

# 1 Einleitung

Metalloxide stellen eine große Verbindungsklasse in der anorganischen Chemie dar. Diese finden aufgrund ihrer meist hohen Gitterenergie und der damit einhergehenden Temperaturstabilität ein breites Anwendungsspektrum. Die Bindung zwischen Metall und Sauerstoff reicht von vorwiegend ionisch bis hin zu kovalent (z. B. MgO bis  $\text{TeO}_2$ ).<sup>[1]</sup> Die vielfältige Einsetzbarkeit kann anhand zahlreicher Beispiele belegt werden. So wird  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  als Wirtsgitter für  $\text{Ce}^{3+}$ -Kationen eingesetzt, um den Leuchtstoff YAG:Ce herzustellen.<sup>[2]</sup>  $\text{TiO}_2$  findet als Halbleiter in der Photokatalyse und in Solarzellen Verwendung.<sup>[3]</sup> Die Halbleiter  $\text{WO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  werden in der Sensorik benutzt, um Gase wie beispielsweise CO oder NO zu detektieren.<sup>[4,5]</sup> Als Substrat in der Abgaskatalyse ist  $\text{CeO}_2$  ein etabliertes Metalloxid.<sup>[6]</sup>

Zur Erweiterung der Eigenschaften von Metalloxiden besteht die Möglichkeit, diese in metastabilen Partikelmorphologien herzustellen. Definitionsgemäß bedeutet metastabil, dass der Zustand einer Substanz zwar stabil ist gegenüber kleineren äußeren Veränderungen, nicht jedoch gegenüber großen.<sup>[7]</sup> In diesem Sinne gelten Metalloxide in besonderen Partikelmorphologien, wie beispielsweise Hohlkugeln, als metastabil. Hohlkugeln können durch eine äußere Temperatureinwirkung zerstört werden, wobei sie in das thermodynamisch stabilste Volumenmaterial umgewandelt werden. Trotz dieses Nachteils ist die herausfordernde Synthese von Hohlkugeln, aufgrund der damit einhergehenden Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, erstrebenswert.<sup>[8]</sup> Insbesondere ist die Erhöhung der spezifischen Oberfläche in der Katalyse maßgeblich, bei der Metalloxide als Substrat für Edelmetallnanopartikel eingesetzt werden.

Zu den Synthesemethoden zur Herstellung nanoskaliger Hohlkugeln zählen die Kirkendall-Methode, die Mikroemulsionsmethode und die Templatmethode.<sup>[9]</sup> Die Kirkendall-Methode stellt spezielle Anforderungen an die verwendbaren Substanzen, sodass sie nicht in allen Fällen eingesetzt werden kann.<sup>[9,10]</sup> Dagegen kann bei der Mikroemulsionsmethode ein breites Spektrum an Substanzen eingesetzt werden. Jedoch führt eine niedrige Konzentration zu einer geringen Ausbeute an Hohlkugeln. Für die Templatsynthese von Hohlkugeln werden typischerweise Template eingesetzt, die anschließend aus den Hohlkugeln gebrannt oder gätzt werden müssen.<sup>[11]</sup> Dieser Entfernungsprozess kann zur Agglomeration und zum Kollabieren der Hohlkugeln führen, wodurch die zuvor generierte, hohe spezifische Oberfläche wieder verringert wird.<sup>[9]</sup>

Unbekannte metastabile Halogenidometallat-Verbindungen können darüber hinaus über neue Synthesewege aus Metalloxiden durch Reaktionen nahe Raumtemperatur generiert werden. Aufgrund der hohen Gitterenergie von Metalloxiden sind diese in konventionellen Lösungsmitteln (z. B. Wasser, Methanol, Toluol) nicht oder nur mäßig löslich. Zur Entwicklung einer Synthesestrategie bei Raumtemperatur ist es unumgänglich, ein geeignetes Lösungsmittel für Metalloxide zu finden.

Mögliche Lösungsmittel für Metalloxide stellen Ionische Flüssigkeiten dar. Hierbei handelt es sich per Definition um Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C, wobei viele bereits bei Raumtemperatur flüssig sind.<sup>[12]</sup> Daher können einige Unterschiede im Lösungsverhalten im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln beobachtet werden. So werden Ionen in konventionellen Lösungsmitteln durch Lösungsmittelmoleküle solvatisiert. In Ionischen Flüssigkeiten dagegen kann das Lösen von Salzen als reaktiver Vorgang betrachtet werden. Dadurch entsteht während des Lösens eine neue Multikomponenten Ionische Flüssigkeit, was in einem deutlich veränderten Lösungsverhalten resultiert.<sup>[13,14]</sup> Darüber hinaus können durch die Vielzahl möglicher Kationen- und Anionenkombinationen physikalische und chemische Eigenschaften passend auf die Ionischen Flüssigkeiten zugeschnitten werden. Beispielsweise kann der Schmelzpunkt der Ionischen Flüssigkeit durch Asymmetrie des organischen Kations gesenkt werden. Mittels einer Variation des Anions der Ionischen Flüssigkeit kann unter anderem die Lewis-Azidität sowie die Oxophilie angepasst werden. Infolgedessen eröffnet sich ein weites Spektrum an neuen, möglichen Synthesewegen zur Bildung metastabiler Phasen.

Es sind erste Ansätze bekannt, in denen Metalloxide in Ionischen Flüssigkeiten gelöst und umgesetzt werden. Beispielsweise wird  $V_2O_5$  in einer Ionischen Flüssigkeit mit einem Butylpyridinium-Kation ( $[BPy]^+$ ) und Tetrachloroaluminat-Anion ( $[AlCl_4]^-$ ) gelöst und reagiert zur Verbindung  $[BPy]_4[V_2O_4Cl_{12}]$ .<sup>[15]</sup> Ein weiteres Beispiel ist  $Ag_2O$ , welches in einer auf Imidazoliumkationen basierenden Ionischen Flüssigkeit gelöst wird, die Imidazoliumkationen deprotoniert und zu einem Metall-Carben-Komplex reagiert.<sup>[16]</sup> Jedoch ist die Reaktivität der Metalloxide in Ionischen Flüssigkeiten noch nicht ausreichend erforscht, um gezielte Reaktionen durchführen zu können.<sup>[17]</sup>

Ziel dieser Arbeit war die Erarbeitung von Synthesekonzepten zur Herstellung von nanoskaligen Metalloxid-Hohlkugeln über lösliche Template sowie die Lösung und Umsetzung von Metalloxiden in Ionischen Flüssigkeiten. Die entstehenden Morphologien beziehungsweise Verbindungen wurden charakterisiert, auf ihre Eigenschaften untersucht und auf mögliche Anwendungen getestet.

## 2 Analytische Methoden

### 2.1 Röntgenbeugung

Die Kristallstruktur einer Probe lässt sich mit Hilfe der Röntgenbeugung aufklären. Als Röntgenstrahlung bezeichnet man die Strahlung im Bereich von  $0,1 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$ . Diese Strahlung wird verwendet, um Röntgenbeugungsexperimente durchzuführen. Dafür muss zuerst ein Röntgenstrahl erzeugt werden. Dies geschieht indem man an einer Wolfram-Kathode, die unter Vakuum steht, eine Spannung anlegt (30-60 kV). Dabei werden vom Wolfram Elektronen emittiert, die dann auf eine geeignete Metall-Kathode (meist Cu, Mo) auftreffen. Durch die Interaktion mit den Elektronen, wird das Metall (meist Cu oder Mo) ionisiert. Daraufhin werden Röntgenquanten emittiert. Aus einer kernnahen Schale wird ein Elektron herausgeschlagen und mit einem Elektron aus einer energetisch höheren Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Schalen wird als elementspezifische Röntgenstrahlung emittiert. Des Weiteren können Elektronen im elektrischen Feld abgebremst werden und kinetische in elektrische Energie umwandeln, sodass Bremsstrahlung entsteht. Da die Elektronen unterschiedlich stark abgebremst werden, entsteht ein breites Spektrum, welches als weiße Röntgenstrahlung bezeichnet wird. Um Röntgenbeugung an einem kristallinen Material durchführen zu können, wird monochromatische Röntgenstrahlung benötigt. Am häufigsten wird  $K_\alpha$ -Strahlung verwendet. Um  $K_\beta$ - und Bremsstrahlung herauszufiltern, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen kann  $K_\beta$ -Strahlung durch geeignete Filter entfernt werden. Als Filter werden Metalle verwendet, deren Röntgenabsorptionskante oberhalb der von der Energie von  $K_\beta$ , aber unterhalb der von  $K_\alpha$  ist. Im Falle von Cu ist dies eine Ni-Folie. Der Vorteil der Filter ist, dass kaum Energie verloren geht. Jedoch wird die  $K_\beta$ -Strahlung nicht vollständig entfernt. Zum anderen kann man mit Hilfe einer Einkristallplatte, zum Beispiel aus Graphit oder Quarz, den Röntgenstrahl monochromatisieren. Diese Platte muss so orientiert sein, dass nur für eine Wellenlänge, beispielsweise  $K_\alpha$ -Strahlung, konstruktive Interferenz auftritt.<sup>[18]</sup> Der Vorteil dieser Methode ist, dass  $K_\beta$ -Strahlung vollständig entfernt wird, jedoch sind diese Monochromatoren teurer. Nachdem der Strahl monochromatisiert wurde, muss dieser, um die Divergenz zu verringern, noch mit Hilfe eines Kollimators parallelisiert werden. Danach trifft der Strahl auf die Probe und wird von der Elektronenhülle der Atome gebeugt.

## Bragg-Gleichung

Wenn ein monochromatischer Röntgenstrahl auf ein Atom trifft, wird er an dessen Elektronenhülle gebeugt. In Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\theta$  und dem Netzebenenabstand  $d$  kann bestimmt werden, ob es zu konstruktiver Interferenz kommt. Anhand trigonometrischer Beziehungen, die in Abbildung 2.1 gezeigt sind, wird erkenntlich, dass der Gangunterschied, welcher  $2d \sin\theta$  entspricht, ein ganzzahliges Vielfaches von  $\lambda$  sein muss. Der Gangunterschied ist in dieser Grafik grün markiert.<sup>[19]</sup> Wenn es zu konstruktiver Interferenz kommt, werden entweder Beugungspunkte (Einkristalldiffraktometrie) oder Beugungsringe (Pulverdiffraktometrie) detektiert.

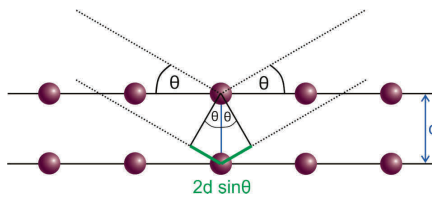


Abbildung 2.1: Graphische Herleitung der Beugungsbedingung der Bragg-Gleichung nach [19].

Zur mathematischen Beschreibung wird angenommen, dass das Gitter aus periodisch angeordneten Gitterpunkten besteht. Die Gitterpunkte bilden parallele Ebenen, die sogenannten Netzebenen. Aus dieser Herleitung folgt Gleichung 2.1. Je nachdem, ob der Röntgenstrahl an einem Pulver oder an einem Einkristall gebeugt wurde, wird in Pulverdiffraktometrie und in Einkristalldiffraktometrie unterschieden.

$$(2.1) \quad n \cdot \lambda = 2d \sin\theta$$

- $n$  Beugungsordnung
- $\lambda$  Wellenlänge
- $d$  Netzebenenabstand
- $\theta$  Beugungswinkel

## Einkristalldiffraktometrie

Mit Hilfe der Einkristalldiffraktometrie lässt sich die Struktur und die Zusammensetzung eines Kristalls bestimmen. Um einen Einkristall handelt es sich, wenn der Festkörper in alle drei

Raumrichtungen periodisch aufgebaut ist, eine sogenannte Fernordnung hat.<sup>[18,19]</sup> Jedoch ist kein Einkristall perfekt, Baufehler sind stets vorhanden. Diese Baufehler werden auch als Mosaikblöcke bezeichnet. Bei einem „guten“ Kristall sind die Winkelbeträge gegen die diese Blöcke verkippt und sind im Bereich von 0,1–0,2°. Es ist notwendig, so viele Beugungspunkte wie möglich zu detektieren. Dies wird durch das Rotieren des Kristalls erfüllt.

Danach wird die gestreute Strahlung detektiert. Demnach wird die Streuintensität gemessen, die proportional zum Quadrat des Strukturfaktors ist (Gleichung 2.2). Der Strukturfaktor ist des Weiteren die Fourier-Transformierte der Elektronendichte  $\rho$  (Gleichung 2.3).

$$(2.2) \quad I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

$I_{hkl}$	Intensität
$F_{hkl}$	Strukturfaktor

$$(2.3) \quad \rho = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hX+kY+lZ)}$$

$\rho$	Elektronendichte
$h, k, l$	Miller'sche Indices

Anhand der Miller'schen Indices ( $hkl$ ) im reziproken Raum, kann man nach einer Messung die Raumgruppe durch Indizieren der Reflexe bestimmen. Die Beziehung von realem Raum und reziproken Raum ist, für das orthorhombische System, in den Gleichungen 2.4, 2.5 und 2.6 gezeigt. Es wurde das orthorhombische System als Beispiel gewählt, da die mathematischen Beziehungen durch die Winkel von 90° nicht zu kompliziert sind.

$$(2.4) \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$a, b, c$	Gitterparameter
$h, k, l$	Miller'sche Indices

$$(2.5) \quad d^* = \frac{1}{d}, \quad a^* = \frac{1}{a}, \quad b^* = \frac{1}{b}, \quad c^* = \frac{1}{c}$$

$d$	Netzebenenabstand
$a^*, b^*, c^*$	reziproke Gitterparameter
$d^*$	reziproker Netzebenenabstand

$$(2.6) \quad d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2}$$

Gleichung 2.6 ist im Vergleich zu Gleichung 2.4 deutlich vereinfacht. Die Basisvektoren (100), (010) und (001) ergeben die reziproke Elementarzelle. Wird diese vervielfacht, entsteht das

*reziproke Gitter.* Die hier dargestellten Beziehungen werden komplexer, wenn man sich in einem schiefwinkligen Gittersystem befindet. Die Elementarzelle ist die kleinste Volumeneinheit, die sich im Kristall periodisch wiederholt. Es gibt sieben verschiedene Kristallsysteme (triklin, monoklin, orthorhombisch, tetragonal, trigonal, hexagonal, kubisch). In Kombination mit den sogenannten *zentrierten* Zellen ergeben sich 14 *Bravais*-Gitter. Damit die Symmetrie vollständig beschrieben werden kann, müssen die möglichen Symmetrien innerhalb der Zelle noch beachtet werden. Diese werden als Raumgruppen bezeichnet, es gibt insgesamt 230 mögliche Raumgruppen im dreidimensionalen Raum.

Um das Beugungsbild nun einer bestimmten Struktur, bzw. die Intensitäten der Beugungspunkte bestimmten Atomen zuordnen zu können, muss man folgende Bedingungen beachten. Zum einen ist die Intensität abhängig von der Elektronendichte des Atoms. Je schwerer das Atom, desto höher ist die Elektronendichte und desto intensiver ist der Reflex. Zum anderen ist die Intensität auch abhängig vom Beugungswinkel  $\theta$ . Je größer der Beugungswinkel, desto geringer die Intensität. Diese Abhängigkeit erklärt, warum man Wasserstoff-Atome nur mit sehr geringer Genauigkeit oder gar nicht lokalisieren kann. Des Weiteren ist das Atom nicht starr, sondern schwingt und zwar langsamer als das Auftreffen der Röntgenstrahlen ( $10^{-18}$  s zu  $10^{-14}$  s). Aufgrund dessen erscheint das Atom in einer Kristallstruktur größer.<sup>[18,19]</sup> Da die Auslenkungsfaktoren ( $U$ ), durch z.B. die Bindungssituation, nicht isotrop sondern anisotrop sind, ergibt sich Gleichung 2.7:

$$(2.7) \quad f' = f_i \cdot \exp\left\{-8\pi^2 U \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right\}$$

$f$	Atomparameter
$f_i$	isotroper Atomparameter
$U$	Auslenkungsfaktor
$\theta$	Einfallswinkel
$\lambda$	Wellenlänge

Für eine vollständige Strukturlösung ist es wichtig zu beachten, dass man zwar die Streuintensität kennt, jedoch nicht die Amplitude, welche Informationen über die Phase enthält. Stark vereinfacht ist dies das *Phasenproblem*. Damit man das *Phasenproblem* lösen kann, benötigt man ein *Strukturmodell*. Jenes *Strukturmodell* kann über die *Patterson-Methode* oder die *Direkte Methode* ansatzweise gelöst werden. Nachdem man ein Strukturmodell entwickelt hat, ist die Lösung der Struktur jedoch noch nicht vollständig. Um eine vollständige Strukturlösung zu erhalten, muss man die Lösung verfeinern. Dabei werden die gemessenen Reflexe solange mit dem *Strukturmodell* verglichen und angepasst, bis die Strukturfaktoren den kleinsten Unterschied aufweisen. Diese Methode nennt sich *Methode der kleinsten Fehlerquadrate*.

