

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

**Manipulation der elektronischen
Oberflächeneigenschaften
monodispersiver
Eisenoxid-Nanopartikel**

Vorgelegt von
Marcus Preisinger

November 2005

Erstgutachter: Prof. Dr. S. Horn
Zweitgutachter: Prof. Dr. F. Haider

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Methoden und Grundlagen	3
2.1	Photoelektronenspektroskopie	3
2.2	Rastertunnelmikroskopie	8
2.2.1	Funktionsprinzipien	10
2.2.2	Theoretische Grundlagen	12
2.3	Rastertunnelspektroskopie	17
2.3.1	Abbildung der lokalen Zustandsdichte	17
2.3.2	Quantitative Auswertung von Tunnelkennlinien	19
2.4	Rasterkraftmikroskopie	21
2.5	Magnetische Rasterkraftmikroskopie	23
2.6	Magnetische Eigenschaften nanoskaliger Teilchen	26
3	Die Eisenoxide	31
3.1	Ferritin und Ferrihydrit	31
3.2	Hämatit (α - Fe_2O_3)	34
3.3	Magnetit (Fe_3O_4)	36
3.4	Maghemit (γ - Fe_2O_3)	37
3.5	Wüstit (FeO)	38
4	Probenpräparation und -charakterisierung	41
4.1	Nanopartikelmonolagen	43
4.1.1	Grundlagen der Langmuir-Blodgett-Technik	45
4.1.2	Präparation von Nanopartikelmonolagen	50

4.1.3	Topographische Charakterisierung	55
4.1.4	Strukturelle Charakterisierung	64
4.2	Dicke Nanopartikelproben	66
4.2.1	Präparation	66
4.2.2	Topographische Charakterisierung	67
4.2.3	Strukturelle Charakterisierung	71
4.3	Diskussion und Zusammenfassung	74
5	Spektroskopische und mikroskopische Messungen	77
5.1	Photoelektronenspektroskopie	78
5.1.1	XPS an Nanopartikelmonolagen	78
5.1.2	XPS an dicken Nanopartikelproben	80
5.2	Rastertunnelmikroskopie	87
5.3	Rastertunnelspektroskopie	95
5.4	Optische Spektroskopie	102
5.5	Interpretationen zur elektronischen Struktur	108
6	Magnetische Untersuchungen	113
6.1	Magnetische Rasterkraftmikroskopie	113
6.2	Magnetisierungsmessungen	116
6.2.1	Nanopartikel ohne Matrix	116
6.2.2	Nanopartikel in SiO ₂ - Matrix	121
6.3	Diskussion der Ergebnisse	128
7	Zusammenfassung und Ausblick	131
	Literaturverzeichnis	135
	Danksagung	145

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Nanotechnologie zählt neben der Bio- und Gentechnologie zu den Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts. Der Markt für Produkte, die mit Hilfe der Nanotechnologie entwickelt werden, schätzen Analysten von Merrill Lynch und der National Science Foundation (USA) schon in wenigen Jahren auf einige Hundert Milliarden US-Dollar ein [HB]. Bereits heute finden auf Nanotechnologie basierende Produkte praktische Anwendung, beispielsweise in Form von schmutzabweisenden Oberflächen, Sonnenschutzmitteln und Lacken. Die Besonderheit nanoskaliger Materialien liegt in den neuartigen elektronischen, katalytischen, optischen und magnetischen Eigenschaften, welche in Folge der Verkleinerung der Dimensionen auftreten [Rosei04, Moriarty01].

Die Stoffklasse der Eisenoxide bietet bereits seit vielen Jahren weitreichende Anwendungen in Form von magnetischen Materialien, Katalysatoren oder Pigmenten. Betrachtet man deren nanokristalline Form, so finden sich zum Beispiel eine erhöhte katalytische Aktivität [Li03] oder das Phänomen des Superparamagnetismus [Janzen03, Bødker00]. In dieser Arbeit sollen in erster Linie die elektronischen Eigenschaften von Eisenoxid-Nanopartikeln umfassend analysiert werden. Die elektronische Struktur von Nanopartikeln ist beispielsweise bei deren Anwendung als Photokatalysator von entscheidender Bedeutung [Beydoun99].

Da im Nanometerbereich Skalierungseffekte eine wesentliche Rolle spielen, müssen die Nanopartikel in einer möglichst engen Größenverteilung vorliegen. Dadurch lassen sich deren Eigenschaften mit einer definierten Größe verknüpfen. So ist an erster Stelle ein Präparationsverfahren gefordert, welches diese Anforderung erfüllen kann. Dazu wird in dieser Arbeit ein neuartiger Präparationsweg eingeschlagen, der ein hohes Potenzial zur Herstellung verschiedenster Nanopartikel aufweist. Ausgangspunkt hierzu bildet das Ferritin, das wichtigste Eisenspeicherprotein aller Organismen. Es besteht aus einem bis zu acht Nanometer großen Ferrihydritkern, der von einer Proteinhülle umgeben ist. Aus dem Kern lassen sich unter anderem Eisenoxid-Nanopartikel herstellen. Ziel der Arbeit ist es, auf diesem Wege definierte Eisenoxid-Nanopartikel

mit einer engen Größenverteilung zu präparieren und deren Eigenschaften systematisch zu analysieren.

Da das Eisen-Sauerstoff-System zahlreiche unterschiedliche Phasen aufweist, könnten die aus Ferritin hervorgehenden Nanopartikel in entsprechend vielen Eisenoxidphasen vorliegen. So ist es bei der Präparation von Interesse, durch eine geeignete Wahl der Parameter bestimmte Eisenoxidphasen gezielt herzustellen. Dies soll durch verschiedene oxidative und reduktive Präparationsschritte erreicht werden. Die Bestimmung der gewonnenen Eisenoxidphase erfolgt durch eine strukturelle Analyse mittels Beugungsmethoden. Darüberhinaus wird der Oxidationszustand der Nanopartikel mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Um die Auswirkung unterschiedlicher Präparationsparameter auf die Topographie und Größe der Eisenoxid-Nanopartikel zu untersuchen, werden diese mittels Rastersondenmikroskopie abgebildet und vermessen. Zur Analyse der elektronischen Eigenschaften wird die Rastertunnelspektroskopie eingesetzt. Diese bietet die herausragende Möglichkeit, die Eigenschaften eines einzelnen Nanopartikels zu untersuchen. In dieser Arbeit wird erstmals eine umfassende Aufklärung der elektronischen Oberflächeneigenschaften von definiert präparierten Eisenoxid-Nanopartikeln mittels Rastertunnelspektroskopie durchgeführt. Dabei ist von besonderem Interesse, ob die so ermittelten elektronischen Eigenschaften Abweichungen vom bekannten Verhalten makroskopischer Systeme zeigen. Da Nanopartikel im Gegensatz zu makroskopischen Festkörpern ein sehr hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis aufweisen, können Oberflächeneffekte bei den elektronischen Eigenschaften eine große Rolle spielen. Als ergänzende Methode wird auch die optische Spektroskopie zur Untersuchung der Eisenoxid-Nanopartikel herangezogen, womit eine höhere Volumensensitivität im Gegensatz zur oberflächenempfindlichen Rastertunnelspektroskopie erreicht wird. So sollen sich Oberflächen- von Volumeneigenschaften in der elektronischen Struktur trennen lassen.

Neben den elektronischen Eigenschaften wird auch das magnetische Verhalten der Nanopartikel untersucht. Dabei ist von Interesse, ob auch die aus Ferritin hervorgehenden Eisenoxid-Nanopartikel die bei Nanopartikeln auftretenden magnetischen Phänomene wie Superparamagnetismus zeigen. Dazu werden die magnetische Struktur der Nanopartikel mittels magnetischer Rasterkraftmikroskopie abgebildet und anschließend durch Magnetisierungsmessungen quantitativ analysiert.

2 Methoden und Grundlagen

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Eisenoxid-Nanopartikel wurden in erster Linie mittels oberflächensensitiver Methoden untersucht. Dazu zählen die Photoelektronenspektroskopie, die Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie sowie die Rastertunnelspektroskopie. Im Folgenden werden diese experimentellen Methoden und deren physikalische Grundlagen besprochen. Abschließend wird noch auf die magnetischen Eigenschaften nanoskaliger Teilchen eingegangen, dabei insbesondere auf das Phänomen des Superparamagnetismus.

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist die wichtigste und weitverbreitetste Methode, um Informationen über die besetzten elektronischen Zustände eines Festkörpers und dessen Oberfläche zu gewinnen. Die PES basiert auf dem von Albert Einstein beschriebenen photoelektrischen Effekt [Einstein05]. Die Energie eines anregenden Photons wird auf ein gebundenes Elektron in einem Festkörper übertragen. Das Photon wird dabei vernichtet und das Elektron geht in einen angeregten Zustand über. Ist die Energie $h\nu$ des absorbierten Photons größer als die Summe aus Bindungsenergie E_b und Austrittsarbeit Φ des Elektrons im Festkörper, so kann es diesen verlassen. In Abbildung 2.1 ist dieser Photoemissionsprozess schematisch dargestellt. Das ausgelöste Photoelektron kann dann durch einen Elektronenanalysator nachgewiesen und seine kinetische Energie E_{kin} gemessen werden. Die Erkenntnis Einsteins besteht darin, dass die Energie eines Photoelektrons nur von der Energie des anregenden Photons abhängt, nicht aber von der Intensität der anregenden Strahlung. Die Intensität geht lediglich in die Zahl der ausgelösten Photoelektronen ein. Die kinetische Energie des Photoelektrons ergibt sich so zu:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \Phi \quad (2.1)$$

Im unteren Teil von Abbildung 2.1 ist die Zustandsdichte (engl.: Density of States - DOS) der besetzten Zustände des Festkörpers - Rumpfniveaus und Valenzband (VB) - dargestellt. Anregung durch Photonen fester Energie $h\nu$ führt je nach Anfangszustand im Festkörper zu einer charakteristischen Intensitätsverteilung der Photoelektronen in Abhängigkeit von deren kinetischer Energie außerhalb des Kristalls. Die Messung dieser Intensitätsverteilung $I(E_{kin})$ liefert mit Gleichung 2.1 ein quantitatives Bild der energetischen Lage der besetzten Zustände im Festkörper und damit dessen DOS.

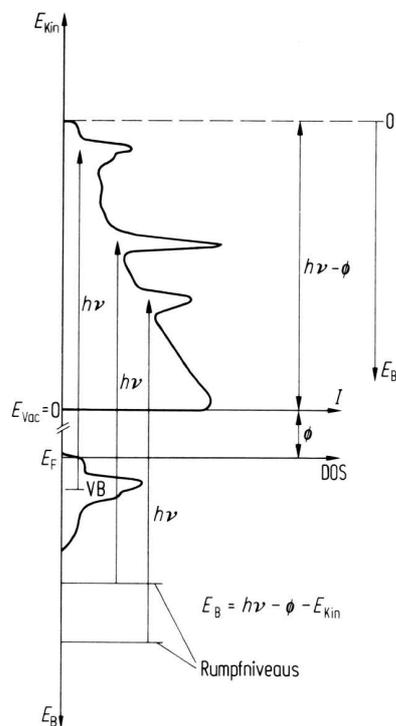


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Photoemissionsprozesses [Bergmann92]

Je nach gewählter Photonenenergie unterscheidet man im Wesentlichen zwei Bereiche der PES. Werden Photonen im ultravioletten Spektralbereich (10 eV - 100 eV) benutzt, so wird die Methode mit Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (UPS) bezeichnet. Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) werden Photonen aus dem Energiebereich von 100 eV bis 1500 eV verwendet.

Dem Photoemissionsspektrum ist ein kontinuierlicher und zu niedrigen kinetischen Energien ansteigender Untergrund überlagert. Dieser entsteht durch die inelastische Streuung von Photoelektronen im Festkörper auf dem Weg zur

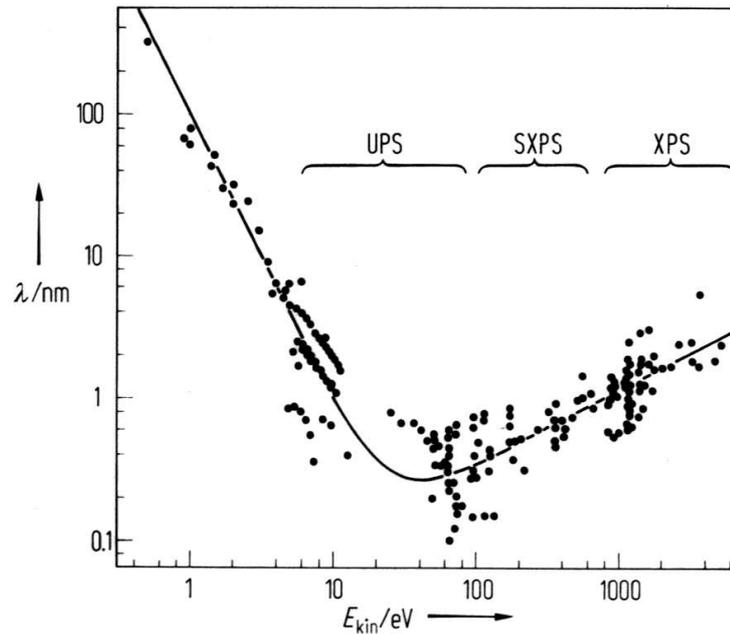


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen von deren kinetischer Energie [Bergmann92]

Oberfläche. Dadurch verlieren diese Photoelektronen die ursprüngliche Information über ihre Bindungsenergie und gehen somit nur noch in den Untergrund ein. Daneben werden durch die inelastische Streuung auch Sekundärelektronen kleinerer kinetischer Energie erzeugt, welche wiederum Elektronen auslösen. Durch diesen lawinenartigen Effekt entsteht ein hoher Untergrund bei niedriger kinetischer Energie. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron die Oberfläche ohne inelastische Streuung erreicht, ist durch die mittlere freie Weglänge λ der Elektronen gegeben. Diese ist stark von der kinetischen Energie des Photoelektrons abhängig. Die in Abbildung 2.2 gezeigte Kurve stellt die für alle Elemente ähnliche Energieabhängigkeit von λ dar. Bei etwa 40 eV hat die Kurve ein Minimum und λ ist deutlich kleiner als 1 nm, während sie für hohe kinetische Energien ansteigt und bei 1 keV circa 1 nm beträgt. Mit niedrigeren kinetischen Energien steigt λ stark an und beträgt bei 1 eV etwa 100 nm. Die Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission lässt sich somit durch die Wahl der Photonenenergie und damit der kinetischen Energie der Photoelektronen beeinflussen. Weiterhin führt auch die Detektion der Photoelektronen unter einem Winkel relativ zur Oberflächennormalen zu einer Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit der Methode. Elektronen aus tieferen Schichten unter der Oberfläche, die bei normaler Emission den Festkörper aufgrund ihrer ausreichend großen freien Weglänge noch verlassen können, haben bei schrägem

Ausfall einen weiteren Weg zur Oberfläche und tragen somit vermehrt zum Untergrund bei. Nur oberflächennahe Photoelektronen können dann ohne inelastische Streuung aus dem Festkörper austreten. Für eine quantitative Auswertung des Photoemissionspektrums muss der Sekundärelektronenuntergrund vom Messsignal abgezogen werden [Shirley72].

Mittels XPS lassen sich die Energien der Rumpfniveaus einer Festkörperoberfläche abbilden. Da die elektronischen Bindungsenergien für ein bestimmtes Element im Festkörper konstant sind, eignet sich die Methode zur Elementanalyse. Somit kann mittels XPS die chemische Zusammensetzung einer Probenoberfläche bestimmt werden. Diese Methode wird oft auch mit ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet. Bei der Untersuchung von Festkörpern ist man jedoch nicht nur an dessen elementaren Zusammensetzung, sondern vielmehr auch der genaueren chemischen Umgebung eines bestimmten Elements interessiert. Verschiedene chemische Formen eines Elements, wie zum Beispiel dessen Oxidationszustand oder Ladungsverschiebungen innerhalb eines Moleküls, drücken sich in unterschiedlichen Bindungsenergien für dieses Element im Photoelektronenspektrum aus. Die Energiedifferenz wird als „chemical shift“ bezeichnet. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 2.3 die XPS-Spektren der Fe2p-Rumpfniveaus von elementarem Eisen und einiger Eisenoxide gezeigt [Weiss02].

Anhand dieser Spektren lassen sich die Eisenoxide leicht vom elementaren Zustand unterscheiden. Weiterhin ist auch zwischen den unterschiedlichen Oxidationsstufen von FeO (Fe^{2+}) und Fe_2O_3 (Fe^{3+}) eine geringe Energiedifferenz im Fe2p_{3/2}-Peak zu erkennen. Dagegen ist die Unterscheidung von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 anhand des Fe2p_{3/2}-Peaks wegen der zu geringen Energiedifferenz praktisch kaum möglich. Deshalb wird neben der Fe2p_{3/2}-Peakposition auch das Auftreten von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Satelliten zur Unterscheidung zwischen den Eisenoxiden genutzt. Während ein für Fe^{3+} charakteristischer Satellit bei der Bindungsenergie von circa 719 eV auftritt, zeigt sich der Fe^{2+} -Satellit bei circa 716 eV [Weiss02, Fujii97]. Dies führt dazu, dass beim gemischtvalenten Fe_3O_4 (Fe^{2+} und Fe^{3+}) im Bereich zwischen den beiden Fe2p-Peaks keine Strukturen zu beobachten sind, während bei FeO und Fe_2O_3 die entsprechenden Satelliten auftreten. Daneben ist eine Identifizierung der Eisenoxide nur mit Hilfe absoluter Peakpositionen oft mit weiteren Unsicherheiten verbunden, da die Literaturwerte deutlich variieren. Zum Beispiel werden für den Fe2p_{3/2}-Peak von Fe_2O_3 Werte von 709.9 - 711.6 eV für die Bindungsenergie angegeben [NIS, Cornell03, Weiss02, Fujii97, Wagner79]. Nur ein zusätzlicher Vergleich von relativen Peakpositionen verschiedener Eisenoxidphasen und eine Identifizierung der charakteristischen Satelliten kann zu sicheren Aussagen führen.

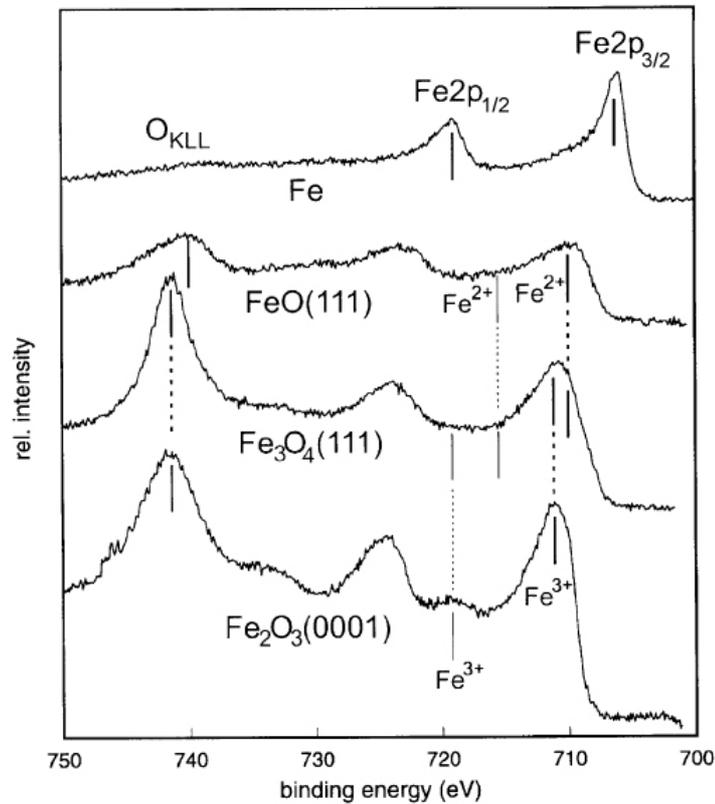


Abbildung 2.3: XPS-Spektren von elementarem Eisen und der Eisenoxide FeO , Fe_3O_4 und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Weiss02]

Unter Anwendung der beschriebenen Unterscheidungsmerkmale sollten sich die hier relevanten Eisenoxide anhand des Photoelektronenspektrums also gut unterscheiden lassen.

Photoelektronenspektroskopie an Nanopartikeln

Die bisherigen allgemeingültigen Ausführungen zur Photoelektronenspektroskopie müssen bei der Untersuchung von Nanopartikeln um weitere Aspekte ergänzt werden. Photoemissionsmessungen an Gold- und Silber-Nanopartikeln haben gezeigt, dass sich die Fermikante mit dem Valenzbandbereich verbreitern und die Bindungsenergien der Rumpfniveaus um einige Zehntel Elektronenvolt zu höheren Werten verschieben können [Tanaka03, Shukla99, Wertheim83]. Diese Effekte treten hauptsächlich bei schwach leitenden Substraten oder bei Partikeln mit organischer Hülle auf. Nanopartikel, die direkt auf ein metallisches Substrat aufgebracht werden, zeigen diese Verschiebung zur höheren Bin-

dungsenergien nicht. Zur Erklärung dieser spektralen Eigenschaften muss der Endzustand des Photoemissionsprozesses betrachtet werden. Nach dem Herauslösen des Photoelektrons bleibt im Nanopartikel ein Photoloch zurück, wodurch das Partikel positiv geladen ist. Bei einer schwachen elektronischen Anbindung des Substrats an das Partikel oder bei Substraten geringer Leitfähigkeit kann diese positive Ladung während der für die Photoemission relevanten Zeitskala nicht ausreichend neutralisiert werden, was zu den beobachteten spektralen Effekten führt. Die Energieverschiebung ΔE eines freien Nanopartikels mit Radius R bei unendlicher Lebensdauer des Photolochs kann durch die Energie einer Elementarladung auf einem Kugelkondensator beschrieben werden:

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (2.2)$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks kann die maximale Energieverschiebung ΔE der Rumpfniveaus eines Eisenoxid-Nanopartikels mit einem Durchmesser von 7 nm zu ≈ 0.29 eV abgeschätzt werden. Ob und wie sich diese spektralen Effekte auf die hier untersuchten Nanopartikel auswirken, wird in Kapitel 5.1 besprochen.

2.2 Rastertunnelmikroskopie

Durch die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (engl.: Scanning Tunneling Microscope - STM) von Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber und Edi Weibel im Jahr 1982 [Binnig82] wurde es ermöglicht, die Oberfläche von Festkörpern bis zu atomarer Auflösung im Ortsraum darzustellen. Die Kenntnis der atomaren Oberflächenstruktur ist in der angewandten und grundlagenorientierten Physik von hohem Interesse. Beispielsweise ist zum Verständnis katalytischer Prozesse auf Oberflächen deren Real- und mögliche Adsorbatstrukturen auf atomarer Skala von Bedeutung. Daneben können mit dem Rastertunnelmikroskop auch künstlich erzeugte oder aufgebraute Strukturen in höchster Auflösung dargestellt werden, was im Rahmen dieser Arbeit anhand von Eisenoxid-Nanopartikeln durchgeführt wurde. Zur Darstellung von Nanopartikeln der hier untersuchten Größenordnung (≈ 7 nm) bietet sich das STM als eine hervorragende Methode an. Neben den Nachteilen anderer gängiger Mikroskopieverfahren wie Rasterkraftmikroskopie (geringere Auflösung des verfügbaren Geräts), Rasterelektronenmikroskopie (Durchstrahlung der relativ dünnen Nanopartikelschicht und somit schlechter Kontrast) und Transmis-

sionselektronenmikroskopie (aufwändige Probenpräparation) liegt ein weiterer Grund für die Nutzung des STM in der Möglichkeit, parallel zur topographischen Darstellung auch Informationen über die elektronische Struktur der Oberfläche zu gewinnen (siehe Kapitel 2.3).

Als Demonstration für die Leistungsfähigkeit des STM wird auf ein Beispiel aus der grundlagenorientierten Forschung eingegangen. Bei der Untersuchung einer Probe mittels oberflächensensitiver Methoden wie UPS kann sich deren atomare Oberflächenstruktur stark auf das erhaltene Messergebnis auswirken. Im Falle der V_2O_3 (0001) - Oberfläche konnten mittels STM zwei von der Präparation abhängige, verschiedene atomare Oberflächenstrukturen gefunden werden. Eine dieser beiden Oberflächenstrukturen ist in der STM-Aufnahme in Abbildung 2.4 gezeigt. Die hier dargestellte rekonstruierte Oberfläche weicht von der erwarteten Volumenstruktur ab, wohingegen die zweite beobachtete Oberflächenstruktur im Wesentlichen der Volumenstruktur entsprach. Darüberhinaus zeigten auch die UPS-Messungen beider Oberflächen deutliche Unterschiede. Somit konnte durch diese Ergebnisse ein Zusammenhang zwischen atomarer Oberflächenstruktur und dem Photoelektronenspektrum hergestellt werden [Preisinger04, Preisinger02]. Die Vielseitigkeit des STM drückt sich also oft auch in der Kombination mit anderen Messmethoden aus.

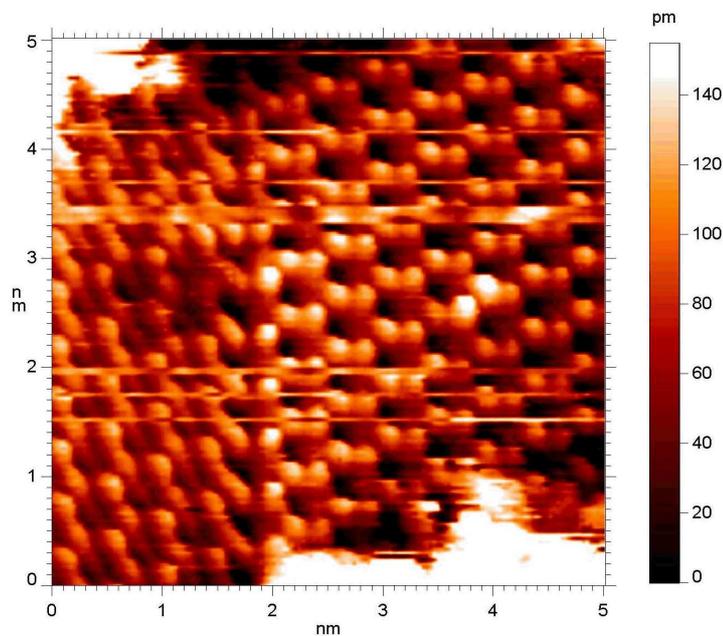


Abbildung 2.4: Atomar aufgelöste STM-Aufnahme der rekonstruierten V_2O_3 (0001) - Oberfläche [Preisinger04]

2.2.1 Funktionsprinzipien

Ein Rastertunnelmikroskop besteht im Wesentlichen aus folgenden Komponenten: Tunnelspitze, Rastereinheit (Scanner), Grobpositionierung (Coarse-Approach), Vibrationsisolation, Regelelektronik und Computer zur Datenaufzeichnung. Der Aufbau ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

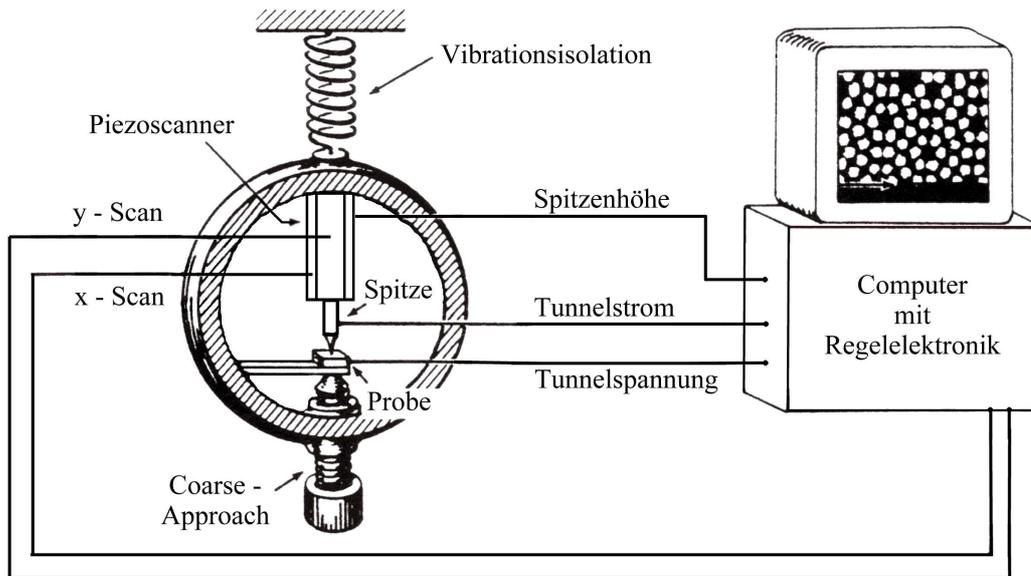


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops (nach [Chen93])

Die grundlegende Idee des STM besteht darin, eine atomar scharfe, metallische Spitze nahe genug zur Probenoberfläche zu bringen, so dass Elektronen quantenmechanisch durch die Vakuumbarrriere zwischen Spitze und Probe tunneln können. Durch Anlegen einer Spannung an diese Tunnelbarriere fließt ein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe. Wie später diskutiert wird, hängt dieser Strom sehr stark vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Durch Abrastern der Oberfläche mit der Spitze und simultaner Regelung und Erfassung von Spitzenhöhe oder Tunnelstrom wird ein topographisches Bild der Oberfläche aufgezeichnet.

Die Spitze besteht meistens aus Wolfram oder aus einer Platin-Iridium-Legierung. Sie ist idealerweise atomar spitz, wobei das äußerste Spitzenatom einen hervorstehenden d-Zustand aufweisen sollte. Erst eine derart scharfe Ladungsverteilung ermöglicht die hohe laterale Auflösung des STM. Die Spitze ist auf einem Röhrchen, bestehend aus einer piezoelektrischen Keramik, angebracht. Die Aufgabe dieses so genannten Scanners ist es, die Spitze mit einer Auflösung von Picometern über die Probe zu führen. Durch Anlegen be-

stimmter Spannungen¹ an das Piezoröhrchen kann dieses und damit die darauf befestigte Spitze in x-, y- und z-Richtung bewegt und somit ein Abrastern der xy-Ebene erreicht werden. Der damit vom Scanner erreichbare Bereich beträgt einige Mikrometer. Um den gesamten Scanner mit Spitze im Millimeter-Bereich zu bewegen, wird eine elektromechanische Grobpositionierung eingesetzt. Mittels dieser Grobannäherung und dem Piezoröhrchen wird die Spitze auf einen Abstand von wenigen Ångström relativ zur Probe gebracht und somit das Tunneln von Elektronen ermöglicht.

Ein STM kann im Allgemeinen in zwei verschiedenen Modi betrieben werden. Der gebräuchlichste Modus ist der „Constant-Current-Mode“: Während die Spitze über die Probe gerastert wird, hält eine Regelschleife (Feedback-Loop) den Tunnelstrom konstant, indem laufend die Höhe der Spitze über der Probe korrigiert wird. Somit wird die Kontur der Oberfläche von der Spitze in sehr geringem Abstand abgefahren. Durch Aufzeichnung der Höhe der Spitze an jedem Rasterpunkt lässt sich ein topographisches Bild darstellen.

Wird dagegen die Regelschleife für den Tunnelstrom abgeschaltet oder nur eine kleine Regelverstärkung gewählt, so bleibt beim Rastern die Höhe der Spitze über der mittleren Probenoberfläche konstant. Oberflächenmerkmale und damit Abstandsvariationen zeigen sich dann in der Variation des Tunnelstroms beim Bewegen der Spitze über der Probe. Dieser so genannte „Constant-Height-Mode“ ist jedoch nur bei sehr flachen und sauberen Oberflächen praktikabel, da ansonsten die Spitze mit einer Stufe oder Kontamination kollidieren könnte. Da in diesem Betriebsmodus keine oder nur eine geringe Verzögerung aufgrund der Regelschleife auftritt, lässt sich hier eine höhere Scangeschwindigkeit erreichen, mit der die Spitze über die Probe gerastert wird.

Um atomare Auflösung zu erreichen, ist eine Vibrationsisolation von essentieller Bedeutung. Die typische Korrugationsamplitude von STM-Aufnahmen beträgt circa 0.1 Å. Somit sollten die Störungen durch externe Vibrationen auf weniger als 0.01 Å reduziert werden, um kontrastreiche Aufnahmen zu erhalten. In der Praxis wird dies mit einem starren Aufbau und durch die Abkopplung von der Umgebung mittels mehrerer Federn und anderer Dämpfungssysteme erreicht. Wird das Mikroskop nicht im Vakuum betrieben, so ist weiterhin eine Schallabschirmung erforderlich.

¹Eine Sägezahnspannung an den x-Piezoelementen und eine Spannungsrampe an den y-Piezoelementen führt zu einer zeilenweisen Abrasterung eines Oberflächenausschnitts. Die Größenordnung der Spannungen liegt bei 100 V.

2.2.2 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen des Tunnelprozesses theoretisch beschrieben. Zunächst wird auf das eindimensionale Tunneln eines Teilchens durch eine rechteckige Potenzialbarriere eingegangen, woraus sich eine einfache Abschätzung für den Tunnelstrom ergibt. Danach erfolgt eine genauere theoretische Beschreibung des Tunnelvorgangs mittels zeitabhängiger Störungstheorie. Dieser so genannte „Modifizierte Bardeen-Ansatz“ liefert die wesentlichen Parameter, welche den Tunnelstrom bestimmen.

Eindimensionales Tunneln an rechteckiger Potenzialbarriere

Die eindimensionale rechteckige Potenzialbarriere stellt ein elementares Problem der Quantenmechanik dar. Aufgrund des Tunneleffekts besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen einen klassisch verbotenen Bereich durchläuft. Die Energie des Teilchens ist dabei kleiner als die Höhe der Potenzialbarriere. Das Vakuumtunneln von Elektronen zwischen Spitze und Probe eines Rastertunnelmikroskops lässt sich in erster Näherung mit dem Tunneln durch ein Rechteckpotenzial beschreiben. In Abbildung 2.6 sind die Potenzialverhältnisse schematisch dargestellt. Auf das eindimensionale Tunneln an einer rechteckigen Potenzialbarriere wird in vielen Lehrbüchern der Quantenmechanik eingegangen, zum Beispiel in [Schwabl90]. An dieser Stelle werden nur die wichtigsten Ideen wiedergegeben.

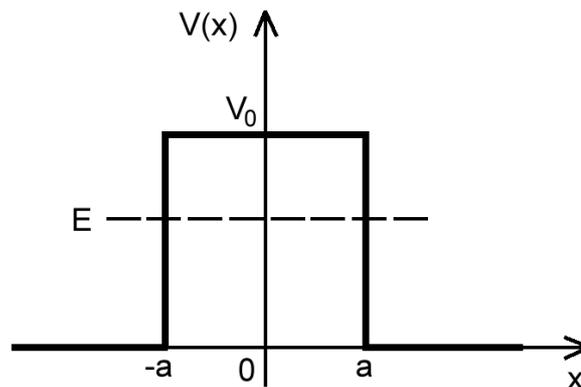


Abbildung 2.6: Tunnelkonfiguration am Rechteckpotenzial

Nähert sich dem in Abbildung 2.6 dargestellten Potenzial ein Teilchen aus der negativen x -Richtung, so lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - V(x) + E \right) \psi(x) = 0 \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnet $\psi(x)$ die Wellenfunktion des Teilchens, m dessen Masse und E dessen Energie. Die allgemeine Lösung des Problems ergibt sich zu

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & ; \quad x < -a \\ Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x} & ; \quad -a < x < a \\ Fe^{ikx} & ; \quad x > a \end{cases} \quad (2.4)$$

mit den Wellenzahlen $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Die Koeffizienten A, B, C, D, F werden durch die Stetigkeitsbedingungen und die Normierung $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ bestimmt. Hier ist jedoch nur die Transmissionsamplitude $S(E)$ relevant:

$$S(E) = \frac{F}{A} \quad (2.5)$$

Daraus folgt die Transmissionswahrscheinlichkeit $|S(E)|^2$ zu

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + (1 + \eta^2/4) \sinh^2(2\kappa a)} \quad \text{wobei} \quad \eta = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}. \quad (2.6)$$

Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen vom Bereich $x < -a$ in den Bereich $x > a$ gelangt. Für den Fall hoher und breiter Potenzialbarrieren ($\kappa a \gg 1$) lässt sich der Ausdruck vereinfachen zu

$$|S(E)|^2 \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp(-4\kappa a). \quad (2.7)$$

Der Betrag von $V_0 - E$ stellt dabei im einfachsten Fall die Austrittsarbeit Φ von Probe und Spitze dar. In realen Systemen ist der Potenzialverlauf jedoch nicht rechteckförmig. Durch unterschiedliche Materialien in Probe und Spitze liegen verschiedene Austrittsarbeiten vor, die eine Trapezform der Barriere verursachen. Auch das inhomogene elektrische Feld zwischen Probe und Spitze verzerrt die Rechteckform. Um diese Abweichungen zu berücksichtigen, kann der Potenzialwall in mehrere schmale Rechtecke zerlegt werden, was einem Tunneln durch mehrere Rechteckwälle entspricht. Beim Übergang zu infinitesimal schmalen Barrieren der Breite dx und der Höhe $V(x)$ ergibt sich:

$$|S(E)|^2 \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{-a}^a \sqrt{2m(V(x) - E)} dx\right) \quad (2.8)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen (in diesem Fall ein Elektron) die Potenzialbarriere durchdringt, fällt also exponentiell mit der Breite der Barriere ab. Für den einfachsten Fall eines Rechteckpotenzials der Breite $2a$ folgt damit für den Tunnelstrom I :

$$I \propto e^{-4\kappa a} \quad (2.9)$$

Ausgehend von einer realistischen Austrittsarbeit von 5 eV ergibt sich für κ ein Wert von ungefähr 1 \AA^{-1} . Das bedeutet, dass sich bei einer Variation der Tunnelbarriere um 1 \AA der Tunnelstrom um fast eine Größenordnung ändert. Somit kann quantenmechanisches Tunneln nur bei Spitze-Probe-Abständen im Ångström-Bereich beobachtet werden. Die exponentielle Abstandsabhängigkeit zeigt auch, dass es unbedingt erforderlich ist, die Höhe der Spitze über der Probe sehr genau zu regeln, um stabile Aufnahmebedingungen zu erreichen.

Mit dem obigen Ausdruck für den Tunnelstrom und einem Wert für κ von 1 \AA^{-1} lässt sich eine Aussage zur Ortsauflösung des STM treffen. In einer ersten Überlegung nahm G. Binnig eine sphärische Spitze mit einem Krümmungsradius von 1000 \AA an [Quate86]. Rechnerisch fällt dann der Tunnelstrom innerhalb eines lateralen Kreises mit Radius 45 \AA um den Faktor e^{-2} ab, also um ungefähr eine Größenordnung [Chen93]. Der Tunnelstrom ist also auf einen kleinen Oberflächenausschnitt konzentriert, Strukturen außerhalb dieses Bereichs tragen nur noch sehr gering zum gesamten Tunnelstrom bei. Geht man von einer sphärischen Spitze mit einem Krümmungsradius von 100 \AA aus, so ergibt sich ein vom Tunnelstrom „ausgeleuchteter“ Kreis mit einem Radius von 14 \AA . Bereits diese einfachen Abschätzungen lassen eine sehr hohe laterale Auflösung erwarten.

Der „Modifizierte Bardeen-Ansatz“

Im Folgenden wird ein störungstheoretischer Ansatz zur Beschreibung des Tunnelstroms zwischen Spitze und Probe behandelt, der so genannte „Modifizierte Bardeen-Ansatz“ [Chen93, Bardeen61]. Dabei werden Spitze und Probe als zwei Subsysteme betrachtet, anstatt die Schrödingergleichung des gesamten Systems zu lösen. Mittels der stationären Schrödingergleichung lassen sich die Eigenzustände von Spitze und Probe bestimmen. Durch zeitabhängige Störungstheorie wird dann die Elektronentransferrate zwischen beiden Elektroden in Form des Tunnelmatrixelements berechnet.

Bei der Annäherung von Probe und Spitze, zwischen denen eine Spannung U anliegt, verändert sich das Potenzial V in der Tunnelbarriere ausgehend vom Potenzial der freien Spitze und der freien Oberfläche. Zur Durchführung

von Störungsrechnungen wird das Potenzial V aus Probe und Tunnelspitze in zwei räumlich getrennte Bereiche unterteilt. Für das Subsystem Probe liegt das Potenzial V_P vor und für das Subsystem Spitze das Potenzial V_S . Direkt zwischen Spitze und Probe unterscheiden sich die Potentiale V_P und V_S von den Potenzialen der freien Probe und der freien Spitze. Die Summe beider Potentiale ergibt das Potenzial V des zusammengesetzten Systems und für das Produkt der Potentiale soll $V_S V_P = 0$ gelten.

Mit diesen beiden Potenzialen werden nun Probe und Spitze als getrennte Systeme betrachtet. Die Eigenzustände $|\psi_\mu\rangle$ und Energieeigenwerte E_μ der Probe und die Eigenzustände $|\chi_\nu\rangle$ und Energieeigenwerte E_ν der Spitze genügen dann im ungestörten Fall den Schrödingergleichungen

$$H_P |\psi_\mu\rangle = (T + V_P) |\psi_\mu\rangle = E_\mu |\psi_\mu\rangle \quad (2.10)$$

und

$$H_S |\chi_\nu\rangle = (T + V_S) |\chi_\nu\rangle = E_\nu |\chi_\nu\rangle \quad (2.11)$$

wobei $T = -(\hbar^2/2m)\nabla^2$ der Operator der kinetischen Energie ist. Die Zustände des zusammengesetzten Systems verhalten sich nach dem Hamiltonoperator $H = H_P + H_S = T + V_P + V_S$. Für $t < 0$ war die Spitze noch nicht vorhanden und deren Potenzial V_S wird als Null angenommen. Nach Einschalten des Spitzenpotenzials V_S bei $t = 0$ ist die zeitliche Entwicklung eines Probenzustands $|\Psi\rangle$ durch die zeitabhängige Schrödingergleichung gegeben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = (T + V_P + V_S) |\Psi\rangle \quad (2.12)$$

Nach Entwicklung von $|\Psi\rangle$ und Anwendung der zeitabhängigen Störungsrechnung in 1. Ordnung ist die Übergangswahrscheinlichkeit $w_{\mu\nu}$ für ein Elektron von $|\psi_\mu\rangle$ nach $|\chi_\nu\rangle$ durch „Fermi's Goldene Regel“ gegeben:

$$w_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu) \quad (2.13)$$

Über die δ -Funktion wird die Energieerhaltung zum Ausdruck gebracht. Für das Übergangsmatrixelement $M_{\mu\nu}$ gilt:

$$M_{\mu\nu} = \langle \chi_\nu | V_S | \psi_\mu \rangle = \int_{\Omega_S} \chi_\nu^* V_S \psi_\mu d\tau \quad (2.14)$$

Das Matrixelement wird im Spitzenvolumen Ω_S ausgewertet, da $V_S = 0$ außerhalb des Spitzenvolumens. Dieses Tunnelmatrixelement lässt sich nach J. Bardeen [Bardeen61] in ein Oberflächenintegral umwandeln:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} (\chi_{\nu}^* \nabla \psi_{\mu} - \psi_{\mu} \nabla \chi_{\nu}^*) d\mathbf{S} \quad (2.15)$$

Die Oberfläche Σ ist dabei eine Separationsoberfläche unwesentlicher Gestalt und Position, welche die beiden Subsysteme Probe und Spitze mit deren jeweiligen Potenzialen trennt. Das Matrixelement hat die Dimension einer Energie und stellt die Energieabsenkung aufgrund der Austauschwechselwirkung durch den Überlapp der beiden Zustände dar.

Das weiterführende zentrale Problem liegt nun in der Berechnung dieses Tunnelmatrixelements, welche meistens durch die Modellierung der Spitzewellenfunktionen nach Kugelflächenfunktionen durchgeführt wird. In Tabelle 2.1 sind einige Matrixelemente für verschiedene einatomare Spitzenzustände aufgeführt. $\psi(r_0)$ ist dabei die Probenwellenfunktion am Ort der Spitze. Sind also die Probenwellenfunktion und der Spitzenzustand bekannt, so lassen sich so die Übergangswahrscheinlichkeit und damit der Tunnelstrom bestimmen.

Spitzenzustand	Matrixelement
s	$\propto \psi(r_0)$
p_z	$\propto \frac{\partial \psi}{\partial z}(r_0)$
d_{xy}	$\propto \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}(r_0)$
$d_{x^2-y^2}$	$\propto \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) (r_0)$

Tabelle 2.1: Tunnelmatrixelemente nach [Chen93]

Tunnelspitzen bestehen häufig aus Wolfram oder einer Platin-Iridium-Legierung. Bei diesen Metallen überwiegt bei Energien um die Fermikante der d-Symmetrieanteil der Volumenzustandsdichte. Bei Wolfram beträgt dieser Anteil 85%, bei Platin und Iridium 98% bzw. 96% [Chen93].

Ausgehend von der Übergangswahrscheinlichkeit (Gleichung 2.13) lässt

sich nun der Tunnelstrom nach Integration über alle Proben- und Spitzenzustände und unter Einbeziehung der Besetzungswahrscheinlichkeiten ausdrücken:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eU + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \rho_P(E_F - eU + \epsilon) \rho_S(E_F + \epsilon) |M_{\mu\nu}|^2 d\epsilon \quad (2.16)$$

Mit der Fermi-Dirac-Verteilung $f(E) = [1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]]^{-1}$ und der Zustandsdichte (DOS) von Probe ρ_P und Spitze ρ_S . U ist eine von außen angelegte Spannung zwischen Probe und Spitze. Für niedrige Temperaturen ($k_B T \ll eU$) lässt sich dies weiter vereinfachen zu

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eU} \rho_P(E_F - eU + \epsilon) \rho_S(E_F + \epsilon) |M_{\mu\nu}|^2 d\epsilon. \quad (2.17)$$

Daran ist zu erkennen, dass die Zustandsdichten von Probe und Spitze symmetrisch in den Tunnelstrom eingehen. Dieser ist also im einfachsten Fall eine Faltung von Proben- und Spitzenzustandsdichte über einen Energiebereich eU . Die exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms zeigt sich in der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung $\psi(r_0)$, welche in das Matrixelement eingeht.

2.3 Rastertunnelspektroskopie

2.3.1 Abbildung der lokalen Zustandsdichte

Neben der topographischen Abbildung können mit dem STM auch elektronische Eigenschaften wie die Zustandsdichte oder die Austrittsarbeit einer Probenoberfläche untersucht werden. Da das STM eine lokale Sonde darstellt, kann an jedem Punkt der Oberfläche und damit am Ort eines einzelnen Atoms die lokale Oberflächenzustandsdichte (engl.: Local Density Of States - LDOS) bestimmt werden. Diese Methode wird als Rastertunnelspektroskopie (engl.: Scanning Tunneling Spectroscopy - STS) bezeichnet. Dabei wird die Tunnelspitze am gewünschten Ort in einem bestimmten Abstand über der Probe platziert. Nach Abschalten der Regelschleife für den Tunnelstrom durchfährt die Tunnelspannung einen Bereich von einigen Volt, während der Tunnelstrom $I(U)$ aufgezeichnet wird. Hierbei wird meist ein Intervall um die Fermienergie ($U = 0V$) betrachtet, so dass besetzte und unbesetzte Zustände in die $I(U)$ -Kennlinie eingehen. Während des gesamten Vorgangs bleibt aufgrund

der abgeschalteten Regelschleife idealerweise der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant. Aus der erhaltenen Tunnelkennlinie lässt sich mit Gleichung 2.17 für den Tunnelstrom

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eU} \rho_P(E_F - eU + \epsilon) \rho_S(E_F + \epsilon) |M_{\mu\nu}|^2 d\epsilon \quad (2.18)$$

die LDOS bestimmen. Unter den Annahmen, dass die Spitzenzustandsdichte ρ_S und das Tunnelmatrixelement $|M_{\mu\nu}|$ konstant sind, folgt für die Zustandsdichte ρ_P der Probe

$$\rho_P(E_F - eU) \propto \frac{dI}{dU}. \quad (2.19)$$

Aus der gemessenen Tunnelkennlinie $I(U)$ lässt sich also durch Bildung der ersten Ableitung nach U die LDOS der Probe in Abhängigkeit von der Energie eU bestimmen. dI/dU wird auch als differentielle Leitfähigkeit bezeichnet.

In der Praxis kann dieser qualitativ leicht verständliche Ausdruck jedoch nur selten angewandt werden, da die Verhältnisse zu stark vereinfacht dargestellt sind. Als größter Fehler ist die Annahme eines konstanten Tunnelmatrixelements zu nennen, worauf im nächsten Abschnitt genauer eingegangen wird.

Werden STM-Aufnahmen in atomarer Auflösung aufgezeichnet, so kann außerdem nicht davon ausgegangen werden, dass die Zustandsdichte der Spitze konstant ist. Zur Abbildung einzelner Atome sind idealerweise monoatomare Spitzen mit hervorstehenden d-Orbitalen erforderlich, welche hochstrukturierte Zustandsdichten zeigen. Um eine flache Zustandsdichte der Spitze zu erhalten, wurden verschiedene Spitzenbehandlungsverfahren vorgeschlagen, zum Beispiel von R. M. Feenstra [Feenstra87]. So kann durch Feldemission ein Schmelzen und eine Rekristallisation des Spitzenendes erreicht werden, was zu einer flachen Spitzenzustandsdichte führt. Jedoch wird mit solchen Spitzen im Allgemeinen keine atomare Auflösung mehr erreicht.

Weiterhin besteht aufgrund der Fermi-Dirac-Verteilung eine Auflösungsgrenze im Tunnelspektrum. Bei der Herleitung von Gleichung 2.17 für den Tunnelstrom ist die Annahme niedriger Temperaturen eingegangen. Bei Raumtemperatur ist $k_B T \approx 26$ meV. Die Breite der Energieverteilung der Probe beträgt damit $2k_B T \approx 52$ meV, genauso wie die der Spitze. Somit ergibt sich eine gesamte Energieverbreiterung von $\Delta E \approx 0.1$ eV. Für hochauflösende STS ist damit das Arbeiten bei tiefen Temperaturen nötig.

2.3.2 Quantitative Auswertung von Tunnelkennlinien

Bereits aus der aufgenommenen $I(U)$ -Kennlinie lässt sich ohne weitere mathematische Auswertung eine Aussage über die elektronischen Eigenschaften einer Oberfläche treffen. So gibt die Tunnelkennlinie Aufschluss darüber, ob eine Oberfläche metallischen Charakter zeigt oder ob eine Bandlücke vorliegt. Metallische Proben zeigen eine endliche Steigung der Kennlinie im Ursprung. Dagegen weisen Tunnelkennlinien isolierender Oberflächen aufgrund nicht vorhandener Zustände im Bereich der Fermienergie einen endlichen Bereich mit Steigung Null um den Ursprung auf. Aus der Breite dieses Bereichs lässt sich die Bandlücke der Oberfläche ablesen.

