

UNIVERSITÄT DUISBURG-ESSEN

Fakultät für Physik

**Kristallstruktur und Morphologie von
Eisen-Mangan-Nanopartikeln**

Bachelorarbeit

vorgelegt von Anna Krämer

Matrikelnr.: 2274139

Betreuer: Prof. Dr. M. Farle

September 2014

Abstract

In this work the morphology, crystal structure, and chemical composition of Fe-Mn nanoparticles were investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM) combined with spatially resolved Energy Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy.

The nanoparticles were fabricated by laser ablation in solution. Analysis of bright field TEM micrographs revealed a bimodal size distribution of the particles with maxima around 12 and 49 nm. Quantitative EDX-analysis gives on the average an equiatomic composition of $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$. However, the smaller particles are more manganese-rich (about 60 at.%). EDX elemental mappings and line-scans indicate a non-homogenous distribution of the elements within the nanoparticles. Manganese segregation to the surface of the nanoparticles and the formation of a manganese-ferrite surface layer is observed. The structure analysis shows that the shell has an fcc structure with a lattice parameter of $\sim 9 \text{ \AA}$ fitting well to some of those of iron-manganese-oxides. Particles with both bcc and fcc cores were found depending on the concentration of manganese in the core. The lattice parameters for bcc and fcc are $3,1 \text{ \AA}$ and $3,7 \text{ \AA}$, respectively. The results are in agreement with the phase diagram of iron-manganese.

Zusammenfassung

In dieser Bachelorarbeit wurden Morphologie, Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung von Eisen-Mangan-Nanopartikeln mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops untersucht. Die Partikel wurden durch Laserablation in einer Tetrahydrofuranlösung hergestellt. Anhand von Hellfeldaufnahmen wurde die Größenverteilung in der Probe bestimmt, dabei wurden zwei unterschiedliche charakteristische Größen mit Durchmessern von 12 bzw. 49 nm festgestellt. Die Gesamtzusammensetzung in der Probe konnte mit Hilfe von quantitativer EDX-Analyse zu je 50 at.% Eisen bzw. Mangan bestimmt werden. Für kleinere Partikel war die Mangankonzentration auf durchschnittlich 60 at.% erhöht. Element-mappings und Linescans zeigten, dass die Verteilung der Elemente innerhalb der Partikel nicht einheitlich war, jedoch traten zwei Verteilungstypen gehäuft auf. Die Oberfläche der Partikel wies eine dünne Oxidschicht mit zumeist deutlich erhöhtem Mangananteil auf. Für die Hülle der Partikel wurde eine fcc-Struktur mit einem Gitterparameter von $\sim 9 \text{ \AA}$ bestimmt, welcher in der typischen Größenordnung für Manganoxide liegt. Im Kern wurde abhängig von der Mangankonzentration entweder die bcc-Struktur mit einem Gitterparameter von $3,1 \text{ \AA}$ oder die fcc-Struktur mit einem Gitterparameter von $3,7 \text{ \AA}$ festgestellt, was mit dem Phasendiagramm von Eisen-Mangan übereinstimmt.

Inhaltsverzeichnis

I. Physikalische Grundlagen	1
1. Einleitung	1
2. Eisen-Mangan-Legierungen	2
II. Experimentelle Methoden	4
3. Herstellung der Partikel mittels Laserablation	4
4. Probenpräparation für das TEM	5
5. Funktionsweise des TEM	6
5.1. Aufbau des TEM	6
5.2. Hellfeldaufnahmen	7
5.3. Beugungsbilder	7
5.4. EDX in STEM	8
5.5. Hochauflösungsaufnahmen	8
III. Auswertung	10
6. Größenverteilung der FeMn-Nanopartikel	10
7. EDX-Messungen	13
8. Auswertung der Hochauflösungsaufnahmen	21
9. Beugungsmessung	29
10. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	32

Teil I.

Physikalische Grundlagen

1. Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist zunächst, die Morphologie und Kristallstruktur der Eisen-Mangan-Nanopartikel mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops zu bestimmen. Dies beinhaltet das Erlernen der entsprechenden Messmethoden und die eigenständige Durchführung der Messungen (Hellfelddaufnahmen, Hochauflösungsaufnahmen, Beugungsmessungen) sowie eine angemessene Auswertung und Darstellung der Ergebnisse. Die Größe und Kristallstruktur der Nanopartikel sind von Interesse, da sie einen wesentlichen Einfluss unter anderem auf die magnetischen Eigenschaften der Partikel haben. Aufgrund der Elementkombination von Eisen (ferromagnetisch) und Mangan (antiferromagnetisch) und möglicher Core-Shell-Strukturen erwartet man ein interessantes magnetisches Verhalten der Partikel. Dieses ist allerdings nicht Gegenstand der Bachelorarbeit.

Ergänzend wurde eine chemische Analyse der Partikel mittels *energiedispersiver Röntgenspektroskopie* (EDX) im Rastermodus des Mikroskops (STEM) durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methode kann die Verteilung der Elemente innerhalb der Partikel mit einer Genauigkeit von bis zu 1 nm bestimmt werden. Dadurch lassen sich mögliche Unterschiede bei der Legierungsbildung nanoskaliger und volumenartiger Proben feststellen.

Die EDX-Messungen erleichterten die Analyse der Kristallstruktur erheblich und führten zu einem weitaus detaillierterem und aussagekräftigerem Bild der Partikel.

2. Eisen-Mangan-Legierungen

Eisen-Mangan-Legierungen sind ein sehr komplexes physikalisches System. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur kann diese Legierung in unterschiedlichen Strukturen vorliegen und unterschiedliche magnetische Eigenschaften besitzen. Die Untersuchung dieses Systems ist nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung. Abbildung 1 zeigt das Phasendiagramm von Eisen-Mangan (Volumenprobe) [1]. Dieses

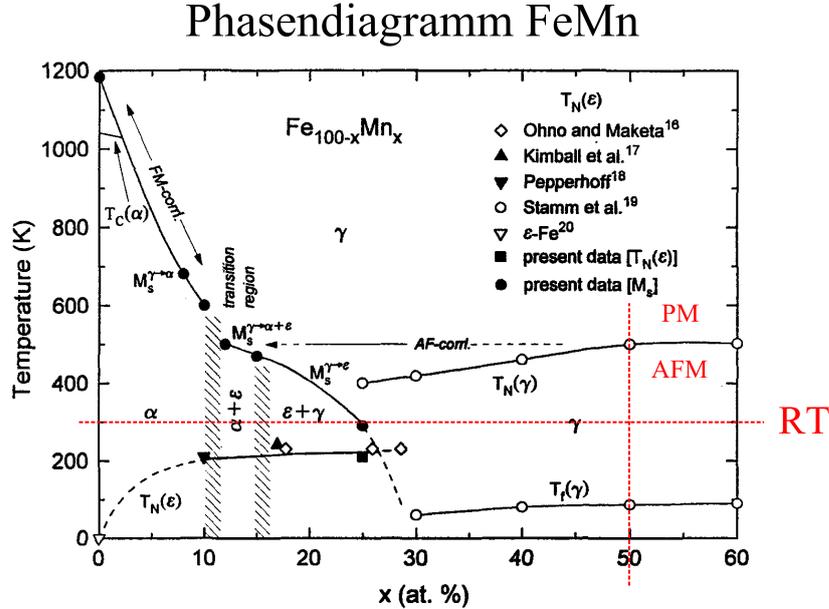


Abb. 1: Phasendiagramm von Eisen-Mangan Partikeln [1]. Die rot gestrichelte horizontale Linie markiert die Raumtemperatur (RT). Entlang der rot gestrichelten vertikalen Linie sind die Anteile von Eisen und Mangan je 50 at.%. $T_N(\gamma)$ bezeichnet die Néel-Temperatur. Für höhere Temperaturen liegen paramagnetische (PM) Eigenschaften vor, für niedrigere antiferromagnetische (AFM).

gibt Auskunft über die Struktur von Eisen-Mangan (FeMn) in Abhängigkeit von der Temperatur und vom prozentualen Anteil von Mangan x . Pures Eisen ($x = 0$) liegt in der α -Phase vor. Diese besitzt eine bcc-Struktur und hat bis zur Curie-Temperatur $T_C(\alpha)$, welche weit oberhalb der Raumtemperatur liegt, ferromagnetische Eigenschaften. Ab einer Konzentration von 12 at.% Mangan wird der α -Phase zunehmend die ϵ -Phase beige-mischt, welche in der hcp-Struktur kristallisiert. $T_N(\epsilon)$ bezeichnet die Néel-Temperatur, bei der der Übergang (für steigende Temperatur) von der antiferromagnetischen in die paramagnetische Phase stattfindet. Diese liegt unterhalb der Raumtemperatur, weshalb ϵ -FeMn bei Raumtemperatur paramagnetisches Verhalten zeigt. Steigt die Mangankonzentration über 16 at.%, verschwindet die α -Phase endgültig. Stattdessen mischt sich zunehmend die γ -Phase unter die ϵ -Phase. Ab einer Mangankonzentration von 30 at.% liegt eine reine γ -Phase vor. Diese kristallisiert in der fcc-Struktur und besitzt unterhalb der Néel-Temperatur $T_N(\gamma)$ antiferromagnetische Eigenschaften.

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden Eisen-Mangan Partikel bei Raumtemperatur untersucht, die mittels Laserablation aus einem Target mit 50 at.% Eisen und 50 at.%

Mangan hergestellt wurden. Da $T_N(\gamma)$ oberhalb der Raumtemperatur liegt, erwartet man also für die vermessenen Partikel eine fcc-Struktur und antiferromagnetische Eigenschaften.

Messungen von Sumiyama *et al.* [20] an dünnen Eisen-Mangan-Filmen auf einem Glas-träger ergaben einen direkten Übergang von der fcc- in die bcc-Phase. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit des Gitterparameters von der Mangankonzentration x für die fcc- und die bcc-Phase. Für Mangankonzentrationen unterhalb von 20 at.% liegt ohne Erhitzung

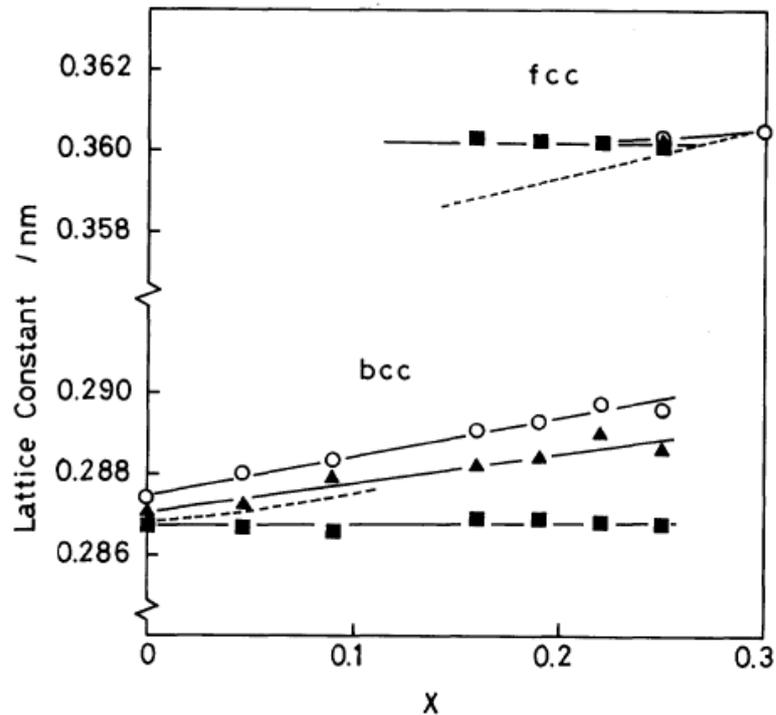


Abb. 2: Abhängigkeit der Gitterkonstanten von $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ vom Mangananteil x [20]. Die Kreise wurden bei Raumtemperatur gemessen, die Dreiecke nach Erhitzung auf 470 K und die Quadrate nach Erhitzung auf 670 K.

der Probe die bcc-Phase vor und oberhalb von 25 at.% die fcc-Phase. Dazwischen wurden beide Phasen festgestellt.

Beide Quellen stimmen also darin überein, dass Eisen-Mangan für eine Mangankonzentration von 50 at.% in der fcc-Struktur kristallisiert, wohingegen für niedrige Mangankonzentrationen eine bcc-Struktur mit kleinerem Gitterparameter erwartet wird. Weitere Informationen über die magnetischen Eigenschaften von Eisen-Mangan-Verbindungen in verschiedenen Strukturen finden sich in [6, 10, 11, 18].

Teil II.

