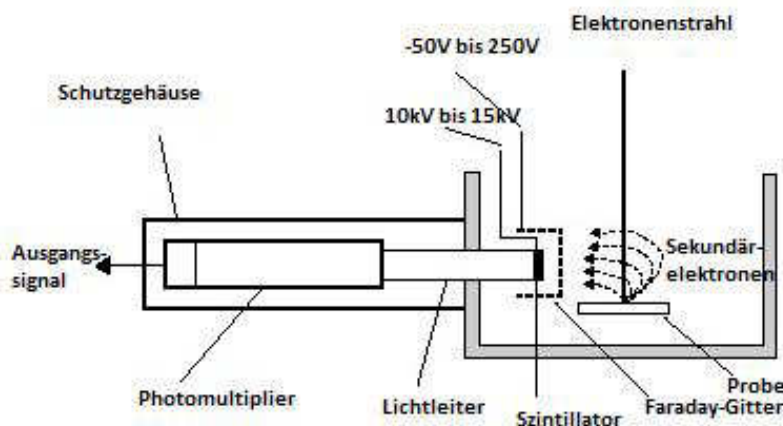


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Everhart-Thornley-Detektor, entnommen und abgeändert aus [34].

3.1.5 Varianten des Elektronenmikroskops

Transmissionselektronenmikroskop Das TEM bietet eine hohe Auflösung ($> 0.1 \text{ nm}$), und eignet sich zur Analyse dünner Proben bis zu $1 \mu\text{m}$ Dicke. Mittels Durchstrahlung können Aufschlüsse über den inneren Aufbau wie z.B. Gitterstruktur oder Fehler im Gitter erhalten werden. Die Elektronen werden im TEM mit einer Spannung von 40kV bis hin zu einigen MV beschleunigt und mit einer Glühkathode oder Feldemissionskathode erzeugt. Kondensatoren dienen als Elektronenlinse. Die Abbildung wird durch elastisch gestreute Elektronen erzeugt. Als Detektor wird am Häufigsten ein fluoreszierender Schirm verwendet. Die Präparation der Proben ist aufwendig, da sie besonders dünn sein müssen um in Transmission arbeiten zu können [28].

Rasterelektronenmikroskop Das REM bietet die Möglichkeit einer Abbildung der Probenoberfläche. Die notwendige Beschleunigungsspannung des REMs ist geringer als die des TEMs und beträgt ca. 2kV- 30kV. Das REM bietet große Schärfentiefe und eignet sich für die Untersuchung großer, kompakter Proben. Für die Probenpräparation muss die Probenoberfläche von organischen Verbindungen befreit werden, da diese unerwünschte Aufladungseffekte verursachen [28].

3.2 Röntgenkleinwinkeldiffraktometer GALAXI

Für Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS) wird das Röntgenkleinwinkeldiffraktometer GALAXI (Gallium Anode Low- Angle X- ray Instrument) genutzt. Es wurde speziell für solche Messungen optimiert. Die Funktionsweise beruht auf den in Kapitel 2.4 beschriebenen Prinzipien. Der gesamte Strahlweg sowie der Probenort des Instruments befinden sich im Vakuum. Der Probe stehen 2 Translations- und 2 Rotationsfreiheitsgrade als Orientierung im Strahl zur Verfügung. GALAXI dient unter Anderem der Analyse der Struktur von selbstorganisierten Nanopartikelanordnungen, der Größenverteilung von Nanopartikel in Lösung, der Porosität von Beschichtungen, sowie der Struktur von Flüssigkeiten [35].

Das GALAXI besteht aus mehreren Komponenten welche wie in Abbildung 3.7 dargestellt angeordnet sind. Zum Schutz der Anwender vor Strahlung ist das Instrument in zwei Räume aufgeteilt. Abschnitt 1 zeigt die Röntgenquelle mit zugehöriger Röntgenoptik und dem Monochromator. Durch Quelle und Optik wird ein gerichteter Röntgenstrahl erzeugt, der anschließend in die evakuierte Apparatur eintritt. Dort trifft er zuerst auf den Monochromator, welcher sich noch im selben Raum befindet. Als Nächstes wird er durch einen Kollimator (2) in den Probenort (3) geleitet und zuletzt auf den Detektor (5). Der Strahlweg (4) zwischen Probenort und Detektor ist in seiner Länge justierbar [35, 36].

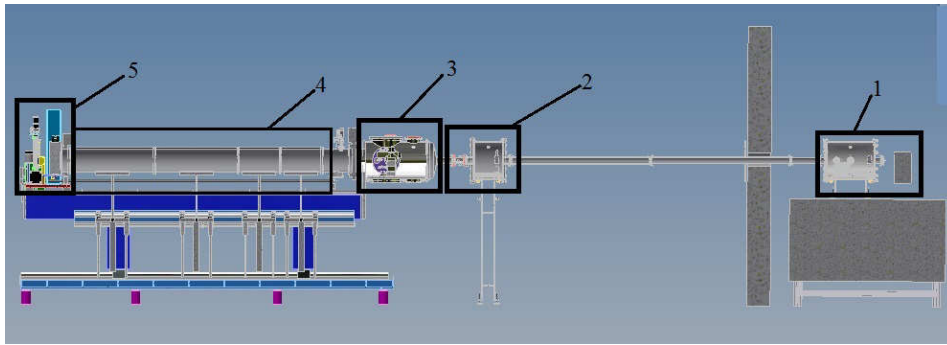


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des GALAXI und seiner Komponenten, entnommen aus [36].

3.2.1 Röntgenquelle

Die Erzeugung von Röntgenphotonen erfolgt durch den Beschuss eines Targets mit Elektronen. Dabei regen die gerichteten Elektronen ein Elektron im Target dazu an aus der K-Schale auf eine höhere zu springen, wodurch ein Photon emittiert wird. In der Regel besteht das Target aus einem Kristall oder einer Platte aus Metall. Beim Auftreffen der Elektronen werden nicht nur Röntgenstrahlen, sondern auch thermische Energie freigesetzt. Dadurch altert das Targetmaterial, bis es nicht mehr verwendbar ist. Bei der im GALAXI verwendeten Flüssigmetall-Röntgenquelle METALJET wird dieses Problem umgangen. An Stelle eines festen Targets wird hier ein flüssiger Strahl mit hoher Geschwindigkeit verwendet. Dadurch wird ein Röntgenstrahl erzeugt, der über längere Betriebszeiten hinweg kontinuierlich bleibt [37]. Das Flüssigmetalltarget besteht aus Gallium, Indium und Zinn und erzeugt eine ungerichtete 9,4 keV K_{α} - sowie eine 70 KeV Bremsstrahlung. In der Röntgenoptik wird die Bremsstrahlung absorbiert und die 9,4 KeV Strahlung als gerichteter Strahl reflektiert [36]. Die Optik besteht aus zwei mehrfach beschichteten, parabolischen Spiegeln, welche auch als Monochromator dienen [38].

3.2.2 Monochromator

Durch den Monochromator wird ein ausreichend paralleler Röntgenstrahl mit nur einer Wellenlänge erzeugt. Er besteht aus einem Kristall oder einem mehrfach beschichteten Spiegel, sowie aus Blenden [25]. Durch die Blenden kann zusätzlich noch unerwünschte Streustrahlung ausgefiltert werden. Die Aufspaltung der Wellenlängen am Kristall oder Spiegel beruht auf dem Effekt der Beugung. Beim Eintritt in ein anderes Medium oder der Reflexion an einem Spiegel werden Strahlen mit verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich stark abgelenkt [36, 26].

3.2.3 Kollimator

Trifft der Strahl direkt auf die Probe und anschliessend auf den Detektor ist es nur schwer möglich, die unter kleinem Winkel gestreuten Strahlen vom direkt durch die Probe ge-

gangenen Strahl zu unterscheiden. Ihre Intensität ist viel zu gering. Dieses Problem wird dadurch verursacht, dass eine hohe Divergenz vorliegt. Um die Strahlen zu unterscheiden, muss die Divergenz möglichst klein gehalten werden. Dazu wird ein Kollimator genutzt. Dieser besteht aus einer Anordnung von Punkt- oder Spaltblenden (Abb.3.8) welche der Strahl passieren muss, bevor er auf die Probe trifft. Durch einen Kollimator mit Punktblenden wird der Strahl in eine Kreis- oder Ellipsenform gebracht. Es wird nur ein kleiner Punkt der Probe bestrahlt und die Streuung verhält sich zentrosymmetrisch um diesen Punkt. Die Punktkollimation hat zwei Nachteile: Zum Einen ist die Intensität der Streuung auf Grund der Größe der bestrahlten Fläche sehr klein, zum Anderen hat diese Kollimation zur Folge, dass die Auflösung schwächer wird. Letzteres kann jedoch durch eine Erweiterung des Abstandes vom Detektor zur Probe ausgeglichen werden. Eine Spaltblende

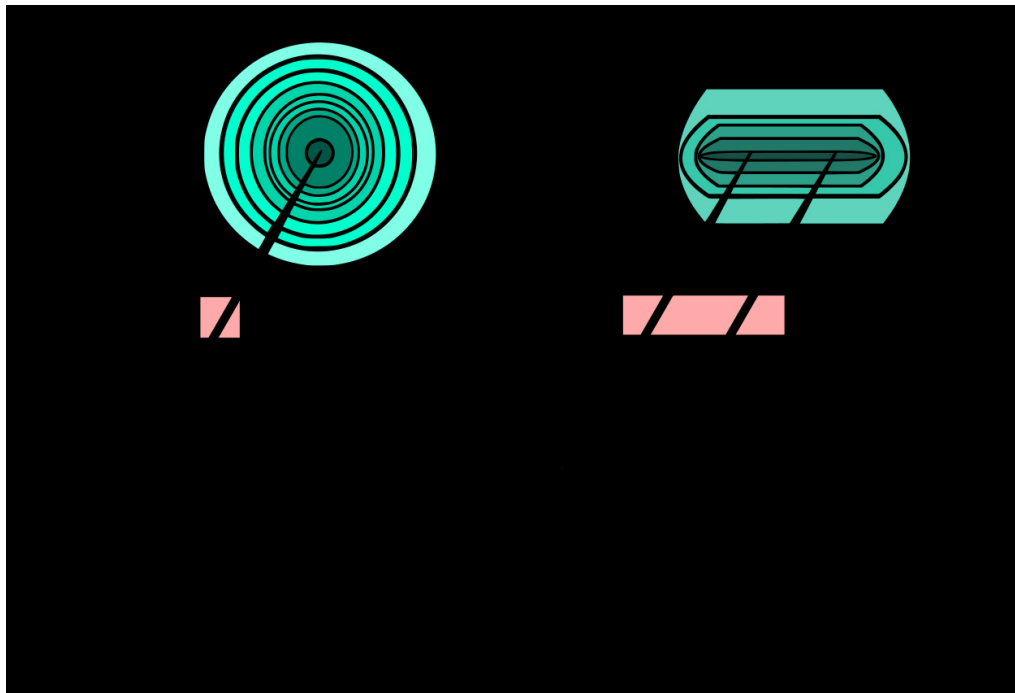


Abbildung 3.8: Prinzip eines Kollimators mit Lochblenden und eines mit Spaltblenden, nach [26]

begrenzt den Strahl nur in einer Dimension. Damit ist das angestrahlte Probenvolumen etwa 50 bis 100 mal größer als bei Punktblenden. Die Intensität erhöht sich dabei um den selben Wert. Welche Kollimation zum Einsatz kommt, hängt jedoch meistens von der Art der Messung oder der Probe ab. Instrumente mit Punktkollimation sind notwendig, wenn die Orientierung oder die Oberfläche einer Probe analysiert wird. Für isotropie Systeme wie Dispersionen und Emulsionen sind Instrumente mit Spaltkollimation besser geeignet [26]. Im GALAXI besteht der Kollimator aus zwei Spaltblendensystemen. Das erste Blendensystem befindet sich wenige Zentimeter hinter dem Monochromator und das zweite 4 Meter weiter in Richtung des Probenorts [38].

3.2.4 Probenort

In einer Kammer hinter dem Kollimationssystem befindet sich ein beweglicher Sockel (Abb.3.9). Dieser kann in seiner Höhe und senkrecht zum Strahl verfahren sowie gekippt und gedreht werden. Ein Versatz parallel zum Strahl ist nicht möglich. Durch die Einstellung der Höhe und der senkrechten Position wird die Probe in den Strahl gebracht. Wird der Sockel gekippt, ist es möglich die Probe unter verschiedenen Winkeln zu analysieren [38]. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass nicht jede Probe auf dem Sockel fixiert werden kann oder muss, weswegen die Kippung nicht immer möglich ist. Der Probenort ist evakuiert, da der Strahl nur mit der Probe interferieren soll [26].