Um weitergehende Informationen zur elektronischen Struktur der untersuchten Oberfläche zu gewinnen, muss die Ableitung dI/dU gebildet werden (siehe Gleichung 2.19). Das in den Tunnelstrom eingehende Matrixelement $|M_{\mu\nu}|$ kann unter realen Bedingungen nicht als konstant angenommen werden, da es von der Tunnelspannung und dem Abstand Probe-Spitze exponentiell abhängig ist. So zeigen dI/dU -Spektren mit kleineren Tunnelabständen sowie mit höherer Spannung einen exponentiellen Anstieg [Feenstra87], wodurch spektrale Charakteristika unterdrückt werden. Eine Lösung dieses Problems wurde von R. M. Feenstra vorgeschlagen [Feenstra87]. Durch Normalisierung der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU mit der totalen Leitfähigkeit des Tunnelkontakts I/U lässt sich die Abhängigkeit der Spektren vom Abstand Probe-Spitze und von der Tunnelspannung auslöschen. Damit kann die LDOS der Probe ρ_P wie folgt bestimmt werden:

$$\rho_P(E_F - eU) \propto \frac{dI/dU}{I/U} = \frac{d \ln I}{d \ln U} \quad (2.20)$$

Soll diese Methode bei Proben mit einer Bandlücke an der Fermienergie angewandt werden, ist eine Modifizierung notwendig. Die differentielle und die totale Leitfähigkeit verschwinden in der Bandlücke und würden so zu Singularitäten im Spektrum führen. Der Ausdruck $(dI/dU)/(I/U)$ sollte jedoch in diesem Bereich gleich Null sein. Nach M. Prietsch [Prietsch91] lässt sich dies durch eine Offset-Methode erreichen. Dabei wird I/U durch $\sqrt{(I/U)^2 + c^2}$ ersetzt, wobei c eine Konstante darstellt. Die Modifikation wirkt sich nur im Bereich um die Fermienergie aus und ist für $I/U \gg c$ vernachlässigbar. Wird die Konstante groß genug gewählt, so werden der Bereich in der Bandlücke geglättet und Singularitäten unterdrückt. Jedoch sollte c nicht zu hoch sein, um keine spektralen Charakteristika zu verändern. Für c werden üblicherweise Werte im Bereich von 0.0002 bis 0.02 gewählt. Daneben wurden noch meh-

rere weitere Ansätze entwickelt, um Tunnelspektren mit Bandlücken auszuwerten. Einige dieser Methoden und Beispiele sind in [Martensson89] und in [Ukrainsev96] beschrieben.

Rastertunnelspektroskopie an Nanopartikeln

Wie bereits für die Photoelektronenspektroskopie ausgeführt (siehe Kapitel 2.1), treten auch bei der Rastertunnelspektroskopie an Nanopartikeln zusätzliche Effekte auf, die wiederum durch die Aufladung der Partikel bedingt sind. Untersuchungen an CdSe- und InAs-Nanopartikeln haben gezeigt, dass die aus den Tunnelspektren gewonnenen Bandlücken und Peakpositionen in der elektronischen Struktur stark von der elektrischen Anbindung des Partikels an das Substrat und der Konfiguration der Tunnelbarriere abhängen können [Katz01, Bakkers00]. Anhand von Abbildung 2.7 sollen die physikalischen Zusammenhänge erläutert werden.

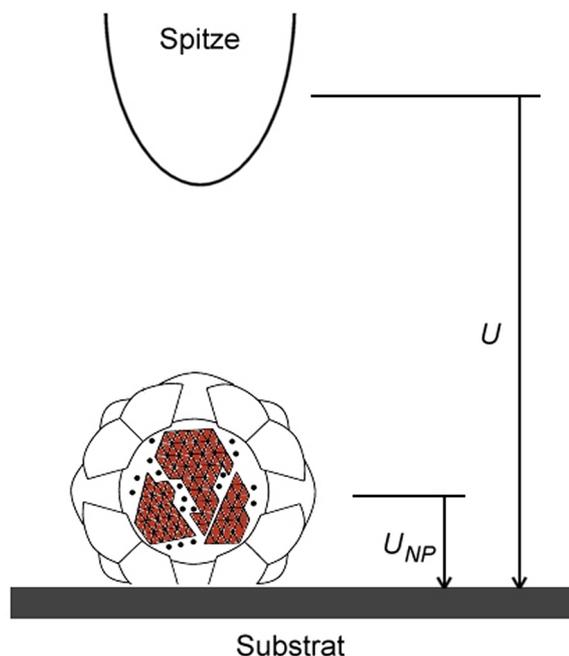


Abbildung 2.7: Tunnelkonfiguration eines Nanopartikels mit organischer Hülle

Die Skizze zeigt ein Nanopartikel mit organischer Hülle, das auf einem leitfähigen Substrat aufgebracht ist. Aufgrund der organischen Hülle besteht zwischen dem Partikel und dem Substrat eine schwache elektrische Anbindung. Wird nun eine Tunnelspannung U zwischen Spitze und Substrat angelegt, so verteilt sich diese zwischen Nanopartikel und Substrat (U_{NP}) und

zwischen Spitze und Nanopartikel ($U - U_{NP}$). Je höher die Spannung U_{NP} ist, desto größer sind auch die Aufladungseffekte und damit die Auswirkungen auf das Tunnelspektrum. Ziel ist es somit, U_{NP} im Verhältnis zu U möglichst klein zu halten, was einer hohen Asymmetrie der Tunnelkonfiguration entspricht. Dies lässt sich durch einen möglichst hohen Abstand zwischen Spitze und Oberfläche erreichen, was durch eine geeignete Wahl der Tunnelparameter eingestellt werden kann. Der hohe Abstand ändert den Spannungsteiler, womit ein kleinerer Teil U_{NP} der Tunnelspannung U über dem Nanopartikel abfällt. Außerdem sollte zur Verkleinerung des Übergangswiderstands das Nanopartikel möglichst unmittelbar auf dem Substrat aufliegen, was durch die Entfernung des organischen Materials realisierbar ist. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen lassen sich Aufladungseffekte bei der Tunnelspektroskopie an Nanopartikeln minimieren.

2.4 Rasterkraftmikroskopie

Das 1986 entwickelte Rasterkraftmikroskop (engl.: Atomic Force Microscope - AFM) [Binnig86] basiert auf den Prinzipien des Rastertunnelmikroskops. Beim AFM wird jedoch nicht der Strom detektiert und als Regelsignal genutzt, sondern die Kraft, welche zwischen der Spitze und der Probenoberfläche wirkt. Die potenzielle Energie V zwischen Spitze und Probe verursacht eine Kraft $F = -\partial V/\partial z$ in z-Richtung. Je nach Betriebsmodus des AFM wird diese Kraft F oder eine daraus abgeleitete Größe als bildgebendes Signal genutzt. So lassen sich auch mit dem AFM topographische Aufnahmen einer Oberfläche gewinnen, indem diese zeilenweise abgerastert und das Höhensignal der Spitze in ein Bild umgesetzt wird. Beim AFM gehen sowohl kurz- als auch langreichweitige Beiträge in die detektierte Kraft ein. Zu den kurzreichweitigen Kräften zählen die van der Waals und chemischen Kräfte, die bis zu einigen Nanometern über der Oberfläche wirken. Dagegen können die langreichweitigen elektrostatischen und magnetischen Beiträge noch in der Höhe von einigen Hundert Nanometern über der Oberfläche detektiert werden. Dazwischen liegen die Meniskuskräfte, die durch einen dünnen Wasserfilm auf der Oberfläche verursacht werden. Seit der Erfindung des AFM wurden eine Vielzahl von Methoden zur Kraftdetektion und verschiedene Betriebsmodi entwickelt [Morita02, Sarid91]. Im Folgenden wird jedoch nur auf die Funktionsweise des für diese Arbeit verwendeten Rasterkraftmikroskops näher eingegangen, ein *Dimension 3100* mit einem zur Phasendetektion erweiterten *Nanoscope IIIa* - Controller der Firma Digital Instruments (Santa Barbara, USA).

Beim eingesetzten Gerät befindet sich die Spitze an der Unterseite eines Federbalkens, welche als Einheit über die Oberfläche gerastert werden. Das Gerät arbeitet in einem dynamischen Modus mit Amplitudenmodulation [Martin87]. Dabei wird der Federbalken samt Spitze zu Schwingungen nahe dessen Resonanzfrequenz mit einer vorgegebenen Amplitude angeregt. Variationen in der Oberflächentopographie führen zu einer Veränderung der Schwingungsamplitude, worauf die Höhe der Spitze so nachgeregelt wird, dass die Amplitude wieder den vorgegebenen Wert erreicht. Als Regelparameter fungiert hier also die Schwingungsamplitude des Federbalkens. Die Auslenkung des Federbalkens wird durch einen Laserstrahl detektiert. In Abbildung 2.8 ist ein Detailausschnitt der Oberflächenabtastung dargestellt. Der hier beschriebene *non-contact mode*, wobei sich Spitze und Probe nicht berühren, wurde später zum *TappingMode* ausgebaut [Zhong93], der auch beim hier verwendeten AFM eingesetzt wird. Dieser Modus arbeitet bei kleinen Distanzen (einige Nanometer) wobei sich Spitze und Probe zeitweilig berühren. Gegenüber den beiden konventionellen AFM-Modi, *contact* und *non-contact*, bietet der *TappingMode* die Vorteile einer hohen Auflösung, ohne die Probe zu beschädigen. Neben dem verwendeten Betriebsmodus ist die Auflösung des Rasterkraftmikroskops vor allem durch den Spitzenradius begrenzt. Dieser sollte natürlich möglichst klein sein, um feine Oberflächendetails darstellen zu können. Die hier verwendeten Spitzen weisen einen Radius von maximal 10 nm auf (Herstellerangabe der Firma Nanosensors, Neuchatel, CH). Demnach können Strukturen, deren Ausmaß kleiner als 20 nm ist, nur noch unscharf oder gar nicht mehr abgebildet werden.

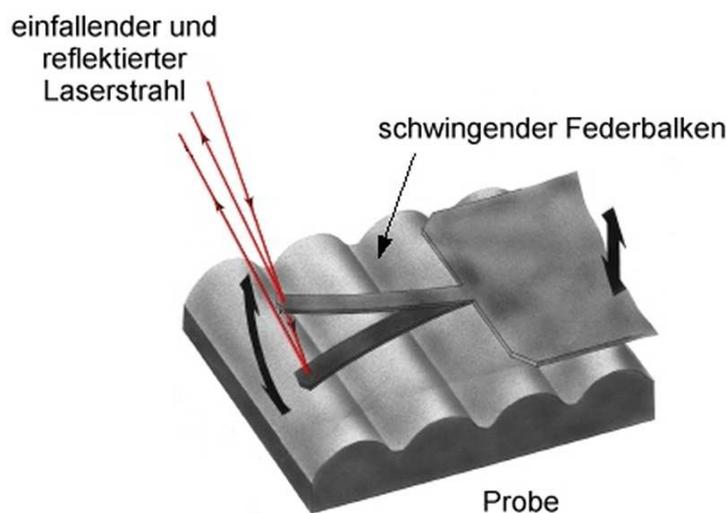


Abbildung 2.8: Abtastung der Oberfläche beim Rasterkraftmikroskop [DI00]

In Abbildung 2.9 ist ein entsprechender Fall dargestellt. Die auf der Oberfläche liegenden Partikel werden stark verbreitert und unscharf abgebildet. Auch der Bereich zwischen den Partikeln kann nicht abgebildet werden, da die Spitze aufgrund ihrer großen Breite das Substrat nicht erreicht.

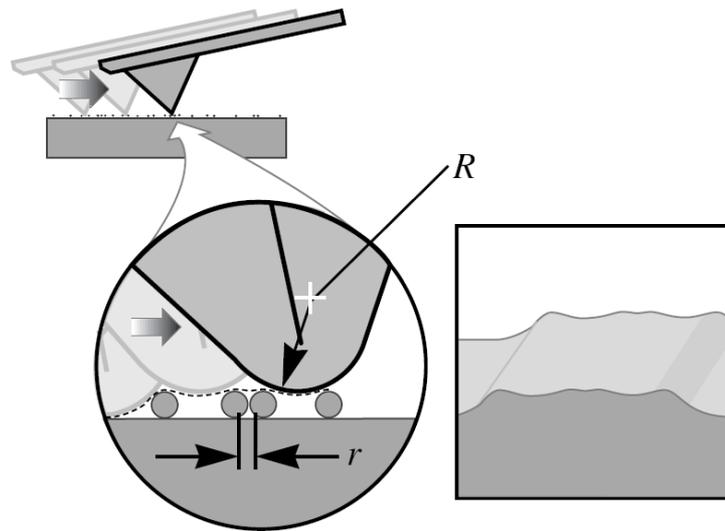


Abbildung 2.9: Einfluss des Spitzenradius R auf die Auflösung [DI99]

2.5 Magnetische Rasterkraftmikroskopie

Durch die Magnetische Rasterkraftmikroskopie (engl.: Magnetic Force Microscopy - MFM) lassen sich magnetisch strukturierte Oberflächen in hoher Auflösung darstellen [Porthun98]. Dazu wird eine magnetisch beschichtete Spitze verwendet, womit auch magnetische Beiträge in die detektierte Kraft eingehen. Zur Trennung des magnetischen Signals von der topographischen Information macht man sich die Abstandsabhängigkeit der unterschiedlichen Kraftbeiträge zunutze. Dazu wird zuerst die Topographie einer Oberflächenzeile im konventionellen TappingMode aufgenommen. Die Bildinformation ist dabei durch die kurzreichweitigen Kräfte dominiert, womit das Höhenprofil der Oberfläche abgebildet wird. Danach wird die Spitze um eine bestimmte Höhe, die so genannte „Lifthöhe“ (10 - 200 nm), angehoben und die zuvor aufgezeichnete Kontur über derselben Bildlinie nochmal abgefahren. Dabei wird wiederum eine aus der Kraft abgeleitete Größe gemessen. Beim zweiten Abfahren der Bildzeile werden somit die kurzreichweitigen Kräfte ausgeschaltet und die aufgenommene Information ist durch die langreichweitigen magnetischen

Beiträge gegeben. Dieses Verfahren wird mit *LiftMode* [DI00] bezeichnet und ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

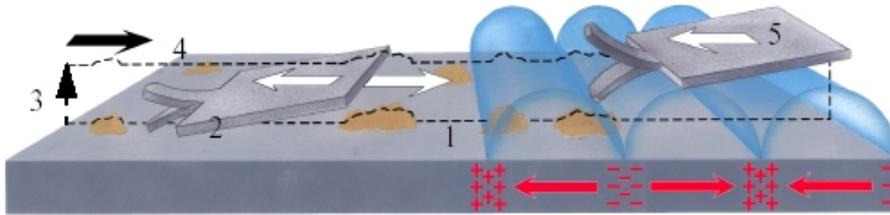


Abbildung 2.10: Prinzipielle Darstellung des *LiftMode*. 1-2: Aufzeichnung der Topographie im *TappingMode*, 3: Anheben der Spitze, 4-5: Abfahren desselben Höhenprofils mit angehobener Spitze (Die Bildzeilen werden jeweils in Vor- und Rückwärtsrichtung durchfahren) [DI00]

Diese Methode liefert so zwei parallel aufgenommene Bilder desselben Oberflächenausschnitts, ein topographisches und ein magnetisches. Als Beispiel ist in Abbildung 2.11 eine selbst aufgenommene AFM- und MFM-Darstellung eines magnetischen Speicherbandes gezeigt. Das linke Bild zeigt die Topographie, wohingegen im rechten Bild nur die magnetischen Strukturen zu erkennen sind.

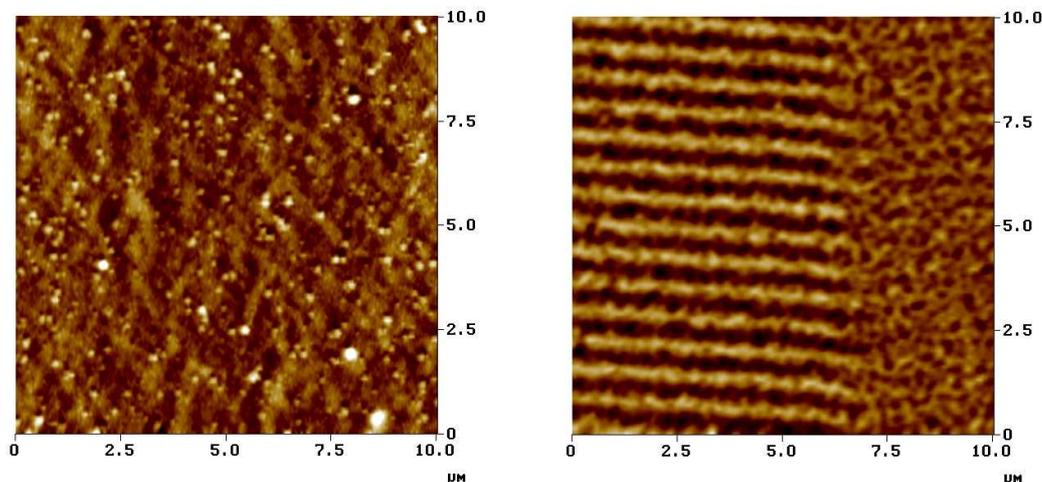


Abbildung 2.11: AFM- und MFM-Aufnahme eines magnetischen Speicherbandes. Links: Topographie, Rechts: Magnetische Struktur

Beim *LiftMode* wird nicht das im vorherigen Kapitel angesprochene Amplitudensignal aufgenommen, sondern die Phasenverschiebung $\Delta\phi$ zwischen dem anregenden Signal und der detektierten Spitzenoszillation. Dies ist vor allem durch das bessere Signal/Rausch-Verhältnis und die Vermeidung von

Messartefakten begründet. Die beim dynamischen AFM-Modus durch einen Kraftgradienten hervorgerufene Phasenverschiebung ist durch

$$\Delta\phi \approx -\frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (2.21)$$

mit der Güte Q und Kraftkonstante k des Federbalkens gegeben [Gomez96]. Die Spitze wird einfachheitshalber als einzelner magnetischer Dipol \mathbf{m}_S beschrieben. Die auf diesen Dipol durch das Oberflächenfeld H der Probe wirkende Kraft ergibt sich dann zu

$$\mathbf{F} = -(\mathbf{m}_S \nabla) \mathbf{H}. \quad (2.22)$$

Ist die Spitze wie bei den meisten Anwendungen nur in z -Richtung magnetisiert ($\mathbf{m}_S = m \mathbf{e}_z$), so folgt für die detektierte Phasenverschiebung

$$\Delta\phi \approx m \frac{Q}{k} \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2}. \quad (2.23)$$

Die Bildinformation ist somit durch die zweite Ableitung des magnetischen Streufelds in z -Richtung gegeben. In den magnetischen Aufnahmen wird daher diese Phasenverschiebung in Form einer Farbkodierung dargestellt, im Gegensatz zur tatsächlichen Höheninformation der topographischen Bilder.

Durch die Beschichtung der Spitze mit einer magnetischen Legierung ist der Radius bei MFM-Spitzen größer als bei vergleichbaren AFM-Spitzen. Die für diese Arbeit verwendeten magnetischen Spitzen zeigen einen Radius von 25 - 50 nm bei einer Koerzitivfeldstärke von circa 400 Oe und einem magnetischen Moment von circa 10^{-13} emu [DI02]. Damit ist die Auflösung bereits im topographischen Modus um bis zu einen Faktor fünf schlechter als bei einer gewöhnlichen AFM-Spitze. Bei Betrieb im LiftMode wird die Auflösung zusätzlich durch die Größe der Lifthöhe begrenzt [DI00]. Für eine hohe MFM-Auflösung sollte einerseits die Lifthöhe möglichst klein gewählt werden, andererseits auch groß genug, um die topographischen Beiträge im Signal zu minimieren. Die Größe der optimalen Lifthöhe hängt von der Topographie und der magnetischen Struktur der Oberfläche ab und muss für jede Probe neu eingestellt werden. Zusammenfassend ist auszusagen, dass die standardmäßige MFM-Auflösung der verwendeten Konfiguration mit circa 50 nm anzugeben ist. Bei Verwendung ultrascharfer Spitzen ließe sich eine Auflösung von etwa 20 nm erreichen.

2.6 Magnetische Eigenschaften nanoskaliger Teilchen

Magnetisch geordnete Festkörper zeigen normalerweise eine Multidomänenstruktur. Dies bedeutet, dass der Körper in verschiedenen magnetisierte Domänen aufgeteilt ist. Die Domänen sind voneinander durch so genannte Bloch-Wände getrennt, um die magnetische Gesamtenergie zu minimieren. Zur Gesamtenergie zählen die magnetostatische Energie, die Austauschenergie, die Anisotropieenergie und der Beitrag durch die Bloch-Wände. Die gesamte Struktur und Größe der Domänen ist durch das Gleichgewicht aller Energiebeiträge bestimmt. Werden die Ausmaße des Körpers verringert, so verkleinern sich auch die Domänen. Dies kann mit einer Änderung deren Struktur verbunden sein. Unterhalb einer bestimmten minimalen Domänengröße ist der Energieaufwand zur Bildung der Bloch-Wände größer als der Energiegewinn aufgrund der Teilung in unterschiedliche Domänen. Damit besteht der gesamte Festkörper aus einer einzelnen Domäne gleichartiger Magnetisierung. Solche Systeme werden als Einzeldomänenteilchen bezeichnet. Für kugelförmige Kristalle ist der charakteristische Radius R durch

$$R = \frac{9E_\sigma}{\mu_0 M_S^2} \quad (2.24)$$

mit der Sättigungsmagnetisierung M_S und der Domänenwandenergie E_σ pro Einheitsfläche gegeben ($E_\sigma \approx 2(K/A)^{1/2}$ mit der Anisotropiekonstante K und Austauschenergiedichte A) [Dormann97]. Typische Werte für R liegen bei 15 nm für Eisen, 35 nm für Kobalt, 100 nm für NdFeB und 750 nm für SmCo₅.

Die Anisotropieenergie E_A eines Einzeldomänenpartikels ist in erster Näherung von dessen Volumen V abhängig. Für eine uniaxiale Anisotropie ist die Energiebarriere, welche die beiden leichten Magnetisierungsrichtungen separiert, durch

$$E_A = KV \quad (2.25)$$

gegeben. Bei Verkleinerung des Partikelvolumens wird auch diese Energiebarriere kleiner, die beim Unterschreiten einer bestimmten Grenze vergleichbar oder kleiner der thermischen Energie $k_B T$ werden kann (k_B : Boltzmannkonstante, T : Temperatur). Damit kann die Energiebarriere zum Wechsel der Magnetisierungsrichtung überschritten werden und das gesamte magnetische Moment des Partikels zeigt eine thermische Fluktuation, wie ein einzelner

Spin eines Paramagneten. Das magnetische Verhalten eines solchen Ensembles von nicht wechselwirkenden Einzeldomänenteilchen wird als Superparamagnetismus [Bean59] bezeichnet. Wird ein äußeres magnetisches Feld an eine superparamagnetische Probe angelegt, so wird das Moment jedes Partikels ausgerichtet, wobei die thermische Energie der Ausrichtung entgegenwirkt. Dies entspricht dem gewöhnlichen Verhalten eines Paramagneten. Jedoch kann das magnetische Moment eines superparamagnetischen Teilchens mehrere Tausend μ_B (Bohr'sches Magneton) betragen, im Gegensatz zu einigen wenigen μ_B eines magnetischen Ions beim Paramagneten.

Zeigen die Partikel keine Anisotropie, also $K = 0$, kann das Moment jedes Partikels in irgendeine Richtung zeigen und die klassische Theorie des Paramagnetismus ist anwendbar. Die Magnetisierungskurve $M(H)$ der superparamagnetischen Teilchen ist dann mit Hilfe der Langevin-Theorie durch

$$M = n\mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (2.26)$$

gegeben [Cullity72]. Dabei bezeichnet M das gesamte magnetische Moment des Ensembles, n die Anzahl der Partikel, μ das magnetische Moment eines Partikels und $a = \mu H / k_B T$ mit dem äußerem Feld H . Für reale Systeme muss jedoch bedacht werden, dass diese theoretische Betrachtung nur eine Mittelung darstellt, da die einzelnen Partikel oft unterschiedliche magnetische Momente aufweisen können. Bei endlichem K , was einer Richtungsquantisierung des Moments entspricht, muss zudem mit der entsprechenden Brillouinfunktion gerechnet werden. Nichtsdestoweniger treten bei der Betrachtung der Magnetisierungskurven superparamagnetischer Teilchen immer zwei allgemeingültige Tatsachen auf:

- Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Magnetisierungskurven überlagern sich bei der Auftragung von $M(H)$ gegen H/T .
- Die Magnetisierungskurven zeigen keine Hysterese, die Remanenzmagnetisierung und die Koerzitivfeldstärke sind also gleich Null.

Wird eine Partikelgröße bei konstanter Temperatur überschritten, oder eine bestimmte Temperatur bei fester Partikelgröße unterschritten, so verschwindet der Superparamagnetismus und die Magnetisierungskurve $M(H)$ zeigt eine Hysterese. Um den Zusammenhang zwischen Partikelvolumen und Temperatur herzustellen, wird die Relaxationszeit τ betrachtet, welche mit der Überwindung der Energiebarriere E_A verknüpft ist. Diese Zeit variiert exponentiell mit dem Verhältnis von E_A zu $k_B T$:

$$\tau \propto \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

Die Relaxationszeit hängt demnach sehr stark vom Partikelvolumen V und der Temperatur T ab. Ein kugelförmiges Kobaltpartikel mit einem Durchmesser von 6.8 nm weist bei Raumtemperatur eine Relaxationszeit von 10^{-1} s auf [Cullity72]. Bei entsprechend langer Messzeit τ_M würde ein Ensemble solcher Partikel also superparamagnetisches Verhalten zeigen. (Um superparamagnetisches Verhalten experimentell zu beobachten, muss $\tau_M \gg \tau$ gelten. Dann wird im Zeitmittel der Messung kein stabiler Zustand detektiert.) Bei einer Vergrößerung des Partikeldurchmessers auf 9 nm steigt τ auf einen Wert von etwa 100 Jahren an, wodurch der magnetische Zustand stabil bleibt und ferromagnetisches Verhalten beobachtet wird. Umgekehrt führt eine Variation von τ zu keiner großen Änderung des entsprechenden Partikelvolumens V . Somit wird zur Definition einer Volumenobergrenze für superparamagnetisches Verhalten eine relativ willkürliche Relaxationszeit von 100 s definiert². Diese Zeit markiert den Übergang zum stabilen magnetischen Zustand. Damit ergibt sich der Zusammenhang zwischen Partikelvolumen V und Temperatur T für uniaxiale Teilchen zu

$$V = \frac{25k_B T}{K}. \quad (2.28)$$

Die einem vorgegebenen Partikelvolumen entsprechende Temperatur, unterhalb der kein superparamagnetisches Verhalten mehr zu beobachten ist, wird als Blockingtemperatur T_B bezeichnet. Viele Eisenoxide zeigen bei einem Teilchendurchmesser von unter 10 nm superparamagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur [Cornell03]. Wie bereits oben angedeutet, hängt der Wert von T_B auch von der experimentellen Messdauer τ_M ab. Somit gilt bei Erreichen der Blockingtemperatur $\tau = \tau_M$. Niedrige Werte für T_B entsprechen statischen Messungen, hochfrequente Methoden führen zu höheren Blockingtemperaturen. Typische Werte für τ_M sind: 100 s für DC-Messungen, 10^{-1} - 10^{-5} s für AC-Suszeptibilität und 10^{-7} - 10^{-9} s für Mössbauerspektroskopie [Dormann97]. Beispielsweise wurden für vergleichbare Ferrihydritpartikel je nach verwendeter Messmethode Blockingtemperaturen zwischen 12 K und 50 K ermittelt [Kilcoyne95].

Die obigen Überlegungen zum Superparamagnetismus gelten für den Fall vernachlässigbarer magnetischer Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Ma-

²Selbst ein Wert von $\tau = 1000$ s würde das entsprechende Volumen nur leicht erhöhen.

gnetische Wechselwirkungen können dazu führen, dass die Magnetisierungsvektoren der einzelnen Teilchen einfrieren, was schließlich in der Unterdrückung des superparamagnetischen Verhaltens resultiert [Dormann97]. Die Blockingtemperatur T_B steigt mit stärkerer magnetischer Wechselwirkung an, da dann eine höhere Temperatur zur Magnetisierungsänderung nötig ist. Je nach System kann das Einfrieren der einzelnen Partikelmomente homogen oder inhomogen verlaufen. Die Partikelmomente bilden dabei oft kollektive magnetische Zustände aus, die verschiedenartige geordnete Strukturen zeigen können [Kleemann01, Zysler01, Dormann98]. Die Art und Größe magnetischer Interpartikelwechselwirkungen hängen stark vom Partikelabstand, der Oberflächenanisotropie und der umgebenden Matrix ab. Damit besteht die Möglichkeit, durch geeignete Wahl solcher Größen einen bestimmten magnetischen Zustand einzustellen.

3 Die Eisenoxide

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Eisenoxide besprochen. Dabei wird auf deren strukturelle, elektronische und magnetische Eigenschaften eingegangen. Zuerst wird das Ferritin und dessen Ferrihydritkern beschrieben, was als Ausgangsmaterial der untersuchten Nanopartikel verwendet wurde. Daneben werden einige Eisenoxide beschrieben, die aus Ferritin hervorgehen können. Es handelt sich dabei um die für Grundlagenforschung und Anwendung wichtigsten Eisenoxide, wie Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Magnetit (Fe_3O_4), Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Wüstit (FeO).

3.1 Ferritin und Ferrihydrit

Zahlreiche Lebensformen bilden in ihrem Organismus inorganische Festkörper, die so genannten Biomineralien [Mann89]. Dazu zählen auch die Oxide, Sulfide, Carbonate und Phosphate des Eisens. Alle wichtigen Eisenoxide, mit Ausnahme des Hämatits, sind in lebenden Organismen zu finden. Die Eisenoxide nehmen dabei die verschiedensten Funktionen wahr, bekannte Beispiele sind die magnetotaktischen Bakterien (Magnetit), die magnetische Navigation bei Tauben (Magnetit) und die Eisenspeicherung (Ferrihydritkern im Ferritinmolekül) [Cornell03]. Ferritin ist das wichtigste zelluläre Eisenspeicherprotein und wird in allen Organismen von den Bakterien bis hin zum Menschen gefunden, in Pflanzen tritt es als Phytoferritin auf. Eisen ist für alle lebenden Organismen ein essentielles Element, doch aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften ist es nicht immer ohne Weiteres für Lebewesen verfügbar. Eisen oder Fe^{2+} -Ionen werden an Luft schnell zu schwer löslichem Fe^{3+} oxidiert. Da die meisten Organismen jedoch höhere als dadurch verfügbare Eisenkonzentrationen benötigen, ist ein Mechanismus notwendig, der ausreichend Eisen speichern und wieder freigeben kann. Zudem kann Eisen zur Bildung freier Sauerstoffradikale beitragen, was durch eine gebundene Form des Metalls unterbunden werden kann. Ferritin kann das vom Organismus benötigte Eisen in einem inerten Zustand speichern und bei Bedarf in löslicher Form wieder freigeben [Massover93].

Im diesem Abschnitt werden die wichtigsten Eigenschaften des Ferritins besprochen, für weiterführende Informationen sei auf verschiedene Übersichtsartikel [Cornell03, Massover93, Mann89, Ford84] verwiesen. Das Ferritinmolekül besteht aus einer kugelförmigen Proteinhülle und einem inorganischen Ferrihydritkern, wie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Der Gesamtdurchmesser des Moleküls beträgt etwa 12.5 nm, der innere Durchmesser der Proteinhülle beträgt ungefähr 8 nm. Die leere Proteinhülle, Apoferritin genannt, ist aus 24 Untereinheiten (Polypeptidketten) aufgebaut und weist ein Molekulargewicht von 472000 amu auf. Die Hülle ist von hydrophilen und hydrophoben Kanälen durchsetzt, wodurch Eisenionen, Wasser und andere kleine Moleküle ins Innere des Proteinkäfigs gelangen können. Das Eisen wird im Ferritin im Oxidationszustand Fe^{3+} in Form ähnlich des Minerals Ferrihydrit gespeichert, wobei der maximale Eisengehalt 2250 Atomen entspricht [Strongin05, Massover93]¹. Je nach Eisengehalt beträgt der Durchmesser des Ferrihydritkerns im Ferritin bis zu etwa 8 nm. Der innere Hohlraum des Ferritinmoleküls bildet somit eine intrinsische Grenze für die maximale Größe des Kerns.

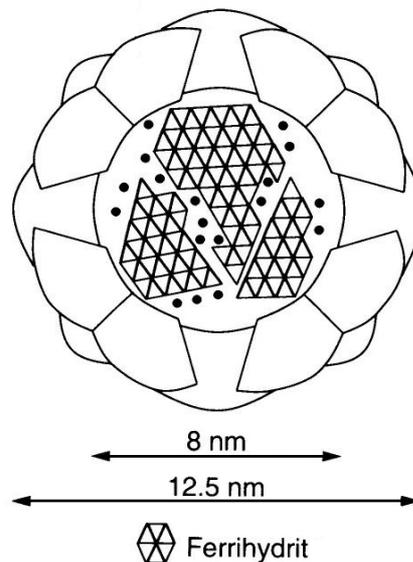


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Ferritinmoleküls [Cornell03]

¹In zahlreichen Veröffentlichungen wird der maximale Eisengehalt des Ferritins mit 4500 Atomen angegeben. Dies ist jedoch auf Untersuchungen zurückzuführen, die an Ferritindimern durchgeführt wurden [Massover93].

Das rötlich-braune Ferrihydrit tritt im Gegensatz zu den anderen Eisenoxiden nur in nanokristalliner Form auf und wandelt sich mit der Zeit in stabilere Eisenoxide um, sofern nicht im Ferritin stabilisiert. Abgesehen vom Ferritinkern tritt Ferrihydrit als natürliches Mineral auch in eisenhaltigem Wasser, im Erdboden und als Flusssediment auf. Ferrihydrit ist schwach kristallin geordnet [Cornell03]. Der Grad der Ordnung variiert, was zu verschiedenen XRD-Mustern (XRD: X-Ray Diffraction) führt. Als zwei Extreme der kristallinen Ordnung sind das so genannte *2-line* oder *6-line* Ferrihydrit genannt, wobei die entsprechenden XRD-Muster zwei oder bei größerer Ordnung 6 bis 8 Peaks zeigen. Dem entsprechend werden auch unterschiedliche Kristallstrukturen vorgeschlagen, wobei das Hauptproblem deren Klärung im niedrigen Ordnungsgrad liegt. Dabei können auch innerhalb eines Ferrihydritkristallits verschiedene Strukturen vorliegen. Im Ferritin steigt der Grad der Ordnung von der bakteriellen Form über die tierische bis zur am bestem geordneten Struktur beim menschlichen Ferritin an. Eine mögliche chemische Formel für Ferrihydrit wird mit $5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ [Masover93, Ford84] angegeben. Jedoch existiert bis dato keine exakte Formel, was mit der Schwierigkeit der Trennung von strukturellem und adsorbiertem OH^- und H_2O verbunden ist. Dem Ferrihydrit im Ferritin ist noch bis zu 25 % Phosphat angegliedert (molares Verhältnis P/Fe), was in Verbindung mit der Proteinhülle der Stabilisierung des Kerns dient.

Der Ferrihydritkern des Ferritinmoleküls ist antiferromagnetisch geordnet [Makhlouf97, Mann89]. Die Ordnungstemperatur hängt stark von der Quelle des Ferritins ab. Beim Pferdeferritin beträgt sie etwa 240 K, wohingegen sie beim bakteriellen Ferritin unter 40 K liegt. Aufgrund von unkompensierten Oberflächenspins besitzt der Kern jedoch ein magnetisches Nettomoment. Der Ferritinkern ist dann superparamagnetisch bei Raumtemperatur, wobei die Blockingtemperatur wiederum von der Quelle der Probe abhängt. Ferritin vom Menschen oder vom Pferd, welches die höchste kristalline Ordnung aufweist, zeigt auch die höchste Blockingtemperatur von etwa 40 K (aus Mössbauerspektroskopie). SQUID-Untersuchungen an Pferdeferritin liefern aufgrund der vergleichsweise hohen Messdauer (siehe Kapitel 2.6) eine Blockingtemperatur von 12 K [Kilcoyne95]. Ein Ensemble von Ferritinmolekülen eignet sich aufgrund der geringen Größenvariation des Kerns als ideales Modell für ein superparamagnetisches System. Dabei dient die organische Hülle der Abschirmung magnetischer Wechselwirkungen benachbarter Ferritinmoleküle, was eine wesentliche Voraussetzung für den Superparamagnetismus darstellt.

Zu den elektronischen Eigenschaften von Ferrihydrit existieren nur sehr wenige Untersuchungen. Neben der meistens undefinierten Struktur ist dies wohl auch vor allem dadurch begründet, dass sich Ferrihydrit ohne „schützen-

de“ Proteinhülle leicht zu anderen Eisenoxiden umwandelt und Agglomerate bildet [Cornell03, Ford84]. Das Ferritinmolekül zeigt jedoch besondere photokatalytische Eigenschaften. Ferritin kann zum Beispiel das toxische Cr(VI) mit Hilfe sichtbaren Lichts in ungefährlicheres Cr(III) reduzieren [Kim02]. Die optische Bandlücke wurde mit 2.5 bis 3.5 eV bestimmt. Im Gegensatz zum gewöhnlicherweise angewandten TiO₂ (Bandlücke 3.2 eV) wird beim Ferritin also kein ultraviolettes Licht benötigt. Die Proteinhülle dient bei diesem Prozess zum Schutz des Ferrihydritkerns vor Photokorrosion.

3.2 Hämatit (α -Fe₂O₃)

Hämatit ist das am längsten bekannte Eisenoxid. Das rötliche Mineral tritt in natürlicher Form im Gestein und im Erdboden auf. Aufgrund seiner Farbe ist der Name auf das griechische Wort Haima (= Blut) zurückzuführen. Hämatit ist thermodynamisch sehr stabil und ist somit als Endprodukt der Reaktionsketten vieler anderer Eisenoxide zu finden. In Abbildung 3.2 ist das Phasendiagramm des Fe-O₂-Systems dargestellt. Hämatit ist dabei das einzige Eisenoxid, das unter Normalbedingungen stabil ist. Es kristallisiert in der Korundstruktur [Cornell03] und ist somit isostrukturell zu α -Al₂O₃ oder zur paramagnetisch metallischen Phase des V₂O₃. Die hexagonale Einheitszelle enthält sechs Formeleinheiten und weist Gitterparameter von $a = 0.5034$ nm und $c = 1.375$ nm auf. Die Struktur besteht aus verzerrten O₆-Oktaedern, deren Zentren zu 2/3 mit jeweils einem Fe³⁺-Ion besetzt sind. Die Sauerstoffatome nehmen in der hexagonalen ab-Ebene eine verzerrte hcp-Struktur mit Schichtreihenfolge ABAB in c-Richtung ein, während die Eisenatome honigwabentartige Gitterebenen mit Schichtreihenfolge ABCABC in c-Richtung bilden. Da jedoch jedes dritte Oktaederzentrum unbesetzt ist, liegt eine elektronische Anisotropie vor, die durch eine Verschiebung der Eisenatome aus ihrem idealen Oktaederplatz in Richtung der unbesetzten Lücken ausgeglichen wird. Somit liegen nicht alle Eisenatome in einer Ebene, sondern es existieren innerhalb einer Honigwabenebene zwei inäquivalente Eisenpositionen. In Abbildung 3.3 ist die Einheitszelle des Hämatits dargestellt.

Hämatit zeigt in Abhängigkeit von Temperatur und Kristallgröße ein unterschiedliches magnetisches Verhalten [Cornell03, Bødker00]. Makroskopische Kristalle sind oberhalb der Curie-Temperatur² T_C von 956 K paramagnetisch und bei Raumtemperatur leicht ferromagnetisch. Bei einer Temperatur von etwa $T_M = 260$ K durchläuft Hämatit den so genannten Morin-Übergang in

²Je nach Literaturquelle wird diese Temperatur beim Hämatit auch als Néel-Temperatur bezeichnet, da sich diese auf die Ordnung der zwei magnetischen Untergitter bezieht.

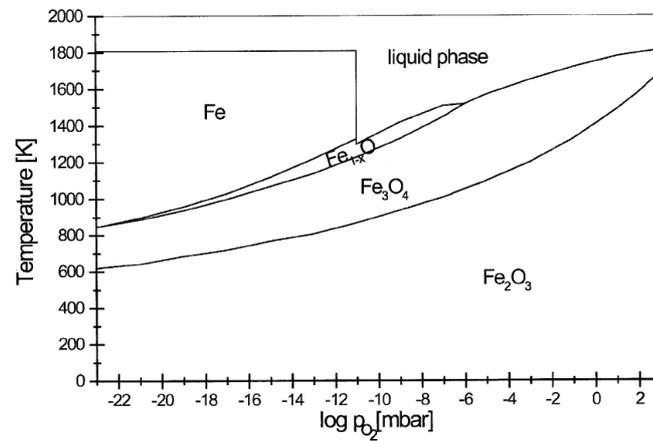


Abbildung 3.2: Phasendiagramm des Fe-O₂-Systems [Ketteler01]

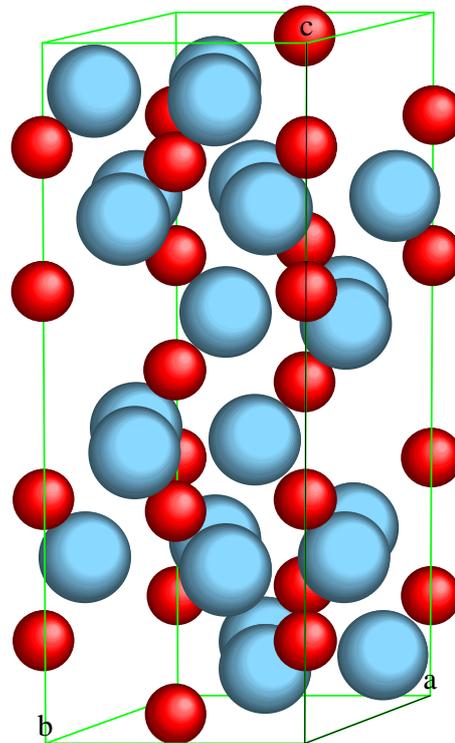


Abbildung 3.3: Einheitszelle des Hämatits ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Rote Sphären: Eisen, Blaue Sphären: Sauerstoff

eine antiferromagnetisch geordnete Phase. Überhalb von T_M sind die beiden magnetischen Untergitter nicht exakt antiparallel ausgerichtet, sondern leicht gekantet. Dies führt zu einem schwachen ferromagnetischen Verhalten. Der Wert der Übergangstemperatur T_M hängt von der Kristallitgröße ab. Mit klei-

nerem Teilchendurchmesser sinkt auch T_M , wobei unterhalb von 8 - 20 nm der Übergang zu kleinen Temperaturen verschoben (≤ 4 K) oder gar nicht mehr zu beobachten ist. Daneben führt auch die Substitution der Fe^{3+} -Ionen durch andere Metalle (zum Beispiel Al, Ga, Cr, In) oder eine schlechte Kristallqualität zur Verringerung von T_M . Hämatit-Nanopartikel mit einem Durchmesser von unter 20 nm zeigen superparamagnetisches Verhalten. Die Gesamtheit aller genannten Parameter führt zum komplexen magnetischen Verhaltens des Hämatits.

Hämatit ist ein n-Typ Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.2 eV [Cornell03]. Bei der heterogenen Katalyse findet Hämatit seine Anwendung in der Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styren. Dabei dienen epitaktisch gewachsene $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Filme auch als Modellsysteme zur systematischen Untersuchung der katalytischen Reaktionen auf atomarer Ebene [Kuhrs00, Weiss98].

3.3 Magnetit (Fe_3O_4)

Das schwarze Mineral Magnetit kristallisiert in der inversen Spinellstruktur [Cornell03, Weiss02], die in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Die kubische Einheitszelle weist eine Kantenlänge von $a = 0.839$ nm auf und enthält acht Formeleinheiten. Die 32 Sauerstoffanionen der Einheitszelle bilden ein kubisch flächenzentriertes Untergitter. In dessen Zwischengitterplätzen befinden sich Eisenkationen in zwei unterschiedlichen Koordinationen. Der mit Sauerstoff tetraedrisch koordinierte Kationenplatz ist ausschließlich mit Fe^{3+} -Kationen besetzt, der zweite oktaedrisch koordinierte Platz ist je zur Hälfte mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Kationen besetzt. Somit kann die Struktur der Einheitszelle durch $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_8\text{O}_{32}^{2-}$ beschrieben werden. Dabei stehen () und [] für tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordinierte Plätze. Die Formeleinheit wird dementsprechend oft auch durch $A[\text{BA}]\text{O}_4$ angegeben. Entlang der kristallographischen [111]-Richtung zeigt die Struktur hexagonale Sauerstoffebenen der Stapelreihenfolge ABCABC, die sich mit oktaedrisch und gemischt tetraedrisch/oktaedrischen koordinierten Kationenebenen abwechseln.

Magnetit ist das älteste bekannte magnetische Material. Schon in der Antike war die anziehende Wirkung auf Eisen bekannt. Später hat sich aus dem Mineral der erste Kompass entwickelt. Magnetit ist bei Raumtemperatur ferromagnetisch und weist eine Curie-Temperatur von 850 K auf [Cornell03]. Die zwei magnetischen Untergitter werden durch die beiden unterschiedlichen Kationenplätze gebildet. Unterhalb der Curie-Temperatur sind die magnetischen Momente der Tetraederplätze und der Oktaederplätze antiparallel ausgerichtet. Der Betrag beider Arten von Momenten ist unterschiedlich, was zum fer-

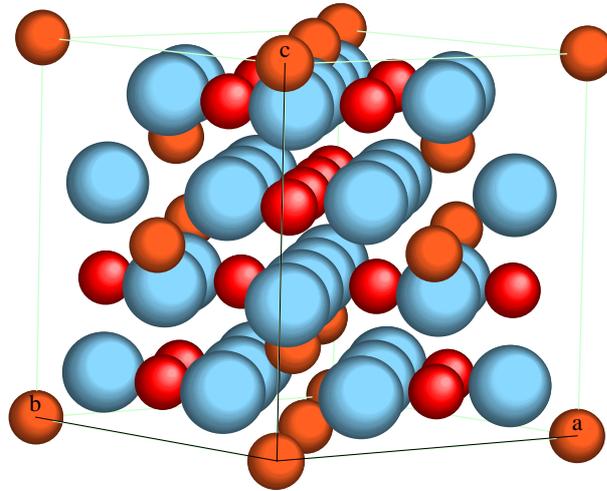


Abbildung 3.4: Einheitszelle des Magnetits (Fe_3O_4). Rote Sphären: dreiwertiges Eisen, Orange Sphären: zweiwertiges Eisen, Blaue Sphären: Sauerstoff

rimagnetischen Verhalten führt. Magnetitpartikel mit einem Durchmesser von unter 6 nm zeigen superparamagnetisches Verhalten.

Magnetit zeigt bei Raumtemperatur eine fast metallische Leitfähigkeit von 10^2 bis $10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Cornell03], die durch Elektronenhoppingprozesse zwischen den oktaedrischen Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Plätzen erklärt werden kann. Bei einer Temperatur von etwa 120 K durchläuft Magnetit einen Phasenübergang erster Ordnung, der mit einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen verbunden ist [Walz02, Verwey41]. Dieser so genannte Verwey-Übergang kann als Unordnungs-Ordnungs-Übergang beschrieben werden, wobei die Elektronen auf den oktaedrischen Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Plätzen unterhalb der Übergangstemperatur einfrieren. In der Tieftemperaturphase ist Magnetit halbleitend mit einer Bandlücke von etwa 0.1 eV. Der Verwey-Übergang ist jedoch bis heute noch nicht vollständig verstanden, womit Magnetit immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung ist. Vor kurzer Zeit konnte auch bei Magnetit-Nanopartikeln ein mit dem Verwey-Übergang konsistenter Metall-Isolator-Übergang mittels Rastertunnelspektroskopie gefunden werden [Poddar03].

3.4 Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Das rot-braune Mineral Maghemit ist natürlicherweise im Erdboden als Alterungsprodukt des Magnetits zu finden. Daneben tritt es auch als Produkt von Heizprozessen anderer Eisenoxide unter Anwesenheit organischer Mate-

rie auf [Cornell03]. Maghemit ist mit der Ausnahme kationischer Fehlstellen isostrukturell zu Magnetit. Die kubische Einheitszelle zeigt einen Gitterparameter von $a = 0.834$ nm und enthält 32 O^{2-} -Ionen, $21\frac{1}{3}$ Fe^{3+} -Ionen und $2\frac{2}{3}$ Fehlstellen. Die tetraedrischen Plätze sind wie im Magnetit mit 8 Kationen besetzt, die verbleibenden Kationen sind statistisch auf den Oktaderplätzen verteilt. Somit sind die Fehlstellen nur auf den Oktaederpositionen zu finden. Die Struktur der Einheitszelle lässt sich entsprechend dem Magnetit durch $(Fe^{3+})_8[\square_{1/3}Fe_{5/3}^3]_8O_{32}^{2-}$ angeben (\square = Fehlstelle). Beim synthetisch hergestellten Maghemit treten oftmals Überstrukturen auf, die durch eine Ordnung der Fehlstellen bedingt sind. Da bei der Spinellstruktur die Ordnung der $2\frac{2}{3}$ Fehlstellen nicht möglich ist, kann eine „geordnete“ Maghemitstruktur zum Beispiel mittels einer tetragonalen Einheitszelle mit $c = 3a$ beschrieben werden.

Wie Magnetit ist Maghemit bei Raumtemperatur ferrimagnetisch. Die Curie-Temperatur liegt im Bereich von etwa 820 K bis 986 K. Da sich Maghemit bei Temperaturen zwischen 650 K und 900 K zu Hämatit umwandelt, ist eine genaue Bestimmung der Curie-Temperatur schwierig. Die magnetische Struktur wird wiederum durch zwei antiparallel ausgerichtete Untergitter gebildet, die den oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Eisenionen entsprechen. Maghemitpartikel mit einem Durchmesser unterhalb von 10 nm zeigen superparamagnetisches Verhalten. Seine wichtigste Anwendung findet reines oder dotiertes Maghemit in der magnetischen Datenspeicherung [Jiles91, Cullity72]. Maghemit ist ein n-Typ Halbleiter und besitzt eine Bandlücke von 2.0 eV [Cornell03].

3.5 Wüstit (FeO)

Das schwarze Mineral Wüstit kristallisiert in einer defizitären NaCl-Struktur [Cornell03, Weiss02]. Zwei ineinander geschobene kubisch flächenzentrierte Gitter aus Fe^{2+} - und O^{2-} -Ionen bilden die Struktur. In Abbildung 3.5 ist der Aufbau dargestellt. Die kubische Einheitszelle enthält vier Formeleinheiten. Der Gitterparameter a variiert in Abhängigkeit vom Fehlstellengehalt von 0.428 nm bis 0.432 nm. Trotz der nominalen Formel FeO tritt Wüstit gewöhnlicherweise in nichtstöchiometrischer Form als $Fe_{1-x}O$ auf. Der Wert von $1 - x$ kann mit 0.95 bis 0.83 angegeben werden. Die Abweichung von FeO wird durch Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} oder durch kationische Fehlstellen verursacht. Im thermodynamischen Gleichgewicht kann Wüstit nur bei Temperaturen über 840 K in einem bestimmten Druckbereich existieren. Wird so präpariertes Wüstit langsam abgekühlt, so zerfällt es in metallisches Eisen und Magnetit. Durch Abschrecken aus der Gleichgewichtsphase oberhalb von 840 K kann jedoch ei-

ne bei Raumtemperatur metastabile Fe_{1-x}O -Phase erhalten werden. Bei der Reduktion von Eisenoxiden oder Eisenerzen zu Eisen stellt Wüstit einen wichtigen Zwischenschritt dar.