Experimentelle Methoden

3. Herstellung der Partikel mittels Laserablation

Die im Rahmen dieser Bachelorarbeit untersuchten Eisen-Mangan Nanopartikel wurden mittels Laserablation hergestellt. Dabei wird die Probe in ein Gefäß mit einer Flüssigkeit gegeben und mit einem Laser bestrahlt. Durch die hohe Energie des Lasers verdampft die Probe stellenweise an der Oberfläche und es bildet sich eine dichte Plasmawolke aus. Aufgrund der hohen Temperaturen innerhalb der Plasmawolke verdampft die Lösung im Bereich um die Plasmawolke, wodurch sich eine Kavitationsblase mit einem Radius von größenordnungsmäßig 1 mm bildet, in der Temperaturen und Drücke von bis zu mehreren 10 000 K und 10 000 bar herrschen können. Die Größe der Kavitationsblase oszilliert auf einer Zeitskala im Bereich von 100 μ s. Innerhalb der Kavitationsblase entstehen aus der Plasmawolke bereits nach ca. 50 μ s die Nanopartikel [23]. Die Elementverteilung innerhalb der Partikel und die Größe der Partikel hängen von vielen äußeren Parametern ab, wie Wellenlänge, Energie, Fluenz (Energie/Fläche), Pulsdauer und Repetitionsrate des Lasers sowie Höhe der Flüssigkeitssäule über der Probe, Probenmaterial und Lösungsmittel. Die genauen Mechanismen zur Entstehung der Partikel sind in einigen Punkten noch ungeklärt. Der Vorteil dieser Herstellungsmethode ist, dass unterschiedliche Kombinationen von Proben (z.B. Metalle, Legierungen oder Oxide) und Lösungsmitteln (z.B. Wasser, Ethanol oder Tetrahydrofuran) benutzt und durch die Einstellungen des Lasers bestimmte Eigenschaften der Partikel manipuliert werden können. Genauere Informationen zur Herstellung von Nanopartikeln mittels Laserablation finden sich in [2, 27].

Die in dieser Bachelorarbeit untersuchten Partikel wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. habil. Dr.-Ing. Stephan Barcikowski hergestellt. Dabei wurde ein Laser der Sorte „Atlantic 532“ (Nd:YVO4) mit einer Wellenlänge von 1064 nm, einer Pulsdauer von 10 ps, einer Energie von 167 μ J pro Puls, einer Repetitionsrate von 100 kHz und einer Fluenz von $3,32 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ benutzt (bei einem Fokusbereich von 80 μ m). Die Probe bestand aus einer Legierung von Eisen und Mangan (je anteilig mit 50 at.%) mit einem Durchmesser von 2,54 cm (1 inch) und einer Höhe von 0,3 cm. Diese wurde zusammen mit einer Tetrahydrofuranlösung (30 cm^3) in eine Petrischale mit einem inneren Durchmesser von 9 cm gegeben, woraus eine Flüssigkeitssäule von ca. 0,2 cm über der Probe resultiert.

4. Probenpräparation für das TEM

Die in der Tetrahydrofuranlösung enthaltenen Eisen-Mangan-Nanopartikel wurden zunächst für wenige Minuten in ein Ultraschallbad getaucht, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Partikel zu erreichen. Anschließend wurden ca. 10 μl der Lösung mit den darin enthaltenen Partikeln mittels einer Pipette auf ein Kupfergitter (*Typ: Plano 160-3*) mit einer 10 nm dünnen Schicht amorphen Kohlenstoffs gegeben. Der Durchmesser des Kupfergitters beträgt 3 mm. Nach einer Dauer von 2-3 min war das Lösungsmittel verdampft und das mit der Probe präparierte Kupfergitter konnte in den Probenhalter (*FEI Doubletilt*) eingebaut und ins Mikroskop eingeführt werden. Alle Messungen wurden an derselben auf diese Weise präparierten Probe durchgeführt.

5. Funktionsweise des TEM

5.1. Aufbau des TEM

Die Charakterisierung der Nanopartikel erfolgt mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) des Typs *Philips FEI Tecnai F20*. Der Aufbau dieses Mikroskops ist vereinfacht und schematisch in Abbildung 3 dargestellt. In der Elektronenkanone wird ein

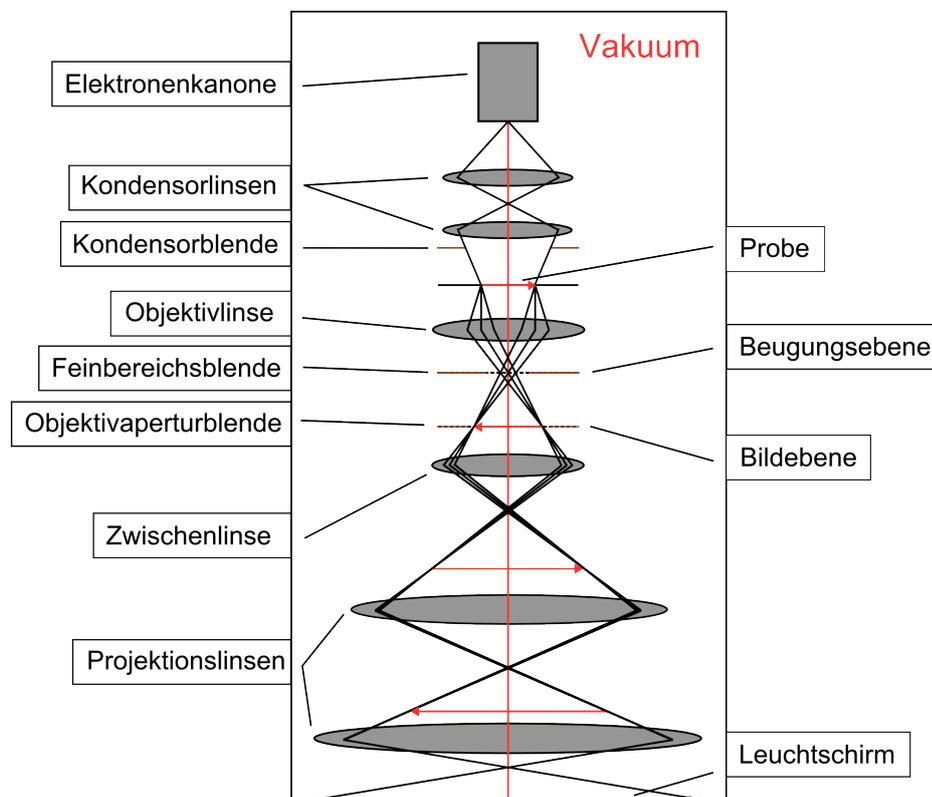


Abb. 3: Vereinfachte Skizze des FEI Tecnai F20

zeitlich und räumlich möglichst kohärenter und möglichst monochromatischer Elektronenstrahl erzeugt. Dieser wird durch das Kondensorsystem (Kondensorlinse¹, Kondensorblende) mit dem gewünschten Strahldurchmesser und der gewünschten Intensität und Parallelität auf die Probe gelenkt. Da die Elektronen die Probe transmittieren sollen, darf diese in der Regel nicht dicker als 100 nm sein. Auf dem Weg durch die Probe findet eine Vielzahl an Wechselwirkungsprozessen zwischen den Elektronen des Primärstrahls und den Atomrümpfen bzw. Elektronen der Probe statt, anhand derer Rückschlüsse über bestimmte Eigenschaften der Probe gezogen werden können. Die Objektivlinse bildet die transmittierten Elektronen ab, weshalb diese Linse das Auflösungsvermögen des Mikroskops maßgeblich beeinflusst. In der Brennebene der Objektivlinse entsteht das Beugungsbild der Probe und in der Bildebene das Realbild (s. Kapitel 5.3 und 5.2). Durch entsprechende Fokussierung der Zwischenlinse wird entweder das Realbild oder das Beugungsbild der Probe durch das anschließende Projektionssystem vergrößert und auf den Leuchtschirm abgebildet.

¹Bei den Linsen im TEM handelt es sich um elektromagnetische Linsen s. [25, Kap. 6].

Aufgrund der hohen Beschleunigungsspannungen im Bereich von mehreren hundert kV besitzen Elektronenmikroskope in der Theorie ein Auflösungsvermögen im Pikometerbereich. Dieses wird aber aufgrund von Abbildungsfehlern, insbesondere aufgrund der sphärischen Aberration, in der Praxis nicht erreicht [22]. Nähere Informationen über den Aufbau und die Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikroskops sind in [25, Kap. 9] zu finden.

Das verwendete TEM besitzt als Elektronenquelle eine Schottky-Feldemissionskathode und arbeitet mit Beschleunigungsspannungen von bis zu 200 kV. Die maximal erreichbare Punktaufösung beträgt 0,24 nm. Zur Detektion wird bei Hellfeldaufnahmen, Beugungsaufnahmen und Hochauflösungsaufnahmen eine CCD-Kamera verwendet, im Rastermodus wird ein HAADF-Detektor verwendet (s. Kapitel 5.4).

5.2. Hellfeldaufnahmen

Hellfeldaufnahmen liefern ein „Bild“ der Probe (Fokussierung der Zwischenlinse auf die Bildebene). Um eine Hellfeldaufnahme zu erhalten, wird die Probe mit einem parallelen Elektronenstrahl durchleuchtet. Je dicker die Probe ist, umso mehr Elektronen werden an den Atomrümpfen der Probe gestreut (und zwar $\propto Z^2$). Durch Einbringen der Objektivaperturblende werden die gebeugten Elektronen abgefangen. Bereiche mit größerer Dicke und Ordnungszahl Z erscheinen in der Hellfeldaufnahme also dunkler (*Dicken-* bzw. *Massenkontrast*). Bei kristallinen Proben werden die Elektronen zusätzlich durch Bragg'sche Beugung abgelenkt, weshalb Kristallite, die die Bragg-Bedingung erfüllen, ebenfalls dunkler erscheinen. Dieser *Beugungskontrast* hängt von der Orientierung der Probe relativ zum einfallenden Elektronenstrahl ab.

5.3. Beugungsbilder

Beugungsbilder dienen der Strukturanalyse der untersuchten Probe. Im Gegensatz zu Hellfeldaufnahmen wird bei den Beugungsbildern nicht die Bildebene, sondern die Beugungsebene durch das Projektionssystem abgebildet. Parallele Strahlen, das heißt Strahlen, die an derselben Netzebenenschar gebeugt wurden, werden in denselben Punkt in der Beugungsebene abgebildet. Auf diese Weise entstehen in der Beugungsebene charakteristische Beugungsmuster. Ein Einkristall liefert ein Punktmuster, sehr viele statistisch orientierte Einkristalle oder polykristalline Proben liefern Ringmuster. Die Punkte bzw. Ringe werden nach den Millerindizes (hkl) der jeweils beugenden Netzebenenscharen benannt. Über Kalibrierungsmessungen können aus den Abständen der Reflexe vom ungebeugten Strahl die Netzebenenabstände bestimmt werden. Durch Positionierung der Feinbereichsblende kann ausgewählt werden, aus welchem Bereich der Probe die Beugungsinformationen gewonnen werden sollen.

5.4. EDX in STEM

Die *energie-dispersive Röntgenspektroskopie* (EDX) in Verbindung mit der *Rastertransmissionselektronenmikroskopie* (STEM) liefert orts aufgelöste Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe. Dazu wird der Elektronenstrahl im Raster-Modus auf einen Bereich von ca. 1 nm fokussiert und mit Hilfe eines Ablenkensystems parallel zur optischen Achse über die Probe gerastert. Unter einem Winkelbereich von $4-11^\circ$ befindet sich der *high angle annular dark field* (HAADF) Detektor (für technische Details s. [16]). In diesem Winkelbereich spielt für die Kontrastentstehung praktisch nur der Massenktrast eine Rolle, da die Beugung an den Netzebenen sich in kleineren Winkelbereichen abspielt. Der Kontrast ist hier jedoch genau anders herum als in den Hellfeldaufnahmen, da sich der Detektor bei höheren Winkeln befindet und somit gerade die stark gestreuten Elektronen detektiert. Zu jedem abgerasterten Punkt der Probe wird das vom HAADF Detektor gemessene Signal in einen Graustufenwert umgewandelt und entsprechend in ein resultierendes Bild transferiert. Ein wichtiger Unterschied zu den bisher beschriebenen Messmethoden ist, dass die Abbildung und Vergrößerung im Rastermodus nicht über das Linsensystem erfolgen, sondern sich aus dem Verhältnis des gescannten Probenbereichs zu dem resultierenden Graustufenbild ergeben, weshalb die Auflösung hier weniger stark von Linsenfehlern beeinträchtigt wird.

Parallel zum Massenktrast kann im STEM-Modus auch das energieaufgelöste Röntgenspektrum zu jedem einzelnen Punkt des Scanvorgangs gemessen werden. Dieses entsteht durch die Interaktion des Elektronenstrahls mit den Atomrümpfen der Probe und wird mit Hilfe eines Halbleiterdetektors (Si(Li)) aufgezeichnet. Um aus den Röntgenspektren quantitative Aussagen für die relativen Elementkonzentrationen zu erhalten, wird das Verhältnis der Peak Intensitäten, jeweils gewichtet mit einem Empfindlichkeitsfaktor, gebildet. Dieser setzt sich aus der Ionisationswahrscheinlichkeit, der Fluoreszenzausbeute und der Spektrometereffizienz zusammen [22].

5.5. Hochauflösungsaufnahmen

Mit Hilfe von Hochauflösungsaufnahmen kann man bei kristallinen Proben für eine Einfallrichtung des Elektronenstrahls in Richtung hoher Symmetrie die Atomsäulen sichtbar machen. Dies geschieht durch Ausnutzung des *Phasenkontrastes*. Nach Durchlaufen der Probe weist der gebeugte Strahl gegenüber dem ungebeugten aufgrund der Wechselwirkung mit den Atompotentialen eine Phasenverschiebung auf. Diese ist allerdings in der Regel nicht groß genug, um sich in der Intensität des Bildes bemerkbar zu machen. Um den Phasenkontrast dennoch darstellen zu können, wird ausgenutzt, dass auch eine Defokussierung der Objektivlinse und Linsenfehler, insbesondere die sphärische Aberration, eine Phasenverschiebung achsenferner Strahlen verursachen. Der Fokus der Objektivlinse wird auf den sogenannten *Scherzer-Fokus* eingestellt, bei dem die gesamte Phasenverschiebung zu einer näherungsweise konstruktiven oder destruktiven Interferenz der gebeugten und

ungebeugten Strahlen und damit zu einem sichtbaren Bildkontrast führt. Dieser Phasenkontrast des Bildes hängt von der Raumfrequenz k (Kehrwert der räumlichen Periodenlänge) ab und kann durch die Phasenkontrastübertragungsfunktion (PCTF) beschrieben werden, welche für hohe Raumfrequenzen zunehmend stark oszilliert. Da der Bildkontrast vom Vorzeichen der PCTF abhängt, ist eine Interpretation des Bildes nur im relativ breiten Bereich vor dem ersten Nulldurchgang der PCTF möglich. Die Punktauflösung des Mikroskops bestimmt sich entsprechend aus dem Kehrwert des ersten Nulldurchgangs k_0 . Eine detailliertere Beschreibung der Bildentstehung im Hochauflösungsmodus findet sich in [13, Kap. 2-4] und [22].

