

Universität Regensburg

März, 2012

Dissertation

**Synthese und Charakterisierung
metallischer Cobalt-Nanopartikel
in kolloidalen Systemen**

Sven Bauernfeind



Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Universität Regensburg

Meinem Großvater Otto Bauernfeind gewidmet.
Ruhe in Frieden und Danke für Alles.

Arrgh, the laws of science be a harsh mistress.

Bender, Futurama 2/12

Mein Dank gebührt an erster Stelle Prof. Dr. Arno Pfitzner, der mir die Möglichkeit gegeben hat dieses interessante Forschungsgebiet zu bearbeiten und mir dabei große Freiheiten bot, in denen ich mich nicht nur fachlich verwirklichen konnte.

Mein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis, der mich sehr unterstützte und damit zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Im Besonderen möchte ich mich bei meinen Kollegen (in alphabetischer Reihenfolge) Sharareh Arab Bagheri, Frederik Bachhuber, Stephan Dankesreiter, Dominik Frank, Sebastian Greil, Diana Hoppe, Alois Lecker, Sebastian Maderlehner, Philipp Peter, Florian Pielhofer, Patrick Pohla, Constantin Pompe, Thomas Rödl, Jan Rothballer, Nadia Rück, Stefan Seidlmayer, Alexander Spengler, Karolina Warzycha und Richard Weihrich für die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

Für die tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit möchte ich mich bei den Angestellten (in alphabetischer Reihenfolge) Dr. Martina Andratschke, Manuele Avola, Daniela Garcia, Katharina Kaschura, Freya von Krzivanek, Franz Rau, Ulrike Schießl, Dr. Marc Schlosser und Florian Truksa bedanken.

Ganz besonders möchte ich Prof. Dr. Josef Zweck und Olga Ganicheva danken, für die immense Anzahl an durchgeführten Messungen am Transmissionselektronenmikroskop und dem großen Entgegenkommen bei fachlichen Fragen und experimentellen Messmethoden.

Bei Dr. Matthias Sperl bedanke ich mich für die magnetischen Messungen am supraleitenden Quanteninterferenz-Magnetometer und die damit verbundenen fachlichen und präparativen Diskussionen.

Des Weiteren danke ich Bernd Putz von der Universität Bayreuth für die vielen Aufnahmen an Pulverdiffraktogrammen mit Sekundär-Monochromator.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern Renate und Rainer Bauernfeind bedanken, die mich während meiner Studien- und Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.

Die praktischen Arbeiten wurden von Februar 2008 bis Juni 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Arbeitskreis Prof. Arno Pfitzner durchgeführt.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuchs: Februar 2012

Tag der mündlichen Prüfung: 20. März 2012

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. H. Brunner

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: Herr Privatdozent Dr. R. Weihrich

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. J. Zweck

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, März 2012

Sven Bauernfeind

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	4
2.1	Nanomaterialien und Nanokristalle	4
2.2	Magnetismus in Festkörpern	5
2.3	Magnetismus in Nanopartikeln	13
2.4	Synthese metallischer Nanomagnete	20
2.5	Methoden der Charakterisierung	24
2.5.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	24
2.5.2	Röntgendiffraktometrie (XRD)	27
2.5.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)	30
2.5.4	Supraleitende Quanteninterferenz-Magnetometrie (SQUID).....	33
2.5.5	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	36
2.5.6	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	39
3	Experimentalteil.....	43
3.1	Darstellung kolloidaler Cobalt-Nanokristalle	43
3.2	Dispersion in organischen Lösungsmitteln.....	46
3.3	Charakterisierung und Präparation	46
3.4	Kastendiagramm oder Box Chart Darstellung.....	48
3.5	Chemikalienliste	50
4	Acetat-Synthese	51
4.1	Zeitabhängige Untersuchungen.....	52
4.2	Temperaturabhängige Untersuchungen	57
4.3	Synthesen mit variierendem Primär-Tensid	64
4.4	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	68
4.5	FTIR Messungen.....	70
4.6	Thermische Zersetzung von Cobalt(II)-Acetat als Syntheseroute	73
5	Stearat-Synthese	77
5.1	Zeitabhängige Untersuchungen.....	78
5.2	Temperaturabhängige Untersuchungen	82
5.3	Einfluss der Precursor-Konzentration	84
5.4	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	92
5.5	FTIR Messungen.....	94
6	Hydroxid-Synthese.....	97
6.1	Zeitabhängige Untersuchungen.....	100
6.2	Einfluss der Precursor-Konzentration	103

6.3	Synthesen mit variierendem Primär-Tensid	108
6.4	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	112
6.5	FTIR-Messungen.....	114
7	Magnetische Eigenschaften	117
8	Oxidationsversuche	124
9	Magnetischer Komposit.....	130
10	Evaluierung verschiedener Methoden zur Größenbestimmung	136
11	Zusammenfassung.....	144
12	Anhang.....	147
12.1	Konvertierung magnetischer Einheiten zwischen cgs- und SI-System.....	147
12.2	Auszüge aus der ISO 25178-2	149
12.3	TEM-Aufnahmen	152
12.4	Pulverdiffraktogramme	162
12.5	FTIR-Spektren.....	165
12.6	Größenverteilungen.....	169
13	Literaturverzeichnis	172

1 Einleitung

Die Nanotechnologie stellt ein außergewöhnliches Forschungsfeld dar, das unter anderem Bereiche der Chemie, der Physik und der Materialwissenschaften miteinander verknüpft. Dabei stößt sie sowohl in der Grundlagenforschung als auch in den angewandten Wissenschaften auf großes Interesse. Während der letzten Dekaden erhöhten sich aufgrund des Bedarfs an neuen hoch-technologischen Materialien die Forschungsbemühungen in diesem Gebiet drastisch. Dieser Zulauf begründet sich durch die hohen Hoffnungen und Erwartungen, die auf ihren Schultern lasten. Reichen die Visionen von ausgeklügelten Designs, Synthesen und Manipulationen von Strukturen auf nanoskaliger Ebene (die teilweise bereits verwirklicht sind) zu roboterähnlichen Maschinen im Kleinstmaßstab, die Stoffe Atom für Atom von Grund auf zusammensetzen.^[1,2]

Auch wenn für Nanomaterialien in vielen technologischen Sektoren aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften, seien es optische, magnetische, oder katalytische, momentan eine hohe Nachfrage herrscht, zieht sich ihre Entwicklung schon über viele Säkula durch die Geschichte der Menschheit. Bereits in der römischen Epoche wurden kolloidale Metalle verwendet, um Glaswaren oder Textilien zu färben. Aber auch im medizinischen Bereich kamen sie bei der Behandlung von Arthritis zum Einsatz. Der Lycurgus Kelch ist ein Glasgefäß das 400 Jahre nach Christus datiert, er erscheint rot in transmittierten und grün in reflektierten Licht. Dieser Effekt basiert auf Gold- und Silber-Nanokristallen, die in den Wänden des Kelchs enthalten sind. Der Cassius'sche Purpur, der durch eine Reaktion von Zinnsäure mit Chloridogoldsäure gebildet wird, war eine populäre Farbe in vergangener Zeit. Sie besteht letztendlich aus kolloidalen Gold-Nanopartikeln, die an als Trägermaterial fungierendes Zinndioxid gebunden sind. Untersuchungen des Maya-Blaus (eine Farbe die von den Mayas im 7. Jahrhundert entwickelt wurde) zeigten, dass sie aus Metall- und Oxid-Nanokristallen, vermischt mit Indigo und Siliciumdioxid, aufgebaut ist.^[3] Doch all diese ausgeklügelten Fertigungsmethoden und Produkte wurden empirisch entwickelt. Was fehlte waren Möglichkeiten, die Ursachen für die Effekte zu erkennen. Was es bedurfte, waren Modelle und Theorien, die es erlaubten gezielt und mit einem gewissen Bewusstsein in den Nanobereich vorzudringen. An diesem Fundament bauten viele große Geister. Den Grundstein mag man wohl Michael Faraday zusprechen, der 1857 außerordentliche Arbeiten an kolloidalen Metallen durchführte.^[4] Er zeigte zum Beispiel, dass metallische Kolloide thermodynamisch instabil sind und dass sie kinetisch gegen Aggregation stabilisiert

werden müssen. Einstein stellte die Verbindung zwischen der Brown'schen Molekularbewegung von Nanopartikeln zu ihrem Diffusionskoeffizienten her.^[5] Von Mie folgte 1908 die theoretische Grundlage zu den optischen Eigenschaften nanoskaliger Partikel, die noch heutzutage angewandt wird. Mit seinem Buch „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ rügte Wolfgang Ostwald die wissenschaftliche Welt für das damalige geringe Interesse an der Kolloidchemie.^[6] Eine Arbeit von Fröhlich, die auf theoretischen Rechnungen basierte, kündigte an, dass sich kleine Metallteilchen in ihrem elektronischen Verhalten stark von ihrem Bulk unterscheiden werden.^[3,7] Dies sind nur einige der vielen Beitragenden, die vor allem im 20. Jahrhundert den Einblick und das Verständnis in die nanoskaligen Vorgänge und Möglichkeiten immens erweiterten. Aber man kann (etwas frivol) behaupten, dass es in diesem Bereich nicht nur „plenty of room at the bottom“ sondern auch noch viel Luft nach oben gibt.^[8]

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem interessanten Bereich der magnetischen Nanopartikel. Ihre magnetorheologischen Eigenschaften, die sie in Form von Ferrofluiden aufweisen, nutzt man für Hochleistungs-Lager und –Dichtungen.^[9] Zukünftige Anwendungen in Form von Nanomotoren, Nanopumpen oder Nanostellgliedern werden bereits in Aussicht gestellt.^[10] Ebenso erkennt man in Platten oder Bändern, die mit magnetischen Dispersionen benetzt wurden, die ersten Verkörperungen neuer magnetischer Informationsspeicher. Auch im medizinischen Bereich finden die magnetischen Teilchen bereits Anwendung, so erhöhen sie beispielsweise den Kontrast in der Magnetresonanztomographie.^[9] Des Weiteren stellen sie über die Hyperthermie eine noch relative junge Art der Bekämpfung von Tumoren dar, die bereits erste Erfolge verbuchen konnte.^[11] Auch ihr Einsatz im gezielten Wirkstofftransport, dem sogenannten Drug-Delivery, wird momentan untersucht.^[12] Aber nicht nur anwendungsorientierte Bereiche können Nutzen aus magnetischen Nanokristallen ziehen. Sie ermöglichen auch ganz neue Forschungsansätze, beispielsweise im Bereich Magnetismus. Die Grundlagenforschung in diesem Gebiet kann deutlich profitieren von Nanopartikeln, die nur aus einer einzigen Domäne bestehen. Das Verhalten der Magnetisierungen müsste bei einem einzigen Partikel nicht mehr über ein Gebiet gemittelt werden und Einflüsse durch Kopplungen mit anderen Domänen wären nicht vorhanden. Zudem stellt Superparamagnetismus eine Form des Magnetismus dar, die nur über den nanoskaligen Bereich zugänglich ist und anderweitig gar nicht erforscht werden kann. Um all diese Vorteile maximal nutzen zu können, ist es notwendig Synthesen zu finden, die es erlauben gezielt die gewünschte Art von Nanopartikeln darzustellen. Die Steuerung von Größenverteilungen und die Manipulation der Morphologie der Teilchen liegen dabei im besonderen Fokus. Der Vorteil metallischer Nanokristalle in diesem Gebiet ist ihre höhere Magnetisierung im Ver-

gleich zu ihren oxidischen Gegenstücken.^[13] Dabei spricht für die Verwendung von Cobalt anstatt Eisen, dass es eine ausgeprägtere Stabilität gegenüber Oxidation besitzt. Als Synthese-Methode bietet sich die Heißinjektion an, da sie durch eine klare Trennung der Keimbildungs- und Wachstumsphasen einen verlässlichen Zugang zu monodispersen Produkten gewährleistet.^[14]

In Kapitel 4 wird eine bereits bekannte Synthese für Cobalt-Nanopartikel genauer auf ihre verschiedenen Parameter und deren Einflussfaktoren untersucht. Die Kapitel 5 und 6 behandeln jeweils eine neue Synthese, die die Darstellung solcher Teilchen ermöglicht. Die Abhängigkeit der Produkte von den verschiedenen Parametern wird dabei ebenfalls aufgeklärt. Zudem gehen die Kapitel 4 – 6 auf die Struktur der Nanokristalle und die Bindungsverhältnisse zu ihren Tensiden ein. Kapitel 7 behandelt die gewonnenen Erkenntnisse über die magnetischen Eigenschaften der Produkte. In welchem Maße eine Sauerstoff-Atmosphäre unter verschiedenen Bedingungen Einfluss auf die Produkte nimmt zeigt Kapitel 8. Einen kleinen Exkurs in die Welt der Kompositmaterialien bietet Kapitel 9. Da eine korrekte Charakterisierung von Nanopartikeln die Grundlage eines jeden Forschungsvorhabens in diesem Bereich darstellt, werden verschiedene Methoden in Kapitel 10 verglichen und bewertet.

2 Theoretischer Teil

2.1 Nanomaterialien und Nanokristalle

Der Begriff „Nanotechnologie“ wurde erstmals 1974 von Norio Taniguchi in die wissenschaftliche Welt eingebbracht.^[15] Bezug sich seine Definition noch auf Produktionsverfahren mit äußerst akkurate Präzision im Bereich von wenigen Nanometern, wurde der Begriff in den folgenden Dekaden zunehmend umfassender verwendet. Aufgrund der hauptsächlich auf Größeneffekte fokussierten Herangehensweise entstanden neue Forschungs- und Materialkonzepte, aber auch altbekannte wurden integriert und teilweise neu aufgearbeitet. Das Interesse, Substanzen in ihrer Größe zu reduzieren, basiert hauptsächlich auf dem gesteigerten Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis (A/V-Verhältnis). Das führt zu einer erhöhten Oberflächenreaktivität mit dem umgebenden Medium. Eine Eigenschaft, die sich vor allem bei Sensoren und katalytischen Prozessen vorteilhaft auswirkt. Eine weitere Schlüsselrolle nimmt die Möglichkeit ein, grundlegende Parameter von Materialien, beispielsweise Härte, Schmelzpunkt, optische Eigenschaften oder Magnetismus, zu beeinflussen, ohne deren Zusammensetzung zu ändern.^[16] Das Präfix „nano“, das sich vom griechischen „nannos“, was Zwerg bedeutet, ableitet, hat sich dabei für Produkte und Produktklassen etabliert, in denen mindestens eine Dimension in einem Rahmen von etwa 1 – 100 nm liegt. Die Einteilung der Produkte erfolgt dabei über ihre Anzahl an Dimensionen, in die eine quasi-unendliche Verbindung von Atomen gegeben ist:

- 2D, z.B. Nanoschichten, Nanofilme
- 1D, z.B. Nanotubes, Nanowires, Nanorods
- 0D, z.B. Nanopartikel, Nanokristalle, Nanocluster

Im 0D-Bereich wird die Bezeichnung Nanopartikel häufig als Oberbegriff eingesetzt, sie ist nicht gebunden an Größenverteilung, Form oder Kristallinität der Teilchen. Sollte Letztere vorhanden sein, kann auch der Begriff Nanokristalle verwendet werden, allerdings gibt es Vorschläge diese Nomenklatur einzuschränken und nur anzuwenden, wenn die Körner als Einkristalle vorliegen.^[16] Bei Nanoclustern ist in der Regel die Rede von Produkten im Größenbereich von 1 – 10 nm mit Größenverteilungen die nicht mehr als 15 % vom Mittelwert abweichen, unabhängig ob sie kristallin oder amorph vorliegen.^[17] In dieser Arbeit wird versucht, sich weitgehend an diese Richtlinien zu halten, es wird aber empfohlen die erläuterten Begriffe beim Lesen als gleichbedeutend zu

betrachten, da in den Versuchsreihen, aber auch in einzelnen Experimenten die festgelegten Grenzen zwischen den einzelnen Bezeichnungen überschritten werden.

2.2 Magnetismus in Festkörpern

Das magnetische Moment eines freien Atoms ergibt sich aus dem Spin seiner Elektronen, deren Bahndrehimpuls und der Änderung ihrer Bahndrehimpulse aufgrund eines von außen angelegten magnetischen Feldes (das magnetische Moment aufgrund des Kernspins wird hier vernachlässigt). Die ersten beiden Effekte leisten einen paramagnetischen Beitrag zur Magnetisierung M , der dritte einen diamagnetischen. Die magnetische Suszeptibilität χ , die die Magnetisierbarkeit von Materie in einem externen magnetischen Feld angibt, stellt das Verhältnis von Magnetisierung und der magnetischen Feldstärke B dar (um magnetische Phänomene zu beschreiben wird in dieser Arbeit das cgs-System verwendet, nach dem internationalen Einheitensystem SI müsste die Magnetisierung noch mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 multipliziert werden, siehe Anhang 12.1):

$$\chi = \frac{M}{B} \quad (1)$$

Substanzen mit negativer Suszeptibilität nennt man diamagnetisch, während Stoffe mit positiver Suszeptibilität als paramagnetisch bezeichnet werden. Bei Diamagneten liegen keine ungepaarten Elektronen vor. Die Summe der magnetischen Momente der Elektronen ergibt somit immer Null und es erfolgt kein paramagnetischer (positiver) Beitrag zur Suszeptibilität. Die negativen Werte beim Diamagnetismus resultieren nach dem Modell der klassischen Mechanik aus dem Bestreben elektrischer Ladungen, das Innere eines Körpers gegen ein von außen angelegtes magnetisches Feld abzuschirmen. Grundlage dafür bildet das Lenz'sche Gesetz, nach dem bei Änderung eines magnetischen Flusses durch einen Stromkreis eine Spannung induziert wird, deren magnetisches Feld dem äußeren entgegengerichtet ist. Nach dem Bohr-van-Leeuwen-Theorem ist eine Anwendung der klassischen Mechanik bei magnetischen Phänomenen eigentlich nicht zulässig und müsste rein quantenmechanisch behandelt werden, allerdings führt es in diesem Fall zu dem gleichen Ergebnis. Diamagnetismus tritt bei allen Stoffen auf, stellt aber in der Regel (Ausnahme bilden Supraleiter mit $\chi = -1$) einen schwachen, vernachlässigbaren Effekt dar, vor allem wenn paramagnetische Beiträge vorliegen, die sich meist in wesentlich höheren Größenordnungen bewegen.

Paramagnetismus führt zu einer positiven Suszeptibilität, da ein externes magnetisches Feld eine Magnetisierung erwirkt, die sich parallel zu dem angelegten ausrichtet.

Die Grundlage dafür bilden Atome oder Ionen mit ungepaarten Elektronen, sie besitzen daher ein permanentes magnetisches Moment. Wie bereits erwähnt tragen die Bahndrehimpulse L und der Spin S der Elektronen eines freien Atoms oder Ions zu dessen magnetischen Moment bei. Addiert man diese Größen, erhält man den Gesamtdrehimpuls J eines Teilchens:

$$J = L + S \quad (2)$$

Das Bohr'sche Magneton μ_B ist eine physikalische Konstante, die annähernd das magnetische Moment des Spins eines freien Elektrons wiedergibt. Sie wird oft als Einheit für magnetische Momente verwendet und ist definiert als

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \quad (3)$$

mit der Elementarladung e , dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum \hbar , der Ruhemasse eines Elektrons m_e und der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c . Das magnetische Moment μ eines Atoms oder Ions im freien Raum ergibt sich aus

$$\mu = \gamma \hbar J = -g \mu_B J \quad (4)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ und dem Landé-Faktor g . Das gyromagnetische Verhältnis ist eine Proportionalitäts-Konstante, die sowohl den Spin eines Teilchens mit seinem magnetischen Moment verbindet, als auch dessen Präzessions-Frequenz in einem magnetischen Feld. Der Landé-Faktor beschreibt den Zusammenhang zwischen Gesamtdrehimpuls und dem magnetischen Moment eines Teilchens. Er wird auch als Splitting-Faktor bezeichnet, da er das Ausmaß der Aufspaltung von Energieniveaus in einem magnetischen Feld dimensioniert. Ohne äußeres Feld sind die magnetischen Momente bei Paramagneten willkürlich orientiert, da sie nur sehr schwach miteinander interagieren, sie können also als unabhängig zueinander betrachtet werden. Das Anlegen eines Feldes führt zu einem Ausrichten entlang der Feldlinien, der Grad der Ausrichtung hängt dabei von der Feldstärke ab. Je stärker das Feld, umso mehr tendieren die Spins sich parallel zu den Feldlinien zu orientieren, wobei eine Erhöhung der Temperatur T aufgrund der Zunahme thermischer Bewegung eine zufällige Anordnung fördert. Daher ist die Magnetisierung paramagnetischer Materialien immer vom Verhältnis B/T abhängig. Durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes werden entartete Energiezustände quantisiert nach

$$U = -\mu B = m_J g \mu_B B \quad (5)$$

mit m_J als magnetische Quantenzahl. Diese Aufspaltung kennt man unter den Namen Zeeman-Effekt. Betrachtet man einen einzelnen Spin ohne Bahndrehimpuls ist

$m_J = \pm \frac{1}{2}$ und $g = 2$. Wie in Abbildung 1 gezeigt ergeben sich über $U = \pm \mu_B B$ für das Elektron genau zwei Energieniveaus.

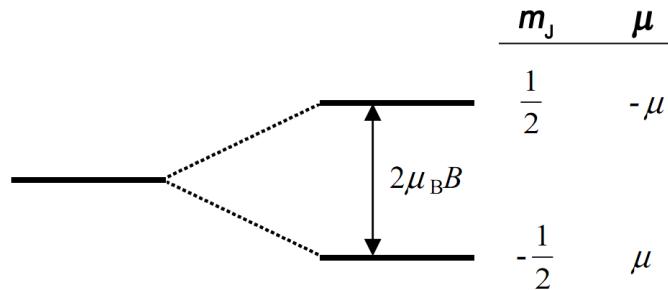


Abbildung 1: Aufspaltung der Energieniveaus eines Elektrons im Magnetfeld B , entlang der z -Achse ausgerichtet. Das niedrigere Energieniveau beschreibt die parallele Orientierung zum magnetischen Feld (nach Kittel).^[18]

Besitzt ein System nur zwei Energiezustände, werden diese abhängig von Temperatur und Magnetfeld unterschiedlich stark besetzt. Ist die Population des unteren Niveaus N_1 , die des oberen N_2 und $N_1 + N_2 = N$, die Gesamtmenge an Elementarmagneten, ist die resultierende Magnetisierung für N Atome pro Volumeneinheit

$$M = (N_1 - N_2)\mu = N\mu \tanh x \text{ mit } x = \frac{\mu B}{k_B T} \quad (6)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante darstellt. Geht man von schwachen Feldern und/oder hohen Temperaturen aus, also $x \ll 1$ wodurch $\tanh x \approx x$, erhält man folgende Näherung:

$$M \approx N\mu \frac{\mu B}{k_B T} \quad (7)$$

Sind alle magnetischen Momente entlang des magnetischen Feldes ausgerichtet, ist die Sättigungsmagnetisierung M_s erreicht, sie ergibt sich aus $N \cdot \mu$. Man kann Gleichung (6) umformen zu

$$\frac{M}{M_s} = \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (8)$$

Die Funktion ist in Abbildung 2 gezeigt. Die gepunktete Gerade durch den Nullpunkt zeigt das Verhalten für Gleichung (7).

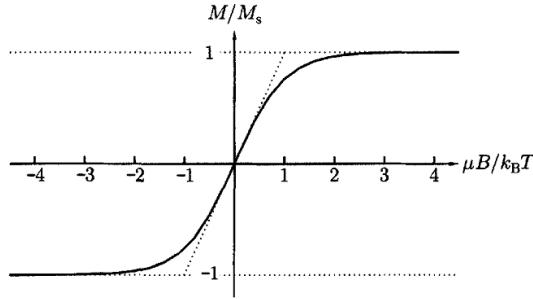


Abbildung 2: Magnetisierung für einen Paramagneten mit $m_J = \pm \frac{1}{2}$. Die gepunktete Tangente durch den Nullpunkt stellt die Näherung $\tanh(\mu B/k_B T) \approx \mu B/k_B T$ dar (nach Blundell).^[19]

Für ein Atom mit dem Gesamtdrehimpuls J ergeben sich in einem magnetischen Feld $2J + 1$ äquidistante Energieniveaus. Die Magnetisierung ergibt sich dann aus

$$M = Ng\mu_B B_J(x) \text{ mit } x = \frac{gJ\mu_B}{k_B T} \quad (9)$$

mit B_J , der Brillouin-Funktion, die folgendermaßen definiert ist:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (10)$$

In Abbildung 3 ist die Funktion für verschiedene Werte von J zu sehen. Gleichung (6) stellt davon einen speziellen Fall für $J = \frac{1}{2}$ dar, ein weiterer Spezialfall ergibt sich unter der Annahme $J \rightarrow \infty$, sie führt ebenfalls zu einer vereinfachten Form von Gleichung (10), die als die Langevin-Funktion bezeichnet wird.

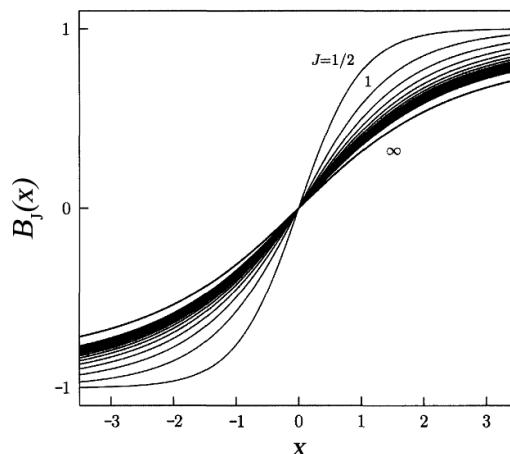


Abbildung 3: Die Brillouin-Funktion für verschiedene Gesamtdrehimpulse J (nach Blundell).^[19]

Geht man wieder von schwachen Feldern und/oder hohen Temperaturen aus, wodurch $x \ll 1$, können die coth-Terme über eine Taylor-Reihe gelöst werden. Für die Suszeptibilität gilt dann der Ausdruck:

$$\chi = \frac{M}{B} \approx \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (11)$$

Die Konstante C ist dabei die Curie-Konstante und Gleichung (11) wird als das Curie'sche Gesetz bezeichnet. Es spiegelt die Abhängigkeit der Suszeptibilität einer paramagnetischen Substanz von der Temperatur wieder. In Gleichung (9) und Abbildung 3 zeigt sich, dass paramagnetische Materialien ohne äußeres Magnetfeld keine eigene Magnetisierung besitzen. Erst durch ein äußeres Feld tritt eine Ordnung der einzelnen magnetischen Momente auf, die aber aufgrund thermischer Bewegung und mangelnder Wechselwirkung zwischen den Momenten verloren geht, sobald das Feld entfernt wird.

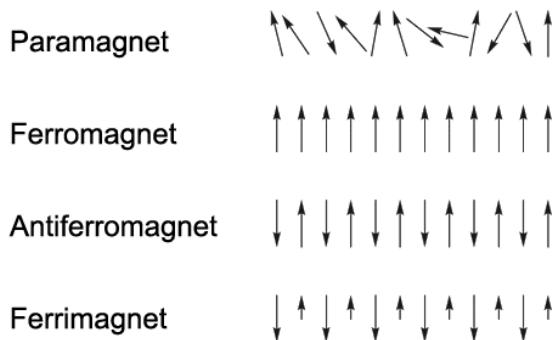


Abbildung 4: Verschiedene Arten des Magnetismus unterteilt nach Ausrichtung der Spins bzw. der magnetischem Momente.

Bereiche mit einer konstanten Ordnung magnetischer Momente, bezeichnet man je nach dessen Art als ferro-, antiferro- oder ferrimagnetisch (helikaler Magnetismus und andere komplexere Formen werden hier nicht beachtet), einen Überblick liefert Abbildung 4. Ein Ferromagnet besitzt ein spontanes magnetisches Moment, auch ohne Einfluss eines äußeren Feldes. Durch die sogenannte Austauschwechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten und ihren nächsten Nachbarn, wird hier die parallele Anordnung von Elektronenspins favorisiert. Dabei handelt es sich um einen quantenmechanischen Effekt. Aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen beanspruchen Teilchen gleicher Ladung umso mehr Energie je näher sie zusammen sind. Die Austauschwechselwirkung zwischen einem Teilchen i und seinen nächsten Nachbarn j mit ihren jeweiligen Spins S_i und S_j wird über

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j \quad (12)$$

beschrieben, mit \hat{H} dem Hamilton-Operator des Heisenberg-Modells und $J_{i,j}$ der Austauschkonstante zwischen den Elementarmagneten. Der magnetischen Ordnung wirkt die thermische Bewegung der Teilchen entgegen. Ab einer kritischen Temperatur, der Curie-Temperatur T_c , wird jegliche Ausrichtung aufgebrochen und die ferromagnetische Substanz geht in einen paramagnetischen Zustand über. Obwohl sich das System dann in einer paramagnetischen Phase befindet, ist Gleichung (11) hier nicht zutreffend, ein ideales Curie-Verhalten tritt nicht auf. Die magnetische Suszeptibilität eines Ferromagneten in der paramagnetischen Phase gibt das Curie-Weiss-Gesetz wieder:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (13)$$

Hier zeigt sich eine Singularität für χ wenn $T = T_c$, was darauf hinausläuft, dass bei dieser Temperatur (und darunter) eine spontane Magnetisierung auftritt.

Bei einem Antiferromagneten sind die Spins antiparallel zueinander ausgerichtet, wodurch sich die magnetischen Momente in der geordneten Phase aufheben und die Netto-Magnetisierung Null entspricht. Oft können Systeme, in denen dieses Phänomen auftritt, als zwei übereinander liegende Teilstrukturen verstanden werden, in dem in der einen alle magnetischen Momente in eine Richtung weisen und die des anderen genau entgegengesetzt dazu ausgerichtet sind. Die nächsten Nachbarn eines Elementarmagneten liegen dann alle auf dem anderen Teilgitter. Bei Überschreiten der Ordnungstemperatur, der Néel-Temperatur T_N , tritt paramagnetisches Verhalten ein. Die Suszeptibilität in diesem Phasenbereich definiert sich über

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} \quad (14)$$

dabei stellt Θ eine Materialkonstante dar. Zu beachten ist, dass hier im Vergleich zu Gleichung (13) keine Singularität bei $T = T_N$ auftritt.

Antiferromagneten können auch als ein spezieller Fall von Ferrimagnetismus verstanden werden, in dem beide Teilgitter eine gleichwertige Magnetisierung erzeugen. Beim Ferrimagnetismus ist dies nicht der Fall und die antiparallel zueinander ausgerichteten Momente heben sich nicht komplett auf, weshalb eine Netto-Magnetisierung verbleibt. Das Verhalten der Gesamtmagnetisierung von Ferrimagneten bei variierender Temperatur ist sehr komplex, die spontane Magnetisierung der einzelnen Teilstruktu-

ren können unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen, daher folgen sie nicht dem Curie-Weiss-Gesetz. In Abbildung 5 wird eine Übersicht der Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Magnetismus-Typen gezeigt.

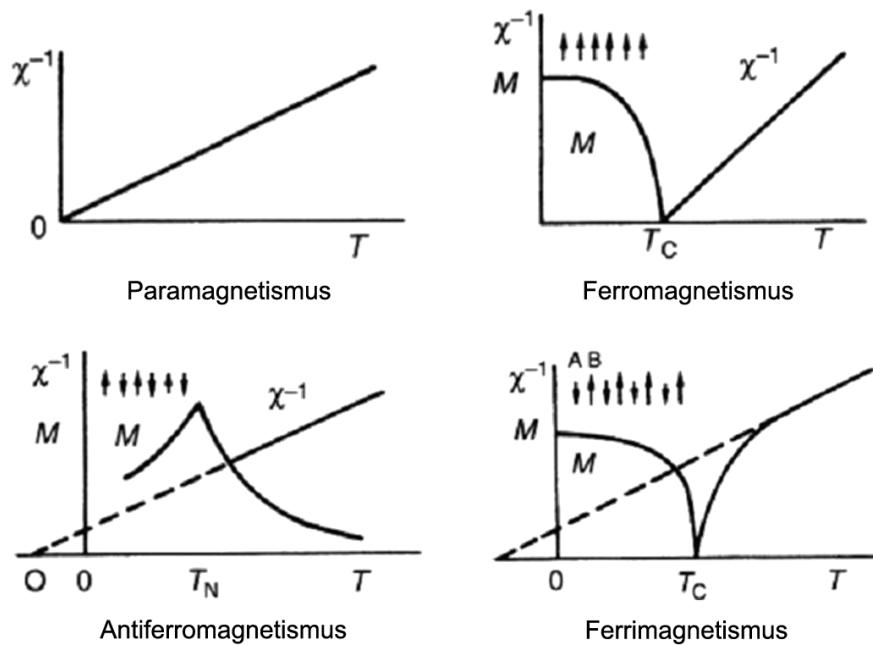


Abbildung 5: Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität bei verschiedenen Typen von Magnetismus (nach Buschow).^[20]

Betrachtet man einen mikroskopischen Ausschnitt eines Ferromagneten sind unterhalb der Curie-Temperatur die Elementarmagnete alle parallel zueinander ausgerichtet. Ohne Vorliegen eines ausreichend starken Magnetfeldes weist der Festkörper als Ganzes aber meist ein wesentlich geringeres magnetisches Moment als die Sättigungsmagnetisierung auf (sowohl bei polykristallinen Stoffen als auch bei Einkristallen). Die Ursache liegt an kleinen räumlichen Abgrenzungen in dem ferromagnetischen Material, den sogenannten Dömnäen oder Weiss'schen Bezirken. In einer Dömnäne sind alle Elementarmagnete zueinander parallel ausgerichtet, die Orientierung von Domäne zu Domäne ist aber unterschiedlich, weshalb die Netto-Magnetisierung im Normalzustand nahezu Null ist. Die Grenze zwischen zwei benachbarten Domänen wird als Bloch-Wand bezeichnet, dabei handelt es sich um einen Bereich, in dem sich über mehrere Atome die Spinrichtung ändert. Wird ein externes magnetisches Feld angelegt, treten Effekte auf, die ein makroskopisches magnetisches Moment parallel zum äußeren Feld einstellen (Abbildung 6). In schwachen Feldern wachsen die Domänen mit günstiger Orientierung auf Kosten ungünstig ausgerichteter. In starken

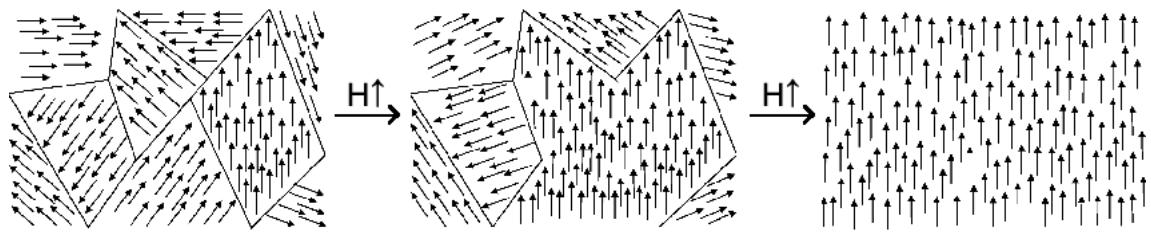


Abbildung 6: Veränderung der Domänenstruktur eines Ferromagneten in einem zunehmenden magnetischen Feld.^[21]

Feldern hat das System genug Energie Domänen rotieren zu lassen und ihre ursprüngliche Ausrichtung dem externen Feld anzupassen.

Das Verhalten der Magnetisierung M eines Ferromagneten im magnetischen Feld H unterhalb der Curie-Temperatur zeigt Abbildung 7. Beginnend im Ursprung nimmt mit steigender Feldstärke die Magnetisierung zu, verdeutlicht an der gestrichelten Linie. Sie wird manchmal als „jungfräuliche“ Kurve oder Neukurve bezeichnet, da sie nur auftritt, wenn die Substanz keine Netto-Magnetisierung besitzt. Das Abflachen der Kurve nahe Punkt a zeigt, dass man sich der Sättigungsmagnetisierung M_s , bei der alle Elementarmagnete miteinander ausgerichtet sind, nähert. Wird das Feld wieder zurückgefahren erhält man keine dementsprechende Abnahme der Magnetisierung. Das Umstellen der Domänen in einem ferromagnetischen Material ist nicht komplett reversibel und eine Restmagnetisierung verbleibt auch wenn das äußere Feld bei Punkt b Null erreicht. Dieses Verhalten wird als Hysterese bezeichnet, weshalb man bei der Kurve in Abbildung 7 auch von einer Hysterese-Kurve spricht, ihre Hauptmerkmale sind fehlende Linearität und Reversibilität. Die nach erfolgter Sättigung verbleibende Restmagnetisierung ohne magnetisches Feld stellt die Remanenz M_r dar, an diesem Punkt ist der Stoff ein Permanent-Magnet. Wird die Feldstärke eines externen Feldes, das der Magnetisierung direkt entgegen gerichtet ist, zunehmend erhöht, nimmt die Magnetisierung ab. Bei Punkt c ist sie vollständig verschwunden und das Material somit komplett entmagnetisiert. Das dazu benötigte magnetische Feld wird als Koerzitivfeldstärke H_c bezeichnet. Den restlichen Teil der Schleife erhält man durch weiteres Erhöhen der Feldstärke bis zum Punkt d , der der Sättigungsmagnetisierung in die entgegengesetzte Richtung entspricht. An dieser Stelle wird das Feld in die ursprüngliche Richtung ausgerichtet und man erreicht über das Passieren der Punkte e und f , die wieder der Remanenz und der Koerzitivfeldstärke entsprechen, erneut die Magnetisierung in Punkt a .^[18-20,22]

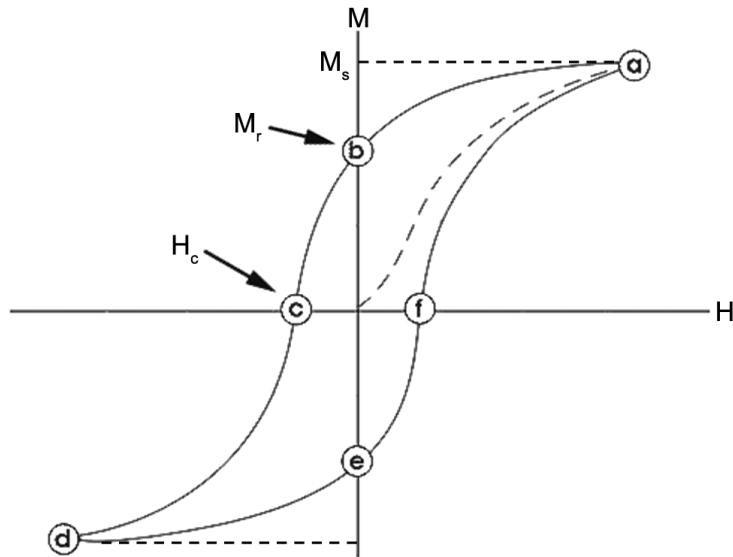
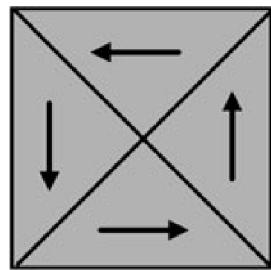


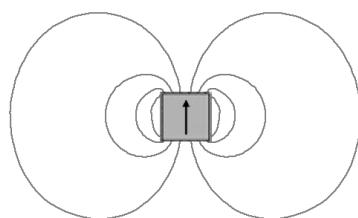
Abbildung 7: Magnetisierungsverhalten eines Ferromagneten in einem externen Feld bei $T < T_c$, mit der Sättigungsmagnetisierung M_s , der remanenten Magnetisierung M_r und der Koerzitivfeldstärke H_c .

2.3 Magnetismus in Nanopartikeln

Nanopartikel aus ferro- oder ferrimagnetischen Materialien weisen magnetische Phänomene auf, die sich teilweise stark von denen ihrer Bulk-Versionen abheben. Dieses Verhalten lässt sich zum einen auf ihre begrenzte Größe und zum anderen auf Oberflächeneffekte zurückführen. Bei Unterschreiten eines kritischen Teilchendurchmessers tritt eine Form des Magnetismus auf, die als solches nur in nanopartikulären Systemen zu finden ist, der Superparamagnetismus. In einem makroskopischen Ferromagneten führen die Spins ungepaarter Elektronen zu einer spontanen Magnetisierung, da ein Angleichen an die Spins benachbarter Atome für sie energetisch günstiger ist. Um die Gesamtenergie des Systems zu senken bildet der Festkörper magnetische Domänen aus, die sich gegenseitig kompensieren. Dadurch kann der magnetostatische Energiebeitrag, das externe Streufeld, reduziert werden. Die Größe der Domänen ergibt sich dabei über das Gleichgewicht zwischen der magnetostatischen Energie, die proportional zum Volumen des Ferromagneten ist, und der Energie der Domänenwände, die mit der Grenzfläche zwischen den Domänen ansteigt. Verringert man die Größe eines Probenkörpers, gerät man in einen Volumenbereich, bei dem die Bildung einer Domänenwand mehr Energie kosten würde, als durch Reduzieren des magnetischen Streufeld gewonnen werden könnte. Folglich besteht



mehrdomäner Festkörper



eindomäner Partikel

Abbildung 8: Ein mehrdomäner, makroskopischer Festkörper und ein eindomäner Partikel mit magnetischem Streufeld (nach Huber).^[23]

die Probe nur aus einer einzigen Dömaue mit einem externen magnetischen Feld (Abbildung 8).^[13,23]

Für ein Teilchen mit einem Durchmesser D ist die magnetostatische Energie proportional zu $M_s^2 D^3$, da die Energiedichte des Feldes über B^2 (also folglich M_s^2) definiert ist und die Gesamtenergie sich aus der Energiedichte über ein Volumen ergibt, hier D^3 . Das Ausbilden von Domänen führt zu einer Grenzfläche entlang der Bloch-Wände. Mit γ als Energie der Domänenwand pro Flächeneinheit, erwartet man als Gesamtenergie der Domänenfläche γD^2 . Die kritische Teilchengröße D_c , die den Übergang zwischen mehrdomänigen und eindomänigen System markiert, liegt dort, wo beide Energiebeiträge gleich sind. Vernachlässigt man Proportionalitätskonstanten, kann man als Näherung $M_s^2 D_c^3 \approx \gamma D_c^2$ schreiben, was zu

$$D_c \approx \frac{\gamma}{M_s^2} \quad (15)$$

führt. Typische Größen für D_c variieren in der Regel von 10 – 100 nm, können aber über Form-Anisotropie auch deutliche höhere Werte annehmen. In Tabelle 1 sind kritische Teilchendurchmesser für einige magnetische Materialien aufgelistet.^[24]

Der bereits erwähnte Superparamagnetismus ist ein Phänomen, das nur bei eindomänigen Partikeln auftreten kann, aber keine für sie grundlegende Eigenschaft darstellt. Es gibt eine Übergangstemperatur, die ihr ferromagnetisches Verhalten von ihrem superparamagnetischen trennt. Der Begriff Superparamagnetismus wurde gewählt, da das Verhalten vergleichbar mit paramagnetischen Materialien ist. Ein Paramagnet besitzt kein eigenes magnetisches Moment, über ein externes Feld kann aber ein schwaches induziert werden. Das induzierte Moment ist parallel zum Feld ausgerichtet und steigt mit diesem an, bis es bei Erreichen der Sättigungsmagnetisierung abflacht.

Tabelle 1: Erwartete kritische Durchmesser für sphärische Partikel verschiedener Materialien, deren Überschreiten zu einer Aufteilung in mehrere Domänen führt.^[24]

Material	D_c [nm]
Fe	14
Co	70
Ni	55
Fe_3O_4	128
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	166

Der lineare Anstieg in schwachen Feldern wird über das Curie'sche Gesetz (Gleichung (11)) beschrieben und der gesamte Verlauf von schwachen zu starken Feldern ist über die Brillouin- bzw. Langevin-Funktion (Gleichung (10)) gegeben. Da bei einem Paramagneten die einzelnen magnetischen Momente kaum mit ihren nächsten Nachbarn in Wechselwirkung stehen, ergibt sich auch keine Hysterese. Eine superparamagnetische Probe weist dabei die gleichen makroskopischen Eigenschaften auf, wie eben genannt (Curie'sches Gesetz, Brillouin-Funktion, keine Hysterese). Allerdings legt der Begriff Superparamagnetismus bereits nahe, dass der Betrag der Magnetisierung um einige Größenordnung höher liegt als bei einem Paramagneten, etwa im Bereich von ferro- oder ferrimagnetischen Materialien. Der Ursprung für dieses Verhalten gründet bei Superparamagneten nämlich auf einem ganz anderen Sachverhalt. Während die Brillouin-Funktion eine gute Beschreibung für die Vorgänge bei einem paramagnetischen Ion im magnetischen Feld liefert, kann darüber kein Bezug für das Verhalten eines superparamagnetischen Partikels hergestellt werden. Das liegt daran, dass Letzteres immer ein festgelegtes magnetisches Moment besitzt, das in seiner Orientierung variiert. Die Brillouin-Funktion gibt nur die Netto-Magnetisierung einer großen Ansammlung an superparamagnetischen Teilchen wieder. Hier kann man sich die einzelnen Partikel als eine Gruppe großer Spins mit festem Betrag vorstellen, die bei einem fehlenden Feld willkürlich orientiert sind. Wird ein externes Feld angelegt, beginnen sich diese Spins danach auszurichten. Das Ausmaß der Orientierung wird über die Feldstärke bestimmt und nimmt mit dieser zu bis bei Erreichen der Sättigungsmagnetisierung alle Partikel-Momente danach angeordnet sind. Wichtig ist, dass dieser Vorgang nicht unbedingt erfordert, dass sich die Teilchen selbst in ihrer Lage verändern sonder nur die (Super-)Spins in ihnen. Das Entfernen des externen Feldes

führt wieder zu einer willkürlichen Ausrichtung und die Netto-Magnetisierung geht verloren.^[23] Betrachtet man ein einzelnes Partikel, existiert für sein magnetisches Moment in der Regel wegen verschiedener Anisotropien (aufgrund von Kristallstruktur, Form, Oberflächeneffekten, etc.) zwei Vorzugsrichtungen. Die beiden Orientierungen liegen auf einer Achse, sind also entgegengesetzt zueinander und energetisch gleichwertig. Die Energiebarriere ΔE , die zum Wechsel des Teilchen-Spins von der einen in die andere Richtung überwunden werden muss, ergibt sich aus KV , mit K der Anisotropie-Konstante und V dem Volumen des Partikels (Abbildung 9). Sobald die thermische Energie $k_B T$ die energetische Grenze zur Umorientierung übersteigt, ist das magnetische Moment des Teilchens ungebunden und kann unabhängig vom Partikel auf ein externes Feld reagieren.

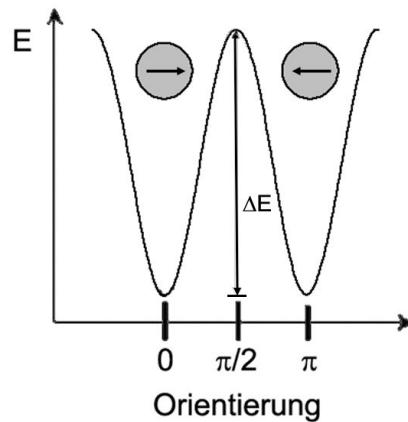


Abbildung 9: Energiediagramm mit den zwei Vorzugsrichtungen des magnetischen Moments eines eindomänigen Partikels und der Energiebarriere ΔE (nach Schmid).^[25]

Der superparamagnetische Effekt ist aufgrund der stochastischen Natur der thermischen Energie ein zeitabhängiges Phänomen. Die Anisotropie-Energie KV stellt die Energiebarriere für eine komplette Umorientierung des Spins dar, wobei die Wahrscheinlichkeit, dass diese Barriere übersprungen wird, durch den Boltzmann-Faktor $\exp(-KV/k_B T)$ gegeben ist. Führt man $\tau_0 = 10^{-9}$ s als zeitlichen Maßstab ein, in dem das magnetische Moment des Partikels einmal versucht die KV -Grenze zu überwinden und entgegengesetzt auszurichten, dann ergibt sich für die Dauer eines erfolgreichen Spinwechsels:

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{KV}{k_B T}} \quad (16)$$

Dabei bezeichnet man τ als die Relaxationszeit und Gleichung (16) trägt den Namen Néel-Brown-Modell.^[26] Eine übliche Untersuchung mit einem Magnetometer dauert

etwa 10 bis 100 s. Falls sich die Magnetisierung schneller umkehrt als das Zeitfenster der Messung vorgibt, erscheint das System superparamagnetisch. Geht man von $\tau \approx 100$ s aus, erhält man für das kritische Volumen:

$$V_{sp} = 25 \frac{k_B T}{K} \quad (17)$$

Teilchen die kleiner als V_{sp} sind, erscheinen in Messungen mit einer experimentellen Zeitskala von 100 s superparamagnetisch. Für sphärische Cobalt-Partikel geht man, unter Annahme magnetokristalliner Anisotropie, bei Teilchengrößen unter 7,6 nm und $T = 300$ K von superparamagnetischem Verhalten aus. Stellt man Gleichung (17) wie folgt um ergibt sich

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (18)$$

mit der Blocking-Temperatur T_B . Bei $T < T_B$ ist die Beweglichkeit des magnetischen Teilchen-Moments aufgrund von Anisotropie blockiert, bei $T > T_B$ löst $k_B T$ die fixe Magnetisierung und das System tritt superparamagnetisch auf.^[24] Übersteigt die Größe magnetischer Teilchen bei einer gegebenen Temperatur das superparamagnetische Limit, bedeutet das nicht, dass das Material sofort das magnetische Verhalten eines makroskopischen Festkörpers annimmt. Mit zunehmender Größe der Partikel reicht die thermische Energie nicht mehr für eine freie Rotation der Teilchen-Momente, sie werden blockiert. Die Hysterese-Kurve weitet sich mit dem Durchmesser im Verhältnis $D^{2/3}$ bis eine maximale Koerzitivkraft erreicht ist. Bei diesem Maximum fangen die Teilchen an mehrere Domänen zu bilden und die Koerzitivfeldstärke nimmt mit D^{-1} ab. Diese Relationen basieren auf der Annahme magnetokristalliner Anisotropie sphärischer Partikel und wird in Abbildung 10 veranschaulicht (Form-Anisotropien können die Koerzitivkraft noch wesentlich stärker erweitern). Die Ursache für diese hohen Koerzitivkräfte, wie man sie bei Nanopartikeln findet, liegt in ihrer eindömägnigen Struktur, die Magnetisierung kann nur durch Spinrotation verändert werden, Domänenwände die sich verschieben könnten sind nicht gegeben.^[23]

Neben dem Superparamagnetismus weisen magnetische Materialien in nanoskaligem Maßstab weitere ungewöhnliche Verhaltensweisen im Vergleich zu ihren Bulk-Formen auf. Die Ursache dafür ist, dass mit abnehmenden Volumen Oberflächen- und Grenzflächeneffekte eine immer größere Rolle spielen. Geht man von Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 3 nm aus, liegen etwa 50 % der Atome an der Oberfläche. Aufgrund dieses großen Oberflächenatom-/Volumenatom-Verhältnis leisten die Oberflächenspins einen wesentlichen Beitrag zur Magnetisierung. Ihr Verhalten

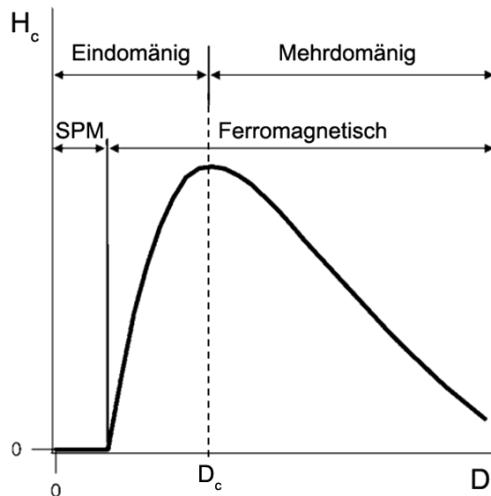


Abbildung 10: Das Verhalten der Koerzitivfeldstärke in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser bei magnetischen Nanopartikeln (nach Huber).^[23]

differenziert sich von dem der Volumenatome zum einen durch den bei ihnen vorhandenen Symmetrie-Bruch, der zu Veränderung der Band-Struktur, der Gitterkonstanten und/oder der Koordinations-Sphäre der Atome führt. Zum anderen kann es bei ihnen einen Wandel der elektronischen Umgebung geben und zu Ladungstransfers an der Grenzfläche mit Liganden, Metallen, Isolatoren oder Halbleitern kommen. Untersuchungen an 3d-Übergangsmetall-Clustern und Atomen in der Gasphase mittels einer Stern-Gerlach-Apparatur zeigen eine Erhöhung des magnetischen Moments mit abnehmender Clustergröße. Die Steigerung des magnetischen Moments pro Atom lag dabei ca. 30 – 40 % über dem von Bulk-Material.^[27,28] Gründe dafür liefern Liu et al. mit ihren theoretischen Berechnungen.^[29] Ihre Ergebnisse zeigen, dass sich das magnetische Moment eines 3d-Atoms zu Systemen mit höheren Koordinationszahlen, also von linearen Ketten zu Schichten zum Bulk, reduziert. Sie erklären dieses Verhalten anhand der dabei zunehmenden Zustandsdichte des 3d-Bands. Umso weiter sich diese erhöht, umso größer wird der Anteil der Elektronen im spin-down-Band an den Gesamt-Elektronen. Die Spins im spin-down-Band sind der Magnetisierung entgegengesetzt ausgerichtet und reduzieren sie somit. Überträgt man diese Erkenntnisse auf die Metallcluster, kommt es bei kleineren Größen zu weniger Überlappungen mit benachbarten Orbitalen. Das führt zu einer niedrigeren Zustandsdichte, wodurch das magnetische Moment pro Atom erhöht wird. Es muss beachtet werden, dass die Cluster bei dem Experiment und den Berechnungen mit keiner anderen Substanz wechselwirken konnten. Die Bedeutung dieser Wechselwirkungen wird offensichtlich, wenn man die Ergebnisse von Klabunde et al. betrachtet.^[24] Sie zeigen, dass bei Cobalt-Partikeln mit einer Größe von etwa 4,4 nm durch den Einfluss von Dioctylsulfid

als Ligand eine drastische Reduktion der Magnetisierung um etwa 45 % einher geht. Es gibt landläufig zwei angenommene Erklärungen für den Verlust der Magnetisierung, wenn die Oberflächen von Eisen-Nanopartikeln mit einem Tensid oder einer Matrix wechselwirken.^[23] Sie können aber auch auf Cluster anderer 3d-Übergangsmetalle angewandt werden. Beide Theorien beziehen sich auf die *d*-Elektronen, die bei Eisen für den Magnetismus verantwortlich sind. Die erste geht darauf ein, dass die Oberflächenatome der Teilchen mit Atomen oder Molekülen aus der Umgebung durch gerichtete Bindungen über *d*-Orbitale wechselwirken. Eine gerichtete Bindung schränkt die Fähigkeit des Atoms ein, seinen Spin im Bezug auf ein externes Feld auszurichten. Die Spins der Oberflächenatome sind daher in ihrer Orientierung relativ zur Oberfläche fixiert und in einem sphärischen Partikel würde ihre Netto-Magnetisierung Null ergeben. Die zweite Erklärung basiert auf dem bereits erwähnten Einfluss der Koordinationszahl auf die Magnetisierung. Bringt man ein Atom in eine höher koordinierende Umgebung, verringert sich dessen Gesamtmoment. Durch ein Aufweiten der Zustandsdichte verkleinert sich das Verhältnis zwischen den Elektronen im spin-up- und im spin-down-Band.^[29] Bei stark gebundenen Tensid-Molekülen ist ein ähnlicher Effekt zu erwarten, eine Veränderung der elektronischen Struktur, die zu einem geringeren magnetischen Moment pro Atom führt.

Eine Grenzfläche zu einem Material das ebenfalls magnetische Eigenschaften aufweist kann das Verhalten der Partikel ganz maßgeblich beeinflussen. Sind die zwei magnetischen Phasen auf nanoskaliger Ebene kombiniert, spricht man auch oft von magnetischen Nanokompositen. Die Darstellung bimagnetischer Kern/Schale-Strukturen erlaubt beispielsweise ein kontrolliertes Verändern der magnetischen Eigenschaften. Über die Ausmaße von Kern und Hülle können Anisotropie und Magnetisierung selektiv gesteuert werden.^[30] Ein weiteres besonderes Phänomen tritt auf, wenn eine ferro- und eine antiferromagnetische Phase miteinander in Kontakt stehen, der Exchange-Bias-Effekt. Dabei kommt es über Austauschkopplungen an der Grenzfläche zu einer Verschiebung der Hysterese-Kurve entlang der Achse des angelegten Feldes. Dieser Versatz wird durch eine Austausch-Anisotropie verursacht, die nur in eine Richtung verläuft und entsteht, wenn das System unterhalb der Néel-Temperatur des Ferromagneten abgekühlt wird. Der zusätzliche Beitrag zur Anisotropie über diese Austauschkopplung führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung der magnetischen Momente.^[13] Erste Untersuchungen zu diesem Effekt wurden an Cobalt-Nanopartikeln mit einer antiferromagnetischem CoO-Beschichtung von Meiklejohn und Bean durchgeführt.^[31] Nogués et al. liefern eine ausführliche Übersicht zu diesem Phänomen bei Nanostrukturen.^[32] Da die Oberfläche metallischer Nanopartikel leicht durch ihr Umfeld, etwa über manche Tenside, Unreinheiten in Chemikalien, Nebenprodukte aus der Synthese oder

Luftsauerstoff, oxidiert werden können, besteht die Gefahr, dass zu einem gewissen Anteil diese Kern/Schale-Struktur vorhanden ist und somit auch einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Teilchen hat.^[23]

2.4 Synthese metallischer Nanomagnete

In den letzten Dekaden wurden verschiedene Synthesemethoden entwickelt, die die Darstellung magnetischer Nanopartikel in unterschiedlichen Formen, Zusammensetzungen und Phasen ermöglichen. Von den zahlreichen Variationen kann man als Beispiele einfache Oxide wie Fe_3O_4 oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,^[33-35] ternäre spinellartige Ferromagneten in den Zusammensetzungen MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4 ,^[36-39] Legierungen mit der Summenformel CoPt_3 und FePt ,^[40-43] aber auch reine Metalle wie Fe und Co aufführen.^[44,45] Zur Herstellung bieten sich unter anderem Hydrothermalsynthesen, der Weg über Mikroemulsionen, Copräzipitation, thermische Zersetzung und Reduktion über Heißinjektion an.^[13,46] Im Rahmen dieser Arbeit wird hier zu Beginn nur auf die Darstellung metallischer Nanomagnete im Allgemeinen eingegangen und später auf die Möglichkeiten im Fall Cobalt fokussiert.

Eine Synthese nahezu monodisperser Nanokristalle ist erforderlich für Studien, die eine Abgrenzung zwischen den wirklich neuartigen Eigenschaften aufgrund der reduzierten Größe erlauben und denen die mit heterogenen Strukturen oder Polydispersität verbunden sind.^[47] Für Elemente in Form magnetischer Nanopartikel stellen die thermische Zersetzung oder die Reduktion mittels Heißinjektion die geeignetsten Methoden dar. Sie unterscheiden sich dabei nur durch ihre chemischen Reaktionen, die zur Keimbildung führen. Erste Untersuchungen zur Bildung monodisperser Kolloide gehen auf LaMer und Dinegar zurück, Abbildung 11 zeigt eine graphische Darstellung ihres daraus hervorgegangenen Modells.^[48] Ausgegangen wird von einer schnellen Reaktion, die die Grundeinheiten der Keime entstehen lässt (Ionen, Atome oder Moleküle). Ihre Konzentration steigt rapide an und führt zu einem thermodynamischen Ungleichgewicht, die Lösung gerät in einen übersättigten Zustand. Um dem entgegenzuwirken kommt es über molekulare Addition der Grundeinheiten zur Keimbildung. Diese Nukleationsphase läuft dabei solange ab, bis eine kritische Konzentration, die Keimbildungsgrenze, unterschritten wird. Hier beginnt die erste Wachstumsphase und die gebildeten Cluster werden durch Aufnahme der Grundeinheiten die sich noch in Lösung befinden größer, neue Keime entstehen dabei nicht mehr. In dieser Phase findet eine Verringerung der Größenverteilung statt, da die kleineren Teilchen aufgrund einer höheren Triebkraft der freien Energie schneller wachsen als die großen.^[49] Dieses Phänomen wird auch als Fokussieren der Größe bezeichnet. Eine nahezu mono-

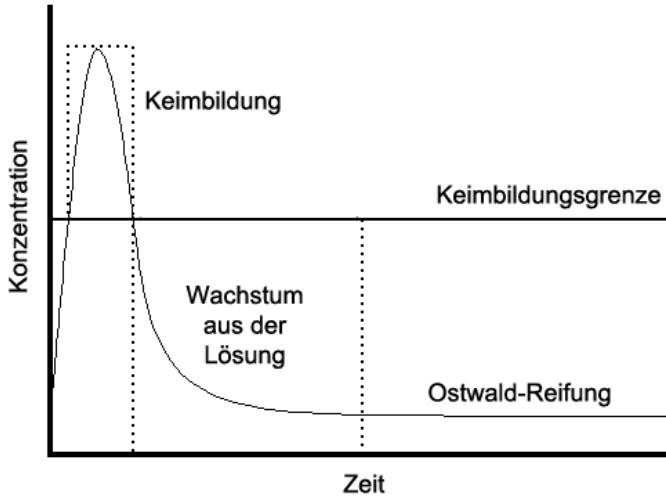


Abbildung 11: LaMer-Diagramm mit den einzelnen Phasen die während der Bildung von monodispersen Nanokristallen durchlaufen werden.

disperse Größenverteilung kann man erhalten, indem an diesem Punkt die Reaktion rasch gestoppt wird oder weitere Reaktanden zugegeben werden, die das System in der momentanen Wachstumsphase halten. Ist der Vorrat an Rohmaterial in der Lösung erschöpft, startet eine zweite Wachstumsphase, die als Ostwald-Reifung bezeichnet wird. In diesem Prozessabschnitt beginnen sich kleinere Partikel aufzulösen bis sie vollständig verschwunden sind, während größere Teilchen das neue Material in der Lösung aufnehmen und dadurch weiter wachsen. Triebkraft für diesen Vorgang bildet die hohe Oberflächenenergie der kleinen Nanokristalle. Eine thermodynamische Beschreibung für sphärische Partikel liefert

$$r_c = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)} \quad (19)$$

mit r_c als kritischen Radius, V für das molekulare Volumen der Grundeinheiten in der Lösung, γ als die freie Oberflächenenergie pro Flächeneinheit, k_B steht für die Boltzmann-Konstante, T für die Temperatur und S für das Sättigungsverhältnis. Nanopartikel die über dem kritischen Radius liegen können ihre freie Energie verringern, indem sie weiter wachsen. Cluster die unter dem kritischen Radius liegen sind energetisch ungünstig und gehen wieder in Lösung. Gleichung (19) kann auch auf die Keimbildungsphase angewendet werden, hier stellt r_c den kritischen Radius der Keime dar. Bei der Ostwald-Reifung hat sich im Vergleich zur Keimbildungsphase das Sättigungsverhältnis deutlich verringert, was zu einem höheren kritischen Radius führt, weshalb Teilchen die zuvor stabil waren sich nun zersetzen. Stoppt man die Reaktion in dieser Phase, weisen die Nanopartikel eine breite, bimodale Größenverteilung auf, der

kritische Radius liegt dabei zwischen den beiden Größenmaxima.^[50,51] Es ist daher schwierig, in diesem Wachstumsabschnitt eine monodisperse Verteilung zu erhalten, außer man gibt dem System genügend Zeit bis sich die Partikel unter dem kritischen Radius komplett zersetzt haben. Das kann allerdings zu Teilchengrößen im Mikrometerbereich führen. Zusätzlich zum Wachstum aufgrund molekularer Addition, bei der Stoffe aus der Lösung an der Festkörperoberfläche kondensieren, können Partikel auch über Aggregation mit anderen Teilchen wachsen. Die Wachstumsrate durch Aggregation ist dabei um ein Vielfaches größer als das bei der molekularen Addition.^[52] Abweichend von dem ursprünglichen Modell ist auch ein weiteres Phänomen im Gespräch, das besonders für Nanopartikel aus Edelmetallen gut untersucht ist und der Ostwald-Reifung entgegengesetzt wirkt. Die Rede ist vom „digestive ripening“, also der zersetzen Reifung. Die Theorie dazu besagt, dass bestimmte Substanzen in der Lösung, die „digestive ripening agents“, von der Oberfläche größerer Nanopartikel Atome oder Cluster entfernen und an den kleineren Teilchen wieder kondensieren lassen. Dadurch werden größere Partikel kleiner und kleinere Partikel wachsen, was zu einer schmaleren Größenverteilung und einem Verschmelzen unterschiedlicher Größenmaxima führt.^[53] Mehrere Publikationen zu dem Vorgang existieren für Nanokristalle aus Gold oder Silber, die diesen Prozess auch als Möglichkeit einbringen polydisperse Syntheseprodukte nachträglich monodispers zu machen.^[54-57] Für metallische Nanoteilchen aus Eisen oder Cobalt ist dieses Feld allerdings noch sehr unerforscht und es existieren nur wenig Daten, die eine solche kontrollierte, nachträgliche Konditionierung ermöglichen würden.^[58,59]

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Stabilisierung von magnetischen Nanopartikeln, die ein Lagern über einen gewissen Zeitraum ohne Agglomeration erlauben und vor allem bei Teilchen elementarer Spezies, wie Fe oder Co, vor oxidierenden Umgebungen schützen. In der Regel sind der Schutz und das Stabilisieren der Teilchen eng miteinander verbunden. Eine Möglichkeit stellt das Umhüllen der einzelnen Teilchen entweder mit einer organischen Schale aus Tensiden oder Polymeren,^[60-63] oder aus anorganischen Komponenten wie Silikaten, Kohlenstoff oder Edelmetallen dar.^[64-67] Als Alternative können die Nanokristalle auch in einer Matrix, die z.B. aus einem Polymer oder einem Silikat besteht, eingebettet werden.^[68] Der Nachteil hierbei ist, dass die Teilchen zueinander fixiert sind, während individuell geschützte Nanopartikel frei dispergierbar bleiben.^[13]

Im Allgemeinen findet die Darstellung von Cobalt-Nanopartikeln bei beiden Syntheserouten (thermische Zersetzung und Reduktion) in einem kolloidalen System statt. Durch den Einsatz geeigneter Tenside sind die Partikel dabei in einem organischen Lösungsmittel mit ausreichend hohem Siedepunkt dispergiert. Die verwendeten

Tenside bilden inverse Mizellen aus, die unpolaren Enden sind nach außen gekehrt und die polaren Köpfe an die Nanokristalle gebunden. Sie wirken während der Synthese als Wachstumsreaktoren für die entstehenden Teilchen, hemmen über sterische Abschirmung Agglomeration und dienen nach der Synthese als Schutzhülle. Zudem erlauben sie später ein Redispersieren in anderen organischen Lösungsmitteln. Bei der thermischen Zersetzung wird unter Schutzgas-Atmosphäre eine Organometall-Verbindung in eine heiße Tensidlösung gespritzt. Die hohe Temperatur der Lösung führt zu einer raschen Pyrolyse des Precursors und es erfolgt die Keimbildung. Dinega und Bawendi haben durch Zersetzung von Dicobaltoctacarbonyl 3 – 17 nm große Nanopartikel dargestellt.^[69] Die Größe konnte über den Einsatz von unterschiedlichen Tensiden und Reaktionstemperaturen gesteuert werden. Der Vorteil der Synthese ist, dass durch die Zersetzung $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow 2 \text{Co} + 8 \text{CO} \uparrow$ keine unerwünschten Nebenprodukte entstehen. Ein Nachteil im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften ist, dass die daraus hervorgehenden Nanopartikel in der ε -Modifikation auftreten. Diese Form der Kristallstruktur ist bisher nur bei Cobalt in nanopartikulärer Form bekannt und hat Ähnlichkeit mit β -Mangan. Im Vergleich zu der bei Raumtemperatur üblichen hcp („hexagonal close packed“ – hexagonal dichteste Kugelpackung) Modifikation weist sie ein geringeres magnetisches Moment auf. In den letzten Jahren sind weitere Arbeiten erschienen, die auf Dicobaltoctacarbonyl als Precursor zur Synthese metallischer Co-Nanopartikel zurückgriffen.^[58,59,70,71] Von der thermischen Zersetzung von Cobalt(II)-Acetat berichten Shao et al. Sie haben in einer „one-pot“ Synthese, also in der alle Edukte in einem Kolben unter Schutzgas erhitzt werden und keine Injektion notwendig ist, mittels verschiedener Tenside 8 – 100 nm große Co-Nanokristalle dargestellt.^[72] Eine ähnliche Reaktion zur Bildung von Cobalt-Kernen verwendeten Nakhjavan et al. um $\text{Co}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ Kern-Schale-Partikel zu synthetisieren.^[36] Eigene Versuche konnten allerdings die Tauglichkeit von $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ als Precursor für eine thermische Zersetzung nicht bestätigen (siehe Kapitel 4.6).