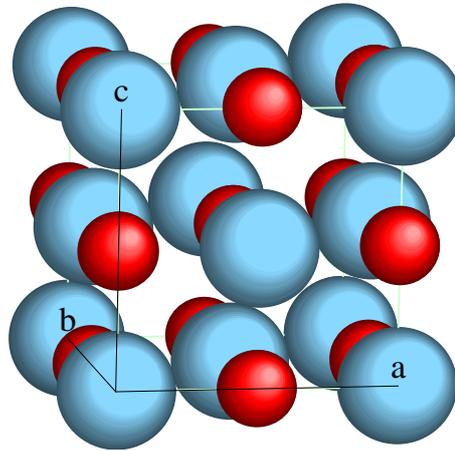


Abbildung 3.5: Kristallstruktur des Wüstits (FeO). Rote Sphären: Eisen, Blaue Sphären: Sauerstoff

Wüstit zeigt bei Raumtemperatur paramagnetisches Verhalten und wird unterhalb der Néel-Temperatur T_N von etwa 203 K bis 211 K antiferromagnetisch. Der Wert von T_N ist in gewissem Ausmaß von der Defektkonzentration abhängig. In der antiferromagnetischen Phase sind alle Momente einer (111)-Ebene entlang der [111]-Richtung orientiert, wobei die Momente benachbarter Ebenen entgegengesetzt ausgerichtet sind. Wüstit ist ein p-Typ Halbleiter und besitzt eine Bandlücke von 2.3 eV.

4 Probenpräparation und -charakterisierung

Seit Beginn der Untersuchung von Nanopartikeln wurden zahlreiche Methoden zu deren Präparation entwickelt [Nalwa00, Hadjipanayis94]. Sollen die Eigenschaften von Nanopartikeln systematisch analysiert werden, so stellen sich spezielle Anforderungen an deren Präparation. Da die besonderen Eigenschaften von Nanopartikeln durch deren Größe bestimmt sind, müssen für eine sinnvolle Analyse die Partikel in einer bestimmten Größe vorliegen. Dies ermöglicht es, die gewonnenen Resultate mit der Partikelgröße zu verknüpfen und Aussagen über Skalierungseffekte zu treffen. Dabei sollte die Variation der Partikelgröße möglichst gering sein, da bei den meisten Messmethoden über die gesamte Größenverteilung des Partikelensembles gemittelt wird. Als Ausnahme sind hier die Rastersondenmethoden zu nennen, womit sich ein einzelnes Partikel untersuchen lässt. Neben der Partikelgröße spielt auch die Morphologie der gesamten makroskopischen Nanopartikelprobe eine entscheidende Rolle. Bei der Präparation werden oft einige Milligramm an Material gewonnen, die dann als eine makroskopische Probe von Nanopartikeln weiter untersucht werden. So ist es bei der Analyse eines solchen Partikelensembles von großer Bedeutung, ob dessen Eigenschaften durch die gegenseitige Wechselwirkung der Nanopartikel bestimmt sind oder ob sich der gemessene Effekt auch bei einem einzelnen Partikel zeigen würde. Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Extremfällen (Einzelpartikeleffekt oder Kollektiveffekt) kann durch eine geeignete Präparation getroffen werden. Hierzu werden die Partikel oft in eine Matrix eingebaut, um die Stärke der Wechselwirkung einzustellen oder ganz zu unterdrücken. Des Weiteren stellt sich bei der Präparation die Forderung, dass die erhaltene makroskopische Nanopartikelprobe auch tatsächlich noch Nanopartikel enthält, nachdem diese „gesammelt“ wurden. Sind zum Beispiel im ersten Präparationsschritt noch einzelne Partikel vorhanden, können diese nach einer Abscheidung von makroskopischen Mengen auf einem Substrat agglomerieren und damit ihre besonderen Eigenschaften verlieren.

Die in dieser Arbeit untersuchten Eisenoxid-Nanopartikel wurden aus dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Ferritinmolekül präpariert. Dieser bis dato wenig verbreitete Herstellungsweg bietet aufgrund seines großen Parameterraums ein hohes Potenzial. Die oben beschriebenen Anforderungen lassen sich dabei leicht erfüllen. Betrachtet man als Ausgangsbasis das Ferritinmolekül, so stellt dessen Ferrihydritkern ein natürlich vorkommendes Nanopartikel dar. Der Innendurchmesser der Proteinhülle bestimmt die maximale Größe des Kerns zu etwa 8 nm. Durch die Verwendung von voll geladenem Pferdeferritin - welches leicht bezogen werden kann - steht eine Quelle mit einheitlichem Partikeldurchmesser zur Verfügung. Die Proteinhülle dient der Stabilisierung des Kerns und verhindert das Verklumpen einzelner Partikel [Ford84]. Standardmäßig werden die Ferritinmoleküle bis zu Ihrer weiteren Verwendung in einer Pufferlösung (oft Wasser mit NaCl) aufbewahrt. Ausgehend von dieser „flüssigen“ Form lassen sich auf relativ einfache Weise die unterschiedlichsten makroskopischen Proben präparieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden je nach Messmethode zwei grundsätzlich verschiedene Arten von Proben hergestellt und untersucht: Nanopartikelmonolagen und „dicke“ makroskopische Proben. Deren genaue Präparation und Erscheinungsbilder werden in den nächsten Abschnitten beschrieben. Nach dem Aufbringen der Ferritinmoleküle in bestimmter Form auf ein geeignetes Substrat besteht der nächste Schritt in der Entfernung der Proteinhülle, um das eigentlich zu untersuchende Nanopartikel freizulegen. Dies kann zum Beispiel durch Oxidation an Luft oder in einem Sauerstoffplasma erfolgen, wobei die Proteinhülle einfach verbrannt wird. Zudem sind auch Ionenbeschuss (Sputtern) oder eine chemische Behandlung zur Entfernung der Hülle möglich. Die so erhaltenen Ferritinkerne können dann durch zusätzliche oxidative und reduktive Behandlungen in weitere Eisenoxidphasen umgewandelt werden. Bei diesen Transformationen sollen dem Ferrihydritkern das Wasser entzogen und einige der in Kapitel 3 beschriebenen Eisenoxide gewonnen werden. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Frage, ob nach den oxidativen und reduktiven Behandlungen tatsächlich noch Nanopartikel in ihrer ursprünglichen Größe vorliegen. Die Resultate und Möglichkeiten des hier beschriebenen Präparationsweges werden im Laufe dieses Kapitels noch genau ausgeführt.

Neben dem hier durchgeführten, „linearen“ Herstellungsweg bietet das Ferritinmolekül noch weitere Möglichkeiten zur Präparation verschiedener Nanopartikel. Mittels eines chemischen Prozesses lässt sich der Ferrihydritkern aus dem Ferritinmolekül entfernen, was zur leeren Proteinhülle, dem Apoferritin, führt. Dieses kann dann als „Bioreaktor“ zur Herstellung neuer Nanopartikel genutzt werden. Dabei werden durch die Kanäle der Proteinhülle

Ionen eingeschleust, welche dann im Inneren einen neuen Kern rekonstruieren. Durch diesen Reaktionsprozess konnten nicht nur der Ferrihydritkern mit verschiedenen Durchmessern wieder aufgebaut werden [Hosein04], sondern zum Beispiel auch Magnetit [Meldrum92], Manganoxid [Meldrum91], Eisensulfid [Douglas95], Cadmiumsulfid [Wong96] oder CoPt [Mayes03]. Der besondere Vorteil dieser Präparationsmethode liegt darin, dass die Zahl der in den Proteinkäfig eingebrachten Ionen und damit der Partikeldurchmesser durch den Prozess bestimmt werden kann. So steht mit Hilfe des Ferritins eine Präparationsmethode zur Verfügung, wodurch in kontrollierter Weise monodisperse Nanopartikel hergestellt werden können. Desweiteren ist zu betonen, dass die so präparierten inorganischen Nanopartikel aufgrund ihrer natürlichen Proteinhülle biokompatibel sind. Als zukünftige Anwendung wären der Einsatz solcher Bio-Nanopartikel als biologische Marker, Medikamententräger oder für diagnostische Zwecke denkbar.

4.1 Nanopartikelmonolagen

Zur Untersuchung des Erscheinungsbilds und der elektronischen Struktur der Nanopartikel mittels Rastersondenmethoden ist die Präparation von Nanopartikelmonolagen erforderlich. Dies bedeutet, dass eine einzige Lage von Partikeln auf dem Substrat aufgebracht ist. In Abbildung 4.1 ist dieser Sachverhalt veranschaulicht.

Wie später gezeigt wird, lassen sich auch „dicke“ Nanopartikellagen mit dem Rasterkraftmikroskop abbilden, was oft zu qualitativ guten Ergebnissen führt. Jedoch besteht bei einer dadurch ungeordneten Topographie der Probe die Schwierigkeit in der richtigen quantitativen Bestimmung der Partikeldurchmesser. Die Messung der Partikelgröße aus lateralen Oberflächenabständen führt aufgrund von Spitzenverbreiterungseffekten immer zu höheren

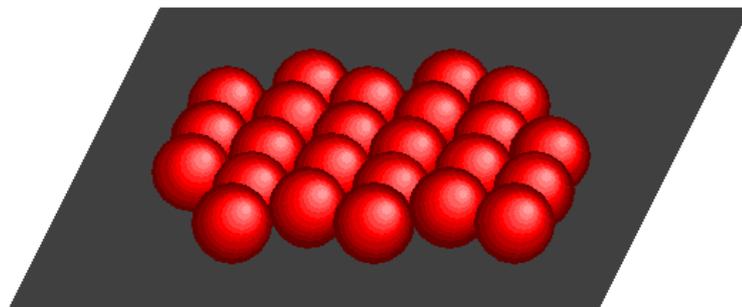


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer Monolage Nanopartikel auf einem Substrat

Werten als der tatsächliche Durchmesser. Auch eine ungeordnete dreidimensionale Anhäufung von Nanopartikeln führt zu Fehlern bei der quantitativen Auswertung. Um solche Fehler zu vermeiden, ist die Präparation von Nanopartikelmonolagen wünschenswert. Da dann die Partikel in geordneter Weise direkt auf dem Substrat aufliegen - vor allem nicht übereinander - kann aus der Dicke der Monolage auf den Partikeldurchmesser geschlossen werden. Abstände senkrecht zur Probenoberfläche sind von Spitzenverbreiterungseffekten nicht betroffen. Jedoch können sich Materialunterschiede in der Höheninformation abzeichnen. Weiche Materialien, die auf ein vergleichsweise hartes Substrat aufgebracht sind, werden durch die Spitze stärker deformiert als das Substrat. Somit ist die mittels AFM ermittelte Höhe zu gering. Solche Effekte sind vor allem bei organischer Materie relevant.

Wohingegen bei dicken Partikellagen die topographische Auswertung noch qualitativ funktioniert, ist bei der Analyse der elektronischen Struktur mittels Rastertunnelspektroskopie die Verwendung von Monolagen unbedingt erforderlich. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 erläutert, muss zur Vermeidung von Aufladungseffekten das Nanopartikel unmittelbar auf dem Substrat aufgebracht sein. Dies ist nur bei einer definierten Monolage gewährleistet. Bei der Verwendung von Multilagen können keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden, weil dann das jeweilig untersuchte Nanopartikel auf undefinierte Weise auf dem Substrat aufgebracht ist - jeweils mit mehr oder weniger Zwischenlagen bis zum Substrat. So würden sich bei jedem betrachteten Nanopartikel unterschiedliche Aufladungen zeigen.

Die Präparation von Nanopartikelmonolagen wurde mittels der Langmuir-Blodgett-Technik durchgeführt. Deren Grundlagen und die Besonderheiten bei der Präparation monomolekularer Schichten werden in den folgenden beiden Abschnitten beschrieben. An dieser Stelle stellt sich wohl möglich die Frage, ob solche Monolagen nicht einfacher als mit der Langmuir-Blodgett-Technik präpariert werden können. Man könnte zum Beispiel einen Tropfen Ferritinlösung mit einer bestimmten Anzahl von Ferritinmolekülen auf eine Substratfläche definierten Ausmaßes aufbringen, so dass nach dem Trocknen des Wassers genau eine Monolage Moleküle zurückbleibt. Dabei kann jedoch nicht garantiert werden, dass sich die Moleküle nur in zwei Dimensionen anordnen. Das Hauptproblem liegt dabei in der gleichmäßigen und dünnen Aufbringung der Ferritinlösung auf das Substrat, um eine gleichmäßige Trocknung und Anordnung zu erreichen. Die Oberflächenspannung des Wassers führt dabei zu einer ungleichmäßigen Filmdicke, die zudem während des Trocknungsprozesses variiert. Zur Vermeidung dieser Probleme wäre wiederum ein größerer experimenteller Aufwand erforderlich. Die hier angewandte Langmuir-

Blodgett-Technik basiert auf einem anderen Ansatz, wodurch die angesprochenen Schwierigkeiten umgangen werden. Zudem bietet diese Methode aufgrund ihrer Vielseitigkeit ein hohes Potenzial für zukünftige Präparationsvarianten.

4.1.1 Grundlagen der Langmuir-Blodgett-Technik

Trägt man einige Tropfen Öl auf eine Wasseroberfläche auf, so ist zu beobachten, dass sich die Öltropfen in Form eines dünnen Films auf einem großen Oberflächenbereich ausbreiten. Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen dieses Phänomens wurden von Benjamin Franklin durchgeführt. Er berichtete der Royal Society of London, dass die Menge eines Teelöffels Öl die Fläche eines halben „Acre“ (altes Flächenmaß, 1 Acre = 4046.8 m²) bedeckt [Franklin74]. Bei einer Ölmenge von 5 ml ergibt dies eine Filmdicke von etwa 2.5 nm, was einem monomolekularen Film entspricht. Das bedeutet, dass sich die Ölmoleküle in Form eines zweidimensionalen Films auf der Oberfläche anordnen, dessen Dicke durch das Ausmaß eines Moleküls gegeben ist. Quantitative Untersuchungen solcher monomolekularer Filme und deren Übertrag auf ein festes Substrat wurden in ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts vor allem durch Katherine Blodgett und Irving Langmuir durchgeführt [Blodgett37, Blodgett35].

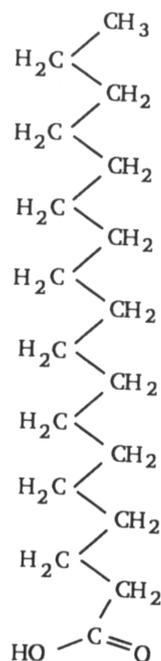


Abbildung 4.2: Chemische Struktur der Stearinsäure. Die Länge des Moleküls beträgt etwa 2.5 nm [Petty96].

Die Formation monomolekularer Filme beruht auf der Eigenschaft amphiphiler Moleküle, so genannter Tenside, sich auf der Grenzfläche zwischen einer flüssigen und gasförmigen Phase selbst zu orientieren [Petty96, Roberts90]. Als Beispiel ist in Abbildung 4.2 die chemische Strukturformel der Stearinsäure (C₁₇H₃₅COOH, systematischer Name: n-Oktadekansäure) gezeigt. Amphiphile Moleküle zeigen oft die hier dargestellte längliche Form. Ein Tensid ist ein Molekül, welches aus einem unpolaren und einem polaren Teil besteht. Der unpolare Teil zeigt hydrophobes Verhalten (wasserabweisend), der polare Teil ist hydrophil (wasseranziehend). Der hydrophobe Teil kann durch eine Kohlenwasserstoffkette (-(CH₂)_nCH₃), einem fluorierten Kohlenwasserstoff oder aus einem aromatischen Ring gebildet werden. Die Wechselwirkung zwischen solchen hydrophoben Grup-

pen ist durch van der Waals-Kräfte ($1/r^{12}$ und $1/r^6$) bestimmt. Die hydrophile Kopfgruppe eines Tensids besteht oft aus den Verbindungen $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NH}_2$ oder $-\text{CN}$. Diese werden von polaren Medien wie Wasser angezogen, wobei die Wechselwirkung vom Dipol-Typ ($1/r^2$) ist. Das Aufbringen eines solchen Tensids auf eine Wasseroberfläche führt zur Orientierung der Moleküle, wobei der hydrophile Teil in das Wasser hinein und der hydrophobe Teil aus der Oberfläche heraus zeigt. Eine Oberflächenmonolage kann sich jedoch nur ausbilden, wenn die richtige amphiphile Balance des Moleküls gewährleistet ist. Ein zu kurzer hydrophober Teil oder eine zu starke Polarität der Kopfgruppe würde zur Lösung des Moleküls im Wasser führen, wohingegen eine zu schwache polare Kopfgruppe die Ausbildung einer Multilage begünstigen würde.

Nachdem die Tensidmoleküle auf einer Wasseroberfläche aufgebracht wurden, sind sie zwar entsprechend ihrer amphiphilen Eigenschaft orientiert, jedoch insgesamt unorientiert auf der Oberfläche verteilt. Mittels variabler Barrieren lässt sich die von den Molekülen eingenommene Oberfläche verkleinern, wodurch diese näher zusammenrücken und zwischenmolekulare Kräfte stärker zum Tragen kommen. Diese Kompression führt schließlich zu einer geordneten Monolage wobei alle Moleküle senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind und in Form einer dicht gepackten Struktur vorliegen. In Abbildung 4.3 ist die Kompression einer Monolage Tensidmoleküle schematisch dargestellt. Der so produzierte Film wird als *Langmuir-Film* bezeichnet.

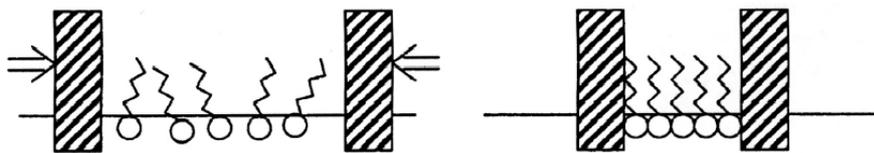


Abbildung 4.3: Kompression einer Monolage Tensidmoleküle [Grunfeld02]

Amphiphile Moleküle können analog zum dreidimensionalen Fall ein Phasenverhalten - gasförmig, flüssig, fest - auf der zweidimensionalen Wasseroberfläche zeigen. Bei großen Abständen zwischen den Tensidmolekülen auf der Oberfläche treten nur geringe Wechselwirkungen zwischen diesen auf und können somit als zweidimensionales Gas betrachtet werden. Wird die verfügbare Oberfläche reduziert, so erfahren die Moleküle eine gegenseitige repulsive Kraft. Dieses zweidimensionale Analogon zum Druck wird als Oberflächen- Π bezeichnet. Der Oberflächen- Π ist durch die Reduktion der Oberflächenspannung des reinen Wassers γ_0 durch den Tensidfilm gegeben:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (4.1)$$

Dabei entspricht γ der Oberflächenspannung der filmbedeckten Oberfläche. Der maximale Wert für Π beträgt 72.8 mN/m bei 20°C, die Oberflächenspannung von Wasser [Grunfeld02]. Die bei der Kompression der Monolage auftretenden Phasenübergänge lassen sich am besten durch die Aufzeichnung des Oberflächendrucks Π als Funktion der vom Film bedeckten Fläche analysieren. Diese Abhängigkeit wird bei konstanter Temperatur aufgenommen und somit als *Isotherme* bezeichnet. Sie ist das zweidimensionale Analogon zur Druck vs. Volumen-Isotherme eines dreidimensionalen Systems. Gewöhnlicherweise wird bei einer solchen Auftragung die Filmfläche durch die Gesamtzahl der Tensidmoleküle geteilt, um die Fläche pro Molekül zu erhalten. In Abbildung 4.4 ist eine selbst aufgenommene Isotherme der Arachinsäure ($C_{19}H_{39}COOH$, systematischer Name: n-Eicosansäure) dargestellt. Arachinsäure ist ein bei der Langmuir-Blodgett-Technik oft verwendetes Standardtensid, welches im Rahmen dieser Arbeit zum Test der experimentellen Anlage genutzt wurde. Das Erscheinungsbild der Isotherme entspricht dem typischen Aussehen einer derartigen Kohlenwasserstoffsäure [Grunfeld02, Petty96]. Dabei sind drei unter-

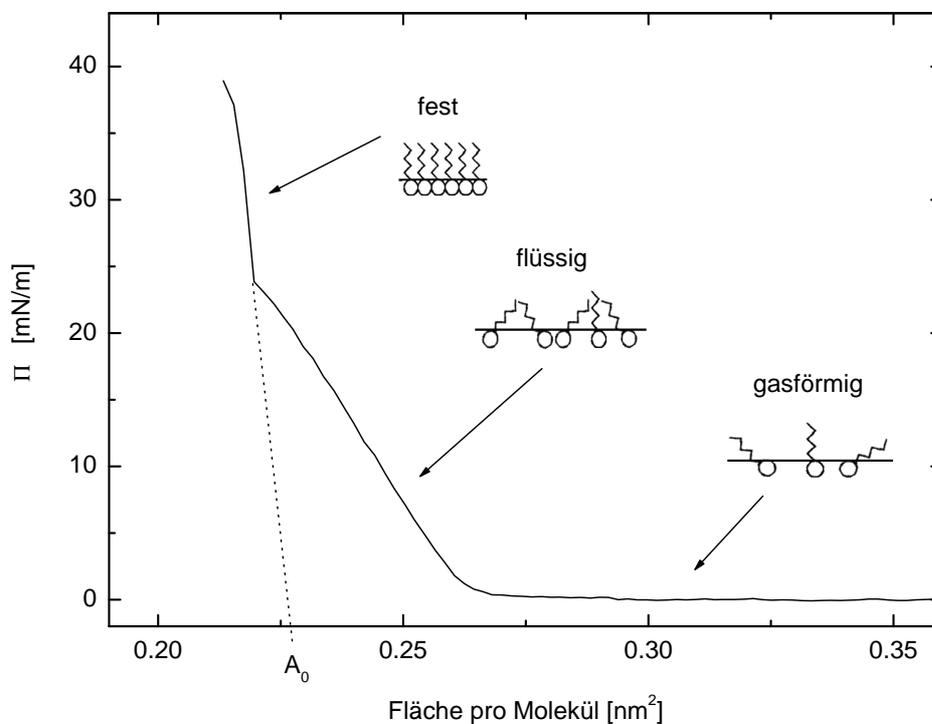


Abbildung 4.4: Isotherme der Arachinsäure

schiedliche Bereiche auszumachen: gasförmig, flüssig und fest. Wie oben angesprochen, bestehen im gasförmigen Zustand nur geringe Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen, was sich in einem sehr kleinen Oberflächendruck (≤ 1 mN/m) zeigt. Durch weitere Kompression wird ein flüssigkeitsähnlicher Zustand erreicht. Die dabei einsetzende Interaktion der Kohlenwasserstoffketten führt zur Erhöhung des Oberflächendrucks. Eine weitere Verkleinerung der Oberfläche resultiert in einem starken Anstieg des Oberflächendrucks. Dies entspricht einem Übergang in eine quasi feste Phase, wobei die Tensidmoleküle in einer zweidimensionalen geordneten Struktur vorliegen. In Abbildung 4.4 sind die entsprechenden globalen Molekülorientierungen schematisch dargestellt. Wird der lineare Anstieg der Isotherme in der festen Phase zur x-Achse extrapoliert, so entspricht der Achsenschnittpunkt A_0 der hypothetischen Oberfläche, die von einem Arachinsäuremolekül eingenommen wird. Der hier gewonnene Wert von etwa 0.23 nm² korrespondiert mit den typischen Querschnittsflächen von entsprechenden Kohlenwasserstoffketten [Grunfeld02, Petty96]. So kann gefolgert werden, dass der Molekülfilm aus dicht gepackten, vertikal orientierten Molekülen besteht. Eine weitere Kompression führt schließlich zum Kollaps des Films oberhalb eines bestimmten Drucks, wobei dessen monomolekulare Form irreversibel verloren geht. Dabei bilden sich oft ungeordnete Multilagen oder die Tensidmoleküle werden in die Flüssigkeit gezwungen.

Das genaue Aussehen der Isotherme hängt jedoch stark von der chemischen Struktur des Tensids ab. Die Phasenübergänge können je nachdem mehr oder weniger deutlich ausgeprägt sein oder auch ganz unterdrückt sein. Oft sind auch Koexistenzbereiche zweier Phasen durch eine horizontale Linie zu identifizieren. Daneben können während der Kompression auch mehrere verschiedene flüssige oder feste Phasen durchlaufen werden [Petty96, Roberts90].

Der nächste Schritt zur Herstellung eines Langmuir-Blodgett-Films besteht im Transfer der Monolage auf ein Substrat. Ein Langmuir-Blodgett-Film besteht aus monomolekularen Tensidschichten, die sequentiell auf ein festes Substrat gestapelt werden. Wird ein hydrophobes Substrat vertikal durch den dicht gepackten Oberflächenfilm in die Flüssigkeit hineingetaucht und wieder herausgezogen, so werden zwei monomolekulare Schichten auf dieses übertragen. In Abbildung 4.5 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt. Nach dem Übertrag der ersten beiden Schichten ist die Substratoberfläche aufgrund der Orientierung der Kohlenwasserstoffketten wieder hydrophob. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Vorgangs können einige Tausend Lagen auf das Substrat übertragen werden. Um eine gleich bleibende Qualität der Monolagen während des sukzessiven Eintauchens und Herausziehens des Substrats zu

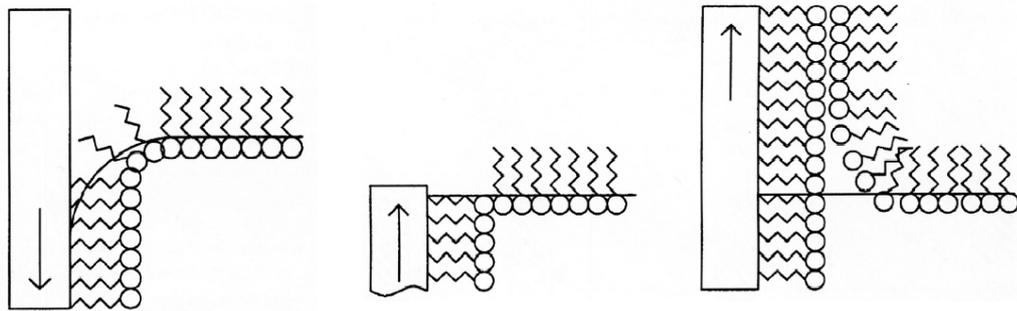


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Langmuir-Blodgett-Übertrags auf ein hydrophobes Substrat [Grunfeld02]

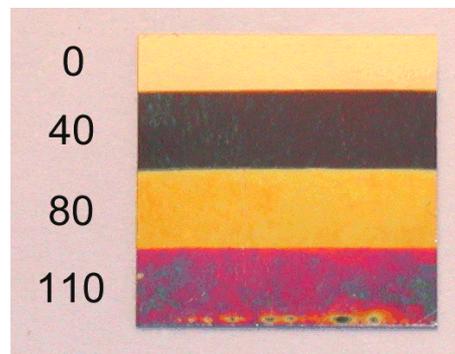


Abbildung 4.6: Fotografie eines mit Langmuir-Blodgett-Filmen der Arachinsäure beschichteten Siliziumwafers. 0: unbeschichteter Bereich, 40 Schichten: blau, 80 Schichten: gelb, 110 Schichten: rötlich. Die Größe des Wafers beträgt $16 \times 16 \text{ mm}^2$.

gewährleisten, muss durch einen Regelmechanismus der Oberflächendruck der Monolage im Laufe des gesamten Vorgangs konstant gehalten werden. Dies wird durch eine entsprechende Verkleinerung der Oberfläche mittels der Barrieren erreicht. Der Übertrag wird normalerweise in der festen Phase bei einem Oberflächendruck von 20 bis 40 mN/m durchgeführt. Sind die gesamten Tensidmoleküle in Form von Monolagen übertragen, so kann der Vorgang unterbrochen und nach dem „Auffüllen“ der Flüssigkeitsoberfläche wieder fortgesetzt werden. Der Übertrag mehrerer zehn Monolagen auf ein festes Substrat wurde exemplarisch mit der Arachinsäure durchgeführt. In Abbildung 4.6 ist ein Siliziumwafer gezeigt, auf dem 40 (blau), 80 (gelb) und 110 (rötlich) Monolagen transferiert wurden. Die verschiedenen Farben entstehen durch Interferenzeffekte. Im unteren Bereich des Wafers fand kein homogener Übertrag statt, was sich in der örtlich variierenden Farbabstufung ausdrückt.

Neben der Verwendung eines hydrophoben Substrats kann der Übertrag

auch auf eine hydrophile Unterlage erfolgen. Der Vorgang entspricht dem hydrophoben Übertrag mit der Ausnahme, dass die erste Lage beim Herausziehen des Substrats aufgebracht wird. Eine grundsätzlich andere Methode liegt in der Langmuir-Schaefer-Technik, wobei ein hydrophobes Substrat horizontal auf die Monolage gesetzt und angehoben wird. Dieser Prozess wurde zur Präparation der monomolekularen Proteinschichten angewandt und wird im folgenden Abschnitt genauer beschrieben.

Die vielfältigen Möglichkeiten und Anwendungen der Langmuir-Blodgett-Technik liegen in den zahlreichen unterschiedlichen Molekülen, aus denen solche Filme aufgebaut werden können. So lassen sich zum Beispiel Metallionen, Benzolringe, Farbstoffe, Polymere, Fullerene oder auch biologische Verbindungen wie Phospholipide, Pigmente und Proteine in die Monolagen einbauen [Petty96, Roberts90].

4.1.2 Präparation von Nanopartikelmonolagen

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie mittels der Langmuir-Schaefer-Technik Monolagen von Ferritinmolekülen auf feste Substrate aufgebracht werden. Der dabei angewandte Prozess wurde in Anlehnung zu bereits aus der Literatur bekannten Präparationsverfahren für Ferritinmonolagen durchgeführt [Yamashita01, Johnson00, Furuno89]. Im Folgenden wird das im Experiment gewonnene, optimale Präparationsrezept beschrieben. Allgemeine praktische Details zur Langmuir-Blodgett- und Langmuir-Schaefer-Technik werden jedoch nicht näher ausgeführt. Dazu sei auf die Anleitung zur verwendeten Langmuir-Blodgett-Anlage [Grunfeld02] und auf die Standardliteratur [Petty96, Roberts90] verwiesen. Die Präparation der Monolagen erfolgte mit einer *112D Langmuir-Blodgett Trough* der Firma Nima Technology Ltd. (Coventry, GB).

Da das Ferritinmolekül keine amphiphile Eigenschaften aufweist, kann es im Sinne eines Langmuir-Films nicht direkt zur Formation einer Monolage genutzt werden. Ferritin ist wasserlöslich und kann somit keinen stabilen monomolekularen Oberflächenfilm bilden. Durch den Einsatz eines geeigneten Tensids kann das Ferritin an dieses gebunden und damit in die Monolage eingebaut werden. Als Tensid wurde Trimethyloctadecylammoniumbromid ($C_{21}H_{46}BrN$, Fluka Produkt Nr. 74765) verwendet. Dieses ist aus einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette, bestehend aus 18 Kohlenstoffatomen, und einem funktionalisierten hydrophilen Kopfteil aufgebaut. Es zeigt also einen ähnlichen Aufbau wie die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Karbonsäuren. In Abbildung 4.7 ist die chemische Struktur dargestellt. Das Stickstoffatom des Kopfteils ist aufgrund der vier Bindungen zum Kohlenstoff positiv geladen.

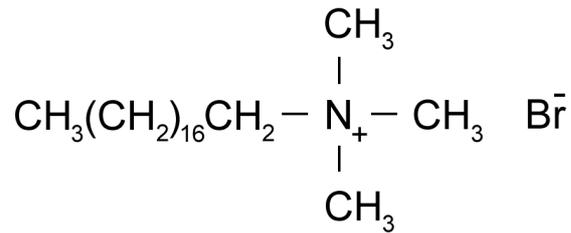


Abbildung 4.7: Chemische Struktur des Tensids Trimethyloctadecylammoniumbromid

Durch ein angelagertes Bromion wird diese positive Ladung kompensiert.

Entsprechend den Karbonsäuren bildet auch das hier eingesetzte Tensid einen monomolekularen Film auf einer Flüssigkeitsoberfläche. Dazu wurde es in Chloroform in einer Konzentration von 1 mg/ml gelöst und mit einer Spritze etwa 14 μl dieser Tensidlösung auf die Oberfläche der Subphase¹ in kleinen Tropfen aufgebracht. Nach etwa zwei Minuten ist das Chloroform verdunstet und ein monomolekularer Film hat sich formiert. Dabei dissoziiert das an der Kopfgruppe angelagerte Bromion bei einem Teil der Filmmoleküle, womit nun ein positiv geladener Film vorliegt. Der Film liegt jetzt noch in der Gasphase vor und wird durch eine Kompression auf einen Oberflächendruck von 30 mN/m in die feste Phase überführt. Als Subphase wurde ultrapures Wasser mit einem pH-Wert von 5.5 verwendet, in welchem Ferritin mit einer Konzentration von 0.15 mg/ml gelöst wurde. Der pH-Wert des Wassers musste jedoch nicht durch Zugabe von Säuren oder Basen eingestellt werden, da Wasser im Kontakt mit Luft diesen Wert innerhalb von kurzer Zeit selbst annimmt [Albrecht99]. Das Ferritinmolekül zeigt einen isoelektrischen Punkt von 4.6, wodurch es in einer Lösung mit höherem pH-Wert als 4.6 eine negative Nettoladung aufweist. Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung können sich nun die Ferritinmoleküle an das Tensid anlagern. So formiert sich nach wenigen Minuten an der Oberfläche der Subphase eine dicht gepackte Doppellage, bestehend aus Tensid und Ferritinmolekülen. Zusätzlich ist in der Subphase noch NaCl mit einer Konzentration von 10 mM gelöst. Dies dient einerseits der elektrostatischen Abschirmung zwischen den Ferritinmolekülen und wirkt andererseits der Lösung von Tensidmolekülen in der Flüssigkeit entgegen. Der gesamte Anlagerungsprozess des Ferritins an das Tensid ist durch die Balance der elektrostatischen Kräfte bestimmt. Bei einer zu geringen Salzkonzentration lösen sich zu viele dissoziierte Tensidmoleküle in der Subphase, was vor allem

¹Die vom Tensid bedeckte Flüssigkeit wird bei der Langmuir-Blodgett-Technik auch als *Subphase* bezeichnet.

bei der Kompression zu einem instabilen und somit ungeordneten Film führt. Eine zu große Salzkonzentration bedingt eine zu hohe elektrostatische Abschirmung, womit die Grundlage des Prozesses ausgeschaltet wird und andere Adsorptionsmechanismen dominieren. Daneben ist auch ein zu hoher pH-Wert nicht wünschenswert, da dies zu einer hohen Ladung des Ferritins führt und so repulsive Kräfte die Ausbildung einer dichten Schicht verhindern.

Im nächsten Schritt wird die Tensid-Ferritin-Lage mittels der Langmuir-Schaefer-Technik auf ein geeignetes Substrat übertragen. Beim Einsatz dieser Methode muss das Substrat eine hydrophobe Oberfläche aufweisen, da der hydrophobe Teil des Tensids aus der Subphase in Richtung der umgebenden Luft zeigt. So können die beiden hydrophoben Oberflächen von Tensidmonolage und Substrat bei einer horizontalen Annäherung in Kontakt kommen. Nach der Berührung wird das Substrat horizontal langsam angehoben, bis die Verbindung zur Subphase abreißt. So bleibt auf dem Substrat ein Flüssigkeitstropfen zurück, der dieses vollständig benetzt. In Abbildung 4.8 ist der Vorgang des Übertrags schematisch dargestellt. Wie aus der Darstellung ersichtlich (Schritt 3), bleibt nach dem Anheben des Substrats eine Multilage Tensid-Ferritin ... Ferritin-Tensid zurück. Dieser Flüssigkeitstropfen wird anschließend mit ultrapurem Wasser für einige Sekunden vorsichtig abgespült, womit letztlich eine einzelne Tensid-Ferritin-Lage (= Ferritinmonolage²) auf dem Substrat zurückbleibt. Nach der Trocknung der Probe an Luft ist dieser Präparationsschritt abgeschlossen.

Als Substrate können unterschiedliche Materialien verwendet werden. Deren Oberfläche muss jedoch hydrophob und möglichst glatt sein. Für die im Weiteren mittels PES, STM und STS untersuchten Proben wurde hoch orientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) eingesetzt, da diese Methoden ein leitfähiges Substrat erfordern. Der Vorteil von HOPG gegenüber anderen leitfähigen Substraten liegt in der einfachen Oberflächenpräparation. Aufgrund seiner Schichtstruktur lässt sich HOPG durch Aufkleben und Abziehen eines Klebestreifens leicht spalten. Die dabei entstehende Oberfläche ist hydrophob und zeigt standardmäßig großflächig atomar geordnete Bereiche. Da es jedoch praktisch nicht möglich ist, HOPG an genau einer Lage zu spalten, ist die so präparierte Oberfläche von optisch sichtbaren Stufen und Kratern durchsetzt. Dies wirkt sich natürlich auch auf einen übertragenen Tensidfilm aus und kann somit dessen Qualität negativ beeinflussen. Zur Analyse der Nanopartikel mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden die Ferritinmonolagen auf TEM-Grids aufgebracht. Ein TEM-Grid ist ein rundes feinmaschiges

²Im Weiteren wird zur Vereinfachung nur noch von *Ferritinmonolagen* gesprochen, auch wenn es sich dabei eigentlich um eine Doppellage, bestehend aus Tensid und Ferritin, handelt.

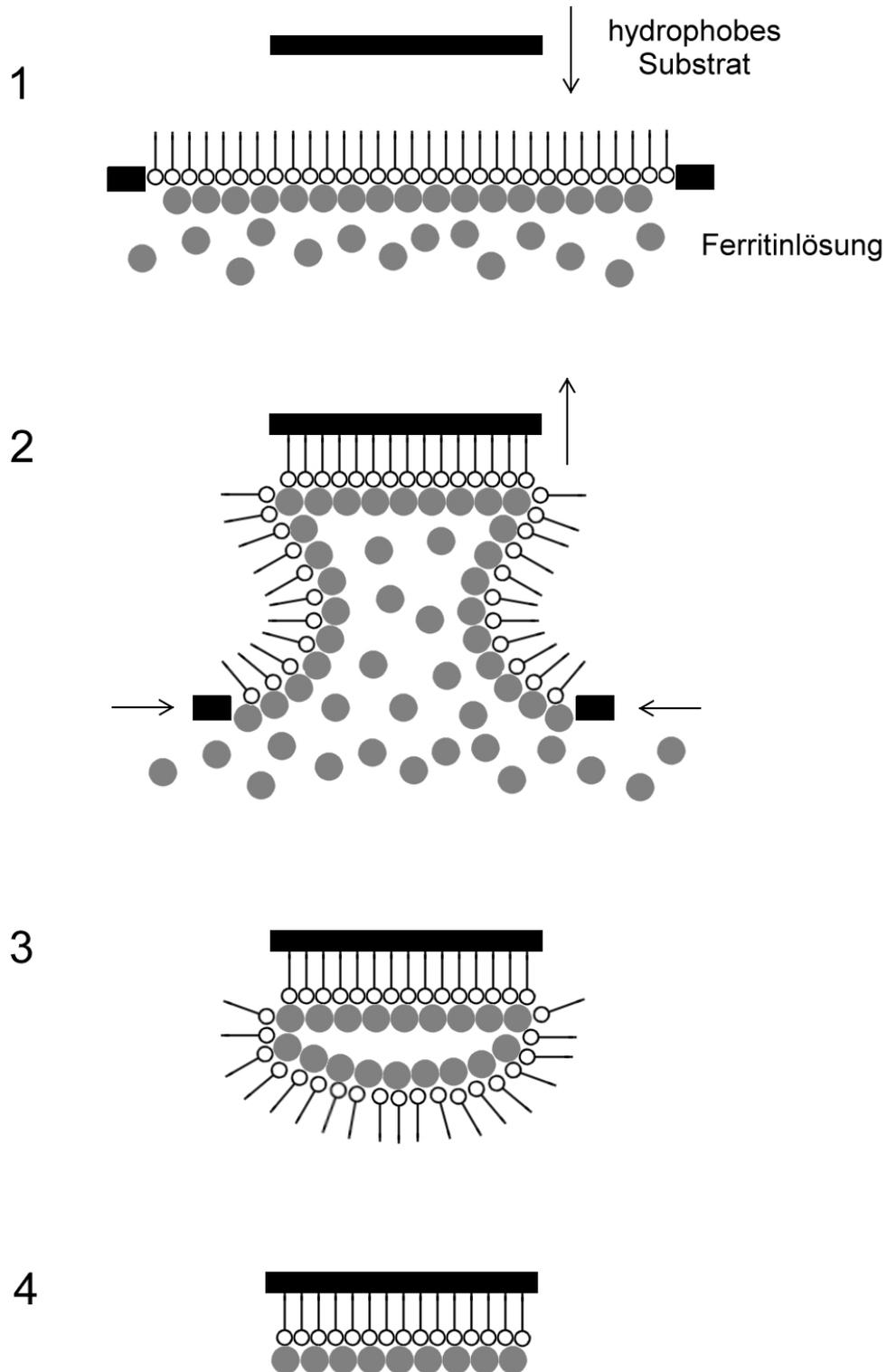


Abbildung 4.8: Langmuir-Schaefer-Übertrag einer Tensid-Ferritin-Lage auf ein hydrophobes Substrat. Die Größenverhältnisse sind nicht maßstäblich wiedergegeben. 1: Kontakt des hydrophoben Substrats mit den Kohlenwasserstoffketten des Tensids, 2: Horizontales Anheben des Substrats bis zum Abreißen der Flüssigkeitsverbindung, 3: Multilage Tensid-Ferritin ... Ferritin-Tensid nach dem Übertrag, 4: Ergebnis nach dem Spülen mit ultrapurem Wasser

Kupfernetz, das auf einer Seite durchgehend mit amorphem Kohlenstoff beschichtet ist. Auf diesen Kohlenstofffilm kann ohne weitere Vorbehandlung die Ferritinmonolage aufgebracht werden.

Aufgrund der sehr glatten Oberfläche und der leichten Verfügbarkeit sind Siliziumwafer ein weitverbreitetes Substrat für Langmuir-Blodgett- und Langmuir-Schaefer-Filme. Die im Gegensatz zum HOPG aufwändigere Oberflächenbehandlung ermöglicht es jedoch, hydrophile und hydrophobe Oberflächen zu präparieren. Im ersten Schritt wird der Siliziumwafer für 30 bis 45 Minuten in Caro'scher Säure gebadet. Caro'sche Säure besteht aus einem Gemisch von Schwefelsäure (H_2SO_4 , 98%) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , 30%) im Mischungsverhältnis 3.5 zu 1. Dieses starke Oxidationsmittel entfernt organische Verunreinigungen auf der Waferoberfläche und hinterlässt eine geschlossene Siliziumoxidschicht. Nach der Säurebehandlung wird der Wafer mit ultrapurem Wasser gründlich gespült. Die Oberfläche ist dann ultrahydrophil, Wasser zeigt einen Bedeckungswinkel von nahezu Null Grad. Nach der Trocknung bei Raumtemperatur wird die Oberfläche in einem zweiten Schritt hydrophobisiert. Dazu wird der Wafer bei Raumtemperatur über Nacht in eine Hexamethyldisilazan-Atmosphäre (HMDS, $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$, Aldrich Produkt-Nr. 379212) eingebracht. Dabei werden die an der Oberfläche befindlichen Silanolgruppen (Si-OH) gegen Trimethylsiloxangruppen ($\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$) ersetzt [Heyns99]. Dies entspricht einer Umwandlung der ursprünglich polaren Oberfläche in eine unpolare, und somit hydrophobe Oberfläche. Beim Eintauchen und Herausziehen eines so präparierten Wafers in Wasser bleibt kein sichtbarer Wasserfilm oder -tropfen zurück. Die Silanisierung (\Rightarrow Hydrophobisierung) mittels HMDS bietet zudem Potenzial für künftige Anwendungen, da HMDS in der Halbleiterindustrie als Fotolack verwendet wird. Durch eine Belichtung mit ultravioletter Strahlung und Verwendung geeigneter Masken lässt sich die Silanisierung an den bestrahlten Stellen wieder entfernen, was zu einer Benetzungsstrukturierung führt und so ein strukturiertes Aufbringen der Nanopartikel ermöglichen sollte. Dasselbe Hydrophobisierungsverfahren lässt sich auch bei Glassubstraten anwenden, da Glas im Wesentlichen aus Siliziumdioxid besteht.

Nach dem Aufbringen der Ferritinmonolage auf ein HOPG- oder ein Siliziumsubstrat erfolgt ein abschließender Präparationsschritt in Form von Ausheizen an Luft bei Temperaturen bis zu 400°C (Die Ferritinmonolagen auf TEM-Grids wurden im TEM geheizt). Dadurch soll die organische Hülle des Ferritinmoleküls entfernt und dessen Ferrihydritkern vollständig dehydriert und oxidiert werden. So soll schließlich eine Monolage aus Eisenoxid-Nanopartikeln entstehen.

4.1.3 Topographische Charakterisierung

Nach der Präparation der Ferritinmonolagen auf verschiedenen Substraten wurden deren Topographie mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Anschließend wurden die Ferritinmonolagen bei unterschiedlichen Parametern (eine Stunde bei 300°C, eine Stunde bei 400°C und fünf Stunden bei 400°C) an Luft ausgeheizt und wiederum mittels Rasterkraftmikroskopie analysiert.

Ferritinmonolagen auf HOPG

In Abbildung 4.9 ist eine nach dem Langmuir-Schaefer-Verfahren präparierte Ferritinmonolage auf HOPG gezeigt. Anhand der Farbkodierung ist gut zu erkennen, wie sich die nicht vollständig geschlossene Schicht (hell) vom darunterliegenden Substrat (dunkel) abhebt³. Aufgrund der sehr geringen Variation der Höhenskala innerhalb der Schicht ist zu schließen, dass diese eine gleichmäßige Dicke über die gesamte Oberfläche aufweist.

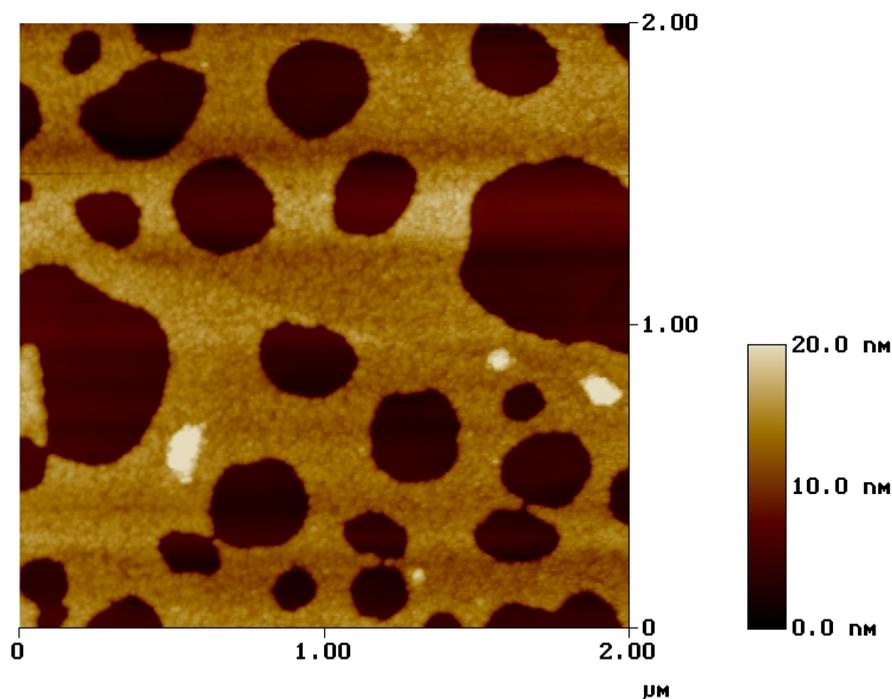


Abbildung 4.9: AFM-Aufnahme einer nach dem Langmuir-Schaefer-Verfahren präparierten Ferritinmonolage auf HOPG

³Im weiteren Verlauf der Arbeit wird immer von *Monolagen* gesprochen, selbst wenn diese wie hier eine *Submonolage* darstellen. Der Begriff *Monolage* bezeichnet im Kontext dieser Arbeit eine Schicht monomolekularer Dicke oder eine einzelne Lage von Nanopartikeln.

Die Schichtdicke wurde mittels der AFM-Software anhand von Höhenprofilen bestimmt. Exemplarisch ist in Abbildung 4.10 ein an der Ferritinmonolage aus Abbildung 4.9 aufgenommenes Höhenprofil dargestellt. Die typische Schichtdicke konnte mit 10 - 11 nm bestimmt werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass hier tatsächlich eine Schicht monomolekularer Dicke vorliegt. Die nominale Dicke einer Tensid-Ferritin-Schicht sollte jedoch etwa 15 nm betragen (12.5 nm + 2.5 nm, Ferritinmolekül + Tensid). Die reale Abweichung nach unten lässt sich dadurch begründen, dass die Proteinhülle des Ferritins beim Trocknen dehydriert, was zu deren Denaturierung und schließlich zur Verringerung des Durchmessers führt. Daneben bedingt die weiche organische Materie eine zu geringe Höhenangabe der AFM-Messung. Innerhalb der Schicht sind Strukturen zu erkennen, die von den Ferritinmolekülen herrühren. Dagegen sind auf dem Substrat keine Strukturen auszumachen. Die unvollständige Bedeckung der Oberfläche kann zum einen durch den Spülvorgang des letzten Präparationsschritts bedingt sein. Dabei werden wohl möglich auch Teile der ersten Ferritin-Tensid-Schicht entfernt (siehe Abbildung 4.8, Schritt 4). Zum anderen spielen bei der Langmuir-Blodgett- und Langmuir-Schaefer-Technik die experimentellen Rahmenbedingungen eine wichtige Rolle. Geringste Fremdstoffkonzentrationen im Wasser, den verwendeten Chemikalien oder Kontaminationen auf der Substratoberfläche zeigen sich direkt in der Qualität der Monolage⁴. Die Größe der schichtbildenden Stoffe wie Tensid und Ferritin ist meist kleiner oder gleich der Größe möglicher Verunreinigungen. Zudem war es nicht möglich, die Präparation in einem Reinraum durchzuführen.

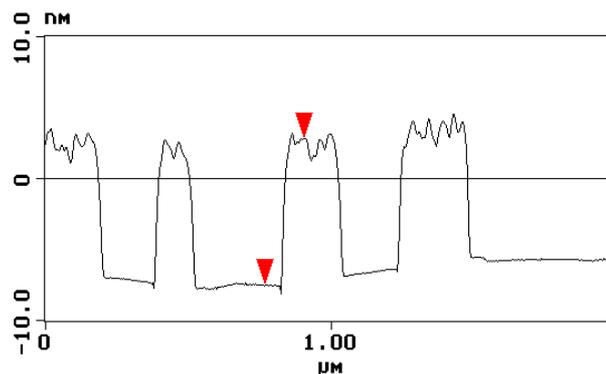


Abbildung 4.10: Höhenprofil zu der in Abbildung 4.9 dargestellten Ferritinmonolage

⁴Für die Präparation der Monolagen wurden in dieser Arbeit immer frisch gewonnenes ultrapures Wasser, Chemikalien höchster verfügbarer Reinheit und frisch präparierte Substrate verwendet.

Somit sind Verunreinigungen durch die Umgebungsluft nicht zu vernachlässigen. Das Absetzen von feinsten Partikeln auf sämtlichen im Prozess betrachteten Oberflächen (Wasser, Tensidmonolage und Substrat) unterdrückt die Ausbildung einer geschlossenen Monolage. Für die weitere Untersuchung mittels STM und STS stellt die unvollständige Bedeckung aber keinen Nachteil dar. Mittels der *Bearing*-Funktion der AFM-Software [DI99] konnte die prozentuale Bedeckung der Oberfläche zu durchschnittlich 59% bestimmt werden. Schließlich wird noch auf die vereinzelt hellen Flecken hingewiesen, die sich auf der Monolage befinden, siehe Abbildung 4.9. Diese könnten Reste der möglicherweise nicht vollständig abgespülten, zweiten Ferritin-Tensid-Schicht darstellen (siehe Abbildung 4.8, Schritt 3).

Das Ausheizen einer frisch präparierten Monolage bei 300°C für eine Stunde an Luft führt zu der in Abbildung 4.11 dargestellten Oberflächentopographie. Es ist wiederum leicht zu erkennen, dass weiterhin eine gleichmäßig dicke Monolage von Partikeln vorliegt. Die Partikel zeichnen sich nun deutlicher als oben heraus, was mit der Entfernung der organischen Proteinhülle erklärt werden kann. „Weiche“ Oberflächenstrukturen führen oft zu unscharfen AFM-Aufnahmen, da die Spitze in diese undefiniert eindringen und somit vertikale und horizontale Verformungen bedingt. Die Dicke der Monolage wurde wieder durch Höhenprofile, wie beispielsweise in Abbildung 4.12 gezeigt, bestimmt. Durch das Ausheizen ist die Verringerung der Dicke auf 6 - 7 nm zu beobachten. Dies steht im Einklang mit dem Durchmesser des Eisenoxidkerns im Ferritinmolekül von maximal 8 nm. Somit kann gefolgert werden, dass dieser Ausheizschritt sehr wahrscheinlich zur vollständigen Entfernung der Proteinhülle führt. Ob die Hülle tatsächlich vollständig entfernt wurde, kann jedoch nicht mit letzter Sicherheit ausgesagt werden. Es lässt sich nie ausschließen, dass einzelne Atome der Proteinhülle auf den entstandenen Eisenoxid-Nanopartikeln zurückbleiben. Neben der Schichtdicke wurde hier auch der laterale Partikeldurchmesser bestimmt. Dieser kann mit 14 -16 nm angegeben werden, was deutlich größer als die gewonnene Schichtdicke ist. Der Effekt lässt sich mit der beim AFM üblichen Spitzenverbreiterung erklären. Der gemessene Partikeldurchmesser liegt im Bereich der Auflösungsgrenze der verwendeten Spitzen und kann somit als sinnvoll und nicht ungewöhnlich hoch angesehen werden. Der wahre Teilchendurchmesser zeigt sich deshalb besser durch die oben bestimmte Schichtdicke. Des Weiteren ist zu betonen, dass die Schicht aus definierten, einzelnen Teilchen besteht. Das Ausheizen bei 300°C führt also zu keiner Verschmelzung oder dreidimensionalen Anhäufung der Partikel. Betrachtet man die von den Teilchen bedeckte Fläche, so ist leicht zu sehen, dass diese im Vergleich zu oben nun deutlich kleiner ist. Die Fläche wurde

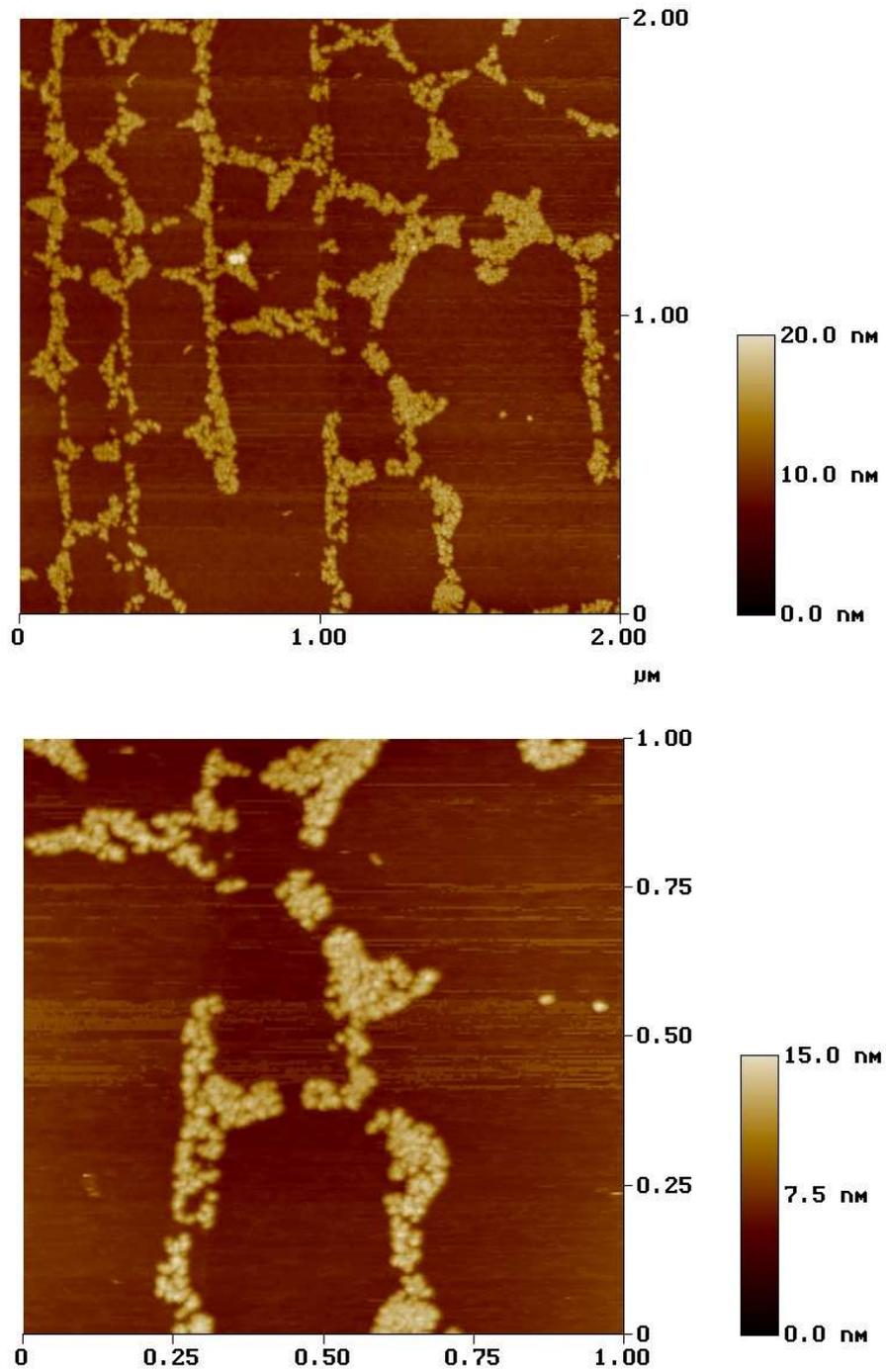


Abbildung 4.11: AFM-Aufnahmen einer bei 300°C für eine Stunde an Luft ausgeheizten Ferritinmonolage auf HOPG

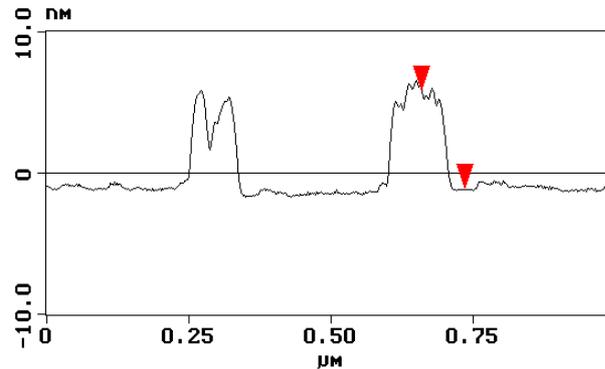


Abbildung 4.12: Höhenprofil der AFM-Aufnahme aus Abbildung 4.11. Die Ferritinmonolage wurde bei 300°C für eine Stunde an Luft ausgeheizt.

quantitativ mittels der AFM-Software zu 15 - 16% bestimmt, was circa einem Viertel der ursprünglich bedeckten Fläche entspricht. Dies steht in guter Korrespondenz zum Flächenverhältnis von Ferritinmolekül zum Ferritinkern. Der Kerndurchmesser beträgt etwa die Hälfte des Gesamtdurchmessers, womit sich die Querschnittsflächen um einen Faktor vier unterscheiden. Die theoretisch maximal mögliche Bedeckung nach einer vollständigen Entfernung der Proteinhülle beträgt also 25%. Somit ist das aus der globalen Topographie gewonnene Verhältnis der Flächenreduktion ein weiteres Anzeichen für die (nahezu) vollständige Entfernung der Proteinhülle bei diesen Ausheizparametern. Letztlich sei noch betont, dass die Partikel beim Ausheizen dichte, zweidimensionale Inseln bilden. Die Teilchen bleiben also nicht in einer gleichverteilten Anordnung mit reduziertem Einzeldurchmesser zurück, sondern müssen sich während des Heizens aufeinander zubewegen. Die Eigenschaft der Oberfläche kann so als „ferrophob“ gedeutet werden, ähnlich dem hydrophoben Verhalten eines Wassertropfens auf einer frisch gespaltenen HOPG-Oberfläche.

Weitere Versuche bestanden darin, frisch präparierte Ferritinmonolagen für eine oder für fünf Stunden bei 400°C an Luft auszuheizen. Die bei 400°C für eine Stunde ausgeheizte Probe wird hier nicht dargestellt. Dort waren im Rahmen der Messungenauigkeit keine Unterschiede zu der bei 300°C für eine Stunde ausgeheizten Probe festzustellen. In Abbildung 4.13 ist eine AFM-Aufnahme einer bei 400°C für fünf Stunden an Luft geheizten Ferritinmonolage dargestellt. Dabei sind keine wesentlichen Unterschiede zu den bei 300°C und 400°C für eine Stunde ausgeheizten Proben zu erkennen. Das Erscheinungsbild und die Anordnung der Partikel zeigen keine Änderungen. Die Werte für den lateralen Partikeldurchmesser und den Bedeckungsgrad entsprechen denen der bei 300°C behandelten Probe. Bei der Schichtdicke ist

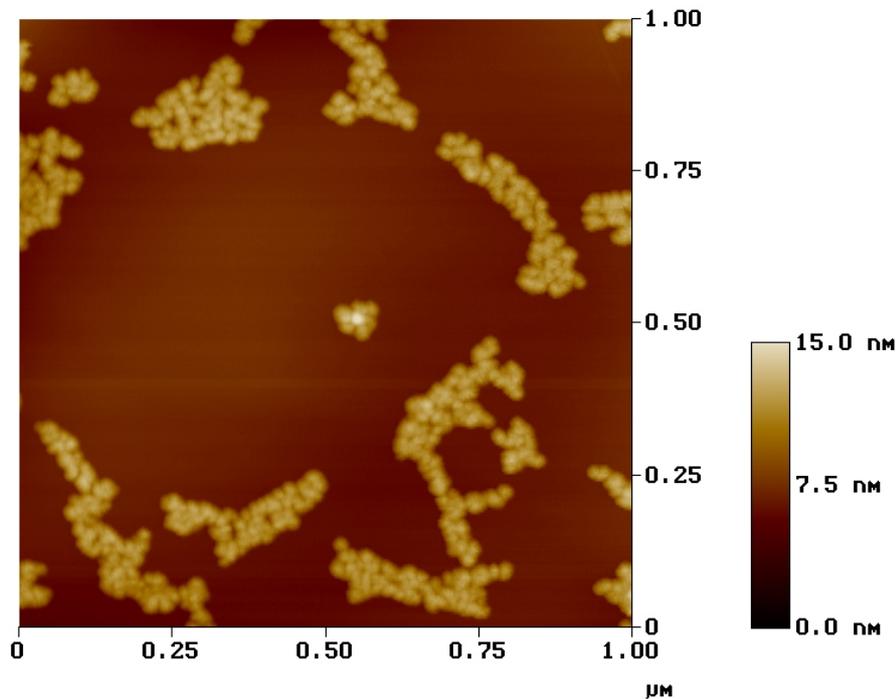


Abbildung 4.13: AFM-Aufnahme einer bei 400°C für fünf Stunden an Luft ausgeheizten Ferritinmonolage auf HOPG

jedoch eine leichte Tendenz zu geringeren Werten zu beobachten: Die Dicke konnte zu 5.5 - 6.5 nm bestimmt werden, was im Mittel um 0.5 nm unter dem zuvor ermittelten Wert für die bei 300°C ausgeheizte Probe liegt. Diese Reduktion kann als ein weiteres Verbrennen von Resten der Proteinhülle interpretiert werden. Jedoch ist ein Umbau der Kristallstruktur beim Ausheizen, was sich in der Verringerung des Partikeldurchmessers niederschlagen kann, wahrscheinlicher. Wie im Abschnitt 4.1.4 zur strukturellen Charakterisierung noch besprochen wird, durchlaufen die Nanopartikel bei einer Erhöhung der Ausheiztemperatur unterschiedliche Kristallstrukturen. Die bei höherer Temperatur gebildeten Kristalle zeigen eine höhere Dichte ($\rho(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) > \rho(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$, $5.26 \text{ g/cm}^3 > 4.87 \text{ g/cm}^3$ [Cornell03]). Somit sollte auch der entsprechende Teilchendurchmesser kleiner sein. Insgesamt betrachtet lässt sich aussagen, dass das Ausheizen der Ferritinmonolagen an Luft bei Temperaturen bis 400°C zu Monolagen von einzelnen Nanopartikeln nahezu gleichen Durchmessers führt.

Ferritinmonolagen auf Silizium

Neben HOPG wurden die Ferritinmonolagen auch auf hydrophobisierte Siliziumwafer aufgebracht, um den Einfluss des Substrats auf die Anordnung und Bedeckung der entstehenden Nanopartikel zu untersuchen. In Abbildung 4.14 ist eine AFM-Aufnahme einer frisch präparierten Ferritinmonolage gezeigt. Im Vergleich zum HOPG-Substrat (Abbildung 4.9) ist hier eine fast gleichmäßig bedeckte Oberfläche mit nur kleinen Löchern zu erkennen. Die quantitative Auswertung liefert hier eine durchschnittliche Bedeckung von 78%, was etwa einem Drittel mehr als beim HOPG-Substrat entspricht. Dies liegt vermutlich an den gleichmäßigeren Oberflächeneigenschaften des Siliziums, was zu einem besseren Übertrag der Schicht beim Langmuir-Schaefer-Verfahren führt. Die kommerziell erworbenen Wafer sind spiegelnd glatt poliert und zeigen bei einer lateralen Skala von einem Mikrometer eine maximale Höhenvariation von circa 1.5 nm (eigene AFM-Aufnahmen, hier nicht gezeigt). Beim HOPG ist die Höhenskala um bis zu einen Faktor fünf größer. Auch die chemische Behandlung der Wafer führt zu einer gleichmäßigen Hydrophobisierung der Oberfläche, im Gegensatz zum eher undefinierten Spalten des HOPG-Substrats. Dabei bleiben möglicherweise vereinzelte, optisch unsichtbare Rückstände des Klebefilms

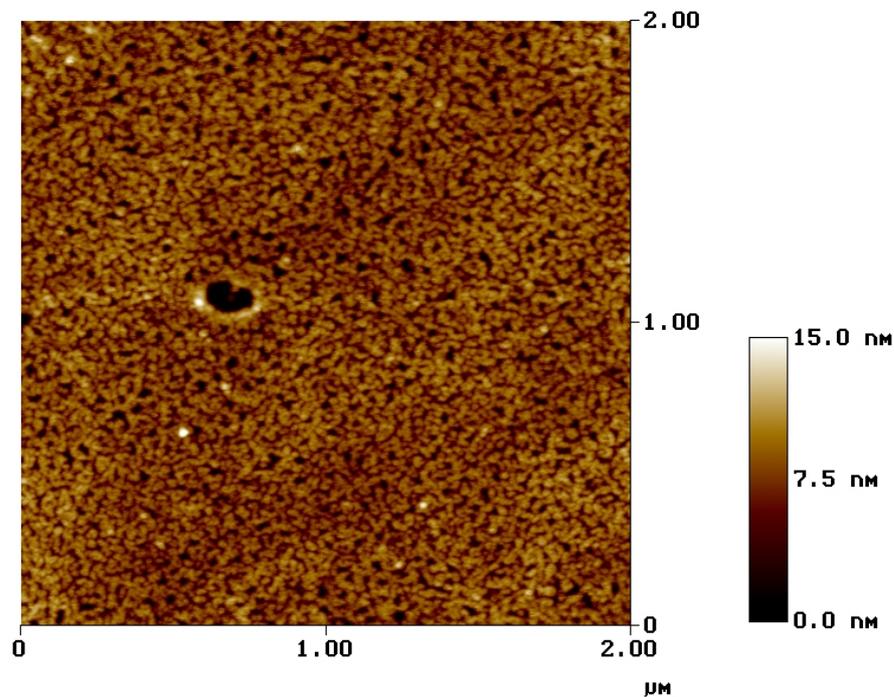


Abbildung 4.14: AFM-Aufnahme einer nach dem Langmuir-Schaefer-Verfahren präparierten Ferritinmonolage auf Silizium

auf der Oberfläche zurück, was die Filmabscheidung negativ beeinflusst. Die Schichtdicke wurde wiederum anhand von Höhenprofilen bestimmt und beträgt wie beim HOPG circa 10 - 11 nm. Dies entspricht wieder der Dicke einer monomolekularen Schicht von dehydrierten Ferritinmolekülen.

Das Ausheizen der Ferritinmonolage auf Silizium führt zu der in Abbildung 4.15 dargestellten Oberflächentopographie. Auf den ersten Blick sind hier wiederum deutliche Unterschiede zu den auf HOPG ausgeheizten Monolagen (z.B. Abbildung 4.13) zu sehen. Die Partikel sind über die gesamte Oberfläche gleichmäßig verteilt und bilden keine zweidimensionalen, dicht gepackten Inseln wie im Falle des HOPG. Die Oberfläche des Siliziumwafers kann also als „ferrophil“ angesehen werden, da sich die Nanopartikel ähnlich wie Wasser auf einer hydrophilen Oberfläche gleichmäßig verteilen. Der laterale Partikeldurchmesser liegt im Bereich von 13 - 15 nm, die Höhe der Partikel beträgt 4 - 7 nm. Die Abweichung des Durchmessers gegenüber dem des Ferritinkerns kann wieder auf Spitzenverbreiterungseffekte zurückgeführt werden. Somit wurde auch hier durch das Ausheizen die Proteinhülle des Ferritins entfernt. Der im Vergleich zum HOPG anscheinend etwas kleinere laterale Partikeldurchmesser kann nicht unbedingt mit einem realen kleineren Durchmesser in Verbindung gebracht werden, da die hier betrachteten Skalen (< 20 nm) im Bereich der lateralen Auflösungsgrenze der verwendeten AFM-Spitzen liegen. Abweichungen von einigen Nanometern von Spitze zu Spitze oder im Laufe einer Messung sind in dieser Größenordnung nicht ungewöhnlich. An der größeren Höhenvariation ist jedoch zu erkennen, dass hier anscheinend auch kleinere Partikel als beim HOPG-Substrat zu finden sind. Möglicherweise entstehen beim Ausheizen „zusätzliche“ Partikel. Bei der Verbrennung der Proteinhülle könnten deren Bestandteile zum Teil neue Verbindungen mit dem Siliziumdioxid des Wafers eingehen, welche dann als schwer abdampfende, partikelförmige Kontaminationen auf der Waferoberfläche zurückbleiben. Die quantitative Auswertung der Oberfläche liefert einen Bedeckungsgrad von 22 - 28%. Dieser Wert ist größer als von der unbehandelten Ferritinmonolage ausgehend erwartet ($19.5\% = 78\% \cdot \frac{1}{4}$) und zum Teil sogar größer als der maximale Wert von 25%. Somit kann wohl gefolgert werden, dass nach dem Ausheizen neben den Nanopartikeln auch Verunreinigungen auf der Oberfläche zurückbleiben. Siliziumwafer stellen jedoch für die grundsätzliche Untersuchung der Langmuir-Blodgett- und Langmuir-Schaefer-Technik ein hervorragendes Substrat dar. Dies ist vor allem mit der sehr hohen Glätte und gleichförmigen Präparierbarkeit der Oberfläche begründet. Aufgrund der hohen Bandlücke der Siliziumoxidschicht und des halbleitenden Charakters von Silizium eignen sich diese Proben aber nicht für die Untersuchung mittels STM und STS.

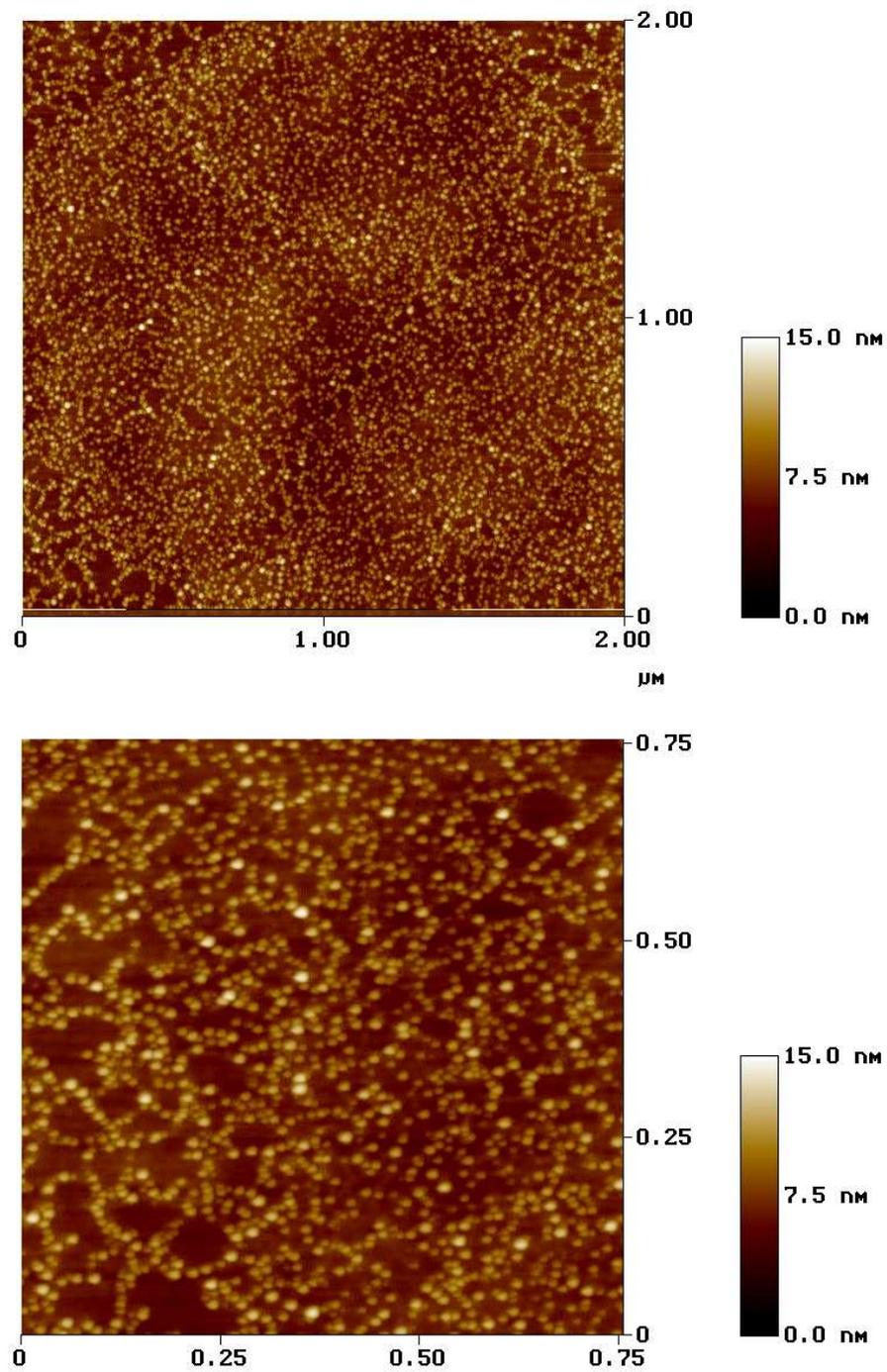


Abbildung 4.15: AFM-Aufnahmen einer bei 400°C für eine Stunde an Luft ausgeheizten Ferritinmonolage auf Silizium

4.1.4 Strukturelle Charakterisierung

Das Ausheizen der Ferritinmonolagen an Luft sollte neben der Verbrennung der Proteinhülle zur Dehydrierung des Ferrihydritkerns und zu dessen Rekristallisierung führen. Die Oxidation von Eisenoxiden führt bei ausreichend hoher Temperatur in den meisten Fällen zu Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Cornell03]. Als Endprodukt einer ausgeheizten Ferritinmonolage sollte somit eine Monolage von Hämatit-Nanopartikeln vorliegen. Während des Reaktionsweges von Ferrihydrit nach Hämatit können jedoch je nach Temperatur unterschiedliche Zwischenphasen durchlaufen werden. Zur Bestimmung der Kristallstruktur der Nanopartikel während des Ausheizprozesses wurden Elektronenbeugungsexperimente mittels TEM durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Kathrin Bremser am Lehrstuhl für Experimentalphysik I der Universität Augsburg vorgenommen [Bremser04a]. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse zur Struktur der Nanopartikel kurz wiedergeben und diskutiert.

Für die Untersuchungen mittels TEM wurden Ferritinmonolagen auf TEM-Grids aufgebracht und bei verschiedenen Temperaturen *in situ* geheizt. Dabei wurden jeweils Elektronenbeugungsbilder der Nanopartikel aufgenommen. Die Heizdauer betrug bei jeder Temperatur circa 10 Minuten [Bremser04b]. Von Raumtemperatur bis circa 300°C entspricht das Beugungsmuster dem von Maghemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Neben $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wäre das gewonnene Beugungsbild aufgrund der verwandten Struktur auch mit Magnetit, Fe_3O_4 , vereinbar. Durch die in Kapitel 5.1 beschriebenen Ergebnisse der XPS-Messungen kann hier jedoch sehr wahrscheinlich von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ausgegangen werden. Zwischen 400°C und 500°C sind keine deutlichen Ringmuster im Beugungsbild auszumachen, während ab 600°C die Reflexe von Hämatit zu erkennen sind.

Der grundsätzliche Verlauf der beobachteten Phasenumwandlungen steht im Einklang mit den aus der Literatur bekannten Reaktionswegen. Das Heizen von Ferrihydrit in Anwesenheit organischer Materie kann zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ führen [Khaleel04, Cornell03]. Die organische Hülle oder deren Reste schirmen die Sauerstoffzufuhr zum Ferrihydrit ab und verlangsamen so die ablaufenden Reaktionen. Unter diesen Bedingungen ist anscheinend erst die Ausbildung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ favorisiert. Zudem können die organischen Bestandteile dabei die Rolle eines Reduktionsmittels spielen. Eine partielle Reduktion der Fe^{3+} -Ionen kann zu Magnetit führen, welcher dann durch Sauerstoffzufuhr fortlaufend in die gleiche Spinellstruktur des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ transformiert wird. Auch das Heizen von amorphem nanokristallinen Fe_2O_3 bei circa 290°C kann zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ führen [Ayyub88]. Normalerweise wandelt sich Ferrihydrit durch Heizen bei

circa 400°C für eine Stunde direkt in α -Fe₂O₃ um, jedoch sorgen hier vermutlich die organischen Bestandteile für den Zwischenschritt über γ -Fe₂O₃. Bei kleineren Temperaturen als 400°C sind wesentlich längere Heizdauern erforderlich [Cornell03].

Die Übergangstemperatur $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ von der γ - zur α -Phase des Fe₂O₃ ist stark von der Partikelgröße und möglichen Verunreinigungen abhängig. Für nanokristalline Teilchen liegt $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ im Bereich von 300 - 450°C, während für mikrokristalline Teilchen $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ mit 500 - 600°C angegeben wird [Ennas99]. Für Partikel mit einem Durchmesser von 5 nm wird eine Übergangstemperatur $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ von 385 - 400°C gefunden [Ennas99, Ayyub88]. Die hier beobachtete weit höhere Temperatur von 600°C bis zur Umwandlung in α -Fe₂O₃ lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen. Zum einen liegt dies wohl in der kurzen Ausheizdauer von jeweils 10 Minuten bei der entsprechenden Temperatur, zum anderen wurden die Heizexperimente im TEM durchgeführt. Der dabei vorherrschende Druck von etwa 10^{-6} - 10^{-7} mbar [Lindner04] verlangsamt zudem die Reaktion gegenüber einer Oxidation an Luft.

4.2 Dicke Nanopartikelproben

Wie bereits diskutiert, sind zur sinnvollen Untersuchung mittels STM und STS Nanopartikelproben in Form von Monolagen unbedingt erforderlich. Für die XPS-Messungen sowie vor allem für optische und magnetische Methoden werden jedoch „dicke“ Proben benötigt. Darunter ist zu verstehen, dass wenige Milligramm Probenmaterial in eine für die Messmethode geeignete Form gebracht werden, wobei „dick“ den Gegensatz zu den Monolagen betont. Der Sinn der Präparation solcher dicken Proben liegt in der Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Ausgeheizte Monolagen zeigen eine theoretisch maximale Bedeckung von 25%, bei einer Untersuchung mittels XPS würde somit das Substrat im Spektrum dominieren. Bei den volumensensitiven Methoden wie der optischen Spektroskopie, Magnetisierungsmessungen und Röntgendiffraktion würden Monolagen zu kaum nachweisbaren Signalen führen.

4.2.1 Präparation

Die Präparation von dicken Proben ist im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Nanopartikelmonolagen relativ einfach. In allen Fällen wird dazu eine gewisse Menge Ferritinlösung (Ferritin in Wasser mit NaCl) auf das Substrat getropft und anschließend an Luft getrocknet. Unterschiede in der Präparation ergeben sich aufgrund der später angewandten Messmethode. Nach dem Trocknen wurden die Proben wiederum an Luft bei den im Abschnitt 4.1 gewählten Parametern ausgeheizt (1 Stunde bei 300°C, 1 Stunde bei 400°C und 5 Stunden bei 400°C). Die präparativen Unterschiede lassen sich je nach Methode wie folgt darstellen:

- XPS: frisch gespaltenes HOPG-Substrat, Auftropfen von 1 mg/ml Ferritinlösung, Tropfendurchmesser auf Substrat \approx 6 mm
- Optische Spektroskopie: Mikroskop-Objektträger (Glassubstrat), Auftropfen von 1 mg/ml Ferritinlösung, Tropfendurchmesser auf Substrat \approx 4 mm
- Magnetische Messungen: Glassubstrat (nur zur Präparation, für die spätere Messung irrelevant), Auftropfen von 50 μ l der 77 mg/ml Ferritinlösung, auch wiederholt nach der Trocknung, Tropfendurchmesser unwesentlich
- XRD: geeignetes Glassubstrat, Auftropfen von 50 μ l der 77 mg/ml Ferritinlösung, Tropfendurchmesser \approx 15 mm

Für die spektroskopischen Methoden ist die Ferritinkonzentration von 1 mg/ml ausreichend, wohingegen für die magnetischen Messungen und XRD wesentlich höhere Materialmassen benötigt werden. Der Tropfendurchmesser orientiert sich an dem für die jeweilige Messmethode relevanten räumlichen Messausschnitt.

Nanopartikel in SiO₂-Matrix

Für weitere magnetische Untersuchungen wurden auch Proben hergestellt, wobei die Eisenoxid-Nanopartikel in einer SiO₂-Matrix eingebettet sind. Damit sollte der Einfluss der magnetischen Interpartikelwechselwirkung studiert werden. Bei den zuvor beschriebenen „reinen“ Proben befinden sich die Partikel zwangsläufig in engem räumlichen Kontakt, was magnetische Wechselwirkungen wahrscheinlich macht. Durch die SiO₂-Matrix wird der Abstand zwischen den Partikeln vergrößert, was diese Wechselwirkung minimieren sollte. Die Präparation erfolgte durch mechanische Mischung des gelösten Ferritins mit kommerziell erworbenen SiO₂-Nanopartikeln (Sigma-Aldrich Produkt-Nr. 637238). Der Durchmesser der SiO₂-Partikel betrug 15 nm. Die Ferritinlösung und SiO₂-Nanopartikel wurden im Gewichtsverhältnis von 1:6 (Ferritin:SiO₂) mit einer geringen Menge Wasser gleichmäßig vermischt (65 µl der 77 mg/ml Ferritinlösung mit 30 mg SiO₂ und 150 µl Wasser). Die dabei erhaltene zähflüssige Masse wurde auf einem Glassubstrat an Luft getrocknet. Danach erfolgte wieder das Ausheizen an Luft, jedoch auch bei höheren Temperaturen als oben erwähnt. Die Gründe werden im Abschnitt 4.2.3 zur strukturellen Charakterisierung noch diskutiert.

4.2.2 Topographische Charakterisierung

Abbildung 4.16 zeigt exemplarisch eine AFM-Aufnahme einer für XPS-Untersuchungen präparierten, dicken Nanopartikelprobe. Die Probe wurde bei 400°C für eine Stunde an Luft ausgeheizt. Der größte Bereich des Bildes zeigt ungeordnete Nanopartikel mit einem lateralen Durchmesser von 25 - 30 nm. Die größeren undefinierten Strukturen im oberen rechten Teil der Aufnahme sind vermutlich Verklumpungen von Salzkristallen und Nanopartikeln. Zudem zeigen die Strukturen des Bildes eine um den Faktor zwei bis drei größere Höhenkala als eine ausgeheizte Monolage (z.B. Abbildung 4.13). Wie zu erwarten, führt diese Form der Präparation zu ungeordneten Strukturen der Nanopartikel mit insgesamt relativ hoher Oberflächenrauigkeit. Der im Vergleich zu den ausgeheizten Ferritinmonolagen größere Durchmesser der Partikel ist durch die hier größeren Spitzenverbreiterungseffekte verursacht. Diese kommen nun we-

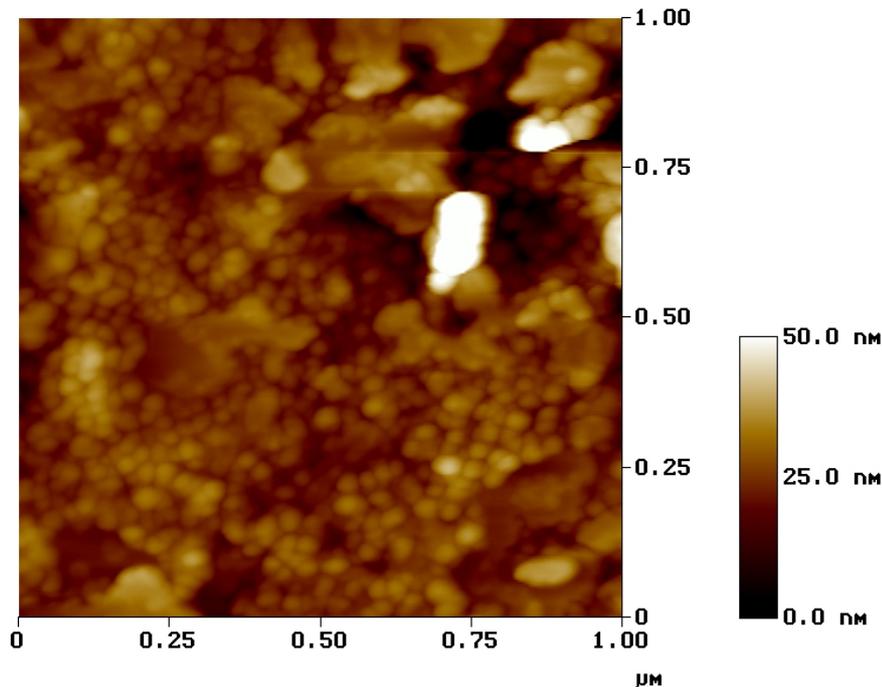


Abbildung 4.16: AFM-Aufnahme einer bei 400°C für eine Stunde an Luft ausgeheizten dicken Nanopartikelprobe

sentlich stärker zum Tragen, da die Nanopartikel nicht mehr in einer Ebene, sondern in ungeordneten dreidimensionalen Strukturen vorliegen. Auch das Heizen für fünf Stunden bei 400°C führt zu keiner Änderung der Topographie der Proben. Bei der Untersuchung der „dicken“ Proben konnte also festgestellt werden, dass an deren Oberfläche definierte Nanopartikel der erwarteten Größenordnung vorliegen. Ob auch im Volumen dieser Proben einzelne unverschmolzene Nanopartikel zu finden sind, lässt sich aber mittels AFM nicht direkt aussagen. Da jedoch bei allen untersuchten zweidimensionalen Strukturen - Monolagen und Oberfläche der dicken Proben - keine Verschmelzung festzustellen war, sollte dies auch für eine dreidimensionale Anordnung der Partikel der Fall sein⁵.

Nanopartikel in SiO_2 -Matrix

Die aus einer Mischung von Eisenoxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikeln bestehenden Proben weisen nach dem Trocknen oder Ausheizen eine hohe Oberflächenrauigkeit auf, was eine sinnvolle Untersuchung mittels AFM unmöglich

⁵Die gemachten Aussagen gelten jedoch nur für Temperaturen bis 400°C . Wie in Kapitel 5.2 gezeigt wird, verschmelzen die Partikel oberhalb von 500°C .

macht. Deshalb wurden diese Proben durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) abgebildet. Aufgrund des isolierenden Charakters mussten die Proben vor der Messung mit einer dünnen Goldschicht bedampft werden, um Aufladungseffekte im REM zu vermeiden. Dies bringt jedoch auch eine Erhöhung der Partikeldurchmesser mit sich. In Abbildung 4.17 ist eine REM-Aufnahme einer bei 400°C für fünf Stunden geheizten Probe gezeigt. Darin ist der Aufbau der Probe aus kugelförmigen Partikeln zu erkennen. Die Partikel zeigen einen Durchmesser von 15 - 20 nm. Die Unterscheidung zwischen Eisenoxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikeln ist jedoch nicht möglich. Das hier dargestellte Bild zeigt die für diese Proben höchste erreichte Auflösung, wodurch sich die kleineren Eisenoxid-Nanopartikel nicht mehr abzeichnen können (SiO₂-Partikel: $\varnothing = 15$ nm; Eisenoxid-Nanopartikel: $\varnothing \approx 6.5$ nm, siehe Kapitel 4.1.3). Der mittels REM gewonnene Partikeldurchmesser steht somit im Einklang mit den erwarteten Werten. Ein Verschmelzen der Eisenoxid-Partikel zu größeren Partikeln ist bei der hier gewählten Ausheiztemperatur von 400°C nicht zu erwarten.

Wie im folgenden Abschnitt noch begründet wird, wurden die Eisenoxid-Nanopartikel in SiO₂-Matrix auch bei höherer Temperatur ausgeheizt. Das

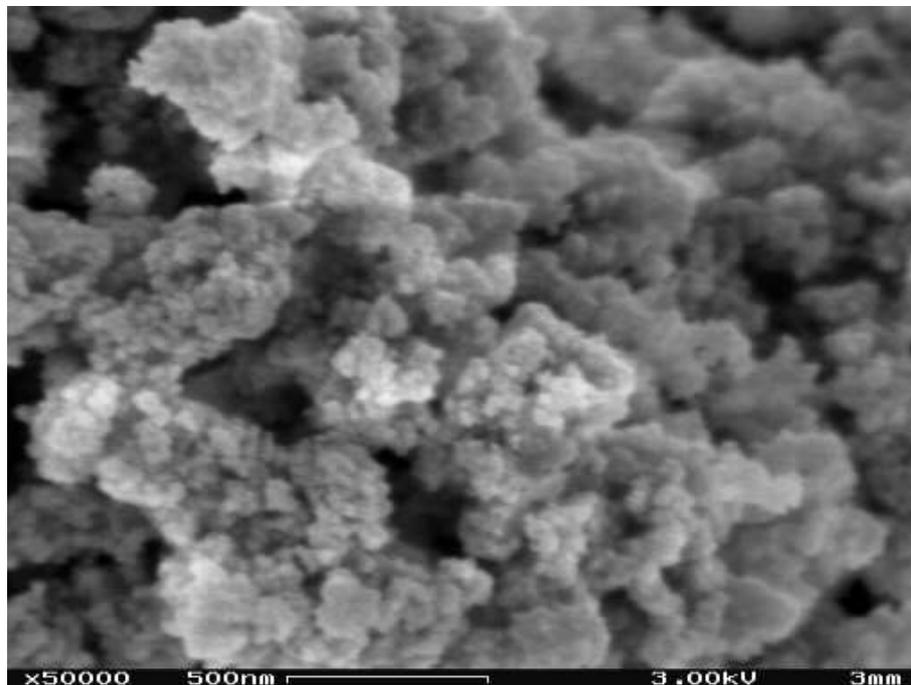


Abbildung 4.17: REM-Aufnahme einer bei 400°C für fünf Stunden an Luft ausgeheizten Probe, bestehend aus der Mischung von Eisenoxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikeln

Heizen der Probe bei 800°C für sechs Stunden führt zu größeren Partikeln. Abbildung 4.18 zeigt eine entsprechende REM-Aufnahme. Die hier auftretenden Strukturen sind insgesamt etwas unschärfer und verschmierter als bei Abbildung 4.17. Es sind jedoch weiterhin kugelförmige Partikel zu erkennen, deren Größe mit 25 - 30 nm angegeben werden kann. Die Partikel sind somit offensichtlich zu größeren Teilchen verschmolzen. Auch hier ist es wiederum nicht möglich, die genaue Morphologie der Struktur zu bestimmen, da die beiden Partikelarten im REM-Bild nicht zu unterscheiden sind. Möglicherweise sind nun die Eisenoxid-Nanopartikel in größere, verschmolzene SiO₂-Partikel eingefasst, was aufgrund des hohen Anteils an SiO₂-Partikeln nicht auszuschließen ist. Damit besteht die Möglichkeit, dass sich auch nach dem Heizen bei 800°C noch Eisenoxid-Nanopartikel der ursprünglichen Größe von etwa 6.5 nm in der Probe befinden. Daneben kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass zudem einzelne verschmolzene und damit größere Eisenoxid-Nanopartikel vorliegen. Die wahrscheinlichste Morphologie dieser Struktur besteht somit aus einer Mischung von Eisenoxid-Nanopartikeln verschiedener Größe, die in die SiO₂-Matrix eingefasst sind. Die Betrachtung der magnetischen Eigenschaften dieser Probe in Kapitel 6.2.2 unterstreicht diese Aussage.

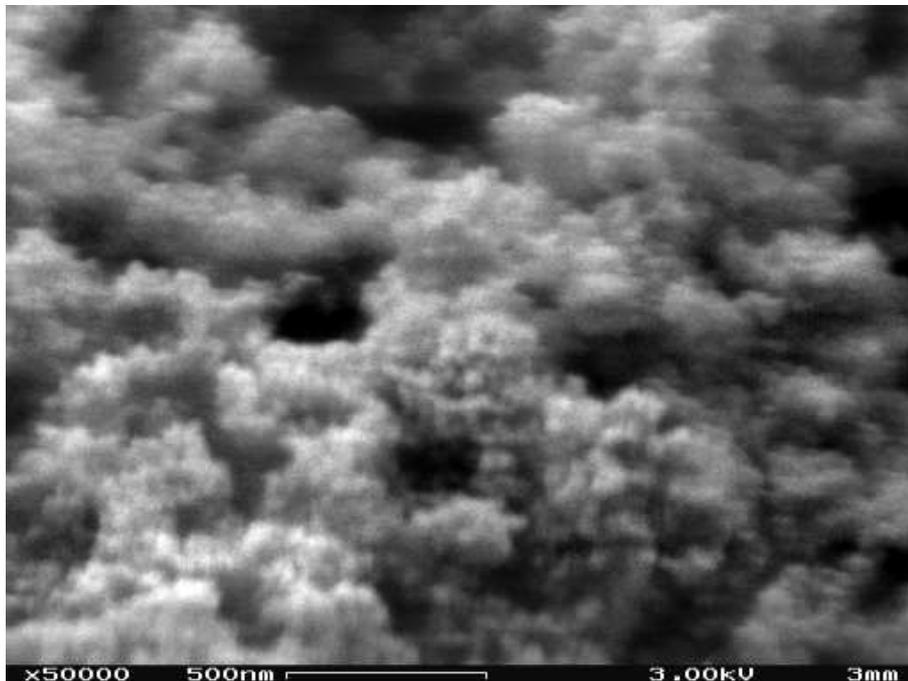


Abbildung 4.18: REM-Aufnahme einer bei 800°C für sechs Stunden an Luft ausgeheizten Probe, bestehend aus der Mischung von Eisenoxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikeln

4.2.3 Strukturelle Charakterisierung

Die Kristallstruktur der dicken Nanopartikelproben wurde mittels Pulverdiffraktometrie analysiert. Nach der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Präparation wurden die Proben bei unterschiedlichen Parametern an Luft geheizt und jeweils ein XRD-Spektrum aufgenommen. In Abbildung 4.19 sind vier Diffraktogramme dargestellt, welche die beim Heizprozess durchlaufenen Kristallstrukturen aufzeigen. Die Identifizierung der gemessenen Struktur erfolgt durch Vergleich mit den Powder Diffraction Files (PDF) der JCPDS-Datenbank⁶.

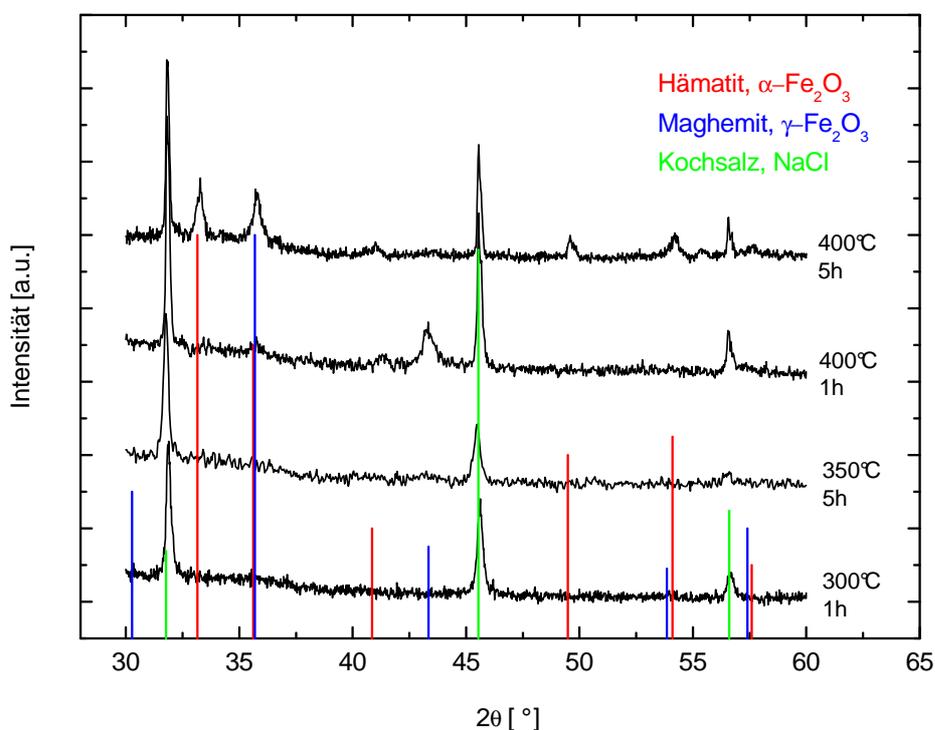


Abbildung 4.19: Röntgendiffraktogramme der bei 300°C für eine Stunde, 350°C für fünf Stunden, 400°C für eine Stunde und 400°C für fünf Stunden geheizten dicken Nanopartikelproben. Daneben sind die intensivsten PDF-Referenzpeaks für Hämatit [33-664], Maghemit [25-1402] und Kochsalz [78-751] eingetragen.

Die bei 300°C für eine Stunde geheizte Probe zeigt drei deutliche Peaks, die NaCl zuzuordnen sind. Das in der Ferritinlösung befindliche Kochsalz kristallisiert beim Trocknen leicht aus und ist so im Diffraktogramm wiederzufinden. Anzeichen für kristallines Eisenoxid sind nicht zu erkennen. Zudem

⁶JCPDS steht für Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Die Datenbank enthält Diffraktionsdaten zahlreicher Verbindungen, die mittels der Auswertesoftware des Diffraktometers zugänglich sind.

wurden weitere Heizversuche bei 300°C unternommen, wobei die Probe bis zu 18 Stunden geheizt wurde. Auch die längere Heizdauer führte zu keiner weiteren Kristallisation, das Diffraktogramm zeigte keine Änderung. Wird die Probe bei 350°C für fünf Stunden geheizt, so sind neben den NaCl-Peaks drei sehr breite, verwaschene Strukturen bei etwa 36°, 41° und 43° zu erkennen. Diese sind ein Anzeichen für eine nun einsetzende Kristallisation und können den entsprechenden Peaks von α - und γ -Fe₂O₃ zugeordnet werden. Erst das Heizen bei 400°C für eine Stunde führt zu deutlichen Strukturen im Diffraktogramm. Anhand der nun ausgebildeten Peaks kann eine Mischphase oder Übergangsstruktur beider Phasen, α - und γ -Fe₂O₃, identifiziert werden. Jedoch sind für beide Phasen nicht alle erwarteten Peaks zu beobachten. Dies spricht eher dafür, dass keine der beiden Phasen vollständig ausgebildet ist und dass tatsächlich eine Übergangsstruktur beider Phasen vorliegt. Wird die Probe bei 400°C für fünf Stunden geheizt, so zeigt das Diffraktogramm eindeutig das ausschließliche Vorliegen von α -Fe₂O₃.

Wie bereits im Abschnitt 4.1.4 zur strukturellen Charakterisierung der ausgeheizten Ferritinmonolagen diskutiert, entspricht auch der hier gewonnene Reaktionsverlauf prinzipiell dem aus der Literatur bekannten Verhalten. Aus einer anfänglich amorphen Phase entwickelt sich über eine Übergangsstruktur schließlich α -Fe₂O₃. Die beobachtete Umwandlungstemperatur $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$ von 400°C steht im Einklang mit den Literaturwerten. Eine reine γ -Fe₂O₃-Phase, wie bei den Monolagen identifiziert, konnte hier jedoch nicht beobachtet werden. Bereits beim Einsetzen der Kristallisation bei 350°C zeigen sich Anzeichen beider Fe₂O₃-Phasen, welche sich bei weiterem Heizen deutlicher abzeichnen. Die möglichen Ursachen und die Unterschiede zur Struktur der Monolagen werden in Kapitel 4.3 diskutiert.

Nanopartikel in SiO₂-Matrix

Die in einer SiO₂-Matrix eingebetteten Nanopartikel wurden neben den gleichen Heizparametern wie oben auch bei 600°C und 800°C für mehrere Stunden geheizt. Jedoch zeigen die entsprechenden Diffraktogramme bis zu Temperaturen von 600°C keinerlei Peaks, selbst nicht die von Kochsalz. Erst das Heizen bei 800°C für sechs Stunden führt zu deutlichen Strukturen im Diffraktogramm, wie in Abbildung 4.20 dargestellt. Die vorliegenden Peaks können α -Fe₂O₃ und einer kristallinen Form des SiO₂, α -Cristobalit, zugeordnet werden. Ein zusätzlicher Anteil an γ -Fe₂O₃ lässt sich fast sicher ausschließen. Zudem wird hier kein kristallines Kochsalz gefunden.

Im Vergleich mit den zuvor betrachteten, nicht eingebetteten Nanopartikeln ist hier zu erkennen, dass durch das Siliziumdioxid die Kristallisations-

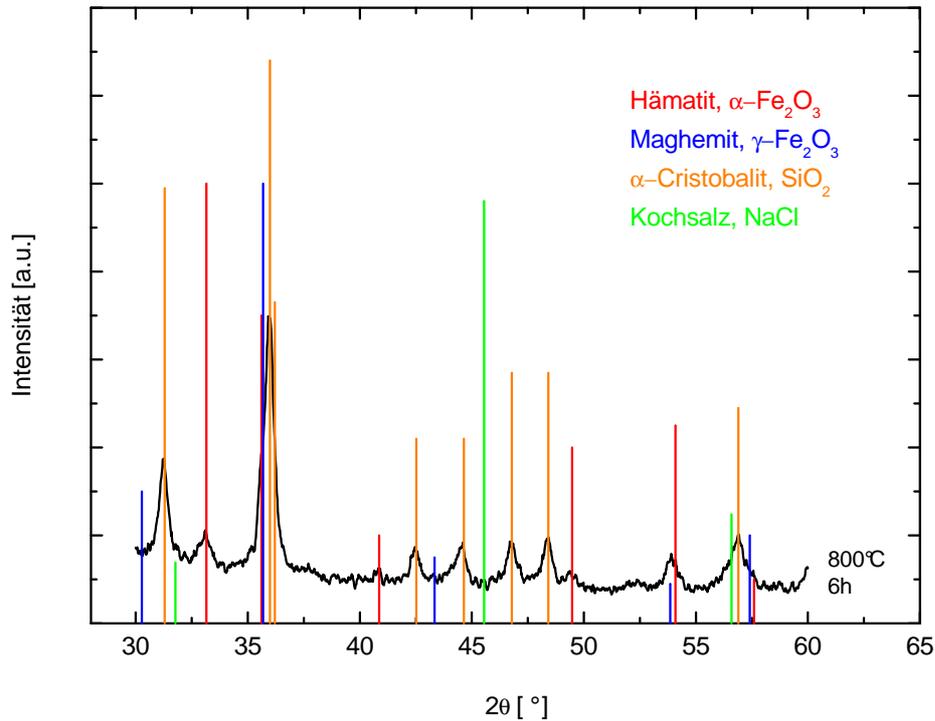


Abbildung 4.20: Röntgendiffraktogramm einer bei 800°C für sechs Stunden geheizten Ferritin/ SiO_2 -Probe. Daneben sind die intensivsten PDF-Referenzpeaks für Hämatit [33-664], Maghemit [25-1402], α -Cristobalit [77-1317] und Kochsalz [78-751] eingetragen.

temperatur deutlich nach oben verschoben wird. Erst bei der doppelt hohen Temperatur von 800°C ist die Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu beobachten. Die Anwesenheit des Siliziumdioxids an der Oberfläche der Nanopartikel verhindert den Umbau der Atompositionen und somit die Ausbildung einer geordneten Struktur bei niedrigen Temperaturen. Erst bei ausreichend hoher Temperatur, wobei das SiO_2 kristallisiert und dessen Ionen beweglicher sind, kann auch das Hämatit in kristalliner Form auftreten. Damit lässt sich das gleichzeitige Auftreten von kristallinem SiO_2 und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erklären. Neben dem Hämatit konnte bei den gewählten Heizparametern die Bildung eines $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Anteils nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise kann jedoch durch Ausheizen bei Temperaturen zwischen 600°C und 800°C eine Maghemit-Phase präpariert werden.

4.3 Diskussion und Zusammenfassung

Zum Abschluss werden die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels diskutiert und kurz zusammengefasst. Durch die beiden Präparationsmethoden, die Langmuir-Schaefer-Technik und das Auftropfen der Ferritinlösung, konnten mittels Ausheizen an Luft bei Temperaturen bis zu 400°C definierte Eisenoxid-Nanopartikel hergestellt werden. Bis zu dieser Temperatur war kein Verschmelzen der Nanopartikel und keine wesentlichen Änderungen der Topographie zu erkennen. Je nach Präparationsmethode lagen die Nanopartikel in Form einer Monolage oder als dicke Schicht auf einem Substrat vor. Die aus den Monolagen bestimmte Größe der Partikel von circa 6 - 7 nm entsprach dem erwarteten Wert für den Ferrihydritkern des Ferritinmoleküls. Somit liegt eine enge Größenverteilung der Nanopartikel vor, die als nahezu monodispersiv betrachtet werden kann. Für die in den folgenden Kapiteln angewandten Messmethoden wurden jeweils geeignete Präparationsvarianten entwickelt.

Bei der strukturellen Charakterisierung der Nanopartikel ergaben sich jedoch Unterschiede zwischen beiden Probenmorphologien. Die Monolagen zeigten unter TEM-Atmosphäre bei Ausheiztemperaturen bis 300°C das alleinige Vorliegen einer γ -Fe₂O₃-Phase. Ab einer Temperatur von 600°C wurde die α -Fe₂O₃-Phase eindeutig erkannt. Demgegenüber wurden bei den dicken Proben bei einer Ausheiztemperatur von 300°C keine Kristallinität beobachtet. Ab 400°C konnte eine Übergangsstruktur zwischen γ - und α -Fe₂O₃ festgestellt werden, die sich nach mehrstündigem Heizen bei 400°C in α -Fe₂O₃ umwandelt. Im Falle einer Monolage haben im Gegensatz zur dicken Probe alle Nanopartikel gleichartigen Kontakt zur umgebenden Atmosphäre. Der größte Teil der Nanopartikel der dicken Probe hat keinen direkten Kontakt zur Atmosphäre, was die Sauerstoffzufuhr und das Ausgasen behindert und so Reaktionen verlangsamt. Zudem kann die bei den dicken Proben zwangsläufig vorhandene Einbettung der Nanopartikel in eine Matrix aus gleichen Partikeln Kristallisationsprozesse behindern. Ähnliches wurde auch bei den Partikeln in der SiO₂-Matrix beobachtet (siehe Kapitel 4.2.3). So zeigen möglicherweise die an der Oberfläche befindlichen Partikel einer bei 300°C ausgeheizten dicken Probe die Kristallstruktur von γ -Fe₂O₃, wie das auch bei einer Monolage der Fall ist. Mittels XRD sind jedoch nur die Partikel des wesentlich größeren Probenvolumens zugänglich, die noch keine Kristallstruktur aufweisen.

Das weitere Ausheizen einer solchen dicken Probe könnte dazu führen, dass diese von der Oberfläche ausgehend nach innen fortlaufend oxidiert und auskristallisiert wird. So bildet sich während der Reaktion eine mehrphasige Probe aus: im Innersten amorphe Nanopartikel, eine Zwischenschicht beste-

hend aus γ - Fe_2O_3 -Nanopartikeln und im Oberflächenbereich eine Übergangsstruktur zwischen γ - Fe_2O_3 und α - Fe_2O_3 . Je nach Heizparametern können diese Phasen in unterschiedlichen Verhältnissen vorliegen. Wie bereits anhand des Diffraktogramms in Abbildung 4.19 diskutiert, sollte der wesentliche Teil der hier untersuchten Probe (400°C, 1h) jedoch aus der Übergangsstruktur bestehen. Dagegen findet bei einer Monolage die Phasenumwandlung gleichzeitig bei allen Partikeln statt. Der im TEM beobachtete Übergangsbereich undefinierter Beugungsbilder zwischen 400°C und 500°C entspricht somit wohl keiner gemischten Phase, sondern wahrscheinlich auch der Übergangsstruktur der Nanopartikel zwischen der γ - Fe_2O_3 - und der α - Fe_2O_3 -Phase.

Bei der Untersuchung der Nanopartikelmonolagen mittels TEM wurde die α - Fe_2O_3 -Phase erst ab einer Temperatur von 600°C beobachtet. Dies konnte mit dem zu geringen Druck im TEM und der zu kurzen Ausheizdauer erklärt werden (siehe Kapitel 4.1.4). Bei den an Luft ausgeheizten, dicken Proben wurde jedoch die mit der Literatur im Einklang stehende Übergangstemperatur von $T_{\gamma \rightarrow \alpha} \approx 400^\circ\text{C}$ gefunden. Somit kann insgesamt gefolgert werden, dass auch die an Luft ausgeheizten Nanopartikelmonolagen diese Übergangstemperatur aufweisen. Zudem wurden längere Heizdauern als im TEM gewählt, um ein möglichst vollständiges Entfernen der Proteinhülle zu gewährleisten. Die gesamten Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung aller Proben sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Übergangsstruktur zwischen der γ - und der α - Fe_2O_3 -Phase wird im Folgenden mit χ - Fe_2O_3 bezeichnet⁷.

	300°C, 1h	400°C, 1h	400°C, 5h	800°C, 6h
Nanopartikelmonolage	γ - Fe_2O_3	χ - Fe_2O_3	α - Fe_2O_3	—
dicke Nanopartikelprobe	amorph	χ - Fe_2O_3	α - Fe_2O_3	—
Partikel in SiO_2 -Matrix	amorph	amorph	amorph	α - Fe_2O_3

Tabelle 4.1: Kristallstruktur der Nanopartikel in Abhängigkeit von Probenmorphologie und Präparationsparameter. χ - Fe_2O_3 bezeichnet eine Übergangsstruktur zwischen der γ - und der α - Fe_2O_3 -Phase.

⁷Die Benennung χ - Fe_2O_3 wird in der Literatur noch nicht verwendet und ist daher vom Autor frei gewählt

5 Spektroskopische und mikroskopische Messungen

In diesem Kapitel wird in erster Linie auf die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Eisenoxid-Nanopartikel eingegangen. Bisher wurde gezeigt, dass je nach Präparationsparametern unterschiedliche Eisenoxidphasen der Nanopartikel vorliegen. Diese wurden durch oxidative Behandlungen präpariert.

Im Folgenden wird die Bestimmung des Oxidationszustands der Nanopartikel mittels XPS beschrieben. STS und optische Spektroskopie dienen zur Untersuchung der Bandlücke der Nanopartikel. Des Weiteren wurde das Erscheinungsbild der Nanopartikel mittels STM dargestellt. Von besonderem Interesse ist dabei die Abhängigkeit der Bandlücke und Topographie der Nanopartikel von deren Oxidationszustand.

Im Weiteren wird untersucht, ob durch eine reduktive Behandlung zusätzliche Eisenoxidphasen der Nanopartikel hergestellt werden können. Die Analyse der reduzierten Proben konnte jedoch nicht mittels der im letzten Kapitel diskutierten Methoden wie AFM, TEM oder XRD erfolgen, da dazu ein kurzer Luftkontakt unvermeidbar wäre. Die näheren Gründe ergeben sich im Laufe dieses Kapitels. Die reduzierten Nanopartikelproben wurden wiederum mittels XPS, STM und STS charakterisiert.

Die im Verlauf dieses Kapitels vorgestellten XPS-, STM- und STS-Untersuchungen wurden an den beiden lehrstuhleigenen UHV-Systemen durchgeführt. Zu Verfügung standen eine kommerziell erworbene ARPES¹-SPM²-Anlage der Firma Omicron (Tausen, D) und eine im Rahmen früherer Diplomarbeiten konzipierte Apparatur. Der prinzipielle Aufbau beider Anlagen wurde bereits in mehreren Arbeiten beschrieben, zum Beispiel in [Krispin05, Moosburger-Will05]. An beiden Anlagen können XPS-Messungen durchgeführt werden. Die hier gezeigten XPS-Ergebnisse wurden an der am Lehrstuhl entwickelten Apparatur gewonnen, da diese wegen des verwendeten winkelintegrierenden Elektro-

¹ARPES = Angular Resolved Photoelectron Spectroscopy

²SPM = Scanning Probe Microscope

nenanalysators ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis aufweist. Die STM- und STS-Untersuchungen wurden an der Omicron-Anlage durchgeführt.

5.1 Photoelektronenspektroskopie

5.1.1 XPS an Nanopartikelmonolagen

Wie bereits im letzten Kapitel diskutiert, sind dicke Nanopartikelproben aufgrund des höheren Signal/Rausch-Verhältnisses zur Untersuchung mittels XPS von Vorteil. In diesem Abschnitt wird jedoch exemplarisch gezeigt, dass auch an Nanopartikelmonolagen XPS-Spektren aufgenommen werden können, die zu qualitativ guten Ergebnissen führen. Abbildung 5.1 zeigt drei XPS-Übersichtsspektren, die an unbehandelten, gesputterten und oxidierten Ferritinmonolagen aufgenommen wurden. Die Identifizierung der darin auftretenden Peaks erfolgte anhand der Tabellenwerke von [NIS] und [Wagner79]. In allen Spektren sind die O1s- und C1s-Peaks deutlich ausgeprägt. Daneben sind

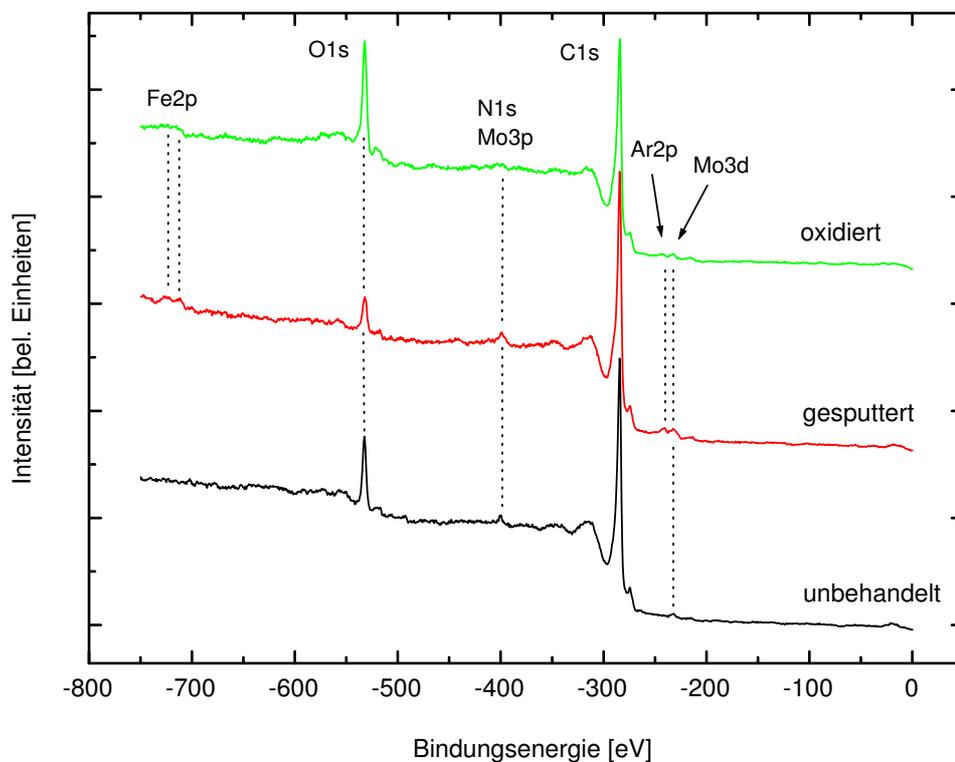


Abbildung 5.1: XPS-Übersichtsspektren von unbehandelten, gesputterten und oxidierten Ferritinmonolagen. (Photonenenergie: 1486.6 eV (Al K α))

noch Anzeichen von Molybdän zu erkennen. Der Probenhalter, auf dem das beschichtete HOPG-Substrat aufgebracht war, besteht aus Molybdän. Dies erklärt das Auftreten der entsprechenden Peaks im Spektrum. Der Strahl der verwendeten Röntgenquelle ist nicht fokussiert ($\varnothing \approx 2 \text{ cm}$) und trifft neben der Probe auch den Probenhalter. Aufgrund des relativ großen vom Analysator detektierten Bereichs (einige Millimeter) wird ein größerer Ausschnitt als die eigentliche Probenoberfläche analysiert. Dies bedingt das Auftreten von nicht zur Probe gehörenden Peaks im Spektrum. Der ausgeprägte Kohlenstoffpeak ist auf das HOPG-Substrat, das Substrat umgebende kolloidale Graphit zur Kontaktierung und die organischen Bestandteile der Proteinhülle des Ferritins zurückzuführen. Die Proteinhülle zeichnet sich möglicherweise auch durch den Peak bei einer Bindungsenergie von 398.9 eV ab, der neben dem Mo3p- auch dem N1s-Niveau zugeordnet werden kann. Im Spektrum der unbehandelten Probe sind keine Anzeichen von Eisenoxiden auszumachen, deren charakteristische Fe2p-Peaks bei einer Bindungsenergie von 710 bis 725 eV zu finden sind. Die mittlere freie Weglänge entsprechender Photoelektronen liegt bei der gewählten Anregungsenergie von 1486.6 eV bei etwa einem Nanometer, was kleiner als die Dicke der Proteinhülle von circa 2 nm ist. Somit ist auch nicht zu erwarten, dass sich der Eisenoxidkern eines intakten Ferritinmoleküls deutlich im Spektrum abzeichnet.

Vorsichtiges Sputtern mit Ar^+ -Ionen (Parameter: Ionenenergie 600 eV, Ionenstrom 3 mA, Dauer 3 min) sollte die Proteinhülle zum Teil entfernen und so den Eisenoxidkern freilegen. Im entsprechenden XPS-Spektrum ist nun deutlich zu erkennen, dass sich im Bereich von 710 bis 725 eV Bindungsenergie eine Peakstruktur abzeichnet, die den Fe2p-Niveaus zugeordnet werden kann. Daneben erscheint auch bei 240 eV Bindungsenergie ein Peak, der als Ar2p-Niveau identifiziert werden kann. So kann gefolgert werden, dass nach dem Sputtern Argonatome auf der Probenoberfläche verbleiben. Zur vollständigen Entfernung der Proteinhülle wurde dieselbe Probe anschließend an Luft für eine Stunde bei einer Temperatur von 400°C oxidiert. Das Spektrum dieser Probe zeigt keine wesentlichen Unterschiede zum dem der gesputterten Probe. Die Fe2p-Niveaus sind weiterhin zu erkennen, jedoch etwas schwächer ausgeprägt. Aufgrund der bei Übersichtsspektren relativ schlechten Energieauflösung ΔE von 0.62 eV und der allgemein schwach ausgeprägten Peakstrukturen lässt dies aber keine weiteren Schlüsse zu.

Um genauere Aussagen zu treffen, wurde bei allen im Folgenden diskutierten Proben der Energiebereich der Fe2p-Peaks mit höherer Auflösung ($\Delta E = 0.30 \text{ eV}$) gemessen. So sind in Abbildung 5.2 die Spektren der drei zuvor besprochenen Proben im für die Eisenoxide relevanten Energiebereich

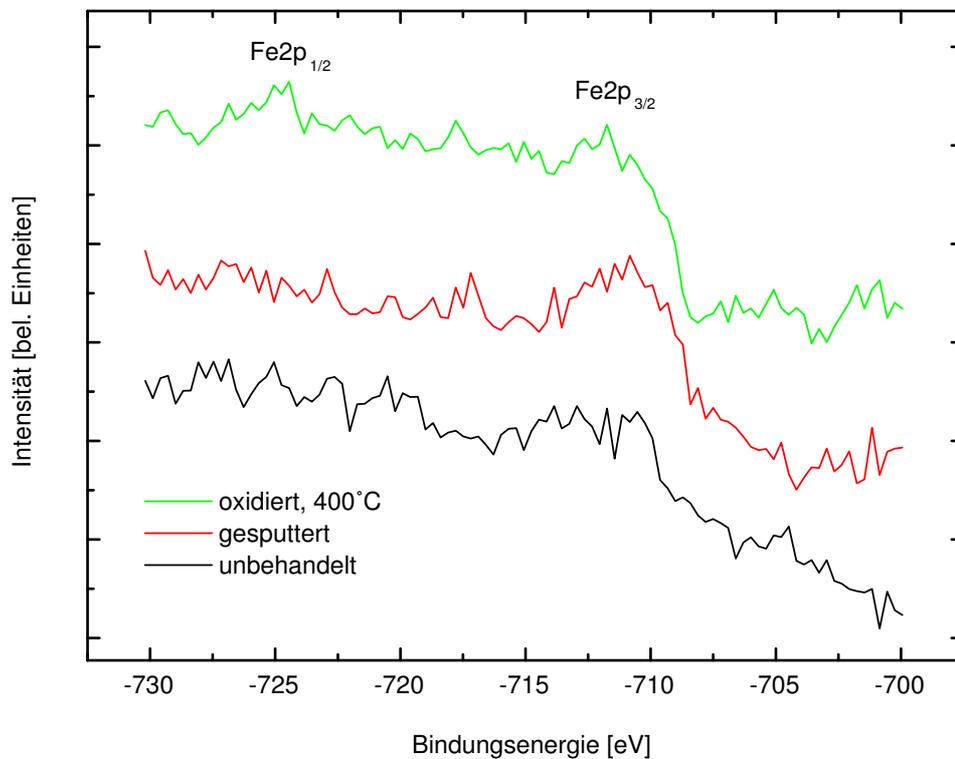


Abbildung 5.2: XPS-Spektren des Fe2p-Bereichs von unbehandelten, gesputterten und oxidierten Nanopartikelmonolagen. (Photonenenergie: 1486.6 eV (Al K α))

gezeigt. Qualitativ ist gut zu erkennen, dass sich mit fortlaufender Probenbehandlung der Fe2p_{3/2}-Peak deutlicher vom Untergrund abhebt. Seine Position bei circa 711.5 eV steht im Einklang mit den aus der Literatur bekannten Werten für die Eisenoxide [NIS, Weiss02, Wagner79]. Jedoch ist es offensichtlich nicht möglich, sichere Aussagen über Peakpositionen oder gar deren Variation bei unterschiedlicher Präparation zu treffen. Zudem lassen sich auch keine Aussagen über Satellitenstrukturen ableiten. Zur fundierten Analyse der Nanopartikel wurden deshalb die XPS-Untersuchungen an dicken Nanopartikelproben durchgeführt.

5.1.2 XPS an dicken Nanopartikelproben

In diesem Abschnitt werden die systematischen XPS-Untersuchungen der dicken Nanopartikelproben nach oxidativen und reduktiven Behandlungen vorgestellt. Der erste Präparationsschritt jeder Probe nach dem Aufbringen und Trocknen der Ferritinlösung bestand in der Oxidation an Luft. Gesputterte Proben werden im Folgenden mangels Relevanz nicht mehr untersucht. Abbildung 5.3

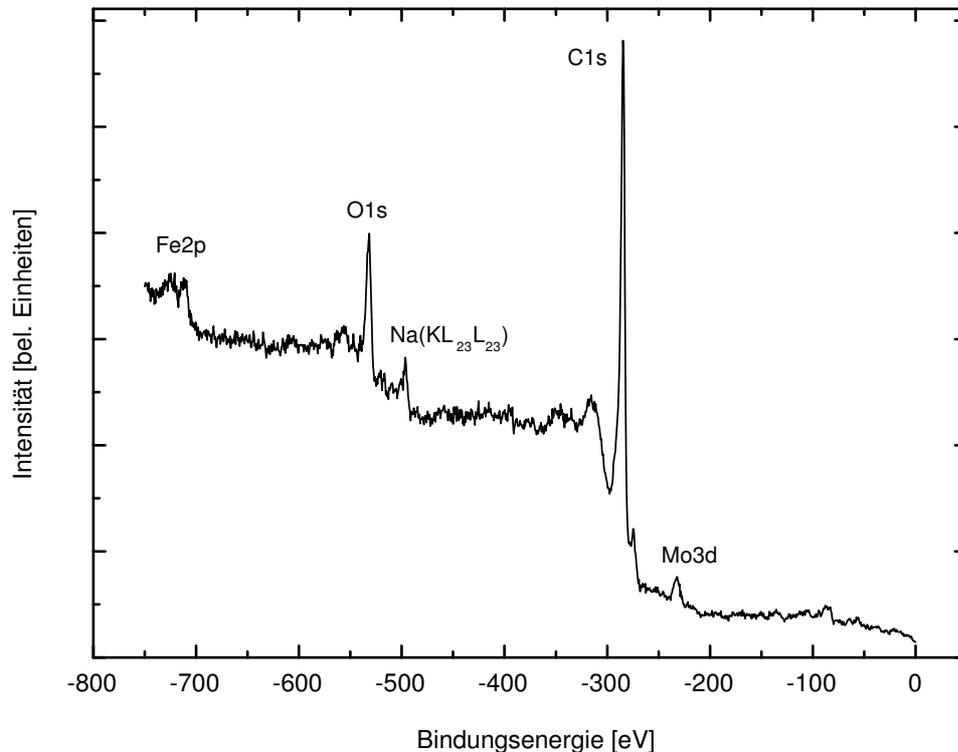


Abbildung 5.3: XPS-Übersichtsspektrum einer bei 400°C für eine Stunde oxidierten, dicken Nanopartikelprobe. (Photonenenergie: 1486.6 eV (Al K α))

zeigt ein XPS-Übersichtsspektrum einer bei 400°C für eine Stunde an Luft ausgeheizten, dicken Nanopartikelprobe. Ein Vergleich dieses Spektrums mit dem entsprechenden einer Nanopartikelmonolage (siehe Abbildung 5.1) zeigt nun eine deutlich stärkere Ausprägung der relevanten Fe2p-Peaks. Dies ist auf die jetzt vollständige Bedeckung des Substrats zurückzuführen. Bei etwa 496 eV Bindungsenergie ist jetzt ein Auger-Peak des Natriums (Na(KL₂₃L₂₃)) zu erkennen. Mit der dicken Bedeckung wird auch mehr NaCl aus der Ferritinlösung aufgebracht, was sich im Spektrum niederschlägt. Ein ebenso vom NaCl stammender Cl2p-Peak sollte bei circa 200 eV Bindungsenergie zu finden sein. Dieser kann jedoch nicht ausgemacht werden. Das hier gezeigte XPS-Übersichtsspektrum einer oxidierten Nanopartikelprobe ist charakteristisch für alle weiteren erfolgten Behandlungen. Die durchgeführten reduktiven Behandlungen der Probe führen zu kaum nachweisbaren oder hier nicht relevanten Änderungen der Übersichtsspektren. Wie bereits in Kapitel 2.1 besprochen, sind im Bereich der Fe2p-Peaks nur geringe Variationen zwischen den verschiedenen Eisenoxiden zu erwarten. Deshalb wird im Folgenden nur der mit

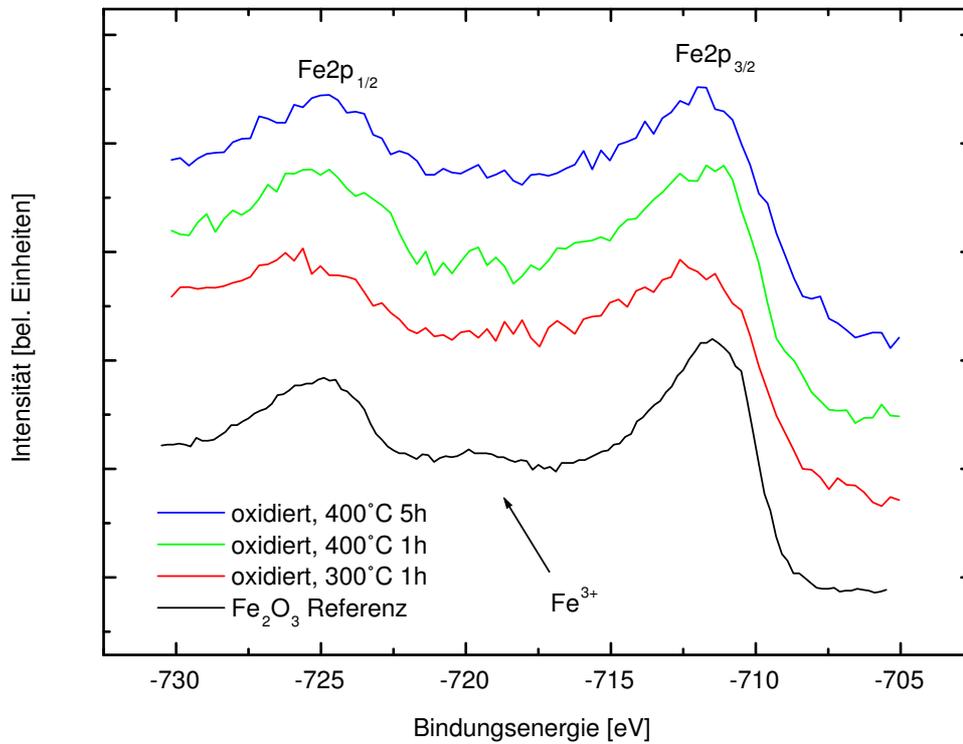


Abbildung 5.4: XPS-Spektren bei unterschiedlichen Oxidationsparametern behandelten Nanopartikelproben (Photonenenergie: 1486.6 eV (Al $K\alpha$)). Zum Vergleich ist ein Fe_2O_3 -Referenzspektrum gezeigt [Weiss02].

höherer Auflösung ($\Delta E = 0.3$ eV) gemessene Energiebereich der Fe2p-Niveaus dargestellt und diskutiert.

In Abbildung 5.4 sind die XPS-Spektren nach unterschiedlicher oxidativer Behandlung der Nanopartikelproben im Vergleich mit einem aus der Literatur entnommenen Referenzspektrum [Weiss02] von Fe_2O_3 dargestellt. Das Referenzspektrum wurde an einer volumenartigen Probe aufgenommen. Die Präparationsparameter (1h bei 300°C \Rightarrow amorphes-, 1h bei 400°C \Rightarrow χ - und 5h bei 400°C \Rightarrow α - Fe_2O_3) entsprechen denen aus Kapitel 4.2. Die Spektren wurden auf die Fläche unter der Kurve normiert und sind nicht geglättet. Im Gegensatz zu den an Nanopartikelmonolagen aufgenommenen Spektren (Abbildung 5.2) sind nun beide Fe2p-Peaks deutlich zu unterscheiden und das Signal/Rausch-Verhältnis ist wesentlich höher. Der Fe2p_{3/2}-Peak zeigt bei allen drei Proben eine Bindungsenergie von circa 711.5 eV. Dieser Wert liegt im oberen Bereich des in Kapitel 2.1 angegebenen Intervalls der Literaturwerte für Fe_2O_3 (709.9 - 711.6 eV). Aufgrund der relativ großen Variation der Literaturdaten ist keine exakte Übereinstimmung der Peakpositionen mit dem

Referenzspektrum zu erwarten. Zwischen den drei Spektren sind zwar geringe Unterschiede der Peakpositionen auszumachen, diese liegen jedoch im Bereich der Messungenauigkeit von ± 0.3 eV. Die Variationen sind vor allem durch die schlechte Statistik verursacht und bedingen so keine physikalisch relevanten Folgerungen. Das Fe_2O_3 -Referenzspektrum zeigt bei 719 eV Bindungsenergie den charakteristischen Fe^{3+} -Satelliten, der auch in den drei Spektren der Nanopartikelproben zu erahnen ist. Der Satellit ist von Probe zu Probe - nicht nur bei den hier gezeigten - mehr oder weniger stark ausgeprägt, wird jedoch immer im entsprechenden Energiebereich gefunden. Somit weisen die oxidierten Nanopartikel einen Fe^{3+} -Oxidationszustand auf.

Insgesamt betrachtet können die oxidierten Nanopartikel mit großer Sicherheit als Fe_2O_3 identifiziert werden. Wie bereits diskutiert, ist ausgehend von der Ferrihydritstruktur des Ferritinkerns nach dem Ausheizen an Luft eine Fe_2O_3 -Phase zu erwarten. Zudem stehen die XPS-Messungen im Einklang mit den in Kapitel 4 gewonnenen Ergebnissen, wo im Falle der Kristallinität eine Fe_2O_3 -Struktur nachgewiesen wurde. Bei den dort vorgestellten TEM- und XRD- Untersuchungen war des Weiteren die Unterscheidung zwischen γ - und α - Fe_2O_3 leicht möglich. Im Falle der XPS-Analyse sind diese beiden Phasen im Rahmen der Messgenauigkeit und des Rauschens nicht zu trennen. Untersuchungen an epitaktischen γ - und α - Fe_2O_3 -Filmen zeigten neben geringen Variationen der Satelliten eine Energiedifferenz von 0.2 eV beim $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peak [Fujii97], was hier jedoch nicht aufzulösen ist.

In Kapitel 2.1 wurden die bei Photoemissionsmessungen an Nanopartikeln auftretenden Aufladungseffekte besprochen. Die dort gemachte Abschätzung ließe bei den betrachteten Proben eine maximale Verschiebung der Spektren von circa 0.3 eV zu höheren Bindungsenergien erwarten. Die anhand der XPS-Messungen festgestellten Peakpositionen liegen im oberen Bereich der bekannten Literaturwerte für Fe_2O_3 , was durch die genannten Aufladungseffekte verursacht sein könnte. Da die maximal mögliche Aufladung nicht größer als die Messungenauigkeit ist, ergeben sich insgesamt gesehen keine Verfälschungen der Spektren und der getroffenen Aussagen.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, wie sich reduktive Behandlungen auf den Oxidationszustand der Nanopartikel auswirken. Als Ausgangspunkt aller Messungen wurde eine bei 400°C für eine Stunde oxidierte Probe verwendet. Nach dem Einschleusen in das UHV-System wurde diese mittels XPS charakterisiert und anschließend *in situ* unter einer 1×10^{-6} mbar Wasserstoffatmosphäre (25% H_2 , 75% Ar) bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert. Nach dem Abkühlen unter der Wasserstoffatmosphäre wurde die Probe

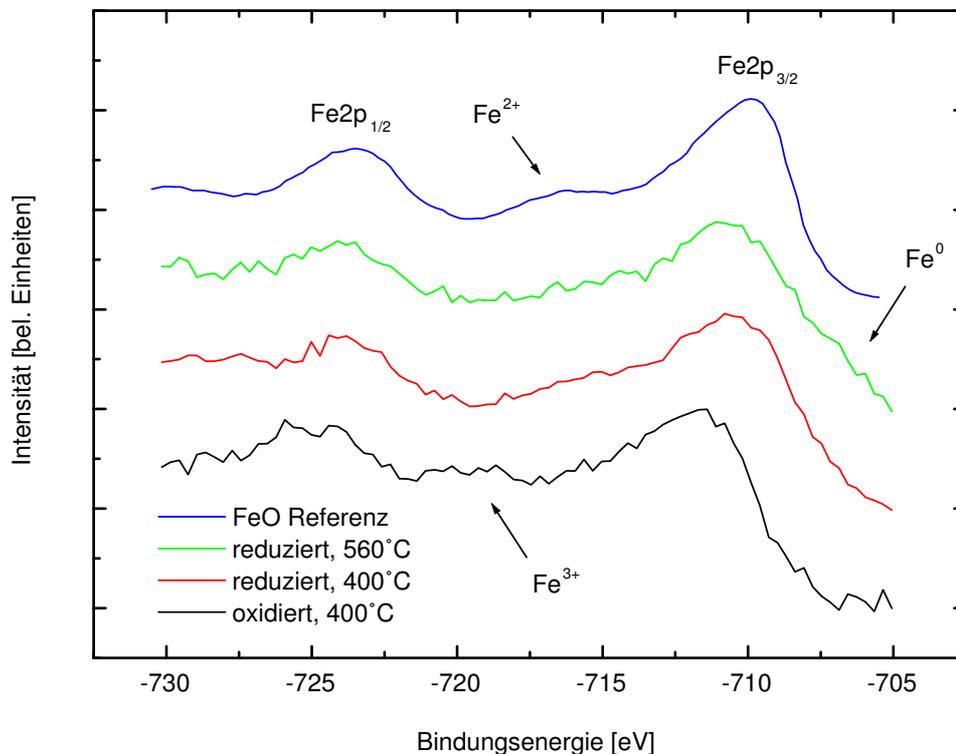


Abbildung 5.5: XPS-Spektren oxidierten und reduzierten Nanopartikelproben (Photonenenergie: 1486.6 eV (Al K α)). Zum Vergleich ist ein FeO-Referenzspektrum gezeigt [Oku99].

ohne zwischenzeitlichen Luftkontakt wiederum mittels XPS analysiert. Abbildung 5.5 zeigt XPS-Spektren, die im Verlauf eines solchen Reduktionsexperiments gewonnen wurden. Neben der oxidierten Ausgangsphase (Fe₂O₃) sind die Spektren nach einer zweistündigen Reduktion bei 400°C und einer weiteren einstündigen Reduktion bei 560°C dargestellt. Zum Vergleich ist ein Referenzspektrum einer volumenartigen FeO-Probe gezeigt [Oku99].

Das Spektrum der bei 400°C reduzierten Probe zeigt deutliche Unterschiede zum dem der Fe₂O₃-Ausgangsphase. Der Fe₂p_{3/2}-Peak ist um circa 1.1 eV zu kleinerer Bindungsenergie verschoben, was einer Reduktion der Probe entspricht. Zudem sind Änderungen in der Satellitenstruktur zu erkennen. Der ursprüngliche Fe³⁺-Satellit bei 719 eV Bindungsenergie ist verschwunden, wobei nun bei etwa 716 eV eine neue Struktur auszumachen ist. Das gewonnene Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit den wesentlichen Strukturen des FeO-Referenzspektrums. Neben der Position des Fe₂p_{3/2}-Peaks bei 710.4 eV ist auch der für FeO charakteristische Fe²⁺-Satellit durch die Struk-

tur bei 716 eV wiedergegeben. Somit kann hier von einer FeO-artigen Phase der Nanopartikel ausgegangen werden. Das Vorliegen von Magnetit (Fe_3O_4) kann aus zwei Gründen ausgeschlossen werden. Zum einen sollte der Peakshift des $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Niveaus zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 wesentlich kleiner sein als der hier festgestellte Wert von 1.1 eV. In der Literatur findet sich dafür ein Wert von etwa 0.3 eV [Weiss02]. Desweiteren zeigt das gemischtvalente Fe_3O_4 keinen Satelliten, da sich dort die beiden entsprechenden Strukturen überlagern. Als Zwischenprodukt während des Reduktionsvorgangs ist Magnetit jedoch nicht auszuschließen.

Die im ersten Reduktionsschritt (400°C, 2h) gewonnene Phase konnte mit hoher Sicherheit als FeO identifiziert werden. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass unter den gewählten Präparationsparametern FeO nicht hergestellt werden kann [Cornell03]. Dies ist auch am Phasendiagramm des Fe-O-Systems (siehe Kapitel 3.2) abzulesen. So kann FeO im thermodynamischen Gleichgewicht nur bei Temperaturen oberhalb von 840 K existieren. Nur durch Abschrecken aus der Gleichgewichtsphase lässt sich eine bei Raumtemperatur metastabile Fe_{1-x}O -Phase präparieren. Die hier präparierten Proben wurden jedoch langsam - innerhalb einiger Stunden - abgekühlt. Neben der zu niedrigen Temperatur sind so die Voraussetzungen zur Bildung von FeO nicht gegeben. Beim langsamen Abkühlen aus der Gleichgewichtsphase zerfällt FeO in Fe_3O_4 und elementares Eisen [Cornell03]. Dann sollten die $\text{Fe}2p_{1/2}$ - und $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peaks jeweils eine Doppelstruktur ausbilden, was jedoch nicht beobachtet wird. Die in der Literatur aufgeführten Präparationsbedingungen für FeO wurden an makroskopischen Proben ermittelt. In der vorliegenden Arbeit werden jedoch Nanopartikel untersucht, die aufgrund ihrer nanokristallinen Form andere Stabilitätsbereiche aufweisen können. Bei epitaktischen Eisenoxidfilmen wurde zum Beispiel gefunden, dass die erhaltene Phase von der Filmdicke abhängt [Ketteler03, Weiss02, Koveshnikov00]. Bei kleinen Dicken war die Formation von FeO zu beobachten, wohingegen größere Filmdicken zu Fe_3O_4 führten. Des Weiteren ist zu betonen, dass die hier präparierte FeO-Phase nur im UHV stabil bleibt. Ein Kontakt der Probe mit Luft für nur wenige Minuten führt zu XPS-Spektren, die nicht mehr FeO entsprechen, sondern eher Fe_3O_4 [Krispin05]. Somit war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die FeO-artigen Proben mittels XRD, TEM oder optischer Spektroskopie zu untersuchen, da zum Probentransfer ein Atmosphärenkontakt unvermeidbar ist. Zur weiteren Analyse der reduzierten Proben stehen so nur die in der UHV-Anlage durchführbaren Methoden wie STM und STS zur Verfügung.

Im Rahmen der am Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Augsburg von Michael Krispin durchgeführten Diplomarbeit [Krispin05] wur-

de weiter gefunden, dass die beschriebene Reduktion von Fe_2O_3 - zu FeO -Nanopartikeln durch eine einstündige *in situ*-Oxidation wieder zur Fe_2O_3 -Ausgangsphase führt. Somit ist es möglich, die beiden Zustände abwechselnd einzustellen. Es war nicht möglich, durch weitere Reduktionsversuche bei 400°C die FeO -Phase zu elementarem Eisen zu reduzieren oder nur eine Variation des $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peaks zu beobachten. Bei dem gewählten Wasserstoffpartialdruck sind vermutlich höhere Temperaturen nötig, um neue Effekte aufzeigen zu können.

Die weitere Reduktion der Probe bei 560°C für eine Stunde führt zu geringen, aber signifikanten Änderungen im Spektrum. Die Position des $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peaks zeigt eine Verschiebung um circa 0.25 eV zu größerer Bindungsenergie, was jedoch im Bereich der Messungenauigkeit liegt. Daneben ist nun kein eindeutiger Fe^{2+} -Satellit mehr auszumachen, sondern eher eine verschmierte Struktur zwischen den beiden $\text{Fe}2p$ -Peaks. Außerdem zeigt der $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peak auf der Seite niedriger Bindungsenergie eine Schulter bei circa 707 eV . Die Position dieser Struktur kann elementarem Eisen (Fe^0) zugeordnet werden.

Die nach dem zweiten Reduktionsschritt (560°C , 1h) aufgenommenen XPS-Spektren zeigen Anzeichen für eine weitere partielle Reduktion und das Auftreten zweier oder dreier verschiedener Nanopartikelphasen. Wie zuvor angesprochen, zerfällt aus der Gleichgewichtsphase ($840\text{ K} = 567^\circ\text{C}$) langsam abgekühltes FeO zu Fe_3O_4 und elementarem Eisen. Aus den Strukturen des gewonnenen Spektrums können alle drei Phasen abgeleitet werden. Die leichte Verschiebung des $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peaks zu größerer Bindungsenergie und ein kaum zu identifizierender Fe^{2+} -Satellit können durch die Überlagerung der spektralen Charakteristika von FeO - und Fe_3O_4 erklärt werden. Daneben gibt die Schulter des $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Peaks bei circa 707 eV ein Anzeichen für das Vorliegen elementaren Eisens. So kann gefolgert werden, dass beim Reduktionsprozess ein signifikanter Teil des FeO in Fe_3O_4 und elementares Eisen umgewandelt wird.

Insgesamt betrachtet führt das Ausheizen unter $1 \times 10^{-6}\text{ mbar}$ Wasserstoffatmosphäre (25% H_2 , 75% Ar) mit steigender Temperatur zu einer stärkeren Reduktion in Richtung elementaren Eisens. Es stellt sich die Frage, ob auch ein vergleichsweise hoher Wasserstoffpartialdruck bei kleiner Temperatur einen ähnlichen Reduktionseffekt bedingt. In einer Arbeit von H.-A. Hosein [Hosein04] wird berichtet, dass unter einer Wasserstoffatmosphäre von 133 mbar bei 350°C eine vollständige Reduktion von entsprechenden Eisenoxid-Nanopartikeln zu elementarem Eisen möglich ist. Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten besteht jedoch bei der hier verwendeten UHV-Anlage keine Möglichkeit, einen deutlich höheren Wasserstoffpartialdruck einzustellen.

5.2 Rastertunnelmikroskopie

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass neben den oxidierten Fe_2O_3 -Nanopartikelphasen auch reduzierte Phasen präpariert werden können. Dabei stellt sich die Frage, wie sich die Reduktion auf die Topographie der Partikel auswirkt und ob überhaupt noch von Nanopartikeln gesprochen werden kann. Bereits in Kapitel 4 wurde mittels AFM gezeigt, dass nach den oxidativen Behandlungen bei Temperaturen bis 400°C weiterhin einzelne Nanopartikel gleicher Größe vorliegen. Da die Partikel in ihrer reduzierten Phase nur im UHV existieren, wurden diese direkt nach der Präparation *in situ* mittels STM abgebildet. Zum Vergleich wurden auch die oxidierten Nanopartikel mittels STM untersucht.

Die Abbildung mittels STM bietet gegenüber dem AFM den Vorteil einer deutlich höheren Auflösung. Mit dem STM wird auf einkristallinen Oberflächen standardmäßig atomare Auflösung erreicht, was beim verwendeten AFM nicht möglich ist. Dies liegt neben den unterschiedlichen physikalischen Effekten, welche in die Bildgebung eingehen, auch in der schärferen STM-Spitze. Diese ist aufgrund ihrer Herstellung normalerweise atomar spitz ist. Somit sollten die beim AFM beobachteten großen Spitzenverbreiterungseffekte hier weniger stark ausgeprägt sein. Zudem bietet sich beim STM die Möglichkeit, die Spitze *in situ* durch Spannungsstöße von Kontaminationen zu befreien und bei Bedarf anzuspitzen.

Ähnlich wie beim AFM können auch die mittels STM gewonnenen Höheninformationen bei der Abbildung unterschiedlicher Materialien verfälscht sein. Qualitativ lässt sich dies leicht anhand von Gleichung 2.9 erkennen. In den Tunnelstrom geht die Austrittsarbeit Φ der abgebildeten Oberfläche ein. Wird im „Constant-Current-Mode“ eine ebene Oberfläche mit örtlicher Variation der Austrittsarbeit abgebildet, führt dies zu unterschiedlichen Abständen der STM-Spitze über der Oberfläche. Orte hoher Austrittsarbeit zeigen einen geringen Tunnelabstand und umgekehrt. Werden wie hier, Eisenoxid-Nanopartikel ($\Phi \approx 5.5 - 5.9 \text{ eV}$ [Batista02]) auf HOPG ($\Phi \approx 4.5 \text{ eV}$ [Schlaf99]) untersucht, so sollte dieser Effekt zu einer verminderten abgebildeten Höhe der Nanopartikel führen. Soll also der Durchmesser der Nanopartikel aus den Höhenprofilen der STM-Aufnahmen bestimmt werden, muss dieser Effekt bedacht werden. Eine quantitative Aussage ist mit Hilfe des Ausdrucks 2.9 jedoch nicht möglich, da in den Tunnelstrom noch weitere Beiträge wie Matrixelemente und Zustandsdichten eingehen.

STM an oxidierten Nanopartikelmonolagen

Sämtliche mittels STM untersuchten Proben wurden Eingangs an Luft bei den entsprechenden Parametern ausgeheizt und nach dem Einschleusen in das UHV-System nochmals für einige Minuten bei der jeweiligen Temperatur unter einer 1×10^{-6} mbar Sauerstoffatmosphäre behandelt. Der zweite Ausheizschritt ist nötig, um Wasser und andere Adsorbate zu entfernen. Da STM eine sehr oberflächensensitive Methode darstellt, würden solche Verunreinigungen stabile Tunnelbedingungen während der Bildaufnahme verhindern und zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führen.

In Abbildung 5.7 sind zwei typische STM-Aufnahmen einer bei 400°C für eine Stunde oxidierten Nanopartikelmonolage dargestellt. Zu erkennen sind das ebene HOPG-Substrat und darauf befindliche zweidimensionale³ Inseln, die aus einzelnen Nanopartikeln nahezu gleicher Größe zusammengesetzt sind. Diese Inseln sind vorwiegend an Stufen des Substrats zu finden. Aufgrund der Farbkodierung sind auf diesen Abbildungen die Stufen des Substrats nur schwer auszumachen⁴. Anhand der Höhenskala von Abbildung 5.7 ist zu erkennen, dass fast alle Nanopartikel in Form einer (nicht geschlossenen) Monolage auf dem Substrat aufliegen. Alle Inseln zeigen im Wesentlichen die gleiche Höhe. Vereinzelt sind auf den Inseln helle Flecken zu erkennen, die Kontaminationen oder auch Nanopartikel darstellen.

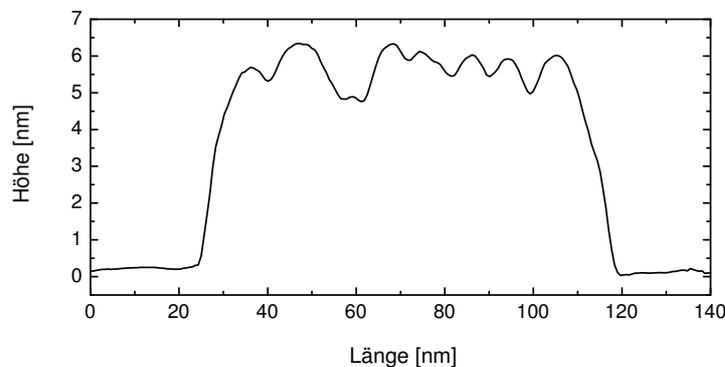


Abbildung 5.6: Höhenprofil einer Insel von Nanopartikeln aus Abbildung 5.7.

Mehr quantitative Aussagen lassen sich mit Hilfe von Höhenprofilen treffen. In Abbildung 5.6 ist ein Höhenprofil dargestellt, das an einer Insel von Nanopartikeln aus Abbildung 5.7 aufgenommen wurde. Die Auswertung mehrerer solcher Höhenprofile liefert einen Partikeldurchmesser von 8,0 - 9,0 nm

³„Zweidimensional“ betont hier, dass die Partikel in Form einer Monolage vorliegen.

⁴Die Stufenhöhe beträgt hier circa 0,3 nm und entspricht somit etwa 1/20 der Höhe der Nanopartikel.

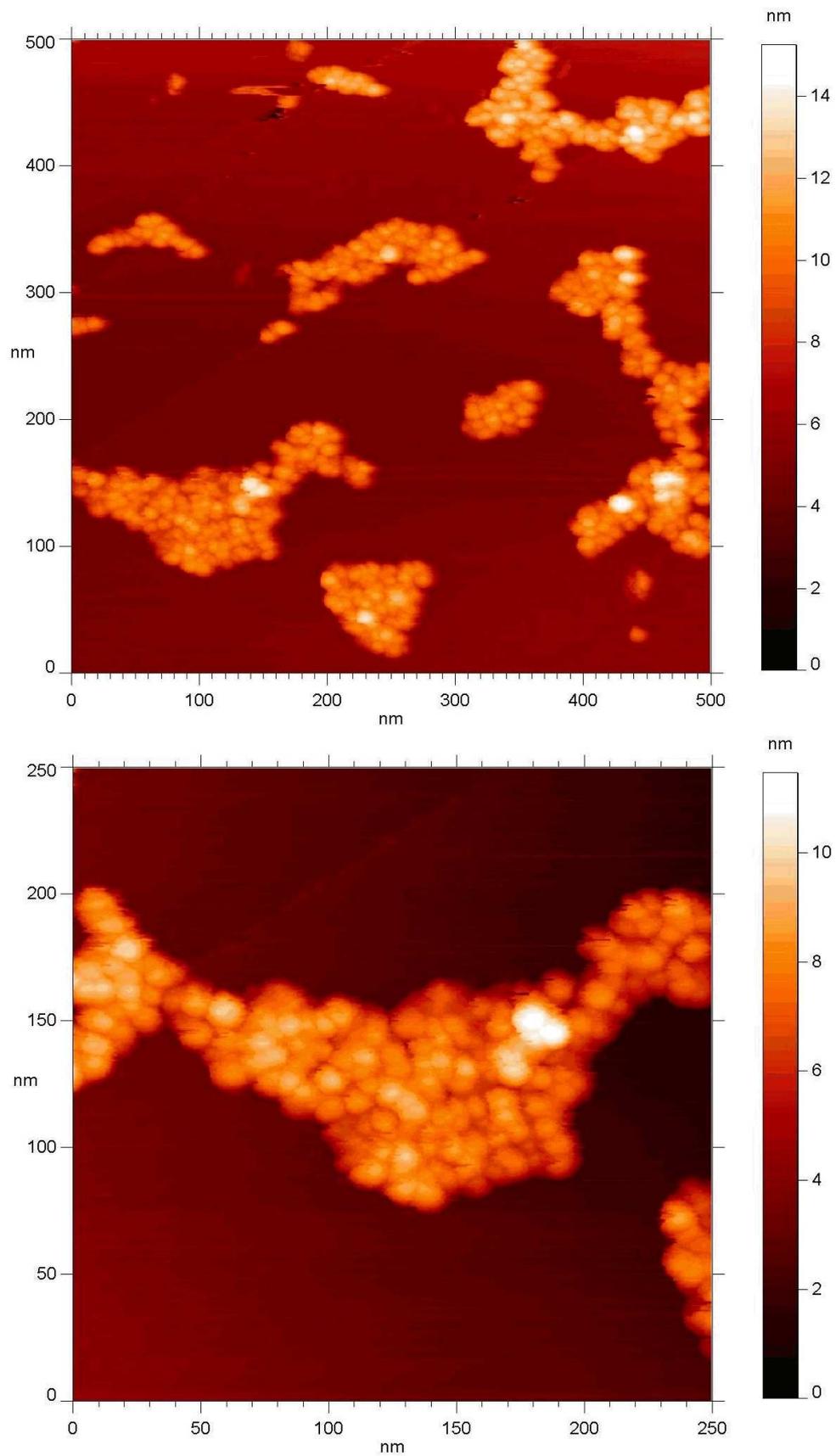


Abbildung 5.7: STM-Aufnahmen einer bei 400°C für eine Stunde oxidierten Nanopartikelmonolage. Tunnelparameter: $U = -1.5\text{ V}$, $I = 0.1\text{ nA}$

und eine Höhe von 5.5 - 6.5 nm. Zum Vergleich liefern AFM-Aufnahmen einer entsprechenden Probe einen Durchmesser von 14 - 16 nm mit einer Höhe von 6 - 7 nm (siehe Kapitel 4.1.3). Der mittels STM gewonnene, deutlich kleinere Durchmesser ist auf die geringeren Spitzenverbreiterungseffekte zurückzuführen. Jedoch ist der ermittelte Durchmesser im Durchschnitt weiterhin größer als der für den Ferritinkern maximale Durchmesser von 8 nm. Dies liegt in der auch beim STM noch schwach vorhandenen Spitzenverbreiterung⁵. Betrachtet man die Höhe der Nanopartikel, findet man beim STM leicht geringere Werte als beim AFM. Dies könnte durch die oben beschriebene Höhenvariation aufgrund der Unterschiede in den Austrittsarbeiten von HOPG und Eisenoxid begründet werden. Die in Abbildung 5.7 dargestellte Topographie und die ermittelte Größe der Nanopartikel sind charakteristisch für bei Temperaturen bis 400°C oxidierte Nanopartikelmonolagen, also für die γ -, χ - und α -Fe₂O₃-Phase. Insgesamt betrachtet sind die STM-Ergebnisse konsistent mit den in Kapitel 4.1.3 beschriebenen AFM-Untersuchungen an entsprechenden Monolagen.

Bei der Abbildung der Nanopartikel war in einigen Fällen eine hohe Oberflächenmobilität zu beobachten. Dabei wurden die Partikel oder ganze Inseln mit der STM-Spitze auf der Oberfläche „mitgezogen“, bis diese an einer Stufe des Substrats fixiert wurden. Anhand von Abbildung 5.8 ist eine durch die Spitze verursachte Bewegung der Nanopartikel auf der Oberfläche nachzuvollziehen. Das Bild wird zeilenweise von unten nach oben aufgebaut. Im unteren Bereich des Bildes ist eine Insel von Nanopartikeln zu erkennen, die mehrmals nach einigen Scanzeilen ihre Position verändert. Dabei bleiben die Stufe und die Nanopartikel im linken Bildbereich fixiert. Dies beweist, dass sich tatsächlich nur die Partikel in der Bildmitte bewegen. Nachdem die Insel die Stufe auf der linken Seite erreicht hat, bleibt das Bild stabil.

⁵Spitzenverbreiterungseffekte werden beim STM erst dann vernachlässigbar klein, wenn eine atomar glatte Oberfläche vorliegt.

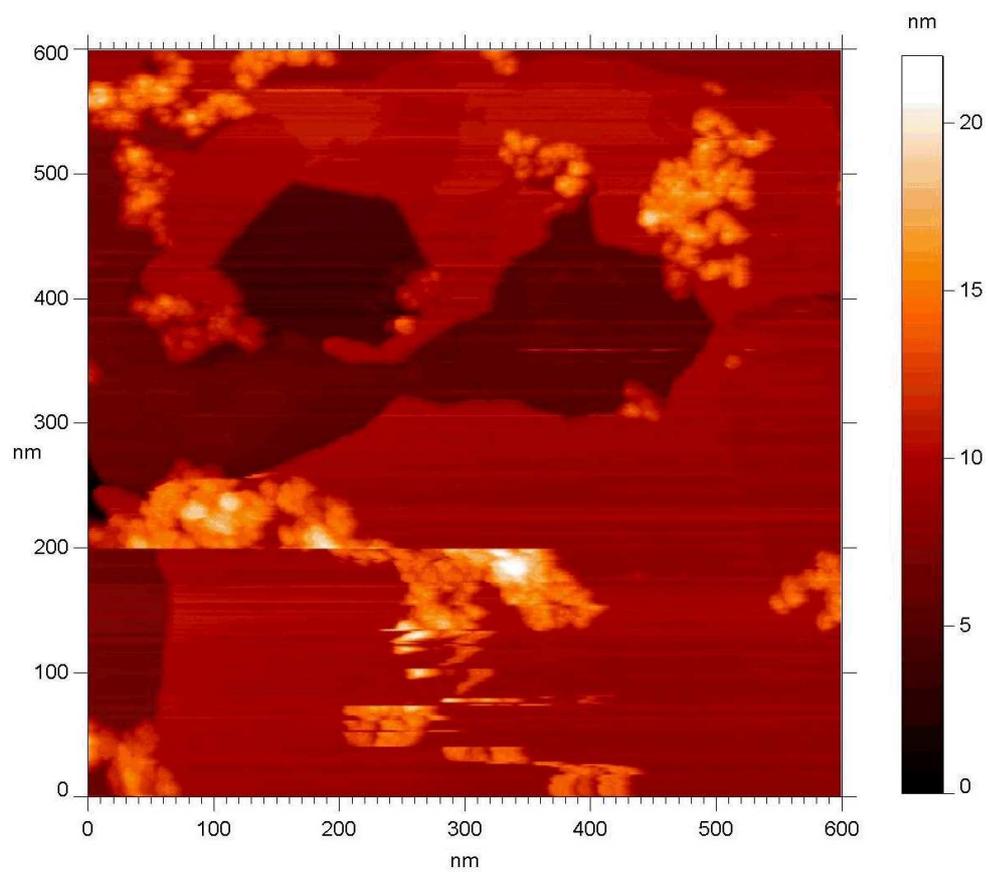


Abbildung 5.8: STM-Aufnahme einer oxidierten Nanopartikelmonolage. Die Nanopartikel im unteren Bildbereich werden durch die STM-Spitze bewegt. Tunnelparameter: $U = -1.5 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$

STM an reduzierten Nanopartikelmonolagen

Im Anschluss an die STM-Untersuchung der oxidierten Nanopartikelmonolagen wurden diese in der Präparationskammer des UHV-Systems in einem ersten Reduktionsschritt bei 400°C für zwei Stunden unter einer 1×10^{-6} mbar Wasserstoffatmosphäre (25% H₂, 75% Ar) ausgeheizt. Nach dem Abkühlen unter dieser Atmosphäre wurden die Proben ohne zwischenzeitlichen Luftkontakt wiederum mittels STM untersucht. Die Präparationsparameter entsprechen somit denen der mittels XPS untersuchten Proben. Die XPS-Spektren dieser Nanopartikel zeigen eine FeO-artige Charakteristik. In Abbildung 5.9 ist eine STM-Aufnahme einer solchen reduzierten Nanopartikelmonolage dargestellt. Die globale Topographie und die Größe der Nanopartikel zeigen keine Unterschiede gegenüber den oxidierten Proben. Die Nanopartikel sind weiterhin in Form zweidimensionaler Inseln auf der Substratoberfläche angeordnet.

Im zweiten Reduktionsschritt wurden die Proben bei 560°C für eine Stun-

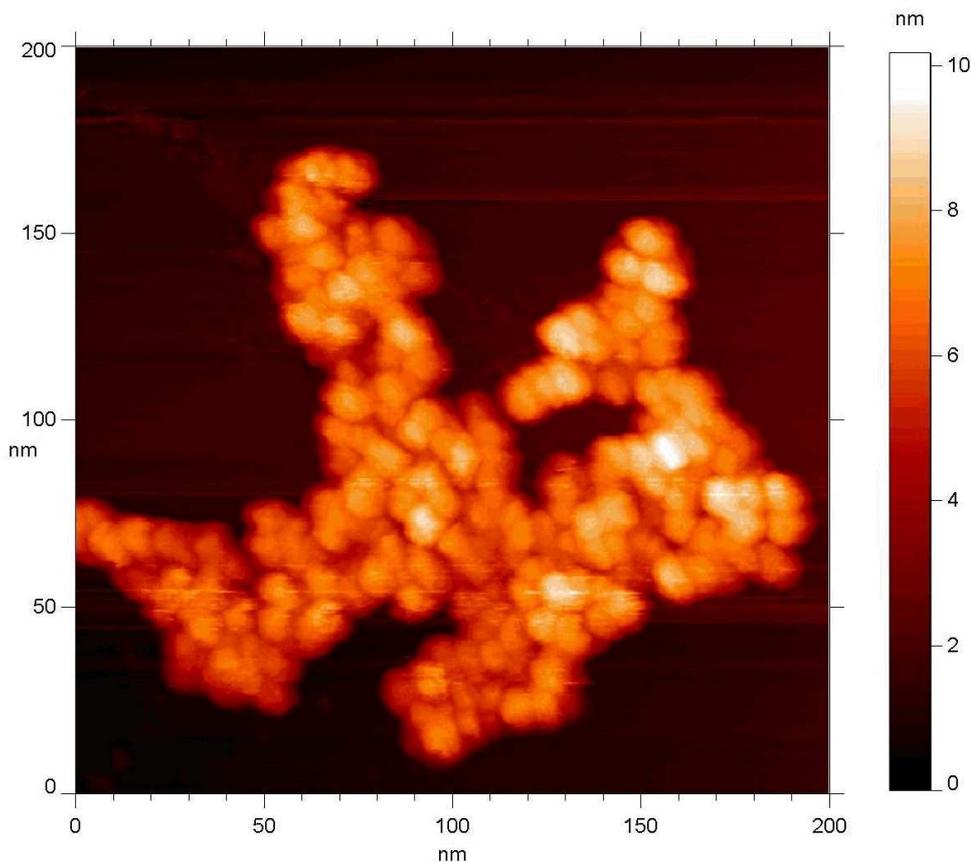


Abbildung 5.9: STM-Aufnahme einer bei 400°C reduzierten Nanopartikelmonolage (FeO-artig). Tunnelparameter: $U = -1.5$ V, $I = 0.075$ nA

de unter der oben angegebenen Wasserstoffatmosphäre reduziert. Die Parameter entsprechen wieder denen der mit XPS untersuchten Proben. Die Untersuchung dieser Proben mittels STM zeigt deutliche topographische Unterschiede gegenüber den bei 400°C behandelten Nanopartikeln. In Abbildung 5.10 sind zwei charakteristische STM-Aufnahmen dargestellt. Die Proben zeigen nun kein einheitliches Erscheinungsbild mehr, sondern verschiedenartige Anordnungen der Partikel. Im oberen Bild sind einzelne Partikel zu erkennen, die an den Stufen des HOPG-Substrats aufgereiht sind. Dabei fällt auf, dass einige Partikel keine sphärische Form mehr aufweisen, sondern eher ein rechteckiges Erscheinungsbild zeigen. Dies ist vor allem im unteren Bereich des Bildes zu erkennen. Vermutlich zeigt sich bei den nun größeren Partikeln die Kristallstruktur in der äußeren Form der Partikel. Diese Nanokristalle entsprechen so möglicherweise dem bei der Reduktion entstandenen Magnetit oder elementarem Eisen (siehe Kapitel 5.1.2). Im unteren Bild ist ein dreidimensionaler Cluster gezeigt, der aus mehreren einzelnen Partikeln aufgebaut ist. Die Form zweidimensionaler Inseln geht somit offensichtlich verloren. Insgesamt weisen die Partikel auf allen Aufnahmen nun keine einheitliche Größe mehr auf, sondern zeigen eine Größenverteilung von etwa 8 - 30 nm. Die Reduktion bei hoher Temperatur führt somit zum Verschmelzen einiger Nanopartikel.

Die im Abschnitt 5.1.2 angesprochene Arbeit von H.-A. Hosein [Hosein04] zeigt, dass eine bei 350°C und vergleichsweise hohem Wasserstoffpartialdruck von 133 mbar durchgeführte Reduktion von Eisenoxid-Nanopartikeln zu elementarem Eisen keine Änderung der Partikeltopographie gegenüber der oxidierten Ausgangsphase bedingt. Somit lässt sich folgern, dass für das hier beobachtete Verschmelzen der Partikel die hohe Temperatur und nicht die gebildete Phase verantwortlich ist.

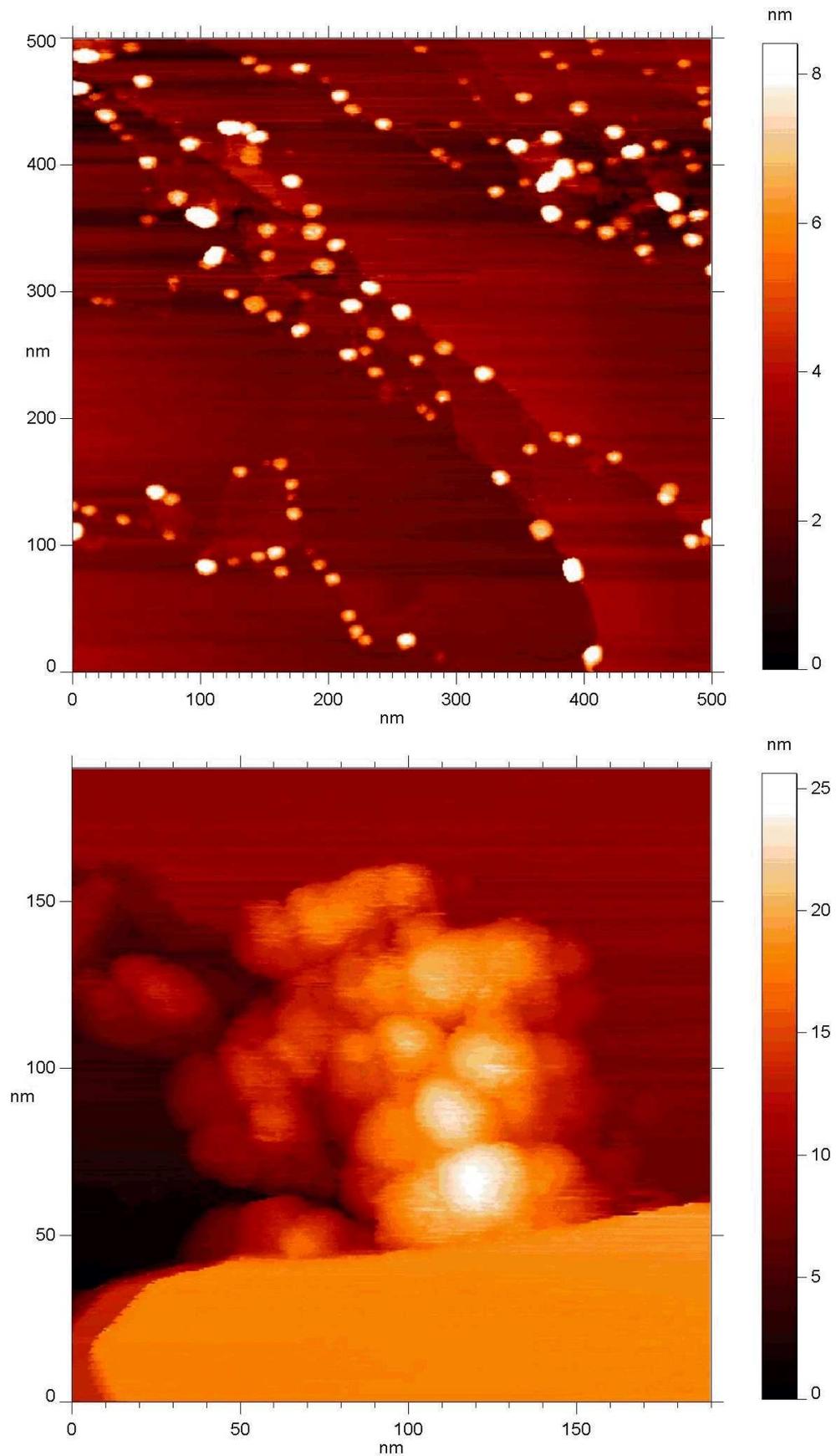


Abbildung 5.10: STM-Aufnahmen einer bei 560°C reduzierten Nanopartikelmonolage. Tunnelparameter: $U = -1.5\text{ V}$, $I = 0.1\text{ nA}$

5.3 Rastertunnelspektroskopie

Mit dem Rastertunnelmikroskop bietet sich die Möglichkeit, während der Bildaufnahme die elektronische Struktur einer Oberfläche orts aufgelöst zu untersuchen. Dazu wurden bei der Abbildung der Nanopartikel auch deren $I(U)$ -Tunnelkennlinien aufgezeichnet. Bei der Auswertung der gewonnenen Kennlinien der Nanopartikel sind aufgrund der Statistik und Qualität der ermittelten Daten einige Besonderheiten zu beachten. Im Falle der Untersuchung von Einkristallen mittels STS werden typischerweise an mehreren Hundert bis einigen Tausend gleichwertigen Oberflächenpositionen Tunnelspektren aufgenommen und anschließend gemittelt, um eine gute Statistik zu erhalten. Durch die in Kapitel 2.3 beschriebenen mathematischen Methoden können dann die lokale Oberflächenzustandsdichte und Bandlücke ermittelt werden. Dieses Verfahren wurde zum Beispiel an der V_2O_3 (0001)-Oberfläche erfolgreich durchgeführt [Preisinger02]. Die Mittelung über viele Tunnelspektren ist aber nur dann sinnvoll, wenn dies zur Verringerung des Rauschens führt und keine spektralen Charakteristika unterdrückt. Da bei einkristallinen Oberflächen normalerweise große Datenmengen zur Verfügung stehen, führen einzelne unbrauchbare Tunnelspektren zu keiner Verfälschung der Ergebnisse. Nicht verwertbare Tunnelkennlinien entstehen zum Beispiel durch das Herauslösen von Atomen aus Probe oder Spitze, bedingt durch die schnelle Spannungsvariation während des Spektroskopievorgangs. Auch die Bewegung eines Adsorbatatoms oder des gesamten Partikels während der Aufnahme der Tunnelkennlinie führt zu unbrauchbaren Resultaten. Nicht verwertbare Tunnelspektren zeichnen sich durch Sprünge im Kurvenverlauf oder durch übermäßig hohes Rauschen aus.

Im Einzelfall ist immer durch den Vergleich der Einzelspektren und dem durch Mittelung erhaltenen Ergebnis zu prüfen, ob die Mittelungsmethode zu sinnvollen Resultaten führt. Das heißt, alle spektralen Charakteristika eines einzelnen Spektrum sollten auch im gemittelten Spektrum mit besserem Signal/Rausch-Verhältnis vorhanden sein. Bei den an Nanopartikeln gewonnenen Tunnelspektren ist das Verhältnis von gesamter Datenmenge zu nicht verwertbaren Spektren deutlich schlechter als bei einkristallinen Oberflächen. Etwa ein Drittel der gewonnenen Tunnelspektren war hier nicht zu verwerten. Dies ist vermutlich damit zu begründen, dass bei den im UHV angewandten Ausheiztemperaturen (max. 400°C) nicht alle Adsorbate entfernt werden können. Zum Beispiel sind bei Einkristallen gewöhnlich deutlich höhere Temperaturen nötig, um saubere Oberflächen zu gewährleisten [Moosburger-Will05, Preisinger02, Schramme00]. Dies ist jedoch bei den untersuchten Nanopartikeln aufgrund der dann einsetzenden Phasenumwandlungen nicht möglich.

Pro Nanopartikelphase wurden insgesamt etwa 100 Spektren gemessen, verteilt über mehrere Zehn Nanopartikel. Versuche, die Spektren zu mitteln, führten aufgrund der schlechten Statistik zu einer deutlichen Verfälschung der daraus bestimmten Bandlücke gegenüber den Einzelspektren. Somit wurde zur Bestimmung der Bandlücke jedes brauchbare Spektrum einzeln betrachtet und der Wert der Lücke abgelesen. Tunnelspektren, die keine sinnvolle Kennlinie zeigten, wurden von der Auswertung ausgeschlossen. Anschließend wurde über die so bestimmten Werte gemittelt - und eben nicht über mehrere gesamte Spektren. Eine weiterführende Auswertung der Daten zur Bestimmung der Zustandsdichte war aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht möglich. Das dazu nötige Ableiten und Logarithmieren der Spektren vervielfacht das Rauschen und liefert so keine aussagekräftigen und nicht reproduzierbare Ergebnisse.

Im Folgenden werden die mittels STS gewonnenen Ergebnisse an den verschiedenen oxidierten und reduzierten Eisenoxid-Nanopartikelphasen vorgestellt und diskutiert. Die STS-Messungen wurden für jede Eisenoxidphase an einzelnen Nanopartikeln einer Monolage durchgeführt. Die damit aufgenommenen $I(U)$ -Tunnelkennlinien dienen zur Bestimmung der elektronischen Bandlücke der Nanopartikel. Von besonderem Interesse ist dabei, ob die Größe der Bandlücke von den gut bekannten Werten der makroskopischen Eisenoxide abweicht. Soweit bekannt, erfolgte mit den hier durchgeführten Untersuchungen - mit Ausnahme von Magnetit [Poddar03] - die erstmalige Bestimmung der Bandlücke von Eisenoxid-Nanopartikeln mittels STS. Selbst von makroskopischen, einkristallinen Oberflächen der Eisenoxide sind keine relevanten Resultate bekannt.

Oxidierte Nanopartikel

In Abbildung 5.11 sind vier typische Tunnelkennlinien der α - Fe_2O_3 -Nanopartikel dargestellt. Zum Vergleich ist außerdem eine Kennlinie des HOPG-Substrats gezeigt. Die Kennlinie des Substrats weist im Ursprung eine endliche Steigung größer Null auf, was den metallischen Charakter des HOPG ausdrückt. Dagegen zeigen die Kennlinien der Nanopartikel um den Ursprung einen breiten Bereich mit Steigung Null, der die Größe der elektronischen Bandlücke um die Fermienergie angibt. Die so ermittelte Bandlücke beträgt im Durchschnitt $2.0 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$. Die Variation der Bandlücke spiegelt vermutlich leicht unterschiedliche Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel und geringe Variationen der Tunnelparameter bei verschiedenen Messungen wieder. Daneben ist auch die Bestimmung der Breite der Bandlücke fehlerbehaftet, da die Steigung und das Rauschen im Knick der Kennlinien bei verschiedenen Kurven unterschied-

lich stark ausgeprägt sind. Ein Vergleich der ermittelten Bandlücke von etwa 2.0 eV mit dem Wert einer makroskopischen α - Fe_2O_3 -Probe von 2.2 eV zeigt eine gute Übereinstimmung im Rahmen des Fehlers.

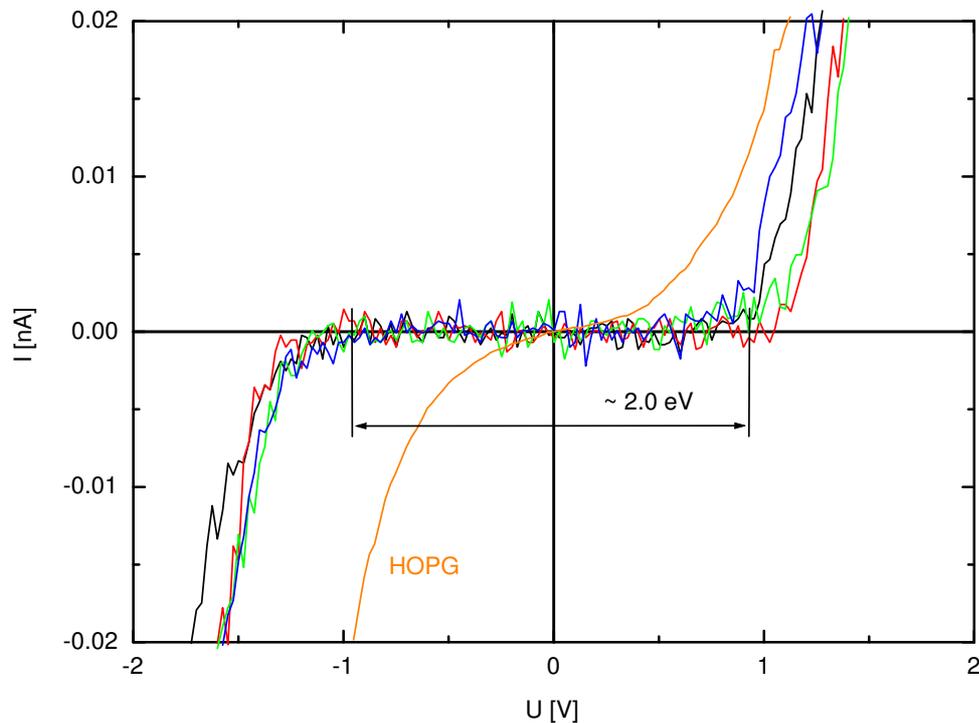


Abbildung 5.11: STS-Spektren von α - Fe_2O_3 -Nanopartikeln im Vergleich mit dem HOPG-Substrat.

Als Nächstes werden die χ - Fe_2O_3 -Nanopartikel, die eine Übergangsphase zwischen den γ - und α - Fe_2O_3 -Nanopartikeln darstellen, betrachtet. In Abbildung 5.12 sind einige Tunnelkennlinien dieser Phase dargestellt. Daraus lässt sich eine Bandlücke von $1.3 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ ablesen. Der Wert von circa 1.3 eV korrespondiert zu keiner aus der Literatur bekannten Eisenoxidphase. Da in diesem Falle eben keine eindeutig bestimmbare Struktur vorliegt, sondern eine undefinierte Zwischenphase, ist dieses Ergebnis für die Bandlücke keine sonderliche Überraschung. Der hier eingefrorene, strukturelle Phasenübergang bedingt im Volumen und an der Oberfläche der Partikel eine hohe Defektkonzentration. Solche Defekte können charakteristische Oberflächenzustände induzieren, die normalerweise innerhalb der Bandlücke fixiert sind und so eine Verringerung der Lücke verursachen. Eine genauere Diskussion der Oberflächen- vs. Volumeneffekte erfolgt in Abschnitt 5.5.

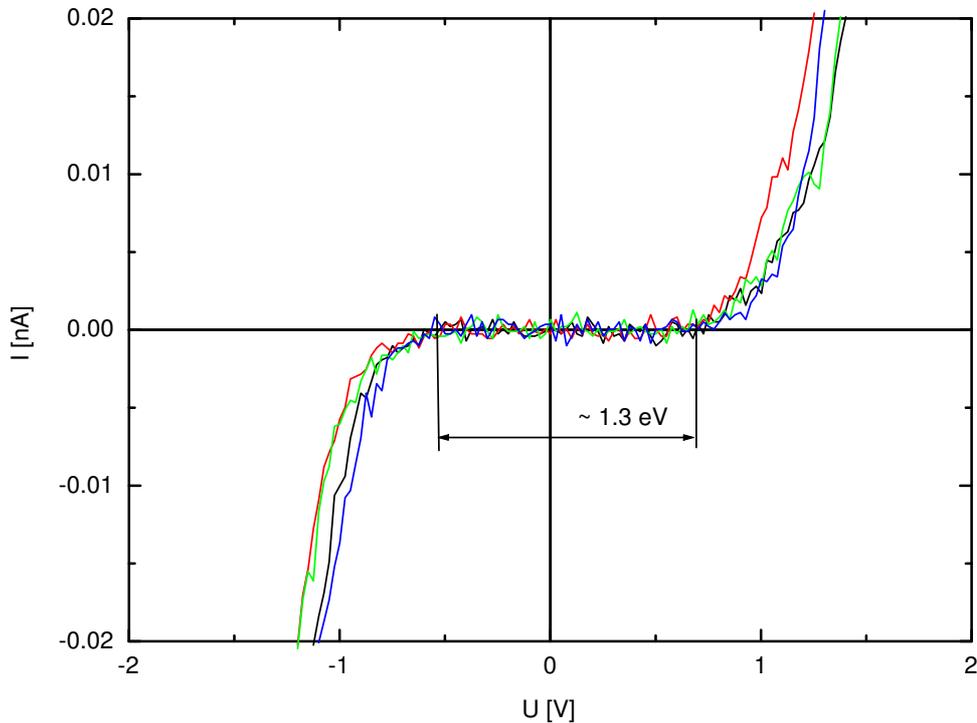


Abbildung 5.12: STS-Spektren von χ - Fe_2O_3 -Nanopartikeln.

Als dritte oxidierte Nanopartikelphase wurden die γ - Fe_2O_3 -Nanopartikel untersucht. In Abbildung 5.13 sind einige Tunnelkennlinien dieser Phase dargestellt. Die Tunnelkennlinien der γ - Fe_2O_3 -Nanopartikel zeigen zwei verschiedene Werte für die Bandlücke. Das STM als lokale Sonde ermöglicht es, auf der Oberfläche desselben Nanopartikels unterschiedliche Orte zu spektroskopieren. So wurde bei der γ -Phase eine örtliche Variation der Bandlücke innerhalb eines Nanopartikels beobachtet. Bei den anderen Nanopartikelphasen war dies nicht der Fall. Die in Abbildung 5.13 gezeigten Tunnelkennlinien wurden an verschiedenen Oberflächenpositionen eines einzelnen Nanopartikels aufgenommen. Dazu wurde die Tunnelspitze um etwa 0.5 - 1.0 nm lateral versetzt. Die zwei ermittelten Bandlücken betragen $1.3 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ und $2.0 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$. Der Wert von etwa 2.0 eV korrespondiert mit der Bandlücke einer makroskopischen γ - Fe_2O_3 -Probe von 2.0 eV. Daneben fällt auf, dass der zweite beobachtete Wert der Bandlücke von 1.3 eV bereits bei den χ - Fe_2O_3 -Nanopartikeln gefunden wurde. In Kapitel 3.4 wurde die Kristallstruktur von γ - Fe_2O_3 beschrieben. Dieses Eisenoxid weist intrinsische Defekte in Form statistisch verteilter kationischer Fehlstellen auf. Ein derart defektreiche Struktur könnte wiederum Oberflächenzustände induzieren oder örtlich variierende Rekonstruktionen

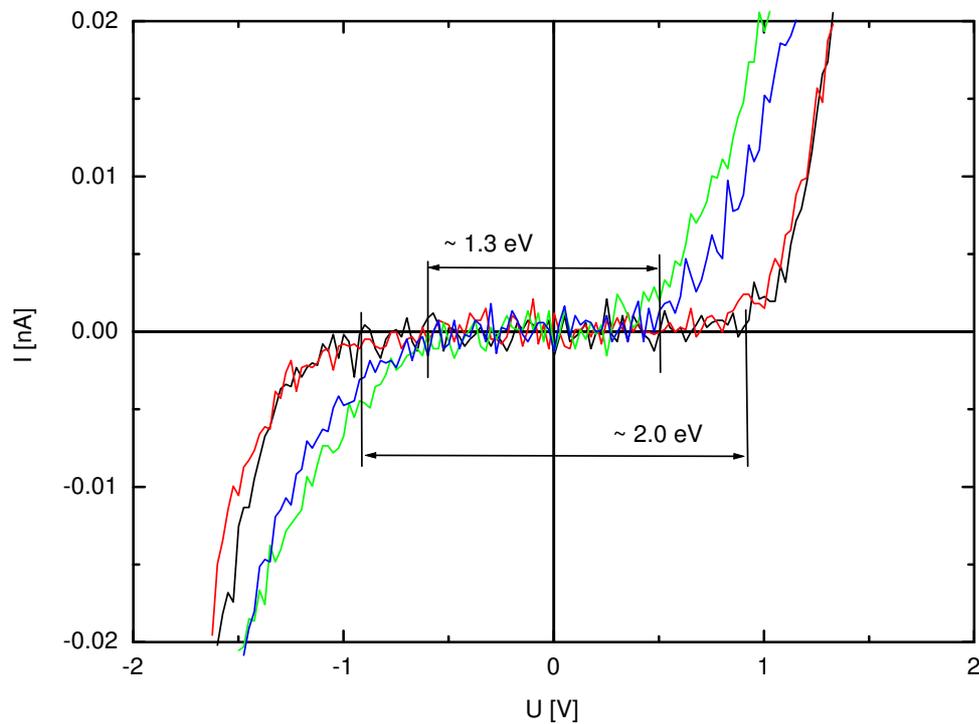


Abbildung 5.13: STS-Spektren von γ - Fe_2O_3 -Nanopartikeln.

auslösen, welche die beiden beobachteten Bandlücken bedingen. Beispielsweise wurde in [Preisinger02] gezeigt, dass unterschiedlich rekonstruierte Oberflächenbereiche desselben Kristalls metallisches beziehungsweise isolierendes Verhalten aufweisen können.

Reduzierte Nanopartikel

Auch die reduzierten Nanopartikelphasen wurden mittels STS untersucht. Die Präparationsparameter entsprechen wiederum denen der XPS- und STM-Messungen. Als Ausgangsphase vor der Reduktion wurden wieder die χ - Fe_2O_3 -Nanopartikel verwendet. Im ersten Reduktionsschritt wurden die Nanopartikel bei 400°C für zwei Stunden reduziert. Die so präparierte Phase zeigt in den XPS-Messungen eine FeO-artige Charakteristik. In Abbildung 5.14 sind die entsprechenden Tunnelkennlinien vor und nach der Reduktion dargestellt. Hier ist leicht zu erkennen, dass die Größe der Bandlücke durch die Reduktion nicht verändert wird, sie beträgt weiterhin $1.3 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$. Eine makroskopische FeO-Probe zeigt eine Bandlücke von 2.3 eV . Die gemessene Bandlücke korrespondiert somit nicht mit dem erwarteten Wert. Eine Diskussion der Ergebnisse in Relation mit noch folgenden Resultaten erfolgt in Kapitel 5.5.

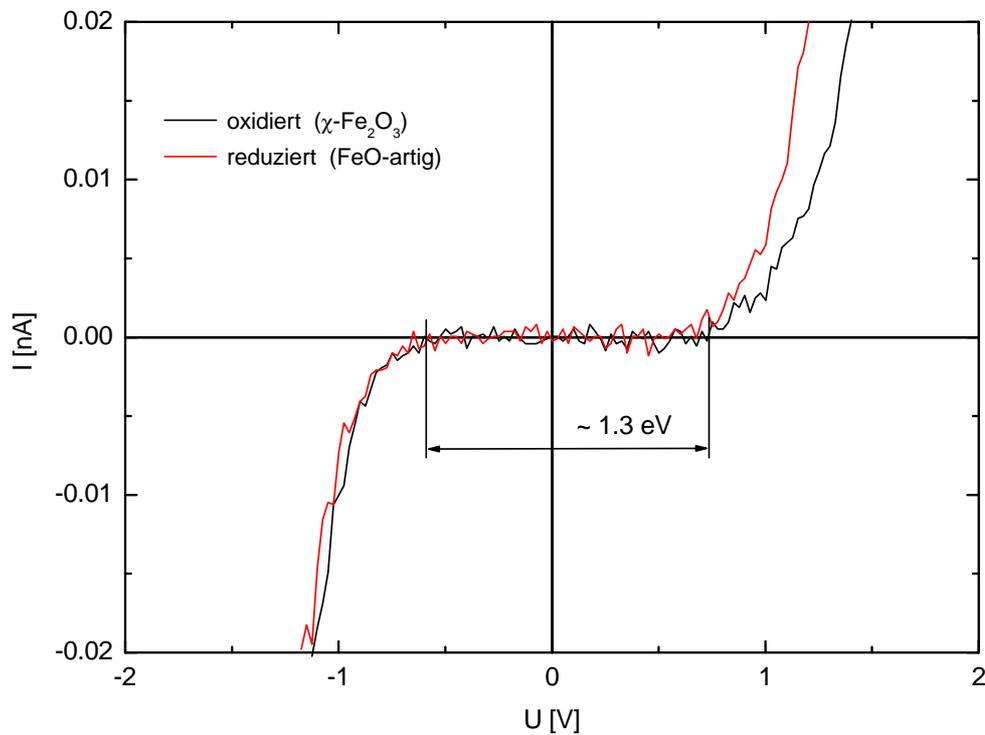


Abbildung 5.14: STIS-Spektren der bei 400°C reduzierten Nanopartikel (FeO-artig) und der χ -Fe₂O₃-Ausgangsphase.

Eine weitere Reduktion der Nanopartikel bei hoher Temperatur (560°C) führt zu einer deutlichen Änderung der Spektren. In Abbildung 5.15 sind einige Tunnelspektren dargestellt, die an den teilweise rechteckig erscheinenden Partikeln des STM-Bildes in Abbildung 5.10 oben aufgenommen wurden. Die Tunnelkennlinien weisen nunmehr keine Bandlücke auf, sondern zeigen wie das HOPG-Substrat metallisches Verhalten. Diese Feststellung untermauert die in Kapitel 5.1.2 getroffenen Folgerungen, dass beim zweiten Reduktionsschritt ein Teil der Nanopartikel in Magnetit (Fe₃O₄) und elementares Eisen umgewandelt wird. Die beobachteten Tunnelspektren korrespondieren mit diesen beiden Stoffen, da die Spektren im Ursprung eine Steigung größer Null und damit metallisches Verhalten zeigen. Betrachtet man den Bereich um den Ursprung genauer, so ist dort ein relativ flaches Einmünden der Kurve zu erkennen, was auf eine geringe Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie hindeutet. Dies könnte ein Hinweis auf das Vorliegen von Magnetit sein. In Photoemissionsmessungen an Magnetit wurde gefunden, dass selbst in der metallischen Hochtemperaturphase im Bereich der Fermienergie nur sehr kleine Zustandsdichten oder sogar eine geringe Bandlücke auftreten [Schrupp05, Park97, Chainani95].

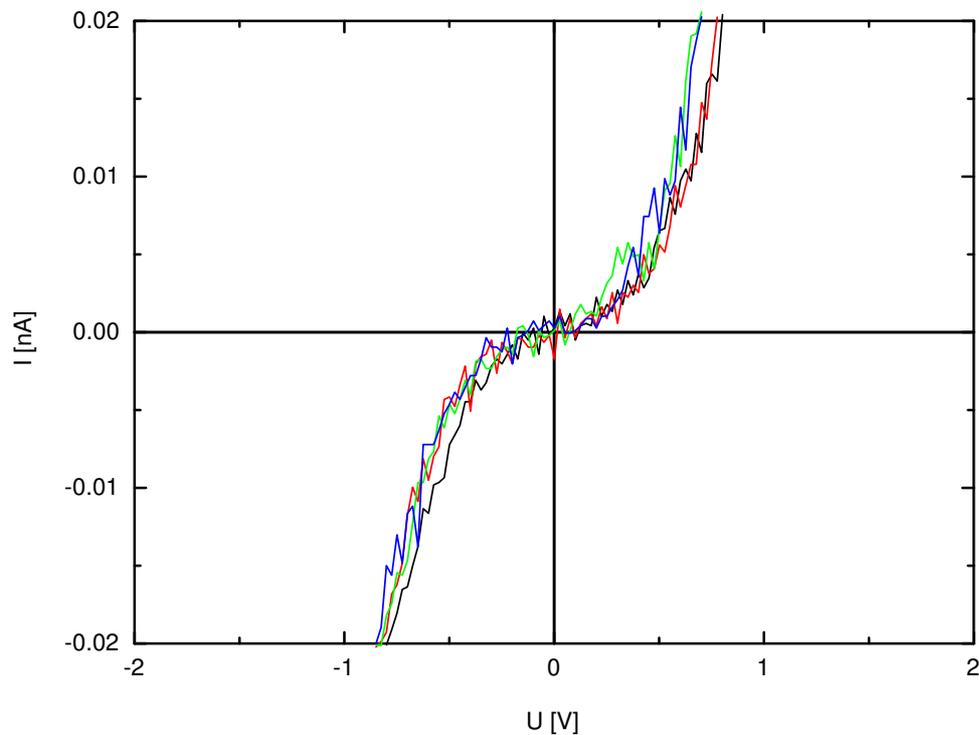


Abbildung 5.15: STS-Spektren der bei 560°C reduzierten Nanopartikel.

Dabei spricht man von einem so genannten „Pseudogap“. Genauere Aussagen zu den hier erhaltenen Spektren können jedoch nicht getroffen werden, da der relevante Bereich durch ein zu hohes Rauschen maskiert wird. Die sichere Identifizierung der betrachteten Partikel als Magnetit oder Eisen ist anhand der gezeigten Spektren nicht möglich. Dazu wäre ein Kühlen der Probe auf unter 120 K notwendig, um die dann bei Magnetit vorhandene Bandlücke eindeutig darzustellen [Poddar03, Poddar02]. Zudem ist ein quantitativer Vergleich der hier gewonnenen Tunnelspektren mit denen von Poddar [Poddar02] aufgrund der stark unterschiedlichen Tunnelparameter - etwa drei Größenordnungen beim Tunnelstrom - nicht sinnvoll.

Daneben ist noch anzumerken, dass die in Abbildung 5.15 gezeigten Daten eine schlechtere Statistik als die zuvor betrachteten Spektren der Nanopartikel aufweisen. Nur etwa 50% der Tunnelkennlinien waren in diesem Fall verwertbar, zeigten also reproduzierbar metallisches Verhalten. Die ungünstige Statistik ist vermutlich damit zu begründen, dass bei hohen Heiztemperaturen die zuvor über die gesamte Oberfläche verteilten Adsorbatatome (Kontaminationen) auf den Partikeln koagulieren und so einen größeren Teil der relevanten Oberfläche bedecken. Beispielsweise wurde an einkristallinen Sili-

ziuumoberflächen gefunden, dass im UHV adsorbierte Kontaminationen nach dem Heizen dreidimensionale Inseln bilden, die erst bei weiterer Temperaturerhöhung abdampfen können [Swartzentruber89]. So kann auch nicht ganz ausgeschlossen werden, dass einige der in Abbildung 5.10 dargestellten Partikel - aber unwahrscheinlich die Rechteckigen - koagulierte Kontaminationen darstellen. Weiter besteht die Möglichkeit, dass in einigen Partikeln noch keine reinen Phasen vorliegen, sondern verschieden große Anteile oder Übergangsstrukturen der beteiligten Eisenoxide (FeO und Fe_3O_4), was wiederum zu nicht reproduzierbaren Tunnelkennlinien führt. Trotz dieser Unsicherheiten sind die gewonnenen Ergebnisse sinnvoll und korrespondieren mit den Resultaten der XPS-Untersuchungen.

5.4 Optische Spektroskopie

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die elektronischen Eigenschaften der Eisenoxid-Nanopartikel mittels Rastertunnelspektroskopie untersucht. Dazu ist nochmals zu betonen, dass STS eine sehr oberflächenempfindliche Methode darstellt. STS zeigt die elektronischen Eigenschaften der obersten Atomlagen einer Probe. Somit können die im letzten Abschnitt gewonnenen Ergebnisse in hohem Maße durch Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel dominiert sein. In der dortigen Diskussion wurde bereits mehrmals das Auftreten von Oberflächenzuständen in den Tunnelspektren in Betracht gezogen, um Abweichungen vom erwarteten makroskopischen Verhalten zu erklären. Um zu prüfen, ob die mittels STS bestimmten elektronischen Eigenschaften auch für das Volumen der Nanopartikel relevant sind, ist der Vergleich mit einer volumensensitiven Technik erforderlich. Dies lässt sich durch optische Spektroskopie realisieren, da dabei das gesamte Volumen der Nanopartikel durchstrahlt wird. So spiegeln die damit gewonnenen Daten vorwiegend die Volumeneigenschaften der Partikel wieder.

Die im Folgenden vorgestellten optischen Untersuchungen wurden an drei oxidierten Nanopartikelphasen (α -, χ - und amorphes Fe_2O_3) mittels Fourier-Transform-Spektroskopie durchgeführt. Die reduzierten Phasen konnten wegen des unvermeidlichen Luftkontakts nicht mittels optischer Spektroskopie untersucht werden (siehe Kapitel 5.1.2). Da es mit der optischen Spektroskopie nicht möglich ist, Nanopartikelmonolagen zu untersuchen, erfolgte die Analyse an dicken Nanopartikelproben. Somit konnte hier als dritte Nanopartikelphase kein γ - Fe_2O_3 analysiert werden, sondern eine amorphe Form des Fe_2O_3 (siehe Kapitel 4.3). Die beiden letztgenannten Phasen gehen aus denselben Präparationsparametern hervor. Im Falle einer Monolage entsteht dabei γ - Fe_2O_3 ,

wohingegen dicke Proben keine Kristallinität zeigen. Die Nanopartikelproben einiger Hundert Nanometer Dicke wurden in Transmissionsgeometrie vermessen und die Transmission in Abhängigkeit der Photonenenergie bestimmt. Die experimentielle Durchführung erfolgte am Lehrstuhl für Experimentalphysik V der Universität Augsburg an einem *Bruker IFS 66v/S*-Spektrometer. Grundlagen zur Fourier-Transform-Spektroskopie und der Aufbau des verwendeten Spektrometers sind in [Mayr02] zu finden.

Um einen großen Spektralbereich abbilden zu können, ist die Verwendung verschiedener Detektoren nötig. Je nach Energiebereich werden dabei Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Bandlücken eingesetzt. Der gesamte untersuchte Spektralbereich teilt sich so grob in drei Abschnitte: MCT⁶-Detektor: $E < 1.0$ eV, Si-Diode: $1.0 < E < 2.25$ eV und GaP-Detektor: $E > 2.25$ eV, $E =$ Photonenenergie. Die unterschiedlichen Spektralbereiche der verwendeten Detektoren sind in den folgenden Abbildungen (5.16, 5.17 und 5.18) durch verschiedene farbliche Darstellungen gekennzeichnet. An den energetischen Randbereichen der Detektoren - in den Diagrammen mit D gekennzeichnet - zeigt sich ein hohes Rauschen und die Aussagekraft der Spektren wird minimal. Aufgrund der Charakteristik des jeweiligen Detektors ist außerdem zu beachten, dass an den Randbereichen die Steigungen der von nieder- und hochenergetischer Seite aufeinander treffenden Kurven verschieden sein können.

In Abbildung 5.16 ist die optische Transmission der α -Fe₂O₃-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt. Die Kurve zeigt im Wesentlichen eine mit steigender Photonenenergie sinkende Transmission. Ab einer Photonenenergie von circa 2.0 eV - im Diagramm mit G indiziert - ist ein deutlich stärkeres Abfallen der Transmission auszumachen, wobei diese schließlich asymptotisch gegen Null tendiert. Der stärkere Abfall der Transmission bei etwa 2.0 eV zeigt die Bandlücke der Nanopartikel, da Photonen größerer Energie nun zunehmend absorbiert werden. Das lokale Maximum der Transmission bei etwa 2.9 eV weist auf einen weiteren optischen Übergang hin. Aufgrund der verwendeten Methode ist der Wert von 2.0 eV für die Bandlücke als Volumeneigenschaft der Partikel zu interpretieren. Das Ergebnis ist im Rahmen der Ableseunsicherheit konsistent mit dem Literaturwert von 2.2 eV und dem mittels STS bestimmten Wert von 2.0 eV. Zum Ablesen der Bandlücke aus den Spektren ist anzumerken, dass in der Literatur weitergehende analytische Methoden zu finden sind, die eine mehr quantitative Bestimmung der Bandlücke anhand der Daten ermöglichen sollen [Chakrabarti04, Avila-García03, El-Shair92, Pankove75]. Diese Methoden

⁶MCT = Mercury Cadmium Telluride

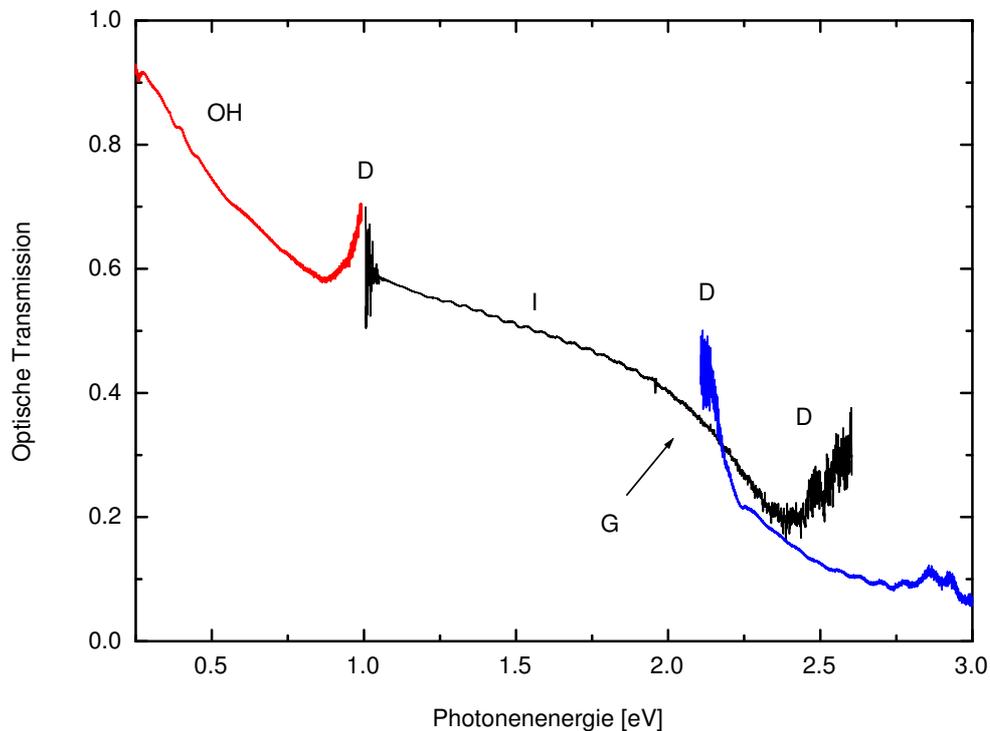


Abbildung 5.16: *Optische Transmission der α - Fe_2O_3 -Nanopartikel. Der Spektralbereich ist aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Detektoren in drei Abschnitte mit verschiedener farblicher Darstellung unterteilt.*

führen bei den vorliegenden Spektren jedoch zu keinen genaueren und zusätzlichen Informationen und werden somit auch nicht herangezogen. Die durch das einfache Ablesen aus den Spektren erhaltenen Informationen zur Bandlücke sind zum Verständnis und Interpretation der zugrundeliegenden Physik im Rahmen dieser Arbeit völlig ausreichend.

An dieser Stelle sei bereits auf die schwach erkennbaren Strukturen (*OH*) unterhalb von 0.5 eV Photonenenergie hingewiesen. Diese werden später noch genauer betrachtet. Daneben ist in einigen Bereichen eine wellenförmige Modulation auf den Spektren zu erkennen (*I*), die aufgrund eines Interferenzeffekts an der dünnen Schicht von Nanopartikeln zu Stande kommt.

Die optische Transmission der χ - Fe_2O_3 -Nanopartikel, die eine Übergangsphase zwischen der γ - und α - Fe_2O_3 -Phase darstellen, ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Wie im zuvor betrachteten Spektrum wird auch hier ein deutliches Abfallen der Transmission bei circa 2.0 eV (*G1*) beobachtet, welche sich dann asymptotisch der Null annähert. Dieses Charakteristikum zeigt wiederum - im Sinne einer Volumeneigenschaft - die Bandlücke der Nanopartikel.