Da die Information über die Struktur der Probe in der Phasenverschiebung enthalten ist, lässt sich durch eine Fourier-Transformation des Realraumbildes mit enthaltenem Phasenkontrast ein dem Beugungsbild äquivalentes Muster berechnen, aus dem die Struktur der Probe bestimmt werden kann.

Teil III.

Auswertung

6. Größenverteilung der FeMn-Nanopartikel

Zur Bestimmung der Größenverteilung der FeMn-Nanopartikel wurden mehrere Hellfeldaufnahmen der Probe aufgenommen. Abbildungen 4 und 5 zeigen exemplarisch zwei Ausschnitte der Probe mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Aus Abbildung 4 wird ersicht-

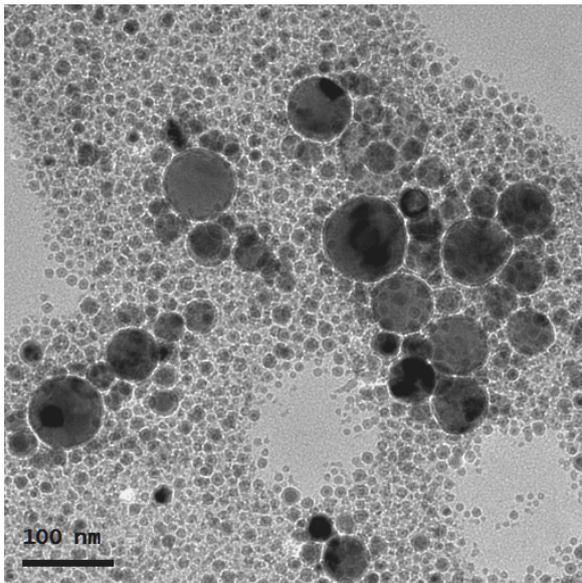


Abb. 4: Exemplarische Hellfeldaufnahme der FeMn-Probe zur Bestimmung der Größenverteilung. Es sind zwei unterschiedliche Größen erkennbar.

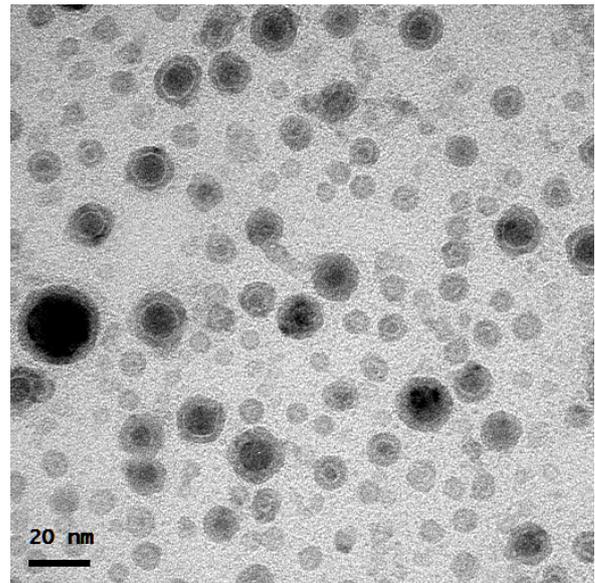


Abb. 5: Exemplarische Hellfeldaufnahme bei stärkerer Vergrößerung zur Bestimmung der Durchmesser der kleinen Partikel.

lich, dass in der Probe Partikel mit zwei unterschiedlichen charakteristischen Größen vorliegen. Um den Durchmesser der Partikel möglichst genau aus den Hellfeldaufnahmen bestimmen zu können, wurde für die Aufnahmen der kleinen Partikel eine stärkere Vergrößerung gewählt als für die der großen Partikel (s. Abb. 5). Zur Aufnahme der Hellfeldbilder wurden Bereiche der Probe ausgewählt, in denen die großen bzw. kleinen Partikel möglichst gut zu erkennen waren. Von den großen Partikeln wurden 23 Hellfeldaufnahmen mit insgesamt 1351 Partikeln gemacht, von den kleinen 21 Hellfeldaufnahmen mit insgesamt 1566 Partikeln.

Mit Hilfe der zum Mikroskop gehörenden Software *iTEM 5.0* wurden die Durchmesser aller erkennbaren Partikel bestimmt und in einem Histogramm dargestellt (s. Abb. 6). Die zwei unterschiedlichen Partikelgrößen wurden je durch eine Lognormalverteilung angepasst, welches die typische Größenverteilung für Laserablation ist [2, 9]. Die Grenze zwischen großen und kleinen Partikeln wurde bei 25 nm gezogen. Die Gleichung für die

Lognormalverteilung lautet:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma x}} e^{-\frac{(\log(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad x > 0 \quad (1)$$

Aus den Parametern des Fits (σ und μ) lassen sich der Mittelwert \bar{x} und die Standardabweichung SD der Verteilung nach den folgenden Zusammenhängen bestimmen:

$$\bar{d} = \int_0^\infty d(x) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma x}} e^{-\frac{(\log(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}, \quad \text{für } d(x) = x \quad (2)$$

$$SD = \sqrt{(e^{\sigma^2} - 1)e^{2\mu + \sigma^2}} \quad (3)$$

Der Fehler bei der Bestimmung der einzelnen Durchmesser wird auf $\Delta d = \pm 1$ nm abgeschätzt. Da dieser Fehler allerdings in positive und negative Richtung gleichverteilt ist, wird als Schwankung für den Mittelwert der Durchmesser die Standardabweichung zugrunde gelegt.

Unter der Annahme sphärischer Partikel² lassen sich die mittleren Volumina und Oberflächen analog gemäß Gleichung (2) bestimmen (s. Tab. 1). Die jeweiligen Fehler wurden aus Fehlerfortpflanzung der Schwankung des Mittelwertes der Durchmesser bestimmt. Da die Verteilung der Durchmesser relativ breit ist, resultieren für die Oberfläche und das Volumen der Partikel entsprechend große Schwankungen.

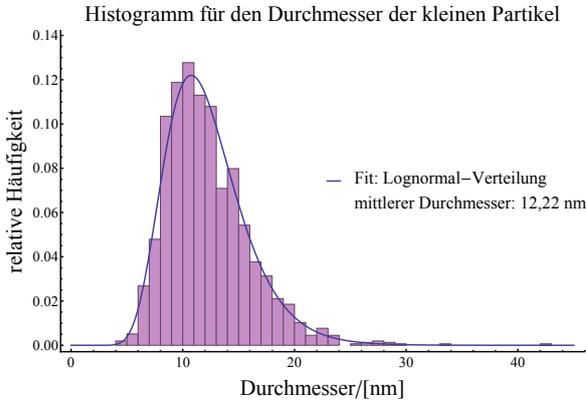


Abb. 6: Histogramm der Häufigkeitsverteilung in Abhängigkeit vom Durchmesser exemplarisch für die kleinen Partikel mit Anpassung einer Lognormal-Verteilung dargestellt.

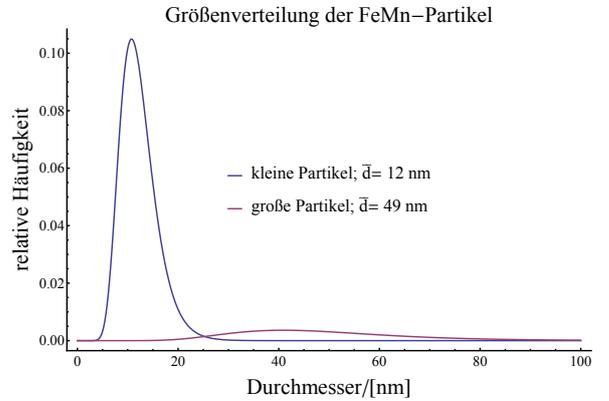


Abb. 7: Relative Häufigkeit der Partikel in Abhängigkeit vom Durchmesser unter Berücksichtigung des Teilchenzahlverhältnisses.

Aus dem Verhältnis von kleinen zu großen Partikeln bei den Messungen mit schwächerer Vergrößerung (s. Abb. 4) wurde der prozentuale Anteil der kleinen und großen Partikel an der Gesamtpartikelzahl bestimmt. Der relative Fehler bei der Bestimmung der Anzahl kleiner Partikel wird auf 5 % abgeschätzt, da aufgrund von Überlagerungen und der schwachen Vergrößerung nicht alle Partikel zweifelsfrei zu identifizieren waren. Aus dem

²Diese Annahme erscheint sinnvoll, da die Partikel in unterschiedlichen Verkippungen stets rund erschienen und die Entstehung sphärischer Partikel für die Laserablation typisch ist [2].

Tab. 1: Mittlerer Teilchendurchmesser, mittleres Teilchenvolumen und mittlere Teilchenoberfläche der gemessenen Partikelverteilung für die großen und kleinen Partikel.

	Durchmesser in [nm]	Volumen in [nm ³]	Oberfläche in [nm ²]
groß	49 ± 18	$(91 \pm 88) \cdot 10^3$	$(87 \pm 59) \cdot 10^2$
klein	12 ± 4	$(1,2 \pm 1) \cdot 10^3$	$(5,1 \pm 3) \cdot 10^2$

Teilchenzahlverhältnis und den entsprechenden Mittelwerten wurden darüber hinaus das prozentuale Volumen und die prozentuale Oberfläche der jeweiligen Partikelgröße ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für die Fehlerfortpflanzung wurde zudem der Messfehler von 1 nm bei der Bestimmung der Durchmesser zugrunde gelegt. Die Häufigkeitsdichteverteilung der kleinen und großen Partikel ist unter Berücksichti-

Tab. 2: Prozentuale Anteile der Teilchenanzahl, des Volumens und der Oberfläche der großen und kleinen Partikel an den Gesamtgrößen.

	Teilchenzahl in [%]	Volumen in [%]	Oberfläche in [%]
groß	14 ± 1	92 ± 2	73 ± 5
klein	86 ± 1	8 ± 2	27 ± 5

gung des Teilchenzahlverhältnisses in Abbildung 7 dargestellt. Zur Veranschaulichung der Volumen- und Oberflächenverteilung wurden das prozentuale Volumen und die prozentuale Oberfläche in Abhängigkeit vom Durchmesser aufgetragen (s. Abb. 8 und 9).

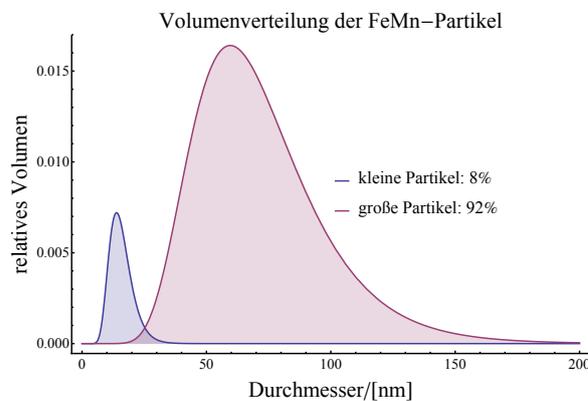


Abb. 8: Relatives Volumen in Abhängigkeit vom Durchmesser unter Berücksichtigung des Teilchenzahlverhältnisses. Die Flächen unter den Graphen stellen den Anteil der großen (rot) bzw. kleinen (blau) Partikel am Gesamtvolumen dar.

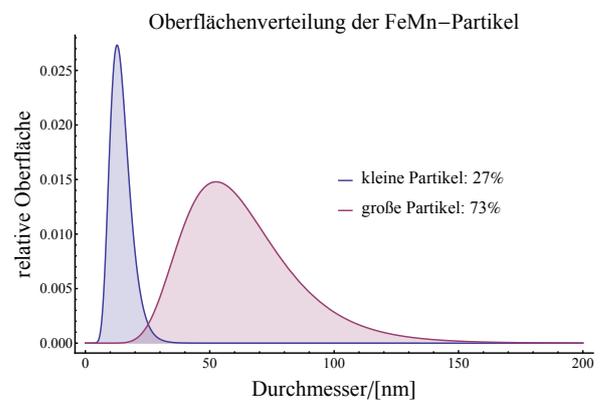


Abb. 9: Relative Oberfläche in Abhängigkeit vom Durchmesser unter Berücksichtigung des Teilchenzahlverhältnisses. Die Flächen unter den Graphen stellen den Anteil der großen (rot) bzw. kleinen (blau) Partikel an der Gesamtoberfläche dar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die große Mehrzahl der Partikel einen Durchmesser von ca. 12 nm besitzt, das Volumen und die Oberfläche aber maßgeblich durch die großen Partikel mit einem Durchmesser von ca. 49 nm bestimmt werden.

