

1 Einleitung

In einer Vielzahl von Reden, Veröffentlichungen, Interviews und Studien wird das heutige und zukünftige Potential der Nanotechnologie beschrieben [1-4]. Man ist sich darüber einig, dass Schwierigkeiten in der Erforschung und Kommerzialisierung nanotechnologischer Materialien und Produkte überwunden werden müssen, um deren Möglichkeiten ausschöpfen und sie kosteneffektiv herstellen zu können. Wenn dies aber gelingt, wird die Nanotechnologie das 21. Jahrhundert prägen.

Was ist Nanotechnologie?

Der Begriff Nanotechnologie bezieht sich auf physikalische, chemische und biologische Phänomene und Prozesse von Strukturen und Materialien, deren „Bausteine“ auf einer Größenskala kleiner 100 nm angesiedelt sind. Neben makromolekularen Strukturen und nanoskaligen Schichten gehören Nanopartikel zu den zukunfts-trächtigsten Bausteinen in der Nanotechnologie. Unter dem Begriff Nanopartikel versteht man isolierte Strukturen, die aus wenigen bis einigen zehntausend Atomen bestehen.

Was macht die Nanotechnologie bzw. die Nanopartikel so interessant?

Durch die Reduktion der Dimensionen von Materialien in den Nanometermaßstab erhalten diese neue, veränderte Eigenschaften, die auf die Kleinheit der Strukturen zurückzuführen sind. So nutzt die Computerindustrie seit Jahren die Möglichkeit, Informationen auf immer kleinere Speichereinheiten zu schreiben und von diesen auszulesen. Durch die Reduktion der Größe von Speichereinheiten in Festplatten von mehreren Mikrometern auf einige zehn Nanometer konnte die Speicherkapazität der Festplatten in den letzten 30 Jahren um einen Faktor von mehr als 10^6 erhöht werden.

Mit der Verkleinerung von Nanopartikeln nimmt deren Oberflächen/Volumen-Verhältnis zu, d.h. der relative Anteil von Atomen, der sich an der Oberfläche befindet, steigt an, was für einige Effekte von Vorteil ist. Da eine Vielzahl von chemischen Reaktionen an Oberflächen heterogen katalysiert werden, nimmt die massenspezifische Aktivität von Festkörperkatalysatoren allein deshalb zu, weil mit der Verkleinerung der Katalysepartikel eine Vergrößerung der Oberfläche pro eingesetzter Kataly-

satormenge einhergeht. Dies ist insbesondere bei kostenintensiven Katalysatoren wie z.B. aus Pt oder Pd von großem Vorteil, dient aber auch bei günstigeren Substanzen der effektiveren Durchführung von Reaktionen und damit der Steigerung des chemischen Umsatzes und der Verringerung der Kosten.

Eine große praktische und wissenschaftliche Bedeutung haben die Quanteneffekte, die bei Nanopartikeln und nanoskaligen Strukturen beobachtet werden können. Unter Quanteneffekten versteht man Eigenschaften, die auf energetischen Zuständen von Elektronen beruhen, die nicht wie in *bulk*-Materialien als kontinuierlich, sondern vielmehr, wie in Atomen, als diskret zu betrachten sind. Durch die Veränderung der Größe der Strukturen kann hierbei die Lage der Energieniveaus der Elektronen beeinflusst werden. Dadurch lassen sich elektronische, magnetische und optische Eigenschaften von Nanomaterialien maßschneidern. Einzelne Strukturen bei denen Quanteneffekte beobachtet werden, nennt man auch Quantenpunkte. Ein typisches Beispiel für einen Quanteneffekt ist z.B. die Beeinflussung der Farbe von CdSe-Partikeln durch Änderung ihrer Partikelgröße. CdSe ist ein Halbleiter. Bei halbleitenden Materialien wird die Bandlücke durch die Verkleinerung der Dimensionen vergrößert, wodurch sich die Absorptionskante des Materials vom roten in den blauen Bereich verschiebt. Bei CdSe-Partikeln können dadurch alle Farben von rot, über gelb und grün bis blau eingestellt werden.

Quantenpunkte könnten in Zukunft die Grundlage für Ein-Elektronen-Transistoren bilden. Bei heutigen auf der Siliziumtechnologie basierenden Transistoren fließen pro Rechenoperationen ca. 500.000 Elektronen. Wenn es gelingt, Computerchips aus Ein-Elektronen-Transistoren herzustellen, können nicht nur ungeahnte Rechengeschwindigkeiten realisiert werden, es ginge auch eine Stromersparnis einher, was nicht nur Kosten reduzierte, sondern auch die Anwendungsmöglichkeiten im mobilen Bereich erweiterte.

Das wirtschaftliche Potential der Nanotechnologie scheint enorm zu sein. Eine Reihe von Marktanalysen zeigt das heutige und das für die nahe Zukunft prognostizierte Wirtschaftsvolumen und Wirtschaftswachstum der Nanotechnologie auf. So weist z.B. eine Studie der U.S. National Science Foundation aus 2004 ein prognostiziertes globales Wirtschaftsvolumen von 1 Billiarde \$ in 10 bis 15 Jahren aus [5].

Ein anderer Report der Business Communications Company (BCC) aus 2004 [6] identifiziert heutige, aufkeimende und zukünftige Anwendungen für nanomagnetische Materialien und Geräte und evaluiert aktuelle und potentielle Märkte. Aus diesem Report gehen folgende Ergebnisse und Prognosen hervor:

„Die Eigenschaften nanostrukturierter magnetischer Materialien und Geräte weisen außerordentliche Unterschiede auf verglichen mit konventionellen magnetischen Systemen. Begriffe wie Austauschwechselwirkung, giant magnetoresistance, Eindomänenpartikel und Superparamagnetismus beschreiben einige der Charakteristiken nanomagnetischer Partikel.

Wissenschaftliche Forschung bildet die Grundlage, praktikable und gewinnbringende Anwendungen zu erschließen. Die Erforschung der Eigenschaften von nanomagnetischen Systemen stellt aus der wissenschaftlichen Perspektive ein äußerst interessantes Gebiet dar. Magnetische Nanomaterialien ermöglichen darüber hinaus aber auch eine Vielzahl aktueller und potentieller kommerzieller Verwendungen, angefangen von Technologien zur permanenten und nicht-permanenten Datenspeicherung, über industrielle Sensoren, bis hin zur Krebstherapie.

- *Der globale Markt für magnetische Nanomaterialien und Produkte basierend auf diesen Materialien wird mit einem durchschnittlichen Jahreswachstum von 22,6% ausgehend von 4,3 Mrd. \$ in 2004 auf nahezu 12 Mrd. \$ in 2009 anwachsen.*
- *Insbesondere der steigende Einsatz in medizinischen Applikationen wie zur Zelltrennung, als Kontrastmittel in der Kernspin-Tomographie und zur Bekämpfung von Krankheiten lässt den Markt im Bereich biotechnologischer Anwendungen bis 2009 auf ein Volumen von \$310 Mio. anwachsen. Das für 2009 prognostizierte Marktvolumen im Industriesektor liegt bei \$167 Mio..“*

Nur wenn es gelingt, die Eigenschaften von Nanopartikeln maßzuschneidern, wird eine kommerzielle Nutzung nanoskaliger Materialien und Systemkomponenten ermöglicht. Um die Charakteristika der Partikel schon während der Erzeugung einstellen zu können, müssen die Einflüsse der verschiedenen Syntheseparameter auf die

Partikelbildung aufgeklärt und in Zusammenhang mit den Eigenschaften der Nanopartikel gebracht werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Fragestellungen zur Synthese und Charakterisierung magnetischer Nanopartikel und Nanokomposite, deren magnetische Komponenten aus Eisenoxid oder elementarem Eisen gebildet werden. Bei diesen Materialien können die magnetischen Eigenschaften durch die Zusammensetzung, die Partikelmorphologie und die Partikelgröße stark beeinflusst werden. Von besonderem Interesse ist dabei der partikelgrößenabhängige Übergang vom ferromagnetischen in den superparamagnetischen Zustand.

Um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzuzeigen, bedarf es Herstellungsmethoden, welche die Erzeugung von Partikelmaterial erlauben, das sich in Komposition, Struktur und Größe unterscheidet. Insbesondere die Möglichkeiten, diese drei Charakteristika und die damit verbundenen Materialeigenschaften während der Synthese einzustellen, sollte in dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde die Synthese der nanoskaligen Materialien in Gasphasenreaktoren unter Variation der essentiellen Erzeugungsparameter durchgeführt. Ausgewählte Eigenschaften der Substanzen wurden sowohl während als auch nach der Erzeugung mit unterschiedlichen Analyseverfahren bestimmt.

2 Theoretische Grundlagen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Gasphasensynthese magnetischer Nanopartikel und deren Charakterisierung. Im Folgenden wird zunächst die Bildung von Partikeln in der Gasphase im Allgemeinen skizziert. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Erzeugung magnetischer Partikel liegt, werden theoretische Grundlagen des Magnetismus dargestellt, die zum Verständnis magnetischer Untersuchungen beitragen und die Beurteilung der Ergebnisse erlauben. Nachfolgend werden die zur Synthese eingesetzten Reaktoren beschrieben und abschließend die wichtigsten Charakterisierungsmethoden erläutert.

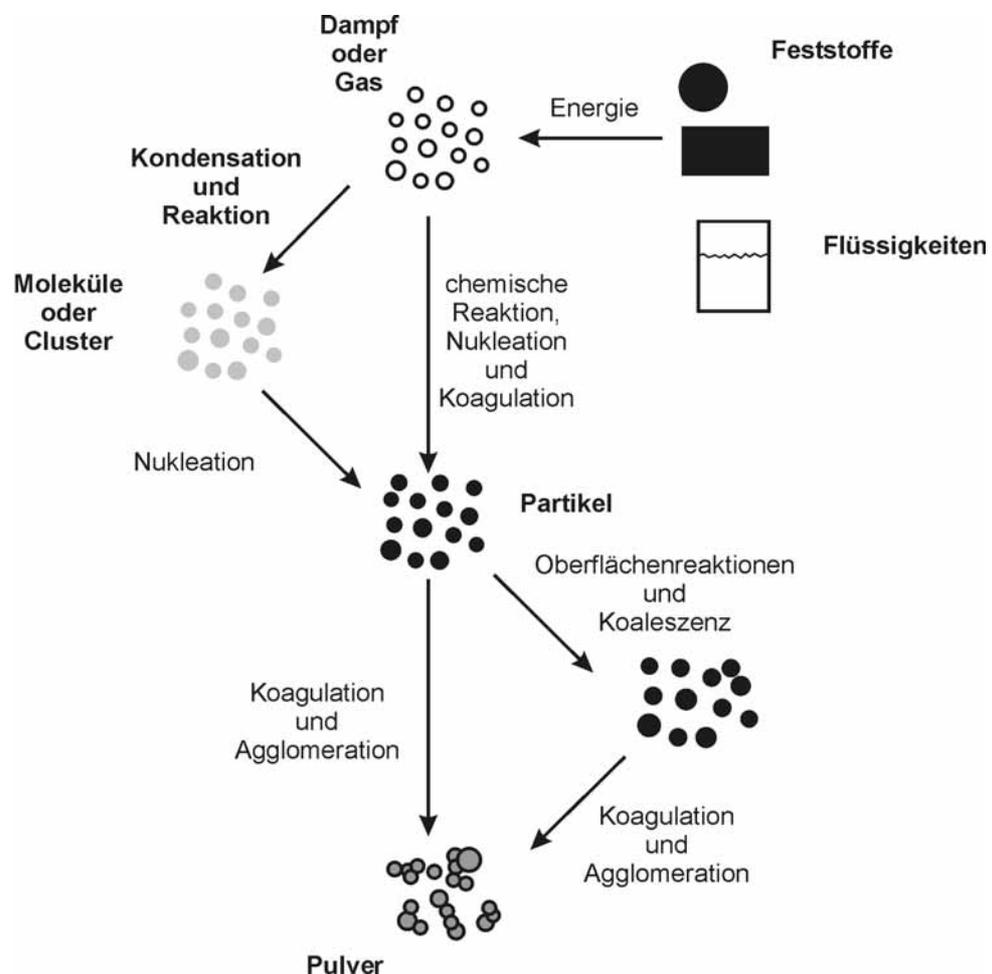


Abbildung 2.1 Partikelevolution in Aerosolprozessen [7].

2.1 Nanopartikel aus der Gasphase

Die Entstehung von Partikeln in der Gasphase verläuft in verschiedenen Schritten, die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt sind. Oftmals liegt das partikelbildende Edukt, der Precursor, als Feststoff oder Flüssigkeit vor und muss über Energiezufuhr als Dampf oder Gas in das strömende Trägergas eines Reaktors eingebracht werden, um dort mittels reaktionsinduzierender Energieeinkopplung (Wärme, elektromagnetische Strahlung, usw.) in Verdampfungs-, Zerfalls-, oder anderen Reaktionsprozessen (z.B. Oxidationsprozessen) umgesetzt zu werden. Die in den zumeist homogenen Gasphasenreaktionen gebildeten gasförmigen Produkte (Moleküle, Cluster) kondensieren und nukleieren zu ersten Partikeln - den meist sphärischen, seltener facettierten Primärpartikeln -, welche anschließend über Oberflächenwachstum, Koaleszenz und Koagulation wachsen. Der Begriff Oberflächenwachstum umschreibt das Partikelwachstum durch Kondensation weiterer gasförmiger „Primärbausteine“, z.B. Metallatome, auf der Oberfläche der Partikel, oder heterogener Reaktionen des Precursors und gebildeter Zwischenprodukte an der Partikeloberfläche. Wenn kollidierende Partikel auf Grund unterschiedlicher Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte, kovalente Bindungen, Coulomb-Kräfte, magnetische Kräfte) aneinander haften, so wird dies als Koagulation bezeichnet. Ist die Temperatur der Primärpartikel während der Kollision ausreichend hoch, verschmelzen diese zu einem größeren Partikel bevor weitere Partikelkollisionen erfolgen, was als Koaleszenz oder Sintern bezeichnet wird. Die Verschmelzung der Partikel erfolgt demnach vollständig, wenn die Koaleszenzzeit kleiner ist als die Koagulationszeit. Ist die Koaleszenzzeit größer als die Koagulationszeit, so entstehen größere, oftmals verzweigte Einheiten, die Agglomerate. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass sehr kleine Partikel zu Beginn eines Partikelbildungsprozesses schneller koaleszieren als koagulieren. Da die Koaleszenzzeit aber eine größere Temperatur- und Partikelgrößenabhängigkeit besitzt als die Koagulationszeit, überwiegen bei fallender Temperatur und steigendem Partikeldurchmesser zu späteren Reaktionszeiten die Koagulationsprozesse [7-9]. Schließlich kann das Produkt dem Reaktor in Form eines Pulvers entnommen werden. Allgemeine Informationen zur Synthese von Nanopartikeln in der Gasphase sind zum Beispiel bei Swihart [10] zu finden.

2.2 Magnetismus

Der Magnetismus ist ein physikalisches Phänomen, das die gegenseitige Anziehung und Abstoßung von Materialien beschreibt, welche durch die Bewegung elektrischer Ladungsträger hervorgerufen wird. Jedes Material besitzt magnetische Eigenschaften, die aus dem Spin- und Bahndrehimpuls seiner Elektronen resultieren. Im Folgenden werden die Grundlagen des Magnetismus dargestellt.

Der Zusammenhang zwischen der magnetischen Feldstärke H und der magnetischen Flussdichte B ist gegeben durch:

$$B = \mu_0 H. \quad (1)$$

μ_0 ist hierbei die Permeabilitätszahl des Vakuums. Für die magnetische Flussdichte innerhalb eines Stoffs gilt die Beziehung:

$$B_{\text{Stoff}} = \mu_0 \mu_r H, \quad (2)$$

wobei μ_r die Permeabilität des Materials ist [11].

Zur Kennzeichnung magnetischer Eigenschaften wird im Allgemeinen die Messgröße Magnetisierung M herangezogen. Die Magnetisierung ist die Summe der magnetischen Dipolmomente m pro Volumen V :

$$M = \sum m / V \quad (3)$$

Es bestehen folgende Zusammenhänge:

$$B_{\text{Stoff}} = \mu_0 (H + M) \quad (4)$$

und

$$M = \chi H, \quad (5)$$

wobei χ die magnetische Suszeptibilität ist.

Somit kann Gleichung (4) umgewandelt werden in:

$$B_{\text{Stoff}} = \mu_0(1 + \chi)H. \quad (6)$$

Über das unterschiedliche Verhalten von Materialien in einem Magnetfeld definieren sich die verschiedenen Formen des Magnetismus. Grundsätzlich lassen sich alle Materialien in diamagnetische, paramagnetische und kollektiv magnetische einteilen. Diese Begriffe werden im Folgenden näher erläutert.

2.2.1 Diamagnetismus

Diamagnetische Materialien besitzen ausschließlich gepaarte Elektronen. Das daraus resultierende magnetische Moment ist gleich null. Wird ein solches Material aber in ein äußeres Magnetfeld gebracht, wird ein dem äußeren Feld entgegengesetzt ausgerichtetes magnetisches Moment induziert, wodurch das äußere Feld abgeschwächt wird. Da alle Substanzen außer atomarem Wasserstoff gepaarte Elektronen besitzen, weist jedes Material diamagnetische Eigenschaften auf, die aber zumeist nur zu einem geringen Anteil zum Gesamtmagnetismus beitragen, da der Diamagnetismus nur äußerst schwache Magnetfelder induziert. Er zeichnet sich aus durch:

$$\chi < 0, |\chi| \ll 1.$$

2.2.2 Paramagnetismus

Paramagnetische Substanzen besitzen einen Anteil an ungepaarten Elektronen, wodurch sie ein permanentes magnetisches Moment besitzen. Da bei paramagnetischen Festkörpern die magnetischen Momente aber statistisch orientiert sind, resultiert ohne äußeres Magnetfeld ein gesamtmagnetisches Moment von null. Wird eine solche Substanz in ein Magnetfeld eingebracht, richten sich die magnetischen Dipole parallel zum Magnetfeld aus, wodurch dieses verstärkt wird. Der Paramagnetismus zeichnet sich aus durch:

$$\chi > 0, |\chi| \ll 1.$$

Die Magnetisierung lässt sich hier über die Sättigungsmagnetisierung M_s (Magnetisierung bei $H \rightarrow \infty$) mit Hilfe der Langevin-Funktion beschreiben:

$$M/M_s = \coth x - 1/x, \text{ mit } x = \mu_r H/k_B T. \quad (7)$$

2.2.3 Kollektiver Magnetismus

In einigen Substanzen sind die magnetischen Dipole innerhalb kleiner Domänen, den Weiß'schen Bereichen, unterhalb der Curie-Temperatur T_c (bzw. Neel-Temperatur

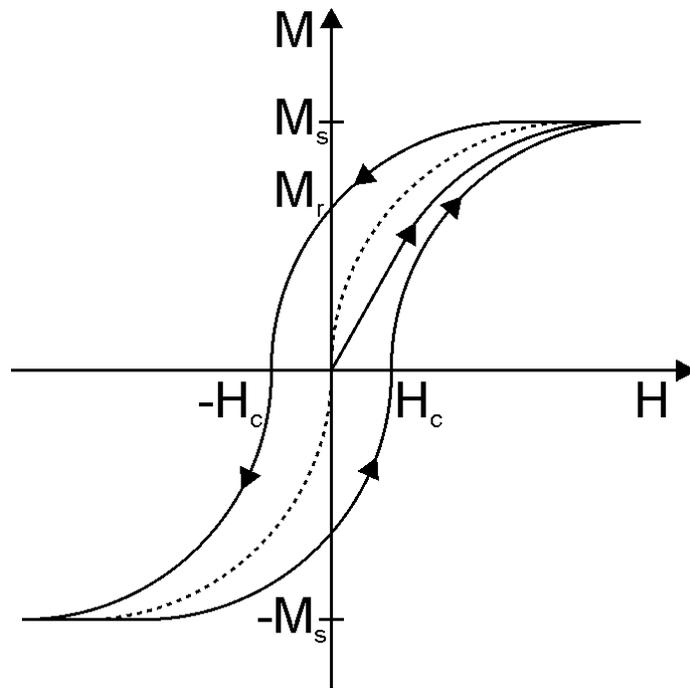


Abbildung 2.2 Magnetisierungskennlinie eines Ferro-/Ferrimagneten (geschlossene Linie) und eines Superparamagneten (gestrichelte Linie).

bei Antiferromagneten) parallel oder antiparallel ausgerichtet. Oberhalb der Curie-Temperatur zeigen solche Substanzen paramagnetisches Verhalten. Diese Materialien lassen sich in ferromagnetische, ferrimagnetische oder antiferromagnetische Substanzen einteilen. Einen Grenzfall des Ferro- bzw. Ferrimagnetismus stellt der Superparamagnetismus dar, welcher für diese Arbeit von Bedeutung ist und später näher erläutert wird.