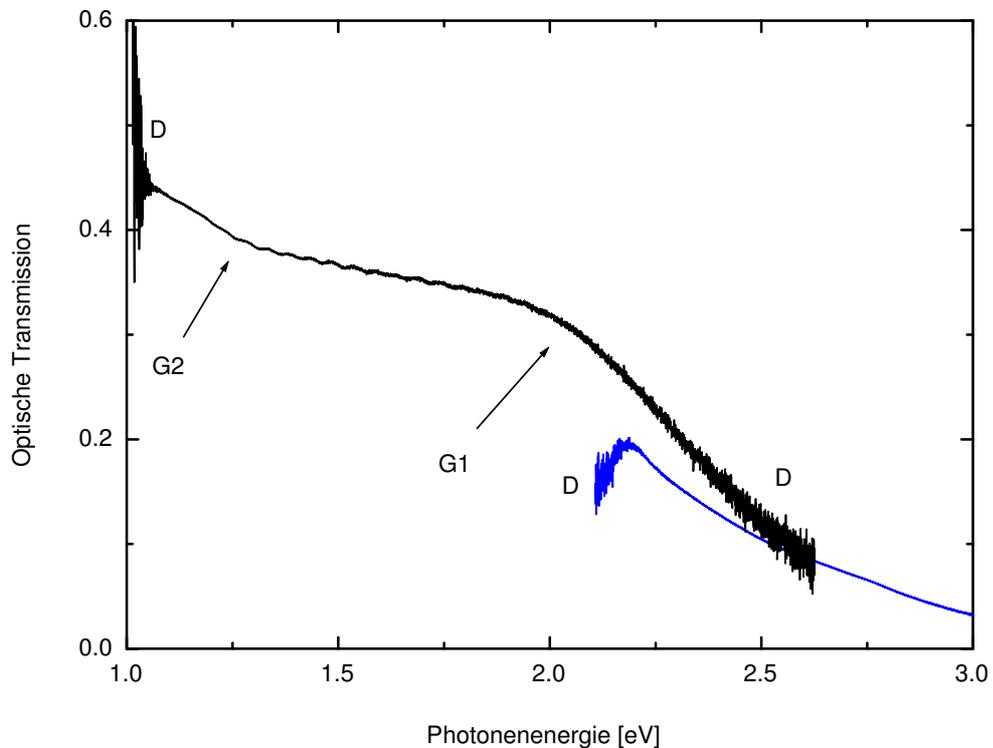


Abbildung 5.17: *Optische Transmission der χ - Fe_2O_3 -Nanopartikel.*

Zusätzlich fällt bei etwa 1.3 eV eine Änderung der Steigung (*G2*) auf, die allerdings deutlich geringer ausgeprägt ist als die spektrale Variation bei 2.0 eV. Mittels STS wurde bei dieser Nanopartikelphase eine Bandlücke von 1.3 eV gefunden. Volumen- und oberflächensensitive Methoden führen hier also zu unterschiedlichen Resultaten. Eine weiterführende Diskussion und Interpretation der Ergebnisse erfolgt am Ende dieses Kapitels. Für den Spektralbereich unterhalb von 1.0 eV liegen bei dieser Phase keine vergleichbaren Messungen vor, was für die weitere Betrachtung jedoch ohne Belang ist.

Schließlich wird noch auf die optischen Eigenschaften der amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel eingegangen. Wie bereits Eingangs angesprochen, liegt hier im Gegensatz zu den zuvor betrachteten α - und χ - Fe_2O_3 -Phasen keine Monolage in der selben Phase vor. Somit ist hier kein Vergleich der Ergebnisse aus optischer Spektroskopie und STS möglich. In Abbildung 5.18 ist die optische Transmission der amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel dargestellt. Im Vergleich mit den zuvor gezeigten Spektren zeigt sich hier ebenfalls ein Charakteristikum bei circa 1.3 eV (*G2*). Bei einer Photonenenergie von 2.0 eV (*G1*) ist hier jedoch kein eindeutiges Abfallen der Transmission zu beobachten. Nur der Detektor des hochenergetischen Bereichs zeigt hier ein Abfallen, was jedoch in

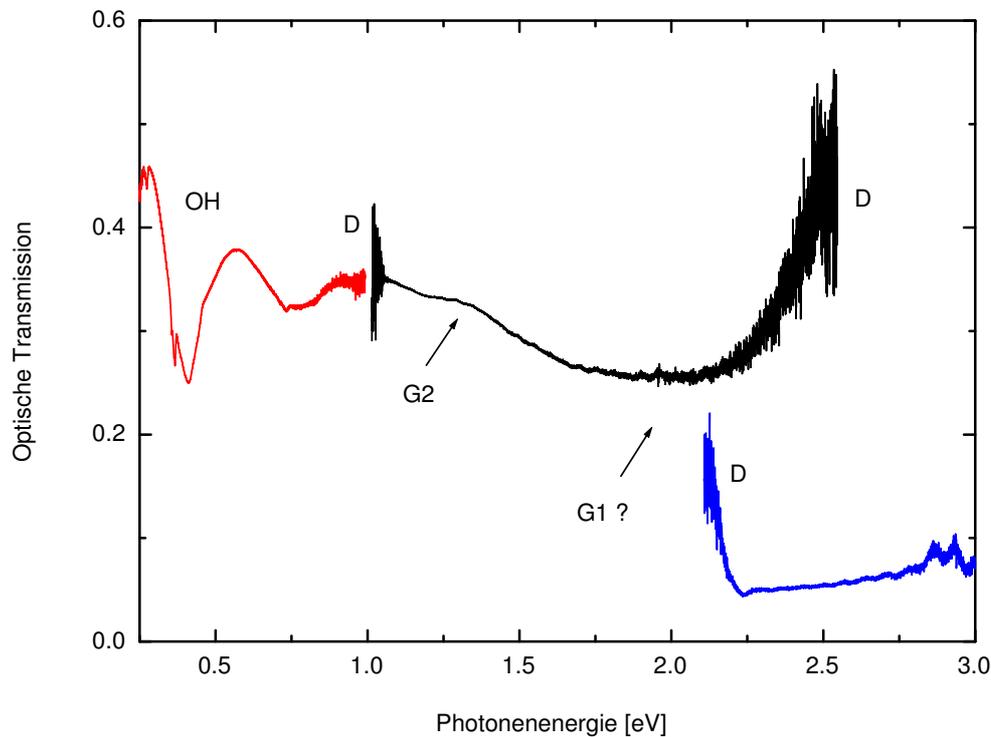


Abbildung 5.18: *Optische Transmission der amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel.*

dessen Grenzbereich liegt und so mit Unsicherheiten belastet ist. Der starke Anstieg des mittleren Spektralbereichs bei hohen Energien ist vermutlich auf den optischen Übergang bei circa 2.9 eV zurückzuführen, welcher sich im Grenzbereich des mittleren Detektors überhöht abzeichnet und so mögliche Charakteristika bei 2.0 eV maskiert. Ähnliches kann auch bei der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase in Abbildung 5.16 beobachtet werden. Daneben ist bei einer amorphen Struktur der Nanopartikel davon auszugehen, dass spektrale Charakteristika wie eine Bandlücke deutlich schwächer ausgeprägt sind als bei Partikeln höherer Kristallinität. Strukturelle und thermische Unordnung können die Breite optischer Übergänge deutlich erhöhen [Chakrabarti04]. Im Falle der amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel lassen sich also keine eindeutigen Aussagen zu einer Bandlücke treffen. Anhand der vorliegenden Daten lässt sich über einen Wert von 2.0 eV für die Bandlücke nur spekulieren.

Des Weiteren fällt hier auf, dass die mit *OH* bezeichneten Strukturen unterhalb von 0.5 eV Photonenergie wesentlich stärker als bei der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase (Abbildung 5.16) ausgeprägt sind. Umgerechnet in die für die Infrarotspektroskopie übliche Einheit, entspricht deren energetische Lage etwa 2800 - 3700 cm^{-1} (Wellenzahlen, $1000 \text{ cm}^{-1} \cong 0.124 \text{ eV}$). Ein Vergleich mit Infrarot-

spektren verschiedener Eisenoxide zeigt, dass diese Strukturen charakteristisch für Streckenschwingungen von strukturellen und an die Oberfläche gebundenen Hydroxylgruppen (-OH) sind [Cornell03]. Zum einen lässt sich daraus folgern, dass durch das Ausheizen bei 300°C für eine Stunde (Präparationsparameter der amorphen Fe₂O₃-Nanopartikel) nicht alle OH-Gruppen der ursprünglichen Ferrihydritstruktur entfernt werden. Zum anderen ist die Oberfläche dieser amorphen Nanopartikelphase wohl möglich mit adsorbierten OH-Gruppen bedeckt, woran sich durch Wasserstoffbrückenbindung weitere Wassermoleküle anlagern können. Das Heizen bei höherer Temperatur (400°C, 5h ⇒ α-Fe₂O₃) führt zur Entfernung der OH-Gruppen aus der Struktur und zu deren Desorption, was ein Vergleich mit dem Spektrum der α-Fe₂O₃-Phase zeigt. Dabei ist zu anzumerken, dass Oberflächenhydroxylgruppen bei allen Eisenoxiden gefunden werden, auch wenn diese keine strukturellen OH-Gruppen aufweisen.

Der hohe Anteil an Oberflächenhydroxylgruppen der amorphen Fe₂O₃-Nanopartikel lässt sich auf deren strukturelle und elektronische Eigenschaften zurückführen. Dadurch kann die Adsorption solcher Spezies begünstigt werden. Oberflächenplätze weisen an sich schon eine geringere Koordination als Volumenplätze auf. Durch Defekte wie Stufen, Adatome oder Fehlstellen wird diese ungesättigte Koordination weiter verstärkt. So lässt sich folgern, dass an defektreichen Oberflächen mit hohen Adsorbatkonzentrationen zu rechnen ist, um die große Zahl an unkoordinierten Plätzen abzusättigen. Bei einer amorphen Struktur kann davon ausgegangen werden, dass solche Effekte besonders stark zum Tragen kommen. Defektreiche Oberflächen können auch bei katalytischen Prozessen von hoher Bedeutung sein. So wurde zum Beispiel bei α-Fe₂O₃-Schichten gefunden, dass Oberflächendefekte für die Konversion von Ethylbenzol zu Styren von wesentlicher Bedeutung sind [Kuhrs00]. Neben diesen strukturellen Überlegungen sind auch die elektronischen Eigenschaften einer Oberfläche bei der Adsorption von Molekülen und katalytischen Prozessen zu betrachten. Weist die Oberfläche eine geringe Bandlücke auf, kann ein orbitaler Überlapp und somit ein Ladungstransfer zwischen dem leeren Leitungsband der Oberfläche und den besetzten Molekülorbitalen des Adsorbats zu Stande kommen. Durch diesen Ladungstransfer kann sich eine chemische Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche ausbilden. Dies korrespondiert zum vergleichsweise niederenergetischen optischen Übergang bei 1.3 eV der amorphen Phase und eine somit mögliche hohe Adsorbatkonzentration. Im Gegensatz dazu ist im Falle einer hohen Bandlücke die Adsorption durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche bestimmt, da dann kein bedeutender Ladungstransfer zwischen den hochenergetischen Leitungsbändern der Oberfläche und den niederenergetischen Molekülorbita-

len des Adsorbats möglich ist [Weiss02]. Der Ladungstransfer zwischen der Oberfläche eines Nanopartikels und adsorbierter Moleküle stellt zudem einen wesentlichen Punkt bei photokatalytischen Prozessen dar [Beydoun99].

5.5 Interpretationen zur elektronischen Struktur

Bei der Untersuchung der elektronischen Bandlücke der Eisenoxid-Nanopartikel mittels Rastertunnelspektroskopie wurden bei allen Phasen mit Ausnahme der α - Fe_2O_3 -Nanopartikel Abweichungen im Vergleich zu den erwarteten Bandlücken von makroskopischen Proben gefunden. Wie bereits angesprochen, können die Unterschiede auf Oberflächeneffekte zurückgeführt werden, welche die Tunnelspektren dominieren. Zur Unterscheidung von Oberflächen- und Volumeneigenschaften wurden die Nanopartikel auch mit optischer Spektroskopie untersucht. In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse aus STS und optischer Spektroskopie zusammengefasst. Die mittels STS gewonnenen Werte geben die Oberflächenbandlücken der Nanopartikel wieder (siehe Kapitel 5.3). Daneben sind die energetischen Positionen der wesentlichen spektralen Charakteristika aus der optischen Spektroskopie eingetragen. Die dabei als Volumenbandlücken der Nanopartikel identifizierten Werte sind dick hervorgehoben (siehe Kapitel 5.4). Im Folgenden werden die Resultate der beiden Methoden miteinander verglichen und diskutiert.

	STS	optische Spektroskopie
α - Fe_2O_3	2.0 eV	2.0 eV
χ - Fe_2O_3	1.3 eV	1.3 eV, 2.0 eV
γ - Fe_2O_3	1.3 eV, 2.0 eV	—
amorphes Fe_2O_3	—	1.3 eV, (2.0 eV ?)
FeO-artig	1.3 eV	—

Tabelle 5.1: Resultate von STS und optischer Spektroskopie der unterschiedlichen Nanopartikelphasen. STS gibt die Größe der Oberflächenbandlücke der Nanopartikel wieder. Die mittels optischer Spektroskopie gefundenen Volumenbandlücken der Nanopartikel sind dick eingetragen.

Die α - Fe_2O_3 -Nanopartikel zeigten im Tunnelspektrum und in der optischen Spektroskopie eine Bandlücke von circa 2.0 eV. Im Rahmen des Fehlers sind diese Resultate konsistent mit dem Literaturwert von 2.2 eV. Im Eisen-

Sauerstoffsystem stellt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ die einzige unter Normalbedingungen thermodynamisch stabile Phase dar. Auch bei allen in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikelphasen geht $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Endprodukt nach langem Heizen an Luft hervor. Bei der thermodynamisch stabilen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase kann davon ausgegangen werden, dass diese vergleichsweise wenig Defekte im Volumen und an der Oberfläche aufweist. Dies begründet auch das klare Bild, was sich aus den Resultaten von STS und optischer Spektroskopie ergibt.

Im Gegensatz dazu sind bei den γ -, χ - und reduzierten Fe_2O_3 -Nanopartikeln die mittels STS gewonnenen elektronischen Eigenschaften stark durch Defekte beeinflusst. Bei den $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln wurden durch STS zwei unterschiedliche Werte für die Bandlücke, 1.3 eV und 2.0 eV, gefunden. Diese beiden Werte traten innerhalb eines einzelnen Nanopartikels an unterschiedlichen Oberflächenpositionen auf. Wie bereits in Kapitel 5.3 ausgeführt, liegt eine Erklärung in den intrinsisch vorhandenen Fehlstellen im $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ein Vergleich dieser STS-Resultate mit Ergebnissen aus optischer Spektroskopie ist nicht möglich, da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nicht als dicke Probe präpariert werden konnte. Jedoch zeigten die im Sinne der Präparation verwandten amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel (siehe Kapitel 4.3) im Transmissionsspektrum ebenso ein Charakteristikum bei 1.3 eV.

Bei den $\chi\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln, die eine Übergangsstruktur zwischen der γ - und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase darstellen, ist aufgrund der undefinierten Struktur wahrscheinlich mit hohen Defektkonzentrationen an Oberfläche und im Volumen zu rechnen. Wie bereits in Kapitel 5.3 angesprochen, ist der mittels STS festgestellte ungewöhnliche Wert der Bandlücke von 1.3 eV vermutlich auf defektinduzierte Oberflächenzustände oder eine Oberflächenrekonstruktion zurückzuführen. Von Interesse ist nun der Vergleich mit den Ergebnissen der optischen Spektroskopie. Dort wird für das Volumen der $\chi\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel eine eindeutige Bandlücke von 2.0 eV gefunden. Desweiteren zeigt das Transmissionsspektrum eine Änderung der Steigung bei etwa 1.3 eV, die bei den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln nicht auftritt. Diese vergleichsweise geringe Steigungsvariation kann als ein zusätzlicher optischer Übergang gedeutet werden. Dieser steht aufgrund seiner energetischen Lage bei 1.3 eV vermutlich mit der elektronischen Oberflächenstruktur der Nanopartikel (aus STS) in Verbindung. Insgesamt betrachtet lässt sich folgern, dass die $\chi\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel im Volumen und an der Oberfläche unterschiedliche Bandlücken zeigen. Für das Volumen wird der mit vielen Eisenoxiden korrespondierende Wert von 2.0 eV gefunden, für die Oberfläche ein Wert von 1.3 eV. Die hier aufgezeigte *core-shell*-Struktur der Bandlücke kann für die photokatalytischen Eigenschaften solcher Partikel von großer Bedeutung sein. Im Rahmen der Erforschung des

photokatalytischen Verhaltens von Nanopartikeln werden bereits gezielt solche *dualen Halbleitersysteme* entwickelt, um die Photoaktivität der Partikel zu erhöhen [Beydoun99]. Diese Halbleitersysteme dienen zur Verbesserung der Ladungsseparation nach der Anregung und sollen so die Rekombination der Ladungsträger minimieren. Bei entsprechender Lage der Energieniveaus erfolgt dabei beispielsweise nach der Anregung des Elektrons im ersten Halbleiter eine Injektion in ein tiefer liegendes Leitungsband des zweiten Halbleiters, was die Trennung von Elektron und Loch ermöglichen kann.

Eine Betrachtung der Reduktionsexperimente gibt einen weiteren Hinweis darauf, dass die Bandlücke von 1.3 eV auf einen Oberflächeneffekt zurückgeführt werden kann. Die erste reduzierte Nanopartikelphase (400°C, 2h) wurde mittels XPS als FeO-artig identifiziert. Im Tunnelspektrum zeigten diese Nanopartikel eine Bandlücke von 1.3 eV. Auch die Ausgangsphase vor der Reduktion, χ -Fe₂O₃, wies eine Bandlücke von 1.3 eV auf, wie aus Abbildung 5.14 ersichtlich. Durch die Reduktion werden die mittels STS zugänglichen elektronischen Oberflächeneigenschaften also nicht verändert. Demgegenüber zeigt ein Vergleich der XPS-Spektren vor und nach der Reduktion, siehe Abbildung 5.5, einen wesentlichen Unterschied in der elektronischen Struktur. Zum weiteren Verständnis der Resultate wird nun die Informationstiefe der jeweiligen Methode näher betrachtet. Bekannterweise stellt STS eine sehr oberflächenempfindliche Methode dar, die nur die oberste Atomlage einer Probe analysieren kann. Demgegenüber beträgt bei XPS die Austrittstiefe der Fe2p-Photoelektronen etwa ein Nanometer. Unter der Annahme eines Partikeldurchmessers von 6.5 nm, einem Eisengehalt von 2250 Atomen und der Fe₂O₃-Stöchiometrie ergibt eine einfache Abschätzung, dass circa 33% aller Atome eines Nanopartikels mittels XPS zugänglich sind, während STS nur etwa 11% aller Atome detektieren kann. Bezüglich der untersuchten Nanopartikel ist XPS also deutlich volumensensitiver als STS. Die XPS-Spektren sind somit von den Volumeneigenschaften der Nanopartikel dominiert, worin sich eine deutliche Reduktion abzeichnet. Diese Änderung der elektronischen Volumeneigenschaften hat auf die Tunnelspektren offensichtlich keinen Einfluss. Die mittels STS zugängliche elektronische Struktur der Oberfläche wird durch den Reduktionsprozess also nicht verändert. Hier dominieren die Oberflächeneigenschaften in den Tunnelspektren. Insgesamt betrachtet lässt sich auch hier folgern, dass die Tunnelspektren stark durch die Oberflächenstruktur der Nanopartikel beeinflusst sind. Dieses Resultat korrespondiert mit den obigen Folgerungen zu den χ -Fe₂O₃-Nanopartikeln. Bei diesen kann die Bandlücke von 1.3 eV einem Oberflächeneffekt zugeschrieben werden, während das Volumen eine andere elektronische Struktur aufweisen kann.

Ein Überblick über alle Ergebnisse zeigt, dass bei den unterschiedlichen Nanopartikelphasen oftmals der Wert von 1.3 eV für die Oberflächenbandlücke auftritt. Dies wird auch durch die optischen Messungen bestätigt. So stellt sich die Frage, ob dieser Wert auch im Allgemeinen ein Charakteristikum für bestimmte Oberflächenzustände der Eisenoxide darstellt. Somit wäre es von Interesse, einen Vergleich mit der elektronischen Oberflächenstruktur verschiedener Eisenoxide in deren makroskopischen Form anzustellen. In der Literatur sind zwar zahlreiche STM-Untersuchungen an einkristallinen Oberflächen der Eisenoxide zu finden [Lemire05, Weiss02, Chambers99, Wang98, Condon95], jedoch keine Analyse der elektronischen Struktur mittels STS. Eine Ausnahme bilden dabei die schon in Kapitel 5.3 genannten Messungen an Magnetit-Nanopartikeln [Poddar03, Poddar02]. Je nach Präparationsparametern konnten bei den einkristallinen Eisenoxiden verschiedene Oberflächenstrukturen und -rekonstruktionen gefunden werden. Dies gibt Anlass zu vermuten, dass damit auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften verbunden sind. Zum Beispiel wurde im Falle des V_2O_3 die Abhängigkeit der elektronischen von der atomaren Oberflächenstruktur bereits nachgewiesen [Preisinger04].

Die wohl wichtigste Erkenntnis der vorgestellten Ergebnisse liegt darin, dass je nach präparierter Eisenoxidphase deutliche Unterschiede in der elektronischen Oberflächenstruktur der Nanopartikel vorliegen können. Damit ist es auf einfachem Wege möglich, die für eine zukünftige Anwendung gewünschten elektronischen Eigenschaften der Nanopartikel in gewissem Umfang einzustellen.

6 Magnetische Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften der Eisenoxid-Nanopartikel vorgestellt. Im ersten Abschnitt erfolgt eine Darstellung der magnetischen Struktur der Partikel mittels Magnetischer Rasterkraftmikroskopie (MFM). Danach werden die Magnetisierungsmessungen an verschiedenen Probenmorphologien besprochen. Dabei wurden jeweils die amorphe und die α -Fe₂O₃-Phase in reiner Form sowie in einer SiO₂-Matrix untersucht. Aus der Literatur sind bereits zahlreiche magnetische Untersuchungen an den verschiedenen Phasen und Größen von Eisenoxid-Nanopartikeln bekannt, die im Laufe des Kapitels noch angesprochen werden. Von Interesse in dieser Arbeit war, ob die aus Ferritin hervorgehenden Eisenoxid-Nanopartikel ähnliche magnetische Eigenschaften und Phänomene zeigen wie entsprechende Nanopartikel eines herkömmlichen Präparationsweges. Mit Ausnahme des unbehandelten Ferritinmoleküls an sich [Makhlouf97, Kilcoyne95] wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals magnetische Untersuchungen an daraus präparierten Eisenoxid-Nanopartikeln durchgeführt.

6.1 Magnetische Rasterkraftmikroskopie

In Abbildung 6.1 sind eine AFM- und eine MFM-Aufnahme einer oxidierten Nanopartikelmonolage dargestellt. Die Aufnahmen sind für alle bis zu bei Temperaturen von 400°C oxidierten Nanopartikelmonolagen charakteristisch, also für die γ -, χ - und α -Fe₂O₃-Phase. Im oberen Bild ist die aus Kapitel 4.1.3 bekannte Topographie der Monolage gezeigt, im unteren Bild gibt die Phase das magnetische Signal an (siehe Kapitel 2.5). Der Wert der Phase ist als eine rein qualitative Größe zu werten, quantitative Aussagen lassen sich beim verwendeten Gerät daraus nicht ableiten. Bei der Topographie fällt auf, dass die abgebildeten Strukturen größer und unschärfer als die der entsprechenden Monolagen aus Kapitel 4.1.3 erscheinen. Dies liegt in der Verwendung der magnetisch beschichteten Spitze, deren Radius um etwa einen Faktor fünf größer als bei den gewöhnlich gebrauchten Spitzen ist. Daneben sind auf der Monola-

ge noch einzelne Kontaminationen in Form heller Strukturen zu erkennen, wie bereits in Kapitel 4.1.3 angesprochen.

Im magnetischen Bild sind an den entsprechenden topographischen Positionen der Nanopartikel schwache, undeutliche Strukturen auszumachen. Dabei ist zu betonen, dass dieses Bild tatsächlich nur die magnetischen Strukturen der Probe darstellt. Das Phasenbild wird mit angehobener magnetischer Spitze ohne Oberflächenkontakt aufgenommen (Kapitel 2.5). Wird derselbe Aufnahmemodus mit einer unmagnetischen Spitze betrieben, zeigt das Phasenbild keinerlei Strukturen. Das in den Löchern der Monolage zu erkennende HOPG-Substrat zeigt sich als glatte Unterlage, im Bereich der Partikel sind wolkenartige Strukturen zu auszumachen. Einzelne Partikel sind darin nicht mehr aufzulösen. Weiter fällt auf, dass sich vor allem die Ränder der Monolage vom Substrat abzeichnen.

Anhand der MFM-Aufnahme wird klar, dass die präparierten Eisenoxid-Nanopartikel mit der magnetischen Spitze wechselwirken. An dieser Stelle lässt sich über die Art der magnetischen Wechselwirkung jedoch nur spekulieren. Aus den vorangehenden AFM- und STM-Messungen ist bekannt, dass die hier abgebildeten Nanopartikel einen Durchmesser von unter 10 nm aufweisen. So lässt sich vermuten, dass die Partikel superparamagnetisches Verhalten zeigen können, sofern keine Interpartikelwechselwirkung vorliegt. Da das magnetische Moment eines Partikels im Vergleich mit dem der Spitze sehr klein ist, lassen sich die Partikelmomente durch die Spitze wohl möglich leicht ausrichten. Das magnetische Moment der Spitze wird mit 10^{-13} emu angegeben [DI02], das Moment eines intakten Ferritinmoleküls mit $345\mu_B$ [Makhlouf97], was 3.3×10^{-18} emu entspricht. Da das Bild zeilenweise aufgebaut wird, erfolgt bei der Vor- und Rückwärtsbewegung der Spitze jeweils ein Ausrichten oder Umklappen der magnetischen Momente der Partikel. Dies erklärt auch, dass vor allem die linke Kante der Monolage eine stärkere magnetische Wechselwirkung (in Form der höheren Bildhelligkeit) zeigt. Die magnetische Wechselwirkung ist beim Umklappen der Momente besonders groß, was beim Erreichen der Kante durch die Spitze einsetzt. Abgesehen von den Kanten zeigen die Partikel im Vergleich mit dem Substrat nur einen geringen magnetischen Kontrast, der sich in den wolkenartigen Strukturen ausdrückt. Nach jeder abgebildeten Scanzeile erfolgt ein Durchfahren der Zeile in anderer Richtung (was nicht dargestellt wird), wobei die Momente wieder in die entgegengesetzte Richtung umgeklappt werden. Danach erfolgt der Abbildungsprozess von Neuem. Die streifenartigen Strukturen im magnetischen Bild können dadurch entstehen, dass nicht bei jeder Scanzeile alle Partikel ummagnetisiert werden, ansonsten wäre ein gleichmäßigeres Erscheinungsbild zu erwarten. Neben dieser qualitati-

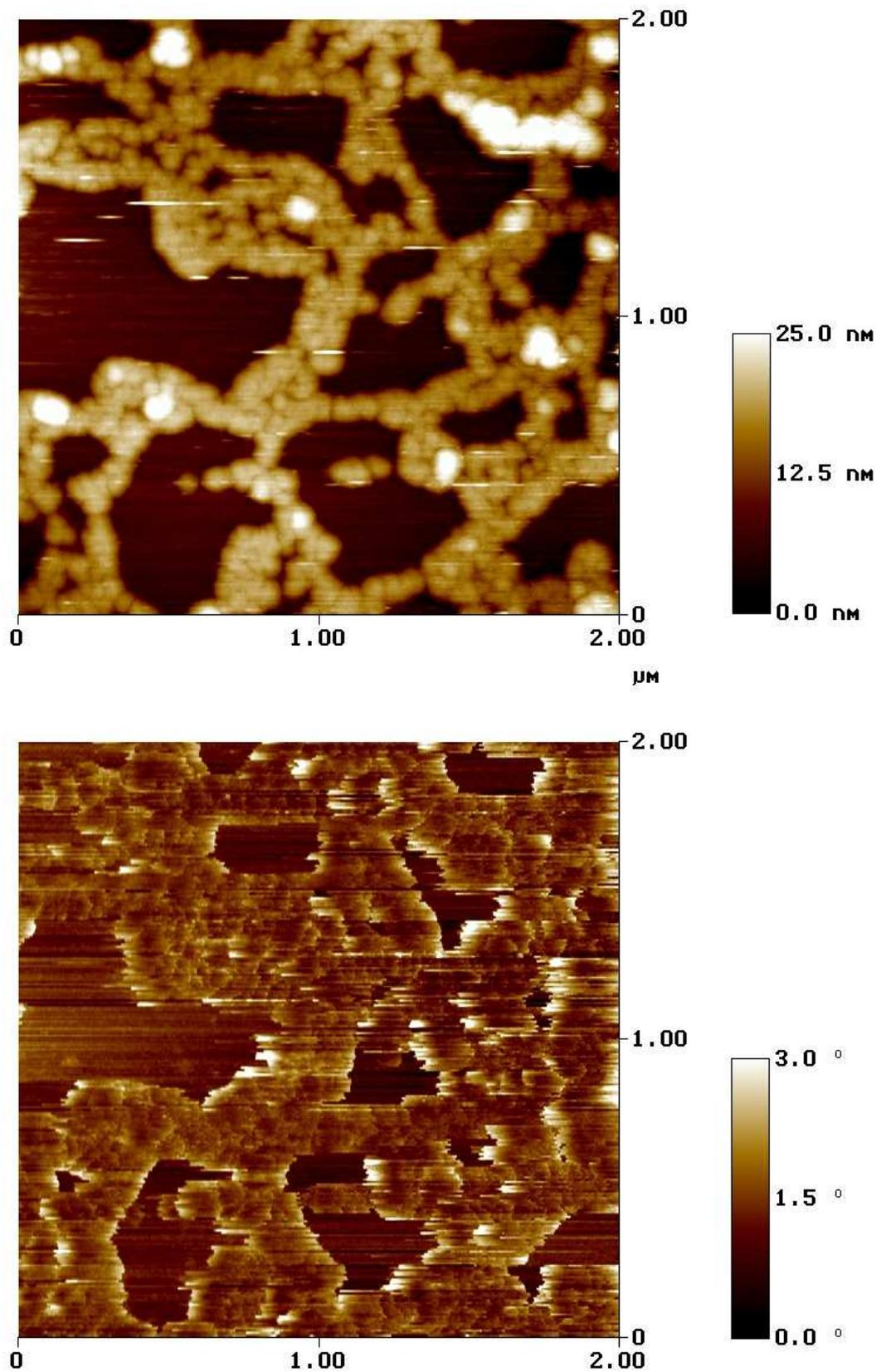


Abbildung 6.1: AFM- und MFM-Aufnahme einer oxidierten Nanopartikelmonolage. Das obere Bild zeigt die Topographie, unten ist das magnetische Signal dargestellt.

ven Bildinterpretation lassen sich mittels magnetischer Rasterkraftmikroskopie keine weiterführenden Aussagen zu den magnetischen Eigenschaften der Partikel treffen. Dazu wird in den folgenden Abschnitten eine genauere Analyse mittels Magnetisierungsmessungen durchgeführt.

6.2 Magnetisierungsmessungen

6.2.1 Nanopartikel ohne Matrix

In diesem Abschnitt werden die magnetischen Untersuchungen der amorphen und der α - Fe_2O_3 -Nanopartikel vorgestellt. Dazu wurden bei verschiedenen Temperaturen die Magnetisierung M der Probe in Abhängigkeit des äußeren Feldes H gemessen. Die Messungen wurden an einem SQUID¹ am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg durchgeführt. Die untersuchten Proben bestanden aus einer makroskopischen Menge (wenige Milligramm) der jeweiligen Nanopartikel in Form eines Pulvers.

Amorphe Fe_2O_3 -Nanopartikel

Abbildung 6.2 zeigt die Magnetisierungskurven $M(H)$ der amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel bei den Temperaturen 2 K und 50 K. Im oberen Diagramm ist der gesamte gemessene Bereich dargestellt, das untere Diagramm zeigt eine Vergrößerung des Ausschnitts um den Ursprung. Die Kurven zeigen bei verschiedener Temperatur deutliche Unterschiede. Die Magnetisierung beträgt bei einer Temperatur von 2 K bei großem Feld etwa 11.5 emu/g, während bei 50 K nur ein Wert von 4 emu/g erreicht wird. Weiter ist zu beobachten, dass die Magnetisierung selbst bei großen äußeren Feldern keine Sättigung erreicht. Ein Vergleich mit Literaturwerten für die Magnetisierung M amorpher Fe_2O_3 -Nanopartikel gibt eine gute Übereinstimmung. Dort werden bei Raumtemperatur für M Werte kleiner als 5 emu/g gefunden [Liao01, Cao97]. Für die hier gezeigte Eisenoxidphase liegen zwar keine Raumtemperaturdaten vor, jedoch zeigt die Tendenz für M mit steigender Temperatur zu kleineren Werten, was in Korrespondenz mit der Literatur steht. In den folgenden Messungen wird sich dies weiter bestätigen. Neben dem Anstieg der Magnetisierung fällt auf, dass die Magnetisierungskurve bei 2 K eine Hysterese zeigt, während dies bei 50 K nicht mehr der Fall ist. Im Temperaturbereich zwischen 2 K und 50 K wird also ein magnetischer Phasenübergang durchlaufen.

¹SQUID = Superconducting Quantum Interference Device

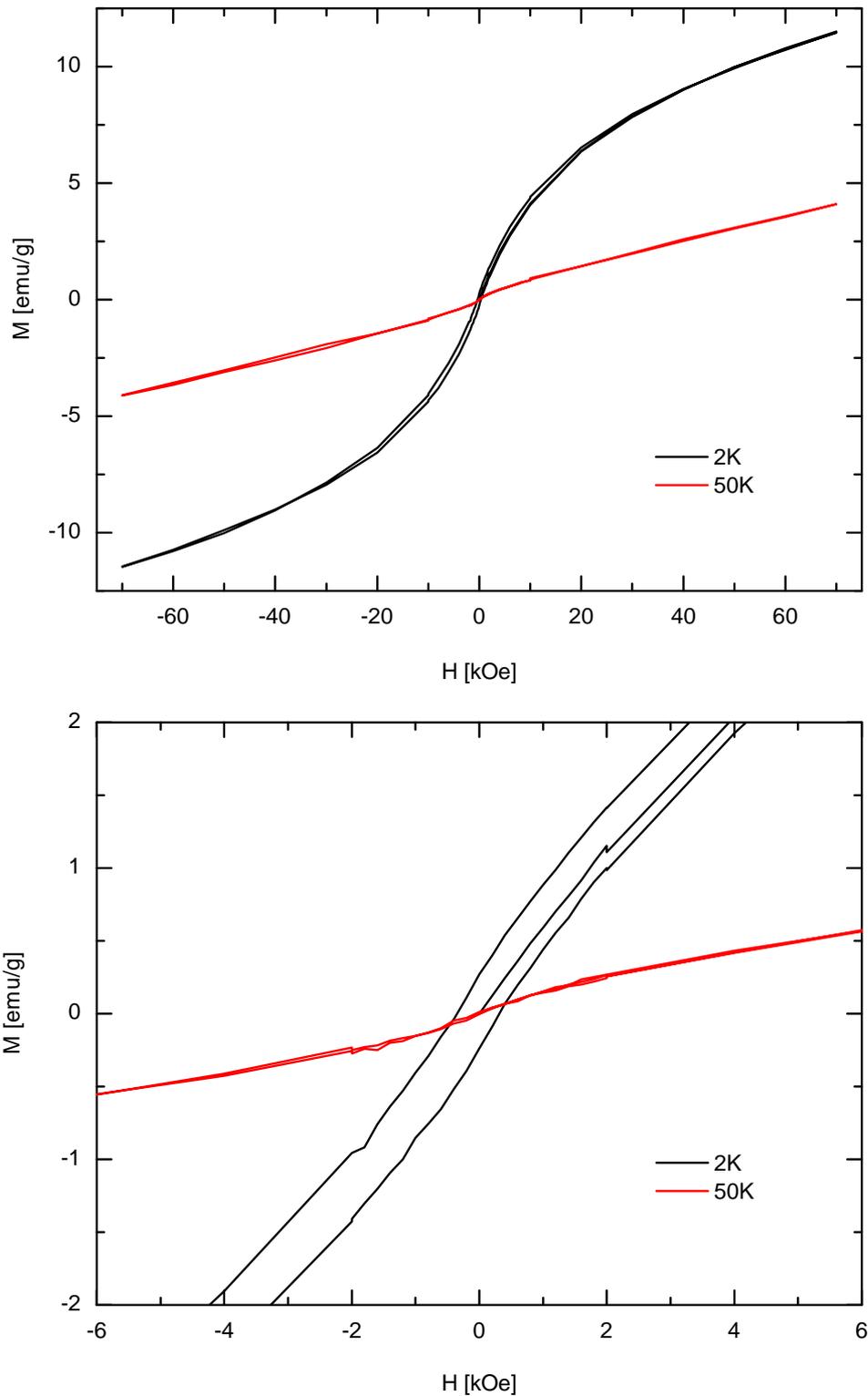


Abbildung 6.2: Magnetisierungskurven $M(H)$ der amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel bei 2 K und 50 K. Das untere Bild zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um den Ursprung.

Die Remanenzmagnetisierung M_R und das Koerzitivfeld H_C der Hysterese können zu 0.27 emu/g beziehungsweise 345 Oe bestimmt werden.

Die gemachten Beobachtungen stehen im Einklang mit einem superparamagnetischen Zustand der Partikel oberhalb einer Blockingtemperatur T_B . Das Einfrieren der Partikelmomente findet vermutlich zwischen 50 K und 2 K statt, was sich in der Ausbildung einer Hysterese zeigt. Somit muss auch T_B in diesem Temperaturbereich liegen. Nimmt man für ein superparamagnetisches Teilchen einen Durchmesser von 6.5 nm und für die Eisenoxide eine mittlere Anisotropiekonstante von $K = 5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ [Cornell03] an, so ergibt sich mit Gleichung 2.28 für die Blockingtemperatur T_B ein Wert von 21 K. Selbst diese grobe Abschätzung führt zu einer guten Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. In der Literatur liegen keine Werte für die Blockingtemperatur entsprechender amorpher Fe_2O_3 -Nanopartikel vor, was keinen weiteren Vergleich ermöglicht. Für Ferritin und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel werden jedoch für T_B Werte von etwa 10 - 100 K angegeben [Janzen03, Dormann98, Makhlof97, Kilcoyne95, Vassiliou93], worin sich der hier ermittelte Wert gut einordnen lässt.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel

Die Magnetisierungskurven der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel lassen auf wesentliche Unterschiede zu den zuvor betrachteten amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikeln schließen. Abbildung 6.3 zeigt die $M(H)$ -Kurven der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel bei 2 K, 50 K und 300 K. Hier weisen auch die Hochtemperaturkurven eine Hysterese auf, deren Remanenzmagnetisierung M_R und Koerzitivfeld H_C mit fallender Temperatur größer werden. Bei 2 K werden für $M_R \approx 1.27 \text{ emu/g}$ und für $H_C \approx 620 \text{ Oe}$ abgelesen. Die Ausdehnung der Hysterese ist also deutlich größer als im Falle der amorphen Nanopartikel. Weiter fällt auf, dass die Magnetisierungskurven bei hohen Temperaturen hier eher ein Sättigungsverhalten zeigen als oben. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den amorphen Nanopartikeln liegt im Verlauf der Neukurven. Während diese bei den amorphen Partikeln innerhalb der Hysterese verläuft, ist bei den $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln zu beobachten, dass die Neukurve mit fallender Temperatur immer weiter außerhalb der Hystereseschleife verläuft.

Da die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel bei sämtlichen gemessenen Temperaturen eine Hystereseschleife zeigen, kann hier kein superparamagnetisches Verhalten mehr vorliegen. Der Präparationsweg zwischen der amorphen und der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase führt somit zu Effekten, welche den Superparamagnetismus unterdrücken. Dabei sind zwei unterschiedliche Szenarien denkbar. Zum einen kann hier ein kollektives Verhalten der Partikel vorliegen. Das Ausheizen der

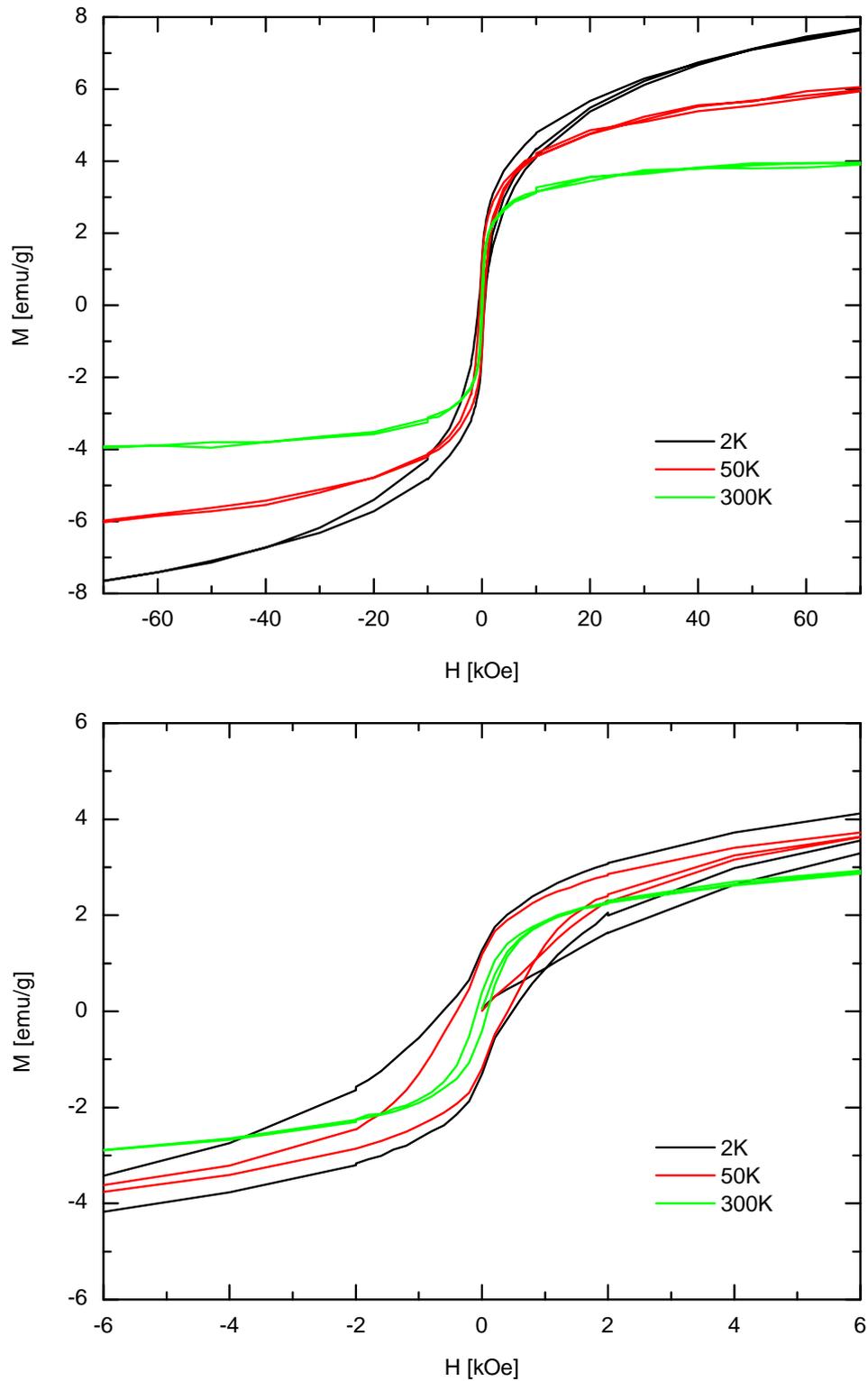


Abbildung 6.3: Magnetisierungskurven $M(H)$ der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel bei 2 K, 50 K und 300 K. Das untere Bild zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um den Ursprung.

amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel, was schließlich zur Bildung der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase führt, bedingt eine Interpartikelwechselwirkung, die zuvor noch nicht vorhanden war. Im Falle der amorphen Phase sind wohl möglich im Volumen der Probe noch genügend organische Reste vorhanden, die für eine ausreichende magnetische Abschirmung der Partikel sorgen. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für den Superparamagnetismus. Bei der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase ist diese Abschirmung nicht mehr ausreichend oder nicht mehr vorhanden, wodurch die schwach ferromagnetischen Partikelmomente miteinander wechselwirken können. Aufgrund der Probenmorphologie kann von einem räumlich ungeordneten System wechselwirkender magnetischer Momente ausgegangen werden. Die Wechselwirkung führt bereits bei Raumtemperatur zur Ausbildung eines kollektiven Zustands, welcher sich in der beobachteten Hysterese ausdrückt.

Beim Abkühlen der Probe friert nun nicht jedes Partikelmoment unabhängig von den anderen ein - wie bei einem superparamagnetischen Ensemble - sondern es stellt sich bei tiefer Temperatur ein durch die magnetischen Wechselwirkungen bestimmter, mehr oder weniger geordneter Zustand mit eingefrorenen Momenten ein. Die Art dieses kollektiven Zustands lässt sich durch eine Betrachtung der Neukurven näher beschreiben. Da die Neukurven bei tiefen Temperaturen außerhalb der Hystereseschleife liegen, kann auf einen spinglasartigen Zustand geschlossen werden [Borzi03, Cardoso03]. Auch die offensichtliche räumliche Unordnung der Partikelmomente ist eine Eigenschaft eines Spinglases. Bei verschiedenen Nanopartikelsystemen wurde gefunden, dass aufgrund magnetischer Interpartikelwechselwirkung der Superparamagnetismus unterdrückt wird und spinglasähnliche Zustände bei tiefen Temperaturen vorliegen können [Kleemann01, Dormann98, Mamiya98, Djurberg97]. Da die Neukurve bei 300 K innerhalb und bei 50 K außerhalb der Hystereseschleife liegt, lässt sich folgern, dass der spinglasartige Übergang zwischen 300 K und 50 K einsetzt. Am wahrscheinlichsten ist hier von einem fortschreitenden Einfrieren der Momente über einen weiten Temperaturbereich auszugehen. Dabei ist zu betonen, dass hier nicht von einem kanonischen Spinglas gesprochen wird, sondern lediglich von einem *spinglasartigen* Verhalten. Ein echtes Spinglas zeigt einen thermodynamischen Phasenübergang bei einer wohl definierten Temperatur und einer charakteristischen Suszeptibilität [Fischer91].

Im Gegensatz zum bisher diskutierten kollektiven Verhalten der Partikel könnte auch ein anderer Effekt für die beobachteten magnetischen Eigenschaften verantwortlich sein. Das Ausheizen bei 400°C zu könnte zur Verschmelzung der Partikel und so zu größeren Durchmessern führen. Das Auftreten superparamagnetischen Verhaltens hängt bei konstanter Temperatur stark vom Partikeldurchmesser ab. Unter Annahme eines Durchmessers von 20 nm ergäbe sich

bei der zuvor aufgeführten Anisotropiekonstante eine Blockingtemperatur von $T_B = 606$ K, womit kein Superparamagnetismus bei den gewählten Temperaturen mehr möglich wäre. Die einzelnen Partikel würden sich dann wie gewöhnliche α - Fe_2O_3 -Festkörper mit den entsprechenden magnetischen Eigenschaften verhalten. Da die verschmolzenen Partikel aber immer noch *Nanopartikel* darstellen, sollte der Morin-Übergang (siehe Kapitel 3.2) unterdrückt sein, womit die Partikel ein schwach ferromagnetisches Verhalten zeigen. Dies kann wiederum die gemessene Hysterese begründen. Eine mögliche zusätzliche Interpartikelwechselwirkung würde die Ausbildung einer Hysterese weiter verstärken. Zu diesem zweiten Szenario ist jedoch anzumerken, dass anhand der vorangegangenen AFM- und STM-Untersuchungen (siehe Kapitel 4.1.3 und 5.2) an entsprechenden Monolagen der α - Fe_2O_3 -Nanopartikel keine Anzeichen für ein Verschmelzen oder eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers gefunden wurden. Somit ist diese Begründung für die Unterdrückung des Superparamagnetismus wohl eher unwahrscheinlich.

6.2.2 Nanopartikel in SiO_2 - Matrix

In diesem Abschnitt werden wiederum amorphe und α - Fe_2O_3 -Nanopartikel untersucht, jedoch sind die Partikel nun in eine SiO_2 -Matrix eingebettet. Diese soll dazu dienen, um die zuvor beobachteten Interpartikelwechselwirkungen zu minimieren oder ganz zu unterdrücken.

Amorphe Fe_2O_3 -Nanopartikel

Abbildung 6.4 zeigt die Magnetisierungskurven $M(H)$ der amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel in SiO_2 -Matrix für verschiedene Temperaturen von 2 K bis 300 K. Die Kurven zeigen im Wesentlichen einen ähnlichen Verlauf wie die zuvor betrachteten amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel ohne SiO_2 -Matrix (siehe Abbildung 6.2). Bei kleinen Temperaturen ist wiederum eine Hysterese zu erkennen, deren Bildung offensichtlich zwischen 10 K und 30 K einsetzt. Somit steht die zuvor abgeschätzte Blockingtemperatur T_B von 21 K in guter Korrespondenz mit den hier gewonnenen Resultaten. Da bereits im zuvor betrachteten Fall auf superparamagnetisches Verhalten oberhalb T_B geschlossen wurde - also keine Interpartikelwechselwirkung -, sollte hier die SiO_2 -Matrix keine wesentlichen Veränderungen verursachen. Im Vergleich mit der Hystereseschleife der Partikel ohne SiO_2 -Matrix sind hier lediglich eine kleinere Remanenzmagnetisierung $M_R \approx 0.08$ emu/g und ein kleineres Koerzitivfeld $H_C \approx 110$ Oe zu beobachten. Dies könnte auf einen Oberflächeneffekt zurückzuführen sein, der aufgrund der hier anderen Partikelumgebung stärker ausgeprägt ist.

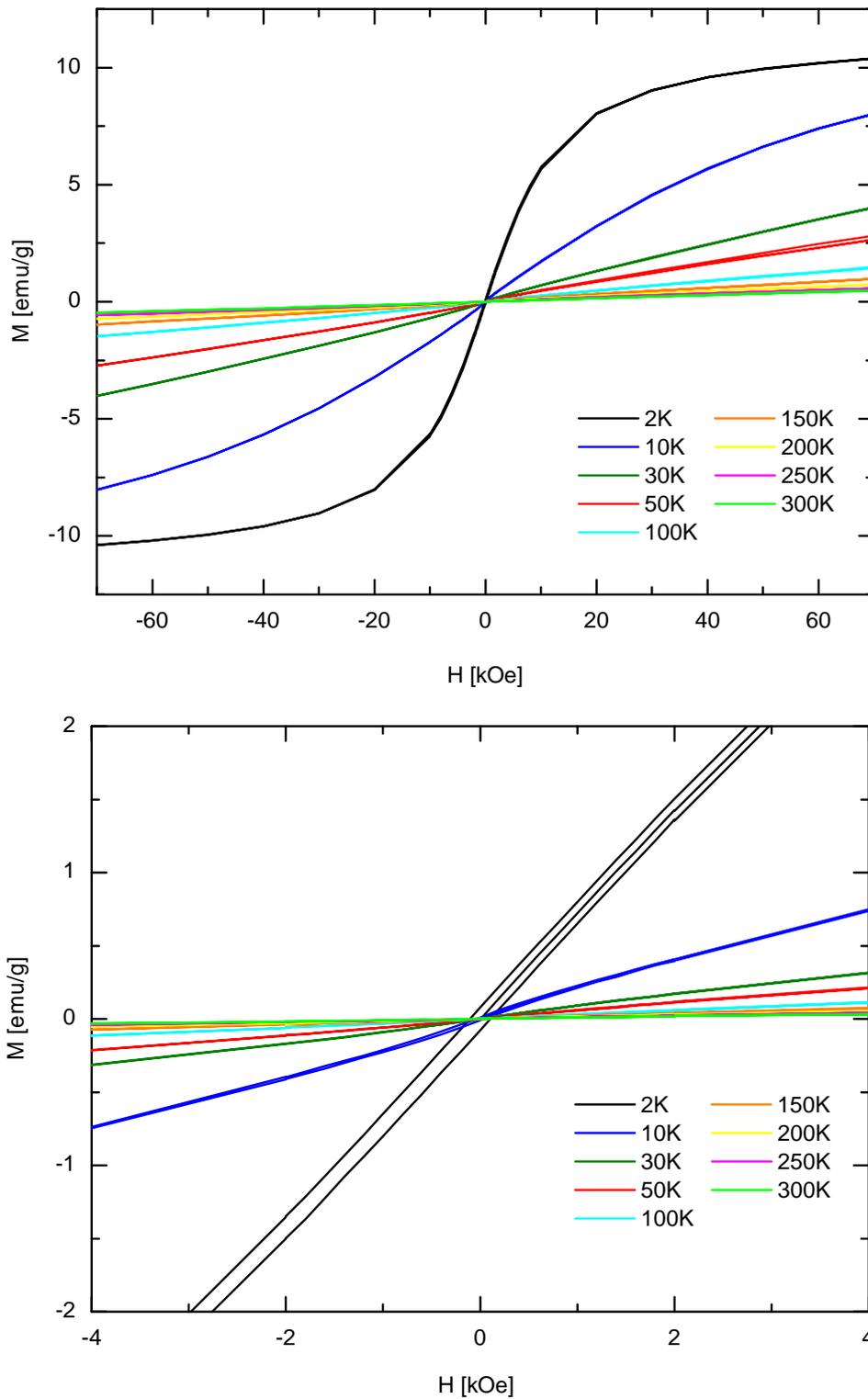


Abbildung 6.4: Magnetisierungskurven $M(H)$ der amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel in SiO_2 -Matrix bei verschiedenen Temperaturen. Das untere Bild zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um den Ursprung.

Auf mögliche Oberflächeneffekte wird im Weiteren noch genauer eingegangen.

Neben dem Auftreten einer Hysterese unterhalb einer Blockingtemperatur T_B liegt ein weiteres Anzeichen für Superparamagnetismus in der Deckung der Magnetisierungskurven bei der Auftragung von $M(H)$ gegen H/T für $T > T_B$ (siehe Kapitel 2.6). Die Magnetisierungskurven sollten im superparamagnetischen Temperaturbereich jedoch eine langevinartige Form aufweisen, was hier offensichtlich nicht der Fall ist. Die Kurven zeigen bei hohen Temperaturen in erster Näherung einen linearen Verlauf. Wird bei der Auftragung von $M(H)$ gegen H/T jedoch ein linearer Anteil χH mit einer temperaturabhängigen Suszeptibilität χ abgezogen, ergibt sich der erwartete langevinartige Kurvenverlauf. In Abbildung 6.5 sind die so modifizierten $M(H)$ -Kurven für $T > T_B$ dargestellt. Dabei ist gut zu erkennen, dass sich alle Kurven im Wesentlichen decken. Somit ist ein weiteres Indiz für superparamagnetisches Verhalten aufgezeigt. Neben den gemessenen Kurven ist auch eine gefittete Langevin-Funktion eingezeichnet. Aus diesem Fit ergibt sich ein magnetisches

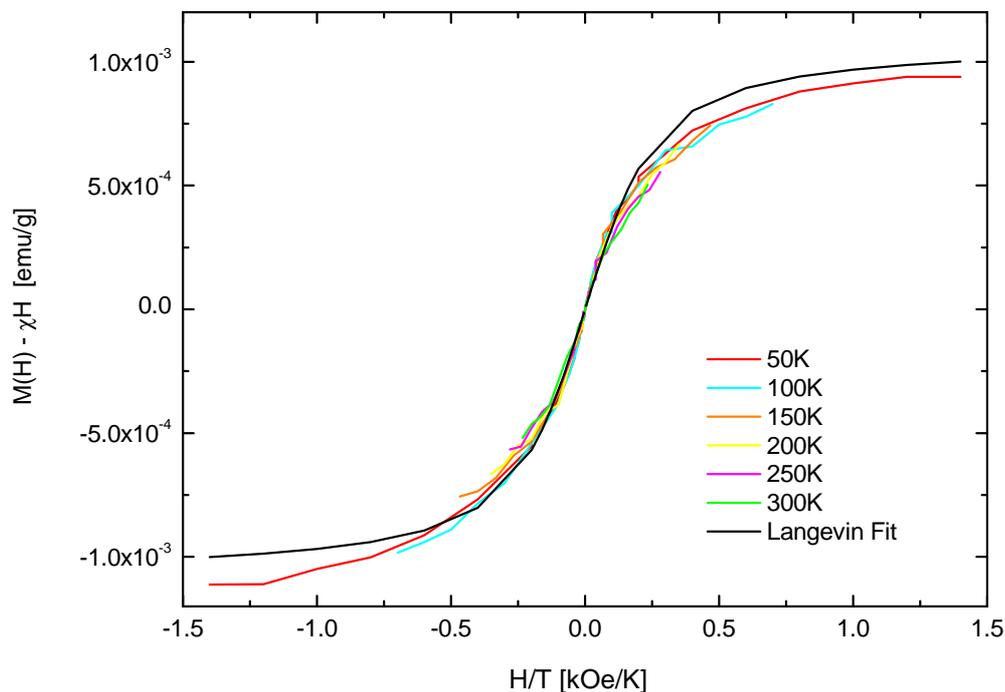


Abbildung 6.5: Auftragung von $M(H) - \chi H$ gegen H/T der amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel in SiO_2 -Matrix bei verschiedenen Temperaturen. Die schwarze Linie zeigt einen Fit mit der Langevin-Funktion.

Moment von $145\mu_B$ pro Partikel. Da zu amorphen Nanopartikeln keine entsprechenden Literaturdaten vorliegen, ist ein weiterer direkter Vergleich dieses Werts nicht möglich. Jedoch wurde ein ähnliches magnetisches Verhalten mit entsprechendem linearem Untergrund auch bei Ferrihydrit und natürlichem Ferritin gefunden [Seehra00, Makhlouf97, Kilcoyne95], welche die Vorstufe der hier betrachteten Partikel darstellen. Dabei wurden für das magnetische Moment eines Ferritinkerns Werte von 345 und $300\mu_B$ ermittelt.

Durch den Abzug eines linearen magnetischen Anteils konnte der superparamagnetische Anteil im magnetischen Signal gut aufgezeigt werden. Der überlagerte lineare magnetische Teil könnte auf einen Oberflächeneffekt zurückzuführen sein. Annahme ist hierbei, dass an der Oberfläche der Nanopartikel eine Schicht ungeordneter magnetischer Momente vorliegt, im Gegensatz zu einer wohl definierten magnetischen Struktur des Kerns. Solche magnetischen Konfigurationen wurden bereits bei unterschiedlichen Nanopartikeln wie zum Beispiel bei NiO, NiFe_2O_4 oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beobachtet [Berkowitz99, Kodama96, Coey71]. Bei den hier untersuchten Partikeln kann angenommen werden, dass diese ungeordnete paramagnetische Schicht nicht zum superparamagnetischen Moment des Partikelkerns beiträgt. Mit sinkender Temperatur ordnen sich die Momente der Oberfläche dann zunehmend in Richtung des Kernmoments aus, womit das Gesamtmoment des Partikels größer wird. Räumlich gesehen beginnt die Ordnung der Oberflächenschicht in Kernnähe, die sich dann mit kleinerer Temperatur in Richtung der Oberfläche ausbreitet. Dies erklärt auch den starken Anstieg der Sättigungsmagnetisierung mit fallender Temperatur. Die paramagnetischen Oberflächenspins könnten bei tiefen Temperaturen auch in einer spinglasartigen Struktur einfrieren, was zum Beispiel bei $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln beobachtet wurde [Tronc00]. Dies ist bei den hier untersuchten Nanopartikeln jedoch nicht der Fall, da ansonsten die Neukurven eine andere Form aufweisen sollten.

Die hier gemachten Überlegungen sollten auch für die amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel ohne SiO_2 -Matrix gelten, da die Magnetisierungskurven einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen (siehe Abbildung 6.2). Die bei 50 K gemessene Kurve zeigt auch dort ein nahezu lineares Verhalten. Die höhere Ausdehnung der Hysterese bei den amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikeln ohne Matrix wird wahrscheinlich durch die andere Umgebung an der Oberfläche der Partikel verursacht. Die Anbindung der obersten Atomlage eines Partikels an SiO_2 könnte die damit verbundenen magnetischen Momente fixieren, die sich somit bei tiefen Temperaturen nicht entsprechend dem superparamagnetischen Partikelmoment ausrichten können. Nur die innerhalb der Oberflächenschicht tieferliegenden paramagnetischen Momente können sich in diesem Fall ausrich-

ten. Dies führt hier zu einer insgesamt geringeren Sättigungsmagnetisierung und kleineren Hysterese gegenüber den amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikeln ohne SiO_2 -Matrix. Ähnliche Effekte wurden auch bei in SiO_2 eingefasste γ - Fe_2O_3 -Nanopartikel beobachtet [Caizer03, Zhao96].

α - Fe_2O_3 -Nanopartikel

In Abbildung 6.6 sind die Magnetisierungskurven $M(H)$ der α - Fe_2O_3 -Nanopartikel in SiO_2 -Matrix für verschiedene Temperaturen von 2 K bis 300 K dargestellt. Die Kurven zeigen auf den ersten Blick einen ähnlichen Verlauf wie die der zuvor betrachteten amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikel in SiO_2 -Matrix (siehe Abbildung 6.4). Wird der Bereich um den Ursprung jedoch stark vergrößert dargestellt, sind deutliche Unterschiede zu erkennen². Hier ist bei allen Temperaturen eine Hystereseschleife auszumachen. Alle Neukurven zeigen das gewöhnliche Verhalten, liegen also innerhalb der Schleifen. Bei den Hysteresen fällt auf, dass deren Ausdehnung von 300 K ausgehend zu tiefer Temperatur erst zunimmt und nach Durchschreiten eines Maximums wieder abnimmt. Quantitativ ist dieser Sachverhalt in Abbildung 6.7 in Form der Auftragung des Koerzitivfelds H_C gegen die Temperatur T dargestellt. Das Maximum des Koerzitivfelds wird bei etwa 150 K eingenommen.

Dieses ungewöhnliche magnetische Verhalten lässt sich durch eine Überlagerung zweier magnetischer Beiträge erklären. Dabei sind einige Annahmen vorauszusetzen. Aufgrund der SiO_2 -Matrix sind die Partikel ausreichend voneinander abgeschirmt, somit liegt wahrscheinlich kein kollektiver Effekt vor. Dies zeigt sich auch darin, dass die Hystereseschleifen nun eine andere Form als bei den oben betrachteten α - Fe_2O_3 -Nanopartikeln ohne Matrix aufweisen und außerdem wesentlich schwächer ausgeprägt sind (siehe Abbildung 6.3). Dort wurde von einem kollektiven Verhalten der Partikel ausgegangen. Daneben wird vermutet, dass hier eine Mischung aus superparamagnetischen α - Fe_2O_3 -Nanopartikeln und aus vereinzelt verschmolzenen α - Fe_2O_3 -Nanopartikeln vorliegt. Die verschmolzenen und damit größeren Partikel können kein superparamagnetisches Verhalten mehr zeigen. Für das Verschmelzen einzelner Partikel spricht, dass hier zur Kristallisation der α - Fe_2O_3 -Phase eine wesentlich höhere Temperatur von 800°C notwendig ist (siehe Kapitel 4.2.3). Bei den α - Fe_2O_3 -Nanopartikeln ohne SiO_2 -Matrix waren dagegen nur 400°C erforderlich. Bei der Präparation der Probe werden Ferritin und nanokristallines SiO_2 vermischt. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, dass trotzdem ei-

²Wird dieser Bereich der Magnetisierungskurven ebenso bei den zuvor betrachteten amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikeln in SiO_2 -Matrix in der gleichen Vergrößerung wie hier dargestellt, sind weiterhin nur die dort schon beschriebenen Hysteresen bei 2 K und 10 K auszumachen.

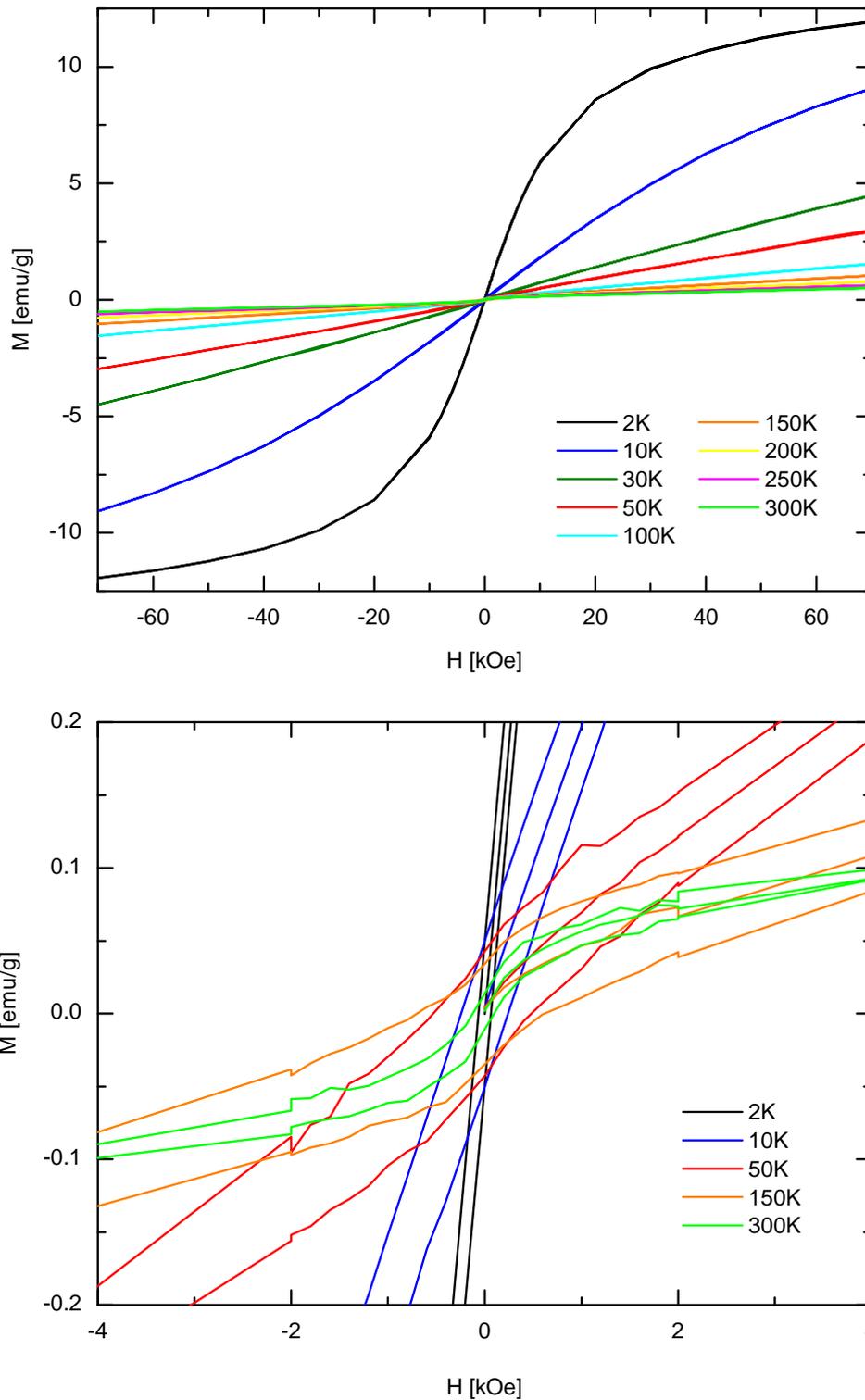


Abbildung 6.6: Magnetisierungskurven $M(H)$ der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel in SiO_2 -Matrix bei verschiedenen Temperaturen. Das untere Bild zeigt eine Vergrößerung des Bereichs um den Ursprung. Zur besseren Übersichtlichkeit sind im unteren Bild nicht alle Temperaturen eingetragen.

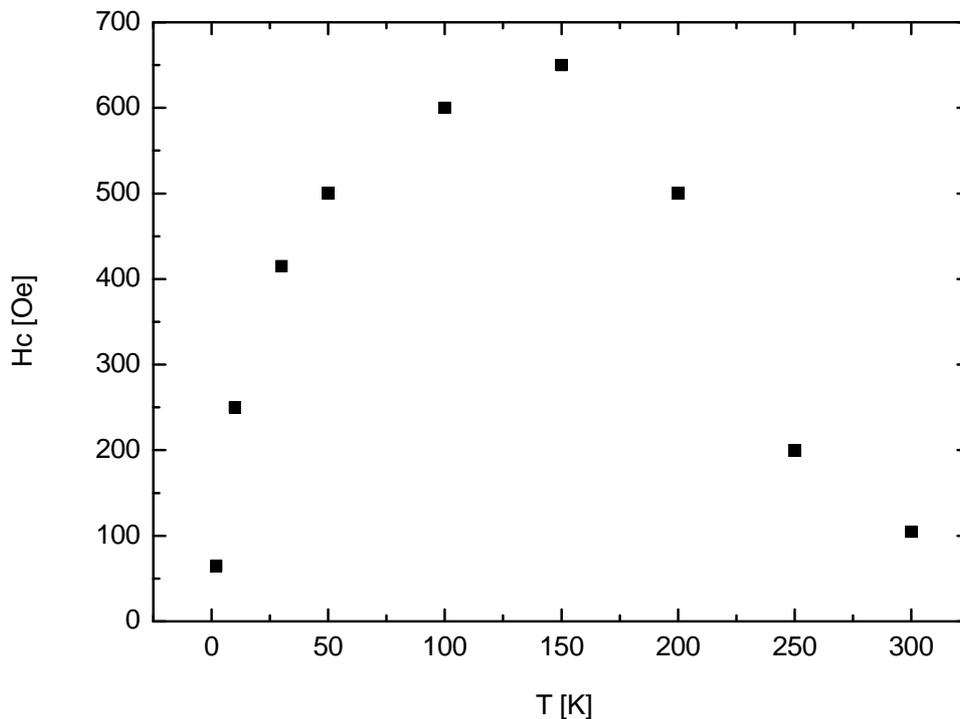


Abbildung 6.7: Koerzitivfeld H_C der Hystereseschleifen der α - Fe_2O_3 -Nanopartikel in SiO_2 -Matrix in Abhängigkeit von der Temperatur T .

nige Ferritinmoleküle unmittelbaren räumlichen Kontakt zeigen und so bei hoher Temperatur verschmelzen. Die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften der Partikelsorten des Gemisches können das beobachtete Verhalten erklären. Einerseits zeigen die verschmolzenen Partikel ein schwach ferromagnetisches Verhalten, was die Hysterese bei hohen Temperaturen erklärt. Diese zeigt die bei fallender Temperatur übliche, größer werdende Ausdehnung. Unterhalb einer Temperatur von etwa 150 K wird diese erste Hysterese von einer zweiten Hysterese anderen Ursprungs und anderer Form überdeckt. Der Teil der superparamagnetischen α - Fe_2O_3 -Nanopartikel der Probe zeigen unterhalb deren angenommenen Blockingtemperatur T_B von 145 K [Bødker00, Zysler94] nun kein superparamagnetisches Verhalten mehr, sondern auch eine Hystereseschleife. Diese zweite, „Tieftemperaturschleife“, addiert sich unterhalb von T_B zur bereits bestehenden Schleife. Aufgrund der deutlich anderen Form der Tieftemperaturschleife wird die erste Schleife bei tiefen Temperaturen vollständig maskiert. Eine numerische Addition der Hysterese bei 150 K (größtes Koerzitivfeld) zu der bei 2 K resultiert in einem Verlauf, welcher der Kurve bei 2 K wieder genau gleicht (hier nicht gezeigt). So dominiert die Tieftemperaturhysterese gegenüber der bei hoher Temperatur bereits vorhandenen. Die

Abnahme des Koerzitivfelds unterhalb von 150 K begründet sich in der anderen Form und Steigung der Tieftemperaturhysterese. Die hier beobachtete Änderung des magnetischen Verhaltens bei etwa 150 K deckt sich gut mit der aus der Literatur bekannten Blockingtemperatur von α -Fe₂O₃-Nanopartikeln bei 145 K. Neben der Überlagerung zweier Hystereseen spielen hier wohl auch die zuvor betrachteten Oberflächeneffekte eine Rolle, deren Auswirkung sich wiederum vor allem bei hohen Temperaturen in Form eines linearen Untergrunds zeigt.

6.3 Diskussion der Ergebnisse

Die magnetischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die von Eisenoxid-Nanopartikeln bekannten magnetischen Eigenschaften und Phänomene auch bei den aus Ferritin hervorgehenden Eisenoxid-Nanopartikeln beobachtet werden. Die amorphen Fe₂O₃-Nanopartikel zeigten in reiner Form und mit einer umgebenden SiO₂-Matrix bei Raumtemperatur superparamagnetisches Verhalten. Selbst ohne die abschirmende Matrix waren hier keine Interpartikelwechselwirkungen zu beobachten. Die Blockingtemperatur der Partikel konnte zwischen 10 K und 30 K eingeordnet werden, was in guter Korrespondenz mit Literaturwerten ähnlicher Systeme steht [Janzen03, Dormann98, Makhlof97, Kilcoyne95, Vassiliou93]. Allgemein war festzustellen, dass die magnetischen Eigenschaften stark von Oberflächeneffekten beeinflusst waren. Aufgrund der bei Nanopartikeln hohen Anzahl an Oberflächenatomen im Vergleich zum Volumen sind solche Phänomene nicht ungewöhnlich. Die Oberflächeneffekte zeigten sich in Form eines linearen Untergrunds in den Magnetisierungskurven. Als Ursache wurde eine ungeordnete paramagnetische Oberflächenschicht der Partikel angenommen, die bei hohen Temperaturen die Magnetisierungskurven dominiert. Dabei wurde auch erkannt, dass die Oberflächeneffekte im Falle der Einbettung der Nanopartikel in eine SiO₂-Matrix größer sind als ohne diese Umgebung.

Bei den α -Fe₂O₃-Nanopartikeln ohne SiO₂-Matrix konnte gezeigt werden, dass deren magnetisches Verhalten von Interpartikelwechselwirkungen bestimmt ist. Dabei wurde bereits bei Raumtemperatur ein kollektiver magnetischer Zustand beobachtet, der sich in den Magnetisierungskurven in Form einer Hysterese ausdrückte. Mit tieferen Temperaturen zeigte sich eine charakteristische Änderung der Neukurve, was auf einen spinglasartigen Zustand der Partikelmomente schließen ließ. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei anderen Nanopartikelsystemen beobachtet [Kleemann01, Dormann98, Mamiya98, Djurberg97]. Daneben tritt der zuvor erwähnte Oberflächeneffekt vermutlich

auch bei dieser Nanopartikelphase auf, jedoch liegt hier die Dominanz der magnetischen Eigenschaften im kollektiven Effekt. Das kollektive Verhalten sollte einen vergleichsweise kleinen paramagnetischen Untergrund stark maskieren. Dies ist auch an der hier deutlich größeren Magnetisierung bei hohen Temperaturen im Vergleich zu allen anderen Nanopartikelphasen zu erkennen.

Im Falle der α - Fe_2O_3 -Nanopartikel in SiO_2 -Matrix konnte die Überlagerung verschiedener magnetischer Effekte beobachtet werden. Neben dem zuvor erwähnten Oberflächeneffekt in Form eines linearen Untergrunds war hier die Überlagerung zweier Hysteresen verschiedener Form und Ursprungs zu beobachten. Die beiden unterschiedlichen Hysteresen waren auf eine Mischung von superparamagnetischen und schwach ferromagnetischen Partikeln in der Probe zurückzuführen. Bei hohen Temperaturen zeigte sich eine schwach ausgedehnte Hystereseschleife aufgrund des geringen ferromagnetischen Moments einzelner Nanopartikel. Bei tiefen Temperaturen wurde diese Hysterese vollständig durch die Hysterese des Anteils der nun nicht mehr superparamagnetischen Partikel überdeckt.

Abschließend ist zu anzumerken, dass die vorgestellten Untersuchungen die magnetischen Eigenschaften der aus Ferritin hervorgehenden Eisenoxid-Nanopartikel noch nicht umfassend erklären und auch kein vollständiges Bild abgeben können. Dazu müssten noch zusätzliche Probenmorphologien analysiert werden, um weitere Tendenzen in Abhängigkeit von Interpartikelwechselwirkung und Nanopartikelphase erkennen zu können. Dies war jedoch nicht mit der primären Themenstellung dieser Arbeit verbunden. So bieten die vorgestellten Ergebnisse die Grundlage für weitere Untersuchungen im Rahmen zukünftiger Projekte.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden in erster Linie die elektronischen Eigenschaften monodispersiver Eisenoxid-Nanopartikel untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die elektronischen Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel deutliche Abweichungen von den elektronischen Eigenschaften des Volumens aufweisen können. Dabei war eine starke Abhängigkeit von den Präparationsparametern zu beobachten.

Eine Besonderheit der Arbeit lag im neuartigen Präparationsverfahren der Nanopartikel. Die Grundlage aller hier hergestellten Eisenoxid-Nanopartikel bildete Ferritin, das für alle Organismen wichtigste Eisenspeicherprotein. Der bis zu acht Nanometer große Ferrihydritkern des Ferritins bildet ein natürlich vorkommendes Nanopartikel, welches von einer Proteinhülle umgeben ist. Zur Gewinnung von Eisenoxid-Nanopartikeln aus Ferritin müssen die Hülle entfernt und der Kern dehydriert werden. Dies wurde durch einen Ausheizprozess an Luft realisiert. Zur systematischen Analyse der Nanopartikel wurden der jeweiligen Untersuchungsmethode angepasste Präparationsvarianten entwickelt. Zur Untersuchung mittels TEM und Rastersondenmethoden wie AFM, STM und STS müssen die Nanopartikel in Form einer Monolage auf dem Substrat vorliegen. Dies konnte unter Anwendung der Langmuir-Schaefer-Technik erreicht werden. Dagegen werden für Methoden wie XPS, optische Spektroskopie oder Magnetisierungsmessungen deutlich höhere Probenmengen benötigt. Zur Präparation solcher „dicken“ Proben wurden makroskopische Mengen der Nanopartikel in Form einer Ferritinlösung auf geeignete Substrate aufgebracht und getrocknet. Durch Ausheizen der Ferritinmonolagen oder dicken Nanopartikelproben bei Temperaturen bis zu 400°C und unterschiedlichen Heizraten konnten mehrere Eisenoxidphasen gewonnen werden. In Abhängigkeit von der makroskopischen Probenmorphologie wurden so amorphe, γ - und α -Fe₂O₃-Nanopartikel sowie eine Übergangsstruktur (χ -Fe₂O₃-Nanopartikel) zwischen der γ - und α -Fe₂O₃-Phase präpariert.

Mittels AFM und STM wurde gezeigt, dass durch mehrstündiges Ausheizen des Ferritins an Luft bei Temperaturen von 300 bis 400°C definierte

Eisenoxid-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 6 bis 7 nm gewonnen werden. Mittels XPS wurde die Erwartung bestätigt, dass die an Luft ausgeheizten Partikel als Fe_2O_3 vorliegen. Daneben konnte durch eine reduktive Behandlung bei 400°C unter Wasserstoffatmosphäre eine FeO-artige Phase der Nanopartikel präpariert werden. Diese reduzierten Nanopartikel zeigten im STM keine Änderung der Größe im Vergleich mit der Fe_2O_3 -Ausgangsphase. So konnte demonstriert werden, dass bei Präparationstemperaturen bis zu 400°C nahezu monodisperse Eisenoxid-Nanopartikel vorliegen. Durch XPS wurde weiter gezeigt, dass eine reduktive Behandlung bei 560°C zur teilweisen Umwandlung der FeO-artigen Phase in Fe_3O_4 und elementares Eisen führt. Diese reduktive Behandlung ließ im STM ein Verschmelzen der Partikel erkennen, wobei eine Größenverteilung von 8 bis 30 nm zu beobachten war.

Besonders ansprechend sind die Ergebnisse zu den elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Eisenoxid-Nanopartikel. Dabei waren zum Teil deutliche Unterschiede zwischen der oberflächensensitiven Methode STS und der volumensensitiven optischen Spektroskopie zu beobachten. Nur bei den thermodynamisch stabilen α - Fe_2O_3 -Nanopartikeln wurde mit beiden Methoden die erwartete Bandlücke von 2.0 eV gefunden. Demgegenüber waren die Tunnelspektren und damit auch die Bandlücke der γ - und χ - Fe_2O_3 -Nanopartikel durch Oberflächeneffekte stark beeinflusst, die sich ansatzweise auch in der optischen Spektroskopie abzeichneten. Diese Oberflächeneffekte waren wahrscheinlich von Defekten, intrinsischer Natur beim γ - Fe_2O_3 und bedingt durch die Übergangsstruktur des χ - Fe_2O_3 , verursacht. Dies war vermutlich auch mit einer signifikanten kristallinen Struktur der Oberfläche verbunden. Bei den χ - Fe_2O_3 -Nanopartikeln zeigte sich der Unterschied zwischen Oberfläche und Volumen besonders deutlich, da hier an der Oberfläche eine Bandlücke von 1.3 eV gefunden wurde, während die Volumenbandlücke der Nanopartikel zu 2.0 eV bestimmt wurde. Desweiteren wurde gefunden, dass sich eine reduktive Behandlung der χ - Fe_2O_3 -Nanopartikel im XPS-Spektrum deutlich abzeichnet, wohingegen die elektronische Oberflächenstruktur davon unbeeinflusst bleibt. Dies konnte mit der unterschiedlich hohen Volumensensitivität von XPS im Vergleich zu STS erklärt werden. Die spektroskopischen Methoden machen insgesamt deutlich, dass die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Nanopartikel je nach vorliegender Eisenoxidphase stark von Oberflächeneffekten dominiert sind. Darüberhinaus ist zu betonen, dass insbesondere die elektronischen Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel eng mit den Präparationsparametern korreliert sind. Dies eröffnet die Möglichkeit, die elektronischen Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel auf einfachem Wege zu manipulieren. Die im Rahmen dieser Arbeit neu gewonnenen Erkenntnisse können außer-

dem einen Beitrag zum Verständnis der photokatalytischen Aktivität solcher Nanopartikel liefern, da diese stark von Parametern wie Oberflächenladungstransfer und elektronischer Struktur bestimmt ist.

Auch bei den magnetischen Untersuchungen der Nanopartikel waren Anzeichen für Oberflächeneffekte zu erkennen. Diese zeigten sich in Form eines linearen Untergrunds auf den Magnetisierungskurven. Als Ursache wurde eine Oberflächenschicht ungeordneter magnetischer Momente angenommen, im Gegensatz zur wohl definierten magnetischen Struktur des Nanopartikelvolumens. Nach Abzug dieses Untergrunds konnte bei den amorphen Fe_2O_3 -Nanopartikeln superparamagnetisches Verhalten mit einer Blockingtemperatur zwischen 10 und 30 K beobachtet werden. Dagegen waren bei den α - Fe_2O_3 -Nanopartikeln ein kollektives magnetisches Verhalten und ein spinglasartiger Zustand zu erkennen. Diese magnetischen Eigenschaften waren durch die Interpartikelwechselwirkung bestimmt. Werden die α - Fe_2O_3 -Nanopartikel in eine SiO_2 -Matrix eingebettet und bei hoher Temperatur (800°C) ausgeheizt, führte die dabei entstehende Mischung aus Partikeln unterschiedlicher Größe zur Überlagerung zweier verschiedener magnetischer Beiträge. Das magnetische Verhalten ließ sich durch einen superparamagnetischen und einen schwach ferromagnetischen Anteil erklären.

Die vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass Oberflächeneffekte deutlichen Einfluss auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Eisenoxid-Nanopartikel nehmen können. Weiter wurde vermutet, dass an der Oberfläche der Nanopartikel eine andere oder ungeordnete Kristallstruktur im Vergleich zum Partikelvolumen vorliegen kann. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen strukturellen Untersuchungen konnten jedoch lediglich die Eigenschaften des Partikelvolumens und nicht die der Oberfläche aufzeigen. Eine weiterführende strukturelle Aufklärung der Oberfläche könnte helfen, die beobachteten Oberflächeneffekte mit einer bestimmten Struktur zu verknüpfen und so zu einem besseren Verständnis der aufgezeigten Phänomene führen. Hochauflösende TEM-Untersuchungen und EXAFS¹-Messungen am Synchrotron zur Analyse der Oberflächenstruktur dieser Nanopartikel sind bereits in konkreter Planung.

Darüberhinaus sollte auch an Skalierungseffekte gedacht werden. Nanopartikel kleineren Durchmessers als hier betrachtet weisen ein größeres Verhältnis von Oberfläche zum Volumen auf, was die beobachteten Effekte verstärken sollte. Das Ferritin bietet die besondere Möglichkeit einer Nutzung als „Bioreaktor“, womit auch Nanopartikel unterschiedlicher Größe präpariert werden können. Auch dies soll in einem in Kürze beginnenden Projekt durchgeführt

¹EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure

werden. Dabei können mittels Ferritin nicht nur Eisenoxid-, sondern auch verschiedene andere Nanopartikel hergestellt werden, was das hohe Potenzial der vorgestellten Methode unterstreicht. Da in dieser Arbeit bereits sämtliche weiteren Präparations- und Charakterisierungsschritte optimiert und durchlaufen wurden, bilden die hier gewonnenen Ergebnisse die Basis zur Untersuchung modifizierter oder anderer aus Ferritin hervorgehender Nanopartikel.

Literaturverzeichnis

- [Albrecht99] O. Albrecht, H. Matsuda, K. Eguchi, and T. Nakagiri. *Thin Solid Films* **338**, 252, 1999
- [Avila-García03] A. Avila-García, G. Carbajal-Franco, A. Tiburcio-Silver, E. Barrera-Calva, and E. Andrade-Ibarra. *Rev. Mex. Fís.* **49**, 219, 2003
- [Ayyub88] P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. R. Palkar, and R. Vijayaraghavan. *J. Phys. C* **21**, 2229, 1988
- [Bakkers00] E. P. A. M. Bakkers and D. Vanmaekelbergh. *Phys. Rev. B* **62**, R7743, 2000
- [Bardeen61] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57, 1961
- [Batista02] E. R. Batista and R. A. Friesner. *J. Phys. Chem. B* **106**, 8136, 2002
- [Bean59] C. P. Bean and J. D. Livingston. *J. Appl. Phys., Suppl.* **30**, 120S, 1959
- [Bergmann92] L. Bergmann and C. Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 6 Festkörper*. Walter de Gruyter, Berlin, 1992
- [Berkowitz99] A. E. Berkowitz, R. H. Kodama, S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, E. J. McNiff, and S. Foner. *J. Mag. Mag. Mat.* **196-197**, 591, 1999
- [Beydoun99] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, and S. McEvoy. *J. Nanop. Res.* **1**, 439, 1999
- [Binnig82] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57, 1982

- [Binnig86] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930, 1986
- [Blodgett35] K. B. Blodgett. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007, 1935
- [Blodgett37] K. B. Blodgett and I. Langmuir. *Phys. Rev.* **51**, 964, 1937
- [Bødker00] F. Bødker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann, and S. Mørup. *Phys. Rev. B* **61**, 6826, 2000
- [Borzi03] R. A. Borzi, S. J. Stewart, G. Punte, R. C. Mercader, G. Cernicchiaro, and F. Garcia. *Hyperfine Inter.* **148/149**, 109, 2003
- [Bremser04a] K. Bremser. *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Fe- und Fe₂O₃-Clustern*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2004
- [Bremser04b] K. Bremser. *persönliche Mitteilung*, 2004
- [Caizer03] C. Caizer. *Physica B* **327**, 27, 2003
- [Cao97] X. Cao, Y. Kolytyn, R. Prozorov, G. Kataby, and A. Gedanken. *J. Mater. Chem.* **7**, 2447, 1997
- [Cardoso03] C. A. Cardoso, F. M. Araujo-Moreira, V. P. S. Awana, E. Takayama-Muromachi, O. F. de Lima, H. Yamauchi, and M. Karppinen. *Phys. Rev. B* **67**, 20407, 2003
- [Chainani95] A. Chainani, T. Yokoya, T. Morimoto, T. Takahashi, and S. Todo. *Phys. Rev. B* **51**, 17976, 1995
- [Chakrabarti04] S. Chakrabarti, D. Ganguli, and S. Chaudhuri. *Physica E* **24**, 333, 2004
- [Chambers99] S. A. Chambers and S. A. Joyce. *Surf. Sci.* **420**, 111, 1999
- [Chen93] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, Oxford, 1993
- [Coey71] J. M. D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140, 1971

- [Condon95] N. G. Condon, F. M. Leibsle, A. R. Lennie, P. W. Murray, D. J. Vaughan, and G. Thornton. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1961, 1995
- [Cornell03] R. M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- [Cullity72] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1972
- [DI99] Digital Instruments, Santa Barbara, USA. *Nanoscope Command Reference Manual V4.42*, 1999
- [DI00] Digital Instruments, Santa Barbara, USA. *DimensionTM 3100 Manual V4.43B*, 2000
- [DI02] Digital Instruments, Santa Barbara, USA. *Support Note No. 257, Rev. C*, 2002
- [Djurberg97] C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bødker, and S. Mørup. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5154, 1997
- [Dormann97] J. L. Dormann, E. Fiorani, and E. Tronc. *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283, 1997
- [Dormann98] J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Noguès, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, and J. P. Jolivet. *J. Mag. Mag. Mat.* **187**, L139, 1998
- [Douglas95] T. Douglas, D. P. E. Dickson, S. Betteridge, J. Charnock, C. D. Garner, and S. Mann. *Science* **269**, 54, 1995
- [Einstein05] A. Einstein. *Ann. Physik* **17**, 132, 1905
- [El-Shair92] H. T. El-Shair and A. E. Bekheet. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 1122, 1992
- [Ennas99] G. Ennas, G. Marongiu, A. Musinu, A. Falqui, P. Ballirano, and R. Caminiti. *J. Mater. Res.* **14**, 1570, 1999
- [Feenstra87] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein. *Surf. Sci.* **181**, 295, 1987

- [Fischer91] K. H. Fischer and J. A. Hertz. *Spin glasses*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1991
- [Ford84] C. C. Ford. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. B* **304**, 551, 1984
- [Franklin74] B. Franklin. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **64**, 445, 1774
- [Fujii97] T. Fujii, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, F. C. Voogt, T. Hibma, and K. Okada. *Phys. Rev. B* **59**, 3195, 1997
- [Furuno89] T. Furuno, H. Sasabe, and K. M. Ulmer. *Thin solid films* **180**, 23, 1989
- [Gomez96] R. D. Gomez, E. R. Burke, and I. D. Mayergoyz. *J. Appl. Phys.* **79**, 6441, 1996
- [Grunfeld02] F. Grunfeld (Ed.). *Langmuir-Blodgett Troughs, Operating Manual, 6th Edition*. Nima Technology Ltd., Coventry, 2002
- [Hadjipanayis94] G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel (Eds.). *Nanophase Materials: Synthesis - Properties - Applications*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994
- [HB] *Handelsblatt*. Ausgabe vom 30.06.2005. Seite 17
- [Heyns99] M. M. Heyns, T. Bearda, I. Cornelissen, S. D. Gendt, R. Degraeve, G. Groeseneken, C. Kenens, D. M. Knotter, L. M. Loewenstein, P. W. Mertens, S. Mertens, M. Meuris, T. Nigam, M. Schaekers, I. Teerlinck, W. Vanderorst, R. Vos, and K. Wolke. *IBM Jour. Res. Dev.* **43**, 339, 1999
- [Hosein04] H. A. Hosein, D. R. Strongin, M. Allen, and T. Douglas. *Langmuir* **20**, 10283, 2004
- [Janzen03] C. Janzen, J. Knipping, B. Rellinghaus, and P. Roth. *J. Nanop. Res.* **5**, 589, 2003
- [Jiles91] D. Jiles. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman & Hall, London, 1991
- [Johnson00] C. A. Johnson, Y. Yuan, and A. M. Lenhoff. *J. Coll. Int. Sci.* **223**, 261, 2000

- [Katz01] D. Katz, O. Millo, S. Kan, and U. Banin. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 117, 2001
- [Ketteler01] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, and R. Schlögl. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1114, 2001
- [Ketteler03] G. Ketteler and W. Ranke. *J. Phys. Chem. B* **107**, 4320, 2003
- [Khaleel04] A. A. Khaleel. *Chem. Eur. J.* **10**, 925, 2004
- [Kilcoyne95] S. H. Kilcoyne and R. Cywinski. *J. Mag. Mag. Mat.* **140-144**, 1466, 1995
- [Kim02] I. Kim, H. A. Hosein, D. R. Strongin, and T. Douglas. *Chem. Mater.* **14**, 4874, 2002
- [Kleemann01] W. Kleemann, O. Petravic, C. Binek, G. N. Kakazei, Y. G. Pogorelov, J. B. Sousa, S. Cardoso, and P. P. Freitas. *Phys. Rev. B* **63**, 134423, 2001
- [Kodama96] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, and S. Foner. *Phys Rev. Lett.* **77**, 394, 1996
- [Koveshnikov00] A. N. Koveshnikov, R. H. Madjoe, J. Karunamuni, R. L. Stockbauer, and R. L. Kurtz. *J. Appl. Phys.* **87**, 5929, 2000
- [Krispin05] M. Krispin. *Elektronische Struktur und Morphologie nanoskaliger Eisen- und Vanadiumoxidschichten*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2005
- [Kuhrs00] C. Kuhrs, Y. Arita, W. Weiss, W. Ranke, and R. Schlögl. *Top. Catal.* **14**, 111, 2000
- [Lemire05] C. Lemire, S. Bertarione, A. Zecchina, D. Scarano, A. Chaka, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 166101, 2005
- [Li03] P. Li, D. E. Miser, S. Rabiei, R. T. Yadav, and M. R. Hajaligol. *Appl. Catal. B* **43**, 151, 2003
- [Liao01] X. Liao, J. Zhu, W. Zhong, and H.-Y. Chen. *Mat. Lett.* **50**, 341, 2001

- [Lindner04] J. K. N. Lindner. *persönliche Mitteilung*, 2004
- [Makhlouf97] S. A. Makhlouf, F. T. Parker, and A. E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **55**, R14717, 1997
- [Mamiya98] H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 177, 1998
- [Mann89] S. Mann, J. Webb, and R. J. P. Williams (Eds.). *Biomineralization*. VCH, Weinheim, 1989
- [Martensson89] P. Martensson and R. M. Feenstra. *Phys. Rev. B* **39**, 7744, 1989
- [Martin87] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. *J. Appl. Phys.* **61**, 4723, 1987
- [Massover93] W. H. Massover. *Micron* **24**, 389, 1993
- [Mayes03] E. Mayes, A. Bewick, D. Gleeson, J. Hoinville, R. Jones, O. Kasyutich, A. Nartowski, B. Warne, J. Wiggins, and K. K. W. Wong. *IEEE Trans. Mag.* **39**, 624, 2003
- [Mayr02] F. Mayr. *Breitbandige optische Spektroskopie an Mangatanen mit Perowskit-Struktur*. Dissertation, Universität Augsburg, 2002
- [Meldrum91] F. C. Meldrum, V. J. Wade, D. L. Nimmo, B. R. Heywood, and S. Mann. *Nature* **349**, 684, 1991
- [Meldrum92] F. C. Meldrum, B. R. Heywood, and S. Mann. *Science* **257**, 522, 1992
- [Moosburger-Will05] J. Moosburger-Will. *Die elektronische Struktur von MoO₂: Vergleich von Photoemissionsspektroskopie, makroskopischen Messungen und Bandstrukturrechnungen*. Dissertation, Universität Augsburg, 2005
- [Moriarty01] P. Moriarty. *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297, 2001
- [Morita02] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer (Eds.). *Non-contact Atomic Force Microscopy*. Springer, Heidelberg, 2002

- [Nalwa00] H. S. Nalwa (Ed.). *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 1: Synthesis and Processing*. Academic Press, San Diego, 2000
- [NIS] *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. <http://srdata.nist.gov/xps/index.htm>
- [Oku99] M. Oku, K. Wagatsuma, and T. Konishi. *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **98-99**, 277, 1999
- [Pankove75] J. I. Pankove (Ed.). *Optical processes in semiconductors*. Dover Publications, New York, 1975
- [Park97] J.-H. Park, L. H. Tjeng, J. W. Allen, P. Metcalf, and C. T. Chen. *Phys. Rev. B* **55**, 12813, 1997
- [Petty96] M. C. Petty. *Langmuir-Blodgett films: an introduction*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996
- [Poddar02] P. Poddar, T. Fried, and G. Markovich. *Phys. Rev. B* **65**, 172405, 2002
- [Poddar03] P. Poddar, T. Fried, G. Markovich, A. Sharoni, D. Katz, T. Wizansky, and O. Millo. *Europhys. Lett.* **64**, 98, 2003
- [Porthun98] S. Porthun, L. Abelmann, and C. Lodder. *J. Mag. Mag. Mat.* **182**, 238, 1998
- [Preisinger02] M. Preisinger. *Atomare Abbildung und Spektroskopie der V_2O_3 (0001) - Oberfläche: Oberflächen- vs. Volumeneffekte*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2002
- [Preisinger04] M. Preisinger, J. Moosburger-Will, M. Klemm, S. Klimm, and S. Horn. *Phys. Rev. B* **69**, 75423, 2004
- [Prietsch91] M. Prietsch, A. Samsavar, and R. Ludeke. *Phys. Rev. B* **43**, 11850, 1991
- [Quate86] C. F. Quate. *Physics Today* **39**, 26, August 1986
- [Roberts90] G. G. Roberts (Ed.). *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press, New York, 1990
- [Rosei04] F. Rosei. *J. Phys.: Cond. Mat.* **16**, S1373, 2004

- [Sarid91] D. Sarid. *Scanning Force Microscopy*. Oxford University Press, New York, 1991
- [Schlaf99] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, and N. R. Armstrong. *Surf. Sci.* **420**, L122, 1999
- [Schramme00] M. Schramme. *Untersuchungen zur Spektralfunktion von VO₂ und V₂O₃ mittels linear dichroischer Photoemission*. Dissertation, Universität Augsburg, 2000
- [Schrupp05] D. Schrupp, M. Sing, M. Tsunekawa, H. Fujiwara, S. Kasai, A. Sekiyama, S. Suga, T. Muro, V. A. M. Brabers, and R. Claessen. *Europhys. Lett.* **70**, 789, 2005
- [Schwabl90] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer Verlag, Berlin, 1990
- [Seehra00] M. S. Seehra, V. S. Babu, A. Manivannan, and J. W. Lynn. *Phys. Rev. B* **61**, 3513, 2000
- [Shirley72] D. A. Shirley. *Phys. Rev. B* **5**, 4709, 1972
- [Shukla99] S. Shukla and S. Seal. *Nanostruc. Mat.* **11**, 1181, 1999
- [Strongin05] D. R. Strongin. *persönliche Mitteilung*, 2005
- [Swartzentruber89] B. S. Swartzentruber, Y.-W. Mo, M. B. Webb, and M. G. Lagally. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2901, 1989
- [Tanaka03] A. Tanaka, Y. Takeda, T. Nagasawa, H. Sasaki, Y. Kuriyama, S. Suzuki, and S. Sato. *Surf. Sci.* **532-535**, 281, 2003
- [Tronc00] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Grenèche, and J. P. Jolivet. *J. Mag. Mag. Mat.* **221**, 63, 2000
- [Ukraitsev96] V. A. Ukraitsev. *Phys. Rev. B* **53**, 11176, 1996
- [Vassiliou93] J. K. Vassiliou, V. Mehrotra, M. W. Russell, E. P. Gianellis, R. D. McMichael, R. D. Shull, and R. F. Ziolo. *J. Appl. Phys.* **73**, 5109, 1993

- [Verwey41] E. J. W. Verwey and P. W. Haayman. *Physica* **8**, 979, 1941
- [Wagner79] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elemer Corp., Eden Prairie, Minn., 1979
- [Walz02] F. Walz. *J. Phys. Cond. Mat.* **14**, R285, 2002
- [Wang98] X.-G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, and M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1038, 1998
- [Weiss98] W. Weiss, D. Zscherpel, and R. Schlögl. *Catal. Lett.* **52**, 215, 1998
- [Weiss02] W. Weiss and W. Ranke. *Prog. Surf. Sci.* **70**, 1, 2002
- [Wertheim83] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, and S. E. Youngquist. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2310, 1983
- [Wong96] K. K. W. Wong and S. Mann. *Adv. Mater.* **8**, 928, 1996
- [Yamashita01] I. Yamashita. *Thin Solid Films* **393**, 12, 2001
- [Zhao96] J. Zhao, F. E. Huggins, Z. Feng, and G. P. Huffman. *Phys. Rev. B* **54**, 3403, 1996
- [Zhong93] Q. Zhong, D. Inness, K. Kjoller, and V. B. Elings. *Surf. Sci. Lett.* **290**, L688, 1993
- [Zysler94] R. Zysler, D. Fiorani, J. L. Dormann, and A. M. Testa. *J. Mag. Mag. Mat.* **133**, 71, 1994
- [Zysler01] R. D. Zysler, D. Fiorani, and A. M. Testa. *J. Mag. Mag. Mat.* **224**, 5, 2001

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Siegfried Horn bedanken, der mir die Durchführung dieser spannenden Arbeit ermöglicht hat. Sein großes Interesse an neuen wissenschaftlichen Fragestellungen und Projekten bot mir den Zugang in die Nanowelt. Seine ständige Diskussionsbereitschaft und umfassende Erfahrung gaben mir wichtige Impulse für die vorliegende Arbeit und vertieften mein Verständnis der Physik.

Herrn Prof. Dr. Ferdinand Haider danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens und die Betreuung der TEM-Untersuchungen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Michael Krispin, der im Rahmen seiner Diplomarbeit wichtige experimentelle Beiträge zu dieser Arbeit geleistet hat. Zudem danke ich ihm für die tatkräftige Unterstützung bei zahlreichen Messungen.

Herrn Torsten Rudolf und Herrn Dr. Franz Mayr danke ich für die Messungen der optischen Transmission mittels Fourier-Transform-Spektroskopie.

Herrn Dr. Matthias Klemm danke ich für die Magnetisierungsmessungen mittels SQUID.

Bei Frau Kathrin Bremser bedanke ich mich für die Durchführung der TEM-Messungen.

Frau Susanne Denzer und Frau Danuta Trojak danke ich für die REM-Messungen und die Probencharakterisierung mittels Röntgendiffraktion.

Bei den Mitarbeitern der elektronischen und feinmechanischen Werkstatt bedanke ich mich für die Durchführung der oft auch kurzfristig anfallenden Aufträge.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Experimentalphysik II danke ich für das freundschaftliche Arbeitsklima. Dabei möchte ich besonders die gute Zusammenarbeit mit Frau Dr. Judith Moosburger-Will und Herrn Michael Krispin in den gemeinsamen Laboren betonen.