7. EDX-Messungen

Um Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Partikel treffen zu können, wurden diese mittels der *energiedispersiven Röntgenspektroskopie* untersucht. Dazu wurde das TEM im STEM-Modus betrieben. Es wurden Partikel unterschiedlicher Größe gesucht, von denen je ein Bild und ein Röntgenspektrum aufgenommen wurden (s. Abb. 10). Anhand der aufgenommenen Röntgenspektren wurden mit Hilfe der zum Mikroskop ge-

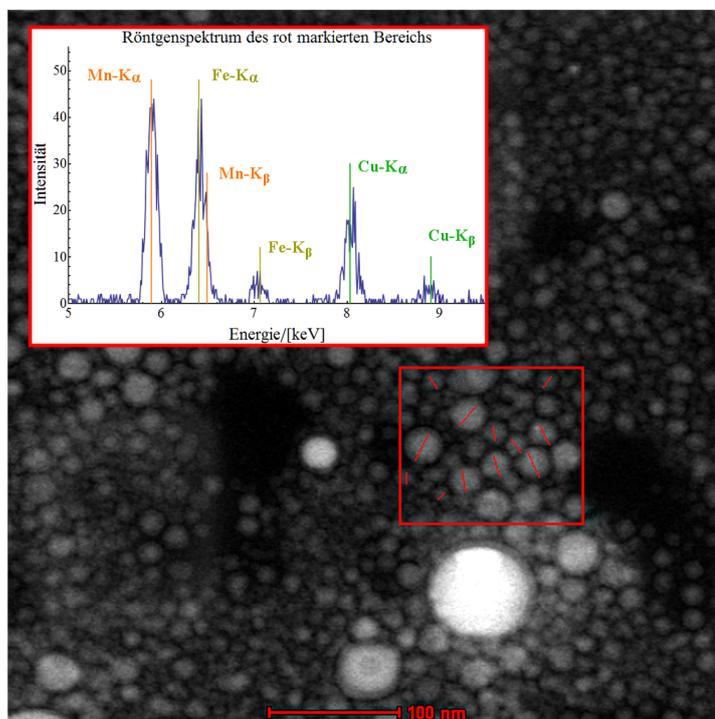


Abb. 10: HAADF-Aufnahme zur Bestimmung der Durchmesser der im untersuchten Probenbereich enthaltenen Partikel. Von dem rot markierten Bereich wurde eine Röntgenspektrum aufgenommen (s. eingelassener Graph).

hörenden Software *ES Vision 5.0* die prozentualen Massenanteile³ von Eisen und Mangan im ausgewählten Bereich bestimmt. Auf diese Weise wurden 55 Spektren und Bilder aufgenommen und ausgewertet. Um die Aussagekraft der Ergebnisse noch etwas zu verbessern, wurden 22 weitere von Dr. M. Spasova aufgenommene Spektren und Bilder derselben Probe analysiert und der Auswertung hinzugefügt. Bei den größeren Partikeln wurde der Bereich in den Bildern, aus dem die Informationen für das Röntgenspektrum gewonnen wurden, um genau einen Partikel gelegt. Es wurde darauf geachtet, dass der Partikel möglichst frei lag und sich nicht mit anderen Partikeln überlagerte. Bei den kleinen Partikeln enthielt der Bereich meist zwischen zehn und zwanzig Partikel, um eine höhere Signalintensität für das Röntgenspektrum zu erhalten. Es wurden jeweils aus den Bildern die Durchmesser der Partikel bestimmt. Dabei wurde bei den kleineren Partikeln der Mittelwert aus mehreren gut erkennbaren Partikeln gebildet (s. Abb. 10). Tabelle 3 gibt die prozentualen Massenanteile von Eisen und Mangan für verschiedene Partikelgrößen an.

³Das prozentuale Massenverhältnis von Eisen ($Z = 26$) und Mangan ($Z = 25$) entspricht mit einer Genauigkeit von unter einem Prozent dem atomaren Verhältnis und wird deshalb äquivalent benutzt.

Die Fehler für die Einzelmessungen lagen bei $\pm 2\%$, für die Schwankung der Mittelwerte wird die Standardabweichung zugrunde gelegt. Die Auswertung der 77 vorliegenden Spek-

Tab. 3: Prozentuale Massenanteile von Eisen und Mangan insgesamt und in Abhängigkeit vom Durchmesser der Partikel ($d < 25$ nm bzw. $d > 25$ nm). Gesamter Stichprobenumfang: 77 Spektren, für $d < 25$ nm: 17, für $d > 25$ nm: 60.

Mittelwerte	Mn in [%]	Fe in [%]
bis 25 nm	63 ± 7	37 ± 7
ab 25 nm	46 ± 14	54 ± 14
insgesamt	50 ± 14	50 ± 14

tren ergab, dass die Gesamtzusammensetzung als ca. 50 at.% Eisen und 50 at.% Mangan betrachtet werden kann und dass für die kleineren Partikel eine Tendenz zu einem erhöhten Anteil an Mangan auszumachen ist (s. Tab. 3).

Zusätzlich wurden zur Bestimmung der Gesamtzusammensetzung der Probe Aufnahmen von drei unterschiedlichen und größeren Bereichen der Probe ausgewertet, in denen sowohl kleine als auch große Partikel vorlagen. Der Mittelwert dieser drei Messungen lieferte einen Massenanteil von genau (50 ± 1) at.% für Eisen bzw. Mangan. Der Fehler hierbei wird von der Software als Unsicherheit für den ausgegebenen Wert angegeben. Diese Ergebnisse decken sich mit den Angaben für die Gesamtzusammensetzung aus Tabelle 3.

Um über die Gesamtzusammensetzung der Partikel hinaus Angaben über die Verteilung der Elemente innerhalb eines Partikels machen zu können, wurden an acht Partikeln Messungen der chemischen Zusammensetzung an einzelnen Punkten in der Mitte und am Rand eines Partikels gemacht. Tabelle 4 zeigt die gemittelten Werte für die prozentualen Anteile von Eisen und Mangan im Kern und in der Hülle der Partikel. Daraus geht

Tab. 4: Prozentuale Anteile von Eisen und Mangan für den Kern bzw. die Hülle der Partikel. In den Angaben zum Kern ist messtechnisch bedingt auch ein Signal der manganreicheren Hülle enthalten, weshalb der tatsächliche Eisenanteil im Kern größer ist, als hier dargestellt. Gesamter Stichprobenumfang: 21 Messungen an 8 Partikeln.

Mittelwerte	Mn in [%]	Fe in [%]
Kern	46 ± 5	54 ± 5
Hülle	68 ± 7	32 ± 7

hervor, dass in der Hülle der Partikel tendenziell mehr Mangan vorliegt. Da aufgrund der dreidimensionalen Geometrie der Probe auch das Signal der Hülle mit einem erhöhten Mangananteil in die Messdaten des Kerns eingeht, ist der tatsächliche Anteil von Eisen im Kern höher als in der Tabelle angegeben. Dies bedeutet, dass sich im Mittel mehr Eisen im Kern der Partikel befindet. Ein Zusammenhang zwischen der Größe Partikel und der chemischen Zusammensetzung innerhalb der Partikel kann anhand dieser Daten nicht festgestellt werden. Um an dieser Stelle statistisch evidente Aussagen treffen zu können, wäre zudem eine größere Anzahl an Messdaten erforderlich.

Zur weiteren Charakterisierung der Elementverteilung innerhalb der Partikel wurden neun Linescans und sieben Elementmapping-Bilder aufgenommen. Bei der Beschreibung der Partikel muss genau zwischen den auf den Bildern zu sehenden Verteilungen (2-dimensionale Projektion) und den tatsächlichen Verteilungen der Elemente (3-dimensional) unterschieden werden. Um diese beiden Fälle begrifflich zu unterscheiden, werden für die zweidimensionalen Verteilungen die Begriffe *innen* und *außen* verwendet und für die dreidimensionalen Verteilungen *Kern* und *Hülle*. Es ließ sich keine einheitliche Verteilung der Elemente innerhalb der Partikel ausmachen, jedoch traten zwei Arten der Elementverteilung mehrmals auf.

Abbildung 11 zeigt das Element-Mapping Bild eines Vertreters des am häufigsten auftretenden Partikeltyps (roter Kasten, *Typ I*). Der Durchmesser dieses Partikels beträgt ca. 78 nm. Anhand des Mappings erfolgt zunächst eine qualitative Analyse des Partikels, die anschließend durch quantitative Messungen ergänzt wird. Das schwarz-weiße Bild im ver-

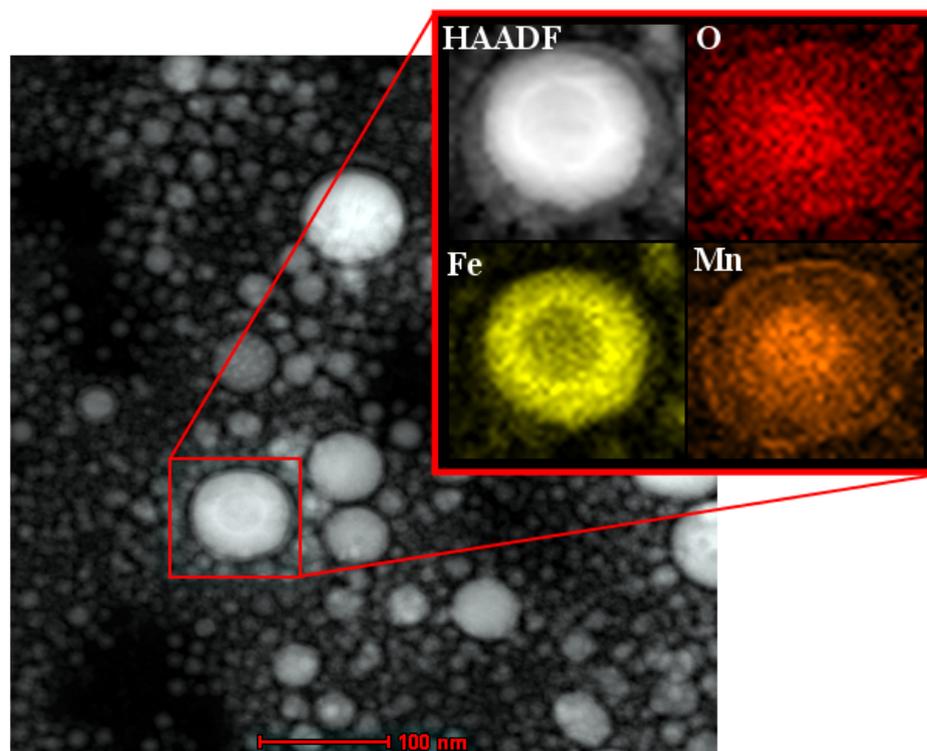


Abb. 11: Elementmapping-Aufnahme des rot umrandeten Partikels zur Veranschaulichung der Konzentrationsverteilungen von Eisen (gelb) Mangan (orange) und Sauerstoff (rot) innerhalb des Partikels. Das schwarz-weiße Bild zeigt die Aufnahme des HAADF-Detektors. Der Durchmesser des Partikels beträgt 78 nm.

größerten Ausschnitt zeigt den Helligkeitskontrast des HAADF-Detektors. Dieser kommt fast ausschließlich durch den Massenkontrast zustande. Außen und in der Mitte erscheint der Partikel dunkler, was auf die Anwesenheit leichterer Atomkerne in diesem Bereich schließen lässt. Die farbig dargestellten Bilder zeigen die qualitativen Elementkonzentrationen innerhalb des Partikels. Farbintensivere Stellen bedeuten eine höhere Konzentration des Elements. Es kann aus diesen Bildern nicht auf das Verhältnis von Eisen und Mangan

geschlossen werden. Die Skalierung der Bilder ist gleich. In dem rechten oberen Bild ist die Verteilung der Sauerstoffkonzentration innerhalb des Partikels in rot dargestellt. Diese ist außen und innen gegenüber dem Rest des Partikels erhöht. Die Mangan-Verteilung ist unterhalb derer von Sauerstoff in orange dargestellt und ist derjenigen vom Sauerstoff sehr ähnlich. Auf die dreidimensionale Betrachtung übertragen bedeuten diese Beobachtungen, dass die Sauerstoff- und Mangan-Anteile in der Hülle im Vergleich zum Rest des Partikels erhöht sind. Die erhöhte Intensität im Inneren des Partikel rührt zum einen daher, dass der Partikel in der Mitte dicker ist. Zum anderen liegt unter Berücksichtigung des Kontrastes im HAADF-Bildes die Vermutung nahe, dass die Sauerstoffkonzentration im Kern erhöht ist, was aufgrund des parallelen Verlaufs der Sauerstoff- und Mangankonzentrationen auch für einen erhöhten Mangananteil im Kern spricht. Betrachtet man die Konzentrationsverteilung von Eisen (links unten in gelb dargestellt), so findet man, dass außen fast gar kein Eisen vorliegt (der Partikel erscheint deutlich kleiner). Im Inneren des Partikels ist die Konzentration von Eisen vergleichsweise gering. Auf Kern und Hülle des Partikels bezogen bedeutet dies, dass in der Hülle und im Kern deutlich weniger Eisen vorliegt als im Rest des Partikels.