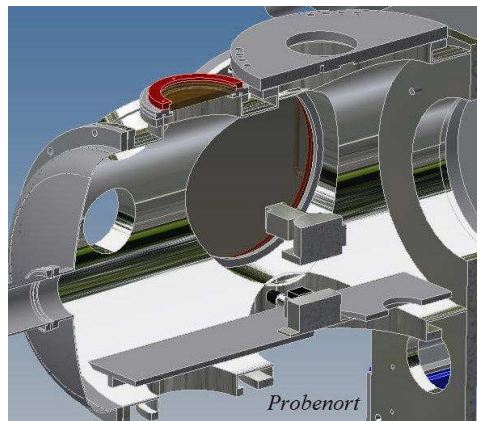


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Probenort des GALAXI, entnommen aus [36].

3.2.5 Beam stop

Der Beam stop verhindert, dass der transmittierte Strahl auf den Detektor trifft. Der intensive Strahl kann eine Rückstreuung mit dem Detektormaterial verursachen, welche die weniger intensiven Strahlen überschatten würde. Manche Detektortypen können auch beschädigt oder zerstört werden. Als Beam stop sind zwei verschiedene Varianten in Nutzung. Als einfachste Lösung wird ein dichtes Material wie Blei oder Wolfram in den Strahl gebracht, welches diesen komplett blockiert. Bei der zweiten Variante besteht der Beam stop aus Schichten aus transparentem Material. Bei jedem Durchgang durch eine Schicht tritt keine Dämpfung auf. Diese Variante bietet den Vorteil, dass die Intensität und Position des Strahls damit zeitgleich überwacht werden kann. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Interferenz mit dem transparentem Material zur Hintergrundstrahlung beiträgt [26]. Der Beam stop des GALAXI ist ein Aluminiumzylinder mit 5 mm Durchmesser welcher den Strahl abschwächt, jedoch nicht völlig blockt [38].

3.2.6 Detektor

Auf einer Fläche von $169 \times 179 \text{ mm}^2$ befinden sich eine Millionen einzelne Silizium Detektoren mit einer Pixelgröße von $172 \times 172 \mu\text{m}^2$. Jeder Pixel ist in der Lage bis zu 10^6 Ereignisse pro Sekunde zu zählen. Hier entspricht jeder einzelne Silizium Detektor einem Pixel (Abb.3.10). Der Detektorabstand kann zwischen 80 und 350 cm variiert werden [35, 38]. Die Silizium Detektoren gehören zu den Halbleiterdetektoren und sind in der Lage einfallende Röntgenphotonen direkt zu detektieren. Treffen diese auf das Halbleitermaterial entstehen Ionenpaare mit einem Energieunterschied zur Hintergrundstrahlung. Zu jedem Sensorpixel gehört eine Auslese-Schaltung (Readout Pixel). Sie besteht aus Kontaktstellen aus Indium und aus einer Schaltung aus Operationsverstärkern (OP). Die Signale gelangen über den Kontakt zu den OPs. Verstärkt werden nur die Signale, welche über einer festgelegten Schwelle oder dem Hintergrund liegen. Dadurch werden nur die Ereignisse durch die gestreuten Strahlen selektiv angezeigt [26, 38].

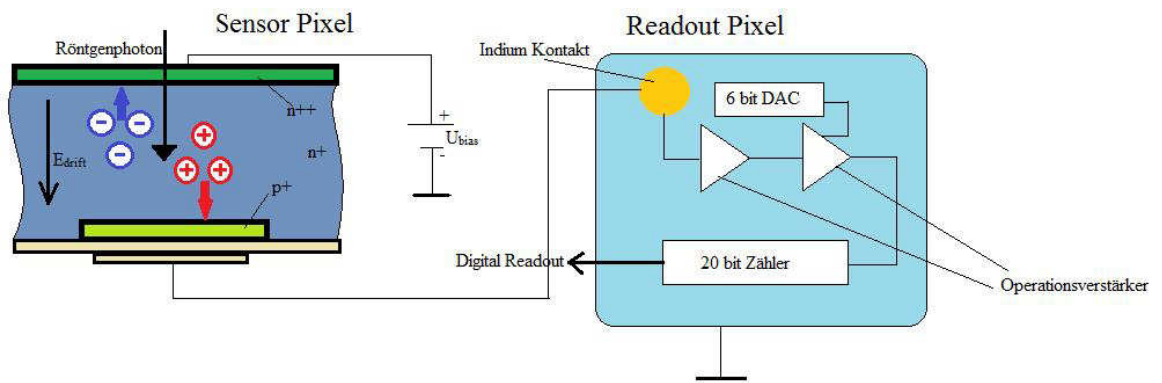


Abbildung 3.10: Darstellung eines Sensor- und eines Readout Pixels, nach [38]

4 Auswertung

4.1 Probenherstellung

4.1.1 Nanopartikel

Die verwendeten Nanopartikel sind bei der Firma Ocean NanoTech LLC kommerziell erhältlich. Sie sind bei einer Konzentration von 25 mg/mL in Toluol dispergiert. Bei allen Proben wurde der Batch mit der Nummer 072012 verwendet. Die für die Bildung der Makrokristalle verwendeten Nanopartikel haben eine sphärische Form mit einem Durchmesser von 15 nm. Jeder einzelne Nanopartikel besteht aus Phasen von Maghemit, Magnetit und Wüstit, wobei Maghemit den größten Anteil ausmacht und die beiden anderen Eisenoxide nur in geringen Mengen vorhanden sind. Abbildung ?? zeigt Nanopartikel welche sich nicht in einem Kristall, sondern in einer dünneren Lage um diese angeordnet haben. Durch Selbstorganisation ordnen sie sich auf einem Substrat aus Silizium in hexagonal geordneten Bereichen an. Die Makrokristalle werden durch das im Folgenden beschriebene Verfahren erzeugt.

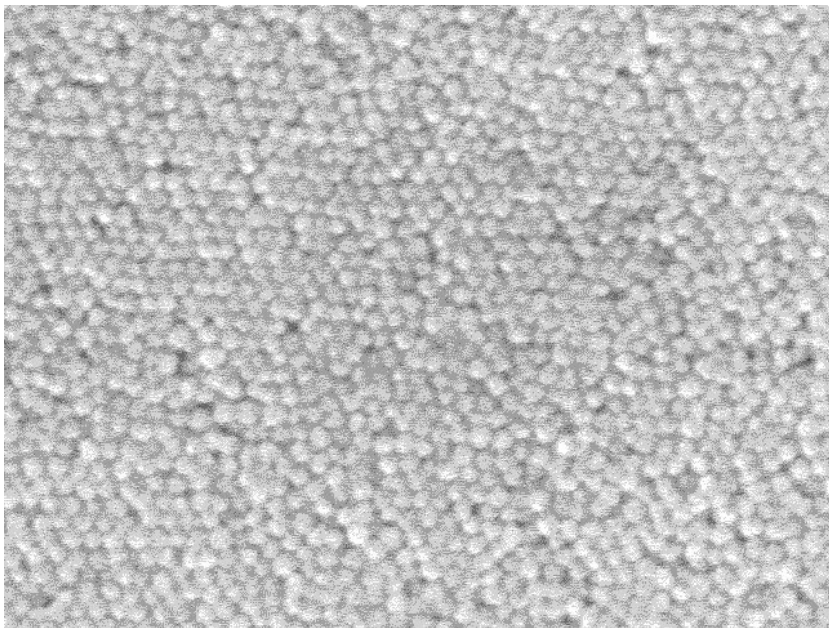


Abbildung 4.1: Nanopartikel in einer dünnen Schicht auf einem Si- Substrat, aufgenommen mit einem REM.

4.1.2 Herstellung der Makrokristalle

Durch Selbstorganisation können dreidimensionale Nanopartikel Anordnungen entstehen. Diese werden ab einer Größe von mindestens $300\text{ }\mu\text{m}$ in der längsten und mindestens $100\text{ }\mu\text{m}$ in der kürzesten Seite als Makrokristall gezählt. Um die Substrate von organischen Verunreinigungen zu säubern werden diese in einem Ultraschallbad zuerst mit Aceton und da dieses nicht rückstandsfrei verdunstet, anschließend mit Ethanol für je 20 Minuten behandelt [12]. Das Probenröhrchen wird mit Aceton, Ethanol und Toluol gespült. Das Toluol hat die Eigenschaft die mit Ölsäure überzogenen Nanopartikel gut zu benetzen, wodurch ein Anhaften der Np am Röhrchen reduziert wird [12]. Danach werden $50\text{ }\mu\text{L}$ der Suspension in ein Probenröhrchen pipettiert (Abb.4.2a) und für 2 Stunden zentrifugiert. Die dafür verwendete Zentrifuge ist die Fresco 21 von Heraeus. Diese verfügt über eine Temperaturregelung von -9°C bis 40°C und einem Drehzahlbereich von 300 U/min bis 14800 U/min . Mit dem hier eingebauten Rotor steht damit eine maximale Beschleunigung von 21100 g zur Verfügung. Bei der Zentrifugation wirkt die Zentripetalkraft auf die Suspension ein, wodurch sich aufgrund der unterschiedlichen Massenträgheit die schwereren Nanopartikel als Sediment am Boden absetzen [39]. Das Lösemittel scheidet sich als sichtbarer Überstand ab (Abb.4.2b). Nach Abnahme des Überstandes wird das Si- Substrat ($2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) mit der polierten Seite zu Probenröhrchenwand hin ins Sediment geschoben. Wie in Abbildung 4.2c dargestellt, zieht sich aufgrund der Kapillarkwirkung das Sediment zwischen Substrat und Wand.

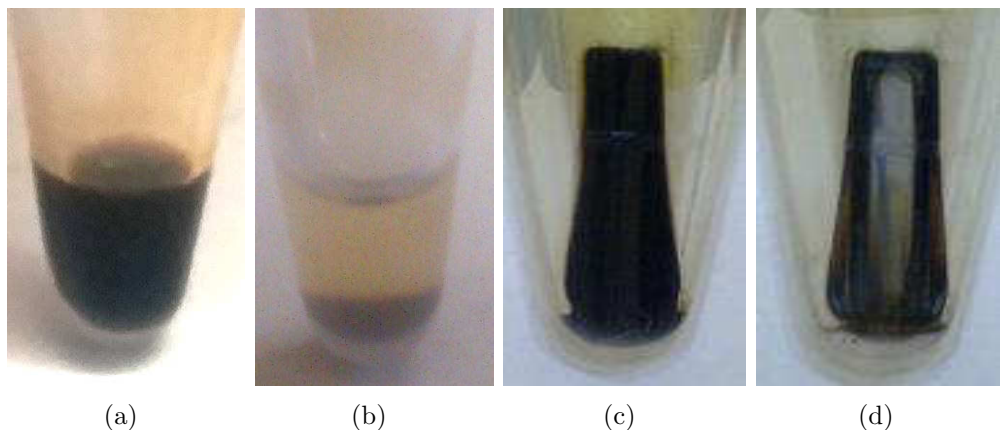


Abbildung 4.2: Verschiedene Stadien der Probenherstellung: a) Suspension vor der Zentrifugation. b) Die Phasenseparation in ein Sediment und einen Überstand. c) Noch flüssiges Sediment, welches durch Kapillarkräfte den Raum zwischen Substrat und Wand füllt. d) Getrocknete Probe nach ca. 2 Tagen.

Während der Trocknung bei einer Umgebungstemperatur von 17°C evaporiert ein großer Anteil des im Sediment verbliebenen Lösemittels. Dadurch erhöht sich der Volumenanteil der Nanopartikel. Ab einem kritischen Volumen, welches von der Partikelform abhängig ist verringert sich die freie Energie der Nanopartikel, sie ordnen sich zu einem

Makrokristall an. Durch weitere Evaporation erstarren sie in einer dicht gepackten Geometrie, wobei die zu Beginn der Evaporation eingeleitete Ordnung bestehen bleibt [4]. Die Makrokristalle bilden sich am Rand der Probe. Abbildung 4.2d zeigt, dass dort mehr Sediment zurückgeblieben ist. Durch die Krümmung der Wand berührt das Substrat diese oben nur mit seinen Ecken, wodurch die Kapillarkraft am Rand stärker wirkt als in der Mitte. Daher verlagern sich die Nanopartikel nach außen, weshalb sie dort höher konzentriert sind. Zusätzlich evaporiert das Lösemittel hauptsächlich am Rand, was eine Kristallisation begünstigt und eine Kraft erzeugt, welche die Nanopartikel in Richtung Probenrand drückt. In der Mitte des Substrates sind nur dünne Schichten zu finden. Unter verschiedenen Parametern der Zentrifugation werden 42 Proben hergestellt, 21 bei 10°C und 21 bei 30°C. Die Beschleunigung wird von 21000 g in Schritten von 1000 g bis auf 1000 g reduziert. Ebenfalls werden bei ausgewählten Proben alternative Trocknungsarten miteinander verglichen. Das Standardverfahren der Trocknung ist offen bei 17°C unter dem Abzug. Gleichzeitig wird für jede Probe eine Vergleichsprobe hergestellt. Ein Beispiel für das Aussehen der Proben ist auf den Bildern in Abbildung 4.3 anhand der Probe M3018 dargestellt. Auf dem oberen Rand der Probe (1) ist die Kontur eines Mk zu erkennen, der im Probenröhrchen haften geblieben ist. Die Bruchstelle ist glatt und weist keine Bruchstücke auf. Am unteren Rand (3) sind ebenfalls Makrokristalle abgelöst, allerdings sind die Bruchstellen hier rau und es sind Bruchstücke zurück geblieben. Der Verlust an beiden Rändern wird durch die mechanische Beanspruchung der Makrokristalle beim Herauslösen verursacht. Am rechten Rand in der Mitte der Probe (2) befindet sich ein Makrokristall der durch Risse unterbrochen ist. Der hohe Dampfdruck (29,1 hPa) des Lösemittels bewirkt eine rapide Evaporation, während die Nanopartikel durch Kapillarkräfte zusammengezogen werden. Es besteht dadurch eine große Zugbeanspruchung, welche die Kristalle auseinander reißen kann [12].

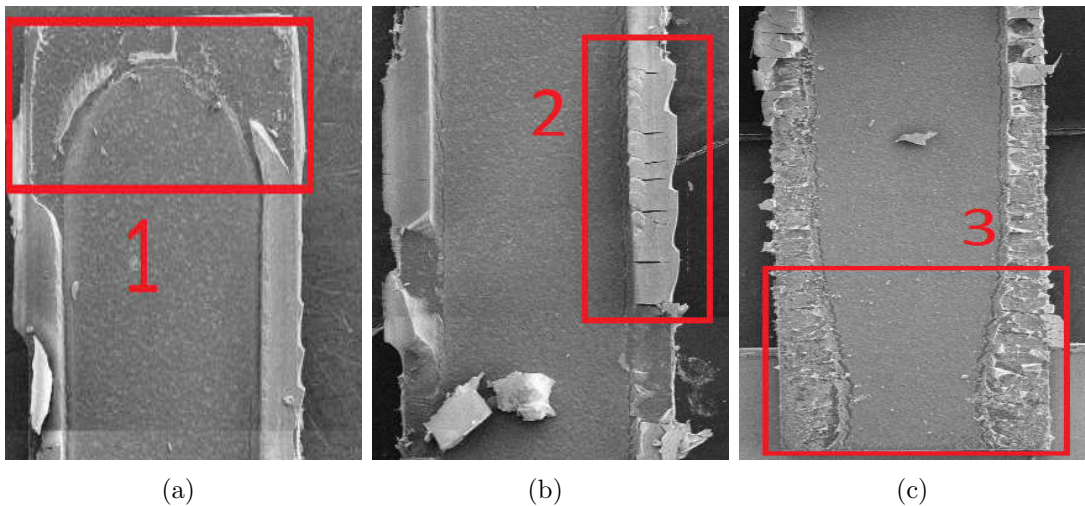


Abbildung 4.3: Die Nanopartikel dieser Probe wurden bei 10°C und 21000 g Beschleunigung für 2 Stunden zentrifugiert. a) Oberer Rand. b) Mitte. c) Unterer Rand

4.2 Analyse der Makrokristallanzahl, Form und Größe

4.2.1 Quantitative Auswertungsmethoden

Die in Abbildung 4.4 dargestellten Makrokristalle sind Beispiele dafür, wie diese vermessen werden und in welcher Form sie am häufigsten auftreten. Sie treten als Block oder schmale Streifen auf. Für die Auswertung werden alle Makrokristalle betrachtet, deren längste Seite mit mindestens $300\text{ }\mu\text{m}$ gemessen wurde. Die kürzeste Seite muss mindestens $100\text{ }\mu\text{m}$ betragen und wird nicht angegeben, sondern später im Abschnitt Güte (4.2.2) durch die Formkategorie berücksichtigt.

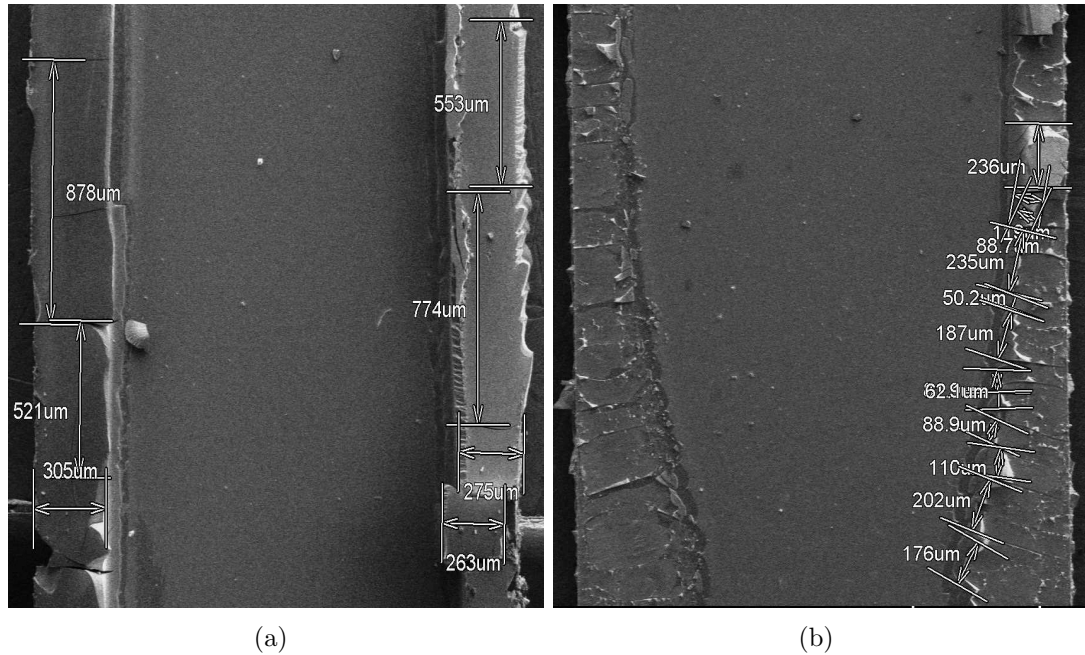


Abbildung 4.4: a) Makrokristalle in Blockform. b) Kleine Bruchstücke.

In Tabelle 4.1 ist die Anzahl aller Makrokristalle, die je Temperatur bei jeder Beschleunigung entstanden sind aufgelistet. Zur Auswertung unterstützend ist sie im Diagramm 4.6 nochmals grafisch dargestellt. Dadurch wird deutlich, dass bei 10°C bei den meisten Proben viel mehr Makrokristalle entstehen als bei 30°C . Weiter zeigt das Diagramm allerdings auch einen Unterschied zwischen den Anzahlen bei 10°C und 30°C in den Beschleunigungen. Auf sechs Proben, mit den Beschleunigungen 21000, 15000, 13000, 7000, 5000 und 1000 g sind bei 30°C im Durchschnitt etwa 18 Makrokristalle mehr vorhanden, mit der größten Abweichung von 46 bei 5000 g. Die restlichen Proben haben eine durchschnittlich höhere Anzahl von 23 Mk bei 10°C mit der größten Abweichung bei 10000 g (109 Makrokristalle) und der geringsten bei 4000 g (6 Makrokristalle). Bei 10°C wird die Selbstorganisation diesen Daten zu Folge begünstigt. Gefestigt wird diese Schlussfolgerung durch eine Betrachtung der optischen Unterschiede zwischen den Makrokristallen in Abbildung 4.5. Am oberen Rand der 30°C Proben sind die entstandenen Mk stark deformiert und eher abgerundet als in Blockform. Die höhere Temperatur beeinflusst hier

4.2 Analyse der Makrokristallanzahl, Form und Größe

die Selbstorganisation negativ. Nach einer Betrachtung der Wirkungen aller Parameter in Abschnitt 4.2.5 wird der Einfluss der Temperatur auf die Selbstorganisation erklärt.

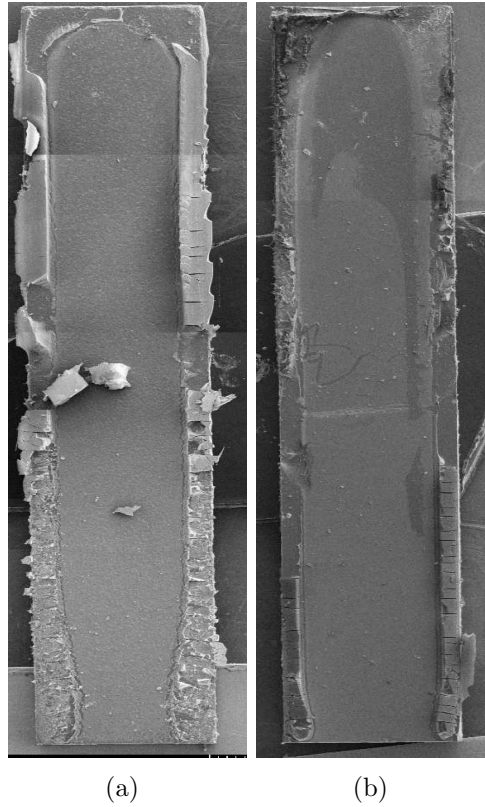


Abbildung 4.5: Vergleich der Proben von 10°C und 30°C a) 10°C. b) 30°C.

4 Auswertung

Beschleunigung [g]	Anzahl Makrokristalle bei 10°C	Anzahl Makrokristalle bei 30°C
21000	35	52
20000	60	40
19000	97	71
18000	58	44
17000	44	27
16000	31	24
15000	30	35
14000	56	34
13000	46	53
12000	52	35
11000	55	34
10000	126	17
9000	34	32
8000	59	16
7000	17	36
6000	35	22
5000	17	63
4000	38	32
3000	46	21
2000	67	58
1000	33	45

Tabelle 4.1: Anzahl der Makrokristalle bei 10°C und 30°C.

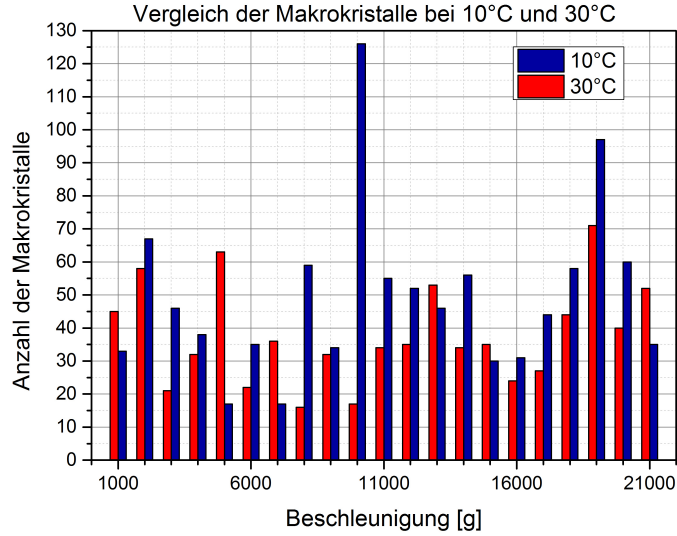


Abbildung 4.6: Vergleich aller gezählten Makrokristalle bei 10°C und 30°C.

4.2.2 Klassifizierung der Güte

Für die Bestimmung der optimalen Herstellungsparameter sind die vorhandenen Makrokristalle bisher in Längensklassen eingeteilt worden. Allerdings gibt es zwischen diesen Klassen noch Unterschiede in der Güte. Diese Güte bewertet, in welcher Länge die idealen Makrokristalle entstehen. Es werden dazu drei Kategorien unterschieden. Kategorie A beinhaltet die ideale Form, bei der die Makrokristalle als massive, rechteckige Blöcke mit einer Breite über 250 μm vorliegen. Kategorie B beinhaltet schmalere Blöcke oder Kristalle bei denen eine Ecke abgebrochen ist. Makrokristalle die eine beschädigte Oberfläche durch kleine Risse aufweisen oder zu einer Länge von mehr als 300 μm eine Breite weniger als 100 μm aufweisen, werden zu Kategorie C zusammengefasst. Jeder Form wird, entsprechend ihrer Gewichtung ein Zahlenwert zugeordnet, Kategorie A erhält die Wertigkeit 3, Kategorie B die 2 und Kategorie C die 1. Die Güte G wird mit Formel 4.1 berechnet, in der $N_{Kat.A}$, $N_{Kat.B}$ und $N_{Kat.C}$ für die Anzahl an Makrokristallen in der jeweiligen Kategorie und N_{ges} für die Gesamtanzahl an Makrokristallen in allen Kategorien stehen.

$$G = \frac{N_{Kat.A} \cdot 3 + N_{Kat.B} \cdot 2 + N_{Kat.C} \cdot 1}{N_{ges}} \quad (4.1)$$

Für jede Größenklasse auf jeder Probe wird nach dieser Formel die Klassengüte bestimmt. Um die Güte einer kompletten Probe zu ermitteln, wird die Anzahl aller Makrokristalle die in Form A, B und C eingeteilt sind in die Gleichung eingetragen. Die Güte einer ganzen Versuchsreihen (verschiedene Temperaturen) ist der Mittelwert der Einzelgüten ihrer Proben.

4.2.3 Einfluss der Temperatur und Beschleunigung

Die Gesamtzahl aller Makrokristalle von allen Proben bei einer Herstellungstemperatur von 10°C beträgt 220. Im Durchschnitt 18,33 pro Probe. Bei 30°C ist die Gesamtanzahl 91 und der Durchschnitt pro Probe 7,58. Zunächst ist die Anzahl jedoch nicht alleine Aussagekräftig, da Kristalle durch wegbrechen verloren gegangen sein könnten. Erst eine genauere Betrachtung nach vorhandenen Längen und durch die Güte geben Aufschluss welche Temperatur besser geeignet ist. In Tabelle 4.2 und 4.3 ist dargestellt, wie die Makrokristalle in Längensklassen aufgeteilt sind. Diese grenzen die Bereiche 300 - 400 μm , 401 - 700 μm , 701 - 1000 μm und $>1000 \mu\text{m}$ ab. Die Einteilung soll differenzieren, unter welchen Parametern sich massive Makrokristalle bilden und in welche Größen diese zerfallen. Sind viele Makrokristalle in den niedrigen Klassen 300 - 400 μm und 401 - 700 μm eingeteilt, so sind bei der Trocknung ursprünglich längere Makrokristalle durch Risse getrennt worden. Eine hohe Anzahl in den niedrigen Klassen gibt daher auch an, dass potenziell lange und massive Makrokristalle entstehen können. In den beiden höheren Klassen sind Makrokristalle eingeteilt, die kaum oder gar nicht durch die Trocknung beeinträchtigt worden sind. Mit Gleichung 4.1 wird die Güte jeder Klasse auf jeder Probe festgestellt, um zuzuordnen ob massive und lange Mk noch in nutzbare Stücke zerfallen sind. Die Einzelgüte einer Probe bestimmt, bei welcher Beschleunigung die besten Makrokristalle entstehen. Die Gesamtgüte aller Proben einer Versuchsreihe gibt an, welche Temperatur besser geeignet ist.

4.2 Analyse der Makrokristallanzahl, Form und Größe

Beschleunigung [g]	300-400 μm	401-700 μm	701-1000 μm	ab 1000 μm
21000	8	3	1	3
20000	0	3	0	0
19000	11	7	2	3
18000	7	2	3	2
17000	3	0	2	2
16000	0	0	0	2
15000	3	5	3	6
14000	13	10	2	7
13000	9	2	0	1
12000	8	3	2	1
11000	1	2	0	1
10000	9	3	2	2
9000	0	0	1	0
8000	13	1	1	1
7000	0	0	0	0
6000	0	1	0	0
5000	1	3	0	1
4000	2	1	0	0
3000	0	0	0	1
2000	19	6	1	5
1000	0	2	1	0

Tabelle 4.2: Längenklassen der Makrokristalle bei 10°C.

4 Auswertung

Beschleunigung [g]	300-400 μm	401-700 μm	701-1000 μm	ab 1000 μm
21000	0	0	2	0
20000	0	0	0	0
19000	4	6	0	1
18000	4	4	3	2
17000	0	0	2	1
16000	0	4	1	0
15000	2	5	0	0
14000	0	1	0	0
13000	3	3	2	0
12000	0	0	0	0
11000	0	0	0	0
10000	0	0	0	0
9000	2	1	1	0
8000	0	4	0	0
7000	3	3	0	0
6000	1	1	3	1
5000	0	0	0	0
4000	1	1	1	1
3000	2	0	1	0
2000	1	2	1	0
1000	6	3	2	0

Tabelle 4.3: Längenklassen der Makrokristalle bei 30°C.

4.2 Analyse der Makrokristallanzahl, Form und Größe

Bei 10°C liegt die am Häufigsten auftretende Länge in der Klasse 300 - 400 μm . In den Klassen 300 - 400 μm und >1000 μm befinden sich die Makrokristalle mit der höchsten Güte von 2,27 (Tab.4.4). Die Gesamtgüte aller Proben beträgt 1,79. Die Beschleunigungen bei welchen die meisten großen Makrokristalle entstehen sind 15000 g (6), 14000 g (7) und 2000 g (5). Bei 14000 g entstehen mit 32 insgesamt die meisten Makrokristalle. Der zu erkennende Trend in der Grafik (Abb.4.7) zeigt, dass von 21000 g bis 14000 g immer mehr große (>1000 μm) Makrokristalle entstehen. Danach nimmt die Anzahl in dieser Klasse ab, bis sie bei 2000 g nochmal ansteigt. Ob dies ein zufälliger Effekt ist, wird durch die Analyse der reproduzierten Proben bestimmt (Abschnitt 4.4).

Länge [μm]	Klassengüte
300-400	2,27
401-700	2,22
701-1000	2,10
>1000	2,27

Tabelle 4.4: Güte aller Klassen bei 10°C.

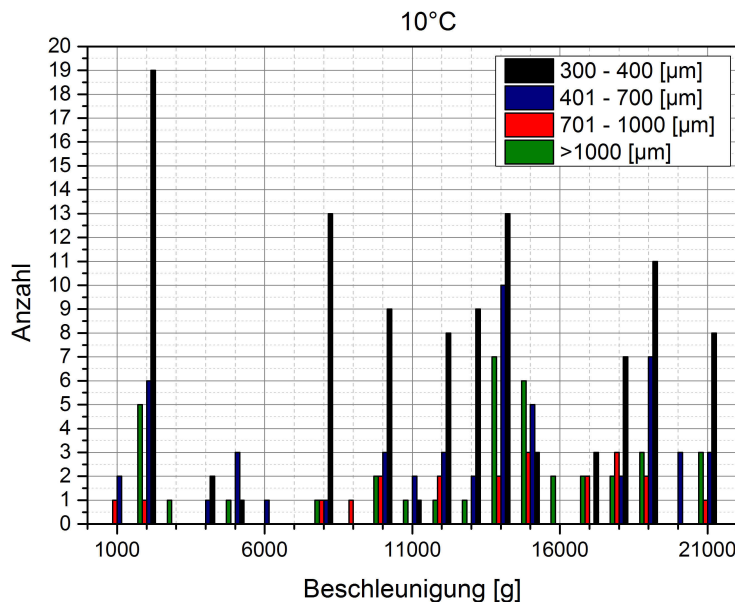


Abbildung 4.7: Vergleich der Beschleunigungen bei 10°C

4 Auswertung

Bei 30°C liegt die am Häufigsten auftretende Länge in der Klasse 401 - 700 μm mit einer Güte von 1,81. In dieser Klasse entstehen anhand der Klassengüte von 1,93 die besten Makrokristalle. Die Gesamtgüte liegt bei 1,25. Insgesamt entstehen kaum Makrokristalle über 1000 μm , lediglich bei 19000 g, 18000 g, 17000 g, 6000 g und 4000 g. Der Trend der Grafik (Abb.4.8) zeigt, dass bei 18000 g und 1000 g deutlich mehr Makrokristalle entstehen. Ein Vergleich mit den reproduzierten Proben in Abschnitt 4.4 soll auch hier einen Zufall bestätigen oder ausschließen. Der optimale Bereich für eine möglichst hohe Ausbeute geht von 21000 g bis 13000 g.

Länge [μm]	Mittelwert der Güte
300-400	1,93
401-700	1,81
701-1000	1,63
>1000	1,17

Tabelle 4.5: Güte aller Klassen bei 30°C.

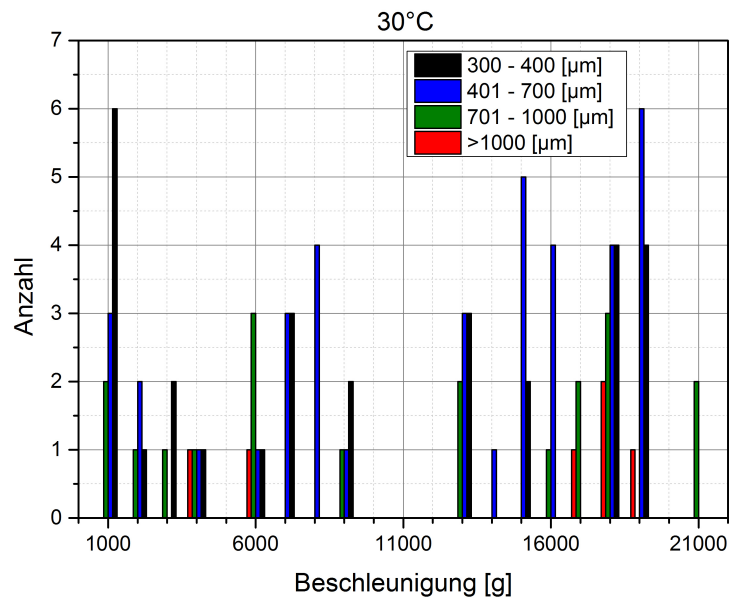


Abbildung 4.8: Vergleich der Beschleunigungen bei 30°C.

4.2.4 Trocknung

Um den Einfluss der Trocknung zu untersuchen, werden aus jeder Versuchsreihe bei jeweils 14000 g Beschleunigung zwei weitere Proben hergestellt. Diese werden unter anderen Bedingungen für mindestens 24 Stunden getrocknet. Dabei wird das Probenröhrchen einmal mit Parafilm versiegelt und unter dem Abzug bei einer Umgebungstemperatur von ca. 17°C getrocknet (Abb.4.9b und d). Die zweite Probe wird offen bei einer Temperatur von 5°C in einem Kühlschrank gelagert (Abb.4.9a und c). Die Anzahl und die Güte der gebildeten Makrokristalle der einzelnen Methoden sind in Tabelle 4.6 zu sehen. Mit der Versiegelung entstehen 5 Makrokristalle mit einer Gesamtgüte von 1,60 auf der Probe der Zentrifugationstemperatur 10°C und 7 mit einer Gesamtgüte von 1,33 bei der Zentrifugationstemperatur 30°C. Damit entstehen auf Proben mit dieser Trocknungsmethode weniger Mk mit verminderter Güte als bei einer Trocknung mit offenem Probenröhrchen unter dem Abzug. Die im Kühlschrank gelagerten Proben weisen 11 Mk mit einer Gesamtgüte von 1,45 bei einer Zentrifugationstemperatur von 10°C und 6 bei einer Zentrifugationstemperatur von 30°C mit einer Gesamtgüte von 1,71. Bei 10°C entstehen mit dieser Methode ebenfalls weniger Makrokristalle mit geringerer Güte und bei 30°C mehr Mk, da bei der Originalprobe nur ein einziger Makrokristall entsteht. Im Vergleich mit der Reproduktion (Abschnitt 4.4) ist eine verminderte Anzahl und Güte jedoch zuerst nicht alleine ausschlaggebend um eine bessere Trocknungsmethode zu bestimmen, da dort bei 14000 g ebenfalls weniger Mk mit allerdings mit gleicher (30°C) oder höherer Güte (10°C) entstehen. Auffällig sind bei den alternativen Trocknungen jedoch die oberen Ränder der Proben, auf denen sich weder Makrokristalle noch typische Bruchstellen finden lassen. Die Erklärung dafür wird in Abschnitt 4.2.5 betrachtet.

Trocknungsmethode	Zentrifugationsparameter	Anzahl Makrokristalle	Gesamtgüte
gekühlt	10°C, 14000 g, 2h	11	1,45
versiegelt	10°C, 14000 g, 2h	5	1,60
gekühlt	30°C, 14000 g, 2h	6	1,71
versiegelt	30°C, 14000 g, 2h	7	1,33

Tabelle 4.6: Übersicht der bei verschiedenen Trocknungen entstandenen Makrokristalle

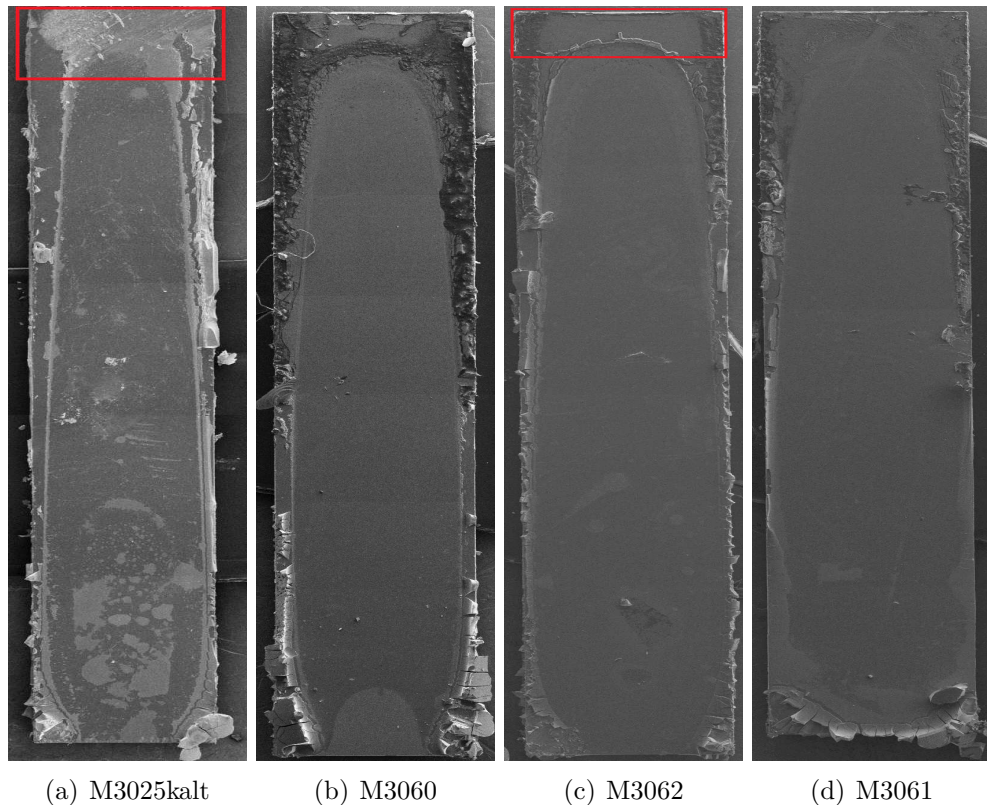


Abbildung 4.9: Alle Proben werden mit 14000 xG für 2 Stunden zentrifugiert, a) wird bei 10°C hergestellt und gekühlt getrocknet, b) bei 10°C und versiegelt getrocknet, c) bei 30°C und gekühlt getrocknet und d) bei 30°C und versiegelt getrocknet.

4.2.5 Ergebnis

Eine Analyse der Parameter ergibt, dass 10°C die bessere Temperatur ist. Das Temperieren während der Zentrifugation hat somit einen Effekt auf die Selbstorganisation der Nanopartikel und beeinflusst die Bildung von Makrokristallen [?]. Die Ursache ist die organische Hülle aus Ölsäure, welche einen Schmelzpunkt von 17°C besitzt. Bei einer Zentrifugationstemperatur darüber, wird die sterische Stabilisierung bei der Selbstorganisation empfindlich gestört, da diese von der Länge und Oberflächendichte der Liganden aus Ölsäure abhängig ist [4]. Durch Beeinflussung der Dicke und Form der Ölsäurehülle sind die Wechselwirkungen zwischen den bei 30°C zentrifugierten Nanopartikel beeinträchtigt. Dies wirkt sich negativ auf die Größe und Güte der entstehenden Makrokristalle aus.

Die Beschleunigung hat weniger Einfluss auf die Entstehung von Makrokristallen als die Temperatur. Nicht die Beschleunigung verursacht unterschiedliche Größen, sondern die Trocknung. Die Daten der Beschleunigung zeigen lediglich nur, dass eine Beschleunigung von 21000g bis 2000g ausreicht um massive Makrokristalle zu bilden.

Die alternativen Trocknungsmethoden haben bewirkt, dass weniger Makrokristalle auf der Oberseite der Proben entstehen. Die versiegelten Probenröhrchen sind zwar nicht komplett dicht, verlangsamen jedoch die Evaporation des Toluols, wodurch die Menge des verdunsteten Toluols über der Probe im Probenröhrchen ansteigt. Dies kann die Kapillarkraft abschwächen und somit die Bewegung der Nanopartikel verlangsamen [5]. Die gekühlte Lagerung bei 5°C hat vermutlich eine erhöhte Anhaftung der Makrokristalle an der Röhrchenwand erzeugt. Am oberen Rand sind hier zusätzlich noch glatte Stellen zu sehen (rote Markierung), an denen Makrokristalle vorhanden gewesen sein könnten. Daher kann das Ergebnis hier zufällig sein.

Die Güte der Makrokristalle wird durch die Temperatur und durch die Standard - Trocknung maßgeblich verändert. Das Diagramm in Abbildung 4.10 vergleicht den Unterschied der Güte jeder Probe zwischen den Temperaturen. Bis 7000 g liegt sie bei 10°C im Durchschnitt höher und danach verhält sie sich annähernd identisch. Es entstehen bei 30°C ab dieser Beschleunigung vermehrt ausreichend lange und massive Mk, die jedoch in kleinere Makrokristalle getrennt worden sind. Die Tabelle 4.4 zeigt, dass bei 10°C in fast allen Klassen Makrokristalle mit der gleichen Güte vorhanden sind und nach Tabelle 4.9 liegen die meisten (110) Makrokristalle in Kategorie A. Diese Daten bestätigen, dass diese Zentrifugationstemperatur die Selbstorganisation von idealen Makrokristallen begünstigt, selbst wenn diese während der Trocknung unterbrochen werden. Aus der Tabelle 4.5 geht ebenfalls eine annähernd gleich Güte in allen Klassen einer Probe hervor. Allerdings liegen bei 30°C nur die wenigsten Mk (20) in Kategorie A und die meisten in Kategorie C. Die Analyse der Güte (Abb.4.10) gibt hier eine Beeinträchtigung der Selbstorganisation an.

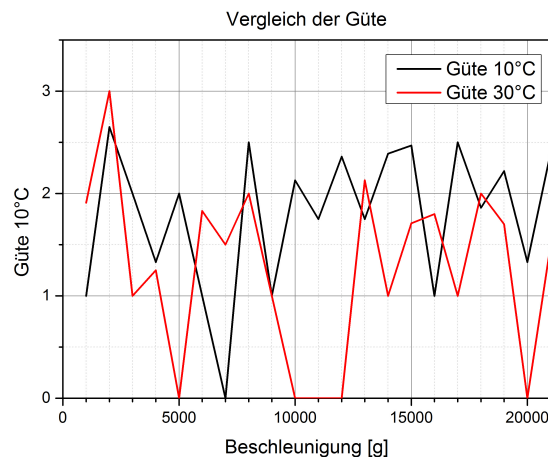


Abbildung 4.10: Grafische Darstellung des Verlaufs der Güte bei den Versuchsreihen 10°C und 30°C.

4 Auswertung

Beschleunigung [g]	G 300-400 μm	G 401-700 μm	G 701-1000 μm	G > 1000 μm
21000	2,75	2,00	3,00	1,67
20000	0	1,33	0	0
19000	1,91	2,14	3,00	3,00
18000	1,57	2,00	1,67	3,00
17000	2,33	0	3,00	2,00
16000	0	0	0	1,00
15000	2,67	2,60	2,33	2,33
14000	2,38	2,60	3,00	2,29
13000	1,89	1,50	0	1,00
12000	2,63	2,67	1,00	2,00
11000	1,00	2,50	0	1,00
10000	2,00	2,67	1,00	3,00
9000	0	0	1,00	0
8000	2,38	3,00	3,00	3,00
7000	0	0	0	0
6000	0	1,00	0	0
5000	2,00	2,00	0	2,00
4000	1,50	1,00	0	0
3000	0	0	0	2,00
2000	2,63	2,83	2,00	2,60
1000	0	1,00	1,00	0

Tabelle 4.7: Güte aller Klassen bei 10°C

4.2 Analyse der Makrokristallanzahl, Form und Größe

Beschleunigung [g]	G 300-400 μm	G 401-700 μm	G 701-1000 μm	G > 1000 μm
21000	0	0	1,50	0
20000	0	0	0	0
19000	2,00	1,33	0	1,00
18000	2,25	2,25	2,00	1,00
17000	0	0	1,00	1,00
16000	0	1,50	3,00	0
15000	1,50	1,80	0	0
14000	0	1,00	0	0
13000	3,00	2,00	1,00	0
12000	0	0	0	0
11000	0	0	0	0
10000	0	0	0	0
9000	1,00	1,00	1,00	0
8000	0	2,00	0	0
7000	1,67	1,33	0	0
6000	2,00	2,00	1,67	2,00
5000	0	0	0	0
4000	1,00	1,00	2,00	1,00
3000	1,00	0	1,00	0
2000	3,00	3,00	3,00	0
1000	2,00	2,00	1,50	0

Tabelle 4.8: Güte aller Klassen bei 30°C

Temperatur	Anzahl Kategorie A	Anzahl Kategorie B	Anzahl Kategorie C
10°C	110	53	57
30°C	20	30	41

Tabelle 4.9: Anzahl der Makrokristalle jeder Form bei 10°C und 30°C.

4.3 Analyse der Nanopartikelordnung

Die Nanopartikelordnung wird mit dem Röntgenkleinwinkeldiffraktometer GALAXI durch Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS) analysiert bei einem Detektorabstand von 3404,4 mm. Hierfür werden Kristalle von den Proben M3018 (21000 g; 10°C), M3027 (12000 g; 10°C), M3039 (21000 g; 30°C) und M3048 (12000 g; 30°C) entnommen. Die Abbildung 4.11 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Bei GISAXS wird der reziproke Raum abgebildet, wodurch Beugungseffekte analysiert werden können [21]. Die zu erkennenden Ringe geben die Intensitätenverteilung der einfallenden gestreuten Wellen dar. Eine Zunahme der Intensitätenverteilung, sichtbar durch Peaks oder Verbreiterungen des Ringdurchmessers würde bedeuten, dass eine hohe Ordnung besteht. Die Analyse unter dem REM hat gezeigt, dass lokale Ordnungen bestehen. Da jedoch keine Peaks oder Verbreiterungen vorhanden sind hat kein Parameter ausgereicht die Langreichweitigkeit dieser lokalen Ordnungen zu erhöhen.

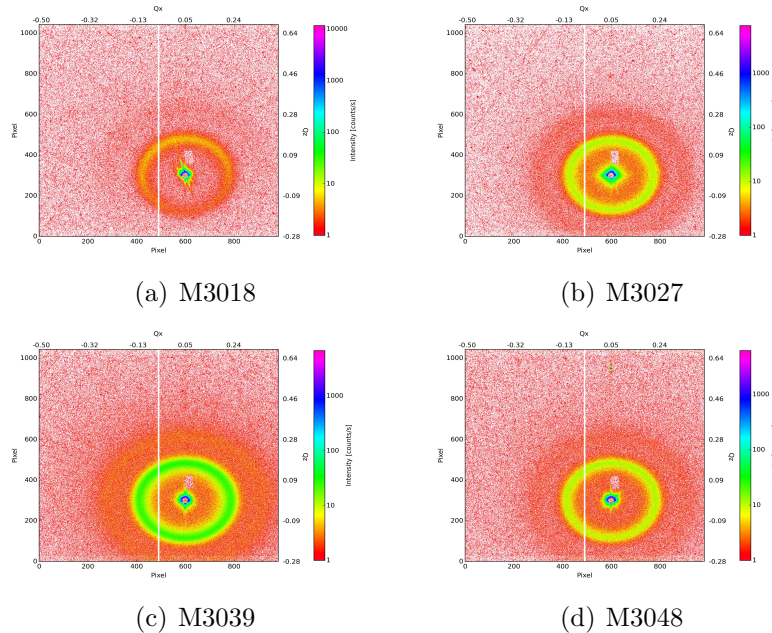


Abbildung 4.11: Nanopartikelordnung anhand der gestreuten Röntgenstrahlung, zu sehen als Ring um den direkten Strahl.

4.4 Reproduzierbarkeit

Die Proben in Abbildung 4.12 sind Beispiele der Reproduktionen der in der Auswertung vorgestellten Proben. Auch hier sind die Makrokristalle am Rand der Probe entstanden. Die oberen und unteren Ränder weisen die gleiche Art an Bruchstellen auf wie die Originalen. Oben glatt und unten rauer.

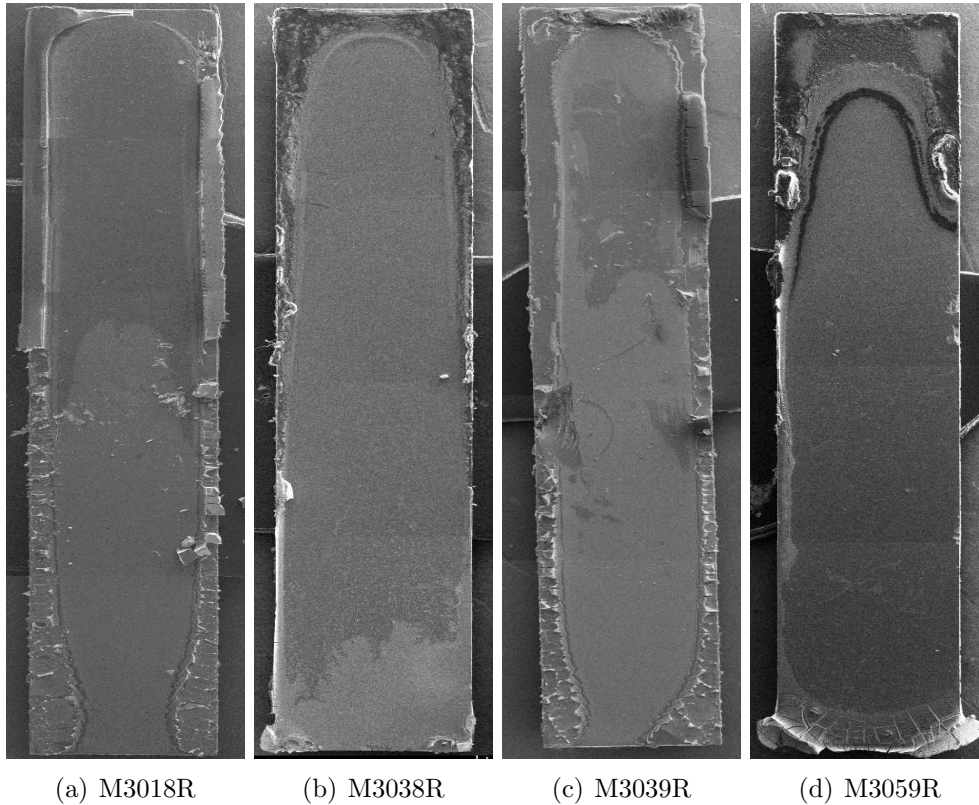


Abbildung 4.12: a) Probe bei 10°C und 21000 g Beschleunigung. b) Probe bei 10°C und 1000 g Beschleunigung. c) Probe bei 30°C und 21000 g Beschleunigung. d) Probe bei 30°C und 1000 g Beschleunigung

Die Gesamtanzahl der Makrokristalle beläuft sich bei 10°C auf 202 (Tabelle 4.10) und im Durchschnitt 16,83 je Probe. Bei 30°C beläuft sich die Gesamtanzahl auf 139 (Tabelle 4.11) und 11,58 im Durchschnitt. Bei 10°C gibt es somit einen Unterschied von 18 und bei 30°C einen von 48 Makrokristalle. Die Abweichung entsteht hauptsächlich durch die Proben M3045 und M3047 die bei 15000 g und 13000 g hergestellt werden. Sie weisen zwar die selben Charakteristiken wie die Reproduktion auf (Abb.4.13), jedoch sind große Makrokristalle hier in Stücke zerbrochen, welche kleiner sind als die Untergrenze festlegt. Die markierten Stellen in der Abbildung 4.13 zeigen, wo genau sich die Unterschiede befinden.

4 Auswertung

Damit ist im Hinblick auf den Parameter Temperatur das Ergebnis der Auswertung bestätigt. Die Gesamtgüte aller Makrokristalle bei 10°C beträgt 1,79 und bei 30°C 1,46. Damit bestätigt die Reproduktion ebenfalls eine höhere Güte für den Parameter 10°C.

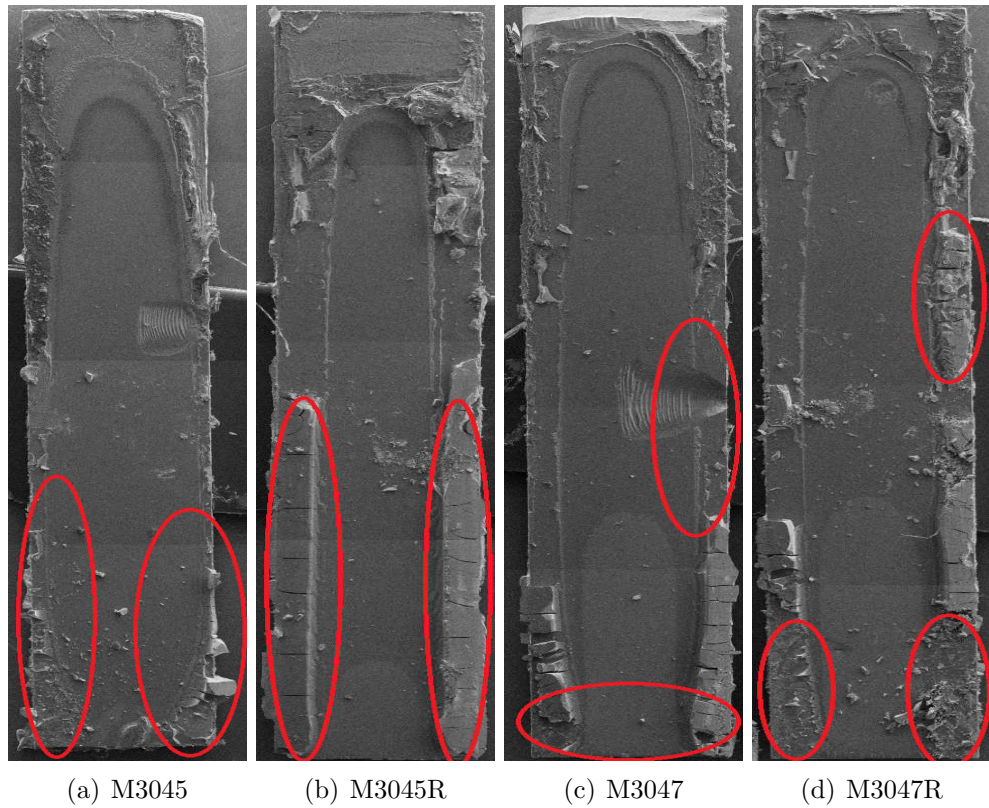


Abbildung 4.13: Vergleich von stark abweichenden Proben bei 30°C.

Beschleunigung [g]	300-400 μm	401-700 μm	701-1000 μm	ab 1000 μm
21000	1	0	0	2
20000	7	8	1	3
19000	1	0	0	2
18000	13	1	2	2
17000	4	2	1	1
16000	1	3	1	4
15000	1	1	2	1
14000	4	2	1	2
13000	0	0	0	0
12000	0	0	0	0
11000	1	0	2	2
10000	8	2	2	2
9000	0	1	1	0
8000	3	2	2	1
7000	0	6	2	1
6000	8	16	1	5
5000	0	0	4	2
4000	13	10	1	2
3000	3	2	0	0
2000	9	10	0	0
1000	3	0	1	0

Tabelle 4.10: Anzahl der Makrokristalle bei der Reproduktion der Versuchsreihe 10°C.

4 Auswertung

Beschleunigung [g]	300-400 μm	401-700 μm	701-1000 μm	ab 1000 μm
21000	1	3	0	0
20000	3	5	0	1
19000	3	3	2	0
18000	0	2	1	0
17000	1	5	1	0
16000	4	4	1	0
15000	8	15	5	3
14000	4	2	0	0
13000	14	3	0	1
12000	1	1	0	0
11000	0	2	0	1
10000	0	2	1	0
9000	2	1	0	0
8000	1	2	1	0
7000	1	1	0	0
6000	1	4	1	0
5000	1	2	0	0
4000	1	2	0	1
3000	3	4	0	0
2000	2	1	0	0
1000	1	2	1	0

Tabelle 4.11: Anzahl der Makrokristalle bei der Reproduktion der Versuchsreihe 30°C.

Durch Auswertung der Balkendiagramme in Abbildung 4.14 sind die Aussagen über die Beschleunigungen bei 10°C bestätigt: Es entstehen durch alle Beschleunigungen ideale Makrokristalle, ihre Anzahl und Größe wird durch die Trocknung beeinflusst. Die Aussagen für 30°C sind bis auf bei den Ausreißern ebenfalls bestätigt. Zusammenfassend gilt: die Zentrifugationstemperatur 10°C begünstigt die Bildung von Makrokristallen.

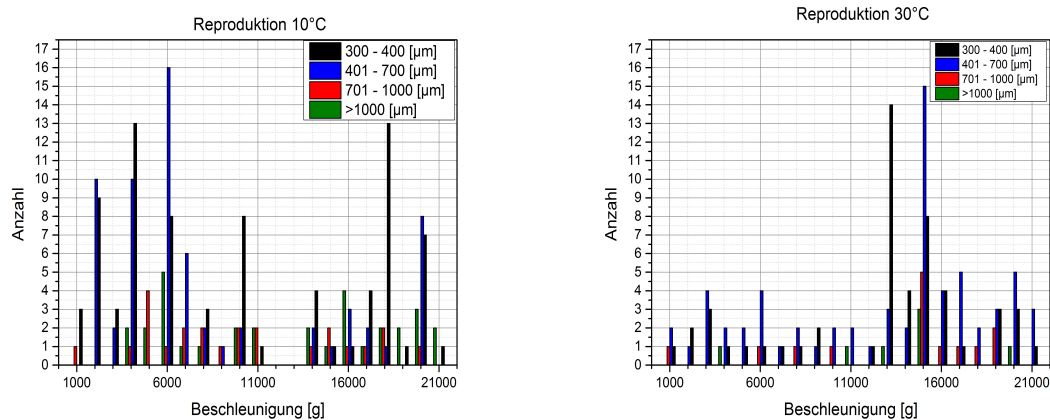


Abbildung 4.14: Optimale Beschleunigungen bei der Reproduktion

4.5 Fehlerbetrachtung

Verringerte Anzahlen und Längen von Makrokristallen auf den Proben können verschiedene Ursachen haben. Eine unzureichende Reinigung des Probenröhrchens oder der Pipette kann dazu führen, dass sich Fremdpartikel in die Suspension mischen. Dadurch kann die Selbstorganisation empfindlich behindert werden. Wird der Überstand nicht vollständig entfernt, beeinträchtigt dies die Anlagerung des Sediments auf dem Substrat. Das Toluol wird sich vor den Nanopartikeln hochziehen, da diese träger sind. Dadurch kann das Substrat nicht ausreichend mit Sediment bedeckt werden. Wenn bei der Abnahme Teile des Sediments entnommen werden, so kann das Substrat ebenfalls nicht ausreichend bedeckt werden. Nanopartikel können redispersieren, wenn die Suspension nicht lange genug Zentrifugiert wird oder das Probenröhrchen nach der Zentrifugation durch unvorsichtige Handhabung Erschütterungen ausgesetzt wird. Bei der Entnahme aus dem Probenröhrchen sind die Proben einer starken mechanischen Beschleunigung ausgesetzt. Dabei werden Makrokristalle von der Probe abgeschert und massive Blöcke zerfallen. Zusätzlich herrscht zwischen dem getrockneten Sediment und dem Röhrchen eine Anziehungskraft. Dadurch können sich Makrokristalle auch an der Wand anhaften und sich so von der Probe lösen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Abschlussarbeit wurde eine strukturelle Analyse an selbstorganisierenden, magnetischen Makrokristallen vorgenommen. Dazu gehörte die Untersuchung der Länge, Form und die Nanopartikelordnung. Es sollte durch eine Änderung der Herstellungsparameter Temperatur und Beschleunigung festgestellt werden, ob sich Nanopartikel aus Eisenoxid dazu beeinflussen lassen gezielt ideale, massive Makrokristalle zu bilden. Diese Parameter bezogen sich auf das Zentrifugieren der Nanosuspension mit der Zentrifuge Fresco 21. Sie wurde in einem Bereich von 21000 g bis 1000 g bei 10°C und 30°C zentrifugiert. Die anschließende Trocknung der Proben wurde ebenfalls durch verschiedene Methoden verglichen. Die Analyse der Länge und Form, sowie die Zählung der entstandenen Makrokristalle wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop SU8000 vorgenommen. Die Analyse der Ordnung der Nanopartikel im Makrokristall mit dem Röntgenkleinwinkeldiffraktometer GALAXI. Für die Auswertung wurde betrachtet, in welcher Anzahl und Länge Makrokristalle bei jedem Parameter entstanden sind.

Aus der Auswertung ging als Schlussfolgerung hervor, dass 10°C der bessere Parameter ist. Es entstanden deutlich mehr Makrokristalle und dies bis zu einer Beschleunigung von 2000 g. Daher lag hier kein eindeutiger optimaler Parameter dafür vor. Bei 30°C empfiehlt es sich, eine Beschleunigung von 13000 g nicht zu unterschreiten. Eine Trocknung der Proben unter dem Abzug war eine ausreichend geeignete Methode für die Bildung der Makrokristalle. Alternative Trocknungen haben weder die Ausbeute erhöht, noch ein Abbrechen der Makrokristalle von der Probe verhindert. Kein Parameter hat eine hohe Nanopartikelordnung herbeigeführt. Durch Vergleichsproben konnten diese Ergebnisse bestätigt werden.

Ein weiteres Ziel war es, eine Aussage über eine mögliche Güte der Makrokristalle zu treffen. Als notwendige Bedingung für die Güte galt die Verwendbarkeit der Makrokristalle. Diese bezieht sich darauf, ob ein Makrokristall von der Probe entnommen werden konnte. Dafür musste er einer gewissen Form und Stabilität entsprechen. Die Einteilung in Längensklassen hatte dabei schon geholfen, nicht verwendbare Kristalle auszuschließen. Die übrig gebliebenen wurden nun noch nach Form und Stabilität untersucht. Um der Güte Aussagekraft zu verleihen, wurde sie durch eine mathematische Beziehung der Formen zueinander in eine Zahl transferiert. Anhand dieser Gütezahl, wurden die Unterschiede der Parameter aus der Analyse ebenfalls bestätigt.

Für zukünftige strukturelle Analysen gilt es, die Versuchsreihe mit tieferen Temperaturen unter ansonsten gleichen Beschleunigungen zu wiederholen. Da die Trocknung und das Herausnehmen der Probe aus dem Probenröhrchen sich entscheidend auf die

Stabilität und somit die Ausbeute von Makrokristallen auswirkt, müssen hier verstärkt alternative Lösungen untersucht werden. Nanopartikel mit modifizierter Hülle könnten die Anhaftung verringern. Eine alternative Methode um die mechanische Beanspruchung durch die Pinzette zu verringern könnte sein, das Probenröhrchen nach der Trocknung zu verkürzen damit mehr Raum um die Probe zur Verfügung steht und diese so vorsichtiger angepackt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Taupitz and B. Hamm. Magnetische Nanopartikel - klinische Forschergruppe 213. *humboldt-spektrum*, 2011. <http://www.kfo213.de/>.
- [2] Klomparens Flegler, Heckman. *Elektronenmikroskopie*. Spektrum, 1995.
- [3] U. Rücker. Scattering under Grazing Incidence from Surfaces and Interfaces. Technical report, Jülich Centre for Neutron Science Forschungszentrum Jülich GmbH, 2012.
- [4] K. Bishop, C. Wilmer, S. Soh, and B. Grzybowski. Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly. *Small*, 5(14):1600–1630, 2009.
- [5] A.J. Harrison, D.S. Corti, and S.P. Beaudoin. Capillary forces in nanoparticle adhesion: A review of afm methods. *Particulate Science and Technology*, 2015. cited By 0; Article in Press.
- [6] S. Singamaneni, V. N. Bliznyuk, C. Binek, and E. Y. Tsymbal. Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications. *J. Mater. Chem.*, 21:16819–16845, 2011.
- [7] S. P. Gubin, editor. *Magnetic Nanoparticles*. Wiley-VCH, 2009.
- [8] M. Ho Kwang, S. Jinfu, F. Yingwei, H. Jingzhu, and H. J. Russell. The Wuestite enigma. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 96:135 – 145, 1996. High Pressure Mineral Physics and Petrochemistry in Memory of Professor Ted Ringwood.
- [9] K. C. Patil, M. S. Hedge, T. Rattan, and S. T. Aruna. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials - Combustion, Properties and Applications*. World Scientific, 2008.
- [10] T. Hülser. *Strukturelle und magnetische Eigenschaften von Eisenkarbid- und Eisenoxid-Nanopartikeln*. Masterthesis, Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [11] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 15. Auflage 2013.
- [12] G. Wilbs. *Magnetische Eigenschaften von selbst-organisierten Nanomaterialien*. Masterthesis, 2013.
- [13] Magnetite Structure Google Bildersuche. Struktur. Online. <http://images.google.de/imgres?imgurl=http>

- [14] FreieReferate.de. Elektronenspin und Orbitale. Online. <http://www.freiereferate.de/chemie/elektronenkonfiguration-und-orbitale>.
- [15] S. Bedanta, O. Petravic, and W. Kleemann. *Handbook of Magnetism, Volume 23, Kapitel Supermagnetism*. 2015.
- [16] S. Heydt. *Synthese von Nanopartikeln und der Einfluss ihrer Primärpartikelgröße auf die Fließregulierung von idealen und nicht-idealen Schüttgütern*. PhD thesis, 2012.
- [17] M. Maskos. Vorlesung physikalische Chemie 3. Johannes Gutenberg Universität Mainz - Online, <http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/AK-Maskos/Dateien/PCIII-13.pdf>, 2009.
- [18] P. B. Jensen. Polymer models. Online, 2006. http://www.theorie.physik.uni-muenchen.de/lfsrey/teaching/archiv/sose_06/softmatter/talks/Peter_Jensen-Polymers.pdf.
- [19] V.L. Popov. *Kapillarkräfte*. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [20] A.Förster. Physik II Sommersemester 2012, Oktober 2010.
- [21] A. Förster. Kapitel Kristallstrukturen Physik 4 SS2015 für Physikingenieurwesen. Script, Juni 2015.
- [22] R. Lazzari. Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering from Nanostructures. In Jean Daillant and Alain Gibaud, editors, *X-ray and Neutron Reflectivity*, volume 770 of *Lecture Notes in Physics*, pages 283–342. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [23] F. de Bergevin. *The Interaction of X-Rays (and Neutrons) with Matter*. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [24] J.Perlich. *Nanostrukturierte Filme aus anorganisch-organischen Hybridmaterialien für die Photovoltaik*. PhD thesis, Technische Universität München, Juni 2009.
- [25] P. Mikul'ik T. Baumbach. *X-Ray Reflectivity by Rough Multilayers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [26] H. Schnablegger and Y. Singh. The Saxes Guide. Technical report, Anton Paar GmbH, 2011.
- [27] Schmitz Metallographie GmbH. Liegen die Fehler im Detail? Online. <http://www.schmitz-metallographie.de/de/werkstofftechnik/rasterelektronenmikroskopie>.
- [28] M. Ebert. Rasterelektronenmikroskopie REM und energiedispersive Röntgenmikroanalyse EDX. *tu-Darmstadt*.

- [29] physicmasterclasses. Braunsche Röhre. Online.
http://www.physicsmasterclasses.org/exercises/bonn1/de/bilder_neu/BraunR.gif.
- [30] N. van der Schoot. Das Elektronen- und das Rastertunnelmikroskop. Technical report, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, 2005.
- [31] LeifiPhysik. Transmissionselektronenmikroskop. Online.
<http://www.leifiphysik.de/themenbereiche/quantenobjekt-elektron/ausblick>.
- [32] K. G. Lickfeld. *Elektronenmikroskopie*. Ulmer, 1979.
- [33] E. Kummel. Nanocharakterisierung I. *UniDuE*, 2015.
- [34] geoarizonasem. Detection of SE and Imaging. Online.
<http://www.geoarizonasem.org/home/equipment/SEM/sem/se-imaging>.
- [35] Forschungszentrum Jülich. GALAXI - Hochauflösendes GISAXS - Diffraktometer. Technical report. http://www.fz-juelich.de/pgi/pgi-4/DE/Leistungen/GALAXI/_node.html.
- [36] T. Leipold. *How to build a GALAXI Aufbau einer Kleinwinkelröntgenstreuanlage*. Bachelorarbeit, FH Aachen, Abteilung Jülich, Forschungszentrum Jülich, 08 2013.
- [37] Bruker. Liquid Metal Jet X-ray Source for Structural Biology. Online. <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/single-crystal-x-ray-diffraction/sc-xrd-components/sc-xrd-components/overview/sc-xrd-components/sources/metaljet.html>.
- [38] M. Hölzle E. Kentzinger, U. Rücker. High resolution laboratory x-ray diffractometer for GISAXS. Poster.
- [39] A. Vogel P.Dobrinski, G. Krakau. *Physik für Ingenieure*. B. G. Teubner Stuttgart, 1988.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Inverse Spinellstruktur und NaCl- Struktur	6
2.2	Elektronenspins	7
2.3	Blochwand und Néelwand	8
2.4	Spinausrichtung beim Antiferro- und Ferrimagnetismus	8
2.5	Darstellung der leichten Richtung	9
2.6	Nanopartikel mit Liganden	12
2.7	Attraktive Verarmung	13
2.8	Meniskus und Kontaktwinkel	13
2.9	Energiedifferenz von Oberflächenmolekülen	14
2.10	Kontaktwinkel nach Young	15
2.11	Elementarzelle	16
2.12	Reflexion und Transmission eines Röntgenstrahls	18
2.13	Streugeometrie	19
2.14	Diffuse Streuung	19
2.15	Streumethoden	20
3.1	Aufbau	22
3.2	Glühkathode	23
3.3	Feldemissionskathode	24
3.4	Elektronenquelle mit thermischer Feldemission	25
3.5	Elektronenlinse	26
3.6	Everhart-Thornley-Detektor	27
3.7	Aufbau des GALAXI	29
3.8	Prinzip eines Kollimators	30
3.9	Probenort des GALAXI	31
3.10	Aufbau der Detektorpixel	32
4.1	Nanopartikel	33
4.2	Stadien der Probenherstellung	34
4.3	Übersichtsbild der Probe M3018	35
4.4	Markierte Makrokristalle	36
4.5	Vergleich der Proben von 10°C und 30°C	37
4.6	Vergleich aller Makrokristalle und Bruchstücke	39
4.7	Vergleich der Beschleunigungen bei 10°C	43
4.8	Vergleich der Beschleunigungen bei 30°C	44
4.9	Trocknungsmethoden	46
4.10	Vergleich der Güte	47

4.11	Nanopartikelordnung	50
4.12	Übersichtsbilder 10°C und 30°C reproduziert	51
4.13	Abweichende Proben bei 30°C	52
4.14	Optimale Beschleunigungen bei der Reproduktion	55
5.1	10°C	68
5.2	30°C	69
5.3	10°C Reproduktion	70
5.4	30°C Reproduktion	71

Tabellenverzeichnis

2.1	Van der Waals Wechselwirkungen	10
4.1	Gesamtanzahl der Makrokristalle bei beiden Temperaturen	38
4.2	Längenklassen	41
4.3	Längenklassen	42
4.4	Güte aller Klassen bei 10°C	43
4.5	Güte aller Klassen bei 30°C	44
4.6	Übersicht der Trocknungen	45
4.7	Güte aller Klassen bei 10°C	48
4.8	Güte aller Klassen bei 30°C	49
4.9	Anzahl der Formen	50
4.10	Anzahl bei Reproduktion	53
4.11	Anzahl bei Reproduktion	54

Anhang

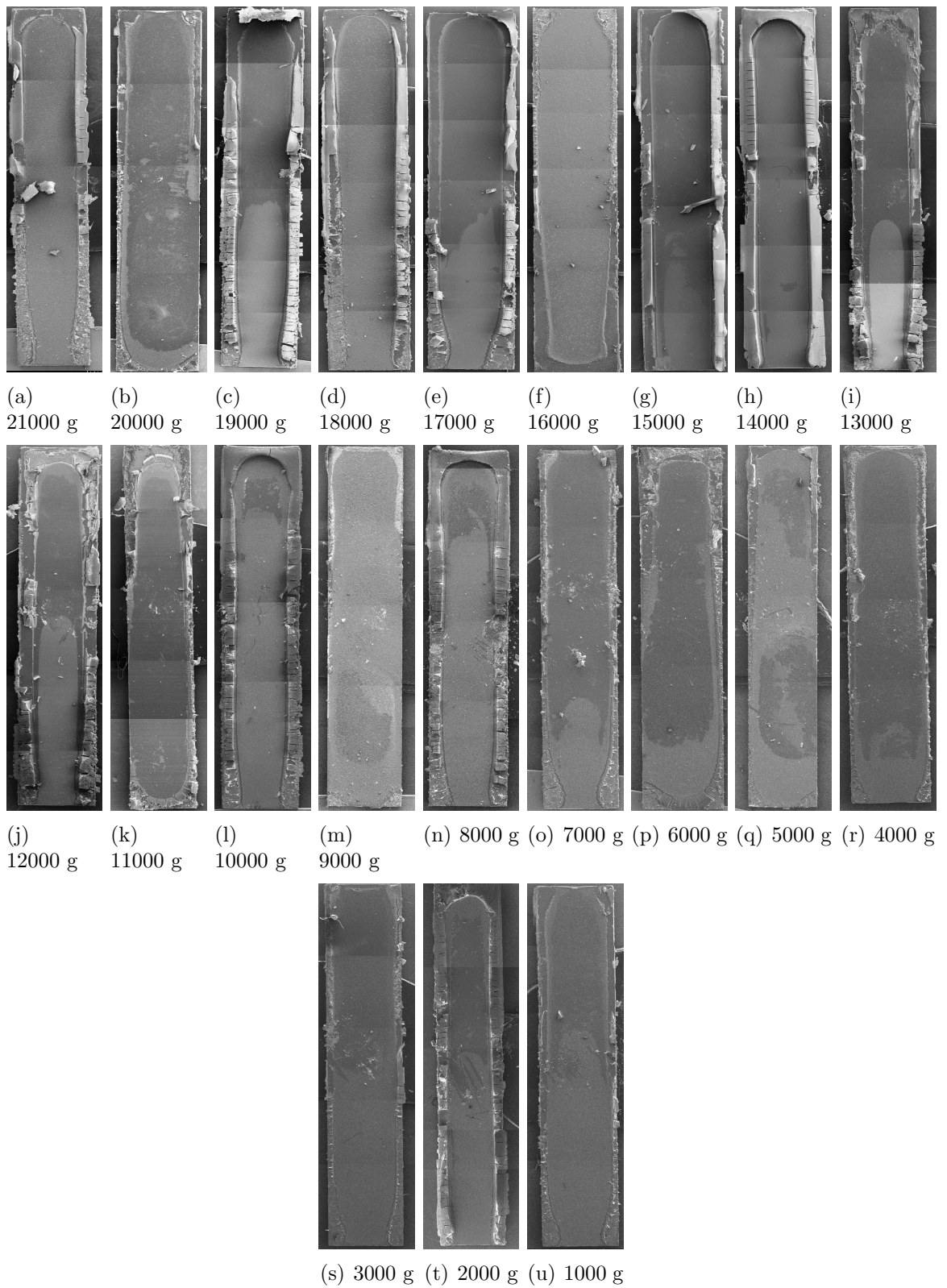


Abbildung 5.1: Alle bei 10°C hergestellten Proben

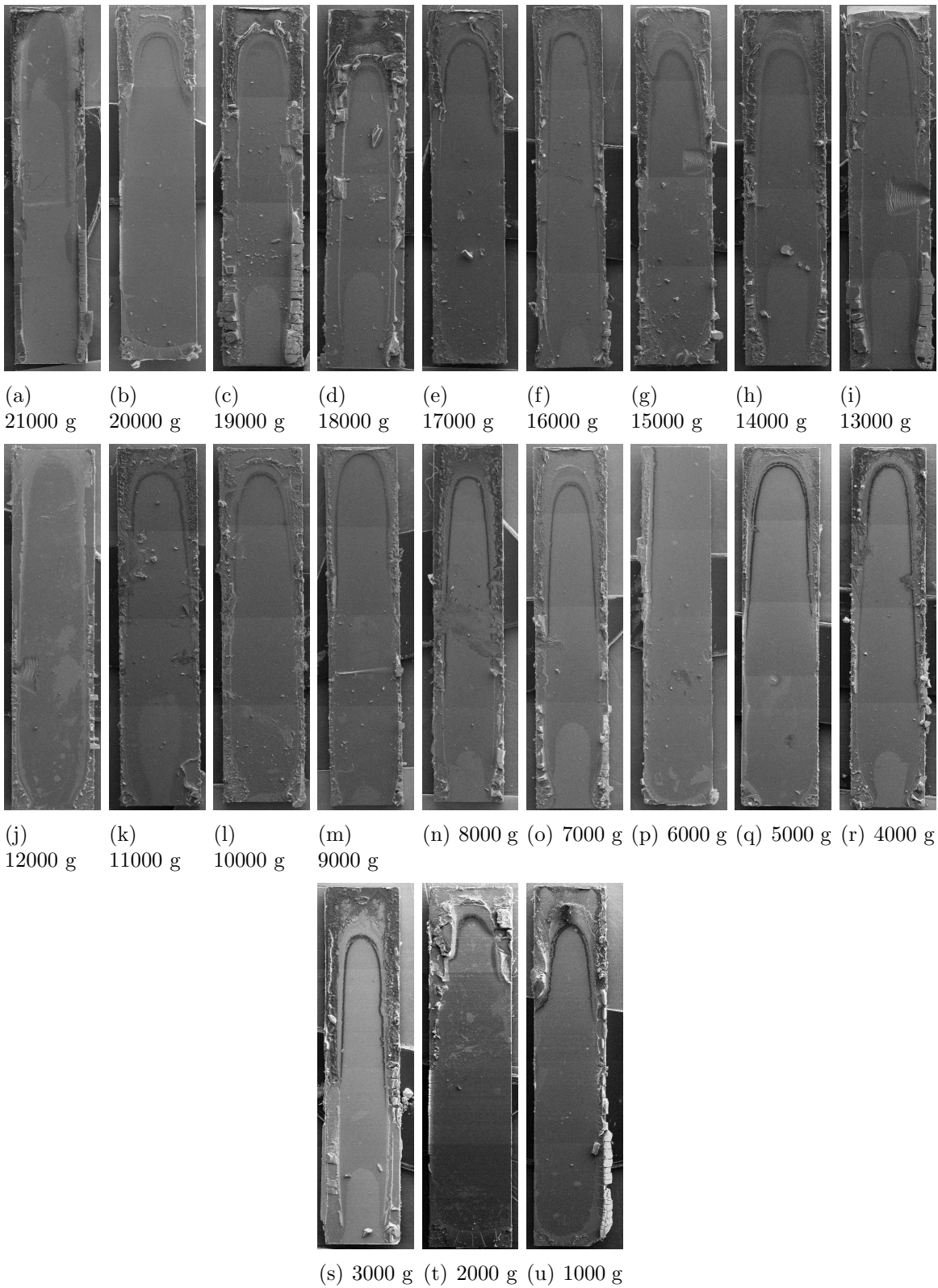


Abbildung 5.2: Alle bei 30°C hergestellten Proben

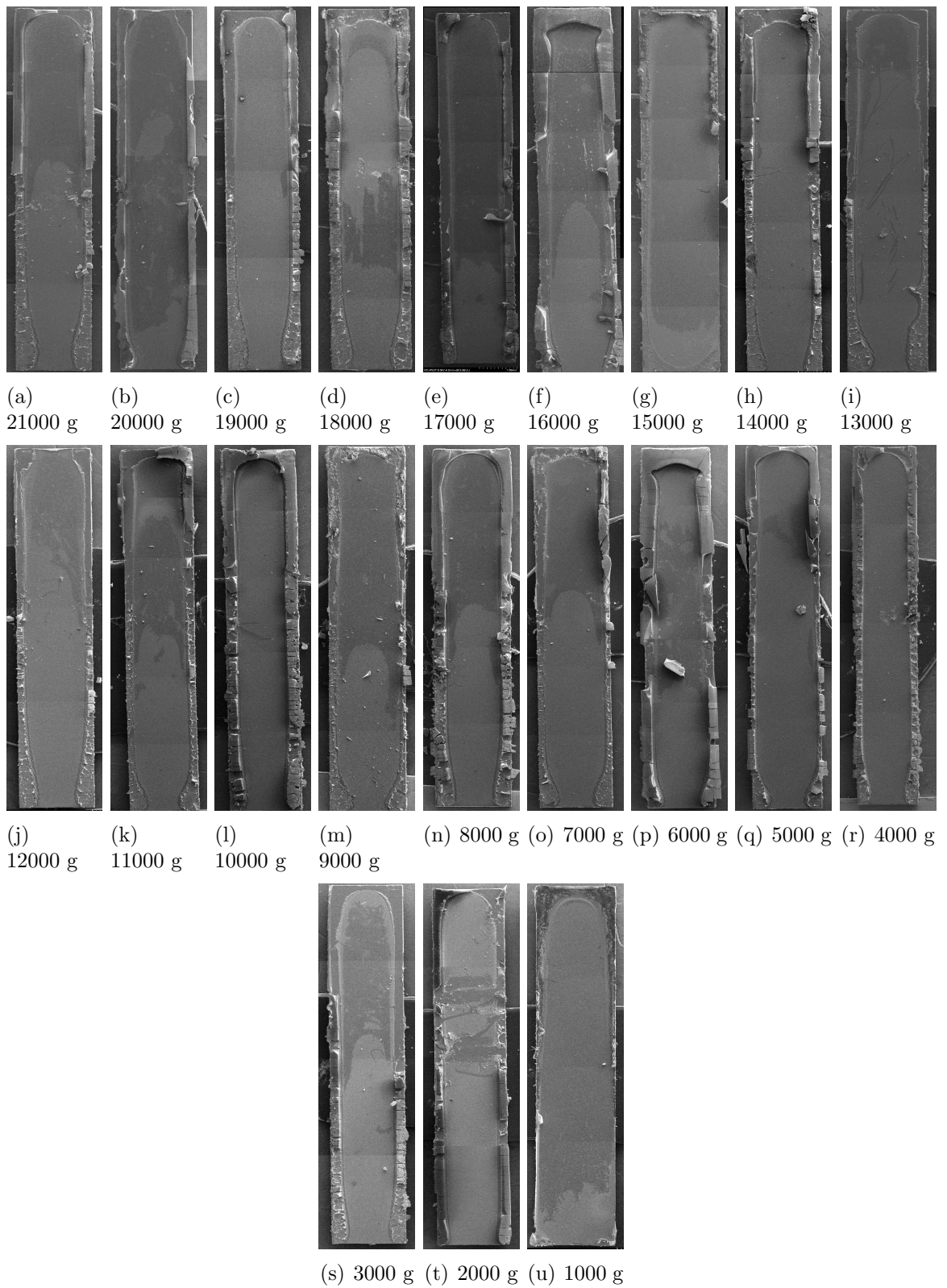


Abbildung 5.3: Alle bei 10°C reproduzierten Proben

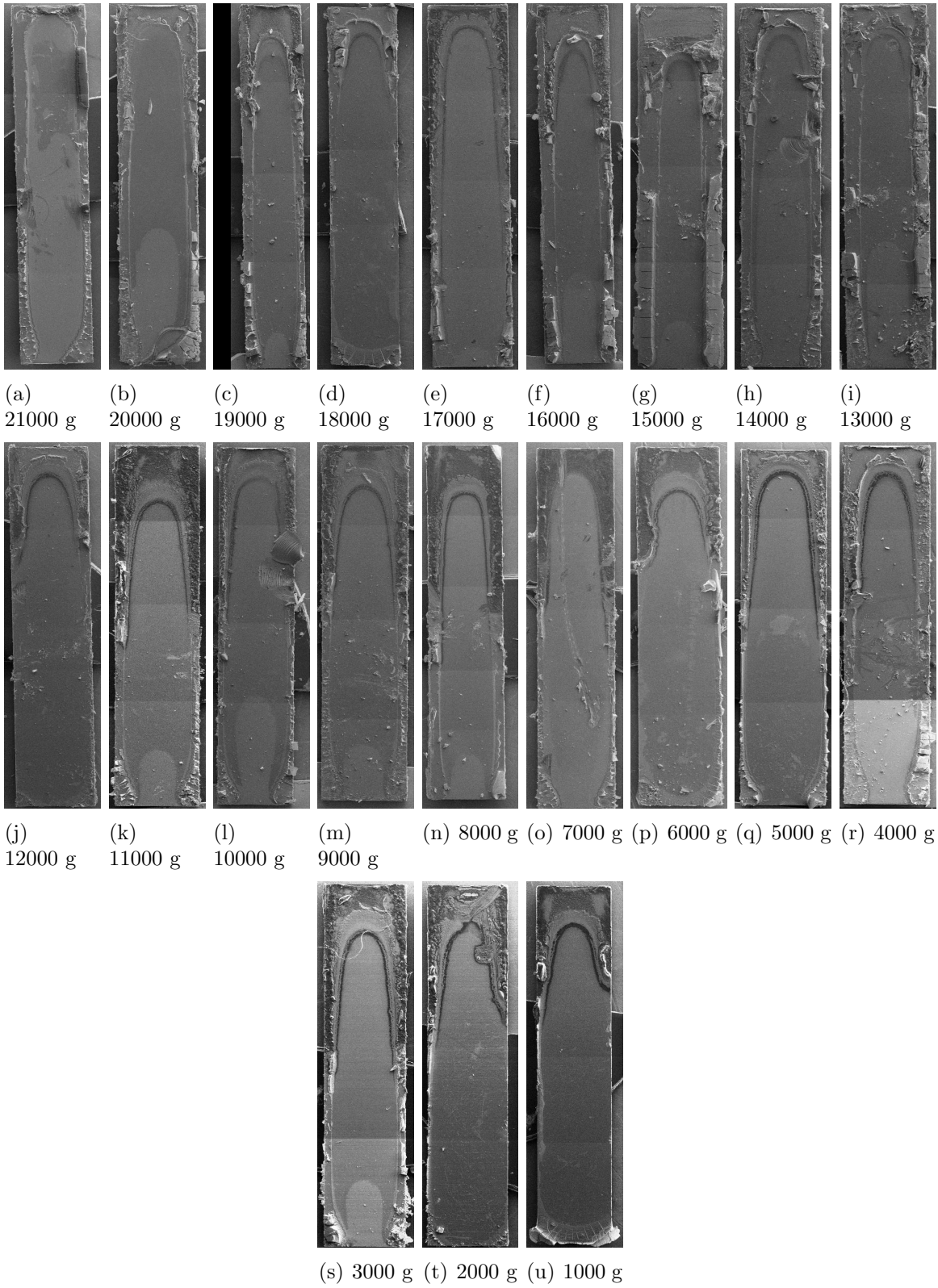


Abbildung 5.4: Alle bei 30°C reproduzierten Proben