Um das Strukturmodell mit dem gemessenen Datensatz zu vergleichen, werden die *Zuverlässigkeitswerte* ( $R$ -Werte) berechnet.<sup>[18,19]</sup> Der konventionelle  $R$ -Wert wird wie folgt berechnet:

$$(2.8) \quad R = \frac{\sum_{hkl} \Delta_1}{\sum_{hkl} |F_o|} = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$R$  R-Wert (*Residual*)  
 $F_o$  beobachteter Strukturfaktor  
 $F_c$  berechneter Strukturfaktor

Wenn man den  $R$ -Wert mit 100 multipliziert erhält man die prozentuale Abweichung des Strukturmodells der gemessenen Daten. In den konventionellen  $R$ -Wert gehen die Gewichte aus der Strukturverfeinerung nicht mit ein. Um diese miteinzubeziehen gibt es den gewichteten  $R$ -Wert ( $wR$ ). Dabei gehen die minimalisierten Fehlerquadratsummen mit in die Rechnung ein, womit der  $wR$ -Wert der genauere ist. Der gewichtete  $R$ -Wert kann quadriert werden ( $wR_2$ ), wodurch er sensitiver auf Fehler / Veränderungen im Strukturmodell reagiert:

$$(2.9) \quad wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta_1^2}{\sum_{hkl} w F_o^2}}$$

$wR$  gewichteter R-Wert (*Residual*)  
 $F_o$  beobachteter Strukturfaktor  
 $F_c$  berechneter Strukturfaktor

$$(2.10) \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta_2^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}}$$

Ein weiterer Gütefaktor ist der „*Goodness of Fit*“,  $Goof$ . Bei diesem Wert gehen mit  $m-n$  (mit  $m$  = Zahl der Reflexe und  $n$  = Zahl der Parameter) auch die Überbestimmungen der Strukturparameter ein (s. Gleichung 2.11).<sup>[18,19]</sup>

$$(2.11) \quad Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{m - n}}$$

$Goof$  Goodness of Fit  
 $m$  Zahl der Reflexe  
 $n$  Zahl der Parameter

Der  $Goof$  sollte bei einem richtigen Strukturmodell einen Wert um 1 annehmen. Des Weiteren sollen die  $wR$ - und  $R$ -Werte kleiner gleich 0,15 bzw. 0,05 sein.

Um eine röntgendiffraktrometrische Messung durchführen zu können muss man zunächst einen geeigneten Kristall auswählen. Dies erkennt man zum einen daran, dass der Kristall transparent ist, zum anderen löscht ein Einkristall in eine bestimmte Richtung polarisiertes Licht aus. Die Kristalle werden an einem, mit einem Mikroskop ausgestatteten, Handschuhkasten separiert und mit Inertöl überschichtet. Danach wird der Kristall auf den Goniometerkopf montiert. Die ei-

gentliche Messung erfolgt, nach Zentrierung des Kristalls, mit einem *IPDSII*-Diffraktometer der Firma *Stoe & CIE (Darmstadt)* bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Als Röntgenquelle dient Mo, die Mo- $K_{\alpha}$  Wellenlänge beträgt  $71,07\text{ pm}$ . Die Röntgenstrahlung wird mit einem Graphit-Einkristall monochromatisiert. Nach der Messung werden die Kristallflächen mit Hilfe einer CCD-Kamera ausgemessen, damit eine spätere Absorptionskorrektur möglich ist. Die Indizierung der Reflexe und die Bestimmung der Zelle erfolgte mit dem Programm *X-Area*.<sup>[20]</sup> Die nachfolgende Strukturbestimmung und Verfeinerung wurde mit dem Programmpaket *SHELXTL* durchgeführt.<sup>[21–23]</sup> Zur Darstellung der Strukturen wurde das Programm *Diamond* verwendet.<sup>[24]</sup> Um Kristallstrukturen miteinander zu vergleichen wurden die Datenbanken *CAS (Chemical Abstracts Service)*, *CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center)* und *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)* verwendet.

### Pulverdiffraktometrie

Bei der Pulverdiffraktometrie wird häufig das *Debye-Scherrer*-Verfahren angewendet, bei dem in Transmission gemessen wird. Dabei trifft der monochromatische Röntgenstrahl auf eine, wie die Methode schon sagt, Pulverprobe. Da bei einem Pulver die einzelnen Kristallite im Raum zufällig angeordnet sind, erhält man keine Beugungspunkte, sondern Beugungsringe.<sup>[25]</sup> Anhand von Referenzspektren, die in einer Datenbank gespeichert sind (z.B. *ICDD, International Center for Diffraction Data*), kann man die Spektren einer Struktur zuordnen.

In dieser Arbeit wurde ein *STADI-MP*-Diffraktometer der Firma *Stoe & CIE (Darmstadt)* verwendet. Dieses wurde mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung betrieben. Monochromatisiert wurde die Strahlung mit einem Ge-Einkristall. Als Röntgenröhre wurde eine *Long Fine Focus PW 2783/00* verwendet, diese wurde bei einer Spannung von  $40\text{ kV}$  und einer Stromstärke von  $40\text{ mA}$  betrieben.

Die Proben wurden in Transmission gemessen. Dabei wurde das Pulver zunächst gemörsert, danach auf eine Acetatfolie der Firma *Stoe & CIE (Darmstadt)* aufgebracht und mit Scotch-Tape der Firma *Scotch* versiegelt.



## 2.2 Elektronenmikroskopie

Um sehr kleine Partikel visualisieren zu können, wurde bereits im 17./18. Jahrhundert ein Lichtmikroskop entwickelt. Dieses erreichte eine 200–300-fache Vergrößerung. Mit Hilfe eines Linsensystems wird sichtbares Licht verwendet, um Strukturen / Partikel zu vergrößern. Dabei hängt die maximal mögliche Vergrößerung gemäß *E. Abbe* von der Wellenlänge des Lichts ab (s. Gleichung 2.12).<sup>[26]</sup>

$$(2.12) \quad d = 0,61 \frac{\lambda}{n \cdot \sin\alpha}$$

$d$  maximale Auflösung  
 $\lambda$  Wellenlänge  
 $\alpha$  Öffnungswinkel des Objektivs

Anhand von Gleichung 2.12 wird erkenntlich, dass die Auflösungsgrenze die Hälfte der Wellenlänge des eingestrahelten Lichts ist. Bei der Verwendung von sichtbarem Licht im Bereich von 400–700 nm entspricht dies maximal 200 nm. Nach der Entdeckung, dass Elektronen einen Wellencharakter haben, wurde es möglich ein Mikroskop mit deutlich besserer Auflösung zu entwickeln. Die Wellenlänge des Elektrons kann mit der Gleichung von *de Broglie* berechnet werden (Gleichung 2.13).

$$(2.13) \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

$h$  Planck'sche Konstante  
 $p$  Impuls des Elektrons  
 $m$  Masse des Elektrons  
 $e$  Elementarladung  
 $U$  Beschleunigungsspannung

Durch die hohe Beschleunigungsspannung der Elektronen, müssen relativistische Effekte in Bezug auf die Masse der Elektronen in Betracht gezogen werden. Somit ergibt sich Gleichung 2.14.

$$(2.14) \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meU \left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)}}$$

Anhand der Gleichung 2.14 ist erkennbar, dass mit höherer Beschleunigungsspannung die

Wellenlänge der Elektronen kleiner wird. Durch eine höhere Beschleunigungsspannung sollte eine größere Auflösung möglich sein.<sup>[27]</sup> Daraus ergeben sich für verschiedene Beschleunigungsspannungen folgende Wellenlängen für das Elektron:

**Tabelle 2.1:** Wellenlänge der Elektronen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen (nach [28]).

Beschleunigungsspannung $U$ / kV	Wellenlänge $\lambda$ / pm
20	8,6
200	2,5
300	2,0

Im Falle der Elektronenmikroskopie bestimmt jedoch nicht die Wellenlänge der Elektronen die Auflösung des Mikroskops, sondern Linsenfehler und Einflüsse der Umgebung auf das Mikroskop. Zur Erzeugung eines Elektronenstrahls wird häufig eine *Feldemissionskathode* (engl.: *Field Emission Gun*, FEG) verwendet. Dabei wird zwischen einer ZrO<sub>2</sub>-beschichteten W-Spitze und einer Anode ein starkes elektrisches Feld (3–4 kV) angelegt. Woraufhin die Austrittsarbeit der Elektronen

erreicht wird und diese aus der Spitze tunneln. Die dahinter liegende zweite Anode beschleunigt die Elektronen. Direkt dahinter befindet sich eine elektrostatische Linse (*Gun Lens*), welche den Elektronenstrahl fokussiert. Damit Elektronen auch durch thermische Emission emittiert werden können, kann die Kathode auf 1500–1700 °C erhitzt werden. Diese kombinierte FEG nennt man *Schottky-FEG*. Der Vorteil einer *Schottky-FEG* ist, dass ein Kompromiss zwischen hoher Ausbeute an Elektronen und hohem Fokus der Elektronen gelingt. Nach der *Gun Lens* passiert der Primärstrahl ein System elektromagnetischer Linsen, um auf die zu untersuchende Probe fokussiert zu werden.<sup>[28]</sup>