Bei der Methode der Reduktion wird ein Metallsalz in einer Tensidlösung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Im Anschluss injiziert man rasch ein Reduktionsmittel und startet darüber die Reaktion, die zur Keimbildung führt. Petit et al. haben Cobalt-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat ($\text{Co}(\text{AOT})_2$) mit Natriumborhydrid (NaBH_4) in einer $\text{Na}(\text{AOT})$ -Lösung umgesetzt und dadurch Teilchen mit etwa 5,8 nm Durchmesser erhalten.^[73] Viele Arbeiten auf diesem Gebiet erschienen von Sun und Murray. Sie haben Co-Nanokristalle im Größenbereich von 2 – 7 nm mit ε -Modifikation über die Reduktion von Cobaltchlorid mittels Superhydrid (LiBEt_3H) dargestellt.^[45] Die Synthese von Partikeln mit hcp Kristallstruktur verwirklichten sie durch Verwenden von Co(II)-

Acetat als Precursor und 1,2-Dodecandiol als Reduktionsmittel.^[9,74] Über den Einsatz verschiedener Tenside konnte dabei die Größe zwischen 3 – 13 nm variiert werden.

2.5 Methoden der Charakterisierung

2.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Auflösung eines Mikroskops R gibt den Mindestabstand zwischen zwei Punkten wieder, bei dem beide noch unterscheidbar sind. Mathematisch beschrieben wird sie durch die Abbe'sche Auflösungsgrenze, für optische Systeme gilt

$$R = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha} \quad (20)$$

mit der Wellenlänge λ , dem Brechungsindex n und dem halbseitigen Öffnungswinkel α . Der Term $n \cdot \sin \alpha$ wird auch als Numerische Apertur NA bezeichnet. Da de Broglie 1923 zeigte, dass alle Materialteilchen Welleneigenschaften besitzen und deren Wellenlänge sich über $\lambda = h/mv$ mit der Planck'schen Konstante h , der Masse m und der Geschwindigkeit v beschreiben lässt, gilt die Abbe'sche Auflösungsgrenze auch für Elektronenstrahlen. In einem TEM werden Elektronen über hohe Spannungen (100 – 1000 kV) auf eine Geschwindigkeit gebracht, die der von Licht nahe kommt (0,6 – 0,9 c), ihre Wellenlänge ist dabei um etwa fünf Größenordnungen kleiner als die von sichtbarem Licht (4 – 0,8 pm). Im Vergleich zu Linsen aus Glas bei Lichtmikroskopen ist allerdings die Ablenkung des Elektronenstrahls durch magnetische Linsen wesentlich geringer. Der Konvergenzwinkel des Elektronenstrahls beträgt in etwa 0,5 ° im Vergleich zu 70 ° bei optischen Linsen, daher liegt das Auflösungsvermögen eines TEM im Nanometerbereich.^[75]

Treffen beschleunigte Elektronen auf einen Festkörper laufen simultan verschiedene Vorgänge ab, die in Abbildung 12 gezeigt werden. Diese teilweise elementspezifischen Abläufe können für verschiedene Untersuchungsmethoden verwendet werden. Die Bildgebung in der Transmissionselektronenmikroskopie basiert dabei hauptsächlich auf Elektronenbeugung, normale Absorption spielt eine untergeordnete Rolle.^[76] Es gibt zwei Arten von streuenden Wechselwirkungen die auftreten können, wenn ein Elektron auf eine Probe trifft. Interagieren Atomkerne und Elektronenstrahl miteinander, kommt es zur elastischen Streuung. Sie führt zu einer Ablenkung in einem großen Winkel und einem geringen oder gar keinem Verlust von Energie. Im Vergleich dazu verursachen Elektron-Elektron Wechselwirkungen zwischen beschleunigten Elektronen und der Elektronenhülle der Atome eine kleinwinklige Ablenkung verbunden mit einem signifi-

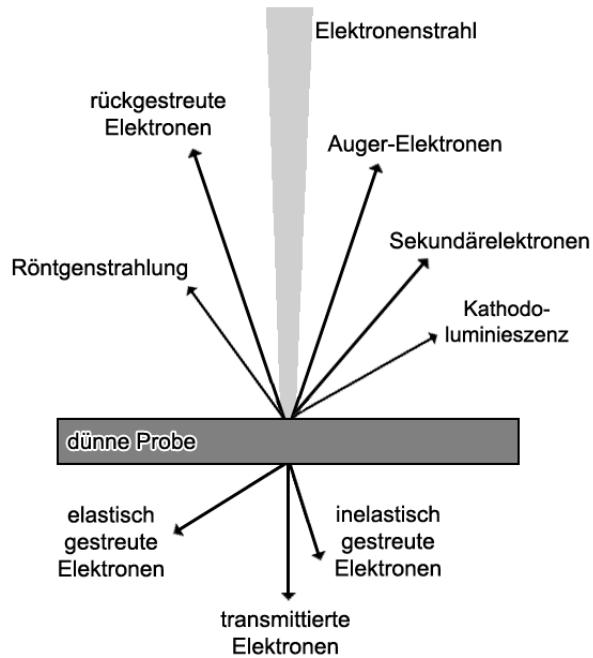


Abbildung 12: Die auftretenden Wechselwirkungen zwischen einem dünnen Festkörper und einem Elektronenstrahl.

kanten Energieverlust, die als inelastische Streuung bezeichnet wird. Zu einer gewissen Wahrscheinlichkeit besteht auch die Möglichkeit, dass die Elektronen das Material ohne Streuprozess passieren. Dieses Phänomen tritt vor allem bei Molekülen mit leichten Atomen wie etwa H, Li, B, etc. auf. Bei Festkörpern die hauptsächlich aus schwereren Atomen aufgebaut sind, führen die stärkeren Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomkernen zu einem vermehrten Auftreten der elastischen Streuung. Im Vergleich dazu weisen organische Festkörper, wie z.B. Polyethylen, hauptsächlich inelastische Streuprozesse mit den einfallenden Elektronen auf.

Im Grundprinzip kann man ein TEM von der Funktionsweise mit einem Diaprojektor oder einem Durchlichtmikroskop vergleichen. Als Quelle für den Elektronenstrahl dient in der Regel ein unter Hochspannung gesetzter Wolframdraht oder ein LaB₆-Einkristall. Um Streuprozesse von Elektronen mit Teilchen in der Gasphase zu verhindern, wird das Innere des Elektronenmikroskops unter Ultrahochvakuum gesetzt. Werden bei Licht Linsen aus Glas verwendet, dienen hier starke Elektromagnete zum Bündeln des Strahls. Bei einem TEM unterscheidet man, eingeteilt nach ihrer Funktion, zwischen drei Arten von Linsen. Der Kondensor wird verwendet, um die Beleuchtungsstärke der Probe über die Intensität des Elektronenstrahls zu regulieren. Das Objektiv dient zur Vergrößerung des Probenabbaus und der Projektor bildet eine vergrößerte Kopie des Bildes auf den Leuchtschirm oder die CCD-Kamera ab. Einen schematisierten Aufbau

zeigt Abbildung 13. Wie bereits erwähnt kommt es zu einer Reihe von Wechselwirkungen zwischen Probe und Elektronenstrahl. Wird der ungebeugte Strahl verwendet um ein Bild zu erzeugen, spricht man von der Hellfeld-Abbildung oder dem „bright-field imaging“, dabei erscheinen beugende Bereiche der Probe dunkel und amorphe Teile, sowie der transmittierende Strahl hell. Bei der Dunkelfeld-Abbildung oder dem „dark-field imaging“ wird der gebeugte Strahl zur Bildgebung verwendet, daher erscheinen beugende Bereiche der Probe heller als die Stellen, durch die der Strahl transmittiert.^[16]

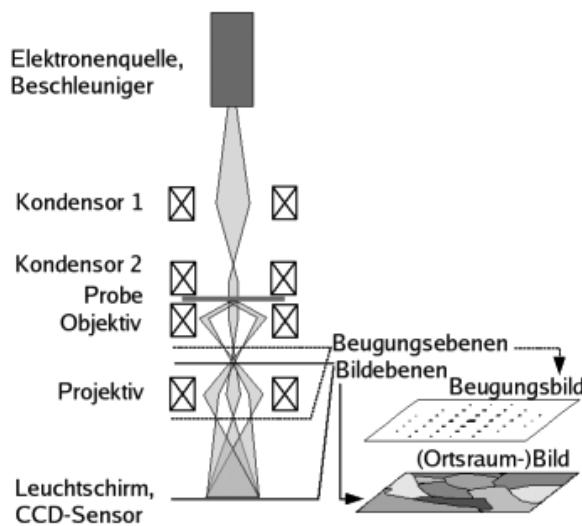


Abbildung 13: Schematisierter Strahlengang in einem TEM.^[77]

Das TEM bietet aber aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe noch weitere Analysemethoden. Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie oder EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) wird die Energie der erzeugten Röntgenstrahlung gemessen. Diese ist elementspezifisch und erlaubt dadurch in einem gewissen Maße eine quantitative Analyse der Probenzusammensetzung. Ähnliche Möglichkeiten bietet die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), hier wird allerdings die Energie der emittierten Auger-Elektronen zur Analyse verwendet. Dabei bietet sich AES für Elemente niedrigerer Ordnungszahl an, während EDX besser für schwerere Atome geeignet ist. Über das Beugungsbild der Elektronen sind Informationen über die Materialbeschaffenheit und Kristallstruktur einer Substanz zugänglich. Da es eine Vielzahl verschiedener Methoden dieser Art gibt, werden hier nur RHEED (reflection high energy electron diffraction) und TED (transmission electron diffraction) als Beispiele genannt. Bei RHEED werden die Elektronen von der Materialoberfläche reflektiert, wodurch nur die obersten atomaren Schichten einer Substanz untersucht werden. Die Kristallstruktur der darunter liegenden Bereiche nimmt somit

keinen Einfluss auf das Beugungsbild. Bei TED werden die gebeugten Elektronen verwendet, die die Probe durchdrungen haben. Daher erhält man Informationen über die Kristallstruktur des ganzen durchdrungenen Bereichs.^[76]

2.5.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometrie beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an Materialien, aussagekräftige Ergebnisse erhält man vor allem bei kristallinen Materialien. Röntgenstrahlung eignet sich für die Untersuchung von Materialien die eine atomare Nah- und Fernordnung aufweisen, da in ihrem Spektrum Wellenlängen liegen, die in etwa Atomradien und interatomaren Abständen entsprechen ($\approx 0,5 - 2,5 \text{ \AA}$). Die Strahlung wird durch eine Röntgenröhre erzeugt, in der aus einer Glühkathode Elektronen austreten und beschleunigt auf eine Anode treffen. Werden die Elektronen durch die Atomkerne der Anode abgebremst, liefert die erzeugte Bremsstrahlung ein kontinuierliches Röntgenspektrum. Stoßen die auftreffenden Elektronen Elektronen aus den inneren Schalen der Anoden-Atome heraus, entstehenden dadurch Lücken die durch Elektronen aus darüberliegenden Schalen wieder aufgefüllt werden. Bei diesem Vorgang wird ebenfalls Energie in Form von elektromagnetischen Wellen im Röntgenspektrum abgegeben. Allerdings ist die abgegebene Energie hier quantisiert, weshalb daraus ein charakteristisches Röntgenspektrum oder Linienspektrum resultiert. Die aus der Röhre austretende Strahlung ist, bei einer ausreichend großen Anregungsspannung, eine Überlagerung von kontinuierlichem und charakteristischem Spektrum. Für röntgendiffraktometrische Untersuchungen wird die Strahlung im Nachhinein mittels geeigneter Methoden monochromatisiert.^[78]

Propagieren Röntgenstrahlen durch eine Substanz, führen unterschiedliche Prozesse zu Beugungssphänomenen. Kohärente oder Thomson-Streuung führt zur Ausbreitung von Strahlen, die die gleiche Wellenlänge besitzen, wie die einfallende Strahlung. Die Energie der Photonen bleibt also unverändert. Inkohärente oder Compton-Streuung führt zu einer höheren Wellenlänge, denn aufgrund der Kollision von Photonen mit Elektronen kommt es zu einem teilweisen Energieverlust. Zudem können Röntgenstrahlen absorbiert werden, was z.B. zu Ionisierung oder Fluoreszenz führen kann. In der Röntgendiffraktometrie spielt die inkohärente Streuung eine untergeordnete Rolle, im Grunde genommen basiert die Beugung nur auf kohärenter Streuung. Allerdings kann die Absorption von Röntgenstrahlen unter Umständen einen signifikanten Einfluss auf die Messung nehmen und zusätzliche Maßnahmen erfordern.^[78] Überlagern sich zwei kohärente Wellen kommt es zur Interferenz, dabei wird das Interferenzmuster über die Phasenverschiebung der beiden Wellen bestimmt. Beträgt der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, kommt es zur konstruktiven

Interferenz und die Amplituden der Wellen addieren sich. Ist der Gangunterschied ein halbzahliges Vielfaches der Wellenlänge löschen sich beide Wellen aus und es kommt zur destruktiven Interferenz. Da die detektierbare Intensität I das Quadrat der Amplitude A einer Welle darstellt, gilt für die Intensität einer Schar von sich überlagernden Wellen

$$I = \left[\sum_j A_j \exp(i\varphi_j) \right]^2 \quad (21)$$

mit der Phasenverschiebung φ . Die Röntgendiffraktometrie basiert auf der Messung von Intensitäten von Röntgenstrahlen, die durch an Atome gebundene Elektronen gestreut wurden. Auf den Detektor treffen Wellen, gestreut von Atomen auf verschiedenen Positionen, mit einer relativen Phasenverschiebung. Die gemessenen Intensitäten geben daher über die relativen Atompositionen Aufschluss. Als Veranschaulichung dient Abbildung 14. Einen einfachen Zugang zur strukturellen Information in der Röntgenbeugung ermöglicht die Bragg'sche Gleichung. Allerdings sei im Vorfeld erwähnt, dass das Modell zur Herleitung physikalisch nicht zutreffend ist. Sie beschreibt das Prinzip der Beugung im Sinne einer Reflektion von Röntgenstrahlen über eine Schar von Gitterebenen. Die Gitterebenen sind kristallographische Ebenen, die durch die sogenannten Miller'schen Indizes hkl beschrieben werden. Parallel Ebenen haben die gleichen Indizes und sind alle durch den gleichen Abstand d_{hkl} voneinander getrennt. Nach Bragg treffen die Röntgenstrahlen auf die Gitterebenen und werden von diesen wie von einem Spiegel reflektiert. Allerdings durchdringen die Röntgenstrahlen auch das Material und es kommt an unzähligen parallelen Gitterebenen zur Reflektion.

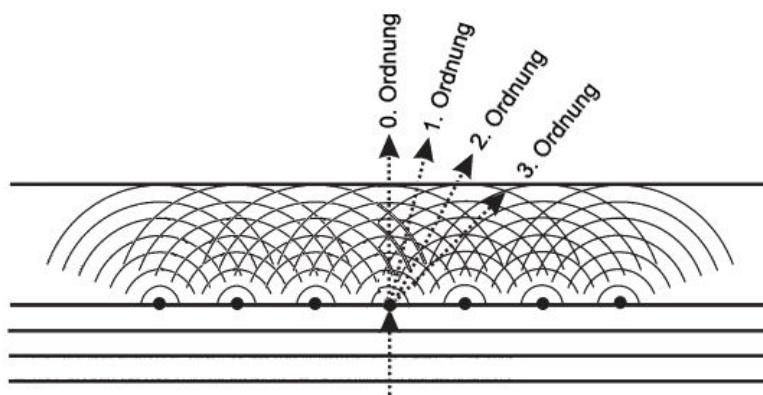


Abbildung 14: Streuung einer ebenen Welle durch eine eindimensionale Reihe von Atomen. Die gestrichelten Linien zeigen die Richtungen der einfallenden und der gestreuten Wellenpropagation. Die Ordnungen der Beugung geben die Richtungen an, bei denen Intensitätsmaxima aufgrund konstruktiver Interferenz der gestreuten Wellen auftreten (nach Dinnebier).^[79]

Da alle Strahlen in die gleiche Richtung gespiegelt werden überlagern sie sich und es kommt zur Interferenz. In Abbildung 15 ist zu sehen, dass die zweite Welle den weiteren Weg PN vor und NQ nach der Reflektion zurücklegen muss. Eine konstruktive Interferenz tritt nur auf, wenn $\Delta = PN + NQ$ einem Vielfachen $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ der Wellenlänge λ entspricht, also $\Delta = n\lambda$. In allen anderen Fällen ergibt sich eine destruktive Interferenz, in der Ebenenschar existiert immer eine Ebene, die zu einem Gangunterschied führt, der einem halbzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Daher treten Intensitätsmaxima bei einer Probe nur unter bestimmten Winkeln auf bei denen $\Delta = n\lambda$ erfüllt ist. Aus Abbildung 15 ergibt sich für den Gangunterschied der geometrische Zusammenhang

$$\Delta = 2d \sin \theta \quad (22)$$

mit d als dem Ebenenabstand und 2θ dem Beugungswinkel, der Winkel zwischen dem eintretenden und dem austretenden Röntgenstrahlen. Kombiniert man beide Gleichungen für Δ erhält man die Bragg'sche Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (23)$$

Man sollte aber beachten, dass die Herleitung der Bragg'schen Gleichung nur eine Simplifizierung ist, die zur richtigen Lösung führt. In Wirklichkeit werden die Röntgenstrahlen nicht von Ebenen gespiegelt sondern von Elektronen gestreut die an Atome gebundenen sind und kristallographische Ebenen sind keine Spiegel sondern enthalten diskrete Atome getrennt durch Bereiche mit wesentlich geringerer Elektronendichte. Unter Berücksichtigung der wirklich ablaufenden physikalischen Vorgänge hat Max von Laue die Beugungseffekte von Röntgenstrahlen an Kristallen über die sogenannten Laue-Gleichungen beschrieben. Die Methode von Bragg wird wegen ihrer Einfachheit nur häufig bevorzugt verwendet.^[79]

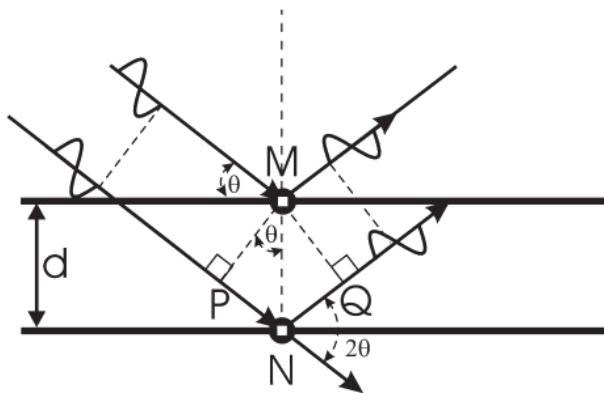


Abbildung 15: Darstellung der geometrischen Verhältnisse zur Herleitung der Bragg'schen Gleichung.^[79]

Bei der Herleitung der Bragg'schen Gleichung wird davon ausgegangen, dass eine unendliche Anzahl von parallelen Ebenen vorliegt, weshalb sich alle Strahlen auslöschen wenn $\Delta = n\lambda$ nicht erfüllt ist. Als Resultat würde sich im Diffraktogramm bei den entsprechenden 2θ -Werten eine schmale Linie bestimmter Intensität zeigen. In der Realität besitzen die gemessenen Kristallite eine begrenzte Ausdehnung, weshalb vor allem bei geringen Abweichungen von 2θ -Werten bei denen die Bragg'schen Bedingungen erfüllt sind keine vollständig destruktive Interferenz auftritt. Gitterebenen die zur vollständigen Auslöschung notwendig wären sind nicht vorhanden. Im Diffraktogramm zeigt sich die endliche Ausdehnung der Kristallite durch eine Linienverbreiterung, wobei die Reflexe mit abnehmender Kristallitgröße immer breiter werden. Nach Scherrer kann dieser Zusammenhang genutzt werden um Anhand der Halbwertsbreite eine gemittelte Kristallitgröße des gemessenen Pulvers zu bestimmen.^[80] Die mittlere Größe der Kristallite τ ergibt sich aus

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_\tau \cos \theta} \quad (24)$$

mit dem Formfaktor K , der von der Form der Körner abhängt (0,89 für perfekt sphärische und 0,94 für kubische, meist wird 0,9 verwendet) und β_τ als Linienverbreiterung der Halbwertsbreite in Radian. Es muss beachtet werden, dass sich β_τ nur auf die Verbreiterung der Reflexe durch die Kristallitgröße bezieht. Da auch instrumentelle Faktoren zu einer Linienverbreiterung führen, muss diese vorher bestimmt und abgezogen werden. Zudem kann die Scherrer-Gleichung für Kristallite, die zu groß oder zu klein sind nicht angewendet werden. Bei großen Kristalliten wird die Reflexbreite durch die Kohärenz des einfallenden Strahls und nicht durch die Partikelgröße bestimmt, während bei Teilchen im nanoskaligen Bereich die in der Gleichung enthaltenen Näherungen zu einer zu großen Abweichung führen.^[79,81,82]

2.5.3 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Für Moleküle existieren verschiedene quantisierte Energiezustände. Absorbieren sie elektromagnetische Strahlung der entsprechenden Energie erfolgt eine Anregung auf eines dieser diskreten Energieniveaus. Die Energie E elektromagnetischer Wellen ergibt sich aus

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (25)$$

mit der Planck'schen Konstante h , der Frequenz der Strahlung ν , der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c , der Wellenlänge λ und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Im Gegensatz zu

Strahlung im sichtbaren (VIS) oder ultravioletten (UV) Bereich, die Elektronen von Orbitalen niedriger Energie auf energetisch höhere anheben kann, verfügt Strahlung im infraroten (IR) Spektrum nicht über genügend Energie elektronische Übergänge zu induzieren. Allerdings besitzen Moleküle auch eine Vielzahl quantisierter Rotations- und Schwingungszustände die mit den einzelnen Bindungen des jeweiligen Moleküls in Zusammenhang stehen. Über Absorption von IR-Strahlung kommt es zu Übergängen zwischen dem Grundzustand und solchen energetisch höher liegenden Schwingungs- und Rotationsniveaus.^[83] Eine Veranschaulichung zeigt das Energiediagramm in Abbildung 16. In der Regel finden Messungen im mittleren IR-Bereich (MIR) statt, der sich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 2,5 - 25 \mu\text{m}$) erstreckt. Er liegt zwischen dem fernen IR-Bereich (FIR) von $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 25 \mu\text{m} - 1 \text{ mm}$) und dem nahen IR-Bereich (NIR) mit Wellenzahlen von $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 800 \text{ nm} - 2,5 \mu\text{m}$). Die Auswahl, welcher Spektrenabschnitt am geeignetsten ist, hängt von der Beschaffenheit der Probe und der jeweiligen Fragestellung ab. Das IR-Spektrum einer Substanz (die Anzahl der Absorptionsbanden, ihre Intensität und Form) steht in direkter Verbindung mit seiner molekularen Struktur. Daher stellt es eine spezifische physikalische Eigenschaft eines Stoffes dar und kann als sein molekularer Fingerabdruck verstanden werden. Die IR-Strahlung umfasst bestimmte grundlegende Schwingungen von gebundenen Atomen. Immer wenn gebundene Atome eine solche Schwingung ausführen absorbieren sie Energie im infraroten Bereich und weisen eine IR- Absorptionsbande auf. Die Voraussetzung für eine Schwingung IR-aktiv zu sein ist eine

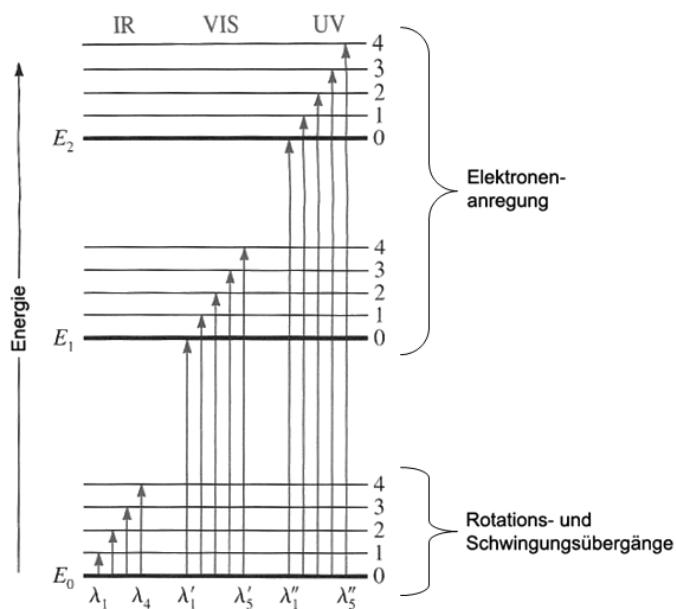


Abbildung 16: Verschiedene Anregungszustände eines Moleküls aufgrund absorberter elektromagnetischer Strahlung im UV- bis IR-Bereich (nach Skoog).^[83]

mit ihr einhergehende Veränderung des molekularen Dipolmoments. Bezug nehmend auf die Richtung der Schwingungsbewegung unterscheidet man zwischen Valenzschwingungen, die zu einer Änderung der Bindungslänge führen, und Deformationsschwingungen, bei denen sich der Bindungswinkel ändert. Deformationsschwingungen lassen sich weiter untergliedern in Spreiz- („bending“), Torsions- („twisting“), Kipp- („wagging“) und Pendelschwingungen („rocking“). Weitere Unterteilungen beziehen sich auf die Symmetrie der Schwingung, z.B. symmetrisch oder antisymmetrisch, eben („in-plane“) oder nicht-eben („out-of-plane“). Aufgrund der charakteristischen Schwingungen eignet sich die IR-Spektroskopie zur qualitativen Analyse mehratomiger Moleküle. In organischen Substanzen findet man spezifische Schwingungen zwischen etwa 4000 und 1500 cm^{-1} , während bei anorganischen Verbindungen, die schwere Atome beinhalten, sich solche Schwingungsmoden bei wesentlich niedrigeren Frequenzen zeigen. Charakteristische Schwingungen gehen auf Bewegungen, hauptsächlich Valenzschwingungen, von funktionellen Gruppen oder Einzelbindungen zurück. Die individuellen Banden reichen zwar nicht aus um ein vollständiges Bild der molekularen Struktur zu liefern, geben aber Auskunft über Art und Abundanz der Unterstrukturen, die das Molekül beinhaltet. Alle Banden organischer Verbindungen, die unter etwa 1500 cm^{-1} auftreten beinhalten molekulare Schwingungen, in der Regel Spreizschwingungen, die spezifisch für das ganze Molekül oder große Molekülfragmente sind, man spricht daher auch vom sogenannten „Fingerprint“-Bereich.^[84,85]

Bei Messungen mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) wird die Probe auf ein Reflexionselement aufgebracht, über das IR-Strahlung vollständig reflektiert wird. Die Methode basiert darauf, dass ein Strahl in einem optisch dichteren Medium mit dem Brechungsindex n_2 an der Grenzfläche zu einem optisch weniger dichten Medium (n_1) unter einem kritischen Einfallswinkel α nicht mehr gebrochen sondern vollständig gespiegelt wird. Während dieser Totalreflexion propagieren die elektromagnetischen Wellen durch die optische Grenzfläche und erzeugen ein evaneszentes Feld, das in das optisch dünnere Medium hineinreicht (siehe Abbildung 17). Ein evaneszentes Feld ist eine nicht-transversale Welle entlang der optischen Oberfläche. Ihre Amplitude entlang der z-Achse in das optisch dünnere Medium ergibt sich über

$$E_z = E_0 \exp \left(-z \frac{2\pi n_2}{\lambda_0} \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2} \right) \quad (26)$$

mit E_z als Amplitude des evaneszenden Feldes bei einer Distanz z und λ_0 als Wellenlänge der Strahlung im Vakuum. Da Medium 1 das evaneszente Feld absorbiert, wird weniger Intensität reflektiert und es kommt zu einer abgeschwächten Totalreflexion.

Ein ATR-Spektrum ist vergleichbar mit einem konventionellen Absorptionsspektrum mit Ausnahme der Intensitäten bei längeren Wellenlängen, da deren evaneszentes Feld tiefer in die Probe eindringt. Der Vorteil der ATR-Messtechnik liegt in der einfachen Probenpräparation und der Möglichkeit, auch nicht-transparente Stoffe zu untersuchen.^[84]

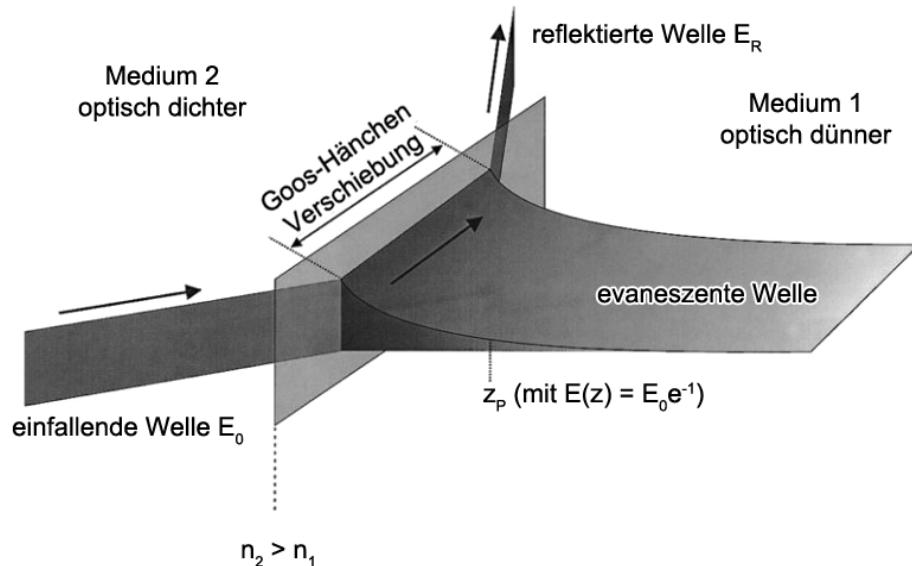


Abbildung 17: Bildung einer evaneszenten Welle über Totalreflexion mit der Eindringtiefe z_p (nach Gauglitz).^[84]

2.5.4 Supraleitende Quanteninterferenz-Magnetometrie (SQUID)

Die Kernkomponenten eines supraleitenden Quanteninterferenz-Magnetometers sind ein supraleitender Magnet, zur Erzeugung großer magnetischer Felder, eine supraleitende Detektor- oder Auffangspule („pick-up“ Spule), die über Induktion mit der Probe koppelt, eine supraleitende Quanteninterferenzeinheit („superconducting quantum device“, daher das Akronym SQUID), die zur Detektorspule verbunden ist und eine supraleitende magnetischen Abschirmung um die SQUID-Schleife. Obwohl es sich bei einem SQUID-Magnetometer um eine der sensibelsten magnetischen Messtechniken handelt, wird dabei nicht direkt das magnetische Feld der Probe gemessen. Die Probe bewegt sich durch ein System supraleitender Detektorspulen, die mit der SQUID-Schleife über supraleitende Drähte wechselwirkt. Dadurch kann der Strom der Detektorspulen induktiv mit dem SQUID-Sensor koppeln. Bei korrekter Konfiguration ist die von der SQUID-Elektronik erzeugte Ausgangsspannung direkt proportional zu dem in der Eingangsspule fließenden Strom. Die SQUID-Schleife kann daher auch als ein sehr sensibler Strom-Spannungs-Wandler verstanden werden. Abbildung 18 zeigt den

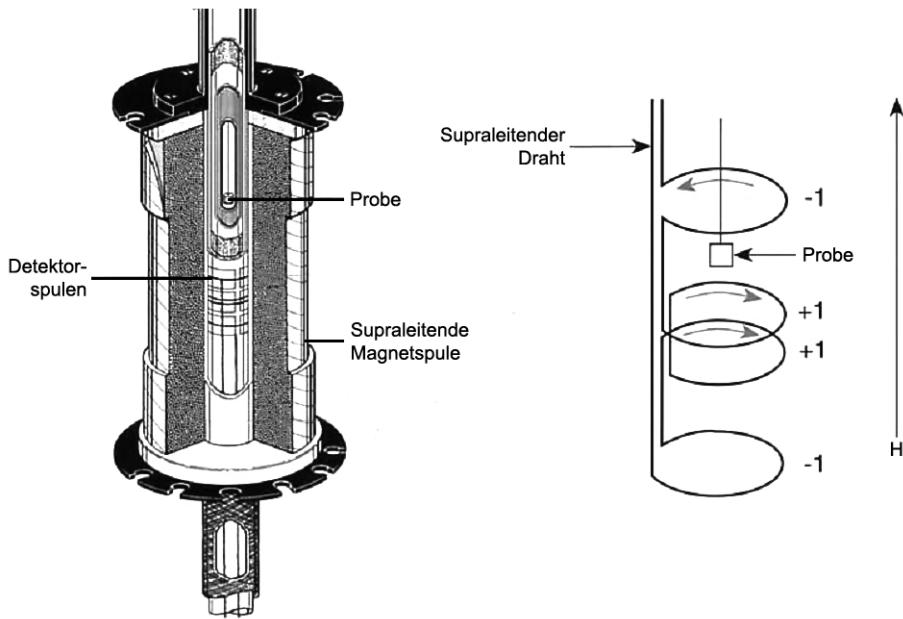


Abbildung 18: Links das Innere einer supraleitenden Magnetspule. Rechts die Wicklung einer Detektorspule zweiter Ordnung (nach McElfresh).^[86]

Aufbau um eine Probenkammer und eine Detektorspule. Bei einer Messung bewegt sich die Probe durch die supraleitenden Detektorspulen, die sich außerhalb der Probenkammer und im Zentrum des Magneten befinden. Aufgrund der Bewegung der Probe durch die Spulen induziert dessen magnetisches Moment einen elektrischen Strom in den Detektorspulen. Da die Detektorspulen, die Drahtverbindungen und die Eingangsspule eine geschlossene supraleitende Schleife bilden (siehe Abbildung 19 links oben), führt jede Veränderung des magnetischen Flusses in der Detektorspule zu einer Änderung des permanenten Stroms in dem Detektor-Stromkreis. Diese Veränderung ist direkt proportional zu der Änderung des magnetischen Flusses. Wegen seiner Funktion als nahezu linearer Strom-Spannungs-Wandler stimmen die Veränderungen der von der SQUID-Schleife kommenden Ausgangsspannung mit den Veränderungen des Stroms in der Detektorspule überein und sind somit direkt proportional zum magnetischen Moment der Probe.^[86]

Die Fähigkeit des SQUIDs auf extrem kleine Veränderungen des magnetischen Flusses zu reagieren basiert auf dem Josephson-Effekt. Er beschreibt das Tunneln von Cooper-Paaren zwischen zwei Supraleitern durch eine dünne nicht-supraleitende Barriere, die als Josephson-Kontakt bezeichnet wird. Beim Kernstück eines SQUIDs handelt es sich um einen supraleitenden Ring oder Schleife, der durch einen (Wechselstrom- bzw. RF-SQUID) oder zwei (Gleichstrom- bzw. DC-SQUID) Josephson-

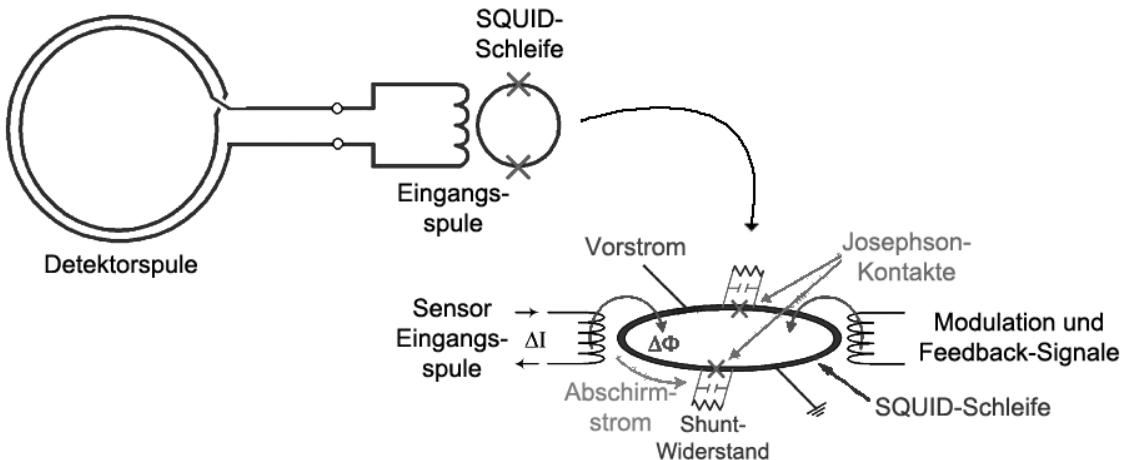


Abbildung 19: Links oben die Anordnung von Detektorspule, Eingangsspule und SQUID-Schleife. Rechts unten die Darstellung einer DC-SQUID-Schleife (nach Fagaly).^[87]

Kontakte unterbrochen ist. Wird bei einem DC-SQUID, wie in Abbildung 19 rechts unten, in Abwesenheit eines magnetischen Feldes ein Vorstrom angelegt, der nahe aber unter der kritischen Stromstärke I_c liegt (in dem Stromstärke-Bereich von $-I_c$ bis I_c wird der Strom nur von Cooper-Paaren getragen, d.h. dass keine Spannung U über dem Josephson-Kontakt abfällt). Der Strom teilt sich dabei in zwei gleichwertige Teilströme auf, über Shunt-Widerstände verhindert man ein hysteresisches Strom-Spannungs-Verhalten. Wird die supraleitende Schleife nun einem externen magnetischen Fluss Φ ausgesetzt, bildet sich in ihr ein Abschirmstrom mit einem magnetischen Feld, das das äußere aufhebt. Aufgrund des Abschirmstroms steigt, abhängig von der Richtung des magnetischen Flusses, einer der Teilströme des Vorstroms an, während der andere abnimmt. Sobald einer der beiden Teilströme I_c überschreitet, tritt in dem Josephson-Kontakt eine Spannung auf. Legt man einen festen Vorstrom an, der etwas über I_c liegt, verändert sich der Spannungsabfall im Josephson-Kontakt, wenn die SQUID-Schleife mit einem externen magnetischen Feld koppelt. Erhöht oder verringert sich der magnetische Fluss, kommt es zu einer periodischen Änderung der Spannung, wobei aufgrund der Flussquantisierung, eine Periode dem Flussquant Φ_0 entspricht. Durch Beobachtung der Spannungsänderung ist es möglich, Aussagen über den magnetischen Fluss, der mit der SQUID-Schleife gekoppelt hat, zu treffen. Das Präfix DC bzw. RF sagt aus, ob Gleich- oder Wechselstrom als Vorstrom verwendet wird. Aufgrund ihres geringeren Rauschens werden hauptsächlich DC-SQUIDs verwendet.^[87]

2.5.5 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Analyse von Dispersionen mittels ihres Streuverhaltens bei Einstrahlung monochromatischen Lichts stellt eine fundamentale Untersuchungsmethode in der Kolloidchemie dar. Dabei kann man zwischen zwei Vorgehensweisen unterscheiden.

Die Messung zeitabhängiger Intensitätsfluktuationen der gestreuten Strahlung, die sogenannte dynamische oder quasielastische Streuung, gibt Auskunft über dynamische Informationen. Sie lässt Aussagen über die Bewegung der Teilchen aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung und ihrer zeitliche Formänderungen zu.

Die statische Streuung wird über Messung der winkelabhängigen Intensität des gestreuten Lichts erhalten und beinhaltet strukturelle Informationen. Die absolute gestreute Intensität ermöglicht die Bestimmung der mittleren Molmasse der gestreuten Objekte.^[88]

Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) basieren auf dem Doppler-Effekt. Trifft ein monochromatischer Strahl mit einer Frequenz ν_0 auf ein regloses Teilchen, streut das Partikel Strahlung der gleichen Frequenz in alle Raumrichtungen. Bewegt sich das Teilchen allerdings, lässt sich von einer fixen Position eine Frequenz $\nu = \nu_0 + \Delta\nu$ beobachten. Die Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ ist dabei vom Streuvektor q und der Geschwindigkeit des Partikels v abhängig. Für $\Delta\nu$ sind positive oder negative Werte möglich, die Bewegung der Teilchen aufgrund der thermischen Brown'schen Molekularbewegung erfolgt nach dem Zufallsprinzip weshalb sich ihre Richtung und Geschwindigkeit ständig ändert. Der permanente Wandel der Frequenzverschiebung führt zu Fluktuationen der am Detektor gemessenen Intensität des Streulichts $I(t)$. Misst man die Intensität über einen gewissen Zeitraum, zeigt sich, dass sie um die mittlere Intensität $\langle I \rangle$ schwankt. Die Fluktuationen der Streuintensität stehen dabei in direkter

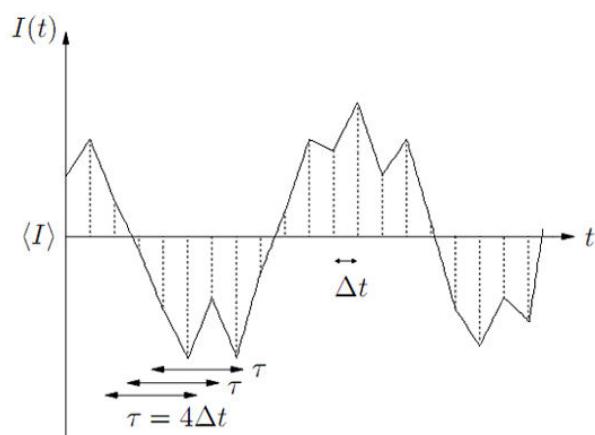


Abbildung 20: Zeitliche Fluktuationen der Streuintensität $I(t)$ um die mittlere Intensität $\langle I \rangle$ mit Messintervall Δt und einer Verzögerungszeit τ .

Relation mit der Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen bewegen. Allgemein kann man sagen, je kleiner die Partikel umso schneller bewegen sie sich bei einer gegebenen Temperatur und umso schneller sind die Schwankungen von $I(t)$. Daher können aus der zeitabhängigen Streuintensität Informationen über Größe, Form und Masse abgeleitet werden. Einen Ausschnitt einer Messung von $I(t)$ zeigt Abbildung 20.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die Streuintensität $I(t)$ in sehr kleinen Zeitintervallen Δt gemessen und von einem Korrelator zur Berechnung der Autokorrelationsfunktion verwendet. Wichtig ist, dass die Messintervalle Δt deutlich kleiner als die Fluktuationszeit sind. Geht man von einer Messzeit t_M aus, die in N Zeitintervalle Δt aufgeteilt werden kann und gilt für die Verzögerungszeit τ

$$\tau = n\Delta t \quad \text{mit } 0 \leq n \leq N \quad \text{und} \quad N\Delta t = t_m, \quad (27)$$

dann ergibt sich die Intensitäts-Autokorrelationfunktion wie folgt:

$$\langle I(t)I(t+\tau) \rangle \approx \frac{1}{t_m} \sum_{t=0}^{t_M} I(t)I(t+\tau)\Delta t \quad (28)$$

Die Produkte mit einer bestimmten Verzögerungszeit τ werden über die gesamte Zeitskala gebildet, aufsummiert und durch Division mit der Messzeit t_M gemittelt. Die Autokorrelationsfunktion wird dabei über eine Vielzahl unterschiedlicher Verzögerungszeiten τ entwickelt. Bei einem hinreichend klein gewähltem Δt sind genügend viele Wertepaare für jedes τ vorhanden, so dass folgendes Integral geformt werden kann:

$$\langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \lim_{t_M \rightarrow \infty} \frac{1}{t_M} \int_{t=0}^{t_M} I(t)I(t+\tau)dt \quad (29)$$

Einen typischen Verlauf der Autokorrelationsfunktion zeigt Abbildung 21. Der Anfangswert der Korrelationsfunktion für $\tau = 0$ entspricht $\langle I(t)^2 \rangle$ und fällt dann monoton auf $\langle I(t) \rangle^2$ ab.

Bewegen sich die Streuelemente langsam, erfolgen die Intensitätsfluktuationen ebenfalls langsam und die Autokorrelation fällt flacher ab als bei sich schnell bewegenden Streuelementen. Dividiert man Gleichung (29) durch die quadrierte mittlere Intensität $\langle I(t) \rangle^2$ erhält man die normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (30)$$

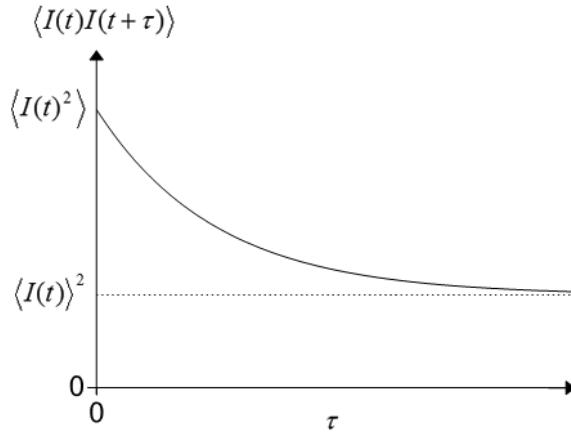


Abbildung 21: Typischer Verlauf einer Autokorrelationsfunktion.

Für die Auswertung der DLS wird allerdings die normierte Feld-Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ verwendet, sie ergibt sich aus

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E(0)E(q, \tau) \rangle}{\langle E(0)^2 \rangle} \quad (31)$$

mit der Feldstärke E . Die Verbindung zwischen der Feld-Autokorrelation und der Intensitäts-Autokorrelation ist über die Siegert-Beziehung

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + [g^{(1)}(\tau)]^2 \quad (32)$$

gegeben. Für monodisperse, nicht-wechselwirkende, sphärische Partikel weist $g^{(1)}(\tau)$ ein exponentiell abfallendes Verhalten auf nach

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-\Gamma \tau} \quad (33)$$

mit der Abklingrate Γ , sie steht mit dem translatorischen Diffusionskoeffizienten D wie folgt in Verbindung:

$$\Gamma = Dq^2 \quad (34)$$

Die Beziehung des Diffusionskoeffizienten zum hydrodynamischen Radius der Teilchen R_h ist über die Stokes-Einstein-Gleichung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (35)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T und der Viskosität des Lösungsmittels η gegeben.^[89]

Der vermutlich am häufigsten verwendete Ansatz zur Analyse von Daten quasielastischer Lichtstreuung ist die nach ISO 13321 standardisierte Kumulanten-Methode. Für monodisperse Systeme ist $g^{(1)}(\tau)$ eine mono-exponentiell abklingende Funktion und $\ln(g^{(1)}(\tau))$ daher eine Funktion der Verzögerungszeit in Form einer Geraden mit negativer Steigung. Die Steigung ist dabei proportional zur Abklingrate und indirekt proportional zur Partikelgröße. In polydispersen Systemen allerdings ist $g^{(1)}(\tau)$ multi-exponentiell abklingend und $\ln(g^{(1)}(\tau))$ somit nicht mehr linear verlaufend. Bei der Kumulanten-Methode wird die Autokorrelationsfunktion in eine MacLaurin Reihe entwickelt:

$$\ln(g^{(1)}(\tau)) = -K_1\tau + \frac{1}{2!}K_2\tau^2 - \frac{1}{3!}K_3\tau^3 + \dots \quad (36)$$

Der erste Kumulant K_1 liefert dabei den mittleren Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle = K_1/q^2$, der mit dem mittleren hydrodynamischen Teilchenradius R_h verknüpft ist. Normiert man den zweiten Kumulanten K_2 mittels des ersten, erhält man eine Größe, die Aufschluss über die Breite der Molmassenverteilung gibt und als Polydispersitätsindex (PDI) bezeichnet wird.

$$PDI = \frac{K_2}{K_1^2} \quad (37)$$

Ist der PDI = 0 ist die Lösung monodispers und die Funktion $\ln(g^{(1)}(\tau))$ verläuft linear. Polydisperse Lösungen von $0 < PDI < 0,3$ lassen sich noch mit der Kumulanten-Methode auswerten, bei einem $PDI > 0,3$ sind die Lösungen zu polydispers und es sollten alternative Methoden zur Auswertung, die meist auch wesentlich komplexer sind, verwendet werden (z.B. CONTIN oder NNLS).^[88,89]

2.5.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Bei einem Rasterkraftmikroskop (AFM von atomic force microscope) werden mechanische Wechselwirkungs Kräfte zwischen einer Sonde und einer Probe verwendet um ein Oberflächenprofil zu erstellen. Die Sonde besteht aus einer kleinen Blattfeder, die man als Cantilever bezeichnet, mit einem spitzen Dorn an einem Ende der mit der Probenoberfläche wechselwirkt. Das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probe wird über präzise Messungen der Cantilever-Auslenkung ermittelt. Die Detektion der Auslenkung erfolgt in den meisten AFMs über eine optische Methode, die ursprünglich bei Gravimetern zum Einsatz kam. Dabei wird ein Laserstrahl von der Rückseite des Cantilevers auf eine 4-Segment-Photodiode reflektiert. Aufgrund der Aufteilung in Segmente ist es möglich, die normalen und lateralen Auslenkungen des

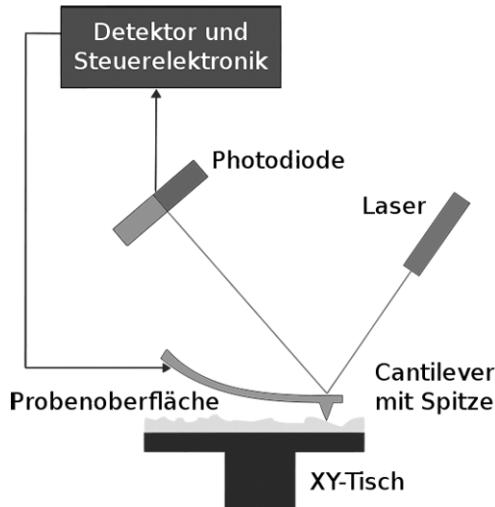


Abbildung 22: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.^[90]

Cantilevers zu messen. Einen schematischen Aufbau der Messanordnung zeigt Abbildung 22.

Die Abbildung der Oberfläche erfolgt über die Messung der Kraft zwischen Spitze und Probe an verschiedenen Punkten, während die Sonde die Probenoberfläche mithilfe eines piezoelektrischen Aktors abrastert. Das AFM kann dabei in verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden, die gebräuchlichsten sind Kontakt, Nicht-Kontakt und der intermittierende oder „Tapping“ Modus. Einen Überblick dieser Messmodi und der dabei verwendeten Wechselwirkungskräfte findet man in Abbildung 23.

Im Kontakt-Modus ist die Spitze des Cantilevers in ständigem Kontakt mit der Oberfläche und erfährt aufgrund des Pauli-Prinzips eine elektrostatische Abstoßung. Die Abbildung der Oberfläche kann hier über zwei verschiedene Regelungen erfolgen, mittels konstanter Höhe oder konstanter Kraft. Bei konstanter Höhe wird die topographische Information der Probenoberfläche aus der Auslenkung des Cantilevers gewonnen. Da keine Regelungen senkrecht zur Oberfläche vorgenommen werden eignet sich diese Methode nur zur Messung sehr glatter Proben, andernfalls können Probe und/oder Cantilever durch das Rastern Schaden nehmen. Misst man mit konstanter Kraft, wird die Auslenkung des Cantilevers in einen Regelkreis eingespeist, der versucht die Kraft zwischen Spitze und Probe auf einem vorgegebenen Wert zu halten. In der Regel handelt es sich dabei um eine Kraft im pN- bis nN-Bereich. Die Informationen über die topographische Oberfläche werden indirekt aus der Spannung des Piezoaktors gewonnen, der als Stellglied des Cantilevers entlang der z-Achse (senkrecht zur Probenoberfläche) dient.

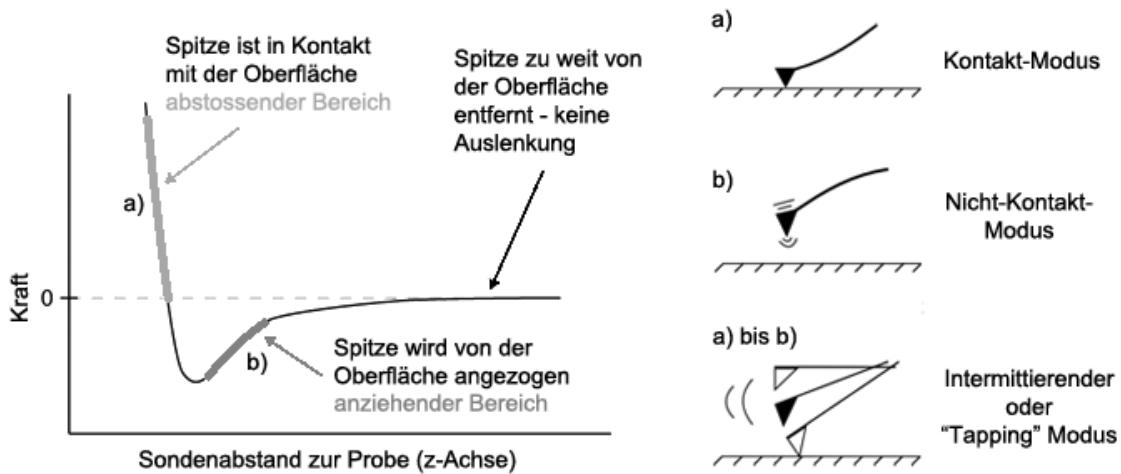


Abbildung 23: Links die Kraftwechselwirkungen zwischen Spitze und Probe bei einem AFM in Abhängigkeit vom Abstand. Rechts die verschiedenen Messmodi und die dabei auftretenden Kräfte.

Im Nicht-Kontakt-Modus wird der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt und die Spitze berührungslos über die Oberfläche geführt. Nahe der Probenoberfläche kommt es aufgrund von van der Waals-Wechselwirkungen zu einer abstandsabhängigen Dämpfung, die zu einer Senkung der Resonanzfrequenz führt. Die Ermittlung topographischer Informationen und die Abstandsregelung erfolgt dabei mittels der Frequenzverschiebung zwischen der Eingenfrequenz und der momentanen Resonanzfrequenz. Der Nicht-Kontakt-Modus wird in der Regel im Vakuum durchgeführt und erzielt im Vergleich zu den anderen Modi die höchste Auflösung, zudem können auch sehr weiche Oberflächen damit abgebildet werden. Ein Nachteil sind allerdings die sehr langen Messzeiten.

Im intermittierenden oder „Tapping“ Modus wird der Cantilever ebenfalls zur Oszillation gebracht. Als Regelgröße dient hier aber nicht die Frequenz sondern die Amplitude der freien Schwingung. Trifft die oszillierende Spitze auf die Probe, führen Wechselwirkungen zwischen den beiden zu einer Verringerung der Amplitude, woraus Informationen über die Probenoberfläche gewonnen werden. Die Abstandsregelung erfolgt über den Regelkreis, der während des Rasters versucht die Amplitude auf einen bestimmten Wert (knapp unter der freien Amplitude) zu halten. Im Tapping Modus sind permanente Scherkräfte nahezu beseitigt und der intermittierende Spitzenkontakt mit der Probe erfolgt bei so hohen Frequenzen (im 10er – 100er kHz-Bereich) das auch die Gefahr von Materialschäden gesenkt ist.

Neben den hier erwähnten existieren noch speziellere Messmethoden, wie die Reibungskraftmikroskopie (lateral force microscopy, LFM), bei der die Verkippung des Cantilevers Informationen über die Rauigkeit von Oberflächen liefert, die Magnetkraftmikroskopie (magnetic force microscopy, MFM), bei der lokale magnetische Streufelder von Oberflächen gemessen werden können und spektroskopische Methoden, die die Untersuchung von Elastizität und Adhäsionskräften erlauben.^[91]

3 Experimentalteil

Dieses Kapitel enthält die Arbeitsschritte zur Synthese und zur Reinigung von Cobalt-Nanopartikeln, wie sie für diese Arbeit durchgeführt wurden. Des Weiteren werden die einzelnen Methoden zur Probenpräparation für die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden erklärt.

3.1 Darstellung kolloidaler Cobalt-Nanokristalle

Um die im folgenden Absatz beschriebene Synthese leichter nachvollziehen zu können, findet man in Abbildung 24 einen schematisierten Aufbau der verwendeten Apparatur.

In einen 100 ml Dreihals-Rundkolben mit Teflon-Hahnküken wurden das Cobaltsalz, die Tenside und 33 ml Diocetylather gegeben (Lösung A). Der Dreihals-Rundkolben wurde an einen Wasserabscheider angeschlossen, der mit 20 ml H_2SO_4 gefüllt war. Diese Vorrichtung diente zum Sammeln von leichtflüchtigen Nebenprodukten, die durch die Reduktionsreaktionen entstanden. Das Zurücktropfen der kondensierten Flüssigkeit auf die heiße Reaktionslösung hätte zu starken Siedeverzügen geführt. Die Siedeverzüge und damit einhergehenden Temperaturschwankungen hätten das gleichmäßige Wachstum der Teilchen gestört. Zusätzlich konnte die hygrokopische Eigenschaft der Schwefelsäure genutzt werden um Feuchtigkeit einzufangen. Der Wasserabscheider war mit einem Rückflusskühler der Schlenk-Apparatur verbunden. Die anderen beiden Schritte des Kolbens waren mit Septen versehen. Durch eines wurde ein Thermoelement, das mit dem Temperaturregler der verwendeten Heizhaube verbunden war, in die Flüssigkeit eingebracht. Die Lösung wurde unter Vakuum gesetzt ($p = 120$ mbar), unter ständigem Rühren (Magnetrührer) auf 80 °C erhitzt und auf dieser Temperatur für mindestens 90 Minuten gehalten. Dieser Verfahrensschritt entfernte leichtflüchtige Verunreinigungen und gelösten Sauerstoff aus den Chemikalien. In einen 50 ml Zweihals-Rundkolben füllte man 1,2-Dodecandiol und 7 ml Diocetylather. Der Rundkolben wurde an einen Rückflusskühler der Schlenk-Apparatur angeschlossen und mittels eines 90 °C warmen Ölbad brachte man das Diol unter Rühren in Lösung (Lösung B). Der zweite Schliff des Kolbens war mit einem Septum versehen. Nach dem Lösen des Diols wurde Lösung B zur Reinigung ebenfalls unter Vakuum gesetzt und auf 90 °C für mindestens 90 Minuten gehalten. Nach Ablauf der Zeit wurde Lösung A über den Hahn am Rundkolben mit N_2 geflutet, für die restliche

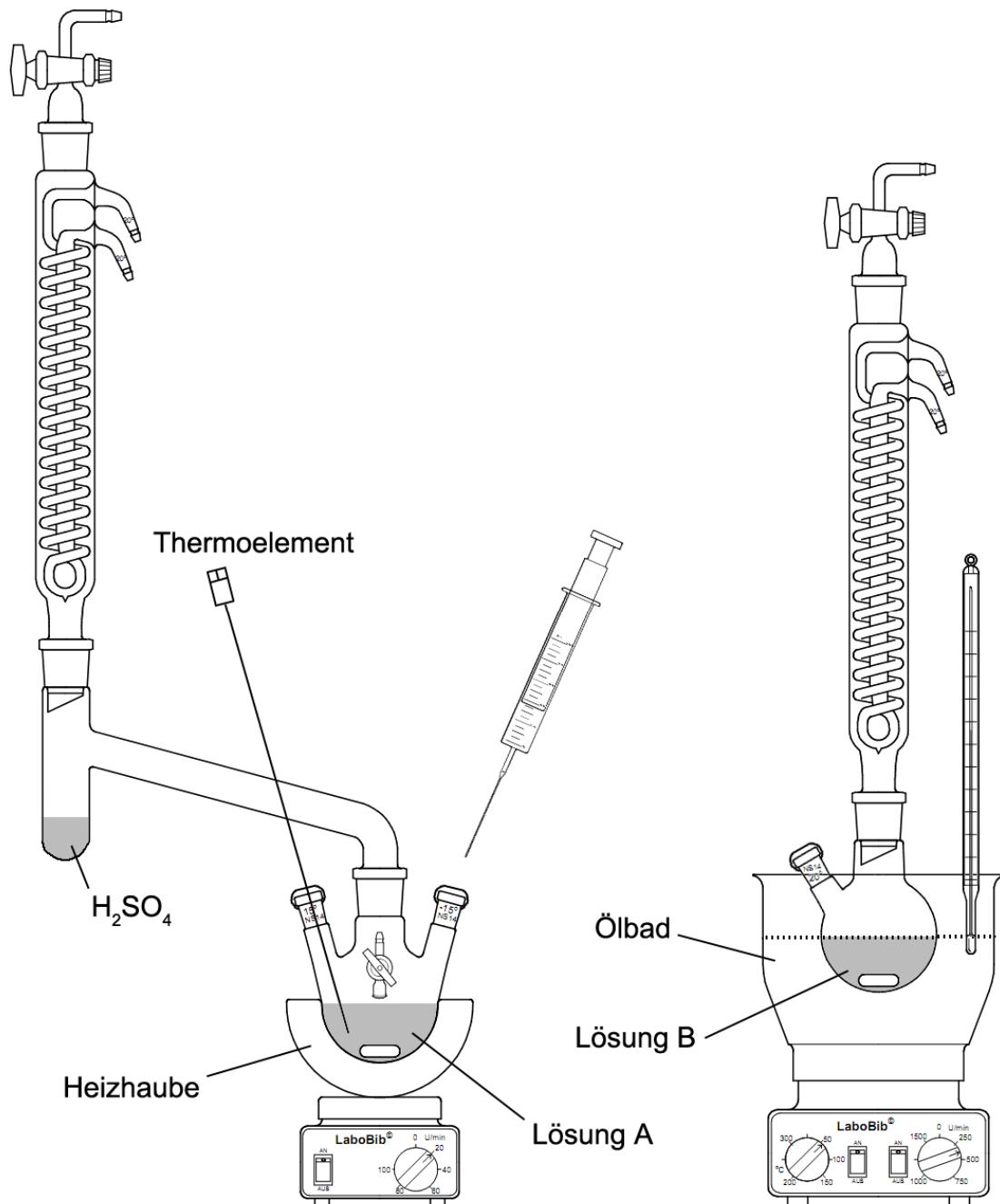


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Apparatur zur Synthese von Cobalt-Nanopartikeln. Lösung A enthält den Precursor und Lösung B das Reduktionsmittel. In einem späteren Arbeitsschritt wird Lösung B in Lösung A injiziert. Der Wasserabscheider mit H_2SO_4 verhindert Siedeverzüge, die durch das Zurücktropfen kondensierter Flüssigkeit auf die heiße Lösung verursacht würden. Zudem zieht die Schwefelsäure Feuchtigkeit aus der Apparatur. Die komplette Anlage befindet sich unter Stickstoff-Atmosphäre.

Synthese wurde dabei ein leichter, konstanter Stickstoffstrom über die Oberfläche der Flüssigkeit aufrechterhalten. Anschließend erhitzte man Lösung A auf 20 °C über der gewünschten Wachstums- und Reaktionstemperatur. War die Temperatur erreicht, flutete man Lösung B mit N₂ und überführte mit einer mit Stickstoff gespülten Glasspritze Lösung B in Lösung A. Es wurde darauf geachtet, dass die Injektion in die Lösung rasch erfolgte. Durch die wesentlich kältere Lösung B kam es zu einem Temperaturabfall in Lösung A (etwa 20 °C). Nach der Injektion stellte man den Temperaturregler auf die gewünschte Wachstumstemperatur. War die Wachstumszeit abgelaufen, wurde die Reaktionslösung mittels Eisbad schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gewünschte Produkt konnte im Anschluss mittels eines Permanentmagneten an der Gefäßwand von der restlichen Reaktionslösung abgetrennt werden. Die am Rührfisch haftenden Partikel wurden mit Ethanol herunter gespült. Im An-

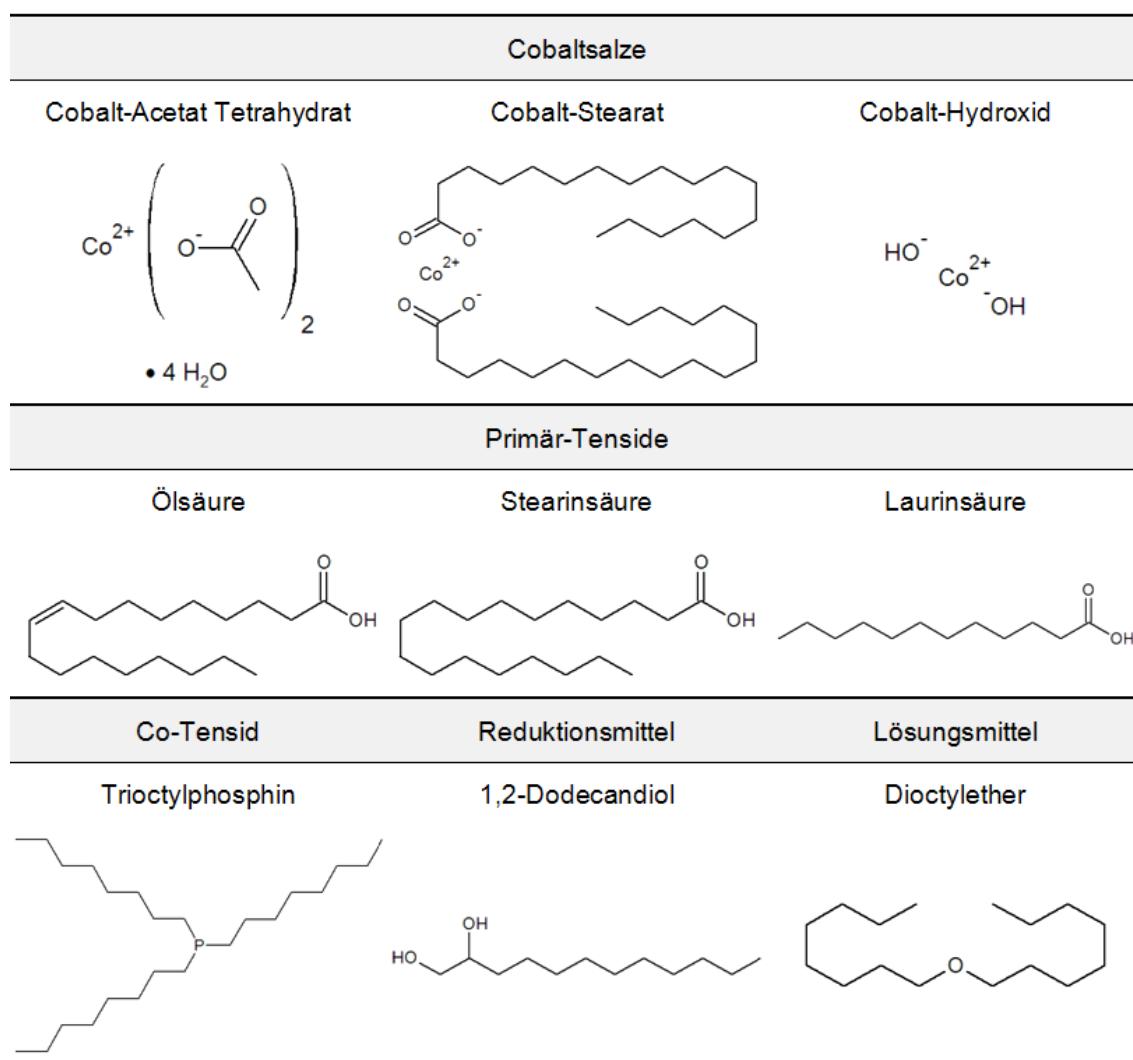


Abbildung 25: In den Synthesen eingesetzte Chemikalien und ihr Verwendungszweck.

schluss überführte man das schwarze, magnetische Präzipitat in ein Zentrifugenröhren und füllte es mit Ethanol. Nach 5 Minuten im Ultraschallbad wurde das Produkt für 3 Minuten bei einer relativen Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 20000 zentrifugiert und danach das Zentrifugat entsorgt. Dieser Reinigungsschritt wurde nochmals wiederholt, bevor eine Überführung des Produkts in ein Dispersionsmittel erfolgte. Einen Überblick über die eingesetzten Chemikalien und ihren jeweiligen Verwendungszweck gibt Abbildung 25.

3.2 Dispersion in organischen Lösungsmitteln

Zur Lagerung und Präparation der Proben wurde das Produkt in einem geeigneten Dispersionsmittel redispergiert. Die Zusammensetzung des Dispersionsmittels war abhängig von dem in der Synthese eingesetzten Primär-Tensid. Es bestand aus n-Heptan mit einem Volumenprozent des Primär-Tensids und einem Volumenprozent Trioctylphosphin. Die Zugabe von Tensiden erleichterte ein Redispergieren des Produkts und erhöhte die Stabilität der Dispersion, zudem konnten aus dem Dispersionsmittel Liganden, die durch die vorangegangenen Reinigungsschritte mit Ethanol von den Partikeln getrennt wurden, ersetzt werden. Die Dispersionen wurden in einer Massenkonzentration $\rho = 10 \text{ g/l}$ hergestellt. Zum gleichmäßigen Verteilen der Partikel in der Flüssigkeit und um leichte Agglomerationen zu lösen, folgte eine Behandlung im 40 °C warmen Ultraschallbad über 30 Minuten und eine anschließende Überführung in ein Präparateglas. Abhängig von der Teilchengröße und dem Agglomerationsgrad konnte die Stabilität der Dispersion, also die Zeit wie lange die Partikel in Schweben blieben, zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden liegen. Nach einem Tag Standzeit zeigte sich allerdings immer eine sedimentierte Fraktion, was für gewisse Probenpräparationen eine vorhergehende Ultraschallbehandlung verlangte.

3.3 Charakterisierung und Präparation

Transmissionselektronenmikroskopie: TEM-Aufnahmen sind mit einem FEI Tecnai F30 ST bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt worden. Die Proben wurden mit einer kurz zuvor im Ultraschallbad behandelten Dispersion hergestellt, um zu gewährleisten, dass auch große Partikel und Agglomerate, die zu schneller Sedimentation neigen, überführt werden. Zur Präparation sind mit einer Eppendorf-Pipette 50 μl der Flüssigkeit entnommen und ein Tropfen auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes 200 mesh Kupfergrid aufgebracht worden. Anschließend hat

man die Probe mit einem Uhrglas abgedeckt trocknen lassen. Mittels Bildauswertung konnten die Größenverteilungen der einzelnen Syntheseprodukte ermittelt werden.

Röntgendiffraktometrie: Untersuchungen mittels Röntgenbeugung wurden mit einem PANalytical X'Pert PRO durchgeführt. Für die Messungen ist Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) verwendet worden. Da in diesem Spektralbereich Cobalt zur Emission von Fluoreszenz-Strahlung angeregt wird, wurde zusätzlich ein gebogener Ge(111) Kristall als Sekundär-Monochromator eingesetzt. Zur Präparation wurde etwas von der Dispersion mit einer Pasteur-Pipette auf einen Objektträger getropft. Anschließend ließ man das Dispersens verdunsten und wiederholte diese Schritte, bis sich eine kontinuierliche Schicht ergeben hatte.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie: FTIR-Messungen sind mit einem Varian 670-IR RT-IR (Agilent Technologies) Spektrometer, das mit einer ATR-Einheit (Gladi-ATR, Pike Technologies) ausgestattet war, durchgeführt worden. Untersuchungen fanden im mittleren IR-Bereich unter Verwendung der Einheit für abgeschwächte Totalreflexion statt. Dazu wurde eine kleine Menge der Dispersion auf den dafür vorgesehenen Kristall getropft und ließ sie vor der Messung trocknen.

SQUID-Magnetometrie: Für magnetische Messungen mittels einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit nutzte man ein Quantum Design MPMS-XL. Zur Präparation sind entweder getrocknete Partikel mit hochviskosem Vakuumfett vermischt in eine Kunststoffkapsel gefüllt worden oder ein kleines Stück eines Si-Wafers diente als Probenträger. Auf diesen wurde eine geringe Menge der Dispersion aufgebracht, die man an Luft trocknen ließ. Anschließend versiegelte man die Probe mit einem Tropfen 60 °C warmen Paraffins, das durch Abkühlen auf Raumtemperatur erhärtete.

Dynamische Lichtstreuung: Untersuchung mittels dynamischer Lichtstreuung wurden mit einem ALV / CGS-3 durchgeführt. Vor der Präparation der Proben erfolgte eine Behandlung im Ultraschallbad. Die Dispersionen wurden im Anschluss mit n-Heptan im Verhältnis 1:50 verdünnt und, um Staubpartikel zu entfernen, durch einen 0,45 μm PTFE-Spritzenvorfilter filtriert.

Rasterkraftmikroskopie: AFM-Analysen wurden mit einem nanosurf easyscan 2 AFM durchgeführt. Mit ihm sind topographische Karten von den Oberflächen einzelner Proben der Röntgendiffraktometrie aufgenommen und deren Kenndaten der Oberflächenbeschaffenheit nach ISO 25178 (siehe Anhang 12.2) bestimmt worden.

3.4 Kastendiagramm oder Box Chart Darstellung

Zum statistischen Vergleich mehrerer Mengen an kardinalskalierten Messdaten, also Daten die sowohl verhältnis- als auch intervallskaliert sind, eignen sich sogenannte Kastendiagramme oder Box Charts. Mit ihnen können grafisch für eine Menge an Daten aussagekräftige Parameter der Verteilung dargestellt werden. Jeder Datensatz wird dabei über ein Rechteck, das über zwei Linien verlängert ist, repräsentiert. Am Ende der Linien befinden sich die sogenannten Antennen oder „Whisker“. Welche Daten die markanten Punkte eines Kastens wiedergeben kann je nach Anwendung des Diagramms individuell definiert werden. Abbildung 26 zeigt die statistischen Kenngrößen, die in dieser Arbeit über die verschiedenen Abschnitte einer Box markiert werden. Zudem wird das Kastendiagramm seinem dazugehörigen Histogramm gegenübergestellt. Beide Diagramme sind aus der ebenfalls mit abgebildeten Menge an Daten generiert worden. Der Datensatz beinhaltet 100 Punkte die normalverteilt im Bereich von 0 bis 1 liegen. Zusätzlich wurden noch 5 Ausreißer im Bereich von 1,2 bis 1,5 hinzugefügt. Die Streuungsbreite oder Range des Datensatzes wird durch die beiden Antennen Min und Max gekennzeichnet. Min steht dabei für den kleinsten und Max für den größten Wert. Das arithmetische Mittel \bar{x} wird durch ein schwarzes Kästchen im Kasten markiert. Den hauptsächlichen Schwankungsbereich um diesen Wert, die Standardabweichung σ , symbolisiert der Kasten selbst. Ein Strich durch den Kasten kennzeichnet die Lage des Medians. Einen Hinweis auf Ausreißer im Datensatz geben die Antennen und deren Linien. In dem Beispiel in Abbildung 26 wird durch die längere Linie zu Max ersichtlich, dass sich im oberen Wertebereichen Ausreißer befinden. Die daraus resultierende Verschiebung der Normalverteilung zeigt sich anhand des Kastens. Der Median befindet sich nicht wie der arithmetische Mittelwert in der Mitte der Box, sondern bei niedrigeren Größen. Die zwei unterschiedlich großen Flächen des Kastens weisen somit auf eine „Schieflage“ der Verteilung nach oben hin. Es ist aber zu beachten, dass Kastendiagramme sich hauptsächlich für monomodale Verteilungen eignen. Bei bi- oder multimodalen Verteilungen sind Histogramme mit einer Unterteilung in die jeweiligen Normalverteilungen die bessere Variante.

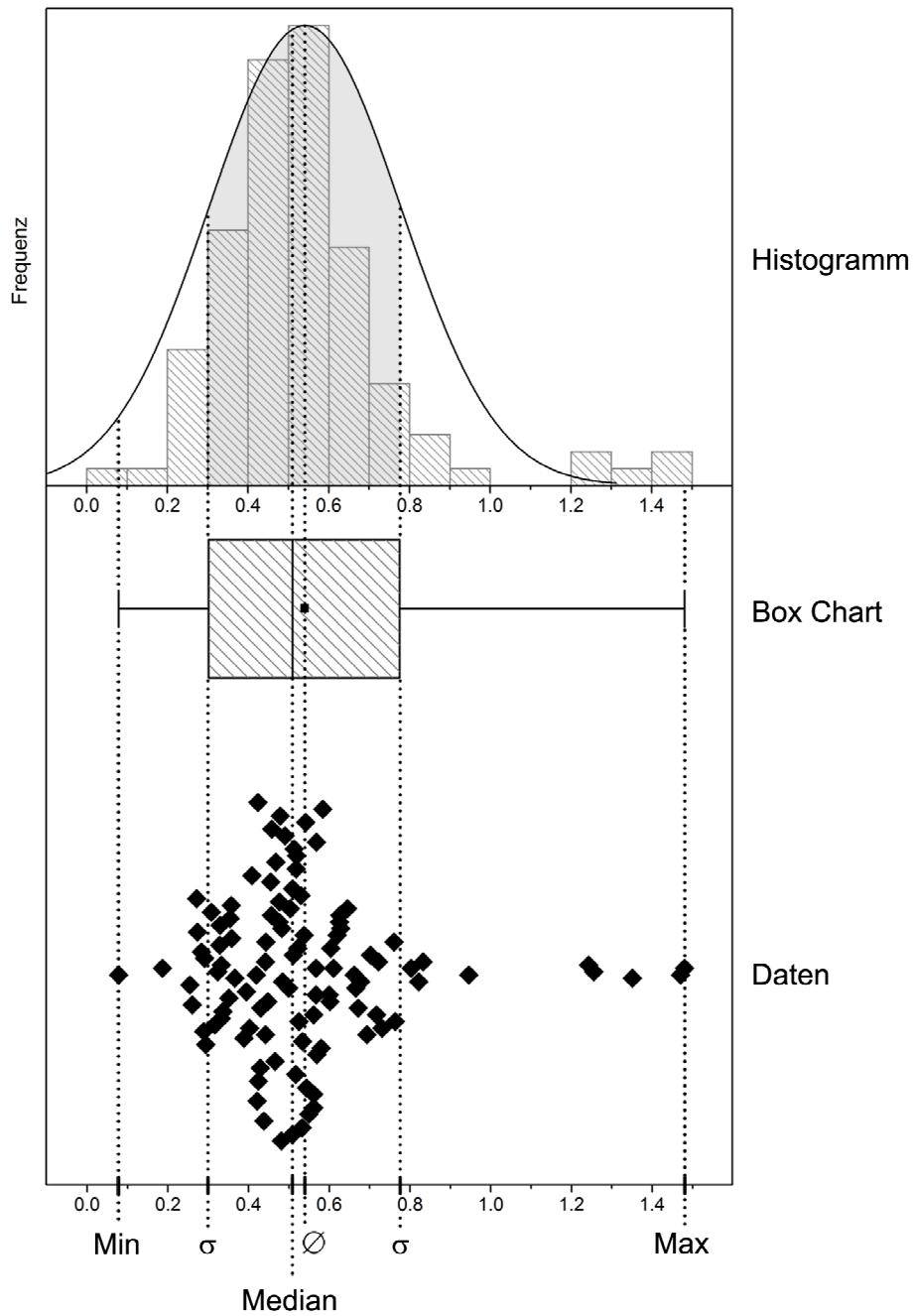


Abbildung 26: Eine Gegenüberstellung von Histogramm und Box Chart, die aus demselben Datensatz generiert worden sind. Die Antennen Min und Max markieren jeweils den kleinsten bzw. größten Wert. Der Kasten umfasst die Daten, die innerhalb der Standardabweichung σ liegen. Sie stellt den hauptsächlichen Schwankungsbereich um den Mittelwert $\bar{\sigma}$ dar. Der Mittelwert $\bar{\sigma}$ wird im Kasten mit einem schwarzen Kästchen gekennzeichnet, während der Strich in dem Kasten die Lage des Medians wiedergibt. Die wesentlich längere Linie zu Max zeigt, dass Ausreißer im oberen Wertebereich vorliegen. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Verteilungsfunktion zu höheren Werten. Das wird an dem Kasten ersichtlich, der Median ist hier nicht in der Mitte sondern liegt bei niedrigeren Größen.

3.5 Chemikalienliste

Die in dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien sind in Tabelle 2 aufgelistet. Sie wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tabelle 2: Eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Substanz	Reinheit [%]	Hersteller
Cobalt(II)-Acetat Tetrahydrat	99	Merck
Cobalt(II)-Stearat	> 95	TCI
Cobalt(II)-Hydroxid	95	Aldrich
Ölsäure	> 99	TCI
Stearinsäure	98	Alfa Aesar
Laurinsäure	> 99	Fluka
Trioctylphosphin	90	Aldrich
1,2-Dodecandiol	90	Aldrich
Diocylether	99	Aldrich
n-Heptan	> 99	Acros

4 Acetat-Synthese

Bei der Acetat-Synthese wurde Cobalt(II)-Acetat Tetrahydrat als Quelle von Co^{2+} -Ionen verwendet, die Reduktion zu elementarem Cobalt erfolgte mittels 1,2-Dodecandiol. Zur Unterstützung eines homogenen Wachstums und um Agglomeration zu verhindern, diente Ölsäure (OS) als Primär-Tensid und Trioctylphosphin (TOP) als Co-Tensid. Die verschiedenen Stufen der Synthese kennzeichneten sich durch Farbveränderungen von Lösung A. Zu Beginn der Synthese bildete sich aufgrund des Röhrens eine rosafarbene Suspension. Nach einiger Zeit auf 80 °C unter Vakuum änderte sich die Farbe der Lösung in Violett, da das Kristallwasser des Precursors sich teilweise verflüchtigte. Während des anschließenden Erhitzen unter Stickstoff auf die Injektionstemperatur wurde die Lösung blau. Die Partikelbildung nach der Injektion zeigte sich dadurch, dass die Lösung zunehmend schwarz wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bestand der Inhalt des Kolbens aus einer orange-braunen, transparenten Flüssigkeit mit einem schwarzen Präzipitat, das überwiegend am Rührfisch haftete. Ausgangspunkt für diesen Ansatz bildeten die Veröffentlichungen von Murray und Sun.^[9,74] Sie konnten durch einen Austausch von Trioctylphosphin durch Tributylphosphin (TBP) die durchschnittliche Größe der Partikel von 3 – 6 nm auf 10 – 13 nm erhöhen. Ein Nachteil der Reduktion gegenüber der thermischen Zersetzung von Dicobaltoctacarbonyl ist, dass aufgrund der Syntheseroute Nebenprodukte entstehen, die einen negativen Einfluss auf das homogene Wachstum der Partikel nehmen können oder eine anschließende Reaktion z.B. zur Bildung von Core/Shell-Nanopartikeln be- oder verhindern. Ein Vorteil ist die Verwendung eines preisgünstigeren und stabileren Precursors. Die Carbonylverbindung ist äußerst luftröhrig, was für Arbeiten im Labormaßstab wenig problematisch ist, aber beispielsweise ein Hochskalieren für industrielle Einsätze äußerst unwahrscheinlich macht. Ein weiterer Vorteil im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften ist die Bildung der Produkte in der hcp Modifikation, die ein stärkeres magnetisches Moment als die in der ε -Modifikation erhaltenen Partikel aus der thermischen Zersetzung besitzen.^[69]

Um Einblicke über Einflussmöglichkeiten auf Größe und Form der Partikel mittels verschiedener Parameter zu gewinnen, wurden Versuchsreihen mit jeweils variierenden Wachstumszeiten, Wachstumstemperaturen und Konzentrationen durchgeführt. Zudem wurde untersucht, ob ein Austausch des Primär-Tensids Auswirkungen auf das gebildete Produkt hat. Die vorgeschlagenen Einwaagen und der empfohlene Ablauf der Synthese nach Murray und Sun wurde dabei geringfügig modifiziert.^[9] Das Synthesevo-

lumen wurde von 50 auf 40 ml runterskaliert, die dabei erhaltene Produktmenge war für weitergehende Untersuchungen ausreichend. Das Co-Tensid TOP wurde bereits am Anfang der Synthese zugegeben um die Substanz auch für 90 Minuten bei 80 °C unter Vakuum zu halten und somit von ihr ebenfalls Feuchtigkeit und leichtflüchtige Verunreinigungen zu entfernen. Zum Lösen von 1,2-Dodecandiol wurden nur 7 ml anstatt 10 ml Diocylether verwendet, da dadurch der Temperatursturz aufgrund der Injektion um einige Grad Celsius reduziert werden konnte. Zudem wird in der Publikation nicht darauf eingegangen, ob die Wachstumszeit bei einer bestimmten Temperatur nach der Injektion beginnt oder bei erneutem Erreichen der gewünschten Temperatur nach der Injektion. Bei den folgenden Synthesen wurde die Lösung auf 20 °C über der gewünschten Wachstumstemperatur erhitzt, wodurch der Temperaturabfall aufgrund der Injektion größtenteils kompensiert werden konnte, daher beginnt die Wachstumszeit direkt nach der Injektion. Des Weiteren berichten sie von einer nach der Synthese durchgeführten größenselektiven Fällung, bei der der Reaktionslösung nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur sukzessiv Ethanol zugegeben wird um die Stabilität der Dispersion zunehmend zu verringern. Aufgrund des Entropie-Einflusses sollen erst die größeren Partikel ausfallen und später die kleineren, wodurch eine Auf trennung möglich wird. Da bei eigenen Versuchen damit keine Erfolge erzielt werden konnten und die Vernachlässigung bestimmter Produkte die Aussagekraft der Synthesen über Parametereinflüsse verfälschen würde, wurde auf diesen Schritt verzichtet.

4.1 Zeitabhängige Untersuchungen

Die Einwaagen für die Synthesen der Versuchsreihe zur Untersuchung der Wachstumszeit sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Endvolumen der Lösung von 40 ml, die Reinheitsgrade flossen in die Einwaagen mit ein. In ihrer Veröffentlichung lassen Murray und Sun die Partikel zwischen 15 und 20 Minuten bei 250 °C wachsen.^[74] In der Versuchsreihe wurde ebenfalls 250 °C als Wachstumstemperatur gewählt, die Wachstumsphasen dauerten a) 10 min, b) 15 min, c) 20 min, d) 30 min und e) 40 min an.

TEM-Aufnahmen der Produkte und die dazugehörigen Größenverteilungen zeigt Abbildung 27. Die Produkte weichen sehr von den Ergebnissen von Murray und Sun ab, was eventuell auch an der fehlenden größenselektiven Fällung liegen kann. Die Partikel treten in mehreren verschiedenen Formen auf. Es sind nahezu sphärische Teilchen zu beobachten, aber auch solche mit einem elliptischen oder polygonalen Umfang. Darüber hinaus sind manche Formen entfernt von regelmäßigen Strukturen und erscheinen stark verwachsen mit einer oder mehr Verzweigungen, einige

Tabelle 3: Einwaagen der Chemikalien zur Untersuchung des Einflusses der Wachstumszeit bei der Acetat-Synthese. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Gesamtvolumen von 40 ml nach der Injektion von Lösung B in Lösung A.

Lösung	Substanz	V [ml]	m [g]	n [mmol]	c [mol/l]
A	Co(II)-Acetat Tetrahydrat		0,797	3,2	0,08
A	Ölsäure	1,0		3,2	0,08
A	Trioctylphosphin	0,8		1,6	0,04
A	Diocetylether	33,0			
B	1,2-Dodecandiol		1,800	8,0	0,20
B	Diocetylether	7,0			

Beispiele dafür sind in Abbildung 28 aufgeführt. Diese Verwachsungen nehmen von Produkt a) nach c) in ihrer Anzahl und Ausprägung zu und von c) nach e) wieder ab. Bei den Größenverteilungen ist vor allem der Übergang von a) nach b) auffällig. In den TEM-Aufnahmen von a) sind viele kleinere Partikel zu erkennen, die in dem folgenden Versuch mit 15 Minuten Wachstumszeit seltener auftreten. Diese Entwicklung ist auch in den Größenverteilungen wiedergegeben, dominieren Partikel von 15 – 20 nm die Verteilung von a) bildet bei b) der Bereich von 30 – 35 nm die am stärksten vertretene Fraktion. Betrachtet man das Kastendiagramm in Abbildung 29 zeigt sich das auch im Anstieg des mittleren Teilchendurchmessers von 22,6 auf 33,5 nm. Wendet man auf diese Entwicklung die Wachstumstheorie nach LaMer an, kann diese Veränderung der Größenverteilung als ein Übergang von der ersten Wachstumsphase zur Ostwald-Reifung verstanden werden.^[48] Demnach erschöpfen in dem Zeitraum von 10 nach 15 Minuten die elementaren Grundeinheiten, die in der ersten Wachstumsphase von den gebildeten Keimen konsumiert werden um zu wachsen. Aufgrund der abnehmenden Konzentration des aus der Reduktion entstanden Rohmaterials erhöht sich der kritische Radius r_c der Lösung. Kleinere zuvor gebildete Partikel, die nun unter dieser Größe liegen, werden thermodynamisch instabil und zersetzen sich. Von dem neuen in Lösung gegangen Material können die größeren, stabilen Partikel weiter wachsen, was zur Folge hat, dass sich die Größenverteilung zu höheren Teilchendurchmessern verschiebt. Etwas eigenartig ist allerdings die fehlende Zunahme an Polydispersität, die mit dieser Theorie einhergeht. In der ersten Wachstumsphase, die deshalb auch als Fokussieren bezeichnet wird, wachsen die kleineren Teilchen schneller als die Großen

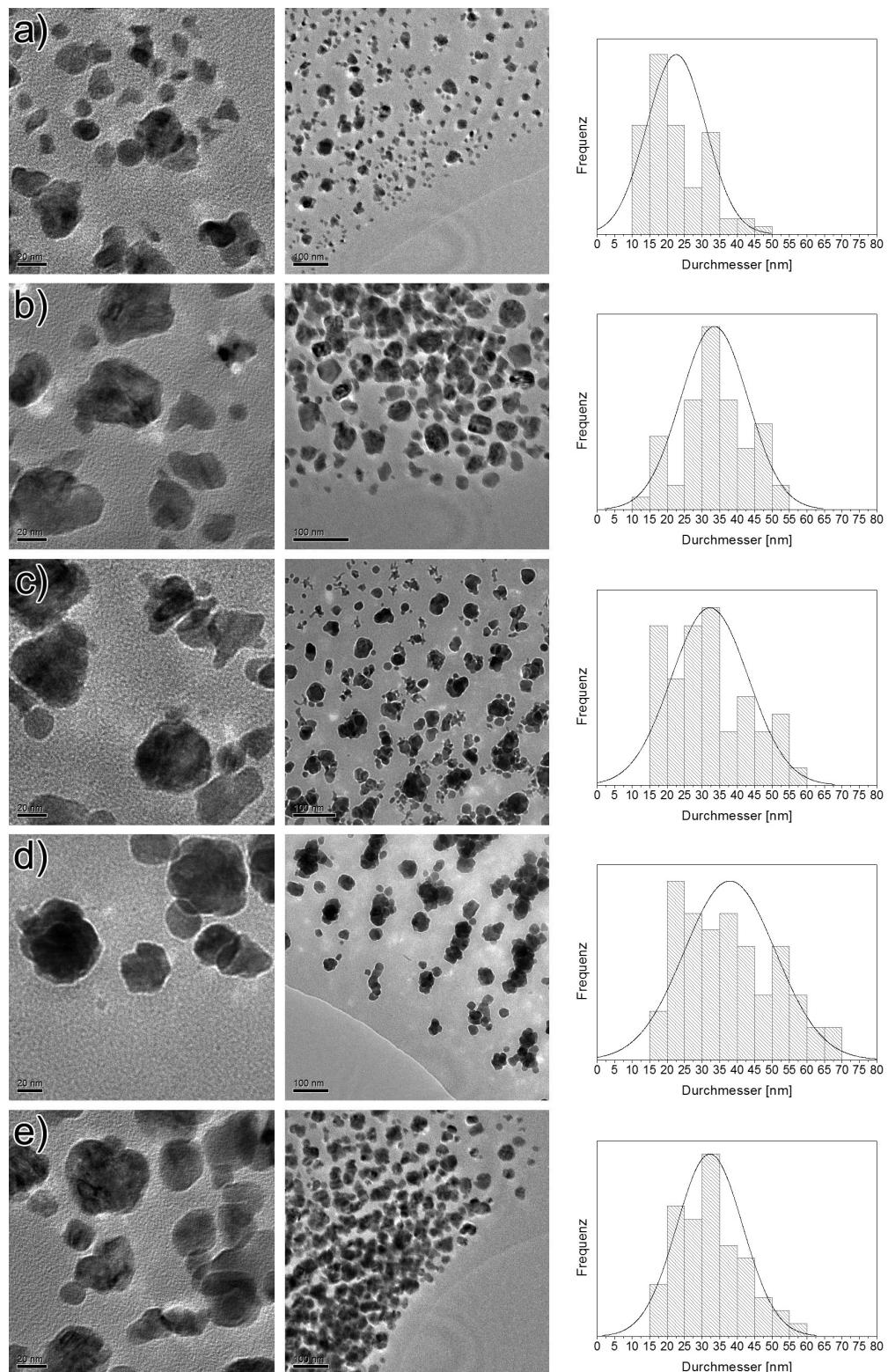


Abbildung 27: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus Versuchsreihe 4.1 und dazugehörigen Größenverteilungen mit einer Wachstumszeit von a) 10 min, b) 15 min, c) 20 min, d) 30 min, e) 40 min. Eine deutliche Zunahme der Teilchengrößen von a) nach b) ist erkennbar. Die Verzweigungen und Verwachsungen der Partikel nehmen von a) nach c) zu- und von c) nach e) wieder ab. Größere Abbildungen der TEM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Kapitel 12.3.

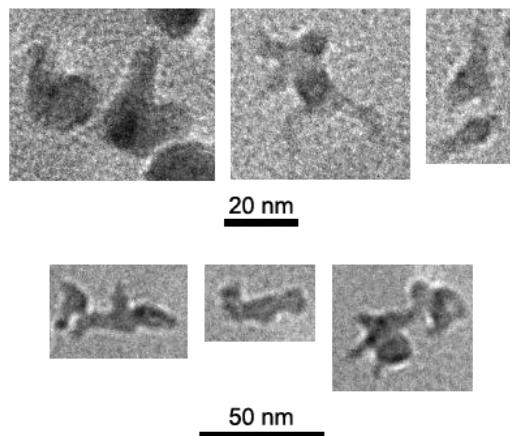


Abbildung 28: Beispiele verzweigter bzw. verwachsener Partikel.

aufgrund ihrer höheren Triebkraft der freien Energie. Das führt zu einer schmaleren Größenverteilung. Betrachtet man im Kastendiagramm die Streuungsbreite der gemessenen Teilchendurchmesser zwischen einer Wachstumszeit von 10 (38 nm) und 15 (40 nm) Minuten ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen und auch die Breite der Standardabweichungen unterscheidet sich nur um einen Nanometer. Das spricht dafür, dass Produkt a) die Situation des Systems wiedergibt, kurz nachdem die zweite Wachstumsphase eingesetzt hat. Bei Produkt b) befindet es sich dann in einem späteren Stadium der Ostwald-Reifung. Im folgenden Verlauf der Versuchsreihe sind keine weiteren besonderen Entwicklungen zu verzeichnen, die Größenverteilungen variieren um eine Durchschnittsgröße von etwa 32 – 38 nm und auch Standardabweichungen und Streuungsbreite erfahren keine drastischen Veränderungen. Geringe Fluktuationen können dabei auf statistische Fehler zurückgeführt werden, die sich erst durch eine große Menge an gemessenen Partikeln annullieren lassen würden. Einzig der Verringerung des mittleren Durchmessers von d) (37,9 nm) zu e) (32,2 nm) könnte eine gewisse Bedeutung zukommen. Samia et al. haben bei Cobalt-Nanopartikeln in der ε -Modifikation, die über thermische Zersetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dargestellt wurden, eine zersetzende Reifung der Partikel mittels Ölsäure nachweisen können.^[58,59] Durch längeres Erhitzen einer Lösung mit den Partikeln und der Carbonsäure lösten sich die Teilchen unter Komplexbildung vollständig auf. Das Verhältnis von Cobalt zu Tensid variierte dabei allerdings von 1:2,5 bis 1:5. Ob die Verringerung des mittleren Durchmessers von Versuch d) zu e) ebenfalls auf ein derartiges Phänomen zurückzuführen ist oder nur einem statistischen Fehler entspringt lässt sich aufgrund der Daten nicht vollständig klären. Da allerdings die Restlösung nach der Synthese immer einen orange-braunen Farbton aufweist, ist ein gewisser Anteil an Komplexbildung sehr naheliegend. Die Menge und Ausprägung der Verwachsungen kann nur subjektiv über

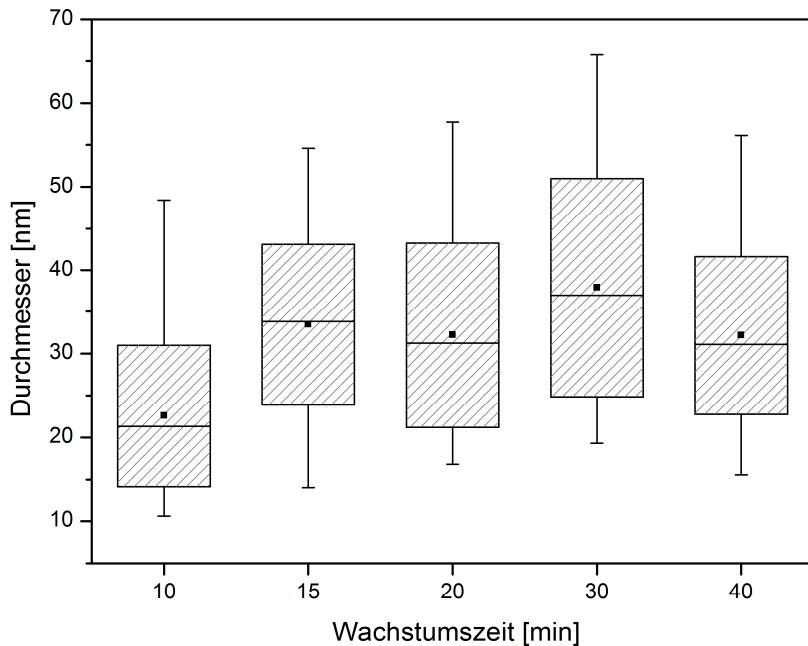


Abbildung 29: Kastendiagramm der Partikelgrößen aus Versuchsreihe 4.1. Einen deutlichen Anstieg der Teilchendurchmesser bei nahezu gleichbleibender Polydispersität kann man von 10 zu 15 min erkennen.

die Betrachtung mehrerer Bilder erfolgen, was eine Bewertung erschwert, allerdings sollte dieses Phänomen auch nicht unbeachtet bleiben. Geht man davon aus, dass diese extremen Abweichungen von regelmäßigen Strukturen von a) nach c) zu- und von c) nach e) abnehmen, kann dieses Verhalten als eine Begleiterscheinung mit der fortschreitenden Ostwald-Reifung in Verbindung gebracht werden. Diese Verwachsungen stellen dann entweder Partikel dar, an denen Material, das durch wieder aufgelöste Teilchen vorliegt, kondensiert. Oder es handelt sich um Partikel die sich gerade zersetzen und in Lösung gehen. Im weiteren Verlauf nähern sich die Zersetzung der kleinen Partikel und das Wachstum der größeren Teilchen ihrem Ende, weshalb auch die Verwachsungen mit zunehmender Wachstumszeit verschwinden. Eine Auflistung der statistischen Daten aus Versuchsreihe 4.1 findet man in Tabelle 4.

Tabelle 4: Statistische Daten der Produkte aus Versuchsreihe 4.1 mit dem mittleren Teilchendurchmesser $\bar{\phi}$ und der Standardabweichung σ . Die Prozentangaben von σ beziehen sich auf den jeweiligen $\bar{\phi}$.

Produkt	$\bar{\phi}$ [nm]	σ [nm]	σ [%]	Median [nm]	Min [nm]	Max [nm]
4.1-a)	22,6	8,4	37,1	21,3	10,6	48,4
4.1-b)	33,5	9,6	28,7	33,8	14,1	54,6
4.1-c)	32,2	11,0	34,2	31,3	16,8	57,7
4.1-d)	37,9	13,1	34,4	37,0	19,3	65,8
4.1-e)	32,2	9,4	29,3	31,1	15,6	56,1

4.2 Temperaturabhängige Untersuchungen

Für die Synthesen mit variierender Wachstumstemperatur T wurden die gleichen Einwaagen wie für Versuchsreihe 4.1 verwendet, sie sind in Tabelle 3 aufgelistet. Da aus der Synthese mit einer Wachstumszeit t von 10 Minuten bei 230 °C kein abtrennbares Produkt erhalten werden konnte, wurde eine weitere Versuchsreihe mit 20 Minuten Wachstumszeit durchgeführt, Tabelle 5 zeigt die Parameter der Synthesen.

Tabelle 5: Syntheseparameter der einzelnen Produkte von Versuchsreihe 4.2.

T [°C]	$t = 10$ min	$t = 20$ min
230	Kein Produkt	c)
240	a)	d)
250	b)	e)

Weshalb bei einer Wachstumszeit von 10 Minuten bei 230 °C kein abtrennbares Produkt erhalten wurde, kann zwei Gründe haben. Die eine Möglichkeit ist, dass die gebildeten Teilchen zu klein waren, um sie von der restlichen Lösung abzutrennen oder unter diesen Reaktionsbedingungen zu dem Zeitpunkt noch keine thermodynamische Stabilität besaßen und sich wieder auflösten. Die andere Möglichkeit ist eine langsamere Geschwindigkeit der Reduktionsreaktion. Durch die Reduktion der Co^{2+} -Ionen zu elementaren Cobalt wird die Lösung damit übersättigt, weshalb sich Cluster

formieren, die weiteres gebildetes Cobalt konsumieren und dadurch wachsen. Läuft die Reduktion bei 230 °C so langsam ab, dass es nach 10 Minuten noch zu keiner Übersättigung gekommen ist, finden an dem Punkt auch keine Keimbildungsprozesse statt. Für die zweite Möglichkeit sprechen auch die verschiedenen Farbtöne der Restlösungen nach den Synthesen. Bei beiden Versuchen mit 250 °C Wachstumstemperatur handelte es sich um eine transparente, orange Flüssigkeit. Die Restlösung nach 20 Minuten Wachstumszeit bei 240 °C war nicht transparent und der orange Farbton deutlich dunkler. Nach den Synthesen bei 230 °C für 20 Minuten und bei 240 °C für 10 Minuten zeigte sich nach dem Abkühlen neben dem magnetischen Produkt eine violette Suspension, die sehr der Ausgangslösung bei 80 °C unter Vakuum ähnelte. Eine weitere Auffälligkeit, die beide Theorien gleichermaßen untermauert, ist die geringere Ausbeute. Bei den Versuchen a) und c) wurde wesentlich weniger Produkt erhalten.

Von den dargestellten Partikeln sind in Abbildung 30 TEM-Aufnahmen und deren Größenverteilungen zu sehen. Sehr gut lassen sich auf den TEM-Bildern von a) auch die äquidistanten Abstände der Teilchen zueinander erkennen, vor allem auf dem zweiten Bild. Aufgrund ihres magnetischen Moments neigen Cobalt-Nanopartikel stärker zur Agglomeration als es bei Halbleiter- (z.B. CdS, CdSe, CdTe) oder Edelmetall-Partikeln (z.B. Ag oder Au) der Fall ist. Das magnetische Moment eines Teilchens erhöht sich dabei solange mit zunehmender Größe bis der kritische Durchmesser D_c überschritten wird. Ab diesem Zeitpunkt bildet ein Partikel Domänen aus, deren magnetische Momente sich ganz oder teilweise kompensieren und die Gesamt magnetisierung verringert sich wieder. Aufgrund dieses Phänomens ist besonders bei größeren Cobalt-Nanopartikeln, die aber noch unter D_c liegen, Agglomeration zu beobachten. Zwischen den einzelnen Teilchen kommt es dann zu starken, attraktiven elektromagnetischen Wechselwirkungen. Bei Versuch a) können diese Kräfte ebenfalls beobachtet werden, sie zeigen sich vor allem in der Reihenbildung der Teilchen in der zweiten TEM-Aufnahme. Die Teilchen verhalten sich dabei wie ein System mehrerer Domänen eines makroskopischen Festkörpers. Aufgrund der Aneinanderreihung und der Ausrichtung zueinander, kann man sie auch mit einer Kette von hintereinander liegenden Stabmagneten vergleichen. Über diese Anordnung ist es ihnen möglich teilweise ihr magnetisches Streufeld zu reduzieren und einen energetisch günstigeren Zustand einzunehmen. Die Gegebenheit, dass die Teilchen sich nicht berühren, sondern einen gewissen Abstand zueinander halten, zeigt dass die magnetische Anziehungskraft der einzelnen Partikel noch nicht ausreicht um die sterische Abschirmung aufgrund der Tenside zu überwinden. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch in Versuch c) beobachten. Dass die Bildung der Ketten dort weniger ausgeprägt ist, kann

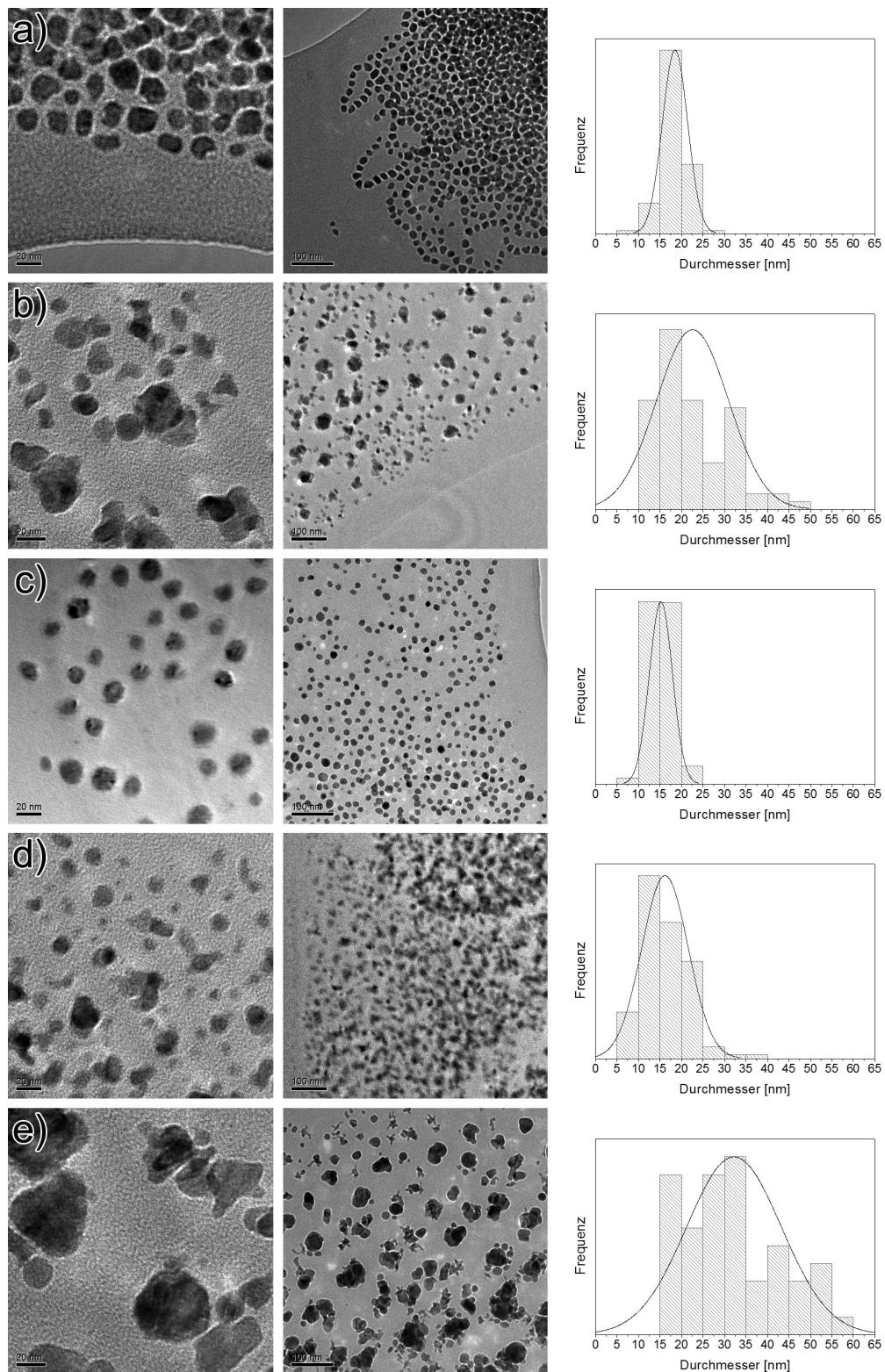


Abbildung 30: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus Versuchsreihe 4.2 und dazugehörigen Größenverteilungen, T entspricht bei a) 240 °C, b) 250 °C, c) 230 °C, d) 240 °C, e) 250 °C. Für a) und b) $t = 10$ min und von c) bis e) $t = 20$ min. Man kann sowohl eine Zunahme der Polydispersität, als auch einen Anstieg der Teilchengrößen mit zunehmender Wachstumstemperatur erkennen. Größere Abbildungen der TEM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Kapitel 12.3.

auf die geringeren Teilchengrößen und auf die daraus resultierenden schwächeren magnetischen Momente der Partikel zurückgeführt werden. Diese Wechselwirkungs Kräfte können, wenn auch in anderer Form, in den anderen Versuchen beobachtet werden. In den Produkten b), d) und e) ist diese Kettenbildung nicht vertreten, sondern die großen Partikel scheinen, vor allem bei e), freiliegende Agglomerate zu bilden, an denen meist mehrere kleine Partikel kleben. Eventuell ist dabei die Agglomeratbildung soweit fortgeschritten, dass die einzelnen magnetischen Momente sich soweit kom pensieren und dadurch kaum ein externes Streufeld, das mit anderen Partikeln oder Agglomeraten wechselwirken könnte, vorhanden ist. Eine schematische Darstellung eindomäniger Partikel und deren magnetische Streufelder in verschiedenen Anordnungen zeigt Abbildung 31. Um dieses Phänomen vernünftig beobachten zu können ist es nötig, einen Bereich der TEM-Probe zu finden, in dem die Teilchenkonzentration genau passend ist. Bei zu geringer Konzentration findet man nur einzeln vorliegende Partikel, bei einer zu hohen Konzentration bildet sich meist eine dreidimensionale Anhäufung. Durch das Übereinanderliegen von mehreren Partikeln ist es dann kaum noch möglich geregelte Anordnungen zu erkennen. Solche Anhäufungen zeigen sich bei den TEM Aufnahmen a) und d) jeweils im zweiten Bild rechts oben. Daher ist das Vorliegen dieser Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln nicht in jedem TEM-Bild so augenscheinlich wie im zweiten Bild von Versuch a), was aber nicht bedeutet, dass sie deshalb nicht vorhanden sind.

Vergleicht man Produkt d) mit a), fällt auf, dass die Morphologie der Partikel inhomogen ist, als nach den ersten 10 Minuten bei 240 °C. Die Teilchen weisen Verwachsungen und Verzweigungen auf, die bei a) nicht zu finden waren. Bei a) dominieren bei

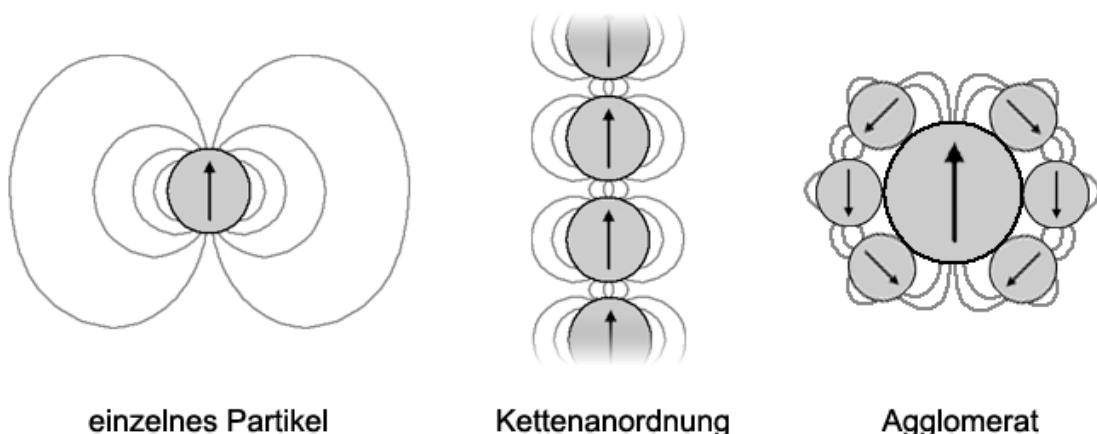


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Veränderung magnetischer Streufelder eindomäniger Partikel unter verschiedenen Anordnungen.

der Größenverteilung in Abbildung 30 Partikel von 15 – 20 nm, während Produkt d) 10 – 15 nm als stärkste Fraktion aufweist. Die Erklärung dafür kann aus der Entwicklung der Teilchengrößen von Produkt a) zu d) gewonnen werden und lässt sich in dem Kastendiagramm in Abbildung 32 nachvollziehen. Da es sich dabei um eine zeitliche Abhängigkeit handelt, kann darauf das LaMer-Modell angewendet werden. Zeigt sich bei a) noch eine schmale Streuungsbreite von 17 nm hat sich diese nach weiteren 10 Minuten bei 240 °C auf 29 nm erhöht. Der um 2 nm geringere mittlere Teilchendurchmesser bei d) kann zum einen Ursache statistischer Schwankungen sein, aber auch auf einsetzende Ostwald-Reifung zurückgeführt werden, da dabei die kleineren Partikel anfangen sich aufzulösen und somit bis zur vollständigen Zersetzung an Größe verlieren. Dafür spricht der kleinere Minimalwert von d) im Vergleich zu b). Aber auch in der annähernden Verdoppelung der Standardabweichung von 2,9 auf 5,4 nm, die eine deutliche Zunahme der Polydispersität kennzeichnet, kann diese Entwicklung erkannt werden. Die bei d) auftretenden Verwachsungen unterstützen zudem die in Kapitel 4.1 erwähnte Theorie, dass es sich dabei um eine Begleiterscheinung der Ostwald-Reifung handelt. Die zweite Wachstumsphase kann bei d) aber noch nicht weit fortgeschritten sein, da zwar größere Partikel vorliegen, aber im Vergleich zu der Gesamtmenge an Partikeln einen kleinen Teil ausmachen und sich die mittleren Teilchendurchmesser beider Produkte sehr ähneln. Stellt man diesem Verhalten die Entwicklung von b) zu e) gegenüber, zeigt sich hier eine deutliche Zunahme der mittleren Teilchengröße (etwa 10 nm) in den 10 Minuten zusätzlicher Wachstumszeit ausmachen. Dieser Vergleich zeigt auch, dass bei höheren Temperaturen die Ostwald-Reifung schneller einsetzt und auch mit einer höheren Geschwindigkeit abläuft.

Vergleicht man die Produkte mit einer Wachstumszeit von 10 Minuten, fällt die homogenere Morphologie der Partikel bei a) auf, die nahezu sphärische bzw. ellipsoidische Form besitzen. Starke Verwachsungen oder Verzweigungen wie sie in Produkt b) gelegentlich auftreten sind nicht zu erkennen. Der Unterschied von 10 °C beim Wachstum der Partikel schlägt sich deutlich in der Größenverteilung der Produkte nieder. Zwar dominieren in beiden Größenverteilungen Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 15 – 20 nm, aber man kann einen Anstieg in allen statistischen Eckdaten der zwischen Produkt a) und b) feststellen. Die mittlere Teilchengröße erhöht sich um 4 nm. Eine Zunahme der Polydispersität zeigt sich in der Erhöhung der Standardabweichung um 5,5 nm und der Verbreiterung der Streuung um 21 nm. Betrachtet man die Produkte bei einer Wachstumszeit von 20 Minuten zeigen sich deutliche Parallelen zu dem eben erörterten Verhalten. Die Morphologie der Partikel von c) zeigt eine ausgeprägte Homogenität, ihre Form ist nahezu sphärisch oder ellipsoidisch. Verwachsene Teilchen sind nur bei den Produkten d) und e) auszumachen. Bei den Größenver-

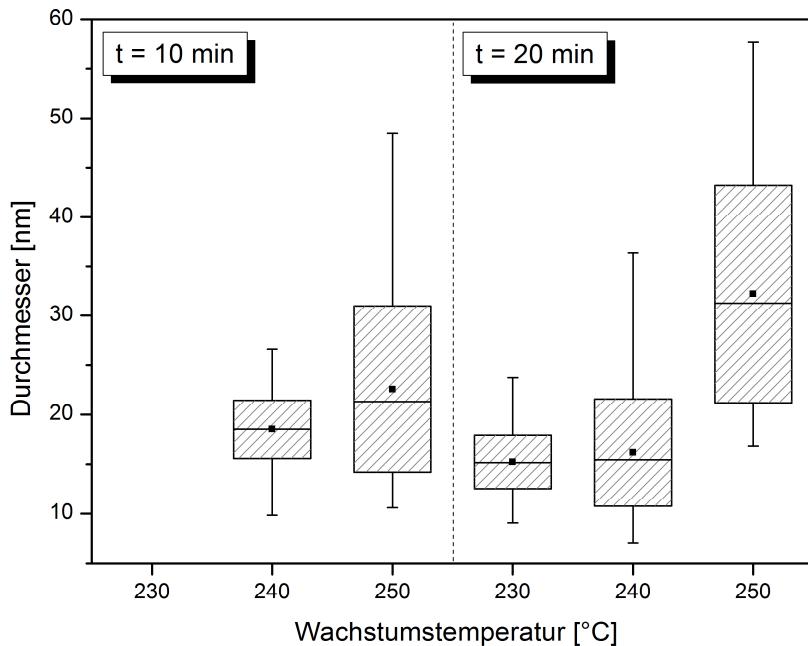


Abbildung 32: Kastendiagramm der Partikelgrößen aus Versuchsreihe 4.2. Sowohl bei 10 als auch bei 15 min Wachstumszeit lässt sich eine Zunahme der Polydispersität und der mittleren Teilchengröße bei höheren Wachstumstemperaturen erkennen.

teilungen besteht zwar sowohl bei c) als auch bei d) die dominante Fraktion aus Partikel von 10 – 15 nm und erst bei e) wird sie aus Teilchen von 20 – 25 nm gebildet. Allerdings zeigt sich bereits in der durchschnittlichen Teilchengröße eine stetige Zunahme, jedoch von d) zu e) mit etwa 11 nm wesentlich deutlicher als von c) zu d) um nur 1 nm, was auch eine statistische Schwankung sein könnte. Auffälliger tritt die Zunahme der Polydispersität im Anstieg der Standardabweichung zum Vorschein, die sich bei jeder Erhöhung um 10 °C ziemlich genau verdoppelt. Ein ähnliches Verhalten ist auch mit der Streubreite beobachtbar. Die signifikanten statistischen Eckdaten der Versuchsreihe findet man aufgelistet in Tabelle 6. Eine Anwendung der LaMer-Theorie auf Produkte unterschiedlicher Wachstumstemperaturen wird als nicht ratsam erachtet. Zwar ist es naheliegend, dass bei niedrigeren Temperaturen Reaktionen langsamer ablaufen und sich damit bei gleichbleibender Wachstumszeit die Produkte mit niedrigeren Temperaturen in die erste Wachstumsphase verschieben. Aber es besteht auch die Möglichkeit, dass Nebenreaktionen, die Einfluss auf die Produktbildung nehmen, bei niedrigeren Temperaturen gehemmt werden oder gar nicht ablaufen. Somit liegen ganz andere Bedingungen in der Lösung vor. Zudem hat die Temperatur auch einen direkten Einfluss auf die Keimbildung und die Wachstumsraten der Partikel,

Tabelle 6: Statistische Daten der Produkte aus Versuchsreihe 4.2 mit dem mittleren Teilchendurchmesser $\bar{\phi}$ und der Standardabweichung σ . Die Prozentangaben von σ beziehen sich auf den jeweiligen $\bar{\phi}$.

Produkt	$\bar{\phi}$ [nm]	σ [nm]	σ [%]	Median [nm]	Min [nm]	Max [nm]
4.2-a)	18,5	2,9	15,9	18,5	9,8	26,6
4.2-b)	22,6	8,4	37,1	21,3	10,6	48,4
4.2-c)	15,2	2,7	17,6	15,2	9,1	23,7
4.2-d)	16,2	5,4	33,4	15,4	7,1	36,4
4.2-e)	32,2	11,0	34,2	31,3	16,8	57,7

für die aber in der Literatur keine einheitliche Theorie existiert. Viau et al. haben Ru-Nanopartikel über Reduktion von RuCl_3 in Gegenwart von Acetat-Ionen in flüssigem Polyol dargestellt.^[92] Dabei konnten sie eine Verringerung der Größe bei höheren Temperaturen beobachten. Dieses Verhalten wird mittels der Keimbildungsenergie begründet.^[25] Bei höheren Temperaturen steht davon ein größeres Übermaß zur Verfügung, weshalb es zur Genese von mehr Keimen kommt. Da aufgrund der erhöhten Anzahl an Keimen weniger Material in der Lösung für die anschließende Wachstumsphase abfällt, führt dies zu Partikeln geringerer Größe. Nach diesem Modell resultieren also hohe Temperaturen in vielen Partikeln geringerer Größe, während bei niedrigeren Temperaturen weniger Keime gebildet werden, ihnen aber für die Wachstumsphase mehr Material zur Verfügung steht und somit wenige, große Partikel als finales Produkt vorliegen. Ein ähnliches Verhalten konnten auch Schevchenko et al. bei der Synthese von CoPt_3 -Partikeln beobachten.^[42] Als Antithese kann man anführen, dass höhere Temperaturen allgemein zu einer höheren Kinetik und somit auch zu höheren Wachstumsraten führen, weshalb bei höheren Temperaturen und gleicher Wachstumszeit größere Partikel vorliegen müssten.^[52] Diese Theorie kann von Murray et al. untermauert werden, die bei der Darstellung von PbSe -Partikeln die Größe der Teilchen durch Erhöhung der Temperatur von 3,5 auf 15 nm anheben konnten.^[9,74] Jiang et al. konnten ebenso eine direkte Proportionalität der Größe zur Temperatur bei der Synthese von Ag-Partikeln beobachten.^[93] Da beide Theorien in sich schlüssig sind und von Ergebnissen die für sie sprechen gestützt werden, ist es naheliegend, dass beide Modelle während der Bildung von Nanopartikeln einen gewissen Beitrag leisten. Für das temperaturabhängige Verhalten maßgeblich ist dann, welche Größe (Keimbil-

dungs- oder Wachstumsrate) der beiden Theorien unter den gegebenen Reaktionsbedingungen mit stärkerem Gewicht greift. Die erhaltenen Ergebnisse aus der Versuchsreihe 4.2 sprechen aufgrund der Zunahmen des mittleren Teilchendurchmessers und der Polydispersität der Partikel bei höheren Temperaturen für eine Dominanz der Wachstumsrate in dem untersuchten System.

4.3 Synthesen mit variierendem Primär-Tensid

Um Anhaltspunkte zu gewinnen, in welcher Form das in der Synthese verwendete Primär-Tensid die Darstellung der Nanopartikel beeinflusst, wurde die üblicherweise verwendete Ölsäure durch andere Carbonsäuren ersetzt. Stearinsäure wurde gewählt, da sie die gleiche Anzahl an Kohlenstoff-Atomen aufweist wie Ölsäure, einziger Unterschied ist die fehlende *cis*-konfigurierte Doppelbindung zwischen dem neunten und dem zehnten Kohlenstoff-Atom. Dieser Umstand führt zu einigen Unterschieden in ihrem Verhalten als Tensid. Seelig und Seelig untersuchten den Einfluss der beiden Fettsäuren auf die Struktur von Phospholipid-Doppelschichten und konnten zeigen, dass die Doppelbindung der Ölsäure zu weniger geregelten Strukturen führt.^[94] Zudem zeigt sich, dass die geringere Flexibilität der unpolaren Kette aufgrund der starren *cis*-Konfiguration, die Bindung ihre direkte Umgebung beeinflusst. Die Arbeit von Tadmor et al. zeigten eine erhöhte Stabilität von Ferrofluiden, die Ölsäure als Tensid verwenden im Vergleich zu denen auf der Basis von Stearinsäure.^[95] Als Ursache nennen sie dabei den Knick in der Alkylkette der Ölsäure, die nematische Anziehungen verringert und daher die dispergierte Form unterstützt. Teng und Yang konnten durch den Austausch von Ölsäure mit Stearinsäure bei der thermischen Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ die Größe von Eisenoxid-Nanopartikeln von 5 auf 3 nm reduzieren.^[96] Während Stearinsäure dazu dienen sollte den Einfluss der Doppelbindung auf die

Tabelle 7: Einwaagen der verschiedenen Primär-Tenside in Versuchsreihe 4.3. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Gesamtvolumen von 40 ml nach der Injektion von Lösung B in Lösung A.

Versuch	Primär-Tensid	V [ml]	m [g]	n [mmol]	c [mol/l]
4.3-a)	Ölsäure	1		3,2	0,08
4.3-b)	Stearinsäure		0,929	3,2	0,08
4.3-c)	Laurinsäure		0,641	3,2	0,08

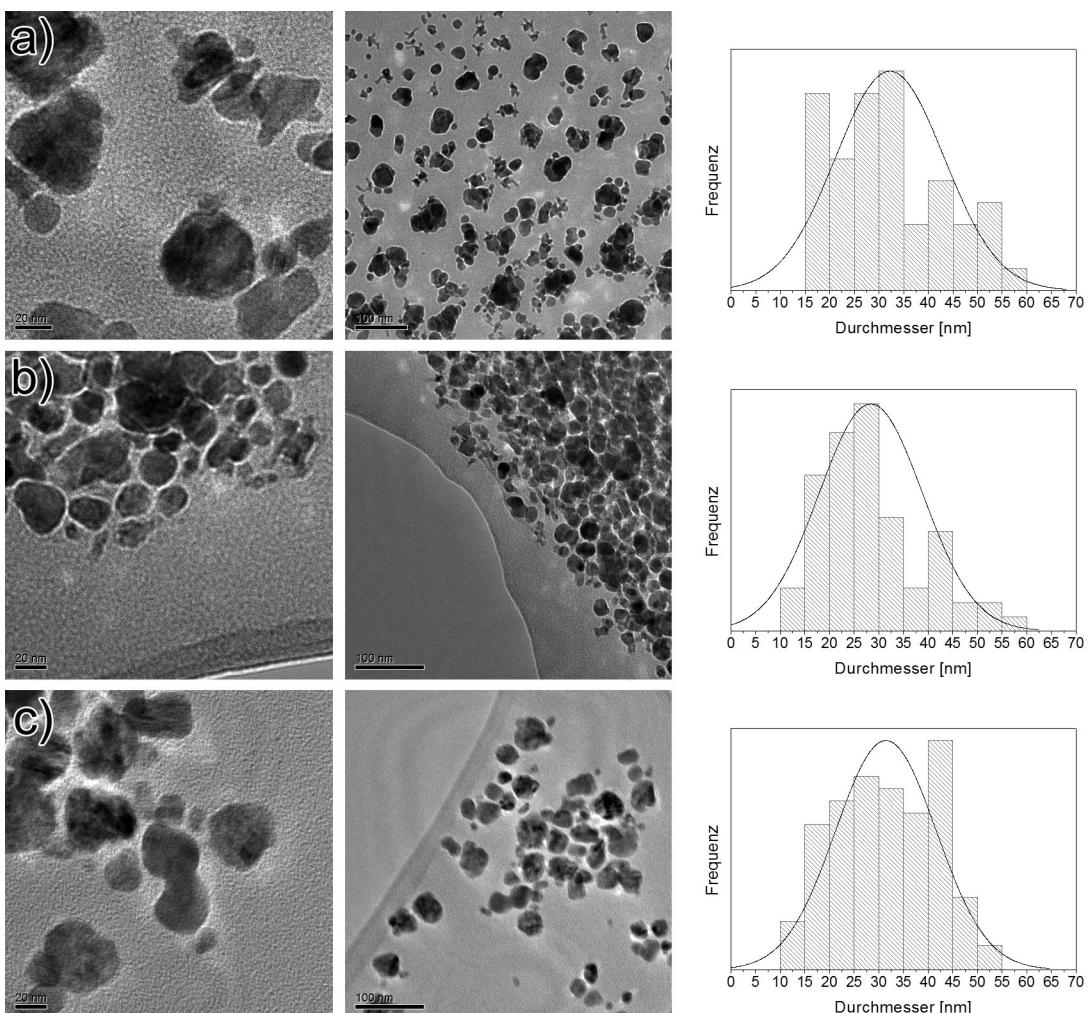


Abbildung 33: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus Versuchsreihe 4.3 und dazugehörigen Größenverteilungen mit a) Ölsäure, b) Stearinsäure und c) Laurinsäure als Primär-Tensid. An den Größenverteilungen erkennt man bei b) eine Tendenz zu kleineren Partikeln, während bei a) und c) auch größere Teilchen vermehrt vorkommen. Größere Abbildungen der TEM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Kapitel 12.3.

Produktbildung wiederzugeben, wurde Laurinsäure mit ihrer um 6 Atome kürzeren Alkylkette verwendet, um mögliche Einflüsse der Kettenlänge aufzudecken. Die Einwaagen aus Kapitel 4.1 Tabelle 3 wurden für diese Versuchsreihe übernommen, bei Lösung A wurde Ölsäure für Versuch b) durch Stearinsäure und für Versuch c) durch Laurinsäure ersetzt. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle 7 aufgelistet, die Reinheitsgrade der Chemikalien wurden dabei berücksichtigt. Als Wachstumstemperatur wurden 250 °C gewählt und als Wachstumszeit 20 Minuten. Die farblichen Veränderungen während der verschiedenen Stufen der Synthese sind durch die variierten Primär-Tenside nicht verändert worden. Allerdings hatten die Restlösungen nach dem

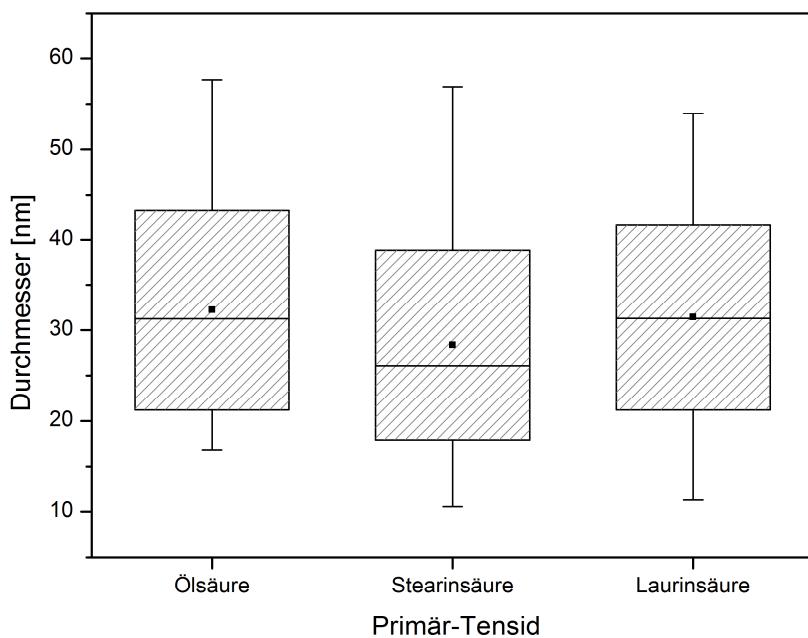


Abbildung 34: Kastendiagramm der Partikelgrößen aus Versuchsreihe 4.3. Die Synthese mit Stearinsäure als Primär-Tensid führt zu kleineren Partikeln bei gleichbleibender Polydispersität. Die Produkte mit Ölsäure und Laurinsäure ähneln sich sehr in ihren Teilchengrößen.

Abkühlen unterschiedliche Farben. Während sie nach dem Experiment mit Ölsäure in einem transparentem Orange bis Braun vorlag, war die Restlösung mit Stearinsäure als Primär-Tensid dunkelbraun. Bei dem Versuch mit Laurinsäure war sie transparent und dunkelrot. Das Produkt bestand bei allen drei Synthesen aus einem schwarzen, magnetischen Präzipitat, welches am Rührfisch haftete.

TEM-Aufnahmen der Produkte und deren dazugehörige Größenverteilungen sind in Abbildung 33 zu sehen. Alle drei Produkte weisen eine große Varianz in ihrer Morphologie auf, neben Partikeln mit regelmäßigen Formen sind auch verwachsene oder verzweigte Versionen zu finden. Auffällig ist die starke Agglomeration bei dem Produkt mit Stearinsäure als Primär-Tensid. Betrachtet man die Größenverteilungen stellen bei dem Versuch mit Ölsäure Partikel von 30 – 35 nm die stärkste Fraktion, während das Produkt mit Stearinsäure von Teilchen zwischen 25 – 30 nm dominiert wird. Bei der Laurinsäure handelt es sich dabei um Partikel von 40 – 45 nm. Vergleicht man die Entwicklungen der Teilchengrößen unter Zuhilfenahme des Kastendiagramms in Abbildung 34 lassen sich nur geringe Änderungen ausmachen. Beim mittleren Teilchendurchmesser zeigt sich zwischen a) und b) eine Verringerung um 3,8 nm.

Dass der Median bei b) um 2,3 nm unter der mittleren Partikelgröße liegt, weist darauf hin, dass die Normalverteilung aufgrund von Ausreißern nach oben verschoben ist. Die Streuung ist bei b) mit 6 nm etwas breiter, was vor allem auf das vorliegen kleinerer Partikel zurückzuführen ist. Bei den Standardabweichungen zeigt sich nahezu kein Unterschied, die beiden Proben besitzen also eine ähnliche Polydispersität. Entsprechende Werte zeigen sich auch bei dem Vergleich von b) mit c). Der Unterschied des mittleren Teilchendurchmessers beträgt 3 nm. Die Streuung ist bei dem Produkt mit Stearinsäure um 4 nm breiter, während die Standardabweichung und somit die Polydispersität beider Produkte nahezu identisch ist. Einen Überblick über die statistischen Eckdaten der Versuchsreihe findet man in Tabelle 8.

Tabelle 8: Statistische Daten der Produkte aus Versuchsreihe 4.3 mit dem mittleren Teilchendurchmesser $\bar{\phi}$ und der Standardabweichung σ . Die Prozentangaben von σ beziehen sich auf den jeweiligen $\bar{\phi}$.

Produkt	$\bar{\phi}$ [nm]	σ [nm]	σ [%]	Median [nm]	Min [nm]	Max [nm]
4.3-a)	32,2	11,0	34,2	31,3	16,8	57,7
4.3-b)	28,4	10,5	36,9	26,1	10,5	56,9
4.3-c)	31,4	10,2	32,5	31,3	11,3	54,0

Der Einfluss der Doppelbindung der Ölsäure auf das Wachstum erscheint gering. Zwar wurden bei Versuch b) kleinere Partikel erhalten als aus Methode a), eine Beobachtung, die sich mit Teng und Yang deckt, allerdings zeigen sich die Auswirkungen in dem untersuchten System nicht sehr ausgeprägt. Eine Ursache für den Größenunterschied sind instabilere inverse Mizellen bei der Synthese mit Ölsäure. Aufgrund des Knicks und der Starrheit der aliphatischen Kette wird die Ausbildung der Mizellen gestört und sie werden dadurch instabiler (ähnlich wie es Seelig und Seelig bei Phospholipid-Doppelschichten beobachtet haben).^[94] Diese Instabilität ermöglicht eine schnellere Aufnahme von Rohmaterial von den in den Mizellen sitzenden Teilchen, was zu höheren Wachstumsraten führt. Die starke Agglomeration bei b) verleitet dazu mit einer stärkeren sterischen Abschirmung der Ölsäure zu argumentieren. Da diese wegen der Doppelbindung starrer und weniger flexibel ist, könnte sie dadurch effektiver eine Annäherung von Partikeln blockieren. Allerdings widerspricht dem Ganzen Probe c). Bei ihr müsste die Agglomeration ebenfalls auftreten, zudem ist dieses Phänomen auch bei Synthesen mit Ölsäure beobachtbar (siehe z.B. Abbildung 27). Dabei handelt es sich um ein Verhalten, das bei TEM-Proben gelegentlich auftritt und das eher ein

Problem der Probenpräparation darstellt. Um die Ergebnisse von c) zu diskutieren bietet sich eine Gegenüberstellung mit Produkt b) an. Hier ist ein reiner Vergleich der Kettenlänge ohne Einfluss einer Doppelbindung möglich. Der geringere Teilchendurchmesser bei b) lässt auf höhere Wachstumsraten bei c) schließen. Das kann mit einer geringeren sterischen Abschirmung begründet werden, die aus der kürzeren Kettenlänge der Laurinsäure resultiert. Da Produkt a) und c) sehr ähnliche Verteilungen aufweisen scheint der kürzere Alkylrest der Laurinsäure die fehlende Instabilität der Mizellen aufgrund der Doppelbindung der Ölsäure nahezu zu kompensieren.

4.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Aufklärung der strukturellen Zusammensetzung der Partikel wurde von den magnetischen Produkten Pulverproben präpariert. In Abbildung 35 ist das Ergebnis einer solchen Messung abgebildet. Die breiten Reflexe und das starke Rauschen bei den gemessenen Nanopartikeln resultieren aus den kleinen Kristallitgrößen und eventuellen Fehlstellen und Defekten. Das dazu gespiegelte Diffraktogramm stammt aus einer Arbeit über hcp Cobalt-Nanokristalle von Murray et al. und wurde an die Skalierung von Cu- K_{α} -Strahlung angepasst.^[9,74] Sie haben nach einer Methode von Hall und Monot, die auf der Debye-Gleichung basiert, theoretische Berechnungen durchgeführt, um die Struktur der Partikel weiter aufzuklären.^[97,98] In dem Modell wurden Stapelfehler mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eingebaut und verschiedene Partikelgrößen, Morphologien und Dichten von Kristalldefekten mit einbezogen. Wie bereits die Scherrer-Gleichung postuliert, zeigte sich eine Verbreiterung der Reflexe bei kleineren Teilchendurchmessern.^[80] Zudem erschloss sich aus den Rechnungen, dass die Intensitäten der (100)-, (102)- und (103)-Reflexe eine Abschwächung aufgrund von Stapelfehlern entlang der [002]-Richtung erfahren. Die Folge dieser Fehlordnung ist auch das Vorliegen der Partikel als Mischphase, die sich in ihrem Fall aus 70 – 80 % hcp und 20 – 30 % fcc („face-centered cubic“ – kubisch flächenzentriert) Cobalt zusammensetzte. Da die Abweichungen des Messergebnisses mit denen von Murray und Sun in guter Übereinstimmung liegen, kann auch bei den erhaltenen Produkten von einer solchen Mischphase ausgegangen werden.

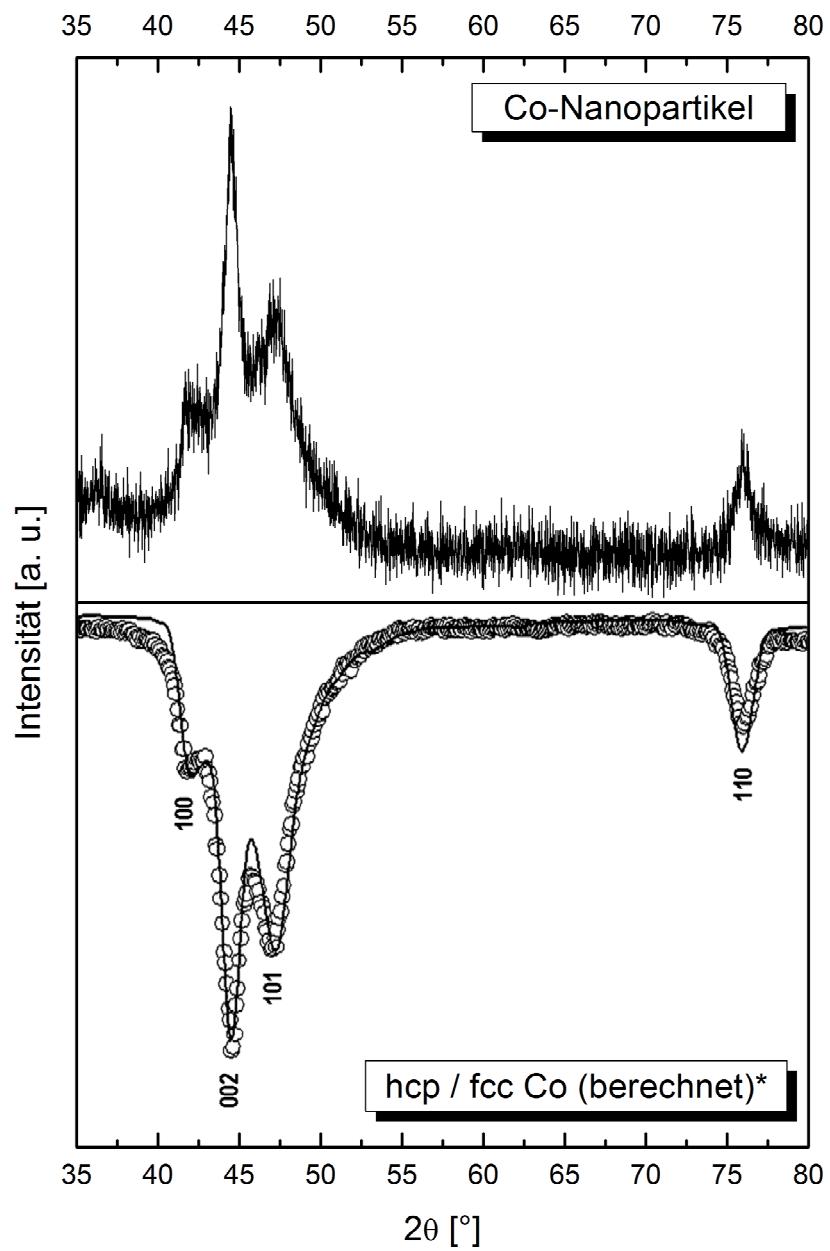


Abbildung 35: Pulverdiffraktogramm von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese und gespiegelt das berechnete Diffraktogramm von hcp / fcc Cobalt (* mit freundlicher Genehmigung vom IBM Journal of Research and Development).^[74]

4.5 FTIR Messungen

Um Einblicke in die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Tensiden und den Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese zu gewinnen, wurden die organischen Substanzen und das trockene magnetische Präzipitat im mittleren IR-Bereich untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 36 zu sehen.

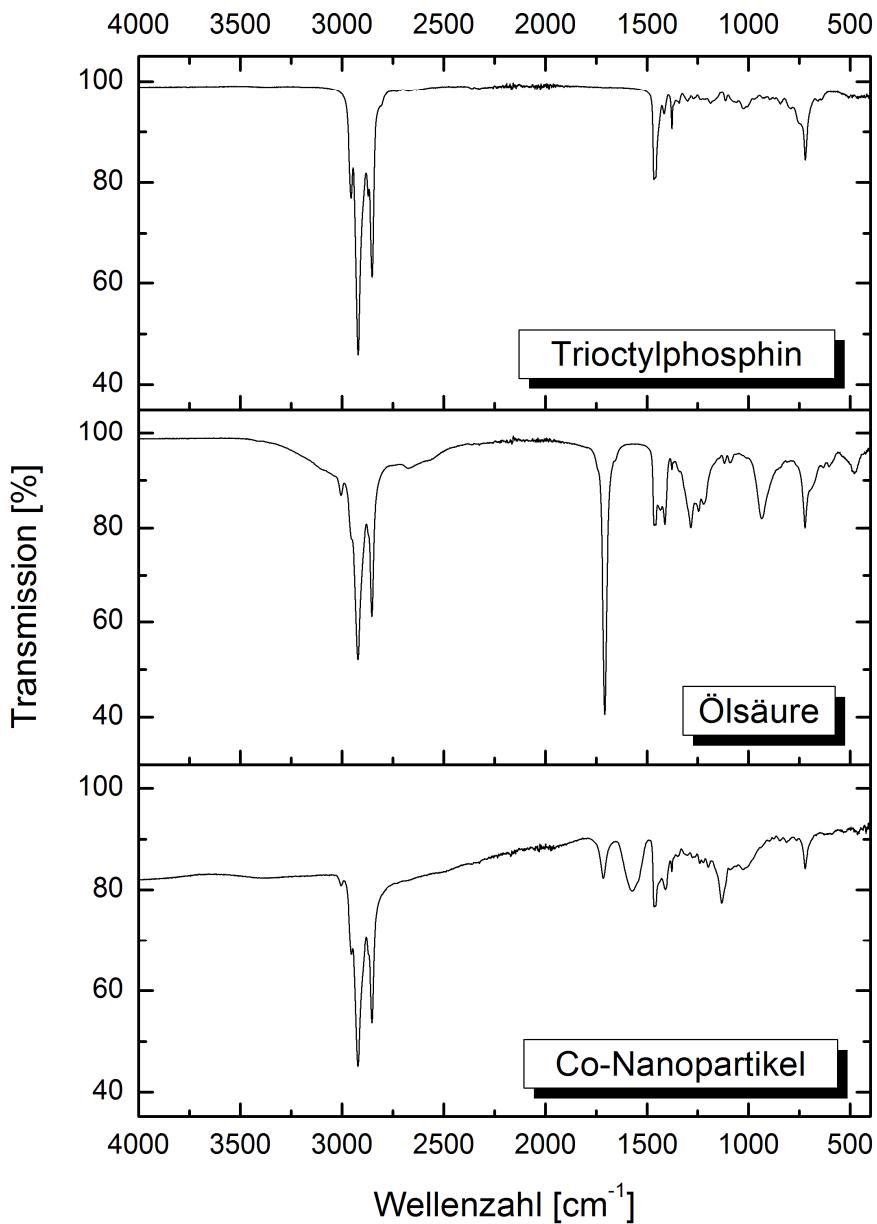


Abbildung 36: FTIR-Spektren von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese und den verwendeten Tensiden (Ölsäure als Primär-Tensid).

Bei den Tensiden sind im Bereich von $3000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der CH_3 - und CH_2 -Gruppen zu erkennen. Auffällig ist eine breite Bande im Spektrum der Ölsäure im Bereich von etwa $3300 - 2300 \text{ cm}^{-1}$, sie ist auf (O-H)-Valenzschwingungen der Carboxylgruppe zurückzuführen.^[99] Zudem zeigt sich dort auch eine starke Resonanz bei 1707 cm^{-1} aufgrund von Valenzschwingungen der (C=O)-Gruppe. Bei Wellenzahlen unterhalb von 1500 cm^{-1} findet man die molekülspezifischen Ober- und Kombinationsschwingungen. Im Vergleich zu den organischen Substanzen ist die stärkere Absorption der Nanokristalle zu erkennen, trotz Verwendung von sehr kleinen Probenmengen zeigt sich eine geringere Transmission als bei den Spektren der organischen Materialien. Zur Diskussion der einzelnen Banden, die in der IR-Messung der Nanopartikel auftreten, ist ihre Lage in Abbildung 37 gekennzeichnet. Im Bereich von $3600 - 3050 \text{ cm}^{-1}$ zeigt sich eine Bande von geringer Intensität. Sie wird durch Reste von Ethanol verursacht, der zum Reinigen der Partikel verwendet worden ist. Ein Versuch mit einer Behandlung unter Heißluft zeigt, dass sich der Alkohol verflüchtigt, da diese Bande dabei sukzessiv verschwindet (siehe Abbildung 38). Sie wird daher bei der Interpretation auch nicht weiter beachtet. Die asymmetrischen und symmetrischen (CH_3)-Valenzschwingungen bei jeweils 3005 und 2954 cm^{-1} fallen mit den asymmetrischen (CH_2)-Valenzschwingungen bei jeweils 2922 und 2852 cm^{-1} zusammen.

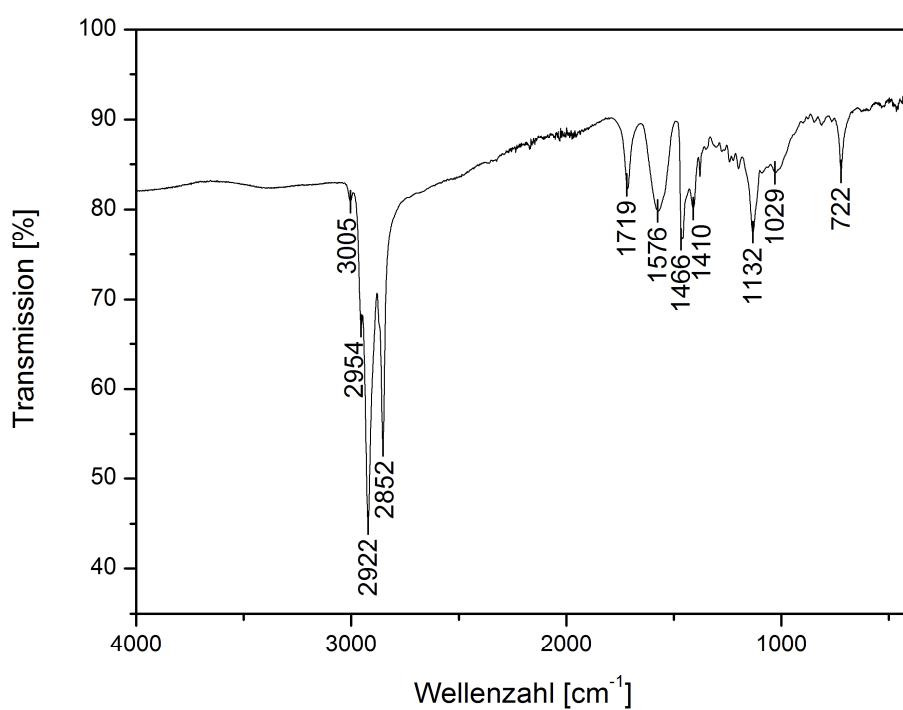


Abbildung 37: FTIR-Spektrum von Cobalt-Nanopartikeln aus Cobalt(II)-Acetat mit Lage der Absorptionsbanden.

gungen bei 2922 cm^{-1} und den symmetrischen (CH_2)-Valenzschwingungen bei 2852 cm^{-1} zusammen und überlagern sich größtenteils. Die Bande der ($\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingung ist in einen höheren Wellenzahlbereich nach 1719 cm^{-1} verschoben. Besonders signifikant ist das Absorptionsmaximum bei 1576 cm^{-1} . Diese Resonanz basiert auf asymmetrischen Valenzschwingungen von (COO^-)-Gruppen. Da diese Schwingung nur im Spektrum der Nanopartikel auftritt und bei dem der Ölsäure fehlt, führt das zu dem Rückschluss, dass die Ölsäure als Carboxylat an die Cobalt-Kristallite gebunden ist. Somit ist eine symmetrische Koordination der Sauerstoff-Atome zu den Cobalt-Atomen gegeben.^[99,100] Dass nicht die ganze Ölsäure an die Partikel adsorbiert ist, sondern auch noch eine ungebundene Fraktion in der Probe vorliegt, zeigt die ($\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingung bei 1719 cm^{-1} . Die symmetrischen (COO^-)-Valenzschwingungen liegen in einem Bereich von $1420 - 1300\text{ cm}^{-1}$ und sind im Spektrum von Ober- bzw. Kombinationsschwingungen überlagert. Daher können sie nicht klar zugeordnet werden.^[85] Unter 1500 cm^{-1} fallen mehrere Ober- und Kombinationsschwingungen übereinander, weshalb deren weitere Charakterisierung ohne zusätzliche Methoden (z.B. theoretische Rechnungen) nicht möglich, aber für die Klärung der Bindungsverhältnisse auch nicht dringend relevant ist. In Tabelle 9 sind die einzelnen Schwingungsmoden und ihre

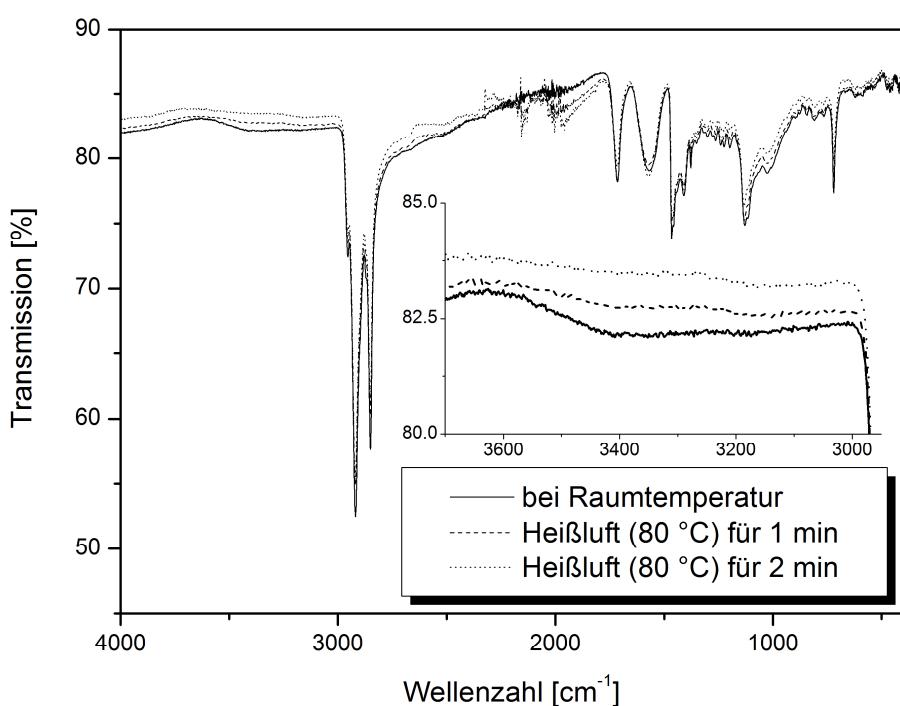


Abbildung 38: FTIR-Spektren von Cobalt-Nanopartikeln, die erst bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mit Heißluft behandelt wurden. Man erkennt ein verschwinden der Bande bei zunehmender Behandlungsdauer.

Lagen aufgelistet. Die Produkte aus den Synthesen mit Stearin- und Laurinsäure als Primär-Tensid zeigen ein ähnliches Verhalten und können somit in gleicher Weise diskutiert werden. Ihre Spektren sind im Anhang Kapitel 12.4 Abbildung 112 bzw. Abbildung 113 zu finden.

Tabelle 9: IR-Schwingungsmoden aus Abbildung 37.

Banden [cm ⁻¹]	Schwingung
3005	asymm. (CH ₃)-Valenzschwingungen
2954	symm. (CH ₃)-Valenzschwingungen
2922	asymm. (CH ₂)-Valenzschwingungen
2852	symm. (CH ₂)-Valenzschwingungen
1719	(C=O)-Valenzschwingungen
1576	asymm. (COO ⁻)-Valenzschwingungen
1466 – 722	Ober- bzw. Kombinationsschwingungen

4.6 Thermische Zersetzung von Cobalt(II)-Acetat als Syntheseroute

Neben der Methode der Reduktion mittels Heißinjektion gibt es auch veröffentlichte Arbeiten, die die Route der thermischen Zersetzung aus Cobalt(II)-Acetat zur Darstellung von Cobalt-Nanopartikeln einschlagen. Da dabei Cobalt als zweiwertiges Kation vorliegt, kann auch diese Methode nicht ohne eine Reduktion der Cobalt-Ionen auskommen (im Gegensatz zu der thermischen Zersetzung von Dicobaltoctacarbonyl mit Cobalt in der Oxidationsstufe 0). Die Route der thermischen Zersetzung bei Co(OAc)₂ ist deshalb so zu verstehen, dass kein Reduktionsmittel nachträglich zugegeben wird. Ein Elektronentransfer erfolgt also direkt mit Komponenten aus der Lösung. Shao et al. haben Cobalt(II)-Acetat mit 2-Pyrrolidon, Trioctylphosphin, Oleylamin und Ölsäure in Trioctylamin für 90 Minuten unter Stickstoff auf 260 °C gehalten. Abhängig von der Kombination und Konzentration der Tenside konnten damit Nanopartikel in Größenbereichen von 8 – 200 nm dargestellt werden.^[72] Nakhjavan et al. haben Cobalt(II)-Acetat mit Ölsäure und Oleylamin in 1-Octadecen gelöst und unter Argon auf 245 °C erhitzt. Die daraus erhaltenen Cobalt-Partikel sind anschließend

durch Zugabe von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit einer Fe_2O_3 -Schicht überzogen worden. Dadurch erhielten sie $\text{Co}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ Partikel.^[36]

Um die Synthese von Cobalt-Nanopartikeln über diesen Pfad zu untersuchen, wurden zwei Experimente durchgeführt. Bei Versuch 1 beziehen sich die Einwaagen weitgehend auf die der für die Reduktion verwendeten (Kapitel 4.1). In einem 100 ml Dreihals-Rundkolben mit Teflon-Hahnküken wurden die Chemikalien mit den entsprechenden Mengenangaben aus Tabelle 10 gefüllt. Im Anschluss wurde die Lösung auf 80 °C unter Vakuum erhitzt und für 90 Minuten gehalten, danach folgte ein weiteres Aufheizen unter Stickstoff auf 260 °C. Diese Temperatur wurde für 2 h gehalten, bevor ein rasches Abkühlen auf Raumtemperatur mit Hilfe eines Eisbades folgte. Die Lösung hatte eine dunkle, violette Färbung und mittels Zentrifugation konnte ein brauner Feststoff abgetrennt werden. Eine Stofftrennung wie üblich unter Zuhilfenahme eines Permanentmagneten war nicht möglich. Der Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen und anschließend in Heptan mit jeweils einem Volumenprozent Ölsäure und Trioctylphosphin redispersiert (Massenkonzentration $\rho_{\text{Feststoff}} = 10 \text{ mg/l}$).

Bei Versuch 2 wurde sich genau an den Einwaagen von Nakhjavan et al. gehalten, sie sind in Tabelle 11 aufgelistet, als Reaktionsgefäß diente ein 100 ml Dreihals-Rundkolben mit Teflon-Hahnküken. Unter Vakuum wurde das Gemisch auf 80 °C erhitzt und für 90 Minuten gehalten. Die Lösung nahm dabei einen schwarz-blauen Farbton an. Im Anschluss wurde unter Stickstoff weiter auf 255 °C aufgeheizt und die Temperatur für 2 h gehalten. Während dieser Zeit nahm die Lösung ein milchiges Blau an. Danach wurde die Lösung mit einem Eisbad rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Stofftrennung mit Hilfe eines Permanentmagneten war danach nicht möglich. Über Zentrifugation konnte ein brauner Feststoff abgetrennt werden, der zweimal mit Ethanol gewaschen und in Heptan mit einem Volumenprozent Ölsäure redispersiert wurde ($\rho_{\text{Feststoff}} = 10 \text{ mg/l}$).

Von beiden Produkten wurden Pulverproben angefertigt, die Messung von Versuch 1 befindet sich im Anhang 12.4 in Abbildung 108. Das Messergebnis von Versuch 2 ist in Abbildung 39 zu sehen. Bei beiden Synthesen wurde als Produkt Cobalt(II)-Oxid erhalten, wie ein Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm zeigt. Als Sauerstoff-Quelle zur Bildung des Oxids kommt dabei jeweils nur die Acetat-Gruppe in Frage, da die Apparatur bei beiden Versuchen unter Schutzgas stand. Zudem lag die Reaktions-temperatur unterhalb des Siedepunktes der restlichen Komponenten, weshalb deren Zersetzung ausgeschlossen werden kann. Mohamed et al. untersuchten die thermische Zersetzung von Cobalt(II)-Acetat und konnten die Bildung von CoO bei einer Temperatur von 315 °C beobachten.^[101] Die Temperatur bezieht sich allerdings auf

Tabelle 10: Einwaagen für Versuch 1 zur Darstellung von Cobalt-Nanopartikeln mittels thermischer Zersetzung von Cobalt(II)-Acetat.

Substanz	V [ml]	m [g]	n [mmol]	c [mol/l]
Co(II)-Acetat Tetrahydrat		0,797	3,2	0,08
Ölsäure	1,0		3,2	0,08
Trioctylphosphin	0,8		1,6	0,04
Diocylether	40,0			

Tabelle 11: Einwaagen für Versuch 2 zur Darstellung von Cobalt-Nanopartikeln mittels thermischer Zersetzung von Cobalt(II)-Acetat.

Substanz	V [ml]	m [g]	n [mmol]	c [mol/l]
Co(II)-Acetat Tetrahydrat		0,498	2	0,1
Ölsäure	1,9		6	0,3
Oleylamin	2,3		6	0,3
1-Octadecen	20,0			

Vergleich mit den durchgeföhrten Experimenten ist daher nicht möglich. In dem Diffraktogramm von Versuch 2 sind noch zwei Reflexe geringer Intensität auffällig, die sich eventuell in dem von Versuch 1 ebenfalls erahnen lassen. Sie zeigen, dass neben CoO auch geringe Spuren weiterer Phasen gebildet wurden, die allerdings keiner Substanz eindeutig zugewiesen werden konnten. Zumindest können elementares Cobalt, weitere Cobalt-Oxide, Cobalt-Carbide sowie Cobalt(II)-Acetat ausgeschlossen werden, da deren Diffraktogramme keine Übereinstimmung mit den Reflexen der Fremdphasen aufweisen. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen Versuche eine alternative Syntheseroute zur Darstellung metallischer Cobalt-Nanopartikel zu finden. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse folgten aber keine weiteren Experimente in diese Richtung, weshalb auch die neben CoO entstandenen Phasen nicht weiter untersucht und aufgeklärt worden sind.

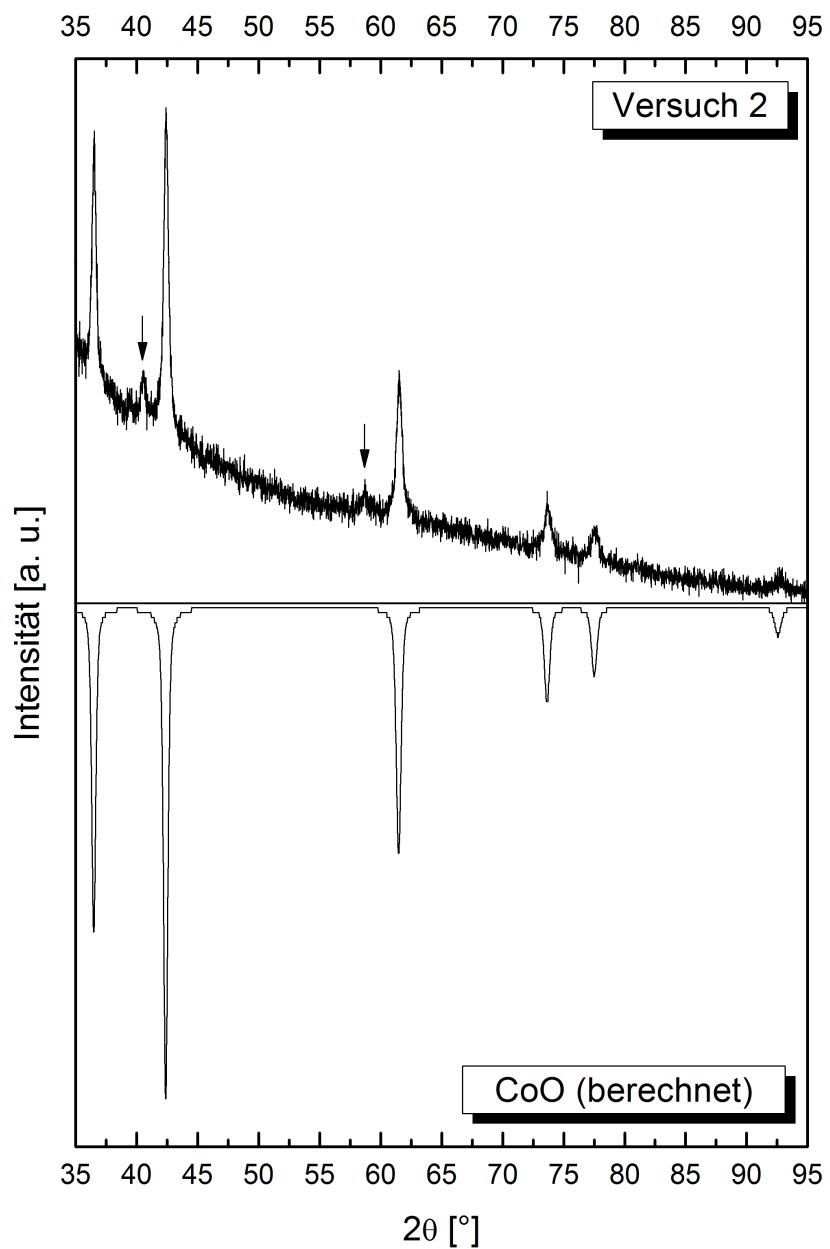


Abbildung 39: Pulverdiffraktogramm des Produkts von Versuch 2 und gespiegelt das berechnete Diffraktogramm von CoO. Die Pfeile markieren Reflexe weiterer Phasen.

5 Stearat-Synthese

Die Motivation Cobalt(II)-Stearat als Precursor für die Reduktionsmethode zur Synthese von Cobalt-Nanopartikeln zu verwenden, basierte auf der Idee, den Einfluss eines Gegenions auszuschließen und zusätzliche Verunreinigungen zu minimieren. Die Substanz stellt bei dieser Synthese sowohl die Quelle der Co^{2+} -Ionen als auch die des Primär-Tensids dar. Im Vergleich beispielsweise mit der Acetat-Synthese ist in der Syntheselösung kein unerwünschtes Acetat vorhanden, das zu Nebenreaktionen oder Veränderungen im Wachstumsverhalten führen könnte. Des Weiteren enthält Co(II)-Stearat kein Kristallwasser, wodurch der Feuchtigkeitseintrag durch die Edukte reduziert wird. Ein Nachteil des Precursors ist allerdings das aufgrund seiner Zusammensetzung fixe Verhältnis von Co^{2+} -Ionen zu Stearat von 1:2. Zwar kann durch zusätzliche Stearinäure das Verhältnis zu Gunsten des Primär-Tensids erhöht werden, aber das stöchiometrische Verhältnis stellt die unterste Grenze dar. Cobalt(II)-Stearat wird aufgrund seiner pro-oxidativen Eigenschaften beispielsweise zur Katalyse von Zersetzungsprozessen eingesetzt.^[102,103] Über seine Anwendung als Precursor bei der Darstellung von Cobalt-Nanopartikeln wird in der Literatur bisher nicht berichtet. Annähernd erwähnenswert erscheinen in diesem Kontext die Arbeiten von Liu et al. Sie konnten über eine Solvothermal-Synthese aus $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ und Stearinäure in 1,2-Propandiol Cobalt-Partikel in verschiedenen Formen und in Größenbereichen von 20 nm – 10 μm darstellen. Dabei wird eine Bildung von Cobalt-Stearat als Zwischenprodukt nach etwa 1 h bei 190 °C erwähnt. Das Ru-Salz wird hier nur in geringen Mengen zugegeben. Das Diol reduziert Ru^{3+} als erstes, wodurch Impfkeime für die spätere Formierung der Cobalt-Partikel gebildet werden.^[104,105]

Bei der hier vorgestellten Synthese wurde Cobalt(II)-Stearat mittels 1,2-Dodecandiol zu elementarem Cobalt reduziert. Zur Unterstützung eines homogenen Wachstums dienten die Stearat-Liganden des Cobaltsalzes als Primär-Tensid, als Co-Tensid wurde Trioctylphosphin (TOP) hinzugegeben. Die verschiedenen Stufen der Darstellung sind durch Farbveränderungen von Lösung A gekennzeichnet. Zu Beginn der Synthese war das Cobalt(II)-Stearat in Form violetter Plättchen aufgrund des Röhrens in der klaren Lösung verteilt. Nach einiger Zeit bei 80 °C unter Vakuum bildete sich eine violette Flüssigkeit, da der Precursor in Lösung ging. Beim anschließenden Erhitzen unter Stickstoff auf Injektionstemperatur wurde die Lösung blau. Einige Minuten nach der Injektion ist die Lösung zunehmend dunkler geworden. Der Blaustich ging allerdings nicht ganz verloren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bestand der Inhalt des

Kolbens aus einer violetten, viskosen Flüssigkeit und einem schwarzen Präzipitat, das überwiegend am Rührfisch haftete. Auffällig waren die im Vergleich zu der Acetat-Synthese etwas längeren Wachstumszeiten, die zur Bildung eines Produktes notwendig waren. Das liegt zum einen an der doppelten Konzentration des Primär-Tensids und zum anderen an der stabileren Mizellenstruktur (siehe Kapitel 4.3).

Um Einblicke über Einflussmöglichkeiten auf Größe und Form der Partikel mittels verschiedener Parameter zu gewinnen, wurden Versuchsreihen mit jeweils variierenden Wachstumszeiten, Wachstumstemperaturen und Konzentrationen durchgeführt. Da ein Austausch des Primär-Tensids nicht möglich war, wurde auf diese Versuchsreihe verzichtet. Die Arbeitsschritte waren die gleichen, wie bei der Acetat-Synthese. Die Einwaagen werden in den einzelnen Versuchsreihen erwähnt.

5.1 Zeitabhängige Untersuchungen

Die Einwaagen für die Synthesen der Versuchsreihe zur Untersuchung der Wachstumszeit sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Endvolumen der Lösung von 40 ml, die Reinheitsgrade flossen in die Berechnung der Einwaagen mit ein. Als Richtlinie für die Menge an Cobalt(II)-Stearat diente die Cobalt-Konzentration der Acetat-Synthese. In der Versuchsreihe wurden 230 °C als Wachstumstemperatur gewählt, die Wachstumsphasen dauerten a) 60 min, b) 80 min, c) 120 min und d) 1440 min an. Eine Abweichung von den farblichen Veränderungen während der unterschiedlichen Stufen der Synthese trat nicht auf, erwähnenswert ist allerdings, dass bei a) wesentlich weniger Produkt erhalten wurde als bei den anderen Versuchen.

Tabelle 12: Einwaagen der Chemikalien zur Untersuchung des Einflusses der Wachstumszeit bei der Stearat-Synthese. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Gesamtvolumen von 40 ml nach der Injektion von Lösung B in Lösung A.

Lösung	Substanz	V [ml]	m [g]	n [mmol]	c [mol/l]
A	Co(II)-Stearat		2,108	3,2	0,08
A	Trioctylphosphin	0,8		1,6	0,04
A	Diocylether	33,0			
B	1,2-Dodecandiol		1,800	8,0	0,20
B	Diocylether	7,0			

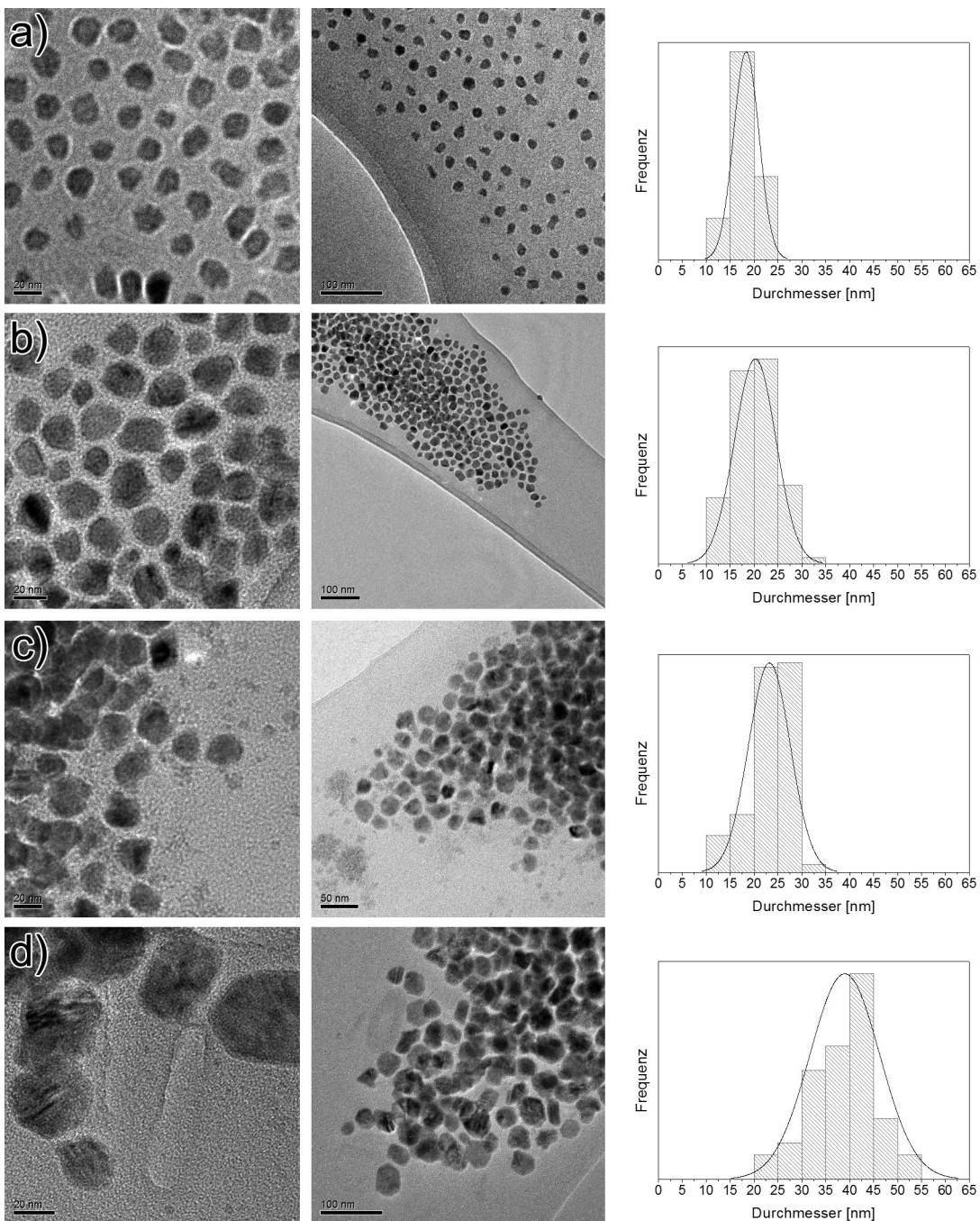


Abbildung 40: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus Versuchsreihe 5.1 und dazugehörigen Größenverteilungen mit einer Wachstumszeit von a) 60 min, b) 80 min, c) 120 min, d) 1440 min. Man erkennt eine Zunahme des Teilchendurchmessers bei längeren Wachstumszeiten. Größere Abbildungen der TEM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Kapitel 12.3.

TEM-Aufnahmen der Produkte und die dazugehörigen Größenverteilungen zeigt Abbildung 40. In ihren Formen sind sich die Partikel der unterschiedlichen Synthesen grundlegend ähnlich, sie treten überwiegend in einer sphärischen oder ellipsoidischen Morphologie mit kleinen Verzerrungen auf. Ausgeprägte Verwachsungen wie bei

der Acetat-Synthese (siehe Kapitel 4.1 Abbildung 28) liegen nicht vor. Die Zunahme der Partikelgröße zum nächsten Versuch ist erwartungsgemäß am deutlichsten zwischen c) und d) zu erkennen, was auf die wesentlich längere Zeitspanne zwischen den Wachstumszeiten zurückzuführen ist. Die stetige Entwicklung der Teilchendurchmesser lässt sich auch in den Größenverteilungen wiederfinden. Die dominierende Fraktion beginnt bei a) mit 15 – 20 nm und wandert bis c) je Versuch um 5 nm weiter. Von c) zu d) macht sie einen beträchtlichen Sprung in den Bereich von 40 – 45 nm. Deutlicher erkennbar werden die Unterschiede der einzelnen Produkte in dem Kastendiagramm in Abbildung 41. Produkt a) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 18,4 nm zeigt eine schmale Größenverteilung mit einer Standardabweichung von 2,7 nm. Im folgenden Produkt nehmen sowohl die Partikelgrößen als auch die Polydispersität zu. Letzteres wird durch eine Erhöhung der Standardabweichung auf 4,4 nm gekennzeichnet. Zudem treten größere Partikel auf, die bei a) noch nicht vorlagen, da der Maximalwert sich von 24 auf 31,1 nm erhöhte. Die Streuungsbreiten von b) und c) weisen nahezu keinen Unterschied auf. Gleiches gilt auch für die Polydispersität bzw. die Standardabweichung. Allerdings zeigt sich aufgrund der Erhöhung der mittleren Teilchengröße, dass bei c) größere Partikel dominieren als bei b). Die Unterschiede zwischen c) und d) sind am deutlichsten, da ausgeprägte Sprünge in allen statistischen Punkten zu verzeichnen sind. Die Entwicklung von a) nach c) lässt sich sehr gut mittels

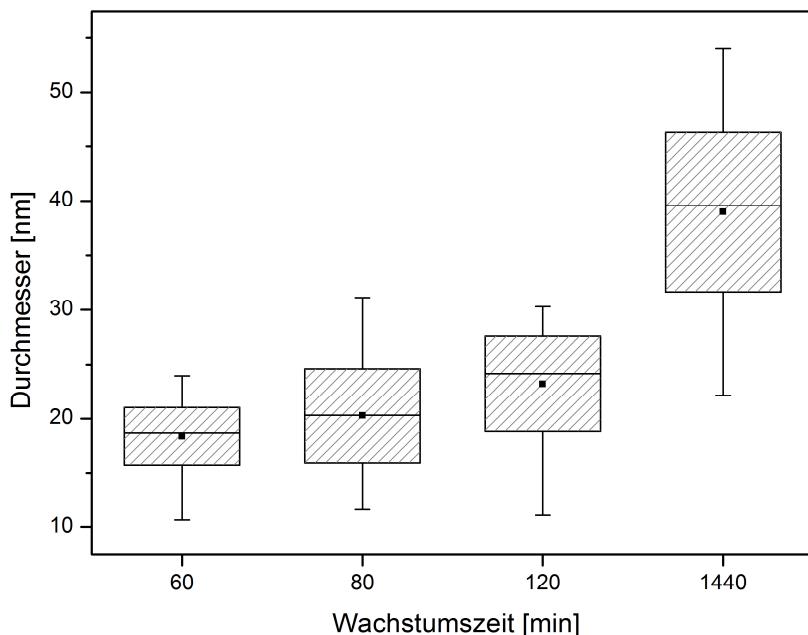


Abbildung 41: Kastendiagramm der Partikelgrößen aus Versuchsreihe 5.1. Die Teilchengrößen und die Polydispersität nehmen bei längeren Wachstumszeiten zu.

des LaMer-Modells erklären.^[48] Bei a) ist eine geringe Polydispersität und der kleinste Teilchendurchmesser zu beobachten, was darauf hindeutet, dass sich das System hier noch in der Phase der Fokussierung befand. Nach 20 Minuten zeichnet sich ein Übergang in die zweite Wachstumsphase, der Ostwald-Reifung, ab. Es tritt ein deutlicher Anstieg der Polydispersität ein. Die nur geringe Veränderung des mittleren Teilchendurchmessers weist darauf hin, dass diese Phase aber noch nicht weit fortgeschritten ist. Den weiteren Verlauf der Defokussierung zeigt Produkt c), da sich hier das Gleichgewicht zwischen großen und kleinen Partikeln deutlich zu Gunsten der größeren verschoben hat. Etwas außerhalb der LaMer-Theorie bewegt sich Produkt d), da bei langen Wachstumszeiten davon ausgegangen wird, dass eine Refokussierung eintritt, nachdem die kleinen Partikel komplett von den großen konsumiert wurden. Allerdings ist sowohl die Standardabweichung als auch die Streuungsbreite von d) größer als bei c). Da die Menge an Cobalt in der Lösung unverändert bleibt, kann weiteres Wachstum nur über Agglomeration oder durch ein ständiges, weiteres Auflösen der kleineren Teilchen gewährleistet werden. Bei einer Zunahme der Partikelgrößen die auf Agglomeration zurückzuführen ist, kann man allerdings von einer klaren Veränderung der Morphologie ausgehen, da die Partikel über ihre Flächen zusammenwachsen. Zwei sphärische Teilchen ergeben dann beispielsweise ein hantelförmiges Partikel. Da die Formen aber mit den vorangegangenen Versuchen vergleichbar sind, kann man daraus schließen, dass das weitere Wachstum durch Kondensation von Monomer-Einheiten an der Oberfläche stattgefunden haben muss, was für die Zersetzung von kleineren Partikeln spricht. In Tabelle 13 findet man die statistischen Daten der Produkte.

Tabelle 13. Statistische Daten der Produkte aus Versuchsreihe 5.1 mit dem mittleren Teilchendurchmesser $\bar{\varnothing}$ und der Standardabweichung σ . Die Prozentangaben von σ beziehen sich auf den jeweiligen $\bar{\varnothing}$.

Produkt	$\bar{\varnothing}$ [nm]	σ [nm]	σ [%]	Median [nm]	Min [nm]	Max [nm]
5.1-a)	18,4	2,7	14,5	18,7	10,6	24,0
5.1-b)	20,3	4,3	21,4	20,3	11,6	31,1
5.1-c)	23,2	4,4	18,8	24,2	11,1	30,3
5.1-d)	39,0	7,3	18,7	39,6	22,2	54,0

5.2 Temperaturabhängige Untersuchungen

Um Einflüsse der Wachstumstemperatur T auf die Bildung der Nanopartikel zu untersuchen, wurden für die Synthesen die Einwaagen aus Versuchsreihe 5.1 verwendet, sie sind in Tabelle 12 aufgelistet. Als Wachstumszeit wurden 80 Minuten gewählt, die Wachstumstemperatur betrug a) 230 °C, b) 240 °C, c) 250 °C. Ebenso wurde eine Synthese mit $T = 220$ °C durchgeführt, daraus konnte aber kein Produkt gewonnen werden. Die Erklärung dafür ist ähnlich der aus Kapitel 4.2, die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur ist zu langsam um in dem verwendeten zeitlichen Rahmen Keime zu bilden und diese ausreichend wachsen zu lassen. Zudem besteht die Möglichkeit, dass die Energie des Systems bei 220 °C für eine Reduktion der Cobalt-Ionen durch das Diol nicht ausreicht.

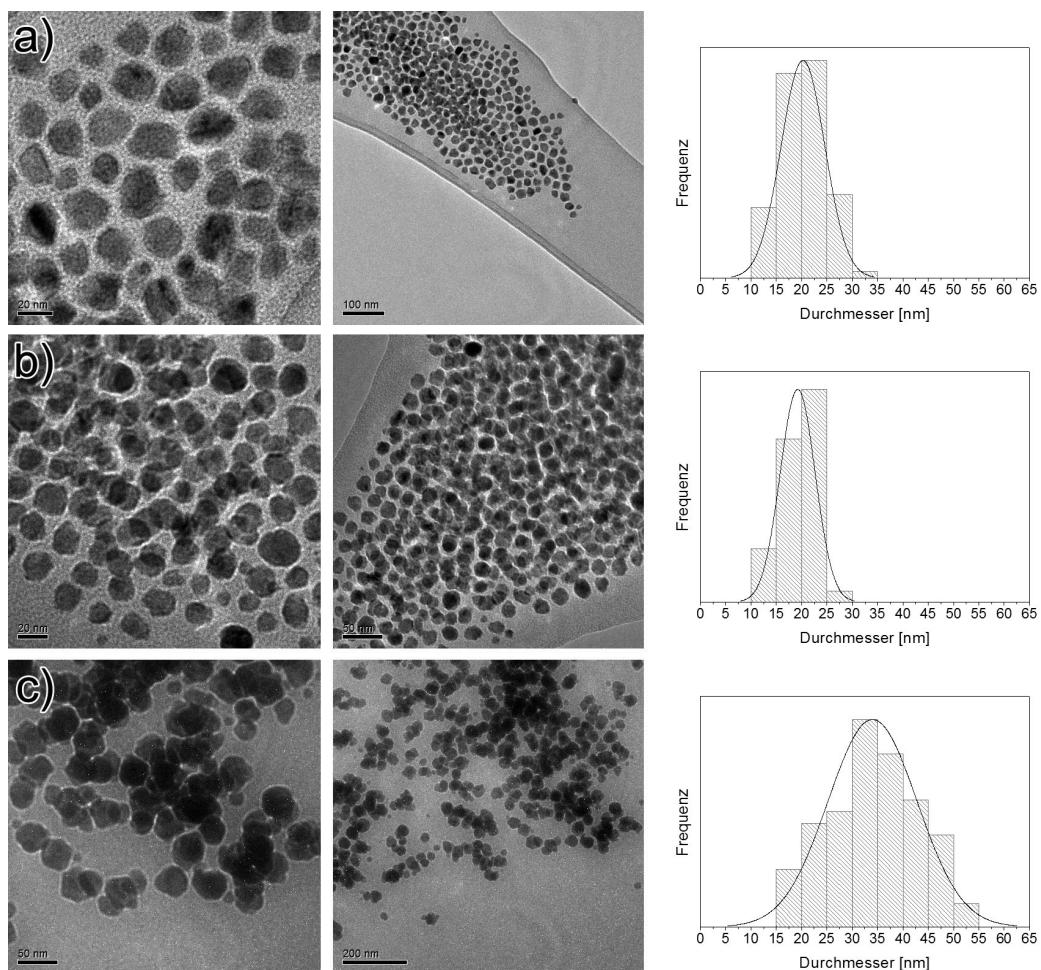


Abbildung 42: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus Versuchsreihe 5.2 und dazugehörigen Größenverteilungen mit einer Wachstumstemperatur von a) 230 °C, b) 240 °C, c) 250 °C. Bei a) und b) wurden nahezu gleiche Produkte erhalten. Einen deutlichen Anstieg der Teilchengrößen ist bei c) zu erkennen. Größere Abbildungen der TEM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Kapitel 12.3.

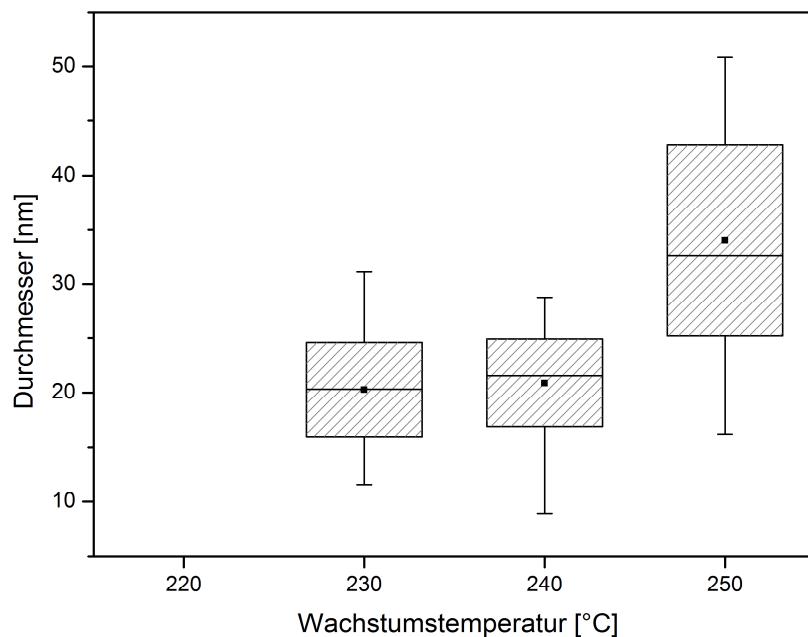


Abbildung 43: Kastendiagramm der Partikelgrößen aus Versuchsreihe 5.2. Bei 230 und 240 °C sind nur geringfügige Unterschiede auszumachen. Ein deutlicher Anstieg von Polydispersität und Teilchengröße zeichnet sich bei 250 °C ab.

Von den dargestellten Partikeln sind in Abbildung 42 TEM-Aufnahmen und deren Größenverteilungen zu sehen. Die Morphologie der Partikel ist bei allen drei Synthesen relativ einheitlich, sie ist annähernd sphärisch bis ellipsoidisch mit leichten Abweichungen. Bei den Größenverteilungen dominieren sowohl bei a) als auch bei b) Partikel in einem Bereich von 20 – 25 nm, während bei c) Teilchen von 30 – 35 nm die stärkste Fraktion bilden. Vergleicht man den Verlauf der unterschiedlichen Größenverteilungen im Kastendiagramm in Abbildung 43, zeigen sich zwischen a) und b) nur geringe Unterschiede. Der Anstieg des mittleren Teilchendurchmessers um 0,6 nm ist vernachlässigbar, die Standardabweichung schmälert sich ebenfalls nur von 4,3 auf 4,0 nm. Die Streuungsbreite verändert sich ferner kaum merklich, allerdings verschiebt sie sich bei b) geringfügig in einen niedrigeren Größenbereich. In Kapitel 4.2 werden die beiden Theorien zum Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße diskutiert. Dabei wird im Abschluss ein Modell vorgeschlagen, in dem die Keimbildungs- und Wachstumsrate als zwei konkurrierende temperaturabhängige Größen darstellen, die je nach System mit unterschiedlicher Gewichtung auf die Partikelbildung Einfluss nehmen. Aus den Untersuchungen der Acetat-Synthese zeigte sich, dass in dem Rahmen der Versuchsreihe, die Wachstumsrate durchgehend dominierte. Mit zunehmender Temperatur

stiegen sowohl Partikelgrößen als auch die Polydispersität stetig an. Aufgrund der hier sehr geringen Unterschiede zwischen a) und b) liegt es nahe, dass in diesem Fall die beiden Größen, Keimbildungs- und Wachstumsrate, sich gegenseitig kompensieren. Deutlicher ist die Entwicklung von b) zu c), alle statistischen Daten der Verteilungen erhöhen sich. Die Teilchen erfahren aufgrund dieser Temperaturerhöhung einen deutlichen Wachstumsschub. Die statisch signifikanten Daten der Versuchsreihe sind in Tabelle 14 zu finden.

Tabelle 14: Statistische Daten der Produkte aus Versuchsreihe 5.2 mit dem mittleren Teilchendurchmesser $\bar{\phi}$ und der Standardabweichung σ . Die Prozentangaben von σ beziehen sich auf den jeweiligen $\bar{\phi}$.

Produkt	$\bar{\phi}$ [nm]	σ [nm]	σ [%]	Median [nm]	Min [nm]	Max [nm]
5.2-a)	20,3	4,3	21,4	20,3	11,6	31,1
5.2-b)	20,9	4,0	19,3	21,6	8,9	28,7
5.2-c)	34,0	8,8	25,8	32,6	16,2	50,9

5.3 Einfluss der Precursor-Konzentration

Die Einwaagen für die Synthesen zur Untersuchung des Einflusses der Precursor-Konzentration auf das Wachstumsverhalten sind in Tabelle 15 für die jeweiligen Versuche aufgelistet, die Substanzen von Lösung A wurden jeweils in 33 ml Diethyl-ether gegeben, die von Lösung B in 7 ml. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Endvolumen der Lösung von 40 ml, die Reinheitsgrade der Substanzen wurden bei der Berechnung berücksichtigt. Die Verhältnisse von Precursor zu Co-Tensid bzw. Precursor zu Reduktionsmittel aus Versuchsreihe 5.1 wurden beibehalten, weshalb sich deren Konzentrationen ebenfalls erhöhten. Abweichungen von den Farbwechseln während der Synthesen traten nicht auf. Erwartungsgemäß wurde weniger Produkt bei den Synthesen mit geringerer Konzentration erhalten. Für jeden Versuch betrug die Wachstumstemperatur 250 °C und die Wachstumszeit 80 Minuten.

TEM-Aufnahmen der Partikel und die dazugehörigen Größenverteilungen sind in Abbildung 44 zu sehen. Bei allen Produkten liegen die Teilchen als Sphären oder Ellipsoide vor, die teilweise etwas verzerrt sein können. Verwachsungen, wie sie in der Acetat-Synthese auftraten, sind nicht zu finden. Einzig in Produkt d) zeigen sich einige Unregelmäßigkeiten in der Morphologie der größeren Partikel, allerdings wesentlich

Tabelle 15: Einwaagen der Chemikalien zur Untersuchung des Einflusses der Precursor-Konzentration bei der Stearat-Synthese, Lösung A jeweils mit 33 ml Dioctylether und Lösung B mit 7 ml. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Gesamtvolumen von 40 ml nach der Injektion von Lösung B in Lösung A.

Versuch	Lösung	Substanz	V [ml]	m [g]	n [mmol]	c [mol/l]
a)	A	Co(II)-Stearat		1,054	1,6	0,04
	A	Trioctylphosphin	0,4		0,8	0,02
	B	1,2-Dodecandiol		0,900	4,0	0,10
b)	A	Co(II)-Stearat		1,581	2,4	0,06
	A	Trioctylphosphin	0,6		1,2	0,03
	B	1,2-Dodecandiol		1,300	6,0	0,15
c)	A	Co(II)-Stearat		2,108	3,2	0,08
	A	Trioctylphosphin	0,8		1,6	0,04
	B	1,2-Dodecandiol		1,800	8,0	0,20
d)	A	Co(II)-Stearat		3,162	4,8	0,12
	A	Trioctylphosphin	1,2		2,4	0,06
	B	1,2-Dodecandiol		2,700	12,0	0,30
e)	A	Co(II)-Stearat		4,216	6,4	0,16
	A	Trioctylphosphin	1,6		3,2	0,08
	B	1,2-Dodecandiol		3,600	16,0	0,40

geringer ausgeprägt als die Abweichungen der Teilchen aus Cobalt(II)-Acetat (siehe auch Kapitel 4.1 Abbildung 28). Vergleicht man die einzelnen Produkte miteinander, lässt sich eine Proportionalität der Precursor-Konzentration zur Teilchengröße erkennen. Die stetige Zunahme des Partikeldurchmessers in der Versuchsreihe ist auch in den Größenverteilungen wiedergegeben. Stellen bei a) Teilchen 25 – 30 nm die dominierende Fraktion dar, wandert diese sukzessiv bis in einen Bereich von 60 – 65 nm bei e). Eine Besonderheit bei den Größenverteilungen zeigen die Übergänge von c) zu d) und d) zu e). Zur Veranschaulichung sind sie in Abbildung 45 nochmals gegenübergestellt. Das Auffällige an der Entwicklung ist, dass bei c) noch eine monomodale

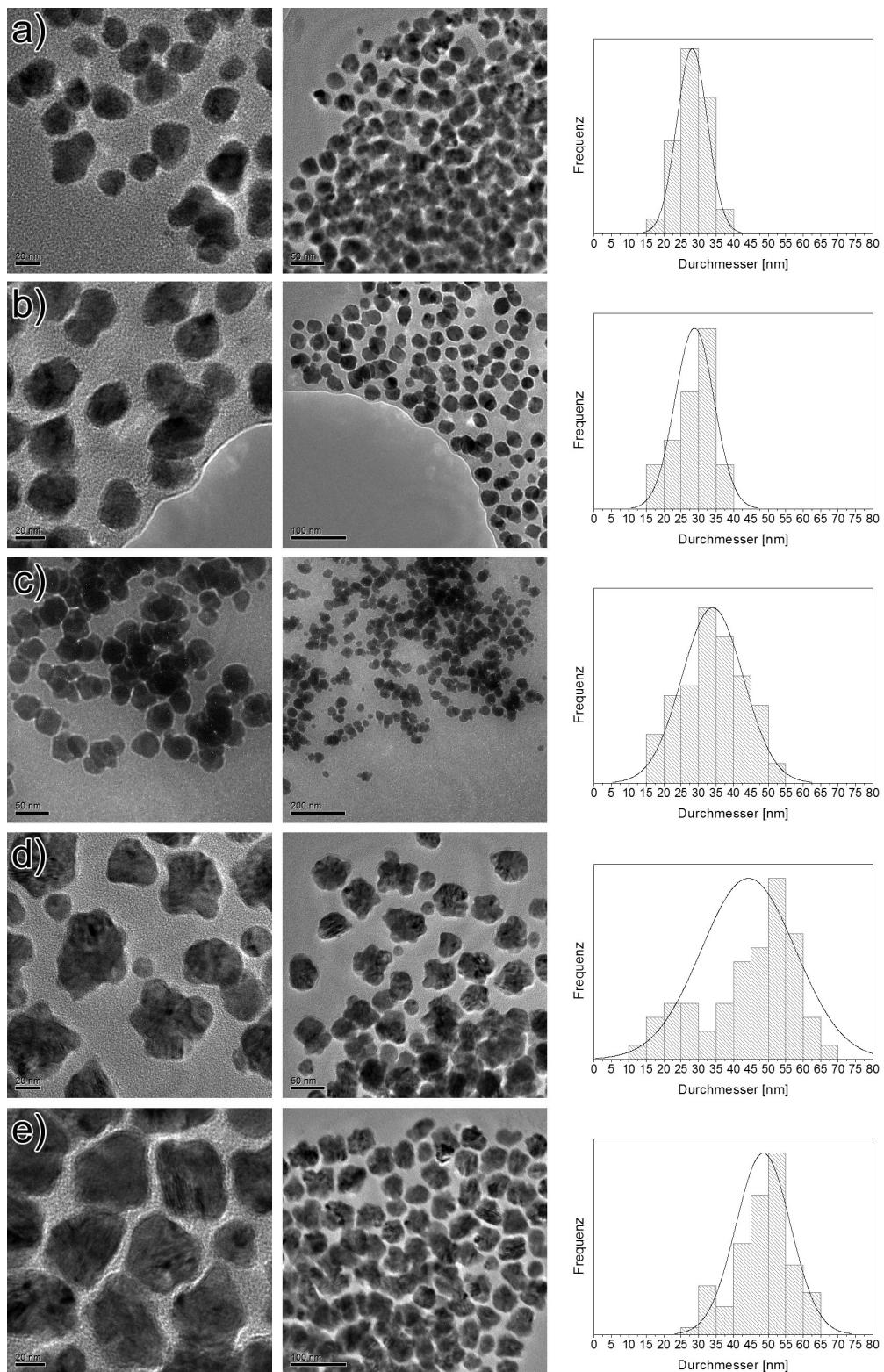


Abbildung 44: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus Versuchsreihe 5.3 und dazugehörigen Größenverteilungen mit einer Precursor-Konzentration von a) 40 mM, b) 60 mM, c) 80 mM, d) 120 mM, e) 160 mM. Man erkennt einen Anstieg der Teilchengrößen mit zunehmender Precursor-Konzentration. Auffällig ist das Aufspalten in eine bimodale Verteilung von c) zu d) und ein Refokussieren von d) zu e). Größere Abbildungen der TEM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Kapitel 12.3.

Verteilung vorliegt, während man bei d) offensichtlich eine bimodale vorfindet (in dieser Arbeit weisen die Größenverteilungen mancher Versuche ebenfalls ansatzweise Abweichungen vom monomodalen Zustand auf. Da sie allerdings nie so ausgeprägt und augenscheinlich wie bei d) sind, werden diese vernachlässigt). Diese zwei unterschiedlichen Größen sind auch in den TEM-Bildern zu erkennen, dort können größere, Partikel mit einer ungeordneten Morphologie und kleinere, die nahezu sphärisch sind ausgemacht werden. Vergleicht man die Größenverteilungen von d) zu e) zeigt sich dabei, dass die bimodale Verteilung zusammenwächst und wieder in eine monomodale übergeht. Wäre die Verteilung von d) in der Versuchsreihe nicht vorangegangen wäre diese geringe Abweichung bei e) nicht berücksichtigt worden, aber unter Einbeziehung der beiden vorangegangenen Experimente zeigt sich dadurch ein interessantes Verhalten im Hinblick auf die variierende Precursor-Konzentration. Einen

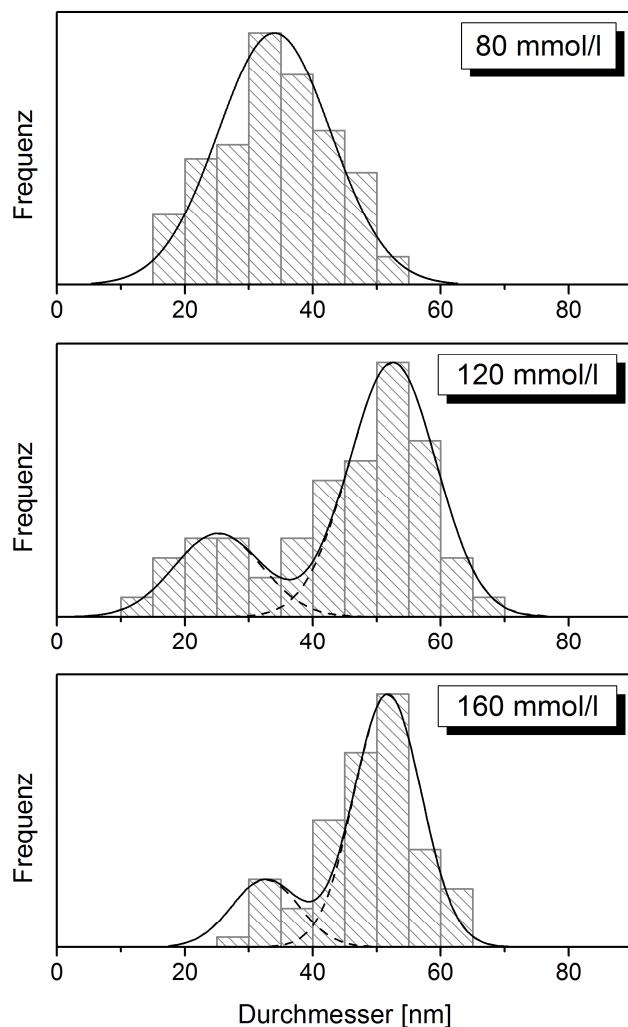


Abbildung 45: Größenverteilungen von c) (80 mM), d) (120 mM) und e) (160 mM) unter Berücksichtigung von bimodalen Verteilungen bei d) und e).

Überblick über die Entwicklung der Größenverteilungen der ganzen Versuchsreihe zeigt Abbildung 46. Ein konstanter Anstieg mit zunehmender Konzentration beim mittleren Teilchendurchmesser und beim Median ist zu beobachten. Dabei unterliegt deren Zunahme aber keiner Regelmäßigkeit. Beispielsweise steigt die mittlere Teilchengröße von a) nach b) nur 0,6 nm, während sie sich von c) zu d) um etwa 10 nm erhöht. Auch unter der Berücksichtigung, dass die Precursor-Konzentration nicht linear zunimmt (die Ausgangskonzentration wurde zum Festlegen der unteren bzw. oberen Grenze halbiert bzw. verdoppelt), zeigt sich keine direkte Beziehung zwischen Größe und Konzentration, da von d) zu e) die Zunahme nur noch etwa 4 nm beträgt. Der große Unterschied zwischen dem Median und dem mittleren Teilchendurchmesser bei d) von 5,5 nm erklärt sich durch die bereits angesprochene ausgeprägte bimodale Verteilung, diese wird im Kastendiagramm nicht berücksichtigt. Die Standardabweichung steigt von 4,4 nm bei a) kontinuierlich auf 13,5 nm bei d) und verringert sich dann bei e) wieder auf 7,8 nm. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch bei der Streuungsbreite beobachten. Die Ursache dafür, dass d) hier höhere Werte als die restlichen Produkte aufweist, ist wieder auf die bimodale Verteilung zurückzuführen. Ein Anstieg der Größenmaxima erscheint aufgrund der bereits erörterten Entwicklungen nicht überraschend, einzig eine vernachlässigbare Verringerung von 2,3 nm von d) zu e) ist zu beobachten. Etwas außergewöhnlich ist auf den ersten Blick allerdings die ebenfalls stetige Verringerung des Minimalwerts von a) zu d) um 3,9 nm der von einem deutlichen Anstieg zu e) um 13,9 nm gefolgt wird. Eine Auflistung der statistisch relevanten Daten findet man in Tabelle 16.

In der Literatur wird hauptsächlich über den Einfluss der Monomer-Konzentration bei der Darstellung von Halbleiter-Nanopartikeln mit der Zusammensetzung CdQ (Q = Se, Te) berichtet. Peng et al. haben durch Senken des Precursor-Volumens um 15 % die Zeit der Fokussierungsphase von 22 auf 11 Minuten reduziert, wobei sich die fokussierte Größe von CdSe-Partikel von 3,3 auf 2,7 nm verringerte.^[106] Zudem zeigte sich, dass bei einem molaren Verhältnis von Cd zu Se bei 1,9:1 die Reaktionstemperatur für Stunden gehalten werden konnte, bevor die Defokussierung einsetzte, während sie bei einem Verhältnis 1,1:1 jedoch rasch begann. Von Manna et al., die CdSe-Partikel in Stäbchen-, Pfeil-, Tropfen- und Tetrapod-Form darstellten, wird berichtet, dass niedrige Monomer-Konzentrationen zu Ostwald-Reifung führen und sich dabei kleine Kristallite zu Gunsten größerer auflösen.^[107] Diese Umstände führen zu einem langsamen Wachstum und fördern die Bildung sphärischer Partikel während hohe Monomer-Konzentrationen zu Unterschieden zwischen den Wachstumsraten einzelner Kristallflächen und somit zu anisotropen Formen führen können. Bei ihren Untersuchungen zeigte sich das in der Stäbchenbildung bei hohen Konzentrationen, da dabei die

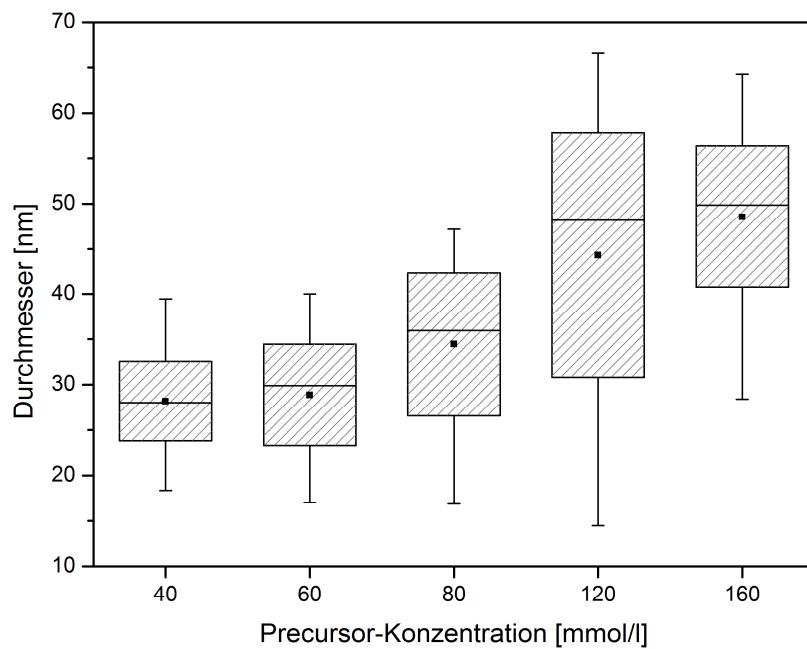


Abbildung 46: Kastendiagramm der Partikelgrößen aus Versuchsreihe 5.3. Man erkennt einen stetigen Anstieg der Teilchengrößen bei zunehmender Precursor-Konzentration. Die Polydispersität nimmt bis 120 mM ebenfalls konstant zu und verringert sich wieder bei 160 mM. Allerdings handelt es sich bei 120 mM um eine ausgeprägte bimodale Verteilung, weshalb bei dieser Konzentration das Kastendiagramm nur eine beschränkte Aussagekraft hat (siehe Abbildung 45).

Tabelle 16: Statistische Daten der Produkte aus Versuchsreihe 5.3 mit dem mittleren Teilchendurchmesser $\bar{\varnothing}$ und der Standardabweichung σ . Die Prozentangaben von σ beziehen sich auf den jeweiligen $\bar{\varnothing}$.

Produkt	$\bar{\varnothing}$ [nm]	σ [nm]	σ [%]	Median [nm]	Min [nm]	Max [nm]
5.3-a)	28,2	4,4	15,6	28,0	18,4	39,4
5.3-b)	28,8	5,6	19,4	29,9	17,0	40,0
5.3-c)	34,4	7,9	22,9	35,9	16,9	47,2
5.3-d)	44,3	13,5	30,5	48,2	14,5	66,5
5.3-e)	48,5	7,8	16,0	49,9	28,4	64,2

c-Achse der Wurtzit-Struktur im Vergleich zu den anderen kristallographischen Achsen bevorzugt wurde. Über Erhöhung der Konzentration des Se-Precursors bei gleichbleibender Cd-Konzentration haben Yen et al. bei der Darstellung von CdSe-Partikeln in einer Mikrokapillare als Reaktionsraum die Anzahl der gebildeten Keime drastisch erhöhen können, was insgesamt zu kleineren Partikeln führte.^[108] Kanaras et al. konnten bei der Synthese von CdTe-Partikel feststellen, dass eine Verringerung des Te-Precursors bei gleichbleibender Konzentration von Cd sowohl zu einem signifikantem Anstieg der durchschnittlichen Masse eines Teilchens als auch zu einer vermehrten Nadelbildung am Cluster führt.^[109] Sie begründen dieses Verhalten mit einer geringen Keimbildung, die mit einer niedrigen Te-Konzentration einhergeht, wodurch die verfügbare Anzahl an Monomeren pro Kern während der Wachstumsphase relativ hoch ist. Dadurch kommt es zu einem schnellen Wachstum und einer erhöhten Dendritenbildung. Bei einer hohen Konzentration an Tellur werden hingegen viele Keime gebildet weshalb wenig Material in der Wachstumsphase zur Verfügung steht und eine geringe Wachstumsrate vorliegt. Durch Erhöhung der Konzentration von Fe(CO)₅ bei der Darstellung von Eisenoxid-Nanopartikeln konnten Cozzoli et al. die Morphologie der Teilchen von einer sphärischen Geometrie in eine mehrarmige überführen, wobei Tetrapods die am meisten verzweigte Version darstellten.^[110] Als Ursache nennen sie ebenfalls ein verstärktes anisotropes Wachstum bei höheren Konzentrationen der Monomer-Einheiten.

Ein Vergleich mit den bereits existierenden Theorien zum Einfluss von Precursor-Konzentrationen auf das Wachstumsverhalten gestaltet sich bei den binären Verbindungen, die nur die Konzentration eines Elements erhöhen, schwierig. Hier besteht nur ein entfernter Zusammenhang zum untersuchten System. Ausgeprägte Verwachsungen, wie sie Cozzoli et al. erhielten, sind ebenfalls nicht zu beobachten. Zwar zeigen sich bei d) einige Unregelmäßigkeiten in der Morphologie größerer Partikel, allerdings nicht in einer Art und Weise, die auf ein Wachstum mit Vorzugsachse schließen lassen. Einzig die Arbeit von Peng et al. zeigt gewisse Parallelen, da dort die mittlere Teilchengröße zumindest während des Fokussierens mit dem Precursor-Volumen abnahm. Da keine Arbeiten existieren, die die erhaltenen Ergebnisse zufriedenstellend kommentieren, wird hier versucht diese mit Hilfe der LaMer-Theorie zu erklären. Eine Verknüpfung der Precursor-Konzentration mit einem Wachstumsmodell, das sich auf Zeitabhängigkeit bezieht, mag auf den ersten Blick eigenartig erscheinen. Es muss aber bedacht werden, dass über die Wachstums- und Keimbildungsraten eine Verbindung zwischen der Konzentration des Precursors und der Zeit besteht. Daher muss diese Unternehmung nicht unbedingt als illegitim betrachtet werden. Zur Veranschaulichung der folgenden Erklärung dient Abbildung 47. Die Bildung der Monomer-Einheiten

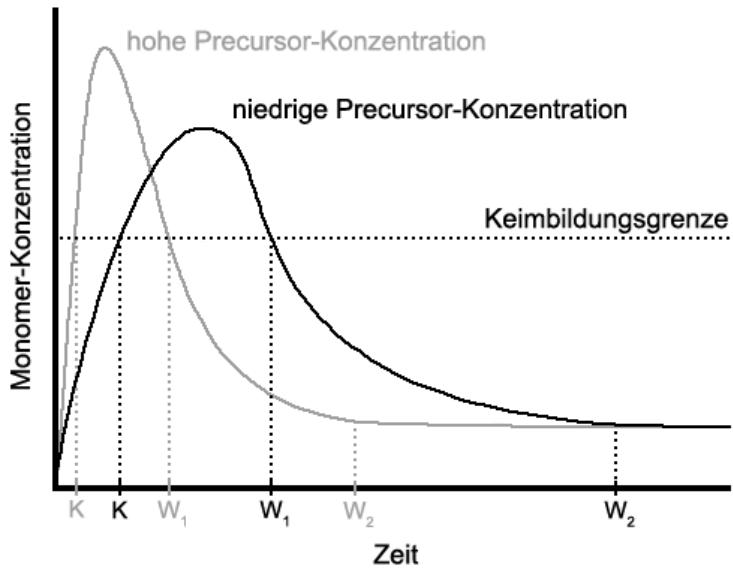


Abbildung 47: LaMer-Diagramme bei unterschiedlichen Precursor-Konzentrationen. Die Buchstaben Markieren Übergänge in einen neuen Phase, mit K der Keimbildung, W_1 der ersten Wachstumsphase und W_2 der zweiten Wachstumsphase (Ostwald-Reifung).

erfolgt bei dem untersuchten System über die Reduktion der Co^{2+} -Ionen mit dem Diol. Die Geschwindigkeit der Reduktionsreaktion wird über deren Konzentrationen beeinflusst. In einer konstanten Zeitspanne kommt es bei gleichem Volumen zu mehr Kollisionen zwischen den Edukten, wenn die Teilchen in größerer Menge vorhanden sind. Daraus lässt sich folgern, dass bei einer höheren Precursor-Konzentration die Keimbildungsgrenze (die sich aufgrund des konstanten Volumens in der Versuchsreihe nicht verändert) früher am Punkt K überschritten wird als bei einer niedrigeren und es somit auch in einer kürzeren Zeit zur Keimbildung kommt. Als Folge einer höheren Ausgangskonzentration an Cobalt-Ionen und einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich eine stärkere Übersättigung der Lösung, was zu einer höheren Keimbildungsrate führt. Die Triebkraft für diesen Prozess ist zumindest für eine gewisse Zeit stärker, was in einem anfangs schnelleren Abfall der Monomer-Konzentration resultiert. Das frühere Einsetzen der Keimbildung und die rascher sinkende Monomer-Konzentration führen dazu, dass Systeme mit einer höheren Precursor-Konzentration nach wesentlich kürzerer Zeit in die erste Wachstumsphase W_1 übergehen. Gleicher gilt auch für das Einsetzen der zweiten Wachstumsphase W_2 . Bei einer konstanten Wachstumszeit befinden sich Systeme mit höheren Ausgangskonzentrationen somit in späteren Phasen des LaMer-Diagramms. Des Weiteren nimmt eine Änderung der Precursor-Konzentration auch Einfluss auf die Dauer der Wachstumsphasen. Da sich bei höheren Konzentrationen mehr Keime bilden, führen diese zu einer Verkürzung der

ersten Wachstumsphase und einer früheren Ostwald-Reifung. Das liegt daran, dass mehr Keime die restlichen Monomer-Einheiten in der Lösung schneller verbrauchen. Dieses Modell kann die erhaltenen Ergebnisse umfassend erklären. Betrachtet man die einzelnen Größenverteilungen befindet sich a) noch in der ersten Wachstumsphase. Bei b) erkennt man bereits eine leichte Zunahme der Teilchengröße und der Polydispersität, was den Übergang zur Ostwald-Reifung markiert. Die Produkte b) bis e) zeigen somit einzelne Stufen in diesem Abschnitt. Von b) zu d) lässt sich das Defokussieren und von d) zu e) das Refokussieren der Teilchengrößen beobachten. Aus den erhaltenen Ergebnissen wird deutlich, dass die Dauer der einzelnen Phasen des LaMer-Modells über die Precursor-Konzentration kontrolliert werden kann. Sie stellt somit einen wertvollen Parameter zur Steuerung von Teilchengrößen und Partikelbildung dar.

5.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Um Erkenntnisse über die strukturelle Zusammensetzung der Cobalt-Nanopartikel aus der Stearat-Synthese zu gewinnen, wurde von den magnetischen Produkten Pulverproben präpariert und röntgenographisch untersucht. Das Ergebnis einer solchen Messung wird in Abbildung 48 gezeigt. Die breiten Reflexe und das starke Rauschen bei den gemessenen Nanopartikeln resultieren aus den kleinen Kristallitgrößen und eventuellen Fehlstellen und Defekten. Das dazu gespiegelte Diffraktogramm stammt aus einer Arbeit über hcp Cobalt-Nanokristalle von Murray et al. und wurde an die Skalierung von Cu- K_{α} -Strahlung angepasst.^[9,74] Sie haben nach einer Methode von Hall und Monot, die auf der Debye-Gleichung basiert, theoretische Berechnungen durchgeführt, um die Struktur der Partikel weiter aufzuklären.^[97,98] Das Messergebnis ähnelt sehr dem der Acetat-Synthese (siehe Kapitel 4.4 Abbildung 35), auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Diffraktogramm. Daher kann hier ebenfalls davon ausgegangen werden, dass die Partikel als eine Mischphase vorliegen, in der aufgrund von Stapelfehlern Cobalt in der hcp Modifikation zu einem gewissen Anteil von der fcc Modifikation durchsetzt ist. Eine ausführliche Erörterung findet sich in Kapitel 4.4.

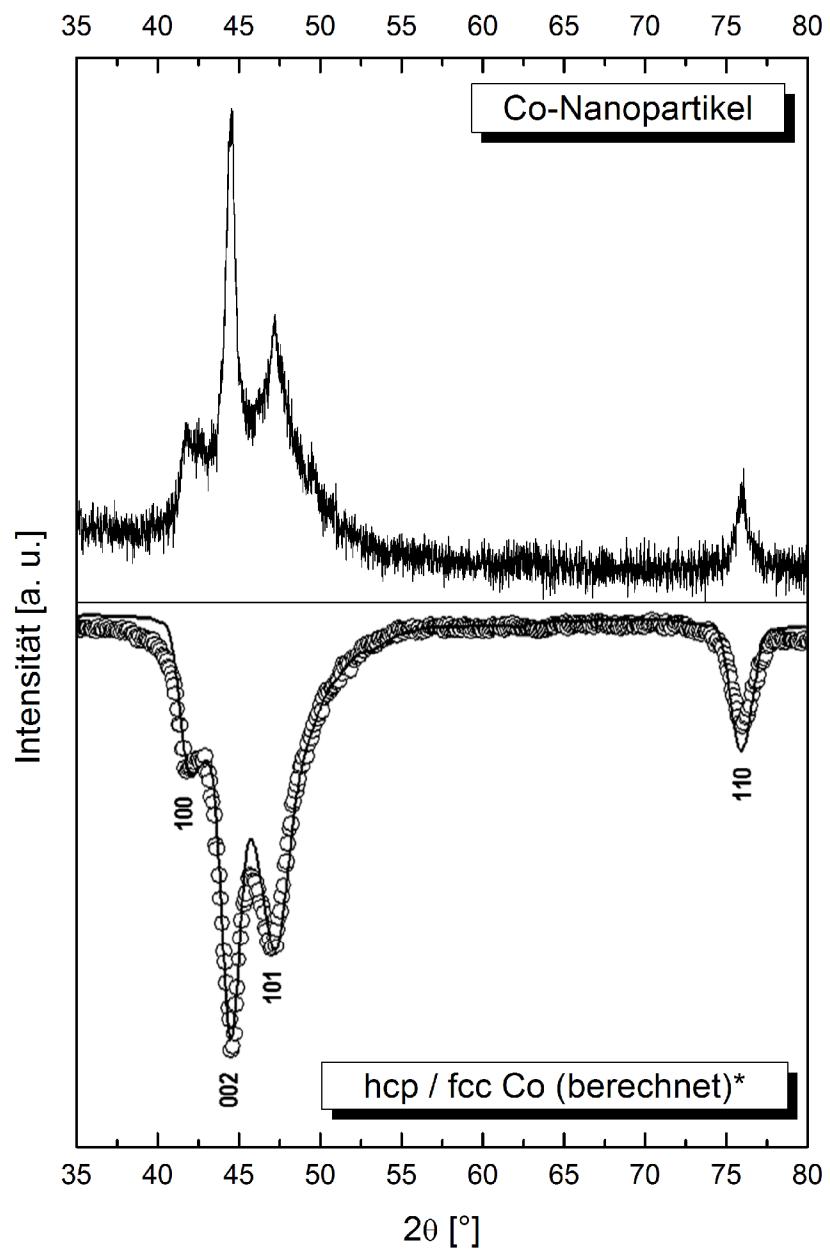


Abbildung 48: Pulverdiffraktogramm von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese und gespiegelt das berechnete Diffraktogramm von hcp / fcc Cobalt (* mit freundlicher Genehmigung vom IBM Journal of Research and Development).^[74]

5.5 FTIR Messungen

Um Aufschluss über die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Tensiden und den Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese zu gewinnen, wurden die organischen Substanzen und das trockene magnetische Präzipitat im mittleren IR-Bereich untersucht. Zwar wird Stearinsäure in der Synthese nicht direkt zugegeben, aber freigesetzt. Zudem soll deren Spektrum soll aber hier als Vertreter des Primär-Tensids dienen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 49 zu sehen.

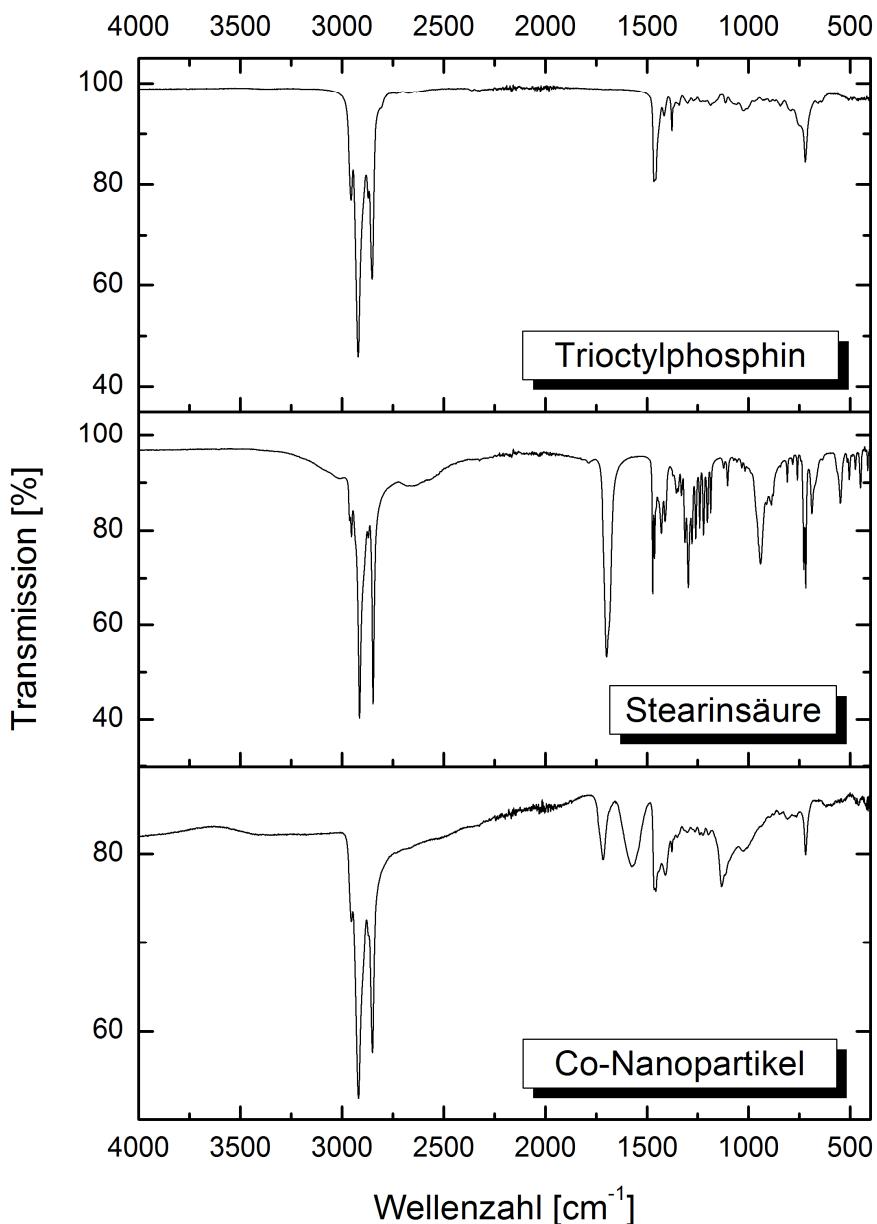


Abbildung 49: FTIR-Spektren von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese und den verwendeten Tensiden.

Die Spektren der Tenside lassen im Bereich von $3000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der CH_3 - und CH_2 -Gruppen erkennen. Auffällig ist die breite Bande im Spektrum der Stearinsäure im Bereich von etwa $3450 - 2420 \text{ cm}^{-1}$ aufgrund von (O-H)-Valenzschwingungen der Carboxylgruppe.^[99] Zudem zeigt sich dort auch eine starke Resonanz bei 1698 cm^{-1} aufgrund von Valenzschwingungen der (C=O)-Gruppe. Bei Wellenzahlen unterhalb von 1500 cm^{-1} findet man die molekülspezifischen Ober- und Kombinationsschwingungen. Im Vergleich zu den organischen Substanzen ist die stärkere Absorption der Nanokristalle zu erkennen, trotz Verwendung von sehr kleinen Probenmengen zeigt sich eine geringere Transmission als bei den Spektren der organischen Materialien. Zur Diskussion der einzelnen Banden die in der IR-Messung der Nanopartikel auftreten, ist ihre Lage in Abbildung 50 gekennzeichnet. Im Bereich von $3600 - 3050 \text{ cm}^{-1}$ zeigt sich eine Bande von geringer Intensität. Sie wird durch Reste von Ethanol verursacht, der zum Reinigen der Partikel verwendet worden ist. Ein Versuch mit einer Behandlung unter Heißluft zeigt, dass sich der Alkohol verflüchtigt, da diese Bande dabei sukzessiv verschwindet (siehe Kapitel 4.5 Abbildung 38). Sie wird daher bei der Interpretation auch nicht weiter beachtet. Die asymmetrischen (CH_3)-Valenzschwingungen bei 2954 cm^{-1} sind noch zu erkennen während die symmetrischen (CH_3)-Valenzschwin-

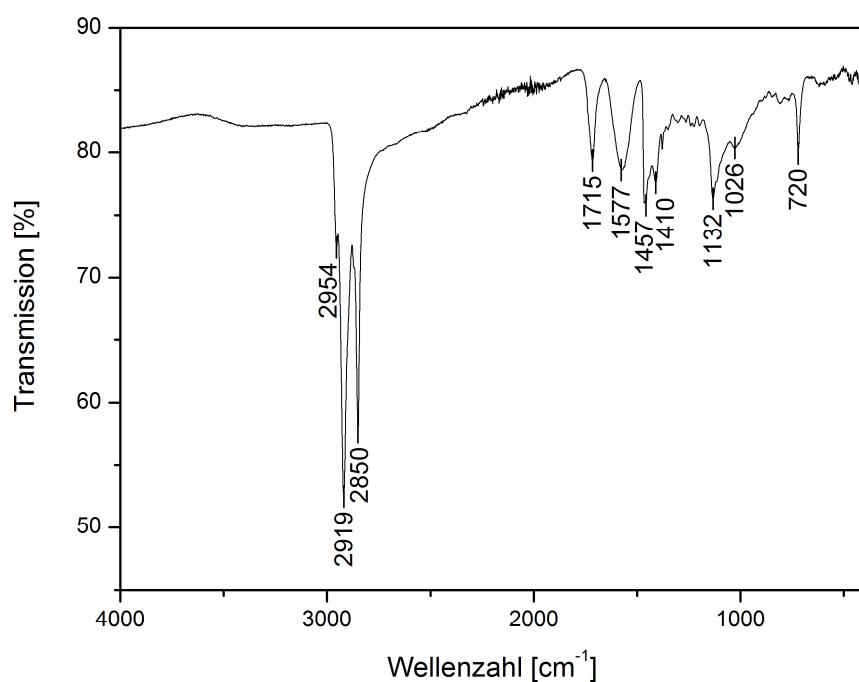


Abbildung 50: FTIR-Spektrum von Cobalt-Nanopartikeln aus Cobalt(II)-Stearat mit Lage der Absorptionsbanden

gungen von den asymmetrischen (CH_2)-Valenzschwingungen bei 2919 cm^{-1} und den symmetrischen (CH_2)-Valenzschwingungen bei 2850 cm^{-1} überdeckt werden. Die Bande der ($\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingung ist in einen höheren Wellenzahlbereich nach 1715 cm^{-1} verschoben. Besonders signifikant ist das Absorptionsmaximum bei 1577 cm^{-1} . Diese Resonanz basiert auf asymmetrischen Valenzschwingungen von (COO^-)-Gruppen. Die Schwingung tritt nur im Spektrum der Nanopartikel auf und fehlt bei dem der Stearinsäure. Das führt zu dem Rückschluss, dass die Stearinsäure als Carboxylat an die Cobalt-Kristallite gebunden ist. Somit ist eine symmetrische Koordination der Sauerstoff-Atome zu den Cobalt-Atomen gegeben.^[99,100] Da noch ($\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingungen aufgrund der Bande bei 1715 cm^{-1} zu sehen sind, lässt sich folgern, dass nicht die ganze Stearinsäure an die Partikel adsorbiert ist sondern auch noch eine ungebundene Fraktion in der Probe vorliegt. Die symmetrischen (COO^-)-Valenzschwingungen liegen in einem Bereich von $1420 – 1300 \text{ cm}^{-1}$ und sind im Spektrum von Ober- bzw. Kombinationsschwingungen überlagert. Daher können sie nicht klar zugeordnet werden.^[85] Unter 1500 cm^{-1} überlagern sich die Ober- und Kombinationsschwingungen, weshalb deren weitere Charakterisierung ohne zusätzliche Methoden (z.B. theoretische Rechnungen) nicht möglich, aber für die Klärung der Bindungsverhältnisse auch nicht dringend relevant ist. In Tabelle 17 sind die einzelnen Schwingungsmoden und ihrer Lage aufgelistet.

Tabelle 17: IR-Schwingungsmoden aus Abbildung 50.

Banden [cm ⁻¹]	Schwingung
2954	asymm. (CH_3)-Valenzschwingungen
2919	asymm. (CH_2)-Valenzschwingungen
2850	symm. (CH_2)-Valenzschwingungen
1715	($\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingungen
1577	asymm. (COO^-)-Valenzschwingungen
1457 – 720	Ober- bzw. Kombinationsschwingungen

6 Hydroxid-Synthese

Die Motivation Cobalt(II)-Hydroxid als Ausgangsstoff für die Reduktionsmethode zur Darstellung von Cobalt-Nanopartikeln zu verwenden, war die gleiche wie bei der Stearat-Synthese. Der Einfluss des Gegenions sollte verhindert und zusätzliche Verunreinigungen minimiert werden. Allerdings unterscheiden sich die beiden Synthesen in der Methodik, wie dieses Ziel verwirklicht werden sollte. Bei dem Stearat-Precursor ist kein unerwünschtes Gegenion vorhanden, das negative Einflüsse auf das Wachstum und die Bildung von Partikeln nehmen kann. Die Einfachheit dieser Herangehensweise bringt die Crux mit sich, dass man an ein Primär-Tensid mit einer fixen Minimal-Konzentration gebunden ist. Bei Cobalt(II)-Hydroxid war die Idee, dass sich über einen Liganden-Austausch an den Co^{2+} -Ionen das Salz der Carbonsäure, also des Primär-Tensids, bildet und als Nebenprodukt Wasser entsteht. Je nachdem, in welcher Phase es zu diesem Austausch kommt, kann das Wasser entweder bei 80 °C unter Vakuum entfernt werden oder es verflüchtigt sich, wenn die Lösung unter Stickstoff auf Injektionstemperatur erhitzt wird. In der Literatur existieren viele Arbeiten zur Darstellung nanoskaliger $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Partikel, wie beispielsweise von Yang et al., aber Berichte über dessen Einsatz als Precursor sind kaum zu finden.^[111] Einzig Nethravath et al. haben aus Cobalt(II)-Acetat und Dodecylsulfat in Ammoniak α -Cobalt(II)-Hydroxid dargestellt.^[112] Es kam dort in einem Solvothermal-Prozess zum Einsatz, um Co_3O_4 -Nanopartikel mit einer Größe von 35 nm zu synthetisieren.

Bei der hier vorgestellten Synthese erfolgte die Reduktion von Cobalt(II)-Hydroxid zu elementarem Cobalt mittels 1,2-Dodecandiol. Zur Unterstützung eines homogenen Wachstums wurde Ölsäure (OS) als Primär-Tensid und Trioctylphosphin (TOP) als Co-Tensid hinzugegeben. Die verschiedenen Stufen der Synthese kennzeichnen sich durch Farbveränderungen von Lösung A. Zu Beginn der Synthese bildete sich aufgrund des Rührens eine rosafarbene Suspension. Nach den 90 Minuten bei 80 °C unter Vakuum zeigte sich nahezu keine Veränderung der Flüssigkeit. Weiteres Erhitzen unter Stickstoff auf die Injektionstemperatur führte zu einem Wechsel in einen milchigen Blauton. Durch die Injektion dunkelte die Lösung langsam ein und wurde schwarz. Eine blaue Note war an dem Meniskus der Flüssigkeit aber noch erkennbar. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bestand der Inhalt des Kolbens aus einer milchigen, schwarz-violetten Flüssigkeit, einem darin fein verteilten braunem Feststoff und einem schwarzen, magnetischen Präzipitat, das am Rührfisch haftete. Der braune Feststoff wurde über Zentrifugation von der restlichen Lösung abgetrennt. Auffällig sind

die benötigten längeren Wachstumszeiten, im Vergleich zu den anderen beiden Synthesen.

Der braune Feststoff als Nebenprodukt ergibt sich aus einer weiteren Reaktion während der Synthese, die zur Bildung von Cobalt(II)-Oxid führt. Unter Vakuum führt das Erhitzen von Cobalt(II)-Hydroxid zur Reaktion $\text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoO} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$. Sofern

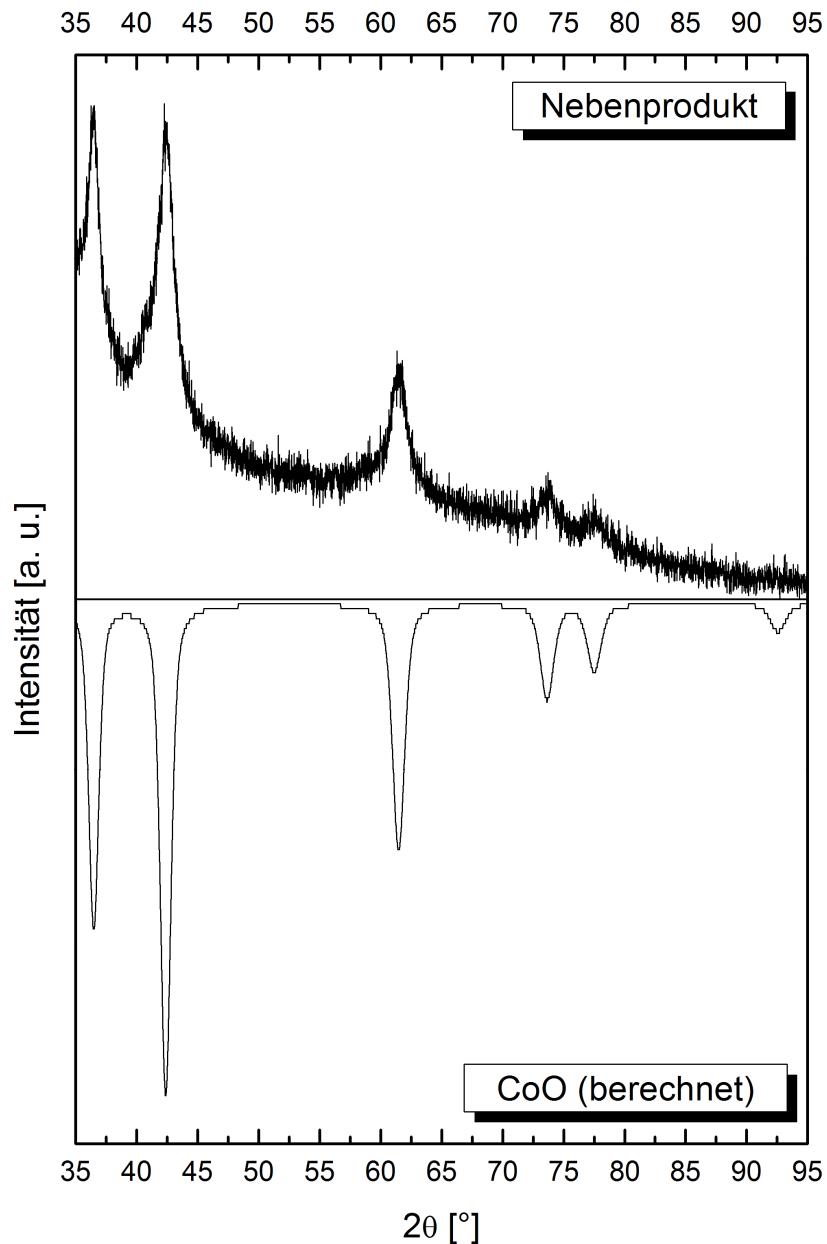


Abbildung 51: Pulverdiffraktogramm des Nebenprodukts aus der Hydroxid-Synthese und gespiegelt die berechneten Reflexe von CoO.

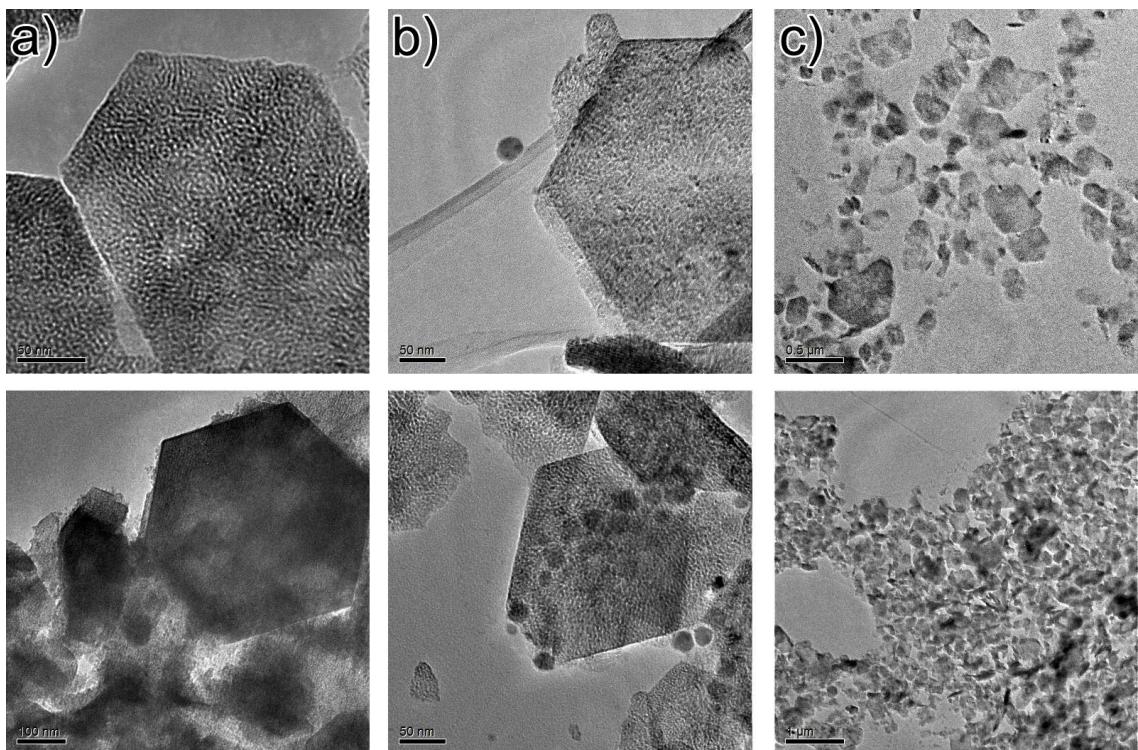


Abbildung 52: TEM-Aufnahmen des Nebenprodukts aus der Hydroxid-Synthese, die Spalten zeigen a) hexagonalen Plättchen, b) verschleppte Partikel und c) Über-sichtsaufnahmen von Proben.

Feuchtigkeit vorhanden ist, wird CoO allerdings leicht zu dem Oxyhydroxid CoO(OH) oxidiert. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Substanzen sind aufgrund der Untersuchungsergebnisse des Nebenprodukts durchaus erwähnenswert und zeigen interessante Unterschiede. CoO kristallisiert wie die meisten Übergangsmetalloxide der vierten Periode mit der Summenformel MO in der NaCl -Struktur und tritt in Form eines olivgrünen Pulvers auf. CoO(OH) hingegen ist ein braunes Pulver und liegt in der CdCl_2 -Struktur vor.^[113] Das erhaltene Nebenprodukt wurde nach den üblichen Methoden aufbereitet und in einer Lösung aus Heptan mit jeweils einem Volumenprozent Ölsäure und Trioctylphosphin redispergiert. Aus der Dispersion wurden im Anschluss TEM- und Pulver-Proben präpariert. Bei den Pulver-Proben konnte auch über längere Trocknungszeit keine Veränderung der braunen Farbe beobachtet werden. In Abbildung 51 ist das Diffraktogramm des Nebenprodukts dem von CoO gegenübergestellt. Daran ist deutlich zu erkennen, dass es sich bei der Substanz um Cobalt(II)-Oxid handelt, die breiten Reflexe deuten dabei auf niedrige Kristallitgrößen bzw. einen hohen Anteil an Defekten und Fehlstellen hin. Interessante Strukturen lassen sich auf den TEM-Bildern des Feststoffes in Abbildung 52 entdecken. Spalte a) zeigt hexagonale Plättchen, die teilweise verzerrt sind. Bei diesen Plättchen handelt es sich um CoO(OH) , die als kleine Mengen in dem Produkt verteilt sind. Dass es sich um diese

Substanz handelt, legt die ausgeprägte Schichtstruktur nahe. Zudem konnten Pralong et al. ähnliche Formen in ihren Untersuchungen über den Oxidationsmechanismus von Co(OH)_2 zu CoO(OH) finden.^[114] In Spalte b) in Abbildung 52 sind Partikel zu sehen die bei der Trennung von Produkt und Reaktionslösung verschleppt wurden. Bei ihnen handelt es sich um das magnetische Präzipitat und sie sind äußerst selten zu finden. In Spalte c) geben die Bilder einen Überblick über die Probe. Daraus ist zu erkennen, dass es sich größtenteils um Feststoffteilchen mit unregelmäßiger Morphologie und Größe handelt.

Um Einblicke über Einflussmöglichkeiten auf Größe und Form der magnetischen Partikel aus der Hydroxid-Synthese mittels verschiedener Parameter zu gewinnen, wurden Versuchsreihen mit jeweils variierenden Wachstumszeiten, Wachstumstemperaturen und Konzentrationen durchgeführt. Zudem wurde untersucht, ob ein Austausch des Primär-Tensids Auswirkungen auf das gebildete Produkt hat. Die Arbeitsschritte entsprachen dabei denen, der Acetat-Synthese, die Einwaagen werden in den einzelnen Versuchsreihen erwähnt. Ursache für das fehlen des Kapitels über den Einfluss der Wachstumstemperatur ist, dass bereits bei 240 °C und 80 Minuten Wachstumszeit kein magnetisches Produkt mehr erhalten wurde.

6.1 Zeitabhängige Untersuchungen

Allgemein wurde sich bei den Einwaagen für die Hydroxid-Synthese an der Cobalt-Konzentration und dessen Relation zu den Tensiden aus der Acetat-Synthese orientiert. Eine Auflistung der verwendeten Substanzen und deren Menge je Synthese dieser Versuchsreihe findet man in Tabelle 18. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Endvolumen der Lösung von 40 ml, die Reinheitsgrade flossen in die Einwaagen mit ein. Bei den Synthesen wurden 250 °C als Wachstumstemperatur gewählt. Die Wachstumsphasen dauerten a) 80 min, b) 100 min und c) 160 min. Ebenso wurde ein Versuch mit 60 min durchgeführt, dabei konnte aber kein magnetisches Präzipitat abgetrennt werden.

TEM-Aufnahmen der Produkte und die dazugehörigen Größenverteilungen zeigt Abbildung 53. Die Partikel von Produkt a) weisen hauptsächlich eine sphärische Morphologie auf, sind aber oft mit kleinen Ansätzen an der Oberfläche versetzt. Diese Verwachsungen sind im Vergleich zu denen, die bei der Acetat-Synthese beobachtet werden konnten wesentlich geringer ausgeprägt. Konzentriert man sich auf diese Ansätze und vergleicht die einzelnen Produkte der Versuchsreihe miteinander, verringert sich deren Anzahl über b) weiter zu c). Die Teilchen mit längeren Wachstumszeiten besitzen hier eine glattere oder homogenere Oberfläche als die

Tabelle 18: Einwaagen der Chemikalien zur Untersuchung des Einflusses der Wachstumszeit bei der Hydroxid-Synthese. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Gesamtvolumen von 40 ml nach der Injektion von Lösung B in Lösung A.

Lösung	Substanz	V [ml]	m [g]	n [mmol]	c [mol/l]
A	Co(II)-Hydroxid		0,313	3,2	0,08
A	Ölsäure	1,0		3,2	0,08
A	Trioctylphosphin	0,8		1,6	0,04
A	Diocetylether	33,0			
B	1,2-Dodecandiol		1,800	8,0	0,20
B	Diocetylether	7,0			

Partikel mit einer kürzeren (auch wenn dort weiterhin Abweichungen von der sphärischen Form zu finden sind). Betrachtet man die Größenverteilungen fällt als erstes die sehr engen Streubreiten bei allen drei Produkten auf, wie sie die TEM-Aufnahmen bereits vermuten lassen. Es zeigen sich nur kleine Schwankungen bei der dominanten Fraktion. Bei a) wird sie von Teilchen im Bereich von 20 – 22,5 nm gebildet, bei b) überwiegen hingegen Partikel von 17,5 – 20 nm. Bei Produkt c) sind beide Größenbereiche nahezu gleich vertreten mit einer vernachlässigbaren Mehrheit der kleineren Teilchendurchmesser. Ein ähnliches Bild gibt auch das Kastendiagramm in Abbildung 54 wieder. Die mittleren Partikelgrößen schwanken in einem Bereich von nur 0,7 nm und die Standardabweichungen bewegen sich von 2,0 – 2,6 nm. Die Streubreiten erscheinen zwar etwas unterschiedlicher, aber da Standardabweichungen und die mittleren Teilchengrößen kaum verändert handelt es sich dabei um wenige Ausreißer. Insofern ist eine Anwendung der LaMer-Theorie bei diesen Ergebnissen nicht möglich, da hier eine Zunahme der mittleren Teilchengröße und/oder eine Aufweitung der Streubreite bei längeren Wachstumszeiten hätte eintreten müssen. Dass bereits alle drei Produkte mit der Ostwald-Reifung abgeschlossen haben, also refokussiert sind, kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da bei 60 Minuten Wachstumszeit kein magnetisches Präzipitat erhalten werden konnte. Es ist naheliegend, dass das erhaltene Resultat in engem Zusammenhang mit der Bildung des Cobalt(II)-Oxids bzw. des Cobalt(III)-Oxyhydroxids steht, da ein ähnliches Verhalten bei der Acetat- und der Stearat-Synthese nicht beobachtet werden konnte. Einzig die „Ausheilung“ der Oberfläche der Partikel ist zu erkennen, da diese mit zunehmender Wachstumszeit

regelmäßiger wird und die Menge der Ansätze zur Verwachsung abnimmt. Dieses Phänomen muss über Diffusion von Oberflächenatomen ablaufen, denn durch weitere Kondensation an den Partikeln würde auch deren Teilchendurchmesser zunehmen. Eine Auflistung der statistischen Daten der Produkte findet man in Tabelle 19.

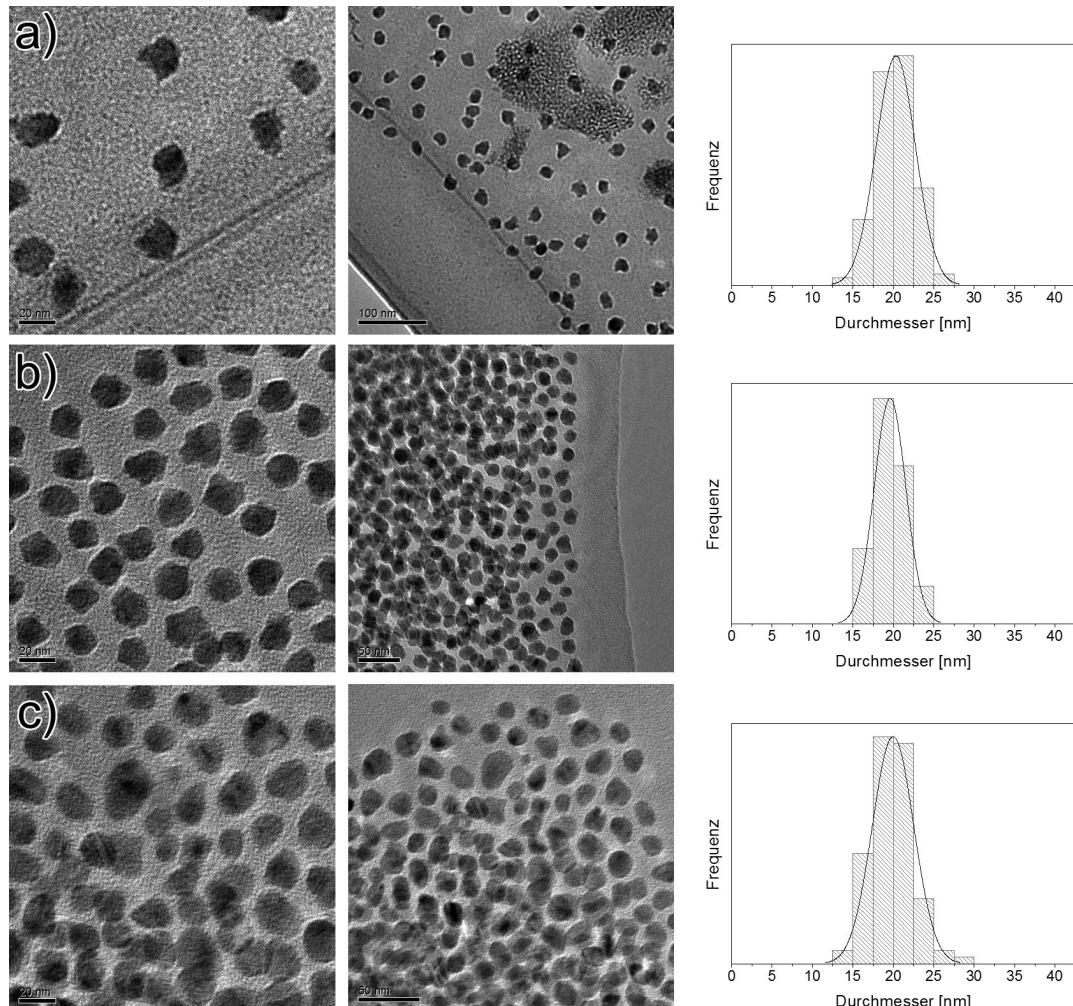


Abbildung 53: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus Versuchsreihe 6.1 und dazugehörigen Größenverteilungen mit einer Wachstumszeit von a) 80 min, b) 100 min, c) 160 min. Die Größen der Teilchen bleiben bei längeren Wachstumszeiten nahezu unverändert, aber ihre Oberflächen werden zunehmend gleichmäßig. Größere Abbildungen der TEM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Kapitel 12.3.

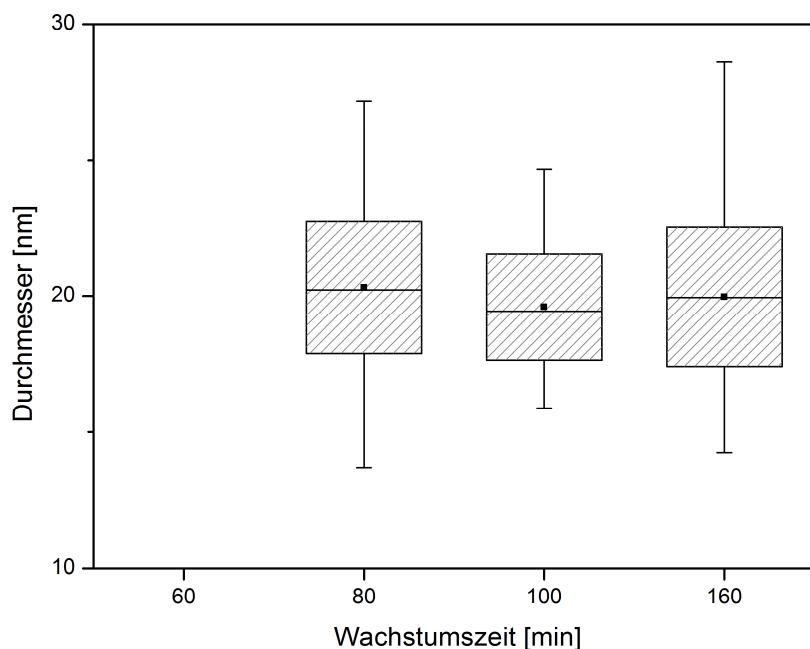


Abbildung 54: Kastendiagramm der Partikelgrößen aus Versuchsreihe 6.1. Bei zunehmender Wachstumszeit sind nahezu keine Veränderungen der Teilchengrößen auszumachen.

Tabelle 19: Statistische Daten der Produkte aus Versuchsreihe 6.1 mit dem mittleren Teilchendurchmesser $\bar{\varnothing}$ und der Standardabweichung σ . Die Prozentangaben von σ beziehen sich auf den jeweiligen $\bar{\varnothing}$.

Produkt	$\bar{\varnothing}$ [nm]	σ [nm]	σ [%]	Median [nm]	Min [nm]	Max [nm]
6.1-a)	20,3	2,4	12,0	20,2	13,7	27,2
6.1-b)	19,6	2,0	10,0	19,4	15,9	24,7
6.1-c)	20,0	2,6	12,9	19,9	14,2	28,6

6.2 Einfluss der Precursor-Konzentration

In Tabelle 20 sind die Einwaagen der unterschiedlichen Synthesen zur Untersuchung des Einflusses der Precursor-Konzentration auf das Wachstumsverhalten aufgelistet. Die Chemikalien für Lösung A wurden in 33 ml Dioctylether gegeben, die für Lösung B in 7 ml. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf das Volumen nach der

Tabelle 20: Einwaagen der Chemikalien zur Untersuchung des Einflusses der Precursor-Konzentration bei der Hydroxid-Synthese, Lösung A jeweils mit 33 ml Dioctylether und Lösung B mit 7 ml. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Gesamtvolumen von 40 ml nach der Injektion von Lösung B in Lösung A.

Versuch	Lösung	Substanz	V [ml]	m [g]	n [mmol]	c [mol/l]
a)	A	Co(II)-Hydroxid		0,157	1,6	0,04
	A	Ölsäure	0,50		1,6	0,04
	A	Trioctylphosphin	0,40		0,8	0,02
	B	1,2-Dodecandiol		0,900	4,0	0,10
b)	A	Co(II)-Hydroxid		0,235	2,4	0,06
	A	Ölsäure	0,75		2,4	0,06
	A	Trioctylphosphin	0,60		1,2	0,03
	B	1,2-Dodecandiol		1,300	6,0	0,15
c)	A	Co(II)-Hydroxid		0,313	3,2	0,08
	A	Ölsäure	1,0		3,2	0,08
	A	Trioctylphosphin	0,80		1,6	0,04
	B	1,2-Dodecandiol		1,800	8,0	0,20
d)	A	Co(II)-Hydroxid		0,470	4,8	0,12
	A	Ölsäure	1,51		4,8	0,12
	A	Trioctylphosphin	1,20		2,4	0,06
	B	1,2-Dodecandiol		2,700	12,0	0,30
e)	A	Co(II)-Hydroxid		0,626	6,4	0,16
	A	Ölsäure	2,01		6,4	0,16
	A	Trioctylphosphin	1,60		3,2	0,08
	B	1,2-Dodecandiol		3,600	16,0	0,40

Injektion von 40 ml. Bei der Berechnung wurden die Reinheitsgrade der Substanzen berücksichtigt. Die Verhältnisse von Cobaltsalz zu Tensiden bzw. Cobaltsalz zu Reduktionsmittel aus Versuchsreihe 6.1 wurden beibehalten, weshalb sich deren Konzentrationen ebenfalls erhöht wurden. Abweichungen von den Farbwechseln während der Synthesen traten nicht auf. Erwartungsgemäß wurde weniger Produkt bei den Synthesen mit geringer Konzentration erhalten. Für jeden Versuch betrug die Wachstumstemperatur 250 °C und die Wachstumszeit 160 Minuten.

TEM-Aufnahmen der Partikel und deren dazugehörige Größenverteilung zeigt Abbildung 55. In allen Versuchen orientieren sich die Formen der Partikel an einer sphärischen Grundstruktur, wobei die Abweichungen davon unterschiedlich stark variieren. Sie stellen aber nur kleine Deformationen dar und die kugelförmige Morphologie bleibt weitgehend erkennbar. Stellt man einen Vergleich mit der Versuchsreihe der Precursor-Konzentration bei der Stearat-Synthese (siehe Kapitel 5.3) sind die Verwachsungen der Partikel der Hydroxid-Synthese geringer ausgeprägt. Verfolgt man die Entwicklung der Teilchen zeigt sich bei ansteigender Precursor-Konzentration eine damit einhergehende Zunahme der Partikelgröße. Diese Evolution der Cobalt-Partikel ist auch in den Größenverteilungen wiederzuerkennen. Produkt a) besteht nahezu nur aus Teilchen im Größenbereich von 10 – 12,5 nm, während bei b) welche von 17,5 – 20 nm dominieren, aber auch die nächste kleinere Fraktion von 15 – 17,5 nm ist stark vertreten. Bei Produkt c) sind immer noch Nanopartikel von 17,5 – 20 nm am meisten vorhanden, aber die mit Größen von 20 – 22,5 nm sind annähernd in gleicher Menge vertreten. Die Verteilungen von d) und e) werden jeweils von dem Bereich 27,5 – 30 nm dominiert, allerdings ist bei e) die nächste Sparte von 30 – 32,5 nm deutlich ausgeprägter als beim vorangegangenen Versuch. Zudem zeigen die Größenverteilungen von c) nach e) ein ähnliches Verhalten, wie es schon in Kapitel 5.3 beobachtet werden konnte. Bei c) liegt noch eine monomodale Verteilung vor, die dann nach d) aufspaltet und in eine bimodale übergeht ist. Dabei beinhaltet die Verteilung der kleineren Größe wesentlich weniger Partikel. Die weitere Entwicklung nach e) läuft dann auf ein erneutes Zusammenführen der Größen hinaus, da sich die Verteilung der kleineren Größe langsam wieder in die größere einfügt. Eine Veranschaulichung dieser Entwicklung findet man im Anhang in Kapitel 12.6 Abbildung 116. Sie zeigt die Größenverteilungen von c) – e) mit Berücksichtigung der bimodalen Verteilungen bei d) und e). Einen Überblick über die Veränderungen der Partikelgrößen gibt das Kastendiagramm in Abbildung 56 wieder. Sowohl der mittlere Teilchendurchmesser als auch der Median nehmen bei höheren Konzentrationen stetig zu. Besonders markant sind die Anstiege zwischen a) und b), dort erhöht sich die durchschnittliche Größe von 11,5 auf 17,9 nm, und zwischen c) und d) bei der ebenfalls eine Erhöhung um 6,4 nm (von

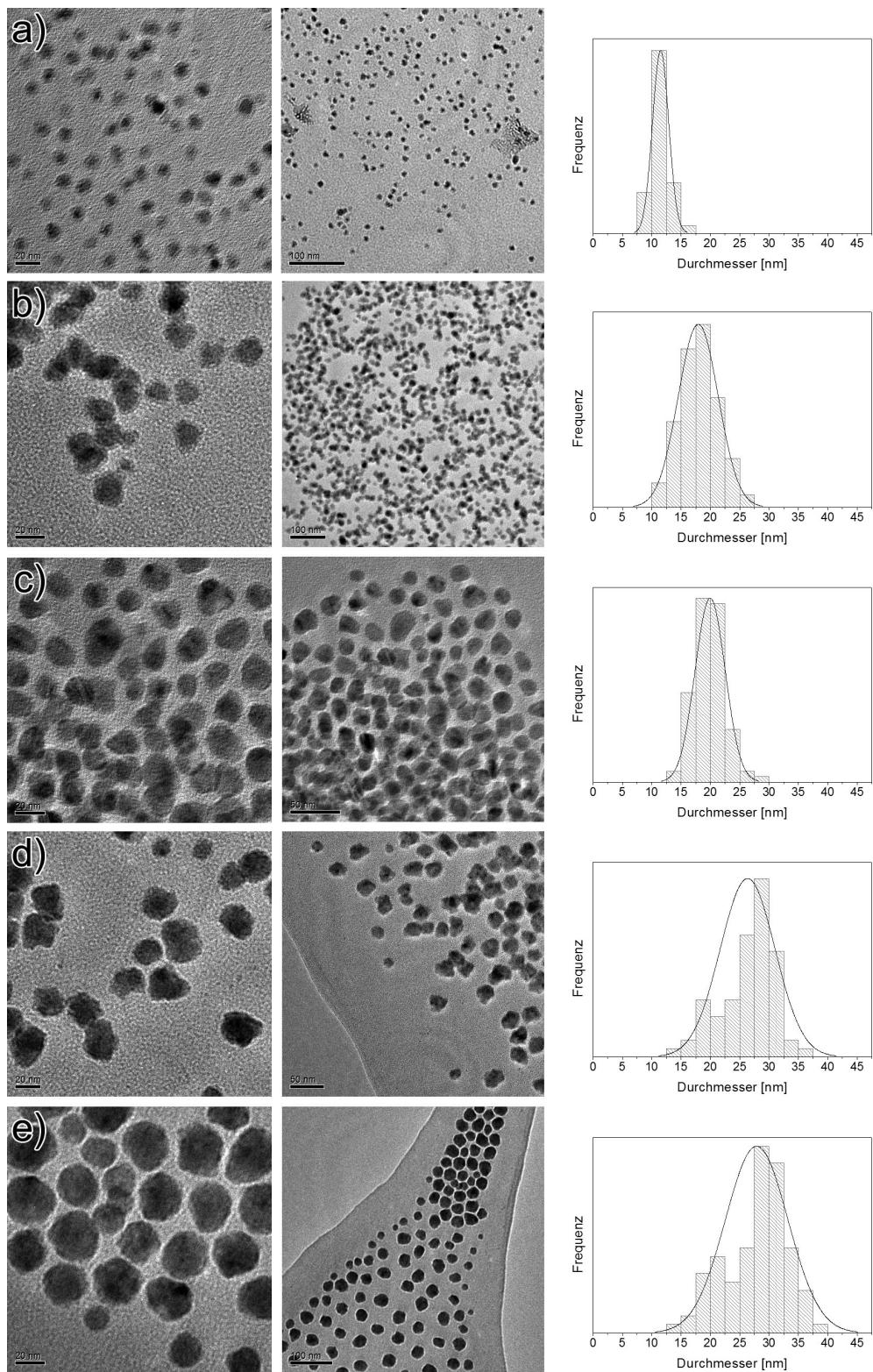


Abbildung 55: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus Versuchsreihe 6.2 und dazugehörigen Größenverteilungen mit einer Precursor-Konzentration von a) 40 mM, b) 60 mM, c) 80 mM, d) 120 mM, e) 160 mM. Man erkennt einen Anstieg der Teilchengrößen mit zunehmender Precursor-Konzentration. Auffällig ist das Aufspalten in eine bimodale Verteilung von c) zu d) und ein Refokussieren von d) zu e). Größere Abbildungen der TEM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Kapitel 12.3.

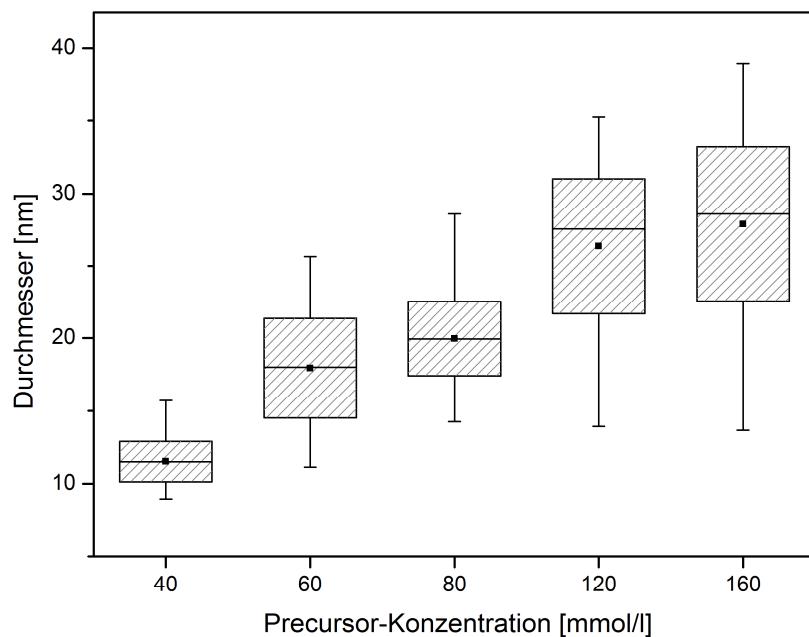


Abbildung 56: Kastendiagramm der Partikelgrößen aus Versuchsreihe 6.2. Man erkennt einen stetigen Anstieg der Teilchengrößen bei zunehmender Precursor-Konzentration. Bis auf die Verteilung bei 80 mM nimmt die Polydispersität bis 160 mM ebenfalls konstant zu. Allerdings handelt es sich bei 120 mM um eine ausgeprägte bimodale Verteilung, weshalb bei dieser Konzentration das Kastendiagramm nur eine beschränkte Aussagekraft hat (siehe Kapitel 12.6 Abbildung 116).

20,0 auf 26,4 nm) stattfindet. Die anderen beiden Übergänge bewegen sich nicht über 2,1 nm. Die Abweichung der Mediane von den mittleren Teilchendurchmessern bei d) und e) sind auf die bereits erwähnten bimodalen Größenverteilungen zurückzuführen. Abgesehen von b) zu c) steigt die Standardabweichung und somit die Polydispersität ebenfalls stetig an. Die erwähnte Diskrepanz von b) zu c) ergibt sich aus einem Unterschied von 0,8 nm. Gleichermaßen gilt für die Streubreiten, allerdings mit einem geringeren Unterschied, da die bei b) 14,5 nm und bei c) 14,4 nm beträgt. Die Entwicklung der Breiten weist, ähnlich wie die mittleren Teilchendurchmesser, zwei große Sprünge auf. Zwischen a) und b) findet mehr als eine Verdoppelung statt und von c) nach d) nimmt die Breite beinahe um die Hälfte zu. Man muss aber beachten, dass die höhere Schwankungs- und Streubreite bei d) auf die ausgeprägte bimodale Verteilung zurückzuführen sind, weshalb dort das Kastendiagramm nur eine beschränkte Aussagekraft hat. Eine Auflistung der statistisch signifikanten Daten der Größenverteilungen findet man in Tabelle 21.

Da die erhaltenen Ergebnisse vergleichbar mit denen aus Versuchsreihe 5.3 sind, wäre eine ähnliche Diskussion des Verhaltens naheliegend. Dazu stehen allerdings die Ergebnisse aus Versuchsreihe 6.1 in einem kritischen Verhältnis, da hier keine offensichtliche Zeitabhängigkeit, zumindest in dem durchgeführten Rahmen, festgestellt werden konnte. Folgt man der Argumentation aus Kapitel 5.3, zeigt sich in dieser Versuchsreihe ein deutlicher Einfluss der Precursor-Konzentration auf die Keimbildungs- und/oder Wachstumsraten der Cobalt-Nanopartikel. Die schwer zugänglichen Mechanismen in dieser Synthesevariante, aufgrund der darin enthaltenen Reaktion zu Cobalt(II)-Oxid, führen allerdings dazu, dass ein wesentlich komplexerer Zusammenhang nicht ausgeschlossen werden kann. Die Bildung des Oxids bzw. des Oxyhydroxids kann zum einen eine Konkurrenzreaktion darstellen, die die Menge an vorhandenen Edukt stetig verringert, zum anderen aber auch ein Weg zu einem Zwischenprodukt sein, über dessen Reduktion letztendlich die monomeren Grundeinheiten gebildet werden, die die Keimbildung der Cobalt-Partikel initiieren. Unabhängig von den Reaktionsmechanismen lässt sich allerdings die Aussage treffen, dass die Precursor-Konzentration bei der Hydroxid-Synthese einen bedeutenden Parameter zur Steuerung der Partikelgrößen darstellt.

Tabelle 21: Statistische Daten der Produkte aus Versuchsreihe 6.2 mit dem mittleren Teilchendurchmesser $\bar{\varnothing}$ und der Standardabweichung σ . Die Prozentangaben von σ beziehen sich auf den jeweiligen $\bar{\varnothing}$.

Produkt	$\bar{\varnothing}$ [nm]	σ [nm]	σ [%]	Median [nm]	Min [nm]	Max [nm]
6.2-a)	11,5	1,4	12,0	11,5	8,9	15,7
6.2-b)	17,9	3,4	19,0	18,0	11,1	25,7
6.2-c)	20,0	2,6	12,9	19,9	14,2	28,6
6.2-d)	26,4	4,7	17,7	27,6	13,9	35,3
6.2-e)	27,9	5,3	19,1	28,6	13,7	38,9

6.3 Synthesen mit variierendem Primär-Tensid

Um Einblicke auf das Wachstumsverhalten der Cobalt-Nanopartikel mit unterschiedlichen Primär-Tensiden bei der Hydroxid-Synthese zu gewinnen, wurde die Ölsäure

durch andere Carbonsäuren ersetzt. Dabei ist auf die gleichen Primär-Tenside zurückgegriffen worden, die in Kapitel 4.3 bei der Acetat-Synthese zum Einsatz kamen.

Tabelle 22: Einwaagen der verschiedenen Primär-Tenside in Versuchsreihe 6.3. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Gesamtvolumen von 40 ml nach der Injektion von Lösung B in Lösung A.

Versuch	Primär-Tensid	V [ml]	m [g]	n [mmol]	c [mol/l]
6.3-a)	Ölsäure	1		3,2	0,08
6.3-b)	Stearinsäure		0,929	3,2	0,08
6.3-c)	Laurinsäure		0,641	3,2	0,08

Eine genaue Erläuterung der Unterschiede und die Beweggründe für deren Verwendung können dort nachgeschlagen werden. Die Einwaagen für die Versuche entsprechen denen aus Tabelle 18 in Kapitel 6.1 mit dem Unterschied, dass in Lösung A Ölsäure bei b) durch Stearinsäure und bei c) durch Laurinsäure ersetzt wurde. Die genauen Einwaagen findet man in Tabelle 22, die Reinheitsgrade wurden bei der Berechnung berücksichtigt. Als Wachstumstemperatur wurden 250 °C gewählt und die Wachstumszeit betrug jeweils 160 Minuten. Farbliche Veränderungen, wie sie sich bei der vergleichbaren Versuchsreihe 4.3 bei der Acetat-Synthese zeigten, traten aufgrund der unterschiedlichen Primär-Tenside nicht auf.

TEM-Aufnahmen der Produkte und deren dazugehörigen Größenverteilungen sind in Abbildung 57 zu sehen. Die Formen der Partikel aus allen drei Synthesen ähneln sich und erinnern an mehr oder minder verzerrte Versionen von Sphären oder Ellipsoiden. Ausgeprägte Verwachsungen oder Verzweigungen liegen nicht vor. Vergleicht man die Größenverteilungen miteinander dominieren bei a) Partikel von 15 – 20 nm. Bei Produkt b) stellen Teilchen von 20 – 25 nm die stärkste Fraktion. Ähnlich zeigt sich die Größenverteilung von c) in der ebenfalls die Partikel im Bereich von 20 – 25 nm den dominanten Teil ausmachen. Einen erweiterten Einblick in die Entwicklungen der Teilchengrößen erhält man unter Zuhilfenahme des Kastendiagramms in Abbildung 58. Dort zeigt sich bei a) und b) eine ähnliche Streuungsbreite allerdings dominieren bei b) größere Partikel, was sich in dem Anstieg des mittleren Teilchendurchmessers um 3,2 nm zeigt. In der Polydispersität sind beide Produkte vergleichbar, da die Standardabweichungen sich nur um 0,3 nm unterscheiden. Bei einem Vergleich von b) mit c) treten wesentlich augenscheinlichere Unterschiede auf. Zwar unterscheiden sich die mittleren Teilchendurchmesser nur um 0,5 nm, allerdings zeigt sich bei c) eine stärkere

Polydispersität, da die Standardabweichung von den 2,9 nm bei b) auf 4,9 nm ansteigt. Ebenso vergrößert sich die Streuungsbreite von den 13,2 nm aus Versuch b) auf 25,7 nm. Diese Aufweitung ist hauptsächlich auf das Vorkommen größerer Partikel zurückzuführen, da der Maximalwert von knapp unter 30 nm wie er bei a) und b) liegt, auf 40,6 nm bei c) ansteigt. In Tabelle 23 sind die statistischen Eckdaten der Versuchsreihe aufgelistet.

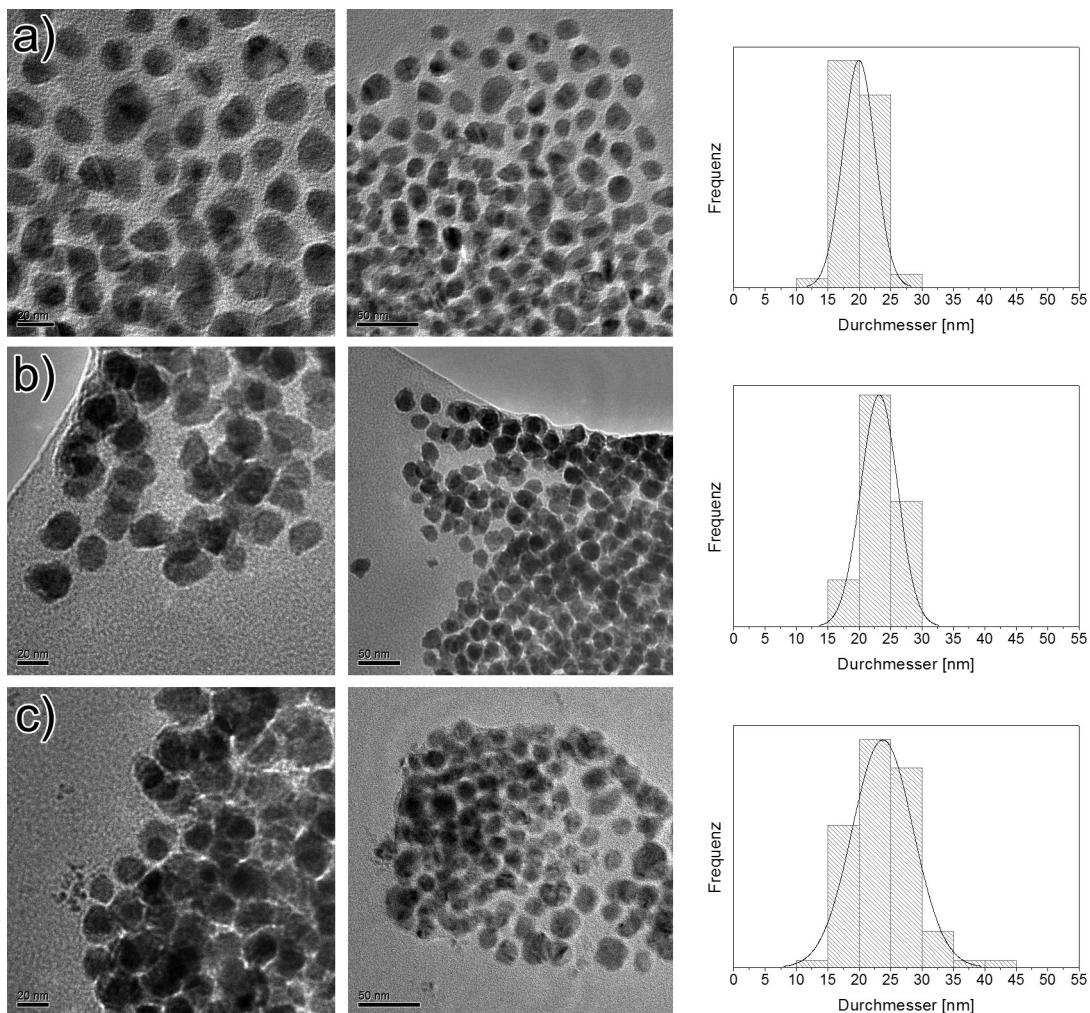


Abbildung 57: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus Versuchsreihe 6.3 und dazugehörigen Größenverteilungen mit a) Ölsäure, b) Stearinsäure und c) Laurinsäure als Primär-Tensid. Bei a) liegen die kleinsten Teilchengrößen vor, die von b) zu c) zunehmen. Bei c) treten einige Partikel in höheren Größenbereichen auf. Größere Abbildungen der TEM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Kapitel 12.3.

Die Entwicklungen der erhaltenen Größen weisen keine Ähnlichkeit mit den Ergebnissen der Versuchsreihe aus Kapitel 4.3 auf. Diese zeigte ebenfalls keine ausgeprägten Veränderungen zwischen den Produkten, allerdings waren sie mit den in der Literatur

bekannten Unterschieden der Tenside in Einklang zu bringen. Bei dieser Versuchsreihe kann zwar die Zunahme der Streuungsbreite von b) nach c) insofern erklärt werden, dass durch die kürzere Alkylkette der Laurinsäure eine schwächere sterische Abschirmung geboten ist und somit auch ein diffuseres Wachstum resultiert. Allerdings sind die geringeren Teilchengrößen bei dem Ölsäure-Versuch im Hinblick auf die Partikel mit der Stearinsäure schwer zu interpretieren. Sowohl die Ergebnisse bei der Variation des Primär-Tensids bei der Acetat-Synthese als auch die Erkenntnisse aus der Literatur sprechen für ein schnelleres Wachstum bei der Ölsäure. Begründen lässt sich dieses Verhalten durch die starrere Struktur der Doppelbindung, die zu instabileren Mizellen führt. Da der markanteste Unterschied zwischen Acetat- und Hydroxid-Synthese bei letzterer die auftretende Oxid- bzw. Oxyhydroxid-Bildung des Cobalts ist, kann man davon ausgehen, dass die auftretenden Abweichungen von dem zu erwartenden Ergebnis damit in Zusammenhang stehen.

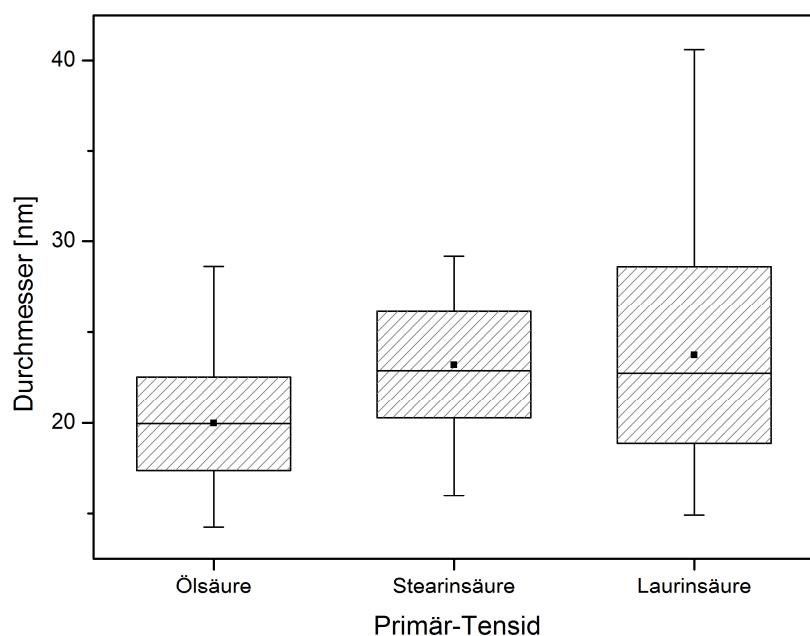


Abbildung 58: Kastendiagramm der Partikelgrößen aus Versuchsreihe 6.3. Die Synthese mit Ölsäure als Primär-Tensid führt zu kleineren Partikeln. Die Produkte mit Stearin- und Laurinsäure zeigen ähnliche mittlere Teilchendurchmesser, wobei die Partikel mit der Laurinsäure polydisperser sind.

Tabelle 23: Statistische Daten der Produkte aus Versuchsreihe 6.3 mit dem mittleren Teilchendurchmesser $\bar{\phi}$ und der Standardabweichung σ . Die Prozentangaben von σ beziehen sich auf den jeweiligen $\bar{\phi}$.

Produkt	$\bar{\phi}$ [nm]	σ [nm]	σ [%]	Median [nm]	Min [nm]	Max [nm]
6.3-a)	20,0	2,6	12,9	19,9	14,2	28,6
6.3-b)	23,2	2,9	12,6	22,9	16,0	29,6
6.3-c)	23,7	4,9	20,5	22,7	14,9	40,6

6.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Um Erkenntnisse über die strukturelle Zusammensetzung der Cobalt-Nanopartikel aus der Hydroxid-Synthese zu gewinnen, wurde von den magnetischen Produkten Pulverproben präpariert und röntgenographisch untersucht. Das Ergebnis einer solchen Messung wird in Abbildung 59 gezeigt. Die breiten Reflexe und das starke Rauschen bei den gemessenen Nanopartikeln resultieren aus den kleinen Kristallitgrößen und eventuellen Fehlstellen und Defekten. Der starke Untergrund wird von dem Objektträger verursacht. Zum Vergleich findet man eine Blindmessung ohne Probe im Anhang Kapitel 12.4 Abbildung 109. Das dazu gespiegelte Diffraktogramm stammt aus einer Arbeit über hcp Cobalt-Nanokristalle von Murray et al. und wurde an die Skalierung von $\text{Cu}-K_{\alpha}$ -Strahlung angepasst.^[9,74] Sie haben nach einer Methode von Hall und Monot, die auf der Debye-Gleichung basiert, theoretische Berechnungen durchgeführt, um die Struktur der Partikel weiter aufzuklären.^[97,98] Zieht man den Untergrund des Objektträgers mit in Betracht, ähnelt das Messergebnis dabei sehr dem berechneten Diffraktogramm. Daher kann man hier ebenfalls davon ausgehen, dass die Partikel als eine Mischphase vorliegen. Aufgrund von Stapelfehlern ist Cobalt in der hcp Modifikation also zu einem gewissen Anteil von der fcc Modifikation durchsetzt. Eine ausführliche Erörterung findet sich in Kapitel 4.4.

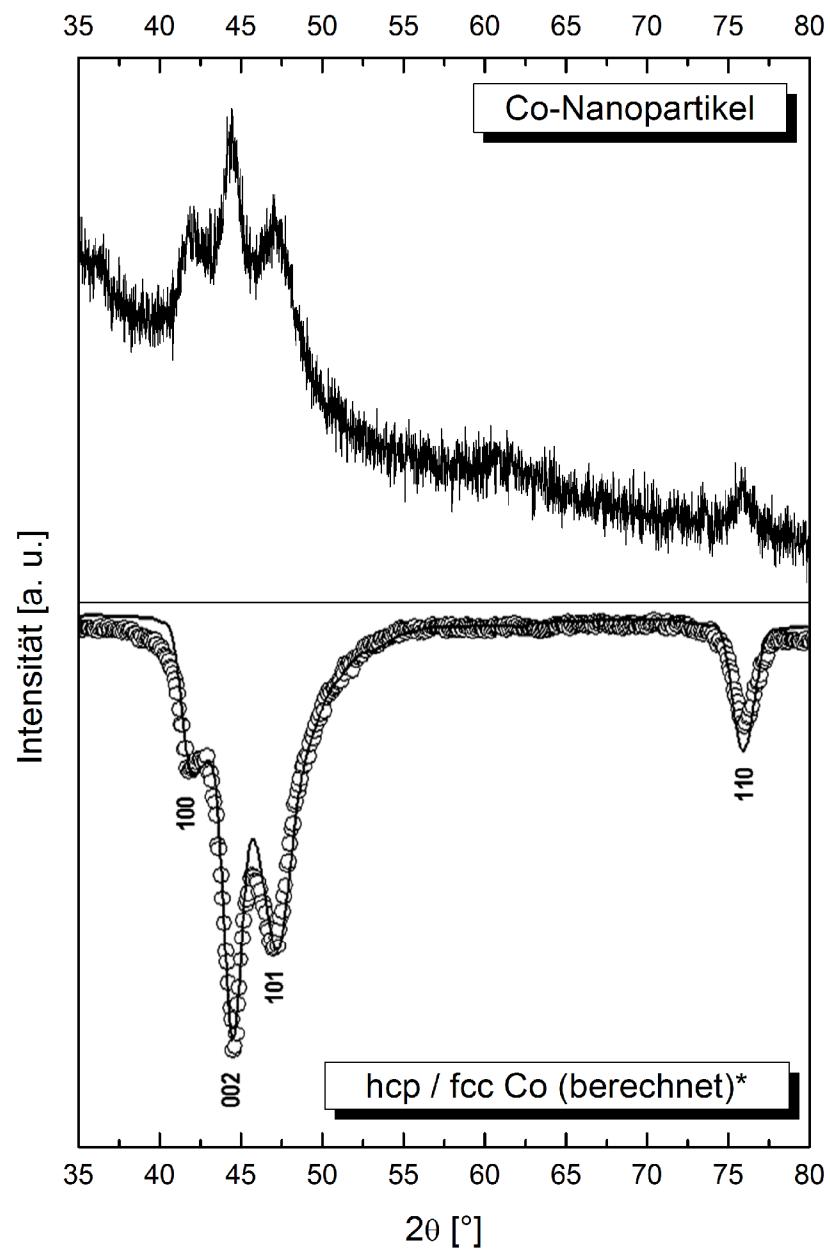


Abbildung 59: Pulverdiffraktogramm von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese und gespiegelt das berechnete Diffraktogramm von hcp / fcc Cobalt (* mit freundlicher Genehmigung vom IBM Journal of Research and Development).^[74]

6.5 FTIR-Messungen

Um Einsicht in die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Tensiden und den Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese zu gewinnen, wurden die organischen Substanzen und das trockene magnetische Präzipitat im mittleren IR-Bereich untersucht. Die erhaltenen Spektren findet man in Abbildung 60.

Bei den Tensiden sind im Bereich von $3000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der CH_3 - und CH_2 - Gruppen zu erkennen. Auffällig ist eine breite Bande im Spektrum der Ölsäure im Bereich von etwa $3300 - 2300 \text{ cm}^{-1}$, sie ist auf (O-H)-Valenzschwingungen der Carboxylgruppe zurückzuführen.^[99] Zudem zeigt sich dort eine starke Resonanz bei 1707 cm^{-1} aufgrund von Valenzschwingungen der ($\text{C}=\text{O}$)-Gruppe. Bei Wellenzahlen unterhalb von 1500 cm^{-1} findet man die molekülspezifischen Ober- und Kombinationsschwingungen. Im Vergleich zu den organischen Substanzen ist die stärkere Absorption der Nanokristalle zu erkennen, trotz Verwendung von sehr kleinen Probenmengen zeigt sich eine geringere Transmission als bei den Spektren der organischen Materialien. Zur Diskussion der einzelnen Banden, die in der IR-Messung der Nanopartikel auftreten, ist ihre Lage in Abbildung 61 gekennzeichnet. Im Bereich von $3620 - 3050 \text{ cm}^{-1}$ zeigt sich eine Bande von geringer Intensität. Sie wird durch Reste von Ethanol verursacht, der zum Reinigen der Partikel verwendet worden ist. Ein Versuch mit einer Behandlung unter Heißluft zeigt, dass sich der Alkohol verflüchtigt, da diese Bande dabei sukzessiv verschwindet (siehe Kapitel 4.5 Abbildung 38). Sie wird daher bei der Interpretation auch nicht weiter beachtet. Die asymmetrischen und symmetrischen (CH_3)-Valenzschwingungen bei jeweils 3005 und 2954 cm^{-1} fallen mit den asymmetrischen (CH_2)-Valenzschwingungen bei 2922 cm^{-1} und den symmetrischen (CH_2)-Valenzschwingungen bei 2852 cm^{-1} zusammen und überlagern sich größtenteils. Die Bande der ($\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingung ist in einen höheren Wellenzahlbereich nach 1719 cm^{-1} verschoben. Besonders signifikant ist das Absorptionsmaximum bei 1585 cm^{-1} . Diese Resonanz basiert auf asymmetrischen Valenzschwingungen von (COO^-)-Gruppen. Da diese Schwingung nur im Spektrum der Nanopartikel auftritt und bei dem der Ölsäure fehlt, führt das zu dem Rückschluss, dass die Ölsäure als Carboxylat an die Cobalt-Kristallite gebunden ist. Somit ist eine symmetrische Koordination der Sauerstoff-Atome zu den Cobalt-Atomen gegeben.^[99,100] Da noch ($\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingungen aufgrund der Bande bei 1715 cm^{-1} zu sehen sind, lässt sich folgern, dass nicht die ganze Ölsäure an die Partikel adsorbiert ist, sondern auch noch eine ungebundene Fraktion in der Probe vorliegt. Die symmetrischen (COO^-)-Valenzschwingungen liegen in einem Bereich von $1420 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ und sind im Spektrum von Ober- bzw.

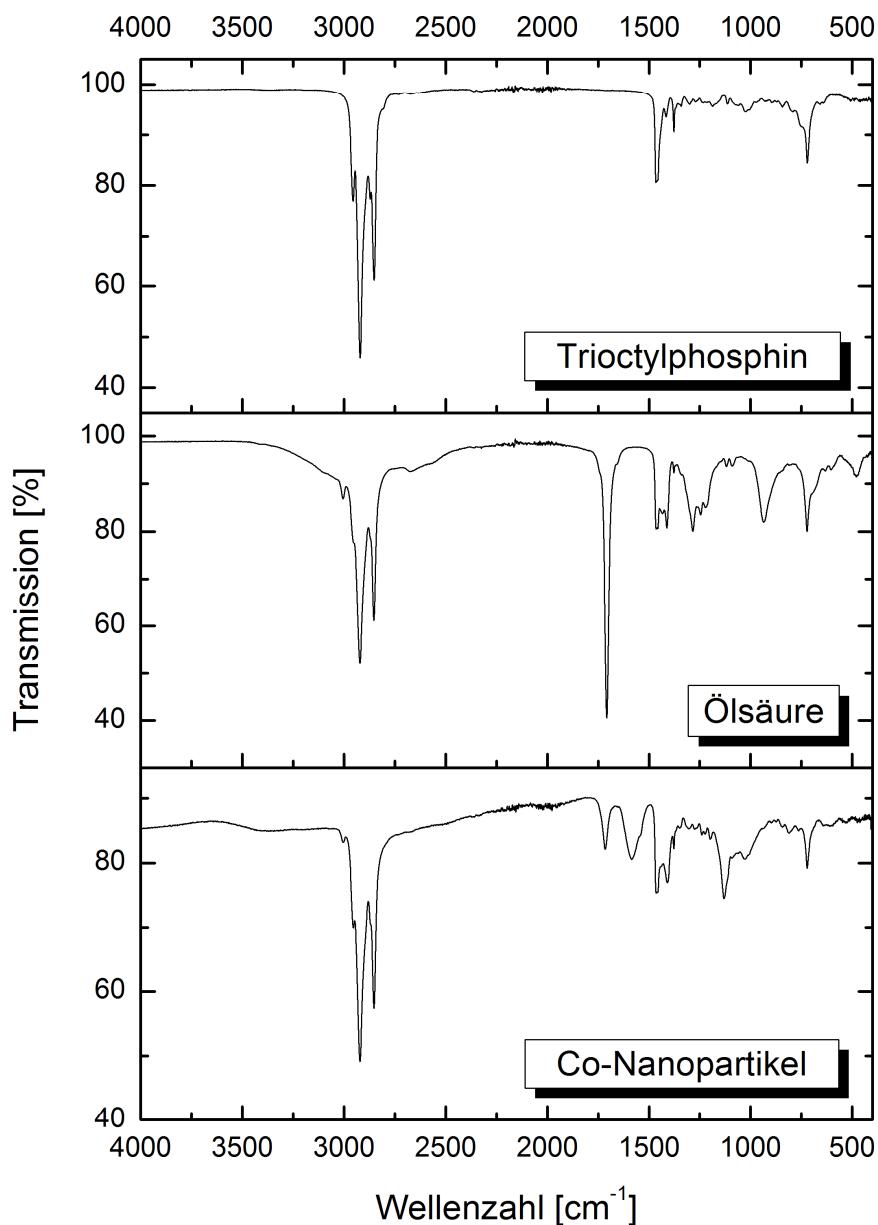


Abbildung 60: FTIR-Spektren von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese und den verwendeten Tensiden (Ölsäure als Primär-Tensid).

Kombinationsschwingungen überlagert. Daher können sie nicht klar zugeordnet werden.^[85] Unter 1500 cm⁻¹ fallen mehrere Ober- und Kombinationsschwingungen übereinander, weshalb deren weitere Charakterisierung ohne zusätzliche Methoden (z.B. theoretische Rechnungen) nicht möglich, aber für die Klärung der Bindungsverhältnisse auch nicht relevant ist. In Tabelle 24 sind die einzelnen Schwingungsmoden und ihre Lagen aufgelistet. Die Produkte aus den Synthesen mit Stearin- und Laurin-

säure als Primär-Tensid zeigen ein ähnliches Verhalten und können somit in gleicher Weise diskutiert werden. Ihre Spektren sind im Anhang Kapitel 12.5 Abbildung 114 bzw. Abbildung 115 zu finden

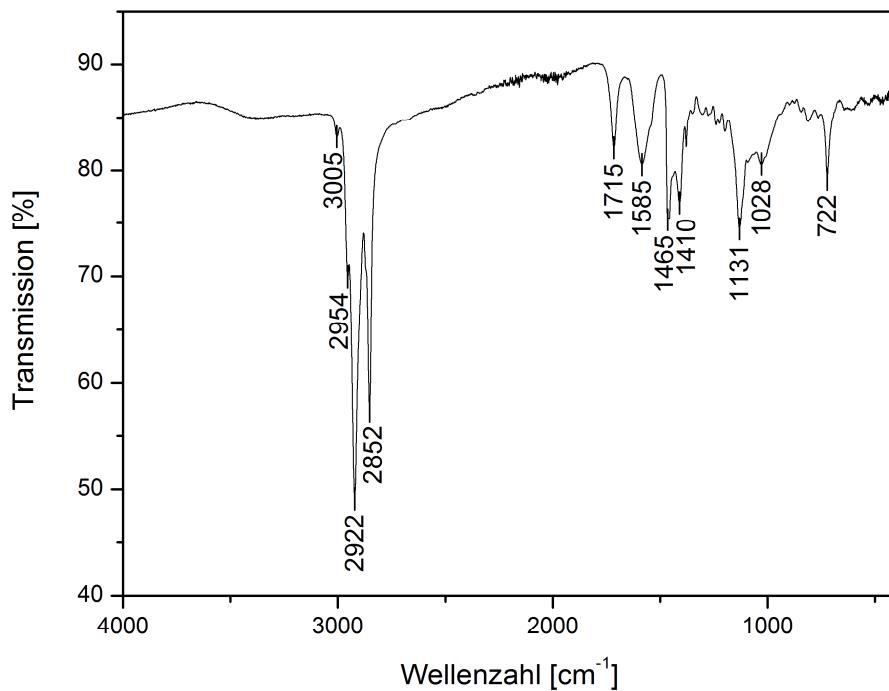


Abbildung 61: FTIR-Spektrum von Cobalt-Nanopartikeln aus Cobalt(II)-Hydroxid mit Lage der Absorptionsbanden.

Tabelle 24: IR-Schwingungsmoden aus Abbildung 61.

Banden [cm ⁻¹]	Schwingung
3005	asymm. (CH_3)-Valenzschwingungen
2954	symm. (CH_3)-Valenzschwingungen
2922	asymm. (CH_2)-Valenzschwingungen
2852	symm. (CH_2)-Valenzschwingungen
1715	(C=O)-Valenzschwingungen
1585	asymm. (COO^-)-Valenzschwingungen
1465 – 722	Ober- bzw. Kombinationsschwingungen

7 Magnetische Eigenschaften

Nanopartikel aus verschiedenen Synthesen wurden mittels SQUID-Messungen auf ihr magnetisches Verhalten untersucht. In Abbildung 62 werden normalisierte Hysteresen von Proben mit unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen gezeigt. Beide Produkte waren in hochviskosem Vakuumfett verteilt und in einer Kunststoffkapsel eingeschlossen, die Messungen wurden bei $T = 10$ K durchgeführt. Probe a) stammt aus der Acetat-Synthese und hat einen mittleren Teilchendurchmesser von 18,2 nm mit einer Standardabweichung von 5,5 nm, Probe b) mit einem Mittelwert von 33,4 nm und einer Standardabweichung 8,3 nm stammt aus der Stearat-Synthese. Die Größenverteilungen der beiden Proben findet man im Anhang in Kapitel 12.6 Abbildung 117. Ein Vergleich der beiden Hysteresen miteinander zeigt große Ähnlichkeit zwischen dem magnetischen Verhalten der beiden Produkte trotz des ausgeprägten Größenunterschieds. Beide Proben erreichen bei einem externen Feld von etwa 7,3 kOe ihre Sättigungsmagnetisierung M_s . Eine etwas stärkere Remanenz M_r weisen erwartungsgemäß, da das magnetische Moment eines eindömäigen Partikels mit seiner Größe

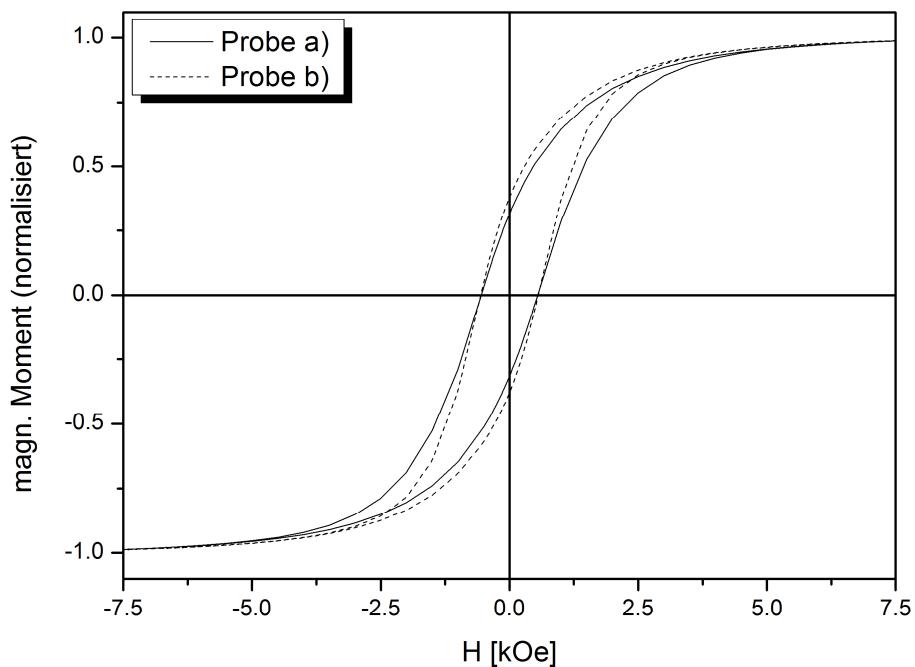


Abbildung 62: Hysterese-Kurven bei $T = 10$ K von Cobalt-Nanopartikeln mit einer mittleren Teilchengröße von a) 18,2 nm und b) 33,4 nm. Die Proben ähneln sich in ihrem magnetischen Verhalten.

ansteigt, die größeren Partikel von Probe b) auf. Das Verhältnis von M_r/M_s beträgt bei Probe b) 39 % und bei Probe a) 32 %. Gleches gilt für die Koerzitivfeldstärke H_c , die ebenfalls mit der Teilchengröße ansteigt, solange der kritische Durchmesser D_c nicht überschritten und die eindomäne Struktur verlassen wird. Der Unterschied ist jedoch nicht sehr ausgeprägt, bei Probe b) beträgt H_c 558 Oe auf und bei Probe a) 549 Oe.

Interessante Unterschiede im magnetischen Verhalten konnten im Hinblick auf die Probenpräparation beobachtet werden. Die vorangegangenen Messungen wurden mit getrockneten Partikeln in Vakuumfett durchgeführt. Eine andere Präparationsmethode stellt das Auftröpfen der Dispersion auf einen Si-Wafer dar, vergleichbar mit der Präparation der XRD-Pulverproben in einem kleineren Maßstab. Dabei wird die Probe, nachdem das Dispersionsmittel sich verflüchtigt hat, mit einem Tropfen 60 °C warmen Paraffins benetzt, das beim Abkühlen auf Raumtemperatur aushärtet. Einen Vergleich ermöglichen Messungen bei $T = 10$ K bei denen die Partikeln aus der Acetat-Synthese, mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 18,2 nm, in Vakuumfett eingebettet waren und Teilchen aus der Hydroxid-Synthese mit einer ähnlichen durchschnittlichen Partikelgröße von 17,9 nm, auf einem Si-Wafer aufgetragen und mit Paraffin versiegelt

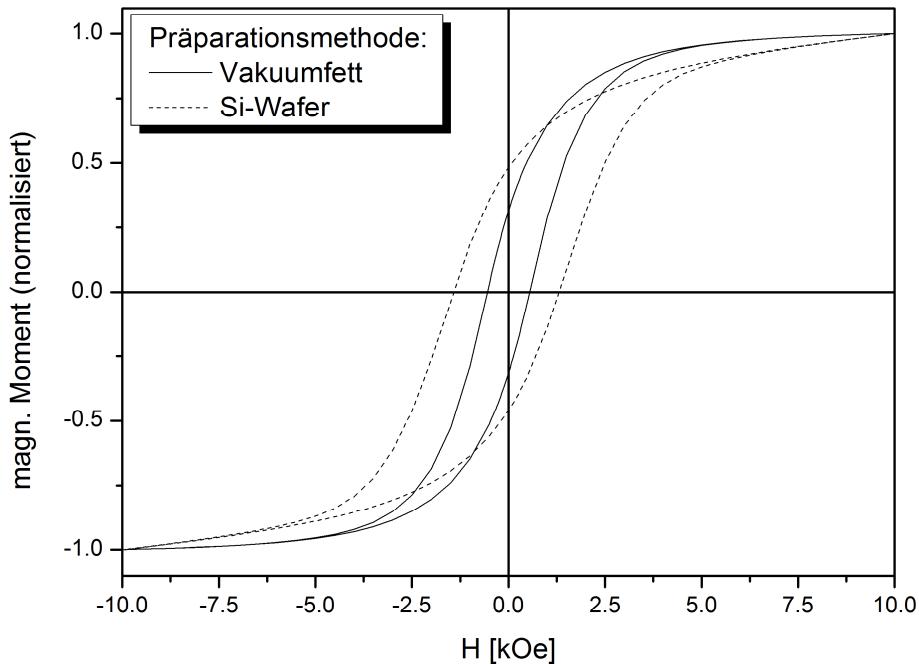


Abbildung 63: Hysteresekurven bei $T = 10$ K von Cobalt-Nanopartikeln mit ähnlichen Größenverteilungen in Vakuumfett und auf einem Si-Wafer in Paraffin. Die unterschiedlichen Präparationsmethoden führen zu deutlichen Unterschieden im magnetischen Verhalten der Proben.

waren. Die Größenverteilungen der beiden Proben findet man im Anhang in Kapitel 12.6 Abbildung 118. Die normalisierten Hysterese-Kurven der beiden Proben sind in Abbildung 63 zu sehen. Trotz der ähnlichen Größenverteilungen zeigen sich hier deutliche Unterschiede. Während die Probe im Vakuumfett M_s bei einem externen Feld von etwa 7,3 kOe erreicht scheint sie die Magnetisierung bei der Probe mit dem Si-Wafer bei 10 kOe noch nicht vollständig erreicht. Auch zeigen die Partikel auf dem Plättchen eine höhere Remanenz, nimmt man bei dieser Hysterese den Wert bei 10 kOe als M_s an, ergibt sich ein M_r/M_s -Verhältnis von 48 %. Ein wesentlich höherer Wert als die 32 % bei den Partikeln im Vakuumfett. Da aber M_s bei der Probe mit dem Si-Wafer bei 10 kOe noch nicht erreicht erscheint und es sich um normalisierte Hysteresen handelt kann davon ausgegangen werden, dass das Verhältnis etwas kleiner ausfällt. Davon unbeeinflusst bleibt H_c , mit 1312 Oe beträgt sie bei den Teilchen auf dem Si-Substrat mehr als das doppelte als die Partikel im Vakuumfett mit 549 Oe. Eine ähnliche Veränderung der magnetischen Kenngrößen haben Yang et al. bei Messungen von Cobalt-Nanopartikeln aus der thermischen Zersetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ beobachtet.^[115] Sie haben Proben mit Teilchen von etwa 7 nm nach drei unterschiedlichen Methoden präpariert. Für die erste wurden die Partikel mit Knochenmehl in eine Kapsel gegeben, für die zweite vermischt man sie mit Wachs und für die dritte wurden sie auf hoch-orientiertem pyrolytischen Graphit aufgetragen. In der Reihenfolge der genannten Präparationsmethoden konnte immer zur nächsten eine deutliche Zunahme aller magnetischen Kenngrößen beobachtet werden. Als mögliche Ursache für dieses Phänomen nennen sie eine Veränderung der Austauschkopplung zwischen benachbarten Partikeln. Die Verstärkung der Dipol-Kopplung kann dabei der Fernordnung von 2D-Gittern und kollektiven „Flips“ der magnetischen Dipole zugeschrieben werden.

Die Probe auf dem Si-Wafer wurde bei $T = 10 \text{ K}$ und 300 K gemessen. In Abbildung 64 werden die beiden Hysteresen gegenübergestellt. Da es sich um dieselbe Probe handelt wurden die Kurven nicht normalisiert. Bei Raumtemperatur zeigt sich eine deutliche Abnahme der ferromagnetischen Eigenschaften, die auf vermehrt vorkommende thermische Fluktuationen der magnetischen Momente zurückzuführen sind. Allerdings liegt immer noch ein Hystereseverhalten vor und keine Kurve in Form einer hyperbolischen Tangensfunktion, was für einen ferromagnetischen Zustand bei Raumtemperatur spricht. Es kann davon ausgegangen werden, dass die thermische Grenze zum Superparamagnetismus, die Blocking-Temperatur T_B für das untersuchte System noch höher liegt. Die Sättigungsmagnetisierung M_s ist bei 300 K wesentlich geringer und mit etwa 3,3 kOe auch bei niedrigeren Feldstärken erreicht, wohingegen sie bei 10 K bei einem Feld von 10 kOe immer noch leicht ansteigt. Das Verhältnis von M_r/M_s hat sich bei Raumtemperatur von den angenommenen 48 % bei 10 K auf

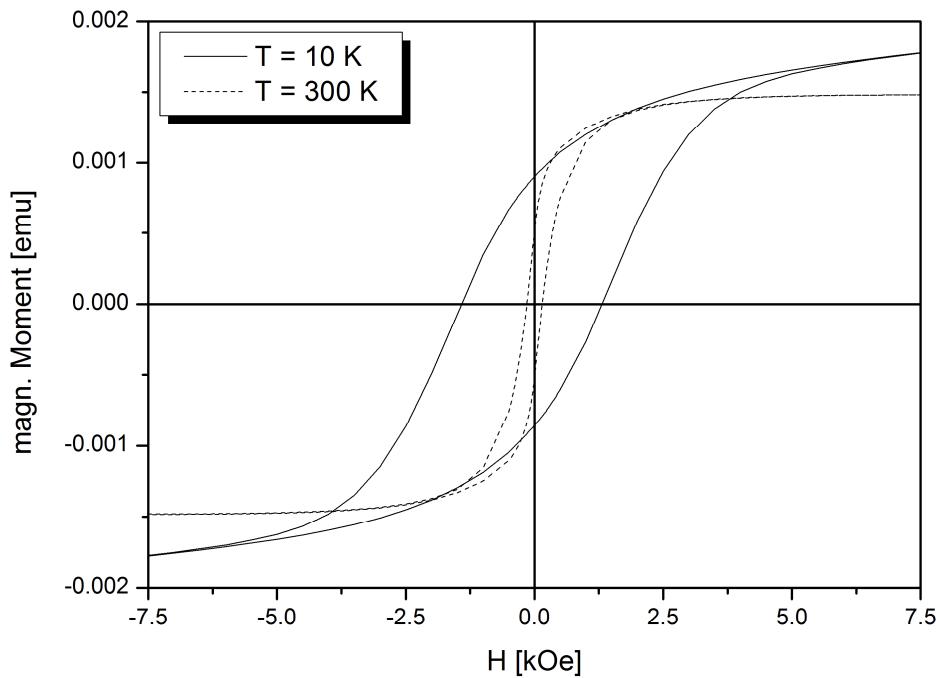


Abbildung 64: Hysterese-Kurven von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei 300 K führen thermische Fluktuation der magnetischen Momente zu niedrigeren M_s -, M_r - und H_c -Werten.

36 % reduziert. Am ausgeprägtesten ist wie zu erwarten die Verringerung der Koerzitivfeldstärke von 1312 Oe bei 10 K auf 152 Oe bei 300 K.

Um die magnetischen Eigenschaften mit anderen Partikeln oder Bulk-Formen verglichen zu können, wurde eine Probe mit einer bestimmten Masse an Cobalt präpariert. Die Teilchen stammten aus der Acetat-Synthese, sind auf einem Si-Wafer aufgetragen und mit Paraffin versiegelt worden. Für die Berechnungen wurde als Dichte die des Bulks mit $\rho_{Co} = 8,9 \text{ g/cm}^3$ gewählt. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 65 zu sehen, die Ordinaten-Achsen geben jeweils die Magnetisierung je Volumeneinheit M und je Masseneinheit σ wieder. Die Probe ist in ihrer Sättigungsmagnetisierung σ_s mit 95,7 emu/g ähnlich der von Murray und Sun.^[9] Sie konnten bei ihren hcp Cobalt-Partikeln, die in Paraffin oder Polyvinylpyrrolidon eingebettet waren, bei $T = 5 \text{ K}$ etwas höhere Werte von 110 emu/g feststellen. Auch die Remanenz ihrer Partikel σ_r war mit etwa 60 emu/g stärker als die der hier gemessenen mit 48,8 emu/g. Somit liegt ihr Verhältnis von σ_r/σ_s mit 55 % über den 51 %, die aus der Messung von Abbildung 65 hervorgehen. Auffällig ist bei ihnen die deutlich ausgeprägtere Koerzitivfeldstärke ihrer Partikel. Mit 2300 Oe entspricht sie nahezu dem Doppelten der gemessenen Probe

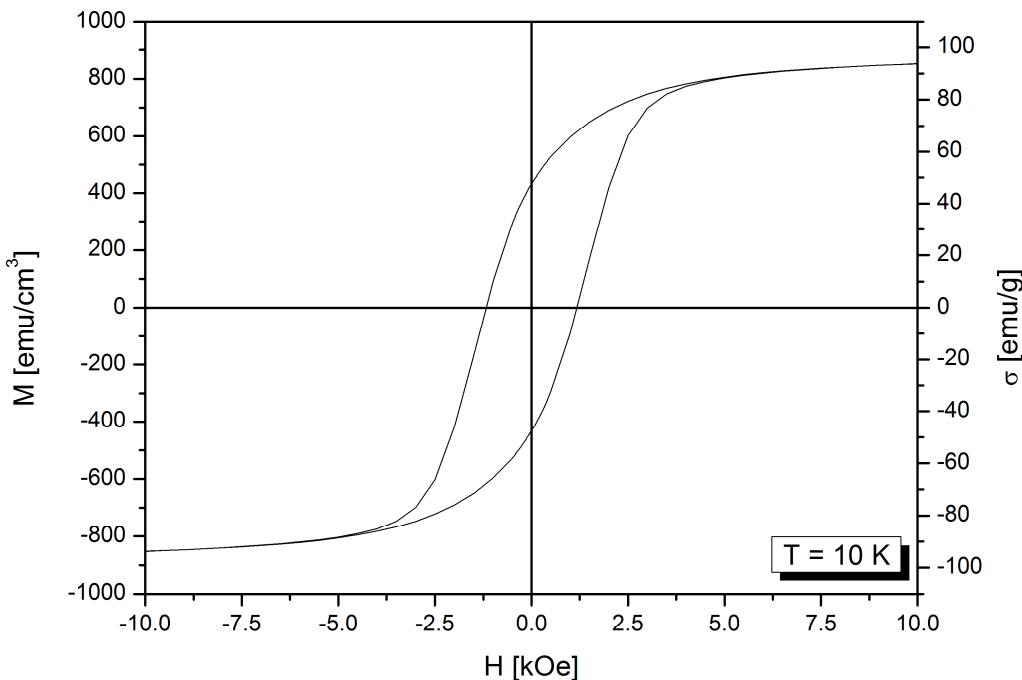


Abbildung 65: Magnetisierungen M und σ in Abhängigkeit von H von Cobalt-Nano-partikeln aus Cobalt-Acetat.

mit 1173 Oe. Betrachtet man die Werte der Co-Partikel bei 10 K von Yang et al., die sich auf dem hoch-orientiertem pyrolytischen Graphit befanden und somit der hier verwendeten Präparationsmethode am nächsten kommen, zeigt sich ein etwas anderes Bild.^[115] Die Sättigungsmagnetisierung fiel bei ihren Partikeln mit 61,6 emu/g geringer aus. Mit einer verbleibenden Restmagnetisierung σ_r von 12,6 emu/g ergibt sich auch ein niedrigeres Verhältnis von σ_r/σ_s mit 20 %. Zudem konnten sie eine Koerzitivfeldstärke von 790 Oe feststellen. Eine naheliegende Erklärung für die geringeren magnetischen Werte ist die unterschiedliche Kristallstruktur, da es sich bei ihren Partikeln um Cobalt in der ε -Modifikation handelte. Einen Vergleich mit den Werten von Cobalt in der Bulk-Form ermöglicht die Arbeit von Pauthenet.^[116] Er hat die Sättigungsmagnetisierungen für Cobalt bei $T = 0$ K berechnet, dabei ergab sich, dass sie entlang der c -Achse $1,729 \mu_B/\text{Atom}$ und orthogonal dazu $1,721 \mu_B/\text{Atom}$ beträgt. Rechnet man die Werte entsprechend um, ergibt sich für Cobalt als Bulk bei 0 K entlang der c -Achse $M_s = 1458 \text{ emu/cm}^3$ bzw. $\sigma_s = 163,9 \text{ emu/g}$ und orthogonal dazu $M_s = 1452 \text{ emu/cm}^3$ bzw. $\sigma_s = 163,1 \text{ emu/g}$. Die Sättigungsmagnetisierung des Bulks liegt somit erwartungsgemäß deutlich über der von Nanopartikeln, was auf eine verstärkte Austauschkopplungen zwischen den magnetischen Momenten zurückzu-

Tabelle 25: Magnetische Kenngrößen aus Abbildung 65.

M_s [emu/cm ³]	851,5
M_r [emu/cm ³]	434,6
σ_s [emu/g]	95,7
σ_r [emu/g]	48,8
M_s / M_r [%]	51
H_c [Oe]	1173

führen ist. Einen Überblick aller magnetischen Kenngrößen der Partikel aus Abbildung 65 findet man in Tabelle 25. Mit diesen Partikeln wurden zusätzlich zero-field-cooled (ZFC) und field-cooled (FC) Messungen durchgeführt, um die Frage zu klären, ob in dem untersuchten Temperaturbereich von 5 – 300 K eine gewisse Irreversibilität im Bezug auf die Magnetisierung, also Ferromagnetismus vorherrscht oder ob ein Übergangspunkt zum Superparamagnetismus auftritt. Bei der ZFC-Messung wird eine Probe bei $H = 0$ auf die niedrigste Temperatur der Messung abgekühlt. Im Anschluss wird ein definiertes externes Feld angelegt und die Magnetisierung der Probe wird als eine Funktion der Temperatur während eines Aufheizvorgangs bis zur Endtemperatur aufgezeichnet. Daran angeknüpft folgt die FC-Messung bei der die Probe dann im externen Feld auf die Anfangstemperatur abgekühlt und die Magnetisierung der Probe dabei wieder gemessen wird. Die Partikel wurden in Feldern von 500 Oe und 20 kOe gemessen, die Ergebnisse zeigen Abbildung 66. Bei $H = 500$ Oe ist keine Blocking-Temperatur T_B , die sich in Form eines Peaks zeigen würde, bis zur Endtemperatur von 300 K auszumachen. Anstatt dessen zeigt die ZFC-Kurve einen stetigen Anstieg der Magnetisierung mit der Temperatur. Aufgrund der zunehmenden thermischen Energie können die Partikel sich hier weiter im magnetischen Feld ausrichten und somit das magnetische Moment der Probe fortschreitend erhöhen.^[9] Die FC-Kurve macht während des Abkühlvorgangs kaum eine Veränderung durch, was andeutet, dass die Ausrichtung der Partikel in der Probe und die Kopplung ihrer magnetischen Momente untereinander sich unterstützend auf Gesamt magnetisierung auswirken, weshalb diese auch kaum schwankt oder sich verändert.^[117] Bei dem höheren magnetischen Feld von 20 kOe sind die ZFC- und die FC-Kurve nahezu identisch, hier ist die Probe im gesamten Temperaturbereich vollständig gesättigt. Eine Erhöhung des magnetischen

Moments bei niedrigen Temperaturen ergibt sich aus der Reduktion von Spin-Fluktuationen aufgrund der geringeren thermischen Energie.

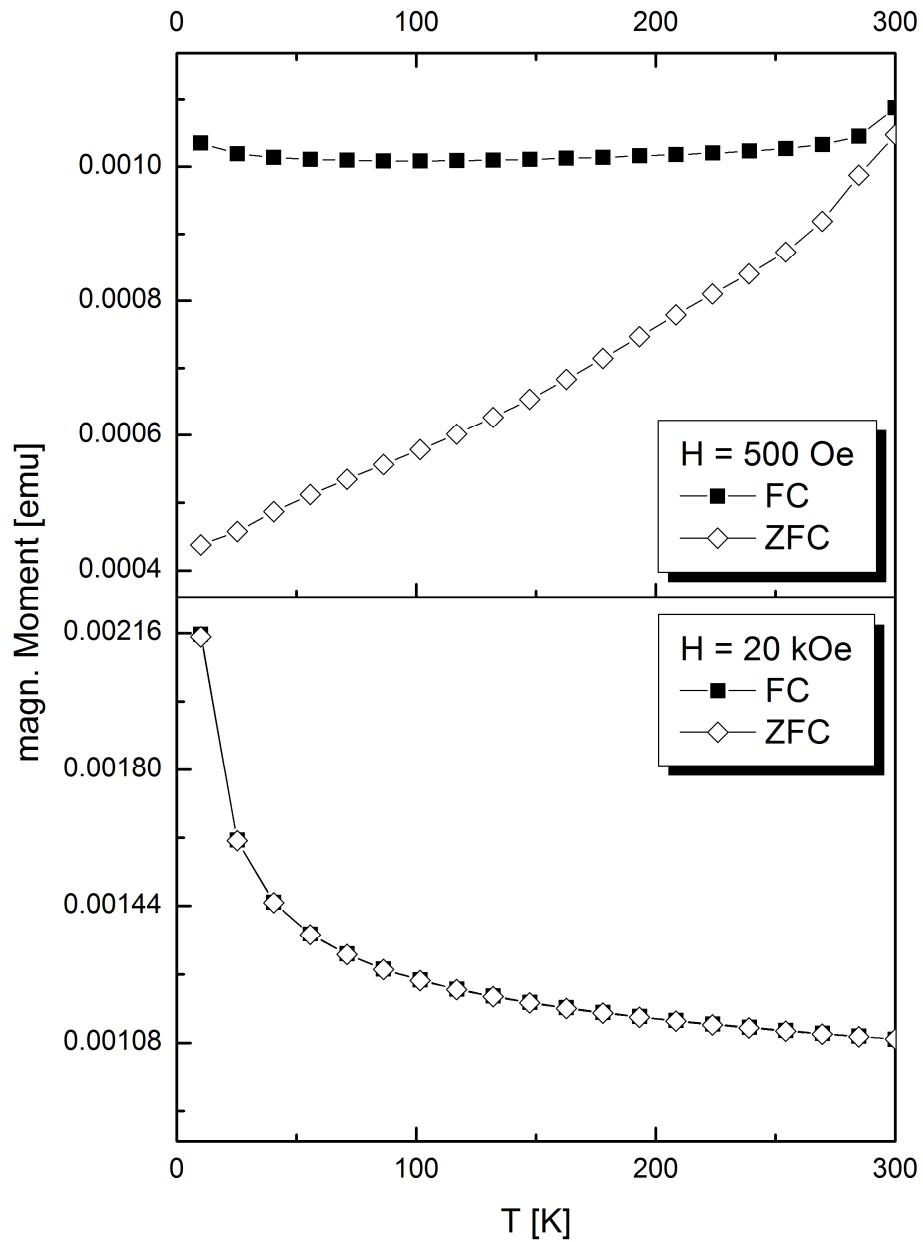


Abbildung 66: ZFC/FC-Messungen von Cobalt-Nanopartikeln bei unterschiedlichen externen magnetischen Feldstärken. In dem untersuchten Temperaturbereich tritt keine Blocking-Temperatur auf, es liegt ein durchgehend ferromagnetisches Verhalten vor. Bei $H = 500$ Oe richten sich die Partikel bei der ZFC-Messung bei steigender Temperatur zunehmend an dem magnetischen Feld aus. Bei $H = 20$ kOe ist die Probe in dem gesamten Temperaturbereich vollständig gesättigt, was zu identischen ZFC- und FC-Kurven führt.

8 Oxidationsversuche

Die Cobalt-Nanopartikel für diesen Versuch konnten leider aufgrund mangelnder Messzeit nicht charakterisiert werden. Die Partikel hatten eine Wachstumszeit von 20 Minuten auf einer Wachstumstemperatur von 240 °C, die Einwaagen findet man in Tabelle 26. Aufgrund der Syntheseparameter ist eine mittlere Teilchengröße von etwa 40 – 50 nm vorstellbar. Sie wurden unter O₂-Atmosphäre bei 400, 300 und 200 °C jeweils für 20 min und 2 h getempert, um Einblicke auf die strukturellen Einflüsse solcher Behandlungen zu gewinnen. Die Proben wurden wie Pulverproben präpariert und nach der Temperaturbehandlung mit einer Mylarfolie und Baysilone (Bayer) auf dem Objekträger fixiert. Diese nachträgliche Behandlung war erforderlich, da die organischen Bestandteile aufgrund der Behandlung oxidiert wurden und sich verflüchtigten, wodurch die Partikel nicht mehr auf der Glasoberfläche hafteten. In der fixierten Form wurden sie auch röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse der Messungen zeigen Abbildung 67 unterteilt nach Temperaturen. Im Anhang unter Kapitel 12.4 findet man die Diffraktogramme für eine Behandlungsdauer von 2 h bzw. 20 min in Abbildung 110 bzw. Abbildung 111 übereinander abgebildet. Die Proben die eine Temperaturbehandlung von 400 °C erfuhren, sowie die Probe die für 2 h auf 300 °C gehalten wurde, waren nach dem Abkühlen schwarz-grau und pulverig-kristallin mit glitzernden Teilen darunter. Die Probe die für 2 h bei 200 °C getempert wurde, war ebenfalls schwarz-grau, allerdings nicht pulverig-kristallin, auch konnten keine glitzernden Teile gefunden werden, sondern sie war homogen mattiert. Die Probe die für 20 min für 300 °C getempert wurde zeigte sich in einem matten grau mit schwarzen Anteilen und die Probe bei 200 °C für 20 min war nur in einem matten schwarz. Diese äußerlichen Veränderungen sind teilweise konform mit den strukturellen Unterschieden die aus den Pulverdiffraktogrammen hervorgehen. In Abbildung 68 ist das Beugungsmuster der Probe die bei 400 °C für 2 h getempert wurde, da deren Reflexe am ausgeprägtesten sind, dem berechneten von Co₃O₄ gegenübergestellt. Darin zeigt sich, dass sowohl Reflexlagen als auch Intensitäten in sehr guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Diffraktogramm sind. Dieses Beugungsmuster findet man, mit Ausnahme der Probe die für 20 min bei 200 °C getempert wurde, in unterschiedlicher Ausprägung bei allen anderen Proben. Die Breite der Reflexe sowie deren Intensität gibt dabei Auskunft über die Kristallinität nach der Behandlung. Aus den Messungen geht hervor, dass die Proben nach einer Temperung bei 400 °C erwartungsgemäß aus den größten Kristalliten bestehen, aber auch die Probe die für 2 h bei 300 °C getempert wurde zeigt noch gut zu erkennende Reflexe. Diese ausgeprägte Kristallinität kann vermutlich aus

Tabelle 26: Zur Synthese der Partikel für die Oxidationsversuche wurden folgende Einwaagen verwendet. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Gesamtvolumen von 40 ml nach der Injektion von Lösung B in Lösung A.

Lösung	Substanz	V [ml]	m [g]	n [mmol]	c [mol/l]
A	Co(II)-Acetat Tetrahydrat		1,594	6,4	0,16
A	Ölsäure	2,0		6,4	0,16
A	Trioctylphosphin	1,6		3,2	0,08
A	Diocetylether	33,0			
B	1,2-Dodecandiol		3,600	16	0,40
B	Diocetylether	7,0			

einer mit der Oxidation einhergehenden Aggregation der Partikel erklärt werden. Da bei den Temperaturen und der reaktiven Atmosphäre die Tenside, die die Teilchen von einander abschirmen oxidiert werden und sich verflüchtigen, kommt es zu Kontakten zwischen den metallischen oder oxidischen Oberflächen der Partikel, wodurch ein Zusammenwachsen ermöglicht wird. Bei höheren Temperaturen ist mehr Wachstumsenergie vorhanden, weshalb auch die Aggregation in höherem Maße stattfinden kann. Bemerkenswert sind die niedrigeren Temperaturen der Cobalt-Nanopartikel die im Vergleich zum Bulk zur Oxidation notwendig sind. Denn Cobalt ist in makroskopischer Form bei Raumtemperatur und an Luft stabil, eine ausgeprägte Oxidation findet erst bei 300 °C statt.^[118] Dabei wird hauptsächlich CoO gebildet, das erst bei 400 – 500 °C weiter zu Co₃O₄ oxidiert.^[119,120] Lenglet et al. haben Oxidationsversuche an dünnen Cobalt-Schichten unter Luftatmosphäre durchgeführt. Sie zeigen bei 500 °C die Bildung von CoO nach 2 Minuten. Nach 5 Minuten konnten sie eine Umwandlung zu Co₃O₄ nachweisen und nach 60 Minuten bestand die Schicht wieder aus CoO. Bei 600 °C traten ähnliche Wechsel zwischen diesen beiden Oxiden auf, während bei 750 °C nur Co₃O₄ vorlag (das Experiment wurde hier allerdings nur bis zu einer maximalen Expositionszeit von 10 Minuten durchgeführt).^[121] Ab 1100 °C wird daraus an Luft oder in neutraler Atmosphäre wieder CoO.^[118] Die Pulverdiffraktogramme zeigen, dass die Bildung von Co₃O₄ aus elementaren Cobalt-Nanopartikeln bereits bei 200 °C unter O₂-Atmosphäre für 2 h stattfindet. Die niedrigeren Temperaturen bzw. die höhere Reaktivität der Teilchen lässt sich dabei durch ihr größeres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis erklären. Ein weiterer Effekt bei dem Bulk ist, dass es nach einer anfangs schnellen

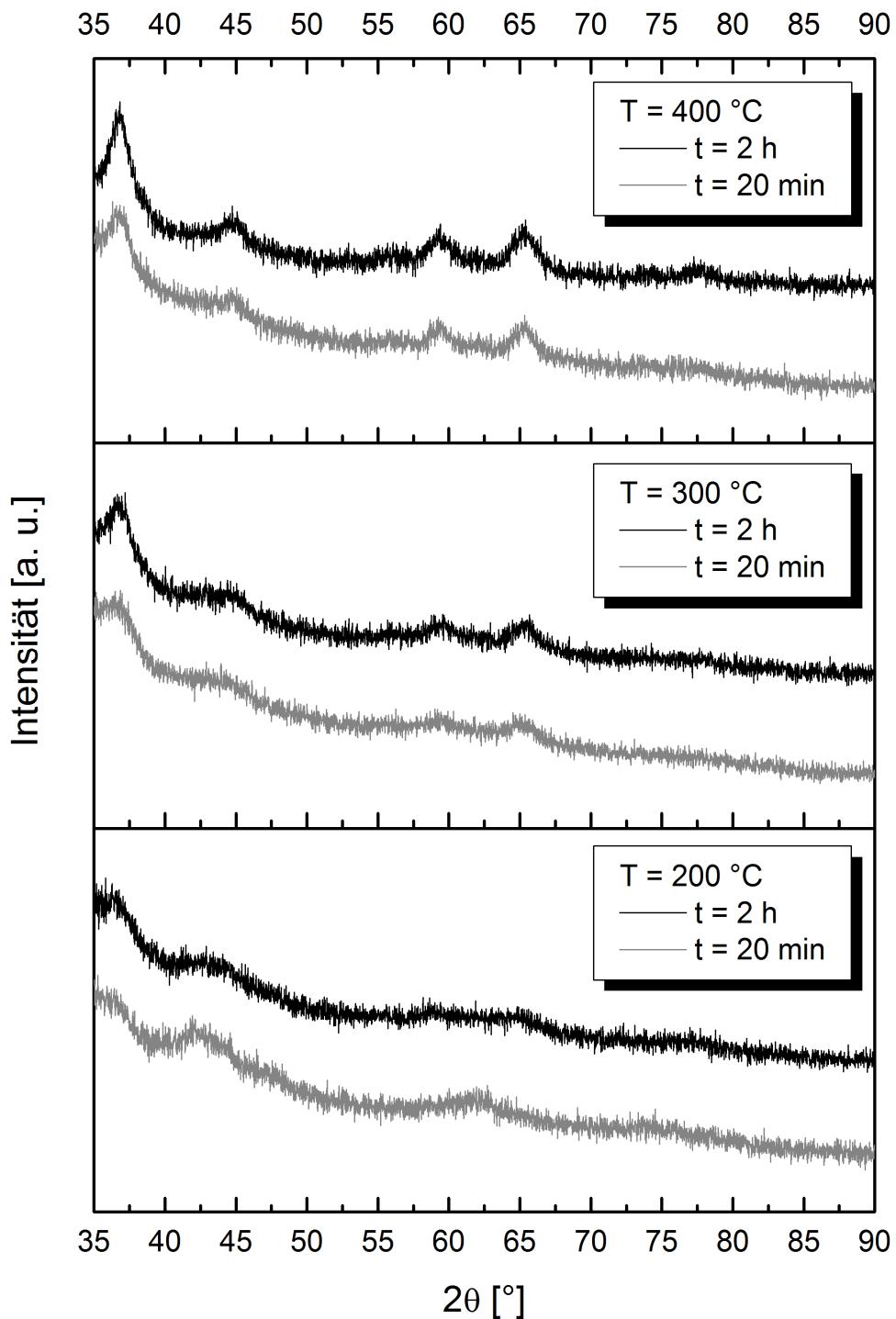


Abbildung 67: Pulverdiffraktogramme von Cobalt-Nanopartikeln unter O_2 -Atmosphäre bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen. Die Bildung von Co_3O_4 wird durch längere Zeiten und höhere Temperaturen begünstigt.

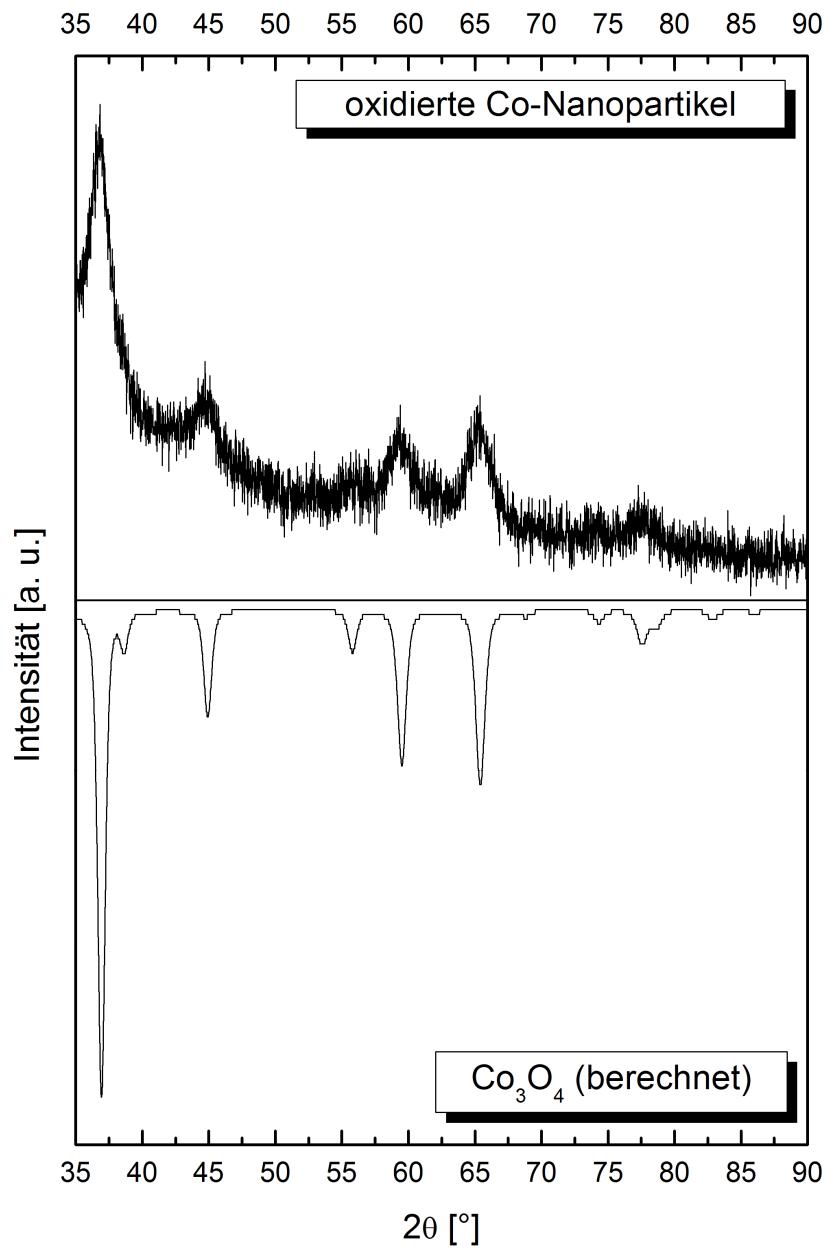


Abbildung 68: Pulverdiffraktogramm von Cobalt-Nanopartikeln unter O_2 -Atmosphäre bei 400 °C für 2 h und gespiegelt dazu das berechnete Diffraktogramm von Co_3O_4 .

Oxidation zu einem Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit kommt, da weiterer Sauerstoff durch die Passivschicht hindurch diffundieren muss.^[122] Diese Hemmung der Reaktion fällt bei Nanopartikeln wesentlich geringer aus. Arbeiten von Gonchukova und Ratushnyak haben bei Cobalt-Nanopartikeln, die über Sprühpyrolyse dargestellt wurden, einen Temperaturbereich von 300 – 400 °C für den Ablauf der Oxidation definiert.^[123]

Allerdings machen sie keine Angaben unter welcher Umgebung die Behandlung stattfand und welche(s) Oxid(e) sich gebildet haben. Doan et al. haben über thermische Zersetzung Co-Partikel verschiedener Größen hergestellt, die sie mit unterschiedlichen Tensiden unter einer Sauerstoff-Atmosphäre von 5,5 bar bei 30 °C für 3000 s in einem Autoklaven oxidierten.^[124] Dabei ergaben sich CoO-Hüllen, die abhängig vom Tensid, einen Cobalt-Kern besaßen oder hohl waren. Bei der eigenen Versuchsreihe zeigt sich bei der Probe, die für 20 min bei 200 °C getempert wurde, eine Abweichung zu den anderen Versuchen. In Abbildung 69 ist das Ergebnis der Messung zu sehen, zusätzlich deuten die grauen Säulen Intensität und Lage der Reflexe von hcp Cobalt an. Gespiegelt dazu ist ein berechnetes Diffraktogramm von CoO. Hier haben die Parameter der Behandlung nicht ausgereicht um Co₃O₄ zu bilden, sondern als Produkt ergab sich CoO. Am deutlichsten ist das daran zu erkennen, dass der erste Reflex sich bei etwas kleineren 2θ-Werten befindet und dass die beiden Reflexe bei 59,5 und 65,4 ° verschwunden sind. Anstelle derer tritt ein einzelner Reflex bei 61,5 ° auf.

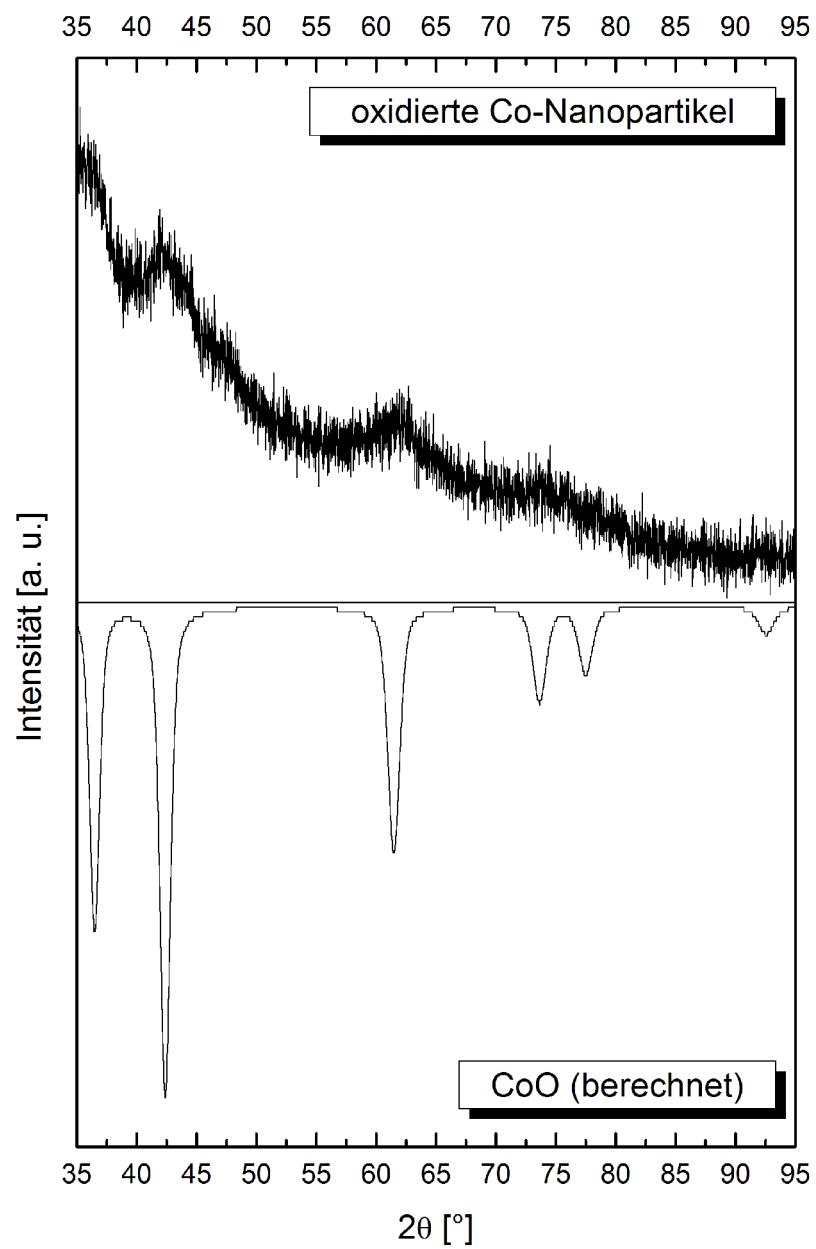


Abbildung 69: Pulverdiffraktogramm von Cobalt-Nanopartikeln unter O₂-Atmosphäre bei 200 °C für 20 min, dazu das berechnete Diffraktogramm von CoO. Die Bedingungen reichen zur Bildung von Co₃O₄ nicht aus.

9 Magnetischer Komposit

Komposit- oder Verbundmaterialien sind Stoffe, die sich aus mindestens zwei unterschiedlichen Komponenten, einer Matrix und einem Füllstoff zusammensetzen. Im Gegensatz zu Legierungen behalten die einzelnen Bestandteile dabei ihre amorphe oder kristalline Form und sind physikalisch voneinander getrennt. Über die Wahl der Einzelkomponenten wird eine Kombination bestimmter Einzeleigenschaften ermöglicht, was ein Maßschneidern von physikalischen Komposit-Eigenschaften in gewissen Grenzen erlaubt. Ein Beispiel dafür ist Polyamid, das als Matrix dient und in dem nanoskalige Schichtsilikate als Füllstoff dispergiert werden. Dadurch erhält der Kunststoff eine erhöhte Torsionssteifigkeit und eine verbesserte Barriereeigenschaft gegenüber Wasser.^[125,126] Komposite, bestehend aus einer organischen Matrix und darin eingebetteten magnetischen Nanopartikeln, sind von besonderem Interesse im Hinblick auf die Herstellung neuer magnetischer Speichermedien oder ihren Einsatz als Abschirmung gegen elektromagnetische Interferenzen.^[127,128] So haben Sun et al. einen zweistufigen Dip-Coating Prozess vorgestellt, der die Bildung eines Komposit erlaubt, in dem FePt-Nanopartikel in Polyethylenimin eingebettet sind.^[127] Gass et al. zeigten eine Methode bei der über Spin-Coating eine Beschichtung aus Polymethylmethacrylat, in dem Fe₃O₄-Partikel dispergiert sind, hergestellt und anschließend mit Polypyrrol versiegelt wird.^[128]

Eine interessante Beobachtung konnte beim Präparieren der Pulverproben gemacht werden. Dort zeigte sich, dass die Dispersion der Nanopartikel bereits einen Ausgangsstoff zur Herstellung eines magnetischen Kompositmaterials darstellt. In Abbildung 70 wird der Verlauf eines Trocknungsvorgangs gezeigt. Dort ist zu erken-

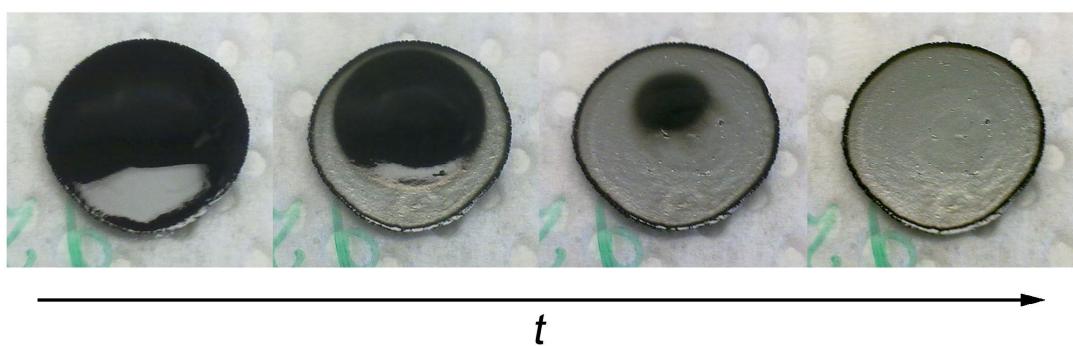


Abbildung 70: Trocknungsvorgang einer Pulverprobe. Die schwarze Dispersion geht in ein silberfarbenes Kompositmaterial über.

nen, dass die anfangs schwarze Dispersion erwartungsgemäß aufgrund des verdunstenden Lösungsmittels während des Trocknungsvorgangs an Volumen verliert. Etwas sonderbar erscheint der Farbwechsel der mit diesem Vorgang einhergeht. Ist der flüssige Tropfen noch schwarz wie die Ausgangslösung, bildet sich im Verlauf der Trocknung eine silberne, metallisch glänzende Schicht von außen nach innen. Dabei wird ein gewisses Volumen für diesen Effekt benötigt, da die Ränder, an denen die Schichten am dünnsten sind, immer schwarz bleiben. Die gebildete Beschichtung haftet fest auf dem Objektträger und erfährt durch dessen Schütteln, Stossen oder Verkippen keine Veränderung. Sie ist magnetisch aktiv, wie Tests mit Permanentmagneten zeigten, wobei auch hier ihre ursprüngliche Form erhalten bleibt. Trotz des metallischen Glanzes besitzt sie erwartungsgemäß keine elektrische Leitfähigkeit. Die Schicht kann über physikalische Krafteinwirkung beschädigt und in organischen Lösungsmitteln wie Heptan mit Hilfe von Wärme und Ultraschall wieder redispersiert werden. Über einige Wochen ist die Beschichtung stabil, dann beginnt der silberne Glanz zu vergilben. Zudem verliert sie teilweise ihre Haftungseigenschaften und es lösen sich Plättchen ab, die an Flitter erinnern.

Abbildung 71 zeigt schematisiert die Bildung des magnetischen Komposit. Nach dem Auftröpfen sind die Partikel noch im Lösungsmittel dispergiert, haben unterschiedliche

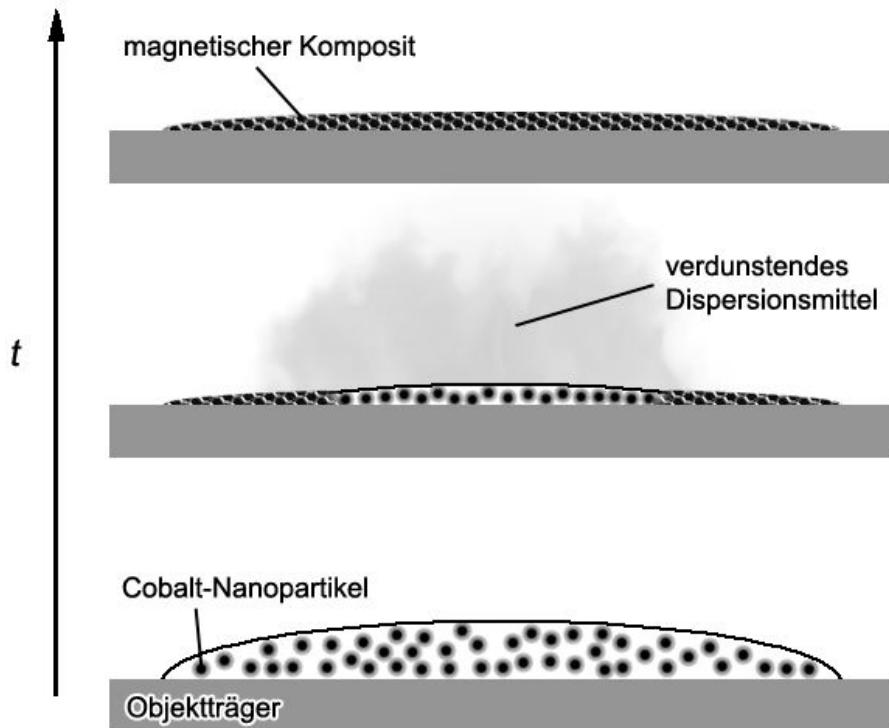


Abbildung 71: Schema der Bildung des magnetischen Kompositmaterials aus der Trocknung der Dispersion.

Abstände zu ihren Nachbarn und sind in der flüssigen Phase mobil. Durch das Verdunsten des Lösungsmittels nehmen das Flüssigkeitsvolumen und damit der mittlere Abstand der Partikel zueinander ab. In dieser Phase findet eine Art Selbstassembly statt und die Partikel ordnen sich in geregelten und möglichst lückenlosen Strukturen, sogenannten Übergittern an. Bei nahezu sphärischen Partikeln ist das im zweidimensionalen Fall eine hexagonale gepackte Schicht. Solche Anordnungen konnten beispielsweise Murray et al. beobachten.^[9,74] Die Ausbildung des magnetischen Kompositmaterials erfolgt an den Stellen, an denen lokal kein Lösungsmittel mehr vorhanden ist. Dieser Vorgang beginnt an den Rändern und setzt sich nahezu konzentrisch nach innen fort. Die an den Partikeln haftenden Tenside bilden am Ende die organische Matrix aus, wobei dieser Vorgang noch nicht ganz geklärt ist, denn Ölsäure und Trioctylphosphin liegen als Reinsubstanz bei Raumtemperatur in flüssiger Form vor. Die Frage, ob die Bindungsverhältnisse zwischen den Tensiden und den Teilchen und die hohe Oberfläche zur Formierung solcher Schichten führen und/oder ob dabei die magnetischen Momente der einzelnen Partikel einen Beitrag leisten bzw. dafür ausschlaggebend sind, bleibt offen.

Um Einflüsse der Partikelgrößen und -formen ausschließen zu können wurden mit der gleichen Dispersion einmal bei Raumtemperatur an Luft und einmal abgedeckt über einer mit Heptan gefüllten Kristallisierschale eine Beschichtung hergestellt. Während der Präparation konnte beobachtet werden, dass der Tropfen unter Heptan-Atmosphäre erwartungsgemäß eine stärkere Spreitung aufwies, zudem dauerte der Trocknungsvorgang erheblich länger. Nachdem beide Schichten ausgebildet waren, wurden sie im AFM mittels Kontakt-Modus vermessen. Dass dieser Modus anwendbar war spricht für den Zusammenhalt des Komposit, denn auch wenn die Kräfte sehr gering sind, ist es nicht möglich, damit freiliegende Nanopartikel abzubilden, da der Cantilever diese verschieben würde. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 72 zu sehen. Das erste Bild jeweils zeigt ein Foto mit 12-facher Vergrößerung. Bereits hier erkennt man den deutlichen Unterschied zwischen Probe a), die an Luft und Probe b), die in Heptan-Atmosphäre getrocknet wurde. Probe a) erscheint wesentlich grobkörniger mit einigen rillen-ähnlichen Strukturen in der Oberfläche. Bei b) zeigen sich vereinzelt einige Körner ansonsten erscheint die Oberfläche feinkörnig-homogen. Bei den topographischen Karten kann man leicht irregeleitet werden, da diese bei a) ruhiger und weniger gestört aussieht. Dieser Eindruck erfolgt aufgrund der automatischen Skalierung des Geräts, die sich an den höchsten und den niedrigsten Punkten der Messung orientiert. Betrachtet man jeweils rechts die Farbskalierung, zeigt sich eine deutlich breitere Spannweite bei a) als bei b). Bei a) bildet sie einen Bereich von 1,18 µm ab und bei b) einen von 436 nm. Daher sind bei Probe a) kleinere Uneben-

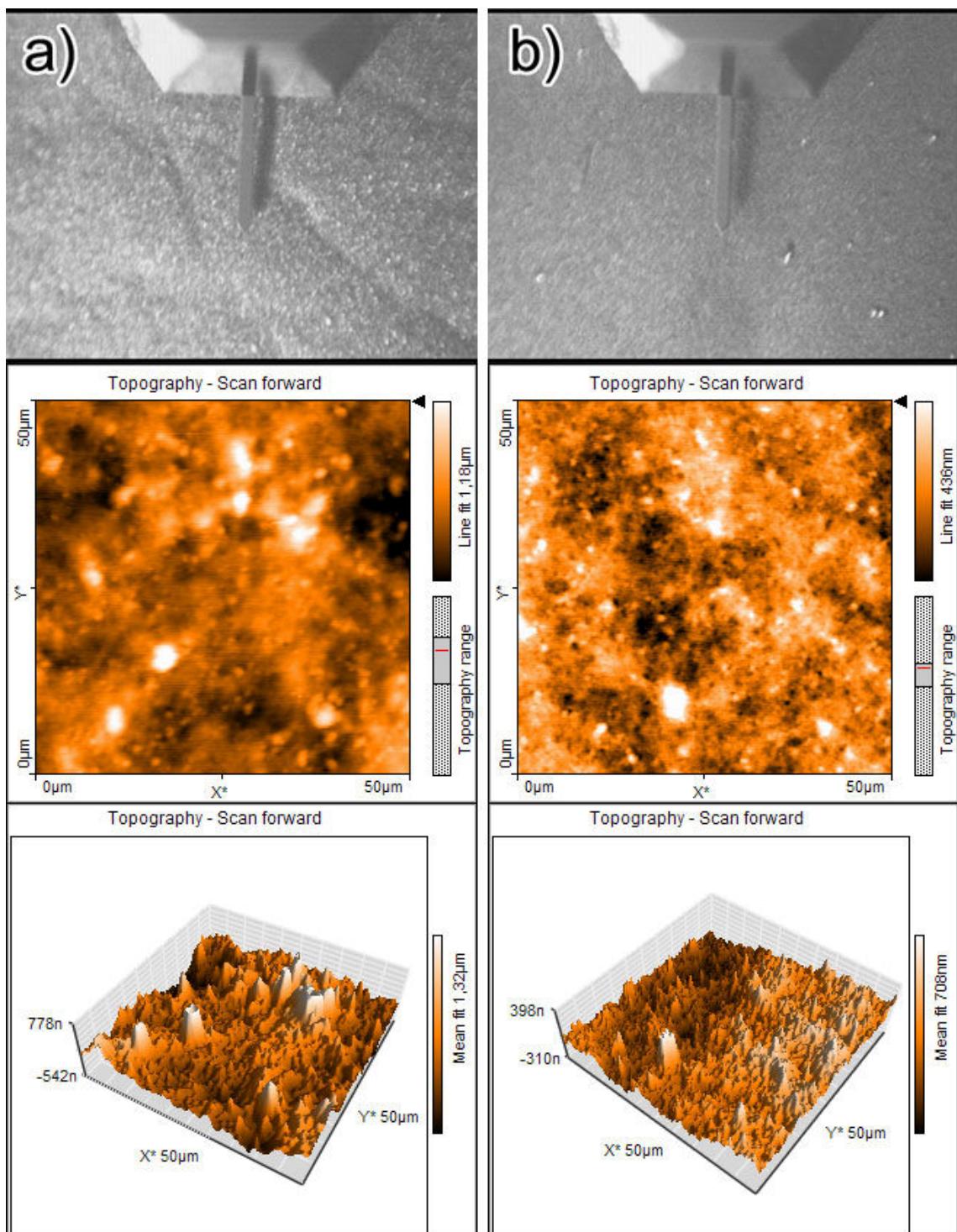


Abbildung 72: AFM-Aufnahmen von einer Schicht, die unter Standardbedingungen a) an Luft, b) in Heptan-Atmosphäre getrocknet wurde. Schicht b) ist wesentlich homogener als Schicht a). Die Zahlen rechts neben den dazugehörigen Farbskalierungen geben die Auflösung der einzelnen Bilder wieder.

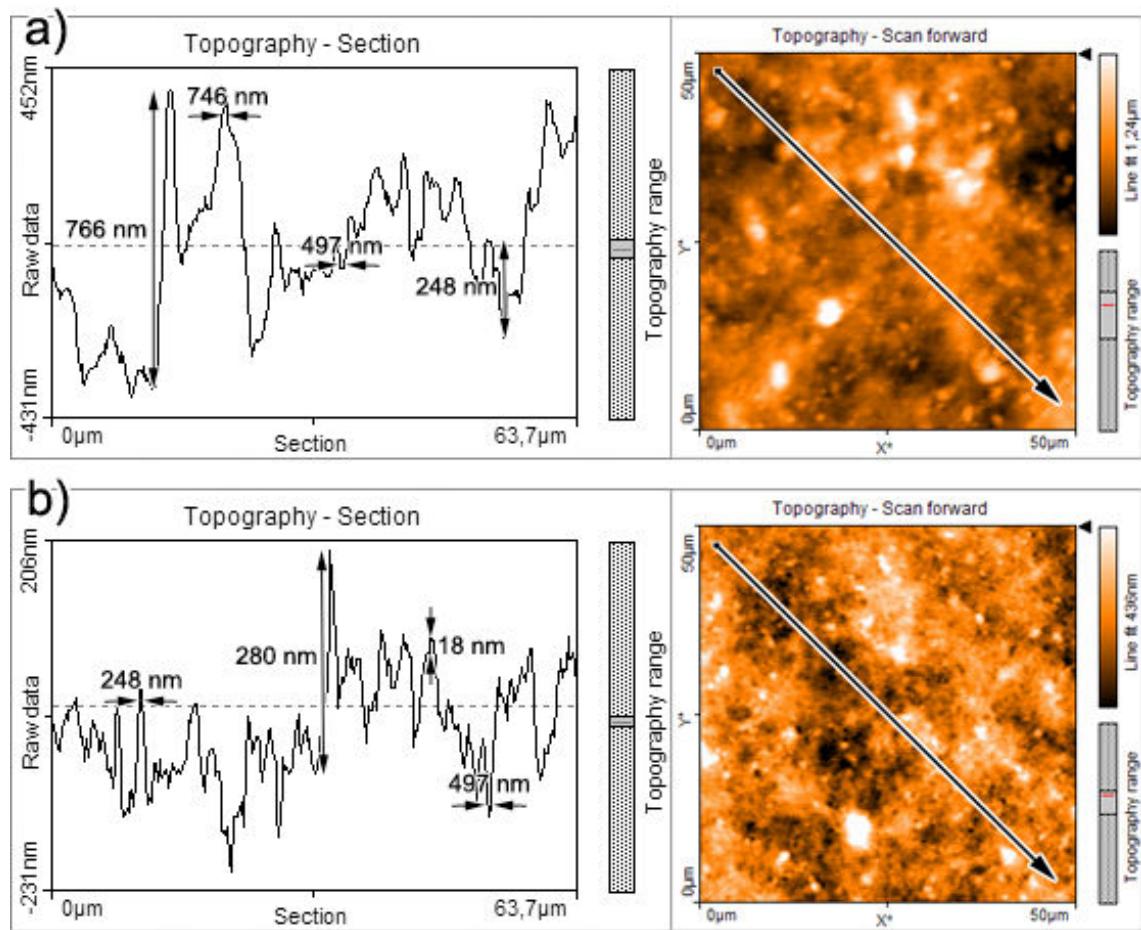


Abbildung 73: Querschnitte von den Messungen aus Abbildung 72. Die extremen Höhenunterschiede von a) sind deutlich zu erkennen.

heiten nicht mehr erkennbar, denn die Oberfläche wird in einer niedrigeren Auflösung dargestellt. In Abbildung 73 werden Querschnitte der Oberflächen mit einigen Höhen- bzw. Breitenmessungen gezeigt. Daraus wird ersichtlich, dass Probe a) deutlich extremere Höhenunterschiede aufweist als Probe b). Zudem sind bei a) wesentlich breiter Lücken vorzufinden. Ein einfacher Weg um die Rauheit von Oberflächen zu vergleichen ist die Verwendung von Kenngrößen, die über die ISO 25178 festgelegt sind. Die einzelnen Flächenparameter der Proben findet man in Tabelle 27, die genaue Definition der einzelnen Größen sowie ihre Berechnung können im Anhang in Kapitel 12.2 nachgeschlagen werden. Sowohl die arithmetische mittlere Höhe S_a als auch die quadratische mittlere Höhe S_q liegen bei Probe a) deutlich höher, was aussagt, dass die Differenzen der einzelnen Höhen und Tiefen der Messung weiter auseinander liegen oder etwas salopp ausgedrückt, dass die Probe rauer ist. Die maximale Höhe S_z gibt die Differenz der beiden Extremwerte, zwischen der maximalen Spitzenhöhe S_p und der tiefsten Senkenhöhe S_v an. Auch hier zeigt sich eine deutlich größere Spannweite

im Vergleich zu b). Daraus folgt, dass die langsamere Trocknung eine wesentlich homogenere Schicht ergibt, was sich über den längeren Zeitraum erklären lässt, in dem die Partikel mobil bleiben. So können sich während der Selbstassemblierung geordnetere Strukturen, also mit weniger Lücken und Fehlstellen ausbilden, was allgemein zu einer homogeneren Struktur führt.

Tabelle 27: Oberflächen-Kenngrößen der Schichten aus Abbildung 72.

Flächenparameter	a)	b)
S_a [nm]	143,3	61,7
S_q [nm]	193,3	79,5
S_z [nm]	1702,4	720,2
S_p [nm]	980,6	464,0
S_v [nm]	-721,8	-256,2

10 Evaluierung verschiedener Methoden zur Größenbestimmung

In diesem Kapitel werden verschiedene Methoden zur Größenbestimmung von Partikeln verglichen, um Eignungen und Schwachstellen für die in dieser Arbeit dargestellten Produkte zu demonstrieren. Die in den vorangegangenen Kapiteln verwendeten Größenverteilungen basieren auf TEM-Aufnahmen, die Auswertung ist relativ eingängig und wird in Abbildung 74 anhand eines Beispiels dargestellt. Hier werden die drei mittleren Partikel in der Software als erstes mit einer sogenannten Partikel-Maske versehen (zweites Bild). Dies kann in günstigen Fällen, d. h. bei guten Kontrastverhältnissen und hauptsächlich freiliegenden Partikeln, mittels eines Schwellenwerts in der Grauskalierung erfolgen. Das bedeutet, dass alles ab einer bestimmten Graustufe als Partikel gewertet wird. Dadurch ist es möglich viele Partikel schnell zu maskieren. Ein Nachteil dabei ist, dass auch einzelne dunklere Pixel in der Aufnahme als Teilchen gezählt und Partikel mit hellerem Rand nicht komplett markiert werden. Daher muss bei Arbeiten mit Schwellenwert im Nachhinein die Auswahl noch kontrolliert und gegebenenfalls bearbeitet werden. Ist dessen Einsatz nicht möglich, z. B. bei agglomerierten Proben, müssen die einzelnen Partikel von Hand nachgezeichnet und

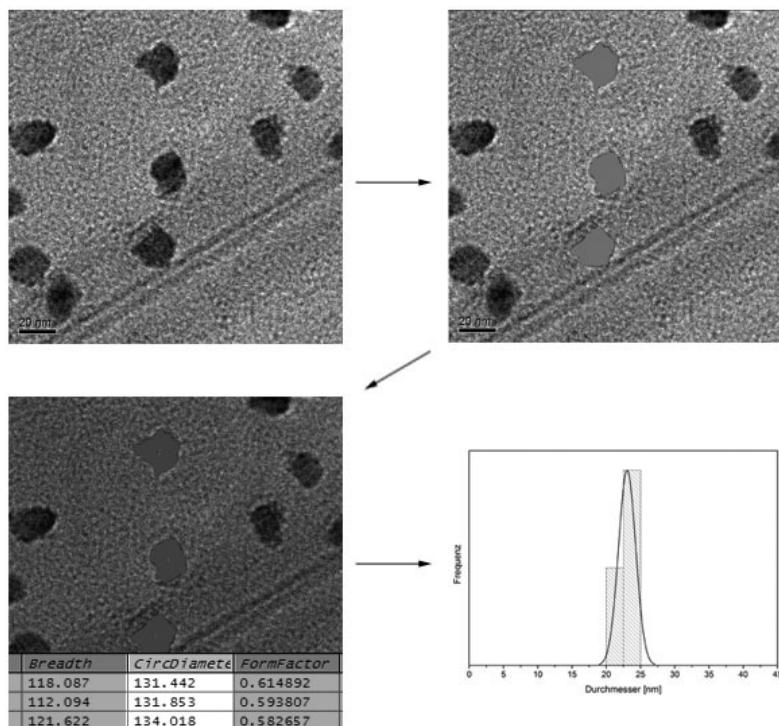


Abbildung 74: Ablauf der Größenbestimmung aus TEM-Aufnahmen.

dessen Umfang in eine Maske umgewandelt werden. Diese Methode ist wesentlich genauer, aber auch deutlich zeitaufwendiger. Sind die Teilchen einer Aufnahme markiert, können die einzelnen Masken mittels Software ausgewertet werden. Das Ergebnis wird in tabellarischer Form ausgegeben (drittes Bild). Für die Erstellung von Größenverteilungen wurde in dieser Arbeit immer der Durchmesser gewählt. Die Daten müssen noch von dots auf nm umgerechnet werden und können anschließend in entsprechender Form ausgegeben werden (viertes Bild). Der große Vorteil der TEM-Aufnahmen ist ihre hohe Genauigkeit, da nur die „wirklichen“ Größen und keine aus anderen Messwerten abgeleitete verwendet werden, um Größenverteilungen zu erstellen. Ein Nachteil, neben dem im Vergleich zu anderen Methoden höheren Zeitaufwand für die Auswertung, ist der beschränkte Einblick in die Probe. Man betrachtet nur kleine Ausschnitte und geht davon aus, dass diese repräsentativ für das ganze Produkt sind. Dieses Manko kann, wie es in dieser Arbeit auch praktiziert wurde, durch das Betrachten und Auswerten mehrerer Aufnahmen und dem Kombinieren der Ergebnisse reduziert werden. Aber eine vollständige Sicherheit einen kompletten Gesamtüberblick über die Beschaffenheit der Probe zu haben, ist dadurch trotz allem nicht gegeben.

Aus der DLS-Messung erhält man die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)-1$ in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit τ . Die Ergebnisse zweier Proben sind in Abbildung 75 zu sehen, dabei handelt es sich laut DLS-Messung bei Probe 4.3-b) um eine monomodale Verteilung und bei Probe 4.3-c) um eine bimodale. Das zeigt sich daran, dass bei 4.3-c) noch eine zweite exponentielle Abkling-Stufe der ersten folgt, wie es der vergrößerte Ausschnitt des letzten Teils der Messung im Diagramm verdeutlichen soll. Zum Ermitteln der hydrodynamischen Radien R_h der Proben wird die Abklingrate Γ benötigt, man erhält sie über das Fitten der Messergebnisse. Der Fit wurde bei der Messung von Probe a) mit der Funktion

$$g^{(2)}(\tau)-1 = A_0 + (A_1 \cdot \exp(-A_2 \cdot \tau))^2 \quad (38)$$

und bei der Messung von Probe b) mit der Funktion

$$g^{(2)}(\tau)-1 = A_0 + (A_1 \cdot \exp(-A_2 \cdot \tau) + A_3 \cdot \exp(-A_4 \cdot \tau))^2 \quad (39)$$

durchgeführt. Die Ergebnisse der Fits sind in Abbildung 75 als Linien dargestellt. Der Parameter A_2 bzw. bei der bimodalen Verteilung die Parameter A_2 und A_4 entsprechen dabei den jeweiligen Abklingraten der hydrodynamischen Radien der Partikel. Für Probe 4.3-b) war der Fit sehr treffend mit $r^2 = 0,99997$, bei Probe 4.3-c) gibt es einige Abweichung mit $r^2 = 0,99962$, die sich auch in der Vergrößerung im Diagramm der Messung zeigen. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da Probe 4.3-b) mit einem

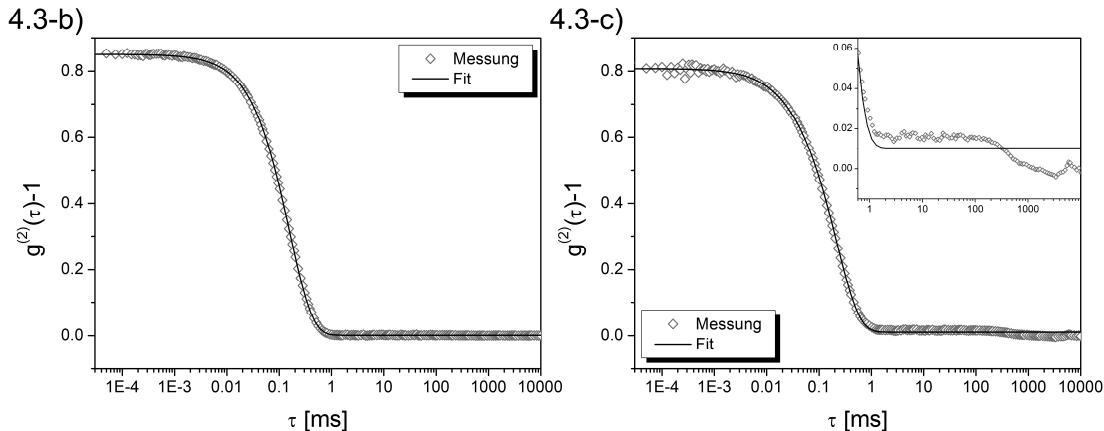


Abbildung 75: Intensitäts-Autokorrelationsfunktionen $g^{(2)}(\tau)-1$ von Probe 4.3-b) und 4.3-c) gegen die Verzögerungszeit τ mit entsprechendem Fit aufgetragen. Der Kurvenverlauf bei 4.3-c) weist auf eine bimodale Verteilung hin, erkennbar an der zweiten exponentiellen Abkling-Stufe im vergrößerten Ausschnitt.

PDI = 0,998 sehr gut für diese Methode der Auswertung geeignet ist, während Probe 4.3-c) mit einem PDI = 0,279 schon im Grenzbereich liegt. Ausgehend von einer Temperatur von $T = 294$ K und einer Viskosität von Heptan von $\eta = 0,4092$ cP ergibt sich nach der Stokes-Einstein-Gleichung (siehe Gleichung (35) in Kapitel 2.5.5), für Probe 4.3-b) ein hydrodynamischer Radius R_h von 63,0 nm und für Probe 4.3-c) R_{h1} von 85,5 nm für die erste Verteilung und R_{h2} von 3,9 nm für die zweite. In Abbildung 76 werden die erhaltenen Größen aus TEM-Aufnahmen denen aus der DLS-Messung gegenübergestellt. Dabei zeigt sich eine deutliche Diskrepanz zwischen den beiden Methoden. Die Werte DLS-Messung liegen (vernachlässigt man bei Probe 4.3-c) R_{h2}) jeweils deutlich höher als die Verteilungen aus den TEM-Bildern. Ein etwas größerer Teilchendurchmesser war bei der DLS-Messung durchaus zu erwarten. Im Gegensatz zu TEM-Aufnahmen, die nur die anorganischen Bestandteile der Partikel abbilden, betrachtet man bei der DLS die Streuung der Teilchen als Ganzes. Die anhaftenden Tenside werden also ebenfalls mit einbezogen. Allerdings sind die Abweichungen doch zu ausgeprägt, als dass man sie allein auf die Tensid-Hülle zurückführen könnte. Ein Problem bei der Ermittlung der hydrodynamischen Radien tritt auf, wenn die einzelnen untersuchten Teilchen sich in ihren Größen deutlich unterscheiden. Die Ursache dafür liegt in der Art, wie Informationen über das System gewonnen werden, nämlich aus der Schwankung von Intensitäten. Da die untersuchten Partikel in der Regel kleiner als die Wellenlänge des verwendeten Lasers sind, handelt es sich bei der Streuung um Rayleigh-Streuung. Dabei besteht allerdings eine Proportionalität zwischen der Intensität des gestreuten Lichts I und des Teilchendurchmessers D von $I \propto D^6$.^[129]

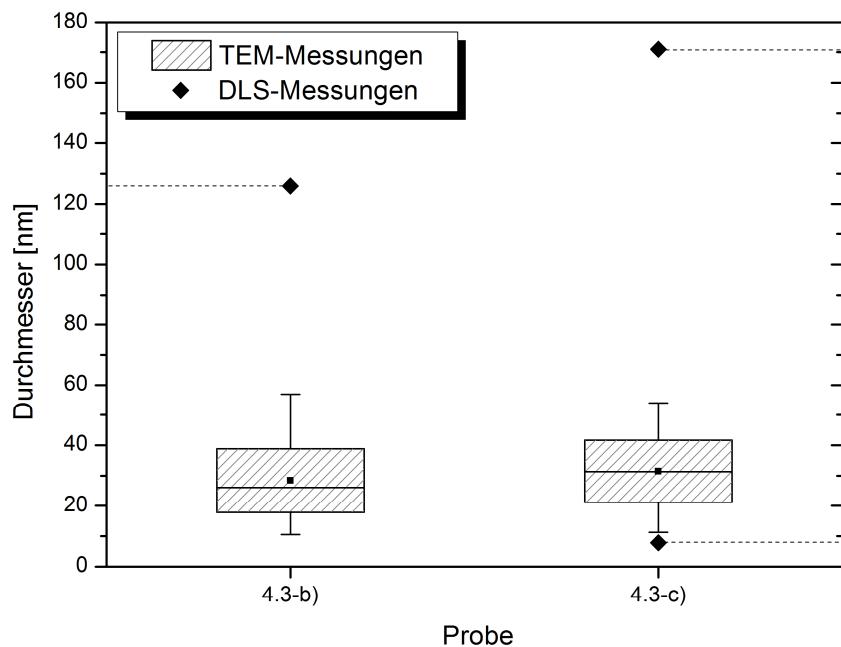


Abbildung 76: Vergleich der Größen aus TEM-Aufnahmen und DLS-Messungen. Die mittleren Teilchengrößen aus der DLS-Messung liegen in der Regel deutlich über der Streuungsbreite aus den TEM-Aufnahmen. Bei Probe 4.3-c) kommt es zu einer Ausnahme, da deren Intensitäts-Autokorrelationsfunktion auf eine bimodale Verteilung hinweist. Die kleinere mittlere Teilchengröße liegt hier unter der Streuungsbreite aus den TEM-Aufnahmen.

Das bedeutet, dass Partikel mit einer Größe von 10 nm 10^6 -mal mehr streuen, als Partikel mit einer Größe von 1 nm . Deshalb sind die hydrodynamischen Radien nicht arithmetisch gewichtet sondern nach ihrer Streuintensität, was zu einer Verschiebung zu höheren Größen führt. Ein weiteres Problem tritt auf, wenn das System aus Agglomeraten besteht, da diese in der Lichtstreuung als große Partikel betrachtet werden und die Methode nicht zwischen den einzelnen Teilchen aus denen sie zusammengesetzt sind unterscheiden kann. Zudem stellt Form-Anisotropie einen Einflussfaktor dar der das Ergebnis weiter verfälscht. Die mathematischen Annahmen zur Berechnung von R_h basieren auf sphärischen Partikeln, die Streuung unförmiger Teilchen kann allerdings deutlich davon abweichen. Für manche Formen, beispielsweise ellipsoide Partikel können allerdings mittels sogenannter Perrin-Faktoren in einem begrenzten Rahmen Korrekturen vorgenommen werden.^[130] Die deutlichen Unterschiede zu der Größenverteilung aus den TEM-Aufnahmen sind vermutlich hauptsächlich auf Agglomerate zurückzuführen, die zudem noch stärker gewichtet werden als

einzelne freie Partikel. Form-Anisotropien werden einen untergeordneten Beitrag leisten. Die DLS ist eine Untersuchungsmethode die ihre Stärken in Systemen zeigt, in denen die dispersen Phasen nicht agglomeriert, sphärisch und mit einer relativ schmalen Größenverteilung vorliegen, wie es beispielsweise bei Mikroemulsionen oder dispergierten Latex-Teilchen der Fall ist. Sind diese Voraussetzungen erfüllt erhält man verlässliche Ergebnisse und man kann sich die Vorteile der DLS wie kurze Mess- und Auswertungszeiten zu Nutze machen. Für die in dieser Arbeit behandelten Systeme eignet sie sich allerdings nicht. Die TEM-Aufnahmen und daraus ermittelten Größenverteilungen der in der DLS untersuchten Proben findet man in Kapitel 4.3.

Die Bestimmung der gemittelten Kristallitgröße eines Pulvers ermöglicht bei XRD-Messungen die Scherrer-Formel (siehe Gleichung (24) in Kapitel 2.5.2).^[80] Das Vorgehen soll hier anhand eines Beispiels veranschaulicht und mit den Ergebnissen der TEM-Auswertung verglichen werden. Als Beispiel wurde Probe c) aus Kapitel 6.1 mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 20,0 nm gewählt (weitere Kennzahlen können im Kapitel nachgeschlagen werden). Die XRD-Messung der Probe findet man in Abbildung 77, eingesetzt ist noch ein Pulverdiffraktogramm von LaB_6 . Dabei handelt es sich um eine Standard-Probe oder Standard-Substanz des National Institute of

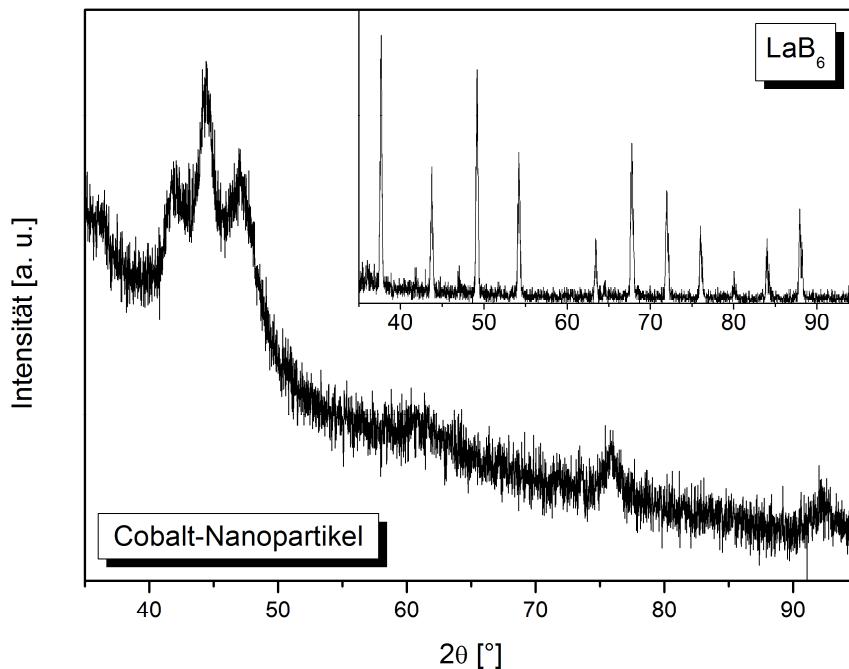


Abbildung 77: Pulverdiffraktogramm von Cobalt-Nanopartikeln, der Einsatz zeigt die XRD-Messung von LaB_6 als Standard zur Ermittlung der Linienverbreiterung aufgrund von Gerätefaktoren.

Standards and Technology (NIST), mit der der Einfluss eines Pulverdiffraktometers auf das Linienprofil charakterisiert werden kann. Standard-Proben zeichnen sich durch eine hohe Symmetrie aus, wodurch sich die Intensität aus der Beugung an Gitterebenen auf relativ wenige Reflexe konzentriert.^[79] Die vorangehende Charakterisierung der Linienverbreiterung, die auf das Messgerät zurückzuführen ist, stellt eine unerlässliche Voraussetzung für eine sinnvolle Anwendung der Scherrer-Gleichung dar. Je nach Diffraktometer ergibt sich aufgrund unterschiedlicher Messgeometrien und Strahlendivergenzen, die über Blenden- und Kollimator-Einstellungen variieren können, ein anderes Linienprofil. In Abbildung 78 sind die Halbwertsbreiten der LaB₆-Reflexe aus Abbildung 77 in Radian abgebildet. Die Entwicklung der Linienverbreiterung des Standards β_s sollte exponentiell ansteigen, der Fit der Werte wurde daher mit folgender Funktion durchgeführt:^[78]

$$\beta_s = A \cdot \exp\left(\frac{2\theta}{B}\right) + \beta_0 \quad (40)$$

Die Vermutung die aus dem Diagramm hervorgeht, dass es sich dabei um keinen sehr guten Fit handelt, wird durch ein $r^2 = 0,7649$ bestätigt. Allerdings ist ein besseres Ergebnis aufgrund der unsystematischen Verteilung der Messpunkte nicht möglich.

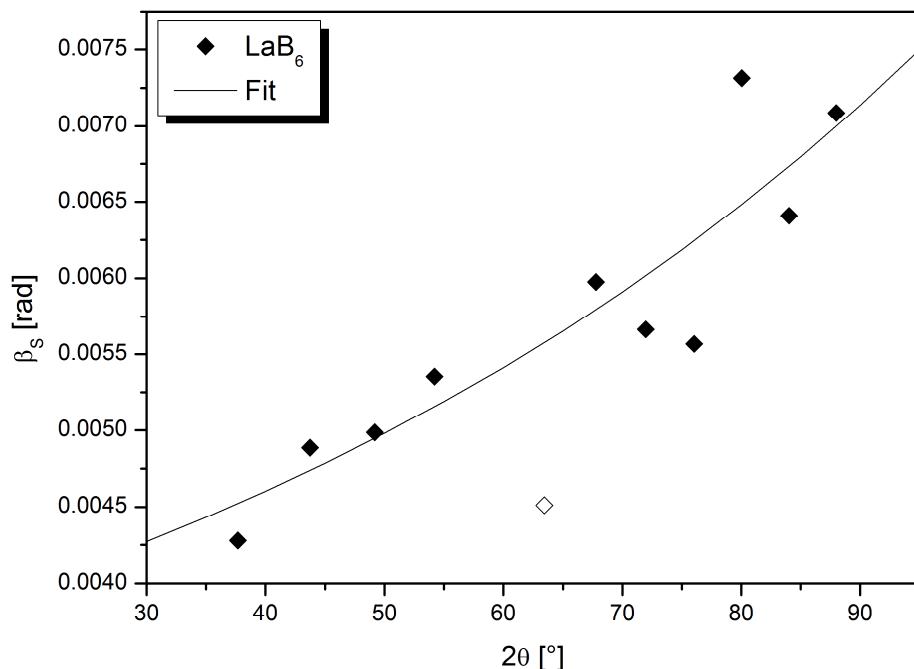


Abbildung 78: Die einzelnen Linienverbreiterungen β_s aus der LaB₆ Messung in Abbildung 77 und der entsprechende Fit. Der weiße Punkt wurde als Ausreißer gewertet und beim Fitten nicht berücksichtigt.

Zudem wurde der weiße Punkt in Abbildung 78 bereits als Ausreißer aussortiert und ging bei der Fit-Berechnung nicht mit ein. Ausgehend von einem β_s für jeden jeweiligen 2θ -Wert können die Halbwertbreiten β der Reflexe eines Pulverdiffraktogramms um den Geräte-Anteil korrigiert werden. Die Korrektur wurde nach der Formel

$$\beta_t = \sqrt{\beta^2 - \beta_s^2} \quad (41)$$

durchgeführt, mit β_t als der reinen Linienverbreiterung aufgrund der Kristallitgröße.^[131] In Tabelle 28 findet man die entsprechenden Kristallitgrößen $\tau(\beta_t)$, die sich unter Verwendung der Scherrer-Formel, ausgehend von einem Formfaktor $K = 0,9$ und Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), ergeben. Zum Vergleich wurden auch direkt die Halbwertsbreiten β aus dem Diffraktogramm ohne Korrektur des Geräte-Einflusses zur Berechnung der Kristallitgrößen $\tau(\beta)$ verwendet. In diesem Beispiel sind die Unterschiede zwischen $\tau(\beta_t)$ und $\tau(\beta)$ nahezu nicht vorhanden und die Korrektur hatte wenig Einfluss auf das Ergebnis. Auffällig ist die relative starke Varianz des mittleren Teilchendurchmessers der von 3,8 – 26,7 nm variiert, lässt man die negativen Werte außen vor, die sich aufgrund der Cosinus-Funktion bei 2θ -Werten über 90 ° ergeben. In der Regel ist es empfehlenswerter die intensivsten Reflexe in einem niedrigen 2θ -Bereich zu verwenden, da hier die Aufspaltung von $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ noch sehr gering ausfällt. Nimmt man die ersten drei Größen von $\tau(\beta_t)$ ergibt sich im arithmetischen Mittel eine Partikelgröße von 5,6 nm, die deutlich unter den 20 nm den TEM-Aufnahmen liegt. Die im Vergleich zu den TEM-Werten kleineren Größen, die über die Scherrer-Formel aus XRD-Messungen erhalten werden, lassen sich auf Näherungen die zur Herleitung der Scherrer-Formel gemacht werden zurückführen.^[79,82] Die Abweichungen fallen dabei mit abnehmender Kristallitgröße immer stärker aus. Zudem wird allgemein von der Verwendung der Scherrer-Formel bei nanokristallinen Substanzen abgeraten, da die erhöhte Breite der Reflexe oft zu Überlappungen führt und die Bestimmung der einzelnen Halbwertsbreiten erschwert. Des Weiteren können interne Spannungen ebenfalls zu Linienverbreiterungen führen und die Ergebnisse verfälschen.^[132,133] Diese Haltung wird durch die hier vorgestellten Ergebnisse bestätigt.

Tabelle 28: Messwerte der Reflexe aus dem Diffraktogramm der Cobalt-Nanopartikel in Abbildung 77. β_s gibt an, von welcher Linienverbreiterung durch das Gerät ausgegangen wird, β_t ist die Wurzel aus der Differenz $\beta^2 - \beta_s^2$ und wird als reine Linienverbreiterung aufgrund der Kristallitgröße verstanden, $\tau(\beta)$ ist die Kristallitgröße bei Verwendung von β , $\tau(\beta_t)$ ist die Kristallitgröße bei Verwendung von β_t .

$2\theta [^\circ]$	$I(\text{rel})$	$\beta [\text{rad}]$	$\beta_s [\text{rad}]$	$\beta_t [\text{rad}]$	$\tau(\beta) [\text{nm}]$	$\tau(\beta_t) [\text{nm}]$
42,2	58	0,0370	0,00468	0,0367	5,1	5,1
44,4	100	0,0249	0,00476	0,0245	7,8	7,9
47,1	83	0,0543	0,00486	0,0541	3,8	3,8
75,9	18	0,0222	0,00624	0,0213	25,7	26,7
92,4	13	0,0278	0,00730	0,0269	-121,3	-125,8

11 Zusammenfassung

Der Fokus dieser Arbeit war es Darstellungsmethoden für Cobalt-Nanopartikel zu entwickeln und zu charakterisieren. Dabei war die Reduktion von Metall-Salzen mittels Heißinjektion als Syntheseroute die gewählte Richtlinie für den Forschungsansatz. Die einzelnen Parameter der Synthesen sind nach ihrem Einfluss auf die Produktbildung untersucht worden. Des Weiteren kamen verschiedene Primär-Tenside, nämlich Ölsäure, Stearinsäure und Laurinsäure, für die Darstellung der Nanokristalle zum Einsatz.

Die Produkte aus Cobalt(II)-Acetat wiesen vor allem bei hohen Wachstumstemperaturen einen gewissen Anteil stark verwachsener Partikel auf. Zeitabhängige Untersuchungen ließen nach der LaMer-Theorie auf einen Übergang zwischen der ersten Wachstumsphase und der Ostwald-Reifung bei 250 °C nach etwa 10 Minuten Wachstumszeit schließen. Aus Synthesen mit variierender Wachstumstemperatur ging ihr Einfluss auf das Partikelwachstum hervor. Bei niedrigeren Temperaturen wurden wesentlich kleinere Partikel mit schmaleren Größenverteilungen erhalten, was aufgrund des Fokussierens für die erste Wachstumsphase spricht. Die Unterschiede bei verschiedenen Primär-Tensiden in den Größenverteilungen waren von geringer Ausprägung, allerdings zeigten sich die kleinsten Größen bei dem Produkt mit Stearin-säure. Der Einfluss der Doppelbindung der Ölsäure und die kürzere Alkylkette der Laurinsäure begünstigen ein schnelleres Partikelwachstum in etwa gleichem Maße. Dafür sprechen die sehr ähnlichen mittleren Teilchendurchmesser und Größenverteilungen der beiden Produkte. Aus Versuchen, Cobalt-Nanopartikel aus einer reinen thermischen Zersetzung von Cobalt(II)-Acetat darzustellen wurde nur CoO erhalten, weshalb dieser Syntheseweg als ungeeignet erschien und nicht weiter verfolgt wurde.

Die Reduktion von Cobalt(II)-Stearat mittels 1,2-Dodecandiol ergab eine neue Synthese, die die Zugabe eines Primär-Tensids hinfällig macht. Der Precursor stellte hier sowohl die Quelle der Cobalt-Ionen als auch des primären Stabilisators dar. Zeitabhängige Untersuchungen zeigten ein stetiges Wachstum der Partikel und eine Verbreiterung der Größenverteilungen. Dieses Verhalten war auch nach mehreren Minuten nicht beendet wie ein Langzeitversuch über 24 h zeigte. Die Veränderung der Wachstumstemperatur führte zu einer breiten Verteilung bei 250 °C während sich wenige Unterschiede zwischen den Produkten von 230 °C und 240 °C ausmachen ließen. Interessante Ergebnisse lieferte die Versuchsreihe bei unterschiedlichen Precursor-Konzentrationen, da die Größenverteilungen sich bei steigender Konzentration

aufspalteten, in eine bimodale übergingen und im weiteren Verlauf wieder zusammenwuchsen. Da dies ist ein gutes Indiz für den Übergang zwischen zwei Wachstumsphasen ist, wurde darauf aufbauend ein Konzept vorgestellt, wodurch die Länge der einzelnen Phasen in der Produktbildung über die Konzentration steuerbar ist. Danach stellt die Precursor-Konzentration einen wertvollen Parameter zur Steuerung von Teilchengrößen und Partikelbildung dar.

Zu einer weiteren neuen Synthese führte die Verwendung von Cobalt(II)-Hydroxid als Precursor. Auffällig war hier das neben magnetischen Partikeln auch CoO aus der Synthese hervorging. Die Bildung des Oxids ließ sich auf die Zersetzung des Precursors bei 168 °C zurückführen. Trotz längerer Wachstumszeiten konnte hier kein eindeutiger Einfluss auf die Größe der Partikel ausgemacht werden. Hingegen die Veränderung der Precursor-Konzentration zeigte rapide Zunahmen in der Partikelgröße und führte ähnlich wie bei der Stearat-Synthese zu einem aufspalten und einem erneuten zusammenwachsen der Größenverteilungen.

XRD-Messungen ergaben, dass aus allen drei Synthesen Cobalt-Nanopartikel in hcp Modifikation erhalten wurden, die allerdings aufgrund von Stapelfehlern zu einem gewissen Teil mit fcc Bereichen durchwachsen waren. Über FTIR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Carbonsäuren als Carboxylat an die Nanokristalle gebunden sind. Daher ist eine symmetrische Koordination der Sauerstoff-Atome zu den Cobalt-Atomen gegeben.

Die Partikel waren auch bei Raumtemperatur ferromagnetisch, wie magnetometrische Messungen im SQUID zeigten. Eine Blocking-Temperatur trat bei ZFC/FC-Messungen bis zu einer Temperatur von 300 K nicht auf. Die Nanokristalle wiesen eine ausgeprägte Hysterese mit deutlichen Koerzitivfeldstärken auf. Erwartungsgemäß verringerte sich diese bei zunehmender Temperatur. Mit einer Sättigungsmagnetisierung von 851 emu/cm³ waren die Teilchen vergleichbar mit Ergebnissen anderer Arbeiten und lagen deutlich unter den Wert des Bulks mit 1452 emu/cm³.

Eine Behandlung der Produkte bei verschiedenen Temperaturen und variierenden Zeiten unter Sauerstoff-Atmosphäre führte hauptsächlich zur Bildung von Co₃O₄. Nur bei den mildesten Bedingungen wurde Cobalt nicht vollständig oxidiert und es wurde CoO erhalten.

Die Dispersionen die zur Aufbewahrung der Produkte und zur einfacheren Probenpräparation am Ende der Aufbereitung hergestellt wurden, ergaben ein Ausgangsmaterial zur Herstellung eines magnetischen Komposit. Versuche unter einer Atmosphäre mit hohem Heptan-Anteil zeigten, dass die Ausbildung des Kompositmaterials mit einer höheren Homogenität erfolgte.

Ein Vergleich von verschiedenen Methoden zur Charakterisierung von Nanopartikeln ergab, dass für die dargestellten Systeme TEM-Aufnahmen die besten Ergebnisse liefern. DLS-Messungen wurden hauptsächlich durch Agglomerate verfälscht und die Scherrer-Formel ist aufgrund bestimmter mathematischer Näherungen und gewisser struktureller Einflüsse für nanoskalige Systeme allgemein nicht geeignet.

Die hier vorgestellten Ergebnisse liefern einen wichtigen Beitrag zur weiteren Entwicklung optimierter Synthesemethoden, die eine Darstellung von Cobalt-Nanopartikeln mit definierten Größen und Formen ermöglichen sollen. Der hohe Bedarf danach geht dabei sowohl von der Grundlagenforschung als auch von den angewandten Wissenschaften aus. Die Steuerung der Wachstumsphasen mittels verschiedener Precursor-Konzentrationen scheint dabei ein vielversprechender Ansatz zu sein. Die Verwendung anderer Stabilisatoren, beispielsweise Oleylamin als Primär-Tensid oder Tributylphosphin als Co-Tensid, würden einen weiteren interessanten Beitrag zu diesem spannenden Thema darstellen. Der Reaktionsmechanismus bei der Bildung der Cobalt-Nanopartikel aus Cobalt(II)-Hydroxid ist noch ungeklärt. Es besteht immer noch die Frage, ob die Bildung von CoO eine Konkurrenzreaktion darstellt oder eine Zwischenstufe zur Bildung der metallischen Partikel liefert, weshalb auch hier noch Forschungsbedarf besteht. Materialwissenschaftlich erscheinen Kompositmaterialien mit magnetischen Partikeln als Füllstoff von großem Interesse und der Einsatz verschiedener Beschichtungsmethoden wie etwa Spin- oder Dip-Coating mit den hier vorgestellten Dispersionen verspricht einen attraktiven Einstieg in diesen Bereich. Zudem sollte der Einsatz anderer Polymere als Zwischenschichten oder zur finalen Versiegelung, um die Haltbarkeit der Komposite zu erhöhen, nicht außer Acht gelassen werden.

12 Anhang

12.1 Konvertierung magnetischer Einheiten zwischen cgs- und SI-System

Tabelle 29: Magnetische Einheiten in cgs- und SI-System mit dazugehörigem Umrechnungsfaktor.

Größe	Symbol	cgs-Einheit	Konvertierungs-faktor C	SI-Einheit
Magn. Flussdichte, magn. Induktion	B	Gauss (G)	10^{-4}	Tesla (T), Wb/m ²
Magn. Feldstärke, magn. Kraft	H	Oersted (Oe), Gb/cm	$10^3/4\pi$	A/m
Magn. Fluss	Φ	Maxwell (Mx), $G \cdot cm^2$	10^{-8}	Weber (Wb), Volt-Sekunden V · s
Magn. Potentialdifferenz, magn. Spannung	U	Gilbert (Gb)	$10/4\pi$	Amper (A)
Magnetisierung (Volumen)	M $4\pi M$	emu/cm ³ G	10^3 $10^3/4\pi$	A/m
Magnetisierung (Masse)	σ	emu/g	$4\pi \cdot 10^{-7}$	Wb · m/kg
Magn. Polarisierung, Intensität der Magnetisierung	J, I	emu/cm ³	$4\pi \cdot 10^{-4}$ 1	T, Wb/m ² A · m ² /kg
Magn. Moment	μ	emu, erg/G	10^{-3}	A · m ² , Joule pro Tesla (J/T)
Magn. Dipolmoment	j	emu, erg/G	$4\pi \cdot 10^{-10}$	Wb · m
(Volumen) Suszeptibilität	χ	dimensionslos	4π	dimensionslos

Um eine SI-Einheit zu erhalten muss die cgs-Einheit mit dem Konvertierungsfaktor C multipliziert werden. In cgs-System gilt $B = H + 4\pi M$, im SI-System ist $B = \mu_0(H + M)$ mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ T m A⁻¹. Gauss und Oersted sind beide über Basis-Einheiten als cm^{-1/2} g^{1/2} s⁻¹ definiert. Im cgs-System entspricht das angelegte Feld $B_{app} = H_{app}$ im SI-System $B_{app} = \mu_0 H_{app}$. Der Begriff emu steht für „electromagnetic unit“, also elektromagnetische Einheit.

12.2 Auszüge aus der ISO 25178-2

Die nächsten Seiten zeigen Auszüge aus der ISO 25178-2, in der die Kenngrößen zur Bewertung von Oberflächenbeschaffenheiten definiert werden.

DEUTSCHE NORM		Entwurf	März 2008
	DIN EN ISO 25178-2	DIN	
ICS 17.040.30	Einsprüche bis 2008-09-28		
Entwurf			
<p>Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft – Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen (ISO/DIS 25178-2:2008); Deutsche Fassung prEN ISO 25178-2:2008</p> <p>Geometrical product specifications (GPS) – Surface texture: Areal – Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters (ISO/DIS 25178-2:2008); German version prEN ISO 25178-2:2008</p> <p>Spécification géométrique des produits (GPS) – Etat de surface: surfacique – Partie 2: Termes, définitions et paramètres d'états de surface (ISO/DIS 25178-2:2008); Version allemande prEN ISO 25178-2:2008</p>			
<p>Anwendungswarnvermerk</p> <p>Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2008-07-28 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.</p> <p>Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.</p> <p>Stellungnahmen werden erbeten</p> <ul style="list-style-type: none"> – vorzugsweise als Datei per E-Mail an natg@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme abgerufen werden; – oder in Papierform an den Normenausschuss Technische Grundlagen (NATG) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin). <p>Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevante Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.</p>			
Gesamtumfang 50 Seiten			
Normenausschuss Technische Grundlagen (NATG) im DIN			

4 Definition der Flächenparameter

4.1 Höhenparameter

4.1.1

mittlere quadratische Höhe der skalenbegrenzten Oberfläche

Sq

mittlerer quadratischer Wert der Ordinatenwerte innerhalb des Definitionsbereiches

$$Sq = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x, y) dx dy},$$

wobei A der Definitionsbereich ist.

4.1.2

Schiefe der skalenbegrenzten Oberfläche

Ssk

Quotient der mittleren dritten Potenz der Ordinatenwerte und der dritten Potenz von Sq innerhalb des Definitionsbereiches

$$Ssk = \frac{1}{Sq^3} \left[\frac{1}{A} \iint_A z^3(x, y) dx dy \right],$$

wobei A der Definitionsbereich ist.

4.1.3

Kurtosis der skalenbegrenzten Oberfläche

Sku

Quotient der mittleren vierten Potenz der Ordinatenwerte und der vierten Potenz von Sq innerhalb des Definitionsbereiches

$$Sku = \frac{1}{Sq^4} \left[\frac{1}{A} \iint_A z^4(x, y) dx dy \right],$$

wobei A der Definitionsbereich ist.

4.1.4

maximale Spitzenhöhe

Sp

größter Wert der Spitzenhöhe innerhalb des Definitionsbereichs

4.1.5

maximale Senkenhöhe

Sv

größter Wert der Senkenhöhe innerhalb des Definitionsbereichs

4.1.6

maximale Höhe der skalenbegrenzten Oberfläche

Sz

Summe des größten Wertes der Spitzenhöhe und des größten Wertes der Senkenhöhe innerhalb des Definitionsbereichs

4.1.7

mittlere arithmetische Höhe

Sa

arithmetischer Mittelwert der absoluten Höhe innerhalb des Definitionsbereichs

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy,$$

wobei A der Definitionsbereich ist.

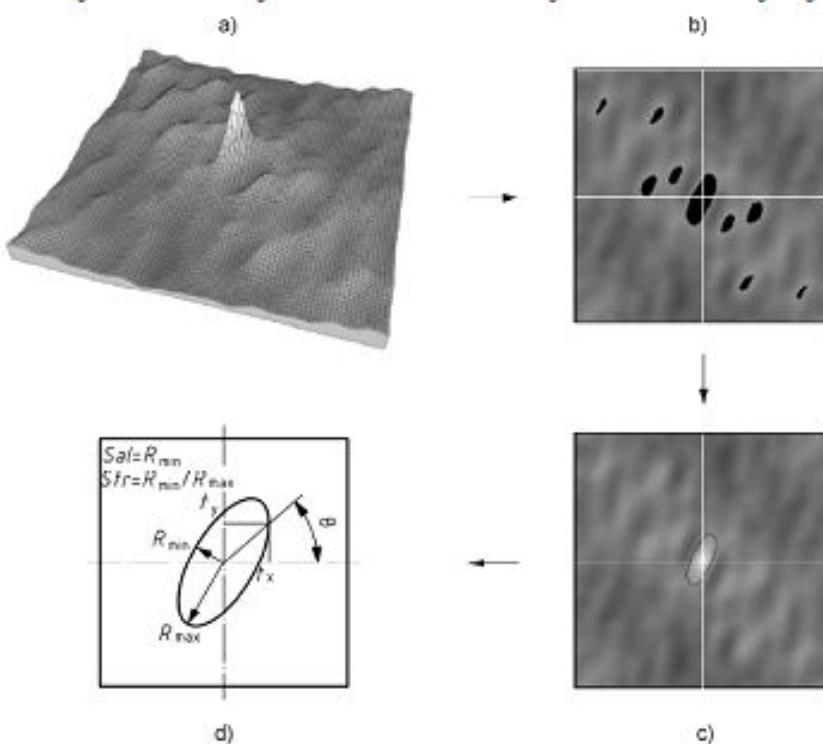
4.2 Räumliche Parameter

4.2.1

Autokorrelationslänge

*Sal*horizontaler Abstand der Autokorrelationsfunktion $ACF(x, y)$ mit dem schnellsten Abklingen auf einen vorgegebenen Wert s , mit $0 \leq s < 1$

$$Sal = \min_{(x, y) \in R} \sqrt{x^2 + y^2} \quad \text{where } R = \{(x, y) : ACF(x, y) \leq s\}$$

ANMERKUNG 1 Wenn nichts Anderes festgelegt ist, kann der Wert für s der Norm ISO 25178-3 entnommen werden.ANMERKUNG 2 Eine grafische Darstellung des Verfahrens zur Berechnung von Sal ist im Bild 2 gezeigt.

Legende

- a Autokorrelationsfunktion der Oberfläche
- b Schwelle für die Autokorrelationsfunktion bei s (die schwarzen Stellen liegen oberhalb der Schwelle)
- c Begrenzung der Schwelle des zentralen Schwellenanteils
- d Polarkoordinaten, welche zu Autokorrelationslangen in unterschiedlichen Richtungen führen

Bild 2 — Verfahren zur Berechnung von Sal und Sf

12.3 TEM-Aufnahmen

Die in den Kapiteln verwendeten TEM-Aufnahmen werden hier vergrößert und mit ihren entsprechenden Synthese-Parametern abgebildet (Abkürzungen: c = Precursor-Konzentration, T = Temperatur, t = Zeit, S = Tensid).

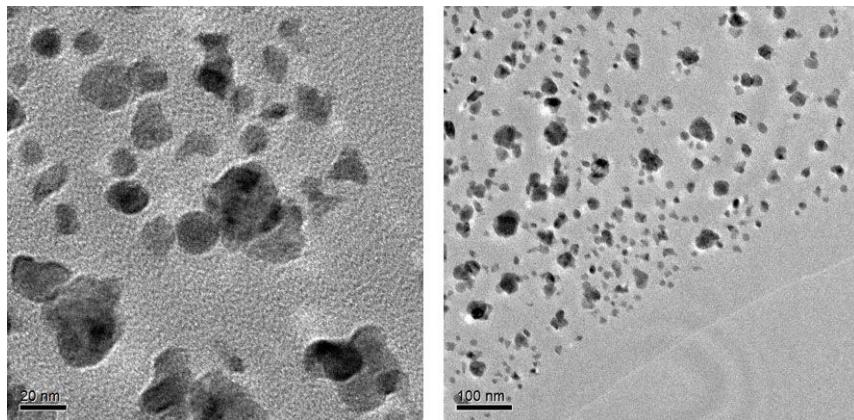


Abbildung 79: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

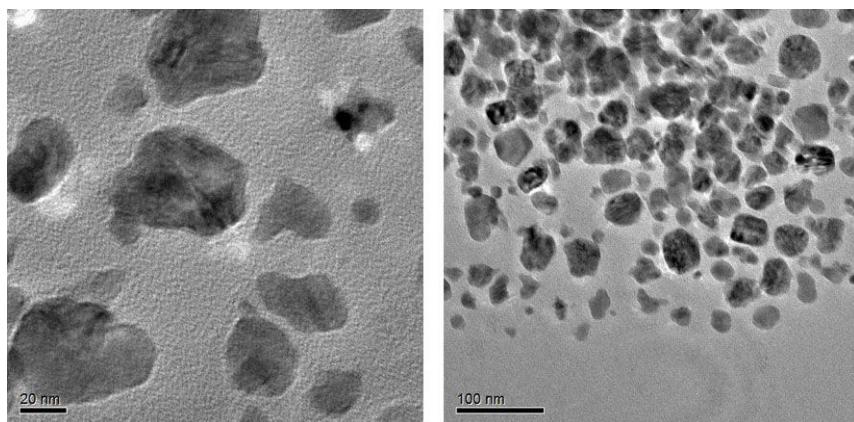


Abbildung 80: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 15 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

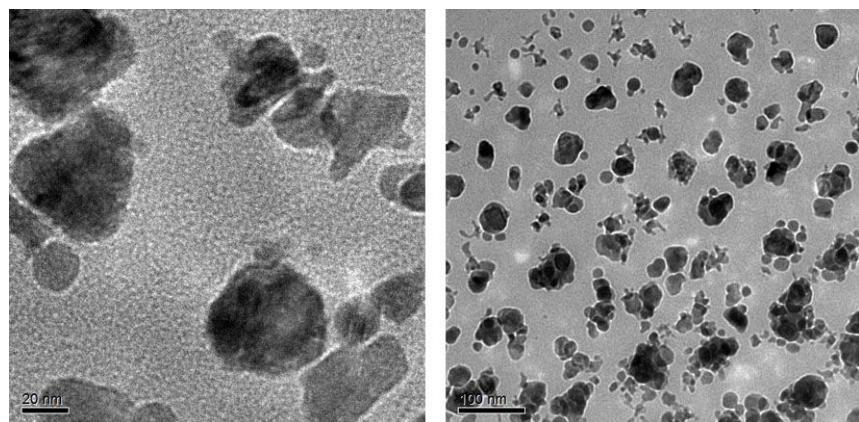


Abbildung 81: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

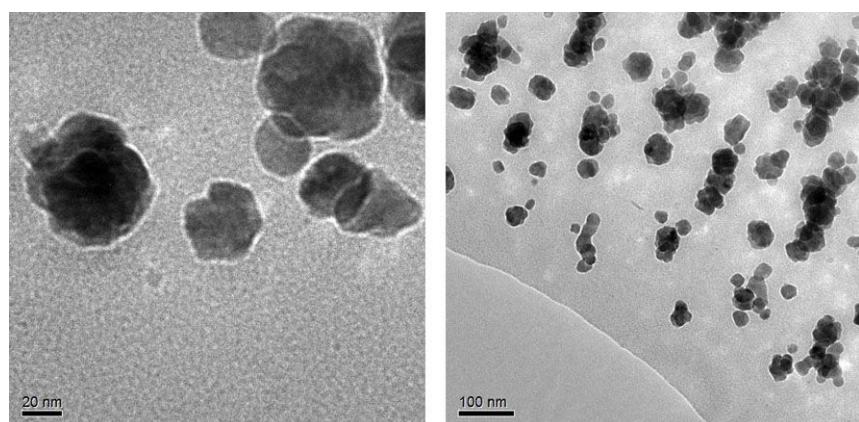


Abbildung 82: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

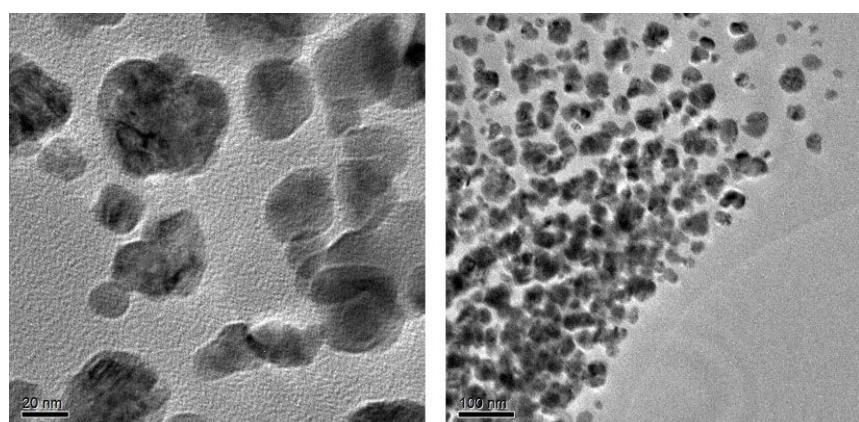


Abbildung 83: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

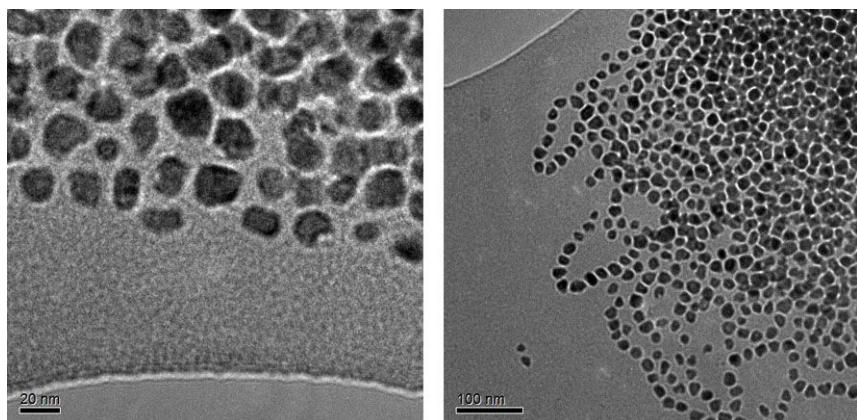


Abbildung 84: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

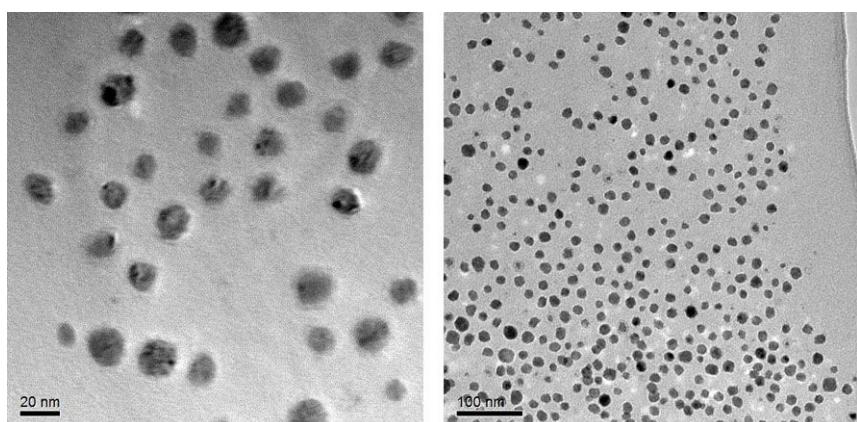


Abbildung 85: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

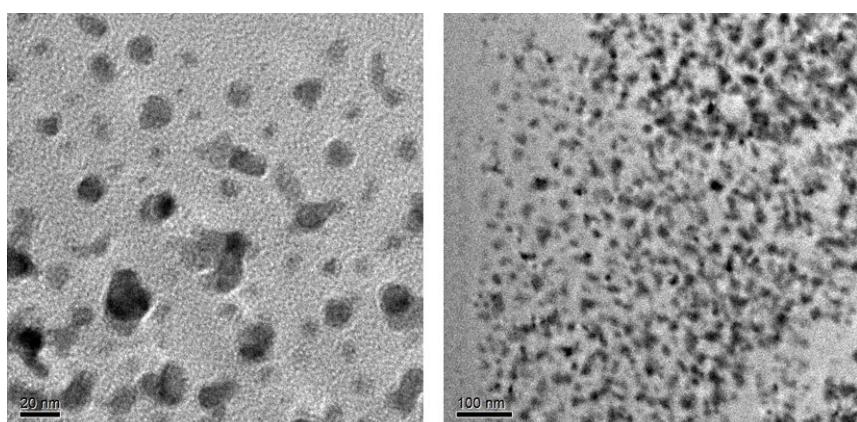


Abbildung 86: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

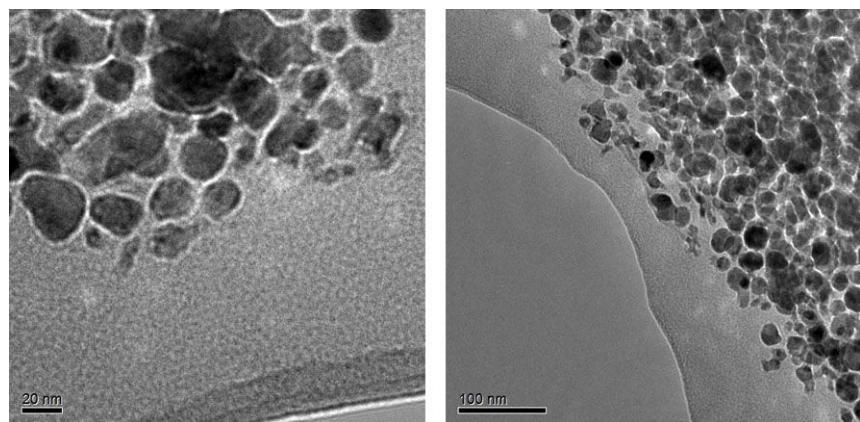


Abbildung 87: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $S = \text{Stearinsäure}$).

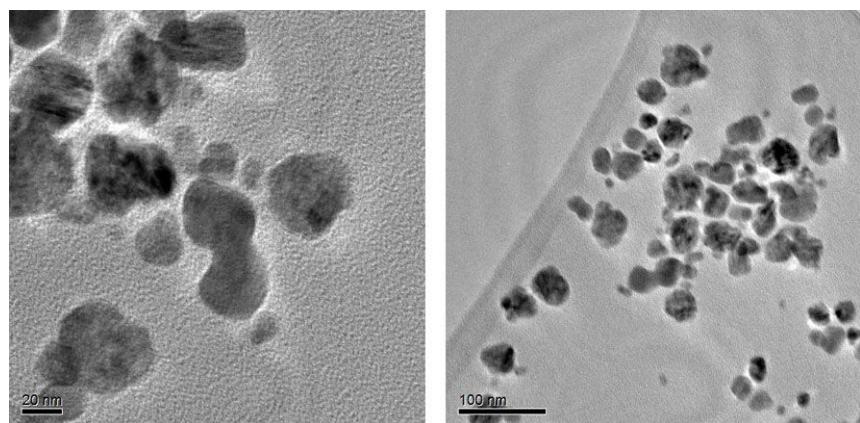


Abbildung 88: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40 \text{ min}$, $S = \text{Laurinsäure}$).

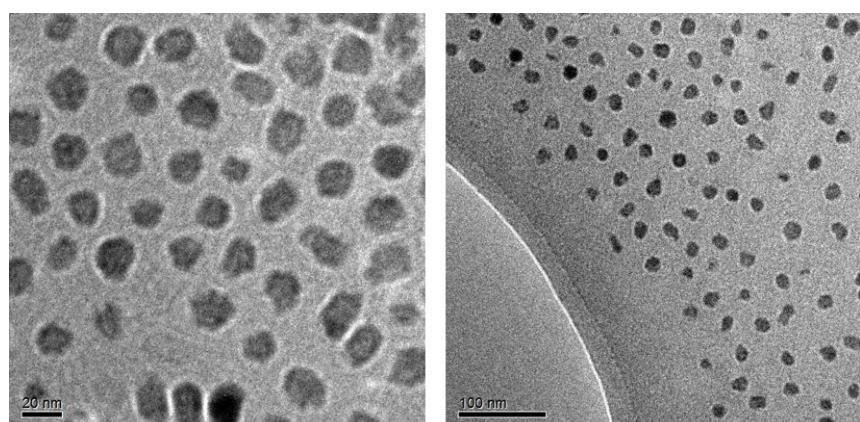


Abbildung 89: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$).

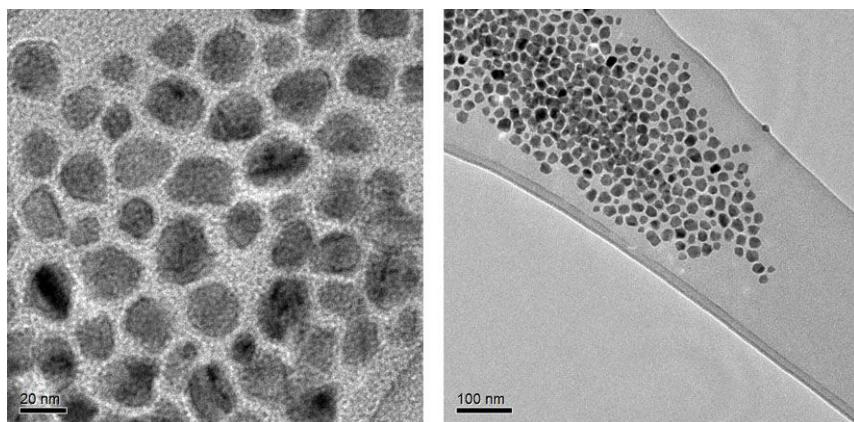


Abbildung 90: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 80 \text{ min}$).

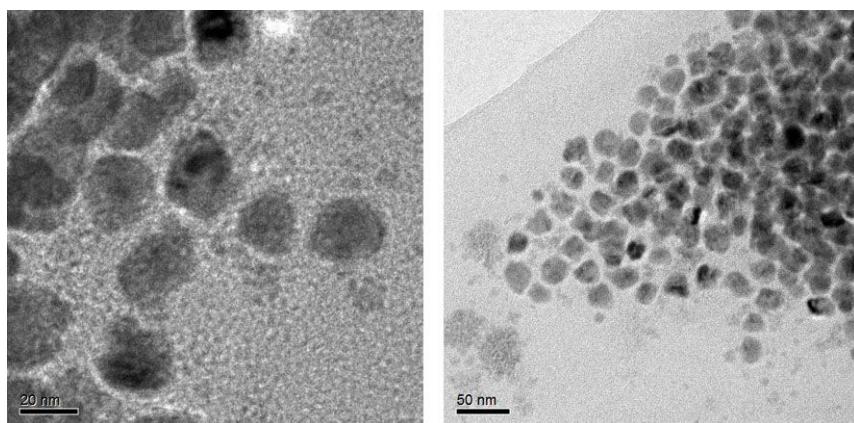


Abbildung 91: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$).

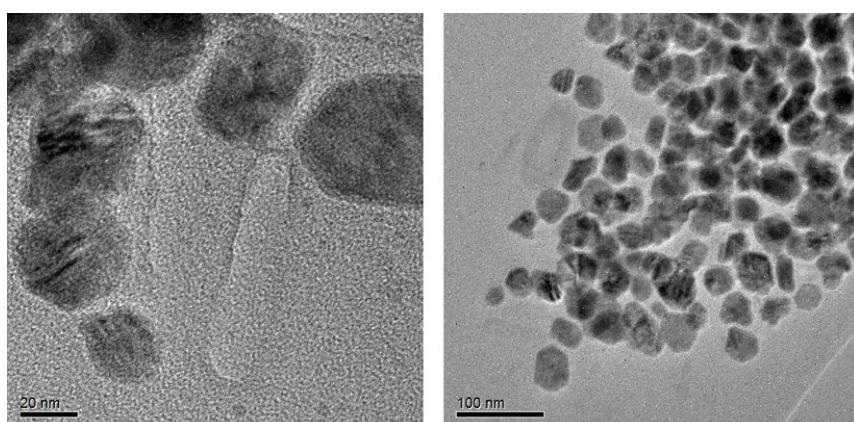


Abbildung 92: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1440 \text{ min}$).

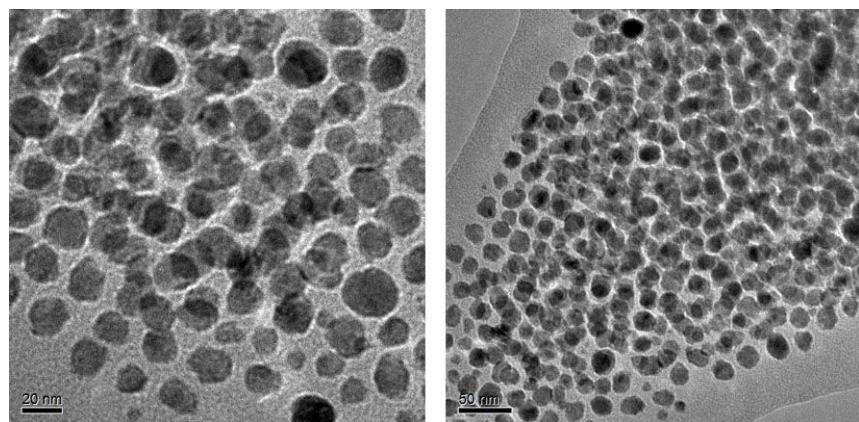


Abbildung 93: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 80 \text{ min}$).

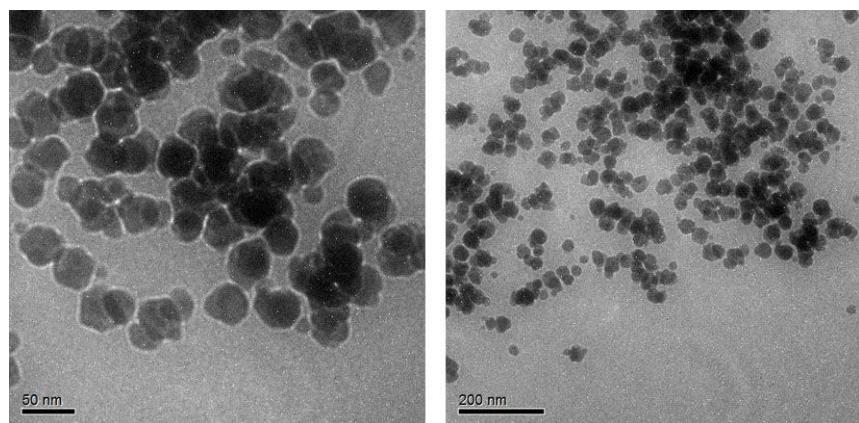


Abbildung 94: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 80 \text{ min}$).

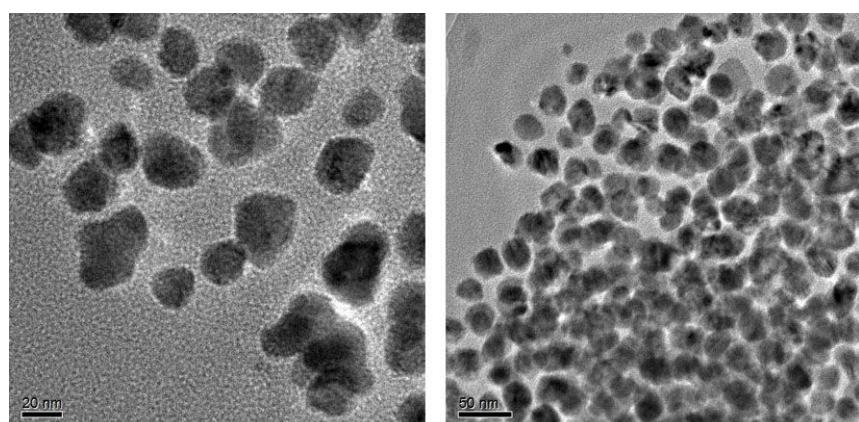


Abbildung 95: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese ($c = 40 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 80 \text{ min}$).

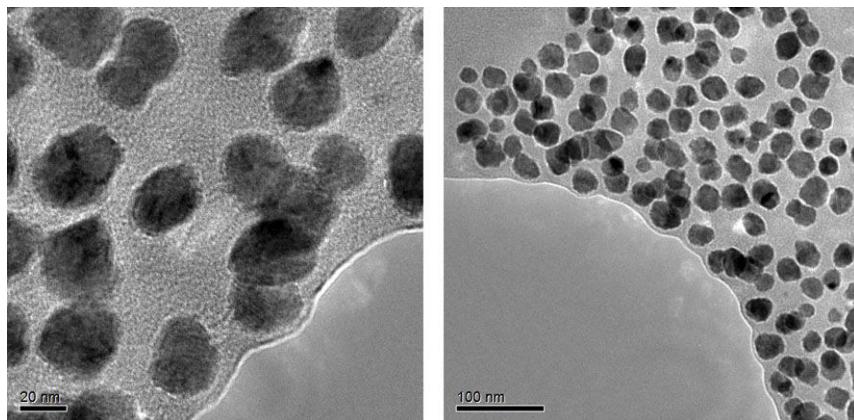


Abbildung 96: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese ($c = 60 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 80 \text{ min}$).

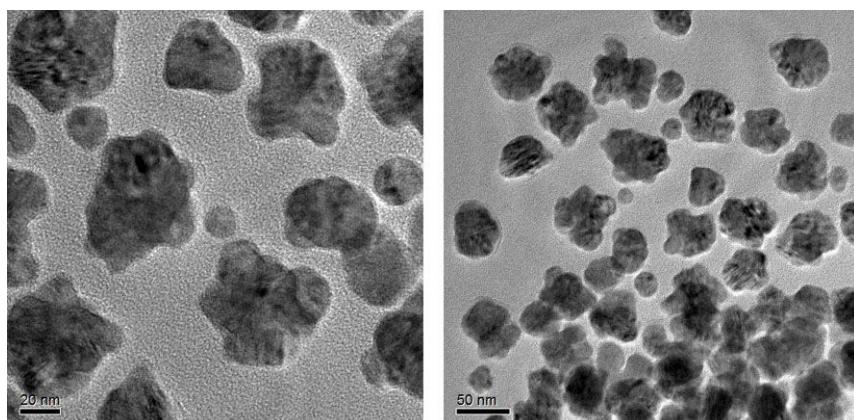


Abbildung 97: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese ($c = 120 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 80 \text{ min}$).

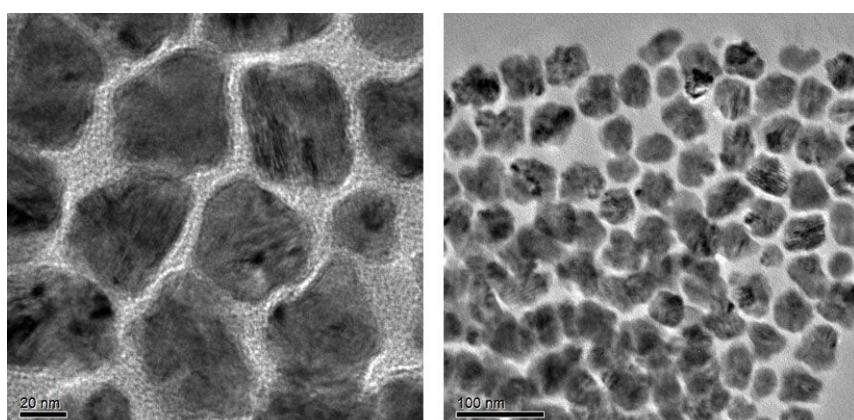


Abbildung 98: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Stearat-Synthese ($c = 160 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 160 \text{ min}$).

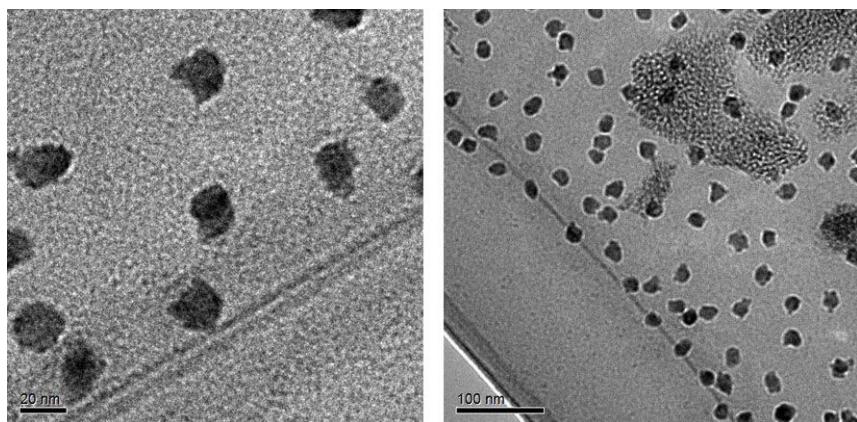


Abbildung 99: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 80 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

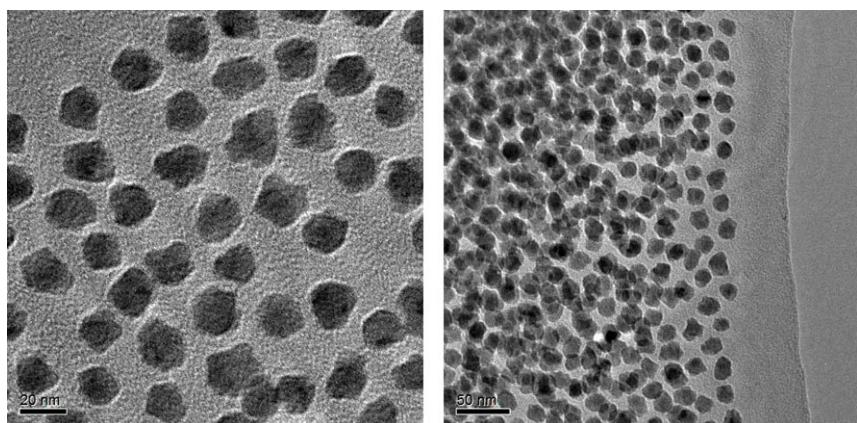


Abbildung 100: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 100 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

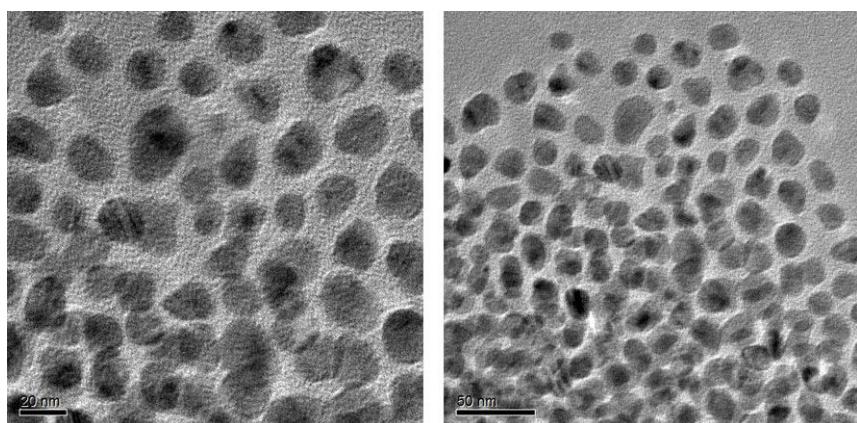


Abbildung 101: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 160 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

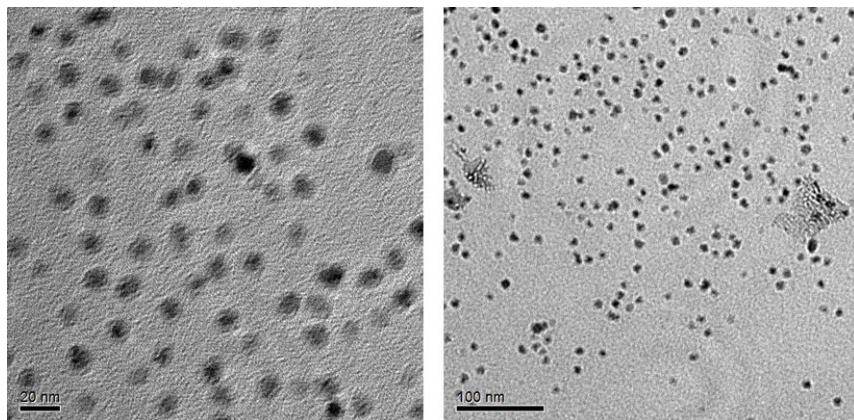


Abbildung 102: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese ($c = 40 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 160 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

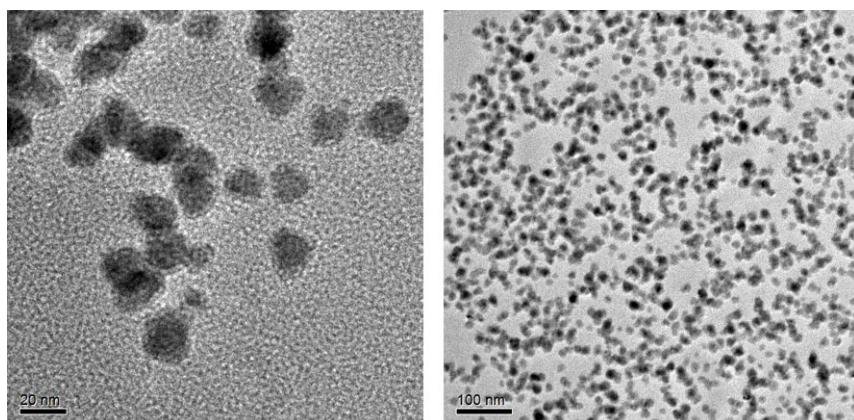


Abbildung 103: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese ($c = 60 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 160 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

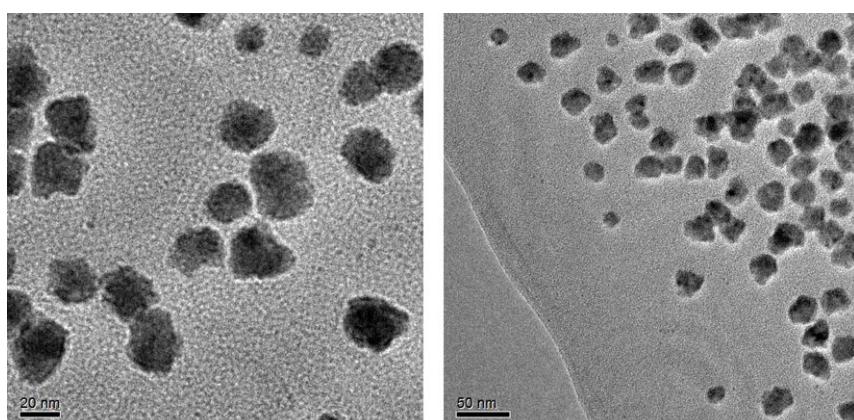


Abbildung 104: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese ($c = 120 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 160 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

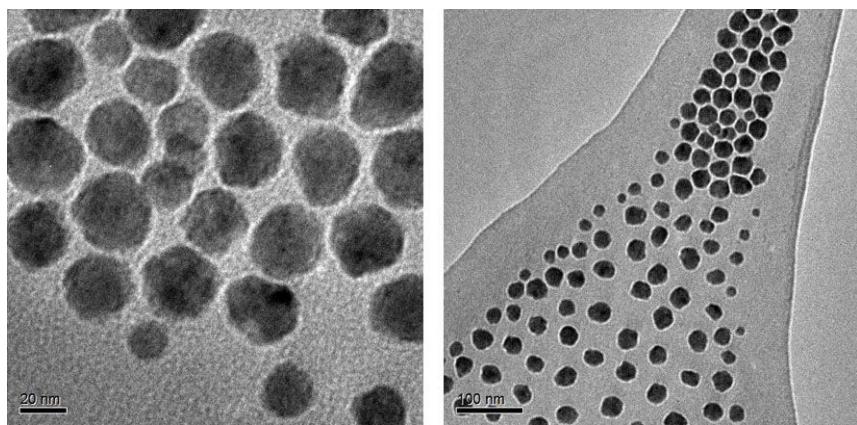


Abbildung 105: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese ($c = 160 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 160 \text{ min}$, $S = \text{Ölsäure}$).

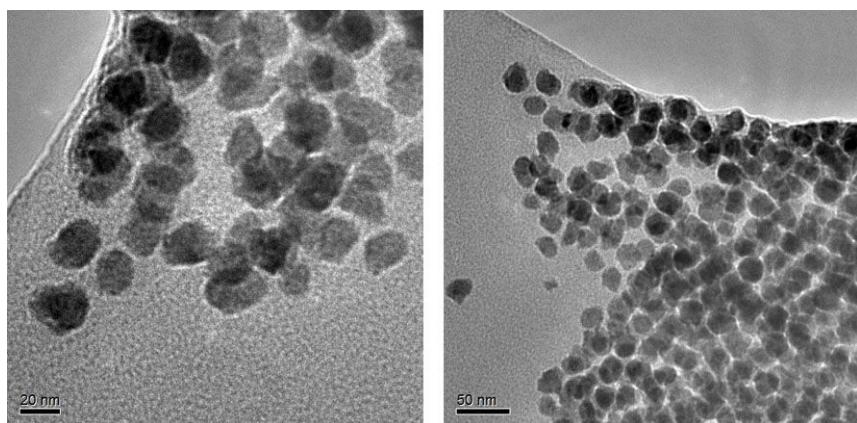


Abbildung 106: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 160 \text{ min}$, $S = \text{Stearinsäure}$).

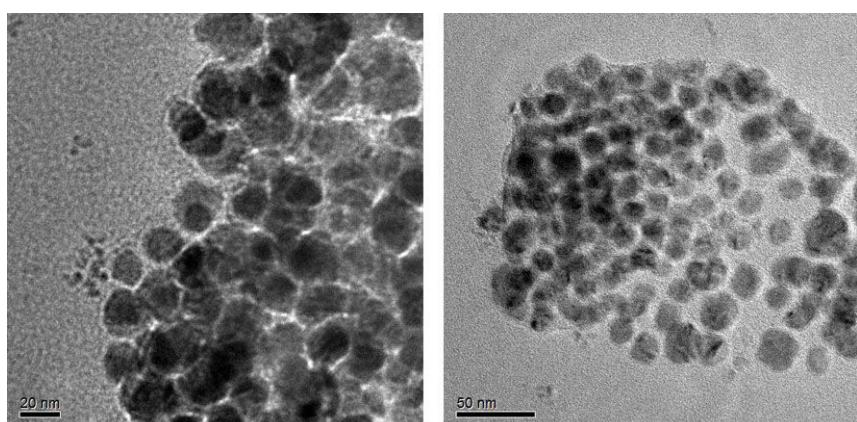


Abbildung 107: TEM-Aufnahmen von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese ($c = 80 \text{ mM}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 160 \text{ min}$, $S = \text{Laurinsäure}$).

12.4 Pulverdiffraktogramme

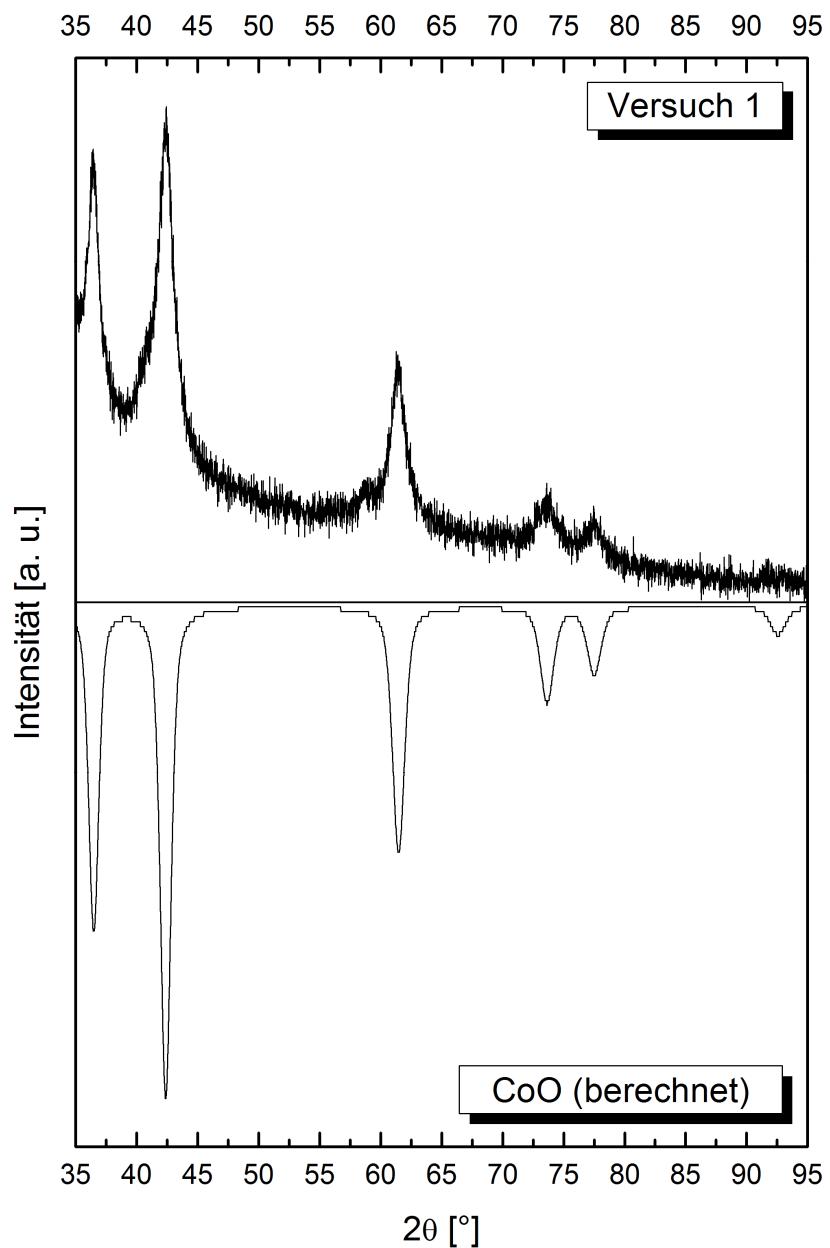


Abbildung 108: Pulverdiffraktogramm des Produkts von Versuch 1 aus Kapitel 4.6 und gespiegelt das berechnete Diffraktogramm von CoO.

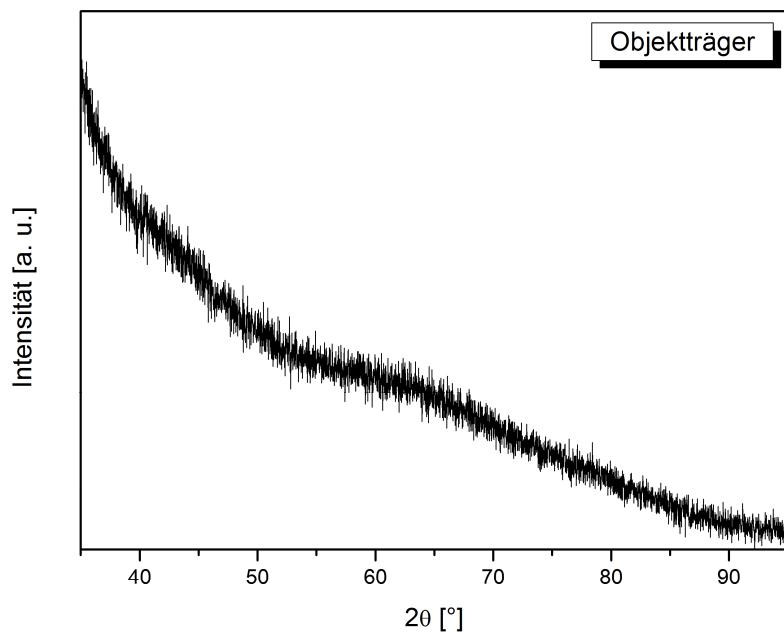


Abbildung 109: Pulverdiffraktogramm eines Objektträgers als Blindprobe.

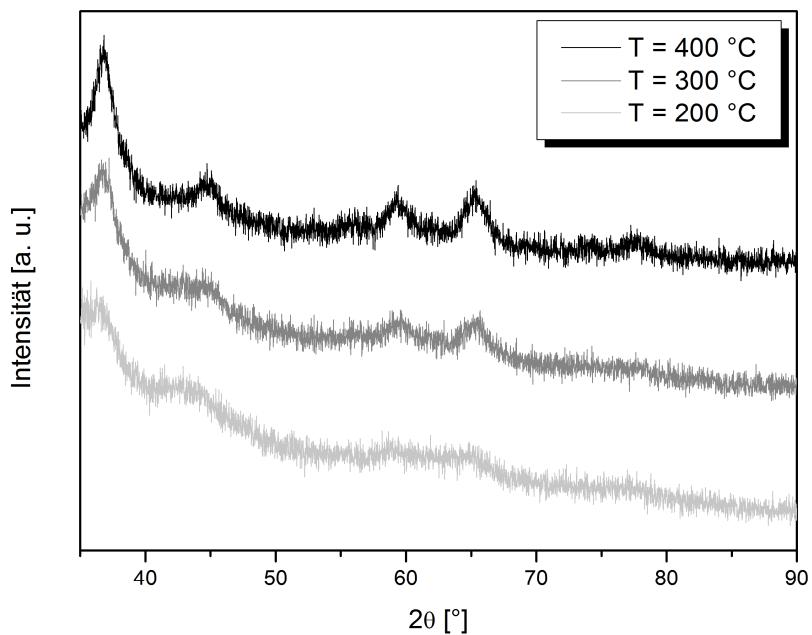


Abbildung 110: Pulverdiffraktogramme von Cobalt-Nanopartikeln unter O₂-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen für 2 h.

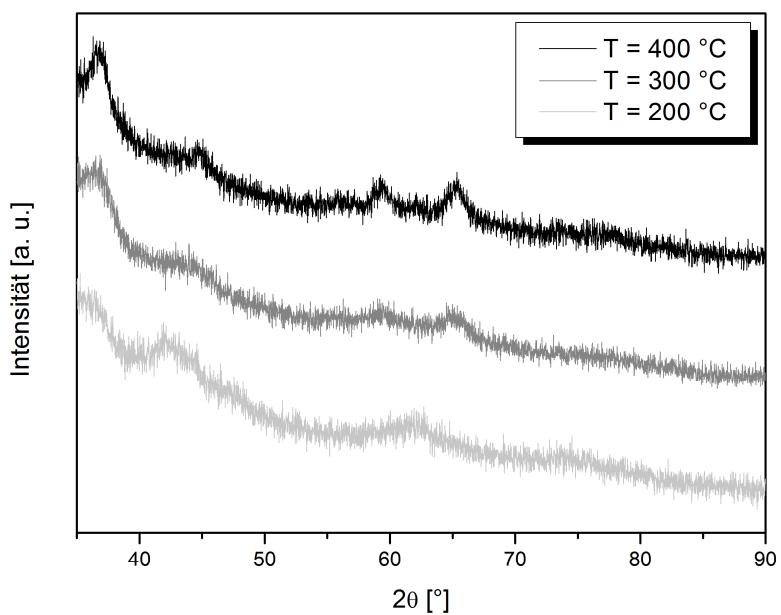


Abbildung 111: Pulverdiffraktogramme von Cobalt-Nanopartikeln unter O_2 -Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen für 20 min.

12.5 FTIR-Spektren

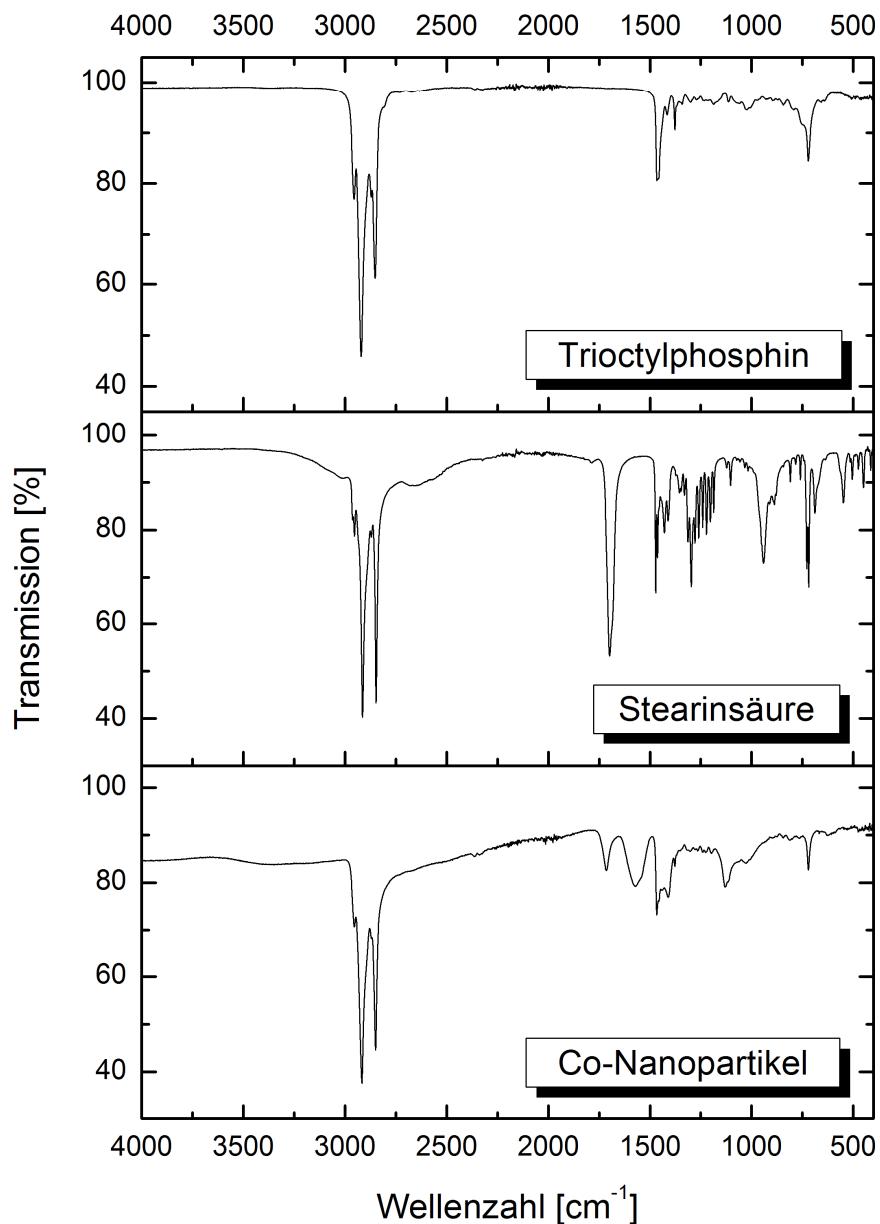


Abbildung 112: FTIR-Spektren von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese und den verwendeten Tensiden (Stearinsäure als Primär-Tensid).

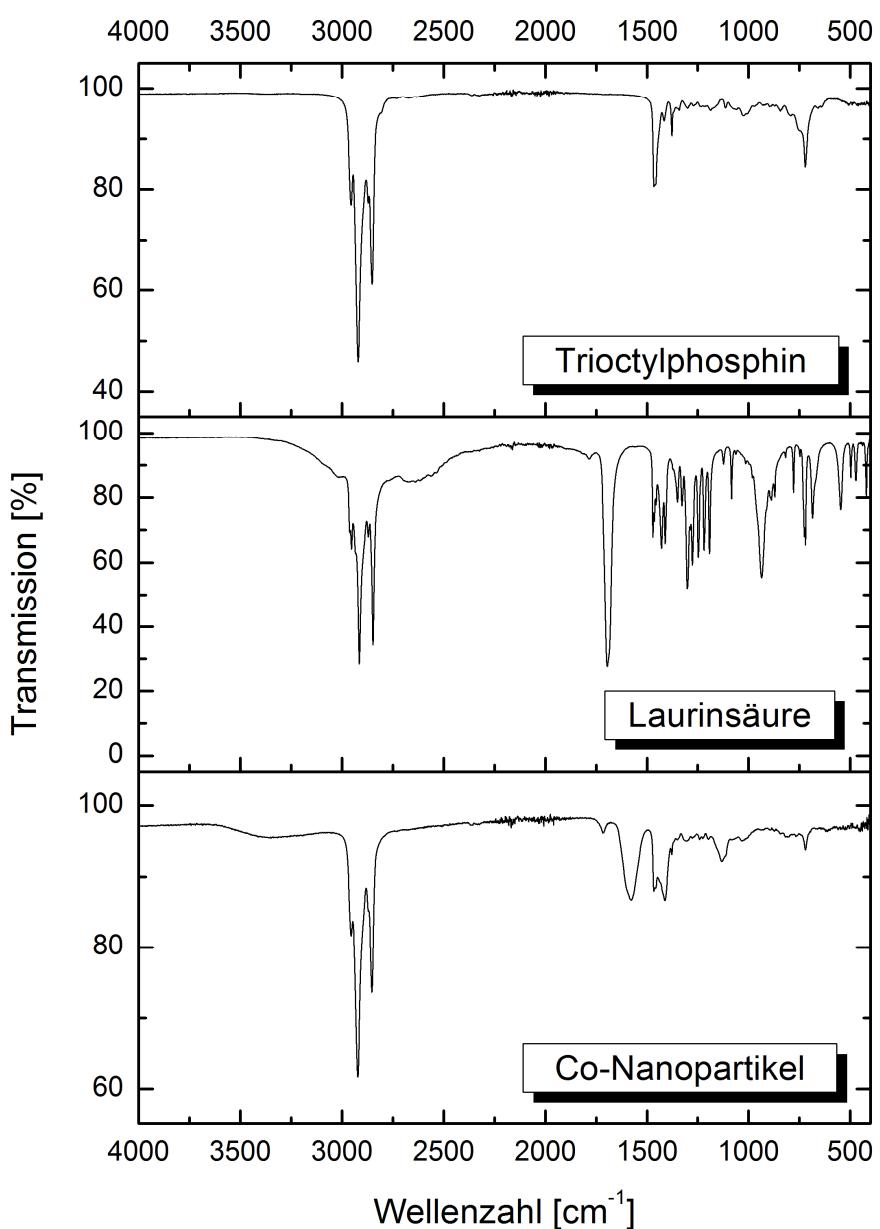


Abbildung 113: FTIR-Spektren von Cobalt-Nanopartikeln aus der Acetat-Synthese und den verwendeten Tensiden (Laurinsäure als Primär-Tensid).

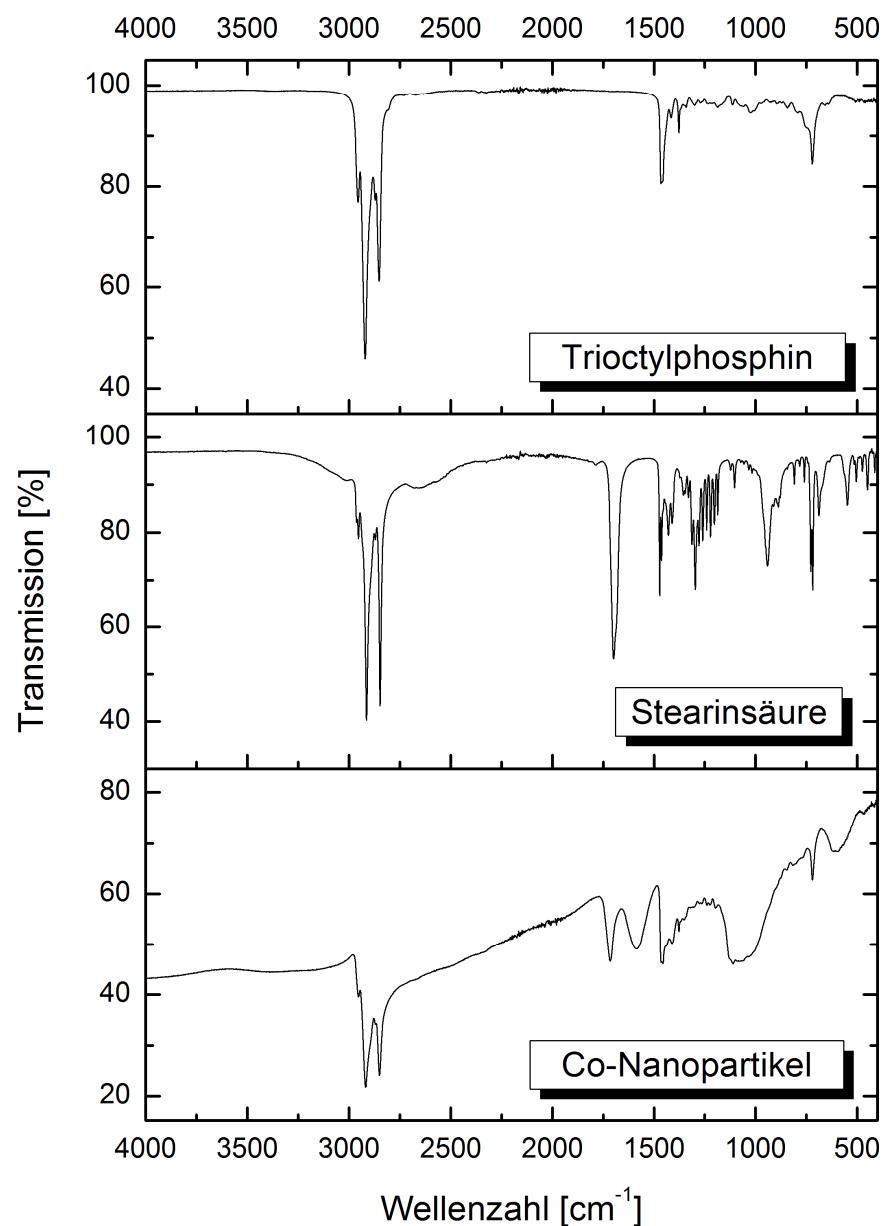


Abbildung 114: FTIR-Spektren von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese und den verwendeten Tensiden (Stearinsäure als Primär-Tensid).

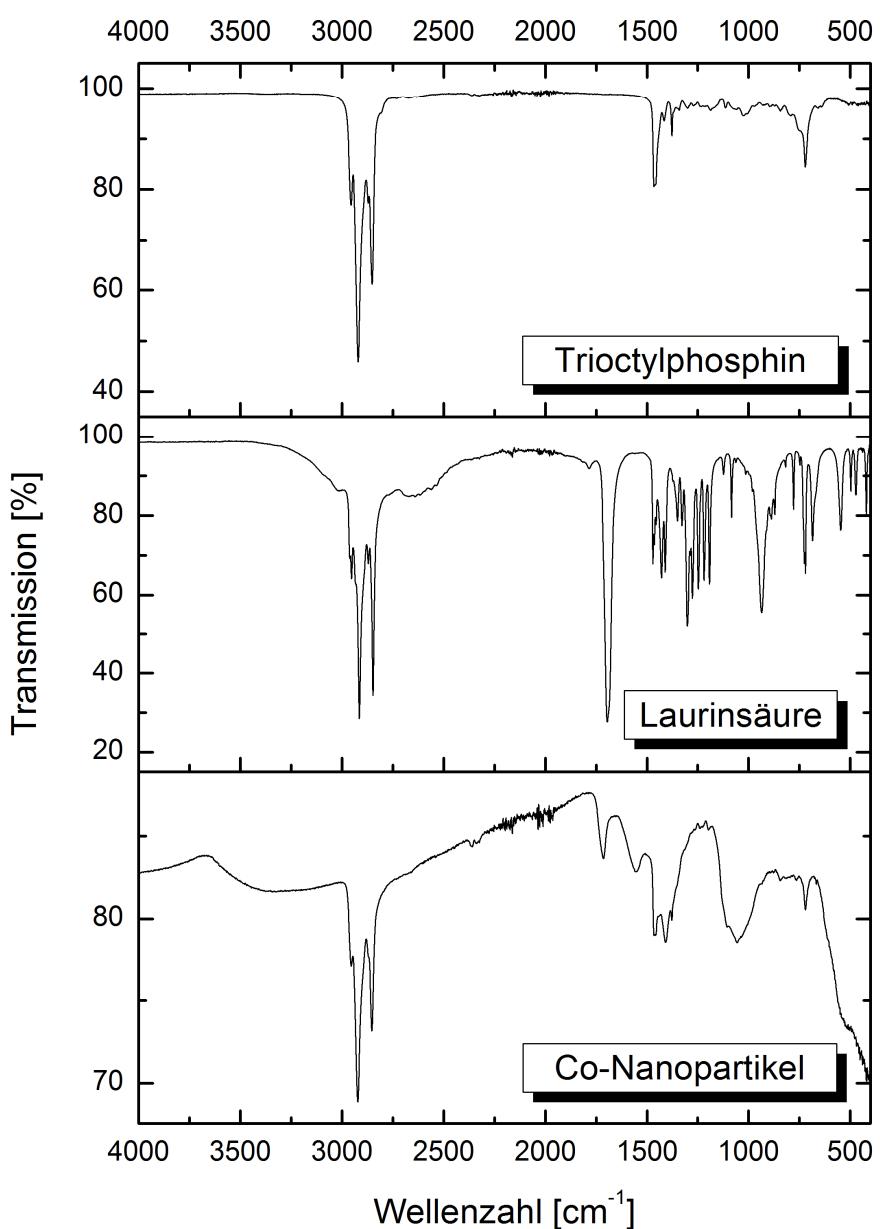


Abbildung 115: FTIR-Spektren von Cobalt-Nanopartikeln aus der Hydroxid-Synthese und den verwendeten Tensiden (Laurinsäure als Primär-Tensid).

12.6 Größenverteilungen

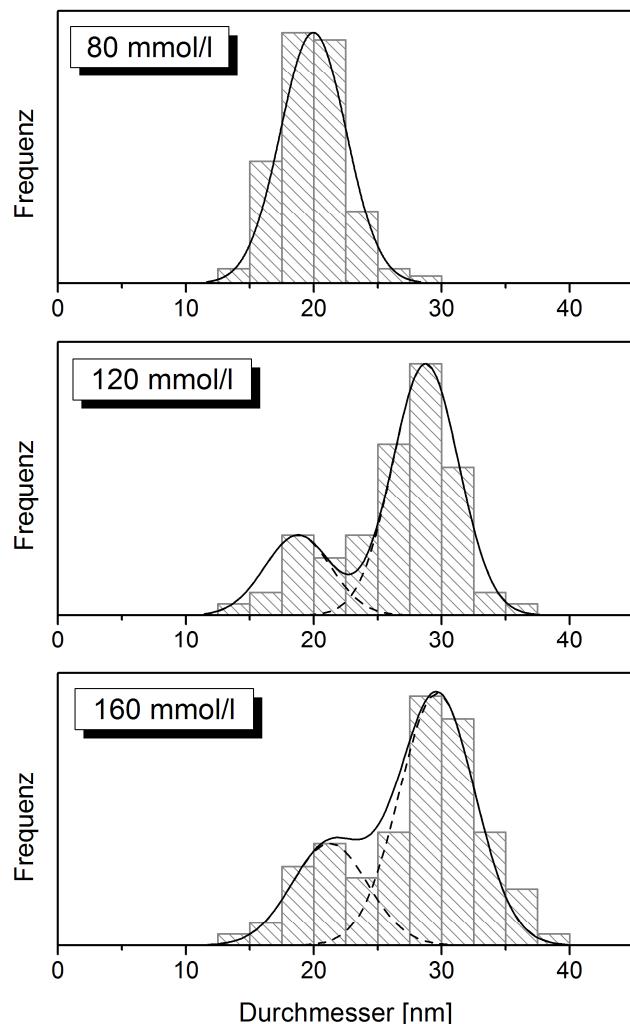


Abbildung 116: Größenverteilungen von c) (80 mM), d) (120 mM) und e) (160 mM) aus Versuchsreihe 6.2 unter Berücksichtigung von bimodalen Verteilungen bei d) und e).

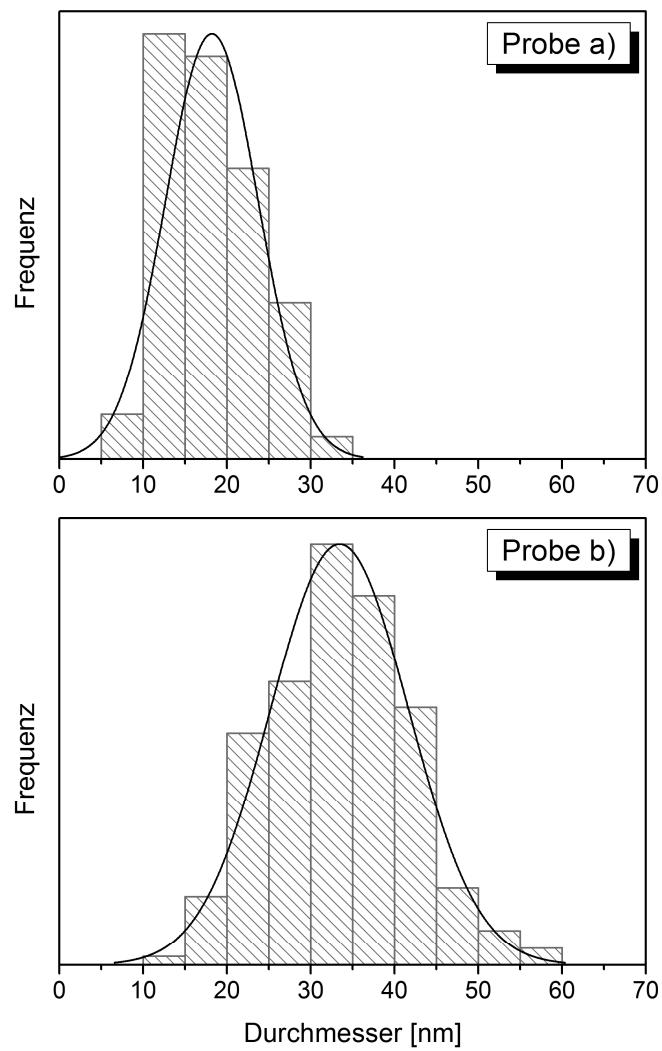


Abbildung 117: Größenverteilungen von Probe a) aus der Acetat-Synthese und b) aus der Stearat-Synthese.

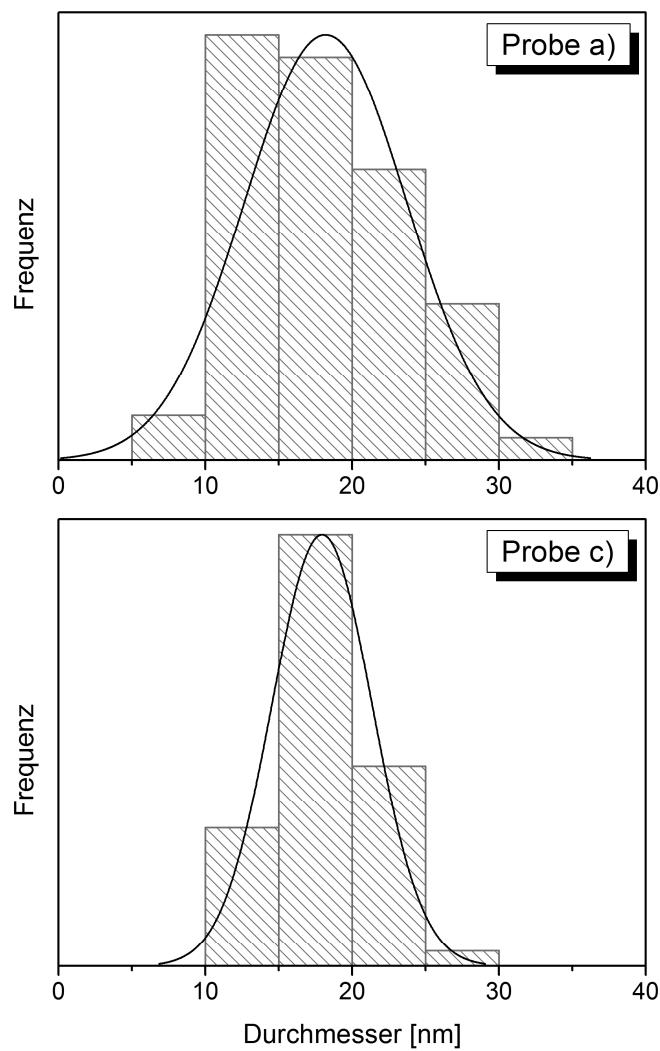


Abbildung 118: Größenverteilungen von a) Partikel aus der Acetat-Synthese in Vakuumfett und c) Partikel aus der Hydroxid-Synthese auf einem Si-Wafer in Paraffin.

13 Literaturverzeichnis

- [1] I. Capek, *Nanocomposite Structures and Dispersions: Science and Nanotechnology - Fundamental Principles and Colloidal Particles*, 1. Ed., Elsevier Science & Technology, **2006**.
- [2] Hambrock, J., Dissertation, *Nichtwässrige Nano-Kolloide - Halbleiter-, Metall- und Kompositpartikel aus Metallorganischen Precursoren*, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät Chemie, **2003**.
- [3] C. N. R. Rao, P. J. Thomas, G. U. Kulkarni, *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Application*, 1. Ed., Springer, **2007**.
- [4] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, 147, 145.
- [5] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, 17, 891.
- [6] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die moderne Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen.*, 2. Ed., Steinkopff Verlag, **1915**.
- [7] H. Fröhlich, *Physica* **1937**, 4, 406.
- [8] Feynman, R., Rede im California Institute of Technology, *There's Plenty of Room at the Bottom*, American Physical Societyaltech, **1959**.
- [9] C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T. A. Betley, *Mat. Res. Bull.* **2001**, December, 985.
- [10] M. Zahn, *J. Nanopart. Res.* **2001**, 3, 73.
- [11] A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, R. Felix, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 225, 118.
- [12] J. Dobson, *Drug Dev. Res.* **2006**, 67, 55.
- [13] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1242.
- [14] C. d. M. Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *small* **2005**, 1, 1152.
- [15] N. Taniguchi, *On the Basic Concept of Nano-Technology*, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, **1974**.
- [16] B. D. Fahlman, *Materials Chemistry*, 1. Ed., Springer, **2007**.

- [17] D. L. Feldheim, C. A. Foss, *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, 1. Ed., Marcel Dekker Inc., **2002**.
- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8. Ed., John Wiley & Sons, **2005**.
- [19] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, 1. Ed., Oxford University Press, **2001**.
- [20] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, 1. Ed., Kluwer Academic Publishers, **2003**.
- [21] <http://physics.scisolution.net/notes/magnetism/magnetism.htm> (23.09.2011).
- [22] P. A. Tipler, G. Mosca, *Physics for Scientist and Engineers*, 5. Ed., W. H. Freeman, **2003**.
- [23] D. L. Huber, *small* **2005**, 1, 482.
- [24] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, 1. Ed., John Wiley & Sons, **2001**.
- [25] G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*. Ed., Wiley-VCH, **2004**.
- [26] W. F. Brown, Jr., *Phys. Rev.* **1963**, 130, 1677.
- [27] S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. Deng, J. G. Louderback, L. A. Bloomfield, *Proceedings of the Science and Technology of Atomically Engineered Materials 1996, Singapore, World Scientific*, 325.
- [28] J. M. L. Billas, D. Gerion, A. Hirt, A. Chatelain, W. A. de Heer, *Proceedings of the Science and Technology of Atomically Engineered Materials 1996, Singapore, World Scientific*, 341.
- [29] F. Liu, M. R. Press, S. N. Khanna, P. Jena, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 6914.
- [30] H. Zeng, S. Sun, J. Li, Z. Wang, J. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 792.
- [31] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *Phys. Rev.* **1957**, 105, 904.
- [32] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, *Physics Reports* **2005**, 422, 65.
- [33] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8204.
- [34] F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D. C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, J. Etourneau, *Langmuir* **2002**, 18, 8209.
- [35] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 891.

- [36] B. Nakhjavan, M. N. Tahir, M. Panthöfer, H. Gao, T. Gasi, V. Ksenofontov, R. Branscheid, S. Weber, U. Kolb, L. M. Schreiber, W. Tremel, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8898.
- [37] Q. Chen, A. J. Rondinone, C. Chakoumakos, Z. John Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *194*, 1.
- [38] Y. Wang, R. Cheng, Z. Wen, L. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2942.
- [39] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, D. Talbot, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 293.
- [40] C. Srivastava, J. Balasubramanian, C. H. Turner, J. M. Wiest, H. G. Bagaria, G. B. Thompson, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 104310-01.
- [41] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989.
- [42] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090.
- [43] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480.
- [44] S. J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8581.
- [45] S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325.
- [46] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714.
- [47] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [48] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- [49] H. Reiss, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 482.
- [50] H. Grätz, *Scripta Materialia* **1997**, *37*, 9.
- [51] Y. De Smet, L. Deriemaeker, R. Finsy, *Langmuir* **1997**, *13*, 6884.
- [52] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- [53] D. S. Sidhaye, B. L. V. Prasad, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 755.
- [54] A. B. Smetana, K. J. Klabunde, C. M. Sorensens, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 521.

- [55] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensens, K. J. Klabunde, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 934.
- [56] S. I. Stoeva, K. J. Klabunde, C. M. Sorensens, I. Dragieva, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2305.
- [57] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensens, K. J. Klabunde, *Langmuir* **2002**, *18*, 7515.
- [58] A. C. S. Samia, J. A. Schlueter, S. J. Jiang, S. D. Bader, C.-J. Qin, X.-M. Lin, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5203.
- [59] A. C. S. Samia, K. Hyzer, J. A. Schlueter, C.-J. Qin, S. J. Jiang, S. D. Bader, X.-M. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4126.
- [60] L. E. Euliss, S. G. Grancharov, S. O'Brien, T. J. Deming, G. D. Stucky, C. B. Murray, G. A. Held, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1489.
- [61] R. Hong, N. O. Fischer, T. Emrick, V. M. Rotello, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4617.
- [62] Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukenik, G. Markovich, *Langmuir* **2001**, *17*, 7907.
- [63] M. Kim, Y. Chen, Y. Liu, X. Peng, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1429.
- [64] Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodríguez-González, L. M. Liz-Marzán, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7420.
- [65] A. H. Lu, W. C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bonnemann, F. Schüth, *Chem. Commun.* **2005**, 98.
- [66] N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Möhwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 621.
- [67] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. E. Carpenter, C. J. O'Connor, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 26.
- [68] D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1617.
- [69] D. P. Dinega, M. G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1788.
- [70] V. F. Puntes, K. M. Krishnan, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2187.
- [71] V. F. Puntes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115.
- [72] H. Shaoa, Y. Huanga, H. Leeb, Y. J. Suhb, C. O. Kima, *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *304*, e28.
- [73] C. Petit, M. P. Pilani, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1805.

- [74] C. B. Murray, S. Sun, W. Gascherl, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* **2001**, 45, 47.
- [75] Cayron, C., Dissertation, *TEM Study of Interfacial Reactions and Precipitation Mechanisms in Al₂O₃ Short Fibers or SiC Particles Reinforced Al-4Cu-1Mg-0.5Ag Squeeze-Cast Composites*, Lausanne, EPFL, **2000**.
- [76] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*, 1. Ed., VCH, **1997**.
- [77] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6c/TEM_ray_diag2.basic.de.png (30.09.2011).
- [78] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 1. Ed., Springer, **2005**.
- [79] R. E. Dinnebier, S. L. J. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, 1. Ed., The Royal Society of Chemistry, **2008**.
- [80] P. Scherrer, *Goettinger Nachrichten* **1918**, 2, 98.
- [81] R. Jenkins, R. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, 1. Ed., John Wiley & Sons, **1996**.
- [82] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 1. Ed., Addison-Wesley Publishing, **1956**.
- [83] D. A. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8. Ed., Brooks/Cole, **2004**.
- [84] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, 1. Ed., Wiley-VCH, **2003**.
- [85] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Ed., Thieme, **2005**.
- [86] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Desing's Magnetic Property Measurement System*, 1. Ed., Quantum Design, **1994**.
- [87] R. L. Fagaly, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, 77, 101101.
- [88] Zech, O., Dissertation, *Ionic Liquids in Microemulsions - a Concept to Extend the Conventional Thermal Stability Range of Microemulsions*, Universität Regensburg, Chemie und Pharmazie, **2010**.
- [89] Müller, A., Praktikumsskript, *Lichtstreuung an Nanomaterialien*, Universität Köln, Department Chemie, **2010**.

- [90] <http://de.wikipedia.org/wiki/Rasterkraftmikroskop> (08.10.2011).
- [91] N. Yao, Z. L. Wang, *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, 1. Ed., Kluwer Academic Publishers, **2005**.
- [92] G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Chem. Mater.* **2002**, *15*, 486.
- [93] X. C. Jiang, W. M. Chen, C. Y. Chen, S. X. Xiong, A. B. Yu, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 32.
- [94] A. Seelig, J. Seelig, *Biochemistry* **1977**, *16*, 45.
- [95] R. Tadmor, R. E. Rosensweig, J. Frey, J. Klein, *Langmuir* **2000**, *16*, 9117.
- [96] X. Teng, H. Yang, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 774.
- [97] B. D. Hall, R. Monot, *Comput. Phys.* **1991**, *5*, 414.
- [98] N. Pinna, *Prog. Coll. Pol. Sci. S.* **2005**, *130*, 239.
- [99] N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong, V. P. Dravid, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 383.
- [100] T. V. Vijaya Kumar, S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *247*, 275.
- [101] M. Mohamed, S. Halawy, M. Ebrahim, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1994**, *41*, 387.
- [102] F. W. Heaton, N. Uri, *J. Lipid Res.* **1961**, *2*, 152.
- [103] P. K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, R. Raman, V. Choudhary, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 236.
- [104] Q. Liu, X. Guo, Y. Li, W. Shen, *Langmuir* **2009**, *25*, 6425.
- [105] Q. Liu, X. Guo, Y. Li, W. Shen, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 1407.
- [106] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
- [107] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700.
- [108] B. K. H. Yen, N. E. Stott, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1858.
- [109] A. G. Kanaras, C. Sönnichsen, H. Liu, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2164.
- [110] P. D. Cozzoli, E. Snoeck, M. A. Garcia, C. Giannini, A. Guagliardi, A. Cervellino, F. Gozzo, A. Hernando, K. Achterhold, N. Ciobanu, F. G. Parak, R. Cingolani, L. Manna, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1966.

- [111] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, R. L. Frost, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 111.
- [112] C. Nethravathi, S. Sen, N. Ravishankar, M. Rajamathi, C. Pietzonka, B. Harbrecht, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11468.
- [113] R. G. Delaplane, J. A. Ibers, J. R. Ferraro, J. J. Rush, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1920.
- [114] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, B. Gérard, J. M. Tarascon, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 955.
- [115] H. T. Yang, C. M. Shen, Y. K. Su, T. Z. Yang, H. J. Gao, Y. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4729.
- [116] R. Pauthenet, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 8187.
- [117] G. Cheng, D. Romero, G. T. Fraser, A. R. Hight Walker, *Langmuir* **2005**, *21*, 12055.
- [118] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, 1. Ed., McGraw-Hill, **2003**.
- [119] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Ed., Walter de Gruyter, **2004**.
- [120] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Ed., Walter de Gruyter, **2007**.
- [121] M. Lenglet, J. Lopitaux, L. Terrier, P. Chartier, J. Koenig, E. Nkeng, G. Poillerat, *J. Phys. IV France* **1993**, *03*, C9.
- [122] B. Chattopadhyay, J. C. Measor, *J. Mater. Sci.* **1969**, *4*, 457.
- [123] N. Gonchukova, S. Ratushnyak, *Glass Phys. Chem.* **2009**, *35*, 555.
- [124] N. Doan, K. Kontturi, C. Johans, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350*, 126.
- [125] Hanemann, T., Habilitationsschrift, *Polymerbasierte Mikro- und Nanokomposite für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik*, Forschungszentrum Karlsruhe, **2005**.
- [126] <http://www.techniklexikon.net/d/kompositmaterialien/kompositmaterialien.htm> (23.11.2011).
- [127] S. Sun, S. Anders, H. F. Hamann, J. U. Thiele, J. E. E. Baglin, T. Thomson, E. Fullerton, C. B. Murray, B. D. Terris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2884.
- [128] J. Gass, P. Poddar, J. Almand, S. Srinath, H. Srikanth, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 71.
- [129] technical note MRK 656-01, *Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes*, Malvern Instruments Ltd., **2011**.

- [130] G. D. J. Phillies, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 1049A.
- [131] A. Guinier, *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, 1. Ed., W. H. Freeman, **1963**.
- [132] B. D. Hall, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 1666.
- [133] J. B. Cohen, *Ultramicroscopy* **1990**, 34, 41.