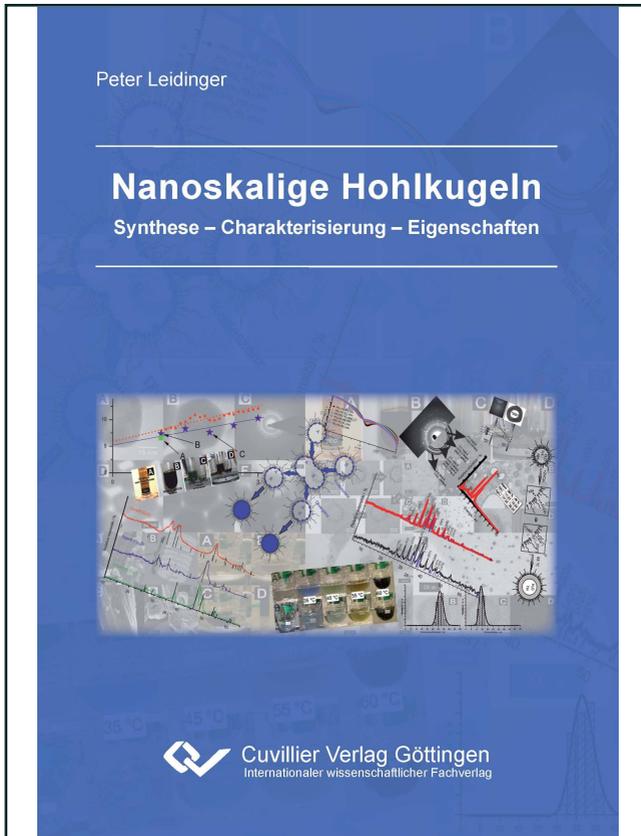




Peter Leidinger (Autor)
Nanoskalige Hohlkugeln
Synthese – Charakterisierung – Eigenschaften



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6177>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1 Einleitung

Der Begriff „Nano“ leitet sich vom griechischen „Nanos“ (Zwerg) ab und dient als Präfix im internationalen Einheitensystem (SI, *Système International d'unités*) zur Beschreibung des milliardsten Teils einer Maßeinheit (z.B.: $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Nanopartikel, in Form kolloidaler Dispersionen, sind schon sehr lange bekannt. Nach den ersten systematischen Untersuchungen an Gold-Solen durch Michael Faraday im Jahre 1847 verging jedoch fast ein ganzes Jahrhundert, bis die Dimension des kolloidalen metallischen Goldes von einigen Nanometern durch elektronenmikroskopische Untersuchungen belegt werden konnte.^[2-4] Schon einige Jahrzehnte später stieg die Zahl der Publikationen zu Nanopartikeln, nach erstmaliger Erscheinung des Begriffes „Nanopartikel“ (engl.: *Nanoparticle*) in den 1980er Jahren, nahezu exponentiell.^[5]

Liegt die geometrische Ausdehnung eines Körpers in mindestens einer Raumrichtung zwischen 1 und 100 nm, so bezeichnet man diesen als Nanopartikel. Geht man von einem Atomradius von 125 pm aus, so liegen bei einem würfelförmigen Kristall mit einer Kantenlänge von 1 mm nur 1% der Atome an der Oberfläche. Im Falle sphärischer Nanopartikel mit einem Durchmesser von 1 nm überwiegen die Oberflächenatome mit 75% der Gesamtatomanzahl. Die Oberfläche ist die „massivste aller Störungen im periodischen Aufbau eines Kristalls“.^[6] Entsprechend unterscheiden sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften nanopartikulärer Materialien zum Teil erheblich von denen entsprechender Bulk-Materialien mit gleicher Zusammensetzung. In diesem Zusammenhang gilt der Anglizismus „Bulk“ (engl.: *Masse, Hauptteil*) als fest etablierter Stellvertreter für Materialien jenseits der Nanometerskala. Die große Anzahl ungesättigter Atombindungen nanoskaliger Festkörper führt unter anderem zur Schmelzpunktniedrigung und zur Erhöhung der chemischen Reaktivität. Die geringe räumliche Ausdehnung nanopartikulärer Halbleiter (Quantenpunkte) führt zu Erhöhung des physikalischen Bandabstands (Quanteneffekt). Stabile Suspensionen und dünne Schichten aus Nanopartikeln sind, aufgrund der erheblich geringeren Größe verglichen mit dem Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts, optisch transparent. Aufgrund dieser interessanten physikalischen Eigenschaften finden monodisperse Nanopartikel mit gezielt eingestellter Partikelgröße eine breite Anwendung in optischen, elektronischen, magnetischen, katalytischen und biomedizinischen Anwendungen.^[4] Der zugrunde liegende Wissenschaftszweig der „Nanowissenschaften“ erstreckt sich hierbei interdisziplinär über Chemie, Physik, Biologie, Medizin und Ingenieurwissenschaften.

Der Bedarf an nanoskaligen Materialien mit ungewöhnlicher Zusammensetzung, Struktur oder Morphologie steigt stetig.^[5, 7-10] Unter den Nanomaterialien mit ungewöhnlicher Morphologie



1 Einleitung

haben Nanostäbe (z.B. Metall- und Metalloxid-Nanodrähte) und Nanoröhren (z.B. Carbon Nanotubes, CNTs) inzwischen hohe Aufmerksamkeit erfahren. Im Vergleich hierzu liegen zu nanoskaligen Hohlkugeln vergleichsweise wenige Daten vor.^[11] Nanoskalige Hohlkugeln erscheinen jedoch sehr interessant in Hinblick auf verschiedene dezidierte Eigenschaften und Funktionen. So wird die Containerfunktionalität zum *in vivo*-Transport von Pharmazeutika, die sehr große Oberfläche zur Katalyse, Gasadsorption und Gasspeicherung und das geringe spezifische Gewicht zu Herstellung von Leichtbau- und Dämmmaterialien diskutiert.^[12–16] Während die Synthese mesoskaliger Hohlkugeln ($d > 100$ nm) mit unterschiedlichster Zusammensetzung (z.B. SiO_2 , ZrO_2 , GaN, Au, Pt, CoPtPd, verschiedene Polymere und Polyelektrolyte) bereits durchgeführt wird, stellt der Zugang zu nanoskaligen Hohlkugeln eine Herausforderung dar, die nur in einzelnen Fällen gelöst wurde (siehe Literaturübersicht, S. 33f).^[11, 17–24] Präparativ sind nanoskalige Hohlkugeln im Allgemeinen über Templatmethoden zugänglich. Hierfür wird zunächst ein festes Templat vorgelegt. Auf dieses Templat wird, nach einer eventuell vorangehenden Modifizierung der Templat-Oberfläche, in einem zweiten Schritt eine Hülle variabler Dicke abgeschieden. In einem dritten Schritt wird das Templat aus der Hülle herausgelöst, sodass eine Hohlkugel entsteht. Voraussetzung für diese Synthesestrategie ist, dass geeignete Template agglomeratfrei und mit enger Größenverteilung verfügbar sind. Als Template kommen nanoskalige Partikel wie SiO_2 , Au, CdSe, Se, Polymere, Latices oder andere in Frage.^[25–32] Darüber hinaus kann das Templat, aufgrund der Abwesenheit von Poren, nicht ohne Beschädigung bzw. Perforation der nanoskaligen Hülle herausgelöst werden.

Die Vorlage eines festen Templats ist, ganz abgesehen vom nicht-trivialen Zugang zum Templat selbst, aus zweierlei Hinsicht von Nachteil: Zum einen erweist sich das Herauslösen des Templats bereits im Falle mesoskaliger Hohlkugeln ohne gleichzeitige Beschädigung der Hülle als schwierig. Zum anderen erzwingt die Verwendung der Hohlkugel als Container ein nachträgliches Befüllen durch die bereits gebildete Hülle hindurch. Dies wurde bereits intensiv unter Verwendung von mesoskaligen Polyelektrolyt-Kapseln erforscht.^[33, 34] Befüllung und Herauslösung von Molekülen oder Pharmazeutika wurde hierbei durch osmotische Druckgradienten zwischen der meso- und mikroskalierten Hülle und ihrer Umgebung realisiert. Eine nanoskalige anorganische Hohlkugel besitzt eine weitaus geringere Elastizität und eine erhöhte Kapillarwirkung. Dies lässt erhebliche Schwierigkeiten bei den Be- und Entladeprozessen durch Osmose erwarten. Als alternativen Ansatz zu festen Templaten können Mizellarer Systeme als sogenannte weiche Template (Soft Templates) dienen. Basierend auf der guten Zugänglichkeit wohldefinierter monodisperser Mizellen auf der Nanometerskala, die sowohl polare als auch unpolare Stoffe (Salze, Moleküle, Pharmazeutika) enthalten können, ermöglicht die Mikroemulsionsmethode theoretisch eine weitreichende Adaptivität bezogen auf Synthese und Anwendung von nanoskaligen Hohlkugeln.^[35, 36] Die Mikroemulsionsmethode bietet bereits Zugang zu nanoskaligen, nichtagglomerierten und monodispersen Hohlkugeln mit einem Außendurchmesser unterhalb von 50 nm. Dies wurde bereits im Falle von elementaren Metallen (Au, Ag) durch Reduktion von Ag^+ oder Au^{3+} und im Falle von Oxidhydroxiden ($\text{AlO}(\text{OH})$) durch Hydrolyse von $\text{Al}(\text{sec-OBu})_3$ gezeigt.^[37, 38] Innerhalb der letzten drei Jahre konnte die Synthese nanoskaliger Hohlkugeln durch die Mikroemulsionsmetho-



de zudem durch Hydrolyse von $\text{Sn}(\text{tert-OBu})_4$ und TiCl_4 auf die Oxide SnO_2 und TiO_2 erweitert werden.^[39, 40] Als Modell wird die langsame diffusionsgesteuerte Hydrolyse bzw. die langsame diffusionsgesteuerte Reduktion von Metalloxyden an der mizellaren Phasengrenze vorgeschlagen.

Übergeordnetes Ziel dieser Arbeit ist die Synthese nanoskaliger Hohlkugeln alternativer Zusammensetzung durch Mikroemulsionstechniken. Da zu Beginn dieser Arbeit der Zugang zu nanoskaligen Hohlkugeln durch Mikroemulsionstechniken auf Au- und $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ limitiert gewesen ist, lag es nahe folgende Punkte zu untersuchen:

- Synthese weiterer oxidischer Hohlkugeln,
- Synthese sulfidischer Hohlkugeln,
- Verwendung und Einfluss alternativer Metalloxyde,
- Ausarbeitung der potentiellen Größenvariation von Hohlkugeln,
- Nachweis der Morphologie durch Verwendung alternativer Charakterisierungsmethoden neben der Elektronenmikroskopie und
- Herausarbeitung besonderer Eigenschaften der Hohlkugeln (z.B.: Gasadsorption, Transport und gezielte Freisetzung von Pharmazeutika).

2 Allgemeiner Teil

2.1 Arbeitsmethoden

Handhabung luftempfindlicher Substanzen

Einige der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen reagieren bereits unter Normalbedingungen mit den verschiedenen Bestandteilen der Luft (O_2 , CO_2 , H_2O). Zu nennen sind hierbei Organometallkomplexe mit Metall-Kohlenstoff-Bindung, Alkalimetalle, Silane und wasserfreie hygroskopische Verbindungen. Diese Substanzen werden unter Luftausschluss (Schutzgasapparaturen, Handschuhkasten) gehandhabt. Zum Lösen oder Aufschlänmen der genannten Verbindungen werden getrocknete Lösemittel und ausgeheizte Glasapparaturen verwendet.

Schutzgasapparatur

Als Schutzgasapparatur dient eine fest installierte Schlenk-Apparatur aus Borosilikatglas (Duran Group, Wertheim) und Young-Hähnen (J. Young, Berkshire) unter Stickstoffatmosphäre (Schlenkrohr-Technik).^[41] Der technisch reine Stickstoff wird zuvor durch Blaugel (Kieselgel mit $CoCl_2$ als Indikator), KOH, Molsieb (Porengröße: 4 \AA) und Sicapent (P_4O_{10} mit Indikator auf inertem Trägermaterial) getrocknet. Zur Druckregulierung bis unterhalb von 10^{-3} mbar (Hochvakuum) dient eine Drehschieberpumpe (Vacuubrand, Wertheim). Die Einstellung des Anlagendrucks erfolgt durch Rückkopplung mit einem digitalen Manometer (Vacuubrand, Wertheim). Zur Destillation flüssiger Substanzen unter verminderten Druck ($p > 1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} = 1,333 \text{ mbar}$) wird, um der Korrosion und dem temporären Ausfall des digitalen Manometers vorzubeugen, eine Quecksilbersäule verwendet. Die Glasgeräte werden vor ihrer Verwendung mehrfach im Hochvakuum ausgeheizt und mit Stickstoff gespült.

Trocknen von Lösungsmitteln

Alkane, Toluol, Diethylether (Ether) und Tetrahydrofuran (THF) werden über Natriumdrähten durch Destillation gereinigt. Dimethylformamid (DMF), Diethylenglykol (DEG) und Tetraethylenglykol (TEG) werden im Hochvakuum getrocknet und im Stickstoffstrom entgast. Wasser wird



2 Allgemeiner Teil

ebenfalls im Stickstoffstrom entgast. Sollte keimfreies Wasser erhalten werden, so wird dieses zusätzlich nach mehrstündigem Kochen in einem mit UV-Licht sterilisierten Kolben destilliert. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde bei vermindertem Druck destilliert. Alle weiteren Lösemittel und Flüssigkeiten wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

2.2 Analytische Methoden

Die hier verwendeten analytischen Methoden wurden bereits in unzähligen Einzelveröffentlichungen sowie in einer Vielzahl von speziellen und allgemeinen Lehrbüchern beschrieben. Im Sinne einer allgemeinen Einführung liefert dieser Abschnitt einen Einblick in einige ausgewählte theoretische und praktische Aspekte dieser Methoden. Des Weiteren finden sich in diesem Kapitel detaillierte Angaben zu den in dieser Arbeit verwendeten Messgeräten.

Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie eignet sich in besonderer Weise zur Abbildung nanoskaliger Strukturen, wie aus einer Vielzahl von Publikationen und Lehrbüchern hervorgeht.^[42–50] Dies resultiert aus einer, im Vergleich zur Lichtmikroskopie, viel kleineren Wellenlänge der eingesetzten Strahlung. Diese lässt sich in Abhängigkeit zur Beschleunigungsspannung U anhand der Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0c^2}}} \quad (2.1)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum $h = 6,6260693 \cdot 10^{-34}$ Js, der Elementarladung $e = 1,60217653 \cdot 10^{-19}$ C, der Ruhemasse des Elektrons $m_0 = 9,1093826 \cdot 10^{-31}$ kg und der Lichtgeschwindigkeit $c = 2,99792458 \cdot 10^8$ m/s bestimmen.^[42, 51] Theoretisch wird die Auflösungsgrenze hierbei durch die Heisenberg'sche Unschärferelation limitiert. Nach *Heisenberg* können „kanonisch konjugierte Größen simultan nur mit einer charakteristischen Ungenauigkeit bestimmt werden“.^[52] Diese, später als Heisenberg'sche Unschärferelation benannte Unschärfe wird für ein Teilchen am Ort x und dessen Impuls p anhand von

$$\Delta x \Delta p \geq h \quad (2.2)$$

beschrieben. Impuls und Ort können somit nicht exakt simultan bestimmt werden. Durch hohe Beschleunigungsspannungen im Bereich einiger Hundert kV lassen sich allerdings hinreichende Auflösungen bis in den subatomaren Bereich durch Elektronenmikroskopie realisieren.

Im Lichtmikroskop werden Wellenlängen von 420 nm (blau) bis 750 nm (rot) verwendet. Entsprechend der Planck-Einstein-Gleichung^[53, 54]

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$

kann ausgehend vom Planck'schen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c die (wellenlängenabhängige) Energie $E(\lambda)$ des Lichtes berechnet werden. Hierbei gilt:

$$E(750 \text{ nm}) = 1,65 \text{ eV} < E(\text{Licht}) < E(420 \text{ nm}) = 2,95 \text{ eV}. \quad (2.4)$$

Diese Energie ist im Allgemeinen zu gering zur Ionisation von Materie (kleinste Ionisierungsenergie: $IE(Cs) = 3,894 \text{ eV}$). Die Wellenlänge ist zu groß für Beugung am Kristallgitter (Atomabstand ca. 40 bis 200 pm). Die Wechselwirkung der im Lichtmikroskop verwendeten Strahlung mit der zu untersuchenden Materie ist somit, aus quantenmechanischer Sicht, im Wesentlichen auf Absorptions- und Anregungsprozesse limitiert. Die hochenergetischen Elektronen im Elektronenstrahl eines Elektronenmikroskops weisen hingegen wesentlich kleinere Wellenlängen auf (Tabelle 2.1). Diese hochenergetischen Elektronen (bzw. Elektronenwellen) können nun unter Ausbildung von Probestömen, Wärme, Sekundär- und Auger-Elektronen oder spezifischer und unspezifischer Brems- und Röntgenstrahlung mit der Probe in Wechselwirkung treten.

Tabelle 2.1: Abhängigkeit der Wellenlänge (λ) von Elektronen zur Anregungsspannung U nach nicht relativistischer (^a) und relativistischer (^b) Berechnung.

| U/kV | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 100 | 200 | 300 |
|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| λ/\mathbf{pm} | 38,57 ^a | 17,25 ^a | 12,20 ^a | 8,62 ^a | 7,04 ^a | 3,86 ^a | 2,73 ^a | 2,23 ^a |
| λ/\mathbf{pm} | 38,55 ^b | 17,21 ^b | 12,14 ^b | 8,54 ^b | 6,94 ^b | 3,68 ^b | 2,50 ^b | 1,96 ^b |

Elektronenmikroskope bestehen im Allgemeinen aus einer elektronenmikroskopischen Säule (Elektronenquelle, Elektronenlinsen, Detektoren), Probenkammer, Vakuumsystem und Steuerungselementen.^[42] Aufbau und Funktion dieser Teilelemente werden im Folgenden beschrieben:

1. *Elektronenquellen:* Als Elektronenquelle dienen spezielle Kathoden. Hierbei wird in thermische Kathoden und in Feldemissionskathoden differenziert. Thermische Kathoden beinhalten einen Draht aus hoch schmelzender Materie (z.B.: W, LaB₆). Wird dieser auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt, so können einige Elektronen des Festkörpers ins Vakuum emittiert werden. Diese werden nun von einer Anode angezogen und beschleunigt. Feldemissionskathoden bestehen aus einer feinen Kathodenspitze mit einem Radius R und einer Extraktionsanode. Wird nun eine Spannung U zwischen beiden Elektroden angelegt, so erzielt man die Feldstärke $E \propto U/R$. Die hierbei auftretenden Felder der Größenordnung 10^9 V/m ermöglichen eine durch den Tunneleffekt begünstigte Feldemission. Die resultierende Elektronenstromdichte ist in etwa sechs Größenordnungen höher als im Falle von thermischen Kathoden. Da schon wenige Lagen adsorbierten Gases eine hohe Anhebung

2 Allgemeiner Teil

der Tunnelbarriere nach sich ziehen, wird ein hoher Anspruch an das Vakuumsystem gestellt. Zur stabilen Emission bedarf es einem Vakuum der Größenordnung 10^{-9} Pa an der Kathodenoberfläche.^[42]

2. *Elektronenlinsen:* Zur Fokussierung des Elektronenstrahls werden mehrere magnetische Elektronenlinsen verwendet. Zu nennen sind hierbei die Kondensorlinse, die Objektivlinse und die Zwischen- und Projektivlinsen.
3. *Detektoren:* Die Art der Detektoren unterscheidet sich für Reflexions¹- und Transmissionsmessungen. Im Falle der Reflexionsmessung werden hauptsächlich Szintillator-Photomultipliersysteme und Halbleiterdetektoren eingesetzt (siehe 2.2). Im Falle der Transmissionsmessung finden, zusätzlich zu den bereits genannten Detektoren, Leuchtschirme und Photoplatten Verwendung (siehe 2.2).

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Analyse von Proben mittels eines Rasterelektronenmikroskopes (SEM, Scanning Electron Microscop) folgt dem Prinzip der Reflexionsmessung.^[42, 50] Hierbei wird die Fokussierung des Elektronenstrahles durch die sogenannte Rastersteuerung mittels eines Zeitgebers zeilenweise über einen fest definierten Probenabschnitt geführt. Die Probe wird somit durch den Elektronenstrahl in ein wohldefiniertes Raster unterteilt. Werden die Detektoren mit dem Zeitgeber synchronisiert, können die empfangenen Signale diesem Raster zugeordnet werden. Entsprechend einer geeigneten injektiven Zuordnungsvorschrift F werden die Intensitäten $I(x,y)$ dieser Signale in einen geeigneten Farbraum transformiert. Hierbei wird jedem Rasterpunkt (x,y) ein Farbwert $g(x,y)$ anhand von

$$g(x,y) = F(I(x,y)) \quad (2.5)$$

zugeordnet. Die Werte $g(x,y)$ können nun als Pixel einer elektronischen Abbildung angezeigt und interpretiert werden. Der schematische Aufbau eines SEM ist in Abbildung 2.1 gegeben.

In dieser Arbeit wird ein Zeiss Supra[®] 40 VP der Firma Zeiss, Oberkochen, verwendet (Abbildung 2.2). Als Elektronenquelle dient eine Feldemissionskathode, die mit einer Beschleunigungsspannung von 3 - 30 kV bei einem Abstand von bis zu 10 mm betrieben wird. Wenngleich die Probekammer dieses Gerätes unter variablen Druck betrieben werden konnte (0,02 – 1,33 Pa), so wird hier generell im Hochvakuum gearbeitet ($p \approx 10^{-6}$ bar). Als Detektoren kommen ein In-Lens Detektor zur Detektion von SE1-Elektronen sowie ein Everhart-Thornley Detektor zur Detektion von SE2-Elektronen zum Einsatz (Abbildung 2.3).

¹Unter Reflexion versteht sich hier die gerichtete Reflexion sowie die diffuse Reflexion (Remission).

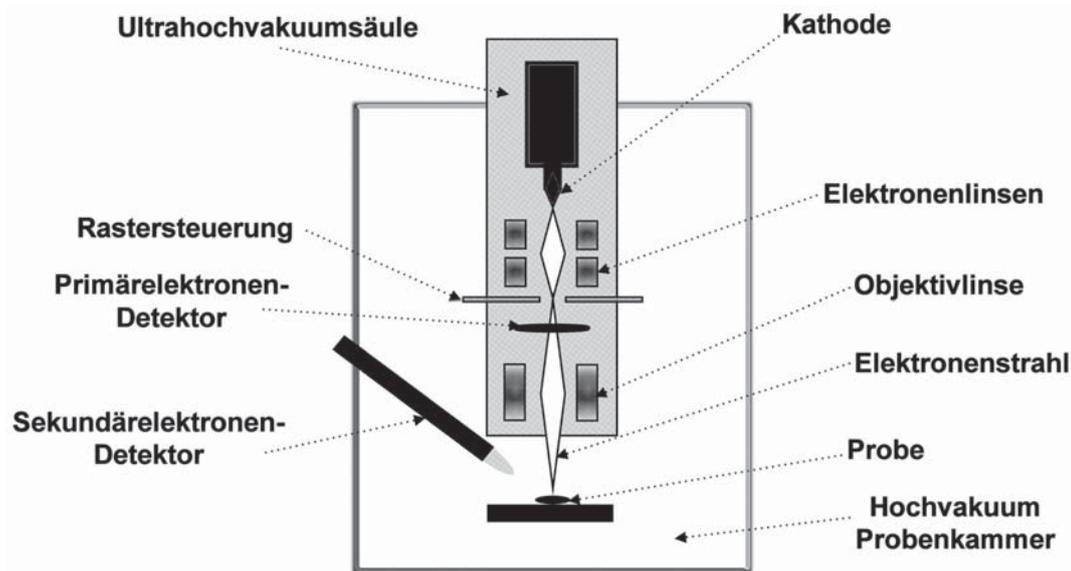


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM) mit Primär- und Sekundärelektronendetektor.



Abbildung 2.2: Repräsentatives Photo eines Zeiss Supra® 40 VP.^[55]

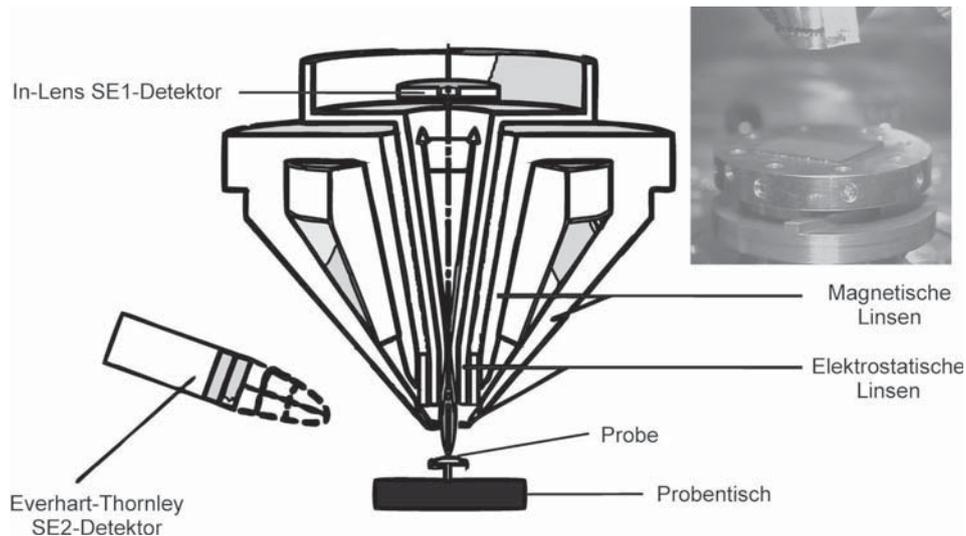


Abbildung 2.3: Schematische Anordnung der SE-Detektoren im Supra® 40 VP.^[55] Ausschnitt: Reale Abbildung.

Die zu untersuchenden Proben werden hierbei auf unterschiedliche Art präpariert:

1. Schnelle Lösungsmittelverdampfung:

Die Probe wird in einem Lösemittel resuspendiert. Anschließend werden einige Tropfen dieser Suspension auf einen Silizium-Wafer getropft. Dieser wird anschließend zügig auf einem Heiztisch unter Raumluft für kurze Zeit über den Siedepunkt des verwendeten Lösemittels durch eine Heizplatte erwärmt.

2. Langsame Lösungsmittelverdampfung:

Einige Tropfen der Suspensionslösung werden auf einen Silizium-Wafer getropft. Dieser wird anschließend so lange unter Normalbedingungen aufbewahrt, bis das (leicht flüchtige) Lösemittel verdampft.

3. Pulverpräparation I:

Eine Spatelspitze der getrockneten Probe wird auf einen mit Ethanol benetzten Silizium-Wafer „geklebt“.

4. Pulverpräparation II:

Eine Spatelspitze der getrockneten Probe wird mittels eines leitfähigen Klebestreifens auf einen Silizium-Wafer geklebt.

5. Präparation von Presslingen:

Etwa 5 mg der Probe werden mit einer hydraulischen Presse bei 50 kN für 10 Minuten unter Vakuum zu einer Tablette (Pressling) gepresst und anschließend mittels eines leitfähigen Klebestreifens auf einem Silizium-Wafer befestigt.

Zur Minimierung von Aufladungseffekten bei nicht leitendem Probenmaterial werden die Proben anschließend durch Platin besputtert.

Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)

Wird ein SEM im Transmissionsmodus betrieben, so bezeichnet man diese Analysemethode als Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy). Der Unterschied zum SEM besteht darin, dass ein Probenhalter verwendet wird, welcher die Detektion hinter der Probe ermöglicht. Die Detektoren befinden sich hierbei senkrecht zum Primärelektronenstrahl unterhalb des Probenhalters (Abbildung 2.4).

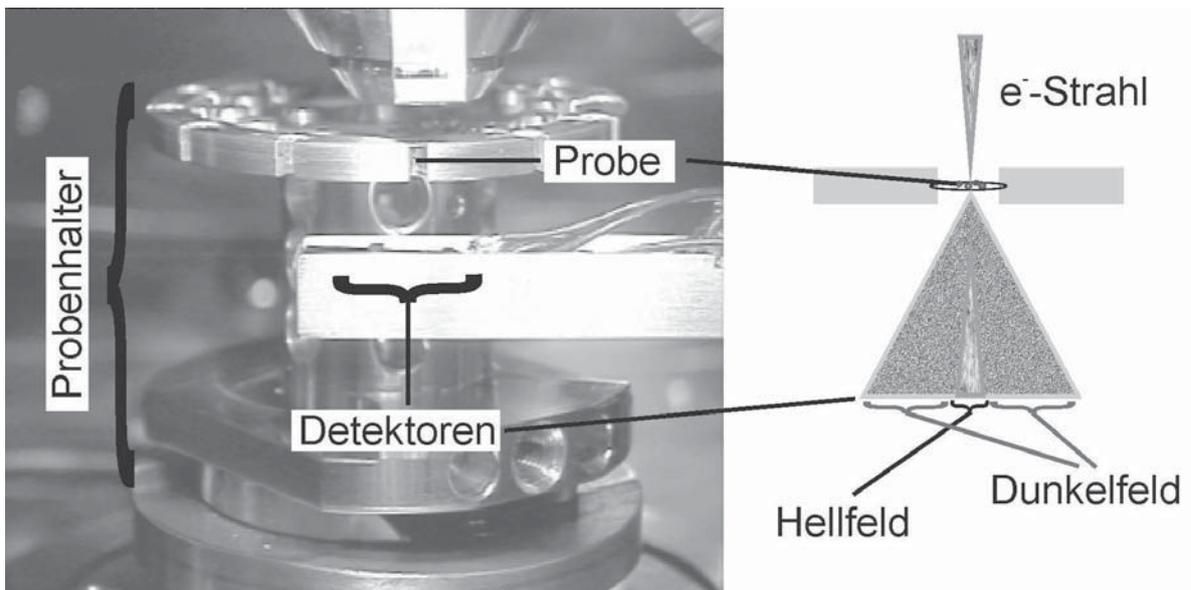


Abbildung 2.4: Links: Abbildung eines GEMINI® Multi-mode STEM Detektors in der Probenkammer eines Zeiss Supra® 40 VP. Rechts: Schematische Darstellung des STEM-Strahlengangs.

Der Elektronenstrahl wird nach dem Durchleuchten des Probenmaterials durch keine weiteren Kondensatoren oder Linsen geleitet. Dementsprechend lässt sich diese transmittive STEM-Intensität I_T als Komplement zur reflektiven SEM-Intensität I_R zu

$$I_T \propto I_R - \varepsilon \quad (2.6)$$

approximieren. Hierbei steht ε für den durch Absorption verursachten Fehler. Es sei angemerkt, dass die Bezeichnung STEM in der Literatur meist für gerasterte Transmissionselektronenmikroskope (TEM) verwendet wird. Dementsprechend wird das hier beschriebene STEM in der Literatur zumeist als SEM in Transmissionsmodus beschrieben. Dieser Konvention folgen wir, zur besseren Lesbarkeit, an dieser Stelle nicht. In dieser Arbeit verstehen wir unter STEM ein Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode, das bei einer Spannung von bis zu 30 kV im Hellfeldmodus (BF, Bright Field) betrieben wird. Transmissionselektronenmikroskope mit Rasterung bezeichnen wir in dieser Arbeit, je nachdem ob im Hellfeld- oder Dunkelfeldmodus gearbeitet wurde, als STEM-BF bzw. STEM-HAADF.

Zur Hellfeld-Rasterelektronenmikroskopie (STEM) wird wiederum ein Zeiss Supra® 40 VP der Firma Zeiss, Oberkochen, verwendet. Dieses wird durch einen von Zeiss entwickelten trans-



2 Allgemeiner Teil

missionsfähigen Probenhalter erweitert. Die Detektion erfolgt durch einen GEMINI® Multi-mode STEM-Detektor. Die fünf hierauf befindlichen Detektoren können zur Realisierung von Hellfeld- und Dunkelfeldmessungen separat angesteuert werden. Die Proben werden durch die Verdampfung von Probensuspensionen auf TEM-Netzen (Lacey-Grids; SPI Supplies, West Chester) präpariert.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Analyse von Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) steht in Analogie zur klassischen transmittiven Lichtspektroskopie unter Verwendung von Elektronenstrahlen gemäß den Sachverhalten der geometrischen Optik (Abbildung 2.5). Entgegen den bereits vorgestellten elektronenmikroskopischen Analysemethoden wird der Elektronenstrahl nicht direkt auf einen einzelnen gerasterten Probenbereich fokussiert. Vielmehr befindet sich der Brennpunkt des Elektronenstrahls hinter der zu untersuchenden Probe. Entsprechend einem transmittiven Lichtmikroskop erhält man hierbei durch entsprechende Linsensysteme eine Vergrößerung der zweidimensionalen Projektion der zu untersuchenden Probe. Durch Anlegung von hohen Beschleunigungsspannungen (100 - 500 kV) erhält man laterale Auflösungen von wenigen Picometern (vgl. Gleichung 2.1: $\lambda(300 \text{ kV}) = 1,97 \text{ pm}$). Liegen mehrere Atomlagen einer durchleuchteten Probe nahezu orthogonal zur Projektionsebene, so können diese als sogenannte Atomsäulen abgebildet werden. Dies ist ein hervorragendes Beispiel für das Erreichen atomarer Auflösung durch Transmissionselektronenmikroskopie.

Die verwendete Wellenlänge der Elektronen ist klein ($\lambda < 10 \text{ pm}$) im Vergleich zu den Netzebenenabständen eines Kristallgitters ($d \approx 100 \text{ pm}$). Entsprechend dem Wellen-Teilchen-Dualismus dieser Elektronen erfolgt bei Anwesenheit eines geeignet orientierten Kristallgitters eine charakteristische Beugung. Die Maxima dieser Beugung können mathematisch durch Eigenwerte der Bragg'schen Gleichung²

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (2.7)$$

beschrieben werden.^[58, 59] Hierbei ist λ die Wellenlänge der gebeugten Strahlung, d der Netzebenenabstand im Kristall und Θ der Winkel zwischen der Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle und der beugenden Netzebene (der sogenannte Glanz- oder Braggwinkel). Findet nun eine solche Beugung von parallelen Elektronenwellen mit dem Winkel Θ am Punkt X_i statt, so treffen sich alle gebeugten Elektronenwellen mit gleichem Θ am Punkt O' der Brennebene der Objektivlinse (Abbildung 2.6). Der Abstand zwischen Objektivlinse und O' entspricht $f\Theta$ (f : Brennweite). Detektiert (bzw. vergrößert) man die Bildpunkte der Brennebene (das sogenannte Beugungsbild, SAED), so entsprechen diese Punkte der Parametrisierung des Kristallgitters in Phase Θ und Betrag ($|\overline{OO'}|$). Dies entspricht direkt der zweidimensionalen Fouriertransformation der zweidimensionalen Projektion des Kristallgitters orthogonal zur Wellenrichtung der Elektronen (Abbildung 2.6). Hieraus können, entsprechend den Formalismen der Einkristallstrukturbestimmung, Rückschlüsse auf die Gitterparameter getroffen werden. Im Allgemeinen werden diese SAED-Aufnahmen zur

²Die Arbeiten von *Bragg et al.* wurden hierbei durch die Arbeiten von *Laue et al.* inspiriert.^[56, 57]

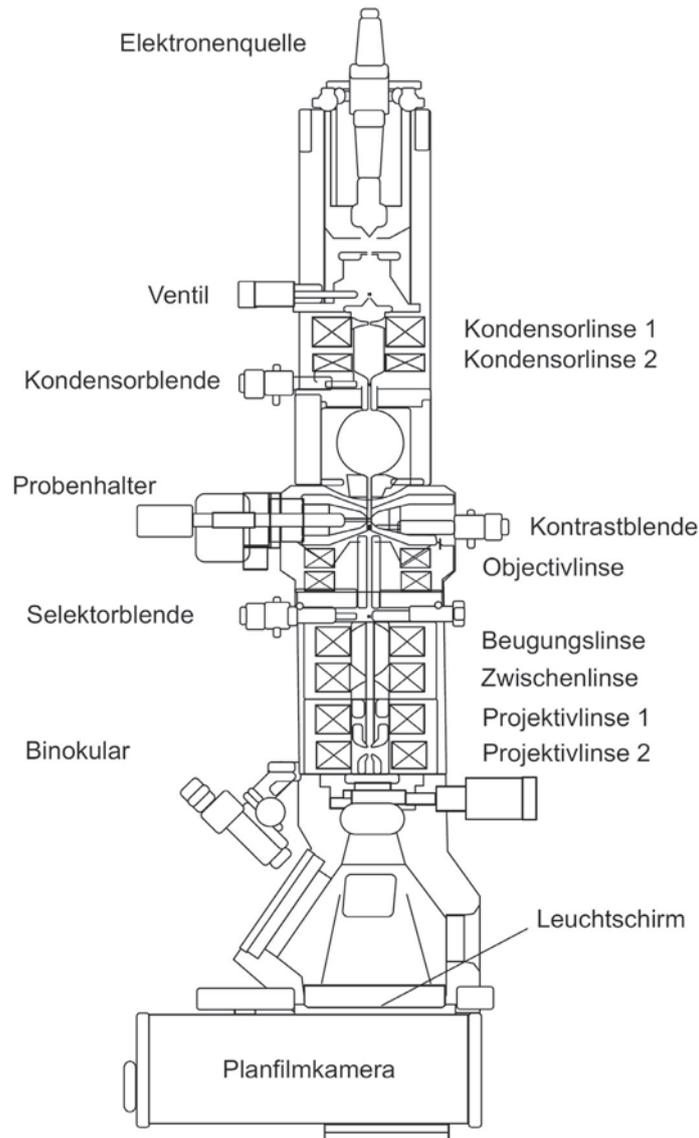


Abbildung 2.5: Schnitt durch die Säule eines Transmissionselektronenmikroskops (nach JEOL, modifiziert nach [42]).

Indizierung der vorhandenen Netzebenen verwendet. Werden diese mit Referenzdaten verglichen, so lassen sich Rückschlüsse auf das Kristallgitter ziehen. Die auf dem Leuchtschirm erhaltene Vergrößerung lässt sich zudem durch inverse Fouriertransformation des SAED-Bildes reproduzieren. Entspricht der Winkel zwischen den Netzebenen des untersuchten (Nano-)Kristalls und der einfallenden Elektronenwelle dem Glanzwinkel, so kann man durch die entsprechende TEM-Abbildung einzelne Atomsäulen erkennen. Diese Atomsäulen entsprechen den Atomanordnungen in Richtung des Primärstrahls.

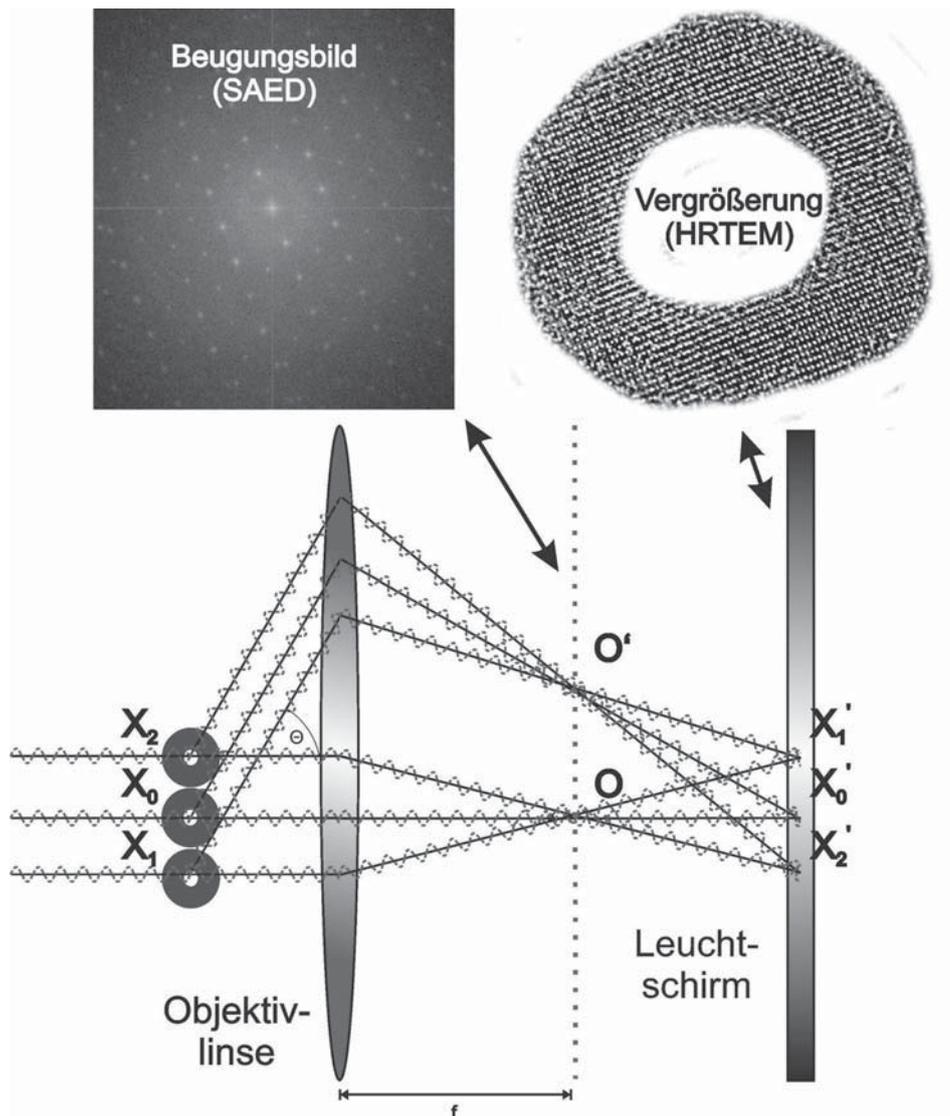


Abbildung 2.6: Verdeutlichung von Strahlengang und Beugung idealisierter Elektronenwellen zwischen Probe und Leuchtschirm im TEM und Darstellung einer hochauflösten HRTEM-Abbildung einer Eisenoxid-Hohlkugel und der korrespondierenden zweidimensionalen Fouriertransformierten (Beugungsbild, SAED).

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Geräte verwendet. Zum einen wird ein CM 200 ST/FEG der Firma Philips, Eindhoven, verwendet. Die Anregungsspannung der Feldemissionskathode liegt bei 200 kV und liefert eine maximale Auflösung von 1 Å. Zum anderen wird ein FEI Titan 60-300 der Firma FEI, Eindhoven, verwendet. Zur Untersuchung werden die bereits durch STEM untersuchten Proben verwendet (siehe Abschnitt 2.2).