Um die Verteilung der Elemente quantitativ erfassen zu können, wurden die Elementkonzentrationen einerseits von fünf Punkten entlang einer Linie durch den Partikel und andererseits an drei ausgesuchten Stellen im Partikel gemessen (s. Abb. 12). Die quantita-

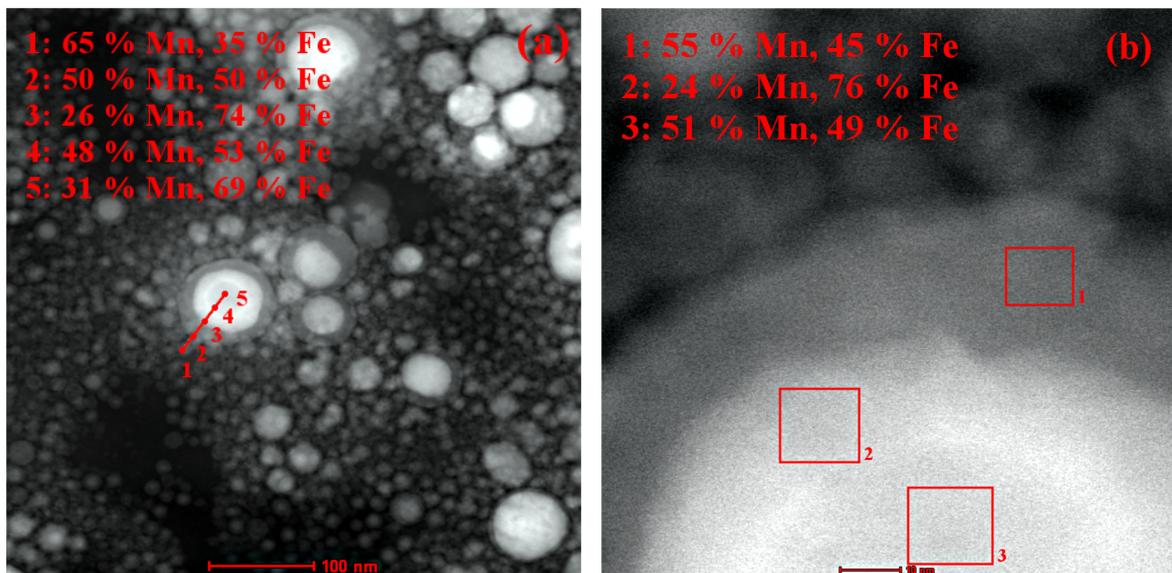


Abb. 12: (a) Prozentuale Massenanteile von Eisen und Mangan an den fünf eingezeichneten Punkten entlang der roten Linie. (b) Prozentuale Anteile von Eisen und Mangan innerhalb der drei rot markierten Bereiche. Die Gesamtzusammensetzung des Partikels ergab sich zu 39 at.% Mangan und 61 at.% Eisen.

tiven Messungen der fünf Punkte spiegeln den Verlauf aus Abbildung 11 gut wider. Es ist jedoch zu beachten, dass unter Umständen ein leichter Versatz zwischen den eingezeichneten Punkten und der tatsächlich vermessenen Stelle möglich ist. Aus den quantitativ bestimmten Anteilen von Eisen und Mangan an den verschiedenen Stellen des Partikels wurden die prozentualen Anteile von Eisen und Mangan im Kern bzw. in der Zwischen-

schicht zwischen Kern und Hülle berechnet. Dazu wurden, unter Berücksichtigung von Gitterstruktur, Gitterparameter und prozentualem Anteil des betrachteten Elementes im jeweiligen Bereich, die Anzahl der Atome bzw. Ionen in diesem Bereich bestimmt. Die Anzahl der Ionen (bzw. Atome) pro Bereich ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$\text{Anzahl}_{\text{Ionen}} = \frac{\text{Volumen}_{\text{Bereich}}}{\text{Volumen}_{\text{Einheitszelle}}} \cdot (\text{Anzahl}_{\text{Ionen}} \text{ pro Einheitszelle}) \cdot \frac{\text{at.}\%}{100} \text{Element.} \quad (4)$$

Die Anzahl der Atome pro Einheitszelle ergibt sich aus der Gitterstruktur. Das Volumen der Einheitszelle kann über den Gitterparameter bestimmt werden. Aus den Anzahlen der jeweiligen Atome bzw. Ionen im betrachteten Bereich, kann der prozentuale Anteil des Elementes in diesem Bereich bestimmt werden. Die bei der Rechnung verwendeten experimentell bestimmten Größen sind Tabelle in 5 zusammengefasst. Aus den Hoch-

Tab. 5: Experimentell ermittelte Daten zur Bestimmung der prozentualen Anteile von Eisen und Mangan im Kern bzw. in der Zwischenschicht des Partikels vom Typ I (vgl. Abb. 12).

Bereich	Fe in [at.%]	Mn in [at. %]
ganzer Partikel	61 ± 2	39 ± 2
Hülle	45 ± 2	55 ± 2
Mitte	49 ± 2	51 ± 2

Gesamtdurchmesser: $(78 \pm 1)\text{nm}$; Kerndurchmesser: $(26 \pm 3)\text{nm}$;
 Dicke Hülle: $(9 \pm 3)\text{nm}$; Dicke Zwischenschicht: $(17 \pm 3)\text{nm}$

aufLösungsaufnahmen ist bekannt, dass die Oxidhülle und vermutlich auch der oxidierte Kern aus $\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ in der fcc-Struktur mit einem Gitterparameter von $(8,9 \pm 0,3)\text{\AA}$ bestehen. Diese Ferrite besitzen eine Spinellstruktur, das heißt pro Gitterplatz liegen 14 Ionen vor, was zu einer Gesamtanzahl von 56 Ionen pro Einheitszelle führt, von denen 32 Sauerstoffionen sind. Für den Bereich zwischen Kern und Hülle wird auf Grundlage der Hochauflösungsmessungen eine fcc-Struktur mit einem Gitterparameter von $(3,7 \pm 0,2)\text{\AA}$ angenommen. Aus diesen Daten lässt sich die Konzentration von Mangan im Kern und im Zwischenbereich zu (126 ± 20) at.% bzw. (25 ± 20) at.% bestimmen. Eine Mangankonzentration von mehr als 100 at. % ist natürlich nicht möglich. Da die Rechnung ergibt, dass sich mit großer Wahrscheinlichkeit kein Eisen im Kern befindet, müsste also gegebenenfalls statt eines $\text{Fe}_x\text{Mn}_x\text{O}_4$ -Kerns ein Mn_xO_y -Kern angenommen werden um an eine exaktere Elementverteilung zu kommen. Für MnO (NaCl-Struktur) liegen zum Beispiel 4 Manganionen pro Einheitszelle vor, bei einem Gitterparameter von $4,4\text{\AA}$. Die Dichte der Manganionen beträgt damit $\frac{4}{(0,44\text{ nm})^3} = 47 \frac{1}{\text{nm}^3}$. Für Mn_3O_4 (Spinell-Struktur mit $a = 8,7\text{\AA}$) beträgt die Dichte dagegen lediglich $\frac{24}{0,87\text{ nm}^3} = 36 \frac{1}{\text{nm}^3}$. Unter der Annahme, dass im Kern MnO (höhere Dichte der Manganionen) vorliegt, müsste das Ergebnis der Rechnung folglich realistischere Werte liefern.

Ein Beispiel für einen kleinen Partikel (30 nm) dieses Typs ist in Abbildung 13 gegeben. Hier wurden die Konzentrationen von Eisen und Mangan in Pfeilrichtung entlang der roten

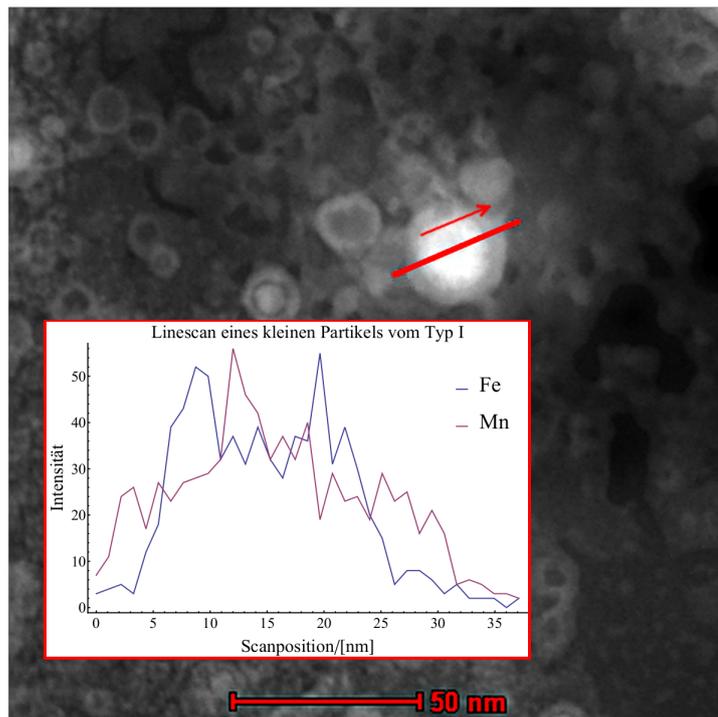


Abb. 13: Linescan eines Partikels vom Typ I ($d = 30 \text{ nm}$) in Pfeilrichtung entlang der rot eingezeichneten Linie. Der eingelassene Graph gibt den qualitativen Konzentrationsverlauf von Eisen und Mangan in Abhängigkeit von der Position auf der roten Linie an. Die Gesamtzusammensetzung wurde zu 44 at.% Eisen und 56 at.% Mangan bestimmt.

Linie bestimmt und in Abhängigkeit von der Position auf der roten Linie aufgetragen (s. eingelassener Graph). Jedoch ist zu beachten, dass der Verlauf des Graphen lediglich als qualitativ anzusehen ist, da die jeweilige Messzeit an einer Stelle nicht ausreicht, um quantitative Aussagen treffen zu können.

Abbildung 14 zeigt ein Beispiel für den anderen Partikeltyp (*Typ II*). Der Durchmesser beträgt hier ca. 85 nm. Im vergrößerten Ausschnitt sind wieder die Bilder des HAADF-Detektors bzw. die Konzentrationsverteilungen von Eisen, Mangan und Sauerstoff zu sehen. Die Intensität der Bilder ist relativ homogen. Die Konzentration von Sauerstoff und Mangan ist bei genauer Betrachtung rechts außen leicht erhöht. Die Konzentration von Eisen ist ganz außen kaum von Null verschieden. Dies spricht dafür, dass in der Hülle nur sehr wenig Eisen zu finden sein wird. Ein vollständigeres Bild des Partikels ergibt sich, wenn man zusätzlich den am selben Partikel vorgenommenen Linescan und die quantitative Analyse in drei ausgewählten Punkten hinzuzieht (s. Abb. 15). Der Graph in Abbildung 15 (a) zeigt qualitativ den Verlauf der Eisen- bzw. Mangankonzentration in Pfeilrichtung entlang der eingezeichneten roten Linie. Es ist deutlich zu sehen, dass die Mangankonzentration im Vergleich zu der von Eisen noch weiter außen hoch ist. Innerhalb des Partikels bleibt die Konzentration von Mangan näherungsweise gleich, die von Eisen nimmt zur Mitte hin leicht zu. Das bedeutet, dass die Mangankonzentration im Kern vergleichsweise gering ist, da bei gleichbleibender Konzentration die Intensität in der Mitte aufgrund der größeren Probendicke höher sein müsste. Die Eisenkonzentration ist abgesehen von der Hülle vermutlich relativ konstant. Um diese Vermutungen weiter zu

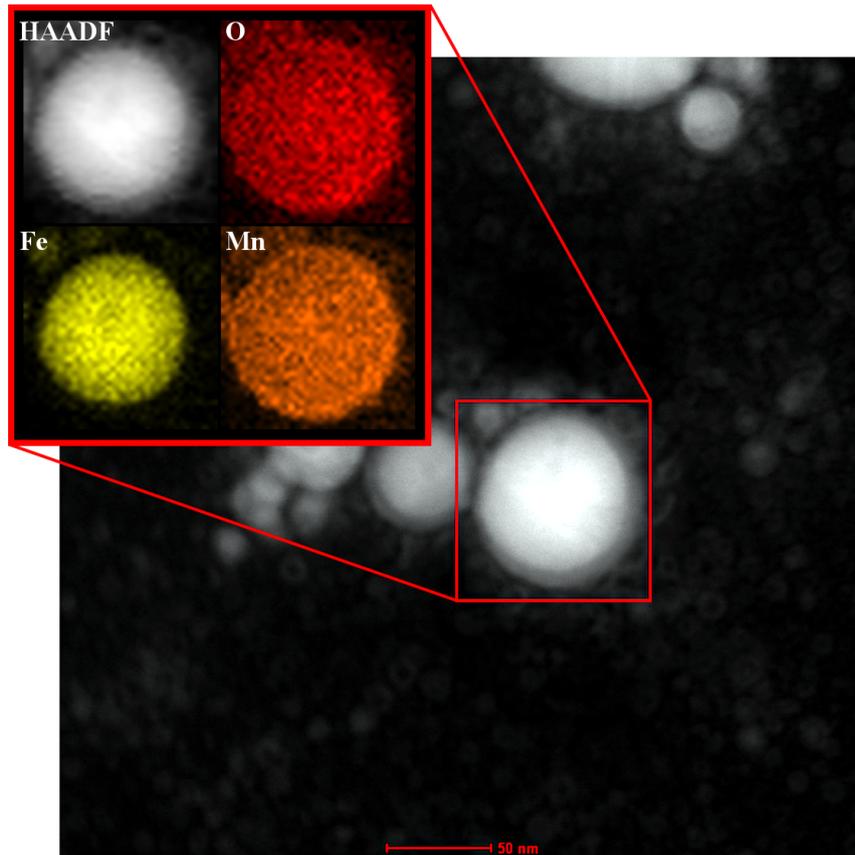


Abb. 14: Elementmapping-Aufnahme des rot umrandeten Partikels zur Veranschaulichung der Konzentrationsverteilungen von Eisen (gelb) Mangan (orange) und Sauerstoff (rot) innerhalb des Partikels. In allen vier Bildern ist die Konzentration nahezu homogen. Der Durchmesser des Partikels beträgt 85 nm.

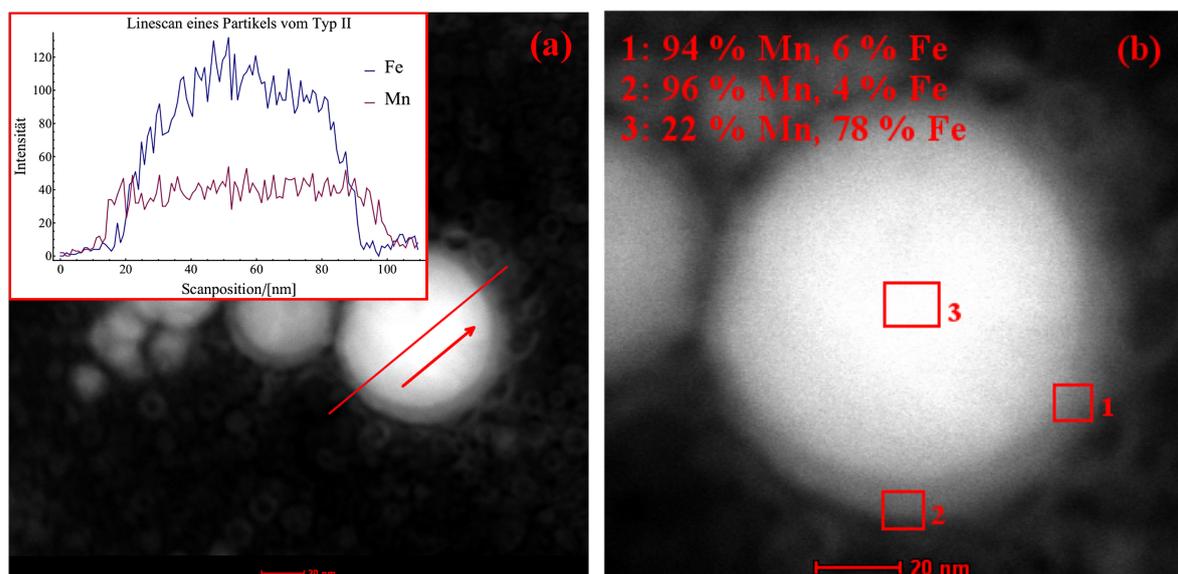


Abb. 15: (a) Der eingelassene Graph zeigt die Eisen- und Mangankonzentration in Pfeilrichtung entlang der rot eingezeichneten Linie. Die Mangankonzentration bleibt zu den Rändern hin länger vorhanden als die von Eisen. (b) Quantitative Analyse der prozentualen Anteile von Eisen und Mangan. An den beiden Randpunkten liegt fast kein Eisen vor, in der Mitte ist der Eisenanteil signifikant größer. Die Gesamtzusammensetzung betrug 57 at.% Eisen und 43 at.% Mangan.

untermauern, wurden analog zum vorherigen Partikel von Typ I Rechnungen zur Konzentration von Eisen bzw. Mangan im Kern angestellt. Im Gegensatz zum Partikel des Typs I ist hier allerdings die Struktur des Kerns bekannt, da an demselben Partikel auch Hochauflösungsmessungen durchgeführt wurden. Die experimentell bestimmten Daten sind in Tabelle 6 aufgeführt. Für die Hülle wird wieder eine $\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ -Verbindung mit denselben

Tab. 6: Experimentell ermittelte Daten zur Bestimmung der prozentualen Anteile von Eisen und Mangan im Kern des Partikels vom Typ II.

Bereich	Fe in [at.%]	Mn in [at. %]
ganzer Partikel	57 ± 2	43 ± 2
Hülle	5 ± 2	95 ± 2
Mitte	78 ± 2	22 ± 2

Gesamtdurchmesser: $(85 \pm 1)\text{nm}$; Kerndurchmesser: $(67 \pm 3)\text{nm}$;
Dicke Hülle: $(9 \pm 3)\text{nm}$

Eigenschaften wie bei den Typ-I-Partikeln angenommen. Der Kern besitzt in diesem Fall eine bcc-Struktur mit einem Gitterparameter von $(3,1 \pm 0,2) \text{ \AA}$. Anhand dieser Daten wurde eine Zusammensetzung des Kerns von $(14 \pm 9) \text{ at.\%}$ Mangan und $(86 \pm 9) \text{ at.\%}$ Eisen berechnet.

Eine weitere Beobachtung während der Messungen war, dass sich die Partikel während der intensiven Elektronenbestrahlung bei der Aufnahme der Mappings teilweise veränderten oder in einzelnen Fällen komplett zerstört wurden. Eine solche Veränderung ließ sich auch an dem in Abbildung 11 gezeigten Partikel feststellen. Nach der Messung zur Erstellung des Mappings haben sich der Partikel und die Umgebung verändert, wie durch Vergleich von Abbildung 12 (vor dem Mapping) und Abbildung 12 (a) (nach dem Mapping) zu sehen ist. Die Konturen der Partikel erscheinen nach Aufnahme des Mappings deutlich verwaschen. Um die Auswirkung dieser Beobachtungen abschätzen zu können, wurde die Gesamtzusammensetzung des untersuchten Partikels vor und nach der Aufnahme des Mappings verglichen. Nach der Messung hatte sich der Mangananteil um 5 at.% erhöht. Diese Veränderung liegt noch in einem akzeptablen Rahmen, sodass die Messungen nicht grundsätzlich in Frage gestellt werden müssen.

8. Auswertung der Hochoflösaufnahmen

Es wurden mehrere Hochoflösaufnahmen gemacht. Dazu wurden Partikel innerhalb der Probe gesucht, bei denen eine möglichst gute Auflösung der atomaren Struktur zu sehen war. Aus den erhaltenen Realraumbildern wurden die FFT-Bilder berechnet, die auftretenden Netzebenenabstände d_{hkl} bestimmt und die Intensitätsmaxima indiziert. Der jeweilige Gitterparameter a wurde über die Beziehung

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot d_{hkl} \quad (5)$$

berechnet. Es wurden drei unterschiedliche Gitterparameter in der Probe gefunden, von denen einer der Hülle der Partikel zugeordnet werden konnte. Die anderen beiden Gitterparameter stammen möglicherweise von zwei unterschiedlichen Strukturen aus dem Kern der Partikel. Im Folgenden werden beispielhaft je zwei bzw. eine Aufnahme für die unterschiedlichen Gitterparameter präsentiert. Abbildung 16 (a) zeigt die Hochoflö-

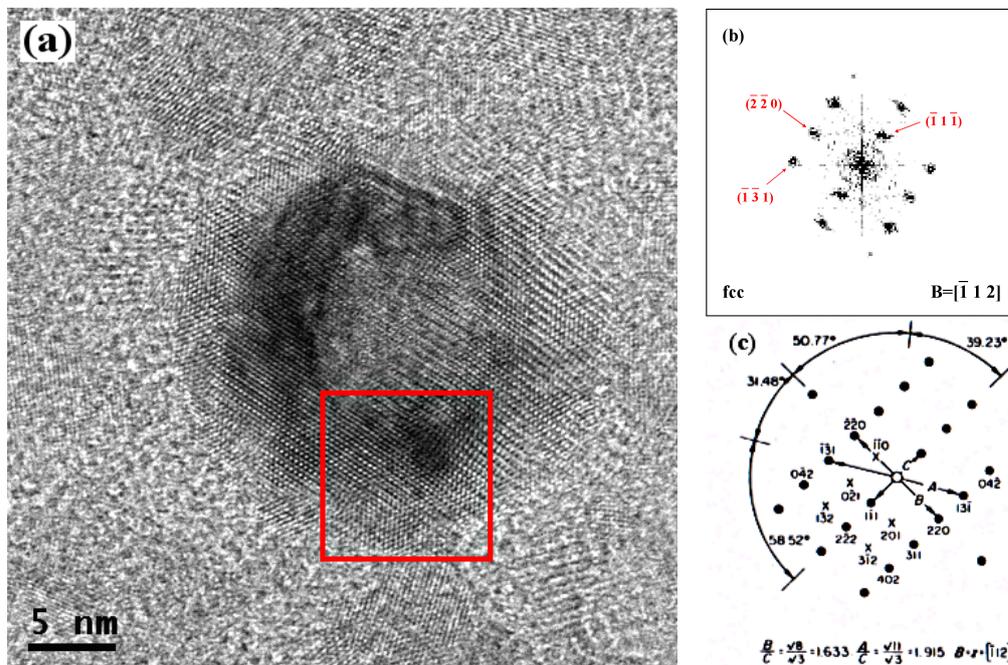


Abb. 16: (a) Hochoflösaufnahme von Partikel 1. (b) Fast-Fourier-Transformation des in (a) rot markierten Bereichs. (c) Beugungsbild eines fcc-Einkristalls in Strahlrichtung $B = [\bar{1} 1 2]$ [5, S. 304]. Die Indizierung in (b) erfolgte durch Vergleich mit (c).

sungsaufnahme⁴ eines Eisen-Mangan-Nanopartikels mit einem Durchmesser⁵ von 28 nm (im weiteren Verlauf wird dieser Partikel mit *Partikel 1* bezeichnet). In Abbildung 16 (b) ist die Fast-Fourier-Transformation des in (a) rot markierten Bereichs in der Hülle des Partikels zu sehen. Mit Hilfe der Software *Gatan DigitalMicrograph 1.83* wurden über die Abstände der Intensitätsmaxima vom Hauptmaximum die Netzebenenabstände bestimmt

⁴Zur besseren Darstellung wurden die HRTEM-Aufnahmen und die entsprechenden FFT-Bilder nachbearbeitet.

⁵Die Bestimmung des Durchmessers erfolgte im Rahmen der EDX-Auswertung

und die Winkel zwischen den Maxima wurden gemessen. Um aus dem FFT-Bild die Kristallstruktur des Partikels bestimmen zu können, wurde es mit Einkristallbildern von verschiedenen Kristallstrukturen und Strahlrichtungen bezüglich der gemessenen Winkel und Längenverhältnisse im reziproken Raum verglichen. Auf diese Art und Weise konnte dem FFT-Bild von Partikel 1 die fcc-Kristallstruktur mit Strahlrichtung $B=[\bar{1} 1 2]$ zugeordnet werden. Der Gitterparameter wurde nach Gleichung (5) zu $9,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$ bestimmt. Dabei wurde zunächst der Wert für den Gitterparameter aus den einzelnen Netzebenenabständen bestimmt und anschließend der Mittelwert gebildet. Für die Messung der Netzebenenabstände wird ein Fehler von $\pm 0,01 \text{ nm}$ angenommen, der Fehler für den Gitterparameter wird über Fehlerfortpflanzung bestimmt.

Um die experimentell gewonnenen Ergebnisse einordnen zu können, wurde in der Literatur nach geeigneten Referenzen gesucht. Dabei wurde auf der Grundlage der EDX-Analyse vor allem nach Eisen-Mangan-Oxiden, Mangan-Oxiden, Eisen-Mangan-Verbindungen und Eisen gesucht. Die für den ermittelten Gitterparameter passendsten Ergebnisse wurden in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Verbindung FeMnO_3 wird an dieser Stelle aufgeführt,

Tab. 7: Gegenüberstellung der Gitterparameter und Strukturen einiger Eisen-Mangan-Oxid-Verbindungen mit den experimentell bestimmten Werten. Aufgrund der Kristallstruktur liegt die Zuordnung des experimentellen Werts zu FeMn_2O_4 oder Mn_3O_4 (grün hervorgehoben) nahe.

	$\text{FeMn}_2\text{O}_4^{*1}$	FeMnO_3^{*2}	$\text{Mn}_3\text{O}_4^{*3}$	Partikel 1	Partikel 2
Struktur	fcc	bcc	fcc	fcc	fcc
a in [\AA]	8,51	9,40	8,7	$9,0 \pm 0,3$	$8,9 \pm 0,3$

^{*1}entnommen aus [17], ^{*2}entnommen aus [4], ^{*3}entnommen aus [14].

obwohl sie in der bcc-Struktur vorliegt [4], da das FFT-Bild von Partikel 1 auch innerhalb der Fehlergrenzen einer bcc-Struktur in Strahlrichtung $B=[0 1 3]$ zugeordnet werden kann. Für die bcc-Struktur ergäbe sich ein Gitterparameter von $a = 10 \pm 3 \text{ \AA}$. Die fcc-Struktur mit einem Gitterparameter von $a \approx 8,9 \text{ \AA}$ konnte aber fünf weiteren Partikeln zugeordnet werden, die nicht alle auch mit einer bcc-Struktur in Übereinstimmung zu bringen waren. Deshalb wird auch in diesem Fall eine fcc-Struktur für wahrscheinlicher gehalten. Die Gitterparameter von Mn_3O_4 und FeMnO_3 liegen beide in der Größenordnung mit dem experimentell bestimmten Gitterparameter. Allein anhand dieser Messung lässt sich keine eindeutige Zuordnung treffen. Allerdings ist aus EDX-Messungen bekannt, dass in der Hülle dieses Partikels ein Mangananteil von 92 at.% vorliegt, weshalb die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um Mn_3O_4 handelt, größer ist. Diese Verbindung kann allerdings auch in anderen Strukturen vorliegen, z.B. tetragonal [21], orthorombisch [12] oder in einer fcc-Struktur mit anderem Gitterparameter $a = 8,42 \text{ \AA}$ [7].

Tabelle 8 zeigt die experimentellen Werte für die Winkel und Längenverhältnisse, sowie die Netzebenenabstände gemeinsam mit den entsprechenden nach Gleichung (5) aus den Gitterparametern von Mn_3O_4 und FeMnO_3 berechneten Werten.

In Abbildung 17 (a) ist die Hochauflösungsaufnahme von Partikel 2 zu sehen. Bei diesem

Tab. 8: Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse von Partikel 1 für die Winkel zwischen den Hauptmaxima, die Längenverhältnisse und die Netzebenenabstände mit Literaturangaben eines fcc-Einkristalls in Strahlrichtung $B=[\bar{1} 1 2]$. Für die Berechnung der Netzebenenabstände wurden die Gitterparameter von Mn_3O_4 bzw. $FeMn_2O_4$ zugrunde gelegt (s. Tab. 7).

	$\sphericalangle BC$ in $[\circ]$	$\sphericalangle BA$ in $[\circ]$	$\frac{B}{C}$	$\frac{A}{C}$	d_{hkl} in $[\text{\AA}]$		
					d_{111}	d_{220}	d_{131}
Exp.	89 ± 2	32 ± 2	$1,63 \pm 0,08$	$1,9 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$
$Mn_3O_4^*$	90	31,48	1,633	1,915	5,02	3,08	2,62
$FeMn_2O_4^*$	90	31,48	1,633	1,915	4,91	3,01	2,57

*Die Werte für die Winkel und Längenverhältnisse wurden entnommen aus Abb. 16 (c) [5].

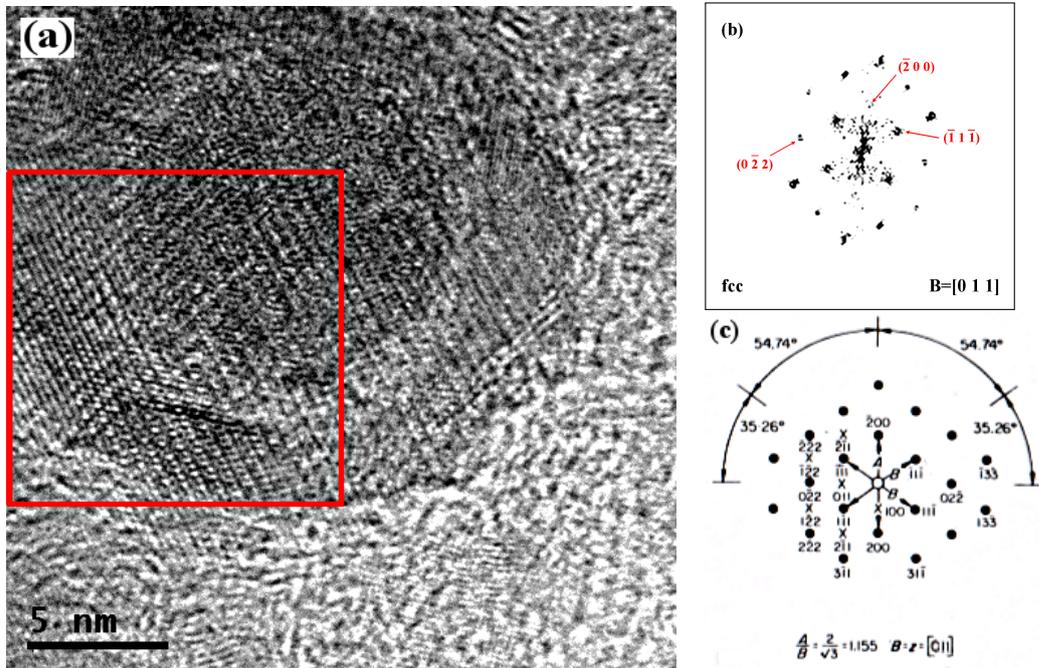


Abb. 17: (a) Hochauflösungsaufnahme von Partikel 2. (b) Fast-Fourier-Transformation des in (a) rot markierten Bereichs. (c) Beugungsbild eines fcc-Einkristalls in Strahlrichtung $B=[0 1 1]$ [5, S. 304]. Die Indizierung in (b) erfolgte durch Vergleich mit (c).

Partikel wurde ebenso wie bei Partikel 1 ein Bereich für die Fast-Fourier-Transformation ausgewählt, in dem die Hülle des Partikels den wesentlichen Beitrag zum Helligkeitskontrast im FFT-Bild liefert (rot umrandeter Bereich). Der Durchmesser von Partikel 2 wird anhand von Abbildung 17 (a) auf ca. 23 nm abgeschätzt und liegt damit in derselben Größenordnung wie der Durchmesser von Partikel 1. Analog zur Auswertung von Partikel 1 wurden auch für Partikel 2 die Winkel zwischen den Hauptmaxima im FFT-Bild (s. Abb. 17 (b)), die Längenverhältnisse im reziproken Raum und die Netzebenenabstände ermittelt. Durch einen Vergleich mit Einkristall-Beugungsbildern verschiedener Strukturen und Strahlrichtungen konnte in diesem Fall die fcc-Struktur mit Strahlrichtung $B=[0\ 1\ 1]$ zugeordnet werden. Der Gitterparameter wurde über Gleichung (5) und Mittelwertbildung zu $(8,9 \pm 0,3)\text{Å}$ bestimmt. Dieser Wert für den Gitterparameter stimmt mit dem von Partikel 1 innerhalb des Fehlerintervalls überein. Auch für diesen Partikel erfolgte ein Vergleich mit ausgewählten Referenzen, welcher aufgrund des sehr ähnlichen Gitterparameters und derselben Kristallstruktur auf dasselbe Ergebnis führte wie bei Partikel 1. Allerdings liegen in diesem Fall keine Daten aus EDX-Messungen vor, weshalb die Zuordnung zu Mn_3O_4 oder FeMnO_3 an dieser Stelle offen bleibt. Die experimentellen sowie die entsprechenden nach Gleichung (5) aus den Gitterparametern von Mn_3O_4 und FeMnO_3 berechneten Werte der Netzebenenabstände sind gemeinsam mit den Winkeln und Längenverhältnissen in Tabelle 9 gegenübergestellt.

Tab. 9: Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse von Partikel 2 für die Winkel zwischen den Hauptmaxima, die Längenverhältnisse und die Netzebenenabstände mit Literaturangaben eines fcc-Einkristalls in Strahlrichtung $B=[0\ 1\ 1]$. Für die Berechnung der Netzebenenabstände wurden die Gitterparameter von Mn_3O_4 bzw. FeMn_2O_4 zugrunde gelegt (s. Tab. 7).

	\sphericalangle BA in $[\circ]$	\sphericalangle BB in $[\circ]$	$\frac{A}{B}$	d_{hkl} in $[\text{Å}]$		
				d_{111}	d_{200}	d_{022}
Exp.	52 ± 2	103 ± 2	$1,16 \pm 0,05$	$5,1 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$
Mn_3O_4 .*	54,74	109,48	1,155	5,02	4,35	3,08
FeMn_2O_4 .*	54,74	109,48	1,155	4,91	4,26	3,01

*Die Werte für die Winkel und Längenverhältnisse wurden entnommen aus Abb. 17 (c) [5].

In Abbildung 18 (a) ist die Hochauflösungsaufnahme von Partikel 3 zu sehen. Im Gegensatz zu den beiden vorigen Bildern stammt die Aufnahme allerdings nicht vom Außenbereich des Partikels, sondern aus der Mitte. Da der Partikel nicht vollständig auf der Aufnahme zu sehen ist, ist es in diesem Fall nicht möglich, die Größe des Partikels abzuschätzen. Von dem in Abbildung 18 (a) rot umrandeten Gebiet wurde ein FFT-Bild erzeugt. Dieses ist in Abbildung 18 (b) zu sehen. Die Indizierung erfolgte analog zu den vorherigen Auswertungen über Bestimmung der Winkel und Längenverhältnisse im reziproken Raum. Ein Vergleich mit Beugungsbildern aus der Literatur [5] liefert eine Übereinstimmung mit der fcc-Struktur in Strahlrichtung $B=[0\ 1\ 1]$. Ebenso wurden wieder die Netzebenenabstände bestimmt und daraus der Gitterparameter berechnet. Dieser ergab sich zu $(3,7 \pm 0,2)\text{Å}$.

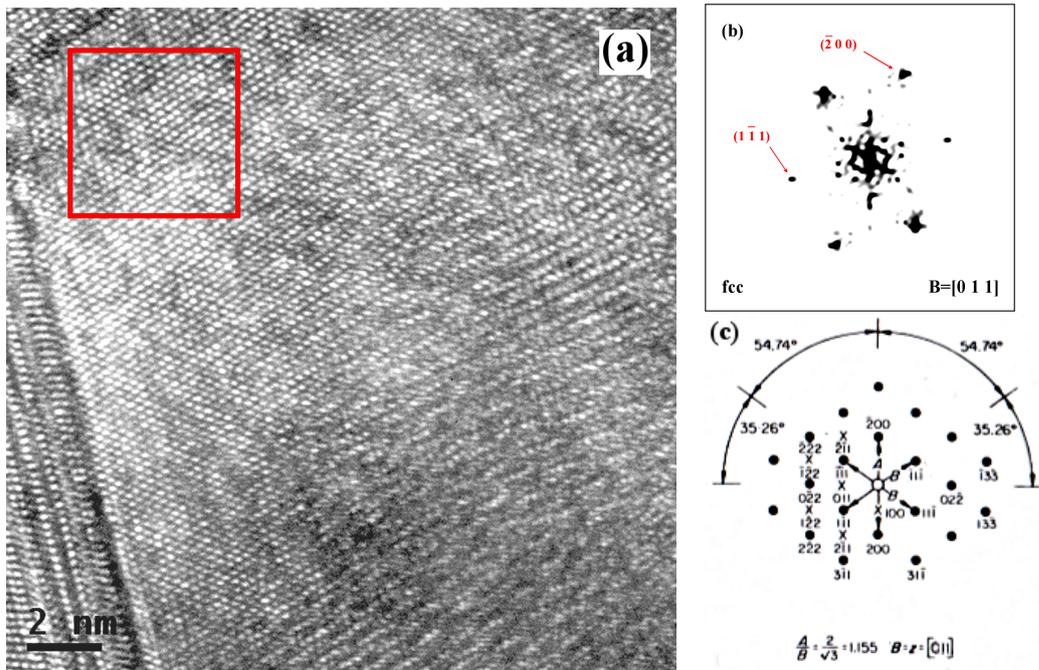


Abb. 18: (a) Hochauflösungsaufnahme von Partikel 3. (b) Fast-Fourier-Transformation des in (a) rot markierten Bereichs. (c) Beugungsbild eines fcc-Einkristalls in Strahlrichtung $B=[0\ 1\ 1]$ [5, S. 304]. Die Indizierung in (b) erfolgte durch Vergleich mit (c).

Damit weicht der Wert des Gitterparameters von Partikel 3 deutlich von denen der beiden ersten Partikel ab. Ein Vergleich mit Literaturwerten zeigt, dass der ermittelte Wert für den Gitterparameter eher Eisen-Mangan-Verbindungen zugeordnet werden kann als möglichen Oxiden. Dies legt die Vermutung nahe, dass das FFT-Bild von Partikel 3 maßgeblich durch einen nicht-oxidierten metallischen Kern bestimmt wird. In Tabelle 10 sind neben den experimentell bestimmten Werten des Gitterparameters die am besten passenden Literaturwerte für Eisen-Mangan-Verbindungen aufgeführt. Es ist ersichtlich,

Tab. 10: Gegenüberstellung der Gitterparameter und Strukturen einiger Eisen-Mangan-Verbindungen und Mangan-Oxid mit den experimentell bestimmten Werten. Der relativ kleine Gitterparameter spricht für eine metallische Eisen-Mangan-Verbindung.

	$\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}$ * ¹	Fe_3Mn * ²	MnO * ³	$\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ * ⁴	Partikel 3	Partikel 4
Struktur	fcc	fcc	fcc	bcc	fcc	bcc
a in [Å]	3,67	3,55	4,4	2,87 - 2,90	$3,7 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$

*¹entnommen aus [6], *²entnommen aus [3, S. 75], *³entnommen aus [19], *⁴gilt für $x < 25$ [20]

dass der experimentell bestimmte Wert für den Gitterparameter von Partikel 3 sich am besten durch den Gitterparameter $a = 3,67 \text{ \AA}$ von $\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}$ [6] beschreiben lässt. Folglich wird dieser verwendet, um die Referenzwerte der Netzebenenabstände (s. Tab. 11) nach Gleichung (5) zu berechnen. Die Ergebnisse der Messungen der Winkel und Längenverhältnisse sowie die Netzebenenabstände sind gemeinsam mit den Literaturwerten in Tabelle 11 aufgeführt.

Für ein paar Partikel ist es gelungen, sowohl ausführliche EDX-Messungen, als auch Hochauflösungsaufnahmen aufzunehmen. Da der Rastermodus des verwendeten Mikro-

Tab. 11: Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse von Partikel 3 für die Winkel zwischen den Hauptmaxima, die Längenverhältnisse und die Netzebenenabstände mit Literaturangaben eines fcc-Einkristalls in Strahlrichtung $B=[0\ 1\ 1]$. Für die Berechnung der Netzebenenabstände wurde der Gitterparameter von $\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}$ zugrunde gelegt (s. Tab. 10).

	\sphericalangle BA in $[\circ]$	\sphericalangle BB in $[\circ]$	$\frac{A}{B}$	d_{hkl} in $[\text{\AA}]$	
				d_{111}	d_{200}
Exp.	56 ± 2	111 ± 2	$1,1 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
$\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}^*$	54,74	109,48	1,155	2,12	1,84

*Die Werte für die Winkel und Längenverhältnisse wurden entnommen aus Abb. 18 (c) [5].

skops keine genügend hohe Auflösung für Hochauflösungsaufnahmen erzielen kann, müssen für die Messungen unterschiedliche Messmodi verwendet werden, die eine unterschiedliche Justage des Mikroskops erfordern. Um denselben Partikel im anderen Messmodus wiederfinden zu können, wurde die Gitterposition, in der der Partikel zu sehen war, gespeichert und es wurden mehrere Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen gemacht, um den Partikel anhand der Umgebung wieder identifizieren zu können. Eine solche kombinierte Messung ist zwar relativ aufwändig, erleichtert die Auswertung jedoch enorm und lässt deutlich aussagekräftigere Ergebnisse zu, wie es bereits an Partikel 1 zu sehen war.

Für Partikel 4 (s. Abb. 19) ist eine solche kombinierte Messung gelungen. Dieser Partikel ist identisch mit dem unter Kapitel 7 als Beispiel für Typ II aufgeführten Partikel. Abbildung 19 (a) zeigt die Hochauflösungsaufnahme des Randbereichs von Partikel 4. In Abbildung 19 (b) ist eine Hochauflösungsaufnahme desselben Partikels aus dem Innenbereich zu sehen. Die entsprechenden Fast-Fourier-Transformationen sind in Abbildungen 19 (c) und (d) abgebildet. Dabei entstammt die Fast-Fourier-Transformierte in Abbildung 19 (c) dem in Abbildung 19 (a) rot markierten Bereich der Hülle und diejenige in Abbildung 19 (d) dem kompletten in Abbildung 19 (b) dargestellten Bereich. Es ist zu sehen, dass das Intensitätsmuster der Hülle (grün dargestellt) in demjenigen vom inneren Bereich enthalten ist. Eine mögliche Interpretation ist, dass das FFT-Bild des inneren Bereiches eine Überlagerung des Musters der Hülle mit dem Muster vom Kern des Partikels oder einem anders orientierten Teil der Hülle zeigt. Um die Struktur des Kerns (bzw. des anders orientierten Teils der Hülle) zu analysieren, wurde das überlagerte Muster der Hülle subtrahiert. Das resultierende FFT-Bild wurde analog zu der vorherigen Vorgehensweise ausgewertet. Prinzipiell ist anhand der Winkel und Längenverhältnisse (alle Längen gleich lang) eine Zuordnung sowohl zur fcc-Struktur als auch zur bcc-Struktur mit Strahlrichtung $B=[\bar{1}\ 1\ 1]$ möglich [5]. Allerdings ergeben sich je nach Zuordnung andere Gitterparameter. Für die fcc-Struktur ergäbe sich ein Gitterparameter von $a = (6,3 \pm 0,3)\text{\AA}$ und für die bcc-Struktur wäre $a = (3,1 \pm 0,2)\text{\AA}$.

Für die fcc-Struktur wurde für in Frage kommende Elemente kein passender Gitterparameter gefunden. Nach den Phasendiagrammen von Sumiyama *et al.* und Acet *et al.* (s. Kapitel 2) wird für niedrige Mangankonzentrationen in Eisen-Mangan-Verbindungen

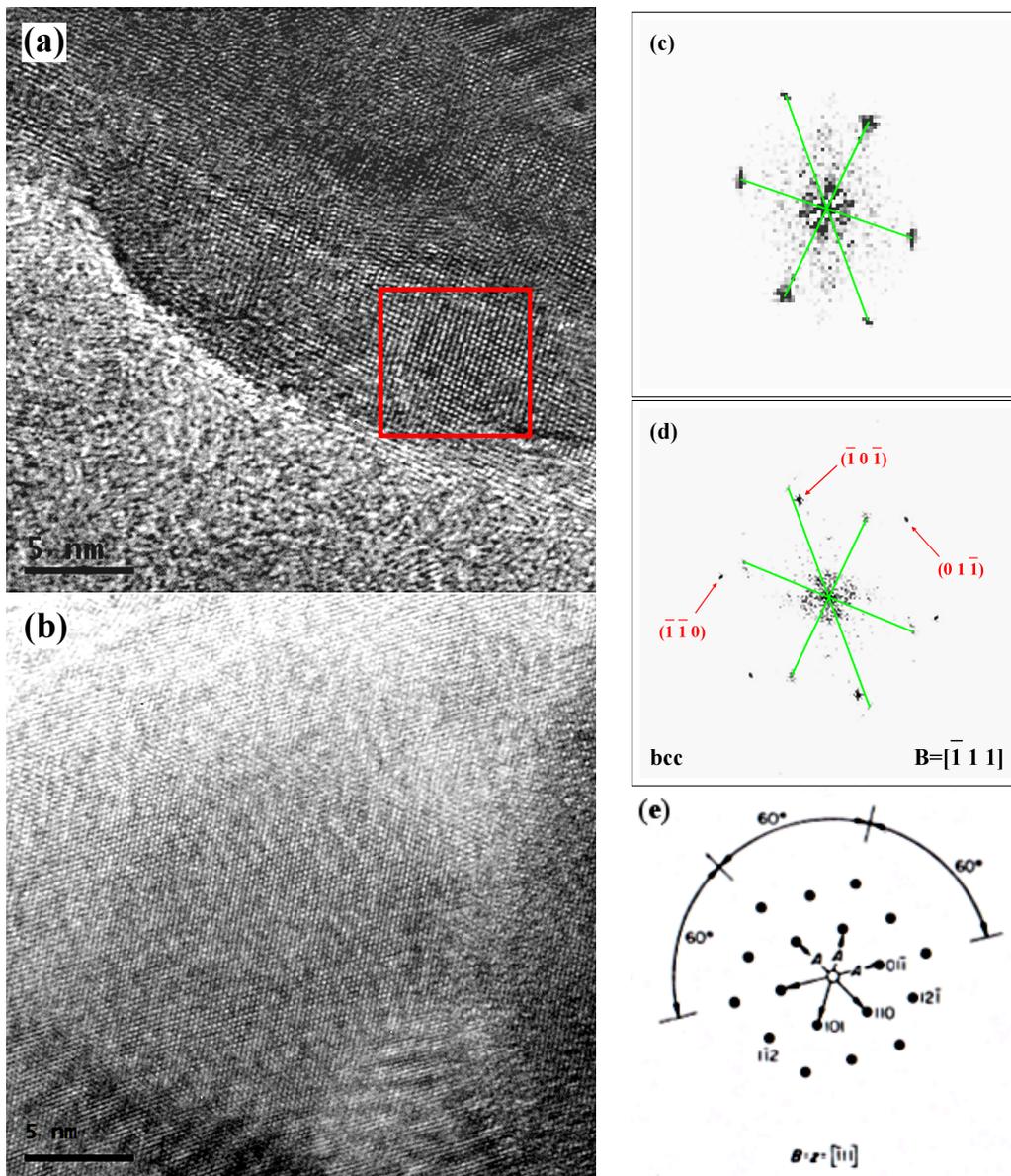


Abb. 19: (a) Hochauflösungsaufnahme des Randbereichs von Partikel 4. (b) Hochauflösungsaufnahme aus dem Innenteil von Partikel 4. (c) Fast-Fourier-Transformation des in (a) rot markierten Bereichs. (d) Fast-Fourier-Transformation des gesamten in (b) dargestellten Bereichs. Das in grün markierte Intensitätsmuster ist identisch zu dem aus (c), was dafür spricht, dass in diesem Bild eine Überlagerung zweier Strukturen sichtbar wird, von der eine aus der Hülle des Partikels stammt und die andere möglicherweise dem Kern zugeordnet werden kann. (e) Beugungsbild eines bcc-Einkristalls in Strahlrichtung $B = [\bar{1} 1 1]$ [5, S. 306]. Die Indizierung in (d) erfolgte durch Vergleich mit (e).

eine bcc-Struktur mit Gitterparametern zwischen 2,87 und 2,90 Å erwartet. Der experimentell bestimmte Wert der Gitterkonstanten von Partikel 4 stimmt im Vergleich mit den gefunden Referenzen am besten mit demjenigen von $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ überein. Dies deckt sich mit den EDX-Messungen aus denen hervorgeht, dass der Partikel einen sehr hohen Anteil an Eisen im Kern besitzt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das FFT-Muster in diesem Fall tatsächlich von dem Kern des Partikels stammt. In Tabelle 12 sind die experimentellen und Referenzwerte für die Winkel und den Netzebenenabstand unter Annahme eines Gitterparameters von $\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}$ (2,89 Å, s. Tab. 10, $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ mit $x = 0,15$) aufgeführt.

Tab. 12: Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse von Partikel 4 für die Winkel zwischen den Hauptmaxima und den Netzebenenabstand mit Literaturangaben eines bcc-Einkristalls in Strahlrichtung $B=[\bar{1} 1 1]$. Für die Berechnung der Netzebenenabstände wurde der Gitterparameter von $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ mit $x = 0,15$ (2,89 Å) zugrunde gelegt (s. Tab. 10). Da die Längen in dieser Orientierung zum Elektronenstrahl alle gleich sind, wird das Längenverhältnis hier nicht aufgeführt.

	$\sphericalangle (AA)_1$ in [°]	$\sphericalangle (AA)_2$ in [°]	d_{011} in [Å]
Exp.	61 ± 2	63 ± 2	$2,2 \pm 0,1$
$\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}^*$	60	60	2,04

*Die Werte für die Winkel wurden entnommen aus Abb. 19 (e) [5].

9. Beugungsmessung

Im Rahmen der Strukturbestimmung der Eisen-Mangan-Nanopartikel wurden außerdem Beugungsmessungen durchgeführt. Dabei arbeitet das Mikroskop im Beugungsmodus (s. Kapitel 5.3). Um Beugungsringe mit möglichst hoher Intensität zu erhalten, wurde eine Stelle in der Probe mit relativ hoher Partikeldichte ausgewählt (s. Abb. 20 (a)).

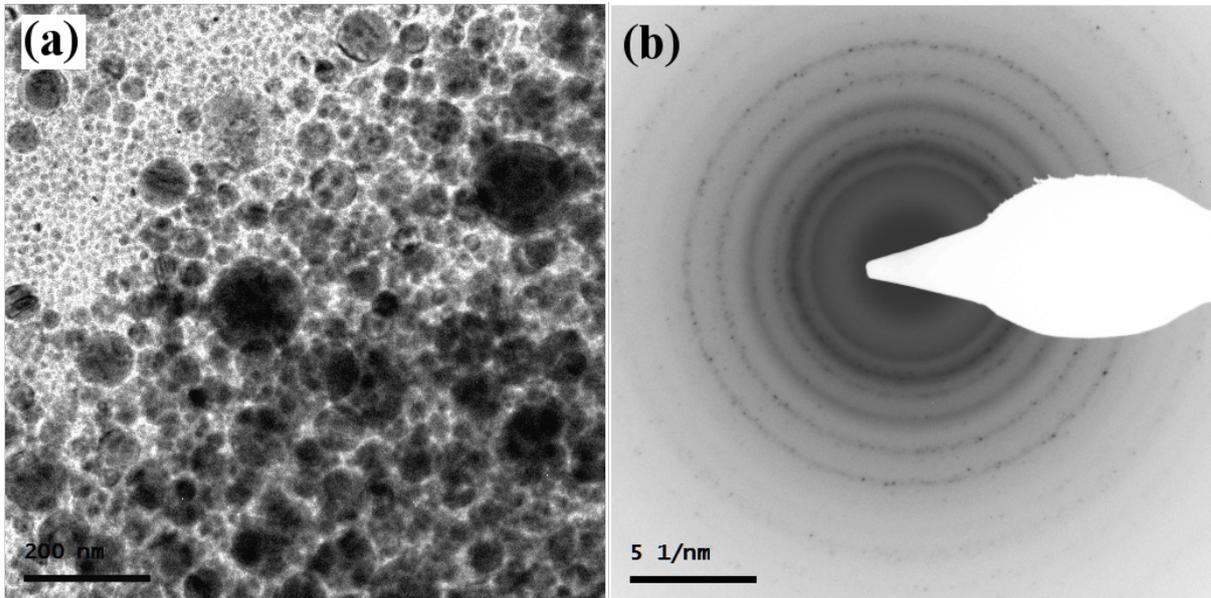


Abb. 20: (a) Hellfeldaufnahme des untersuchten Probenbereichs. Um ein möglichst gutes Signal zu erhalten, wurde ein Bereich mit relativ hoher Partikeldichte gewählt. Das Bild wirkt etwas unscharf, da aufgrund der unterschiedlichen Durchmesser der Partikel nicht alle Partikel gleichzeitig im Fokus sein können. (b) Entsprechendes Beugungsmuster, aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der Partikel entstehen Beugungsringe anstelle einzelner Beugungsreflexe⁶.

Insgesamt wurden vier Aufnahmen mit unterschiedlichen Mikroskopeinstellungen (verschiedene Feinbereichsblenden und Vergrößerungen) gemacht. Für die nachfolgende Auswertung wurde das beste Beugungsbild verwendet (s. Abb. 20 (b)). Da eine Veränderung der Vergrößerung und andere Einstellungen für die Feinbereichsblende lediglich die Anzahl der erhaltenen Ringe und die Schärfe der Ringe verändern, genügt es, eines der Bilder auszuwerten.

Um die Radien der Ringe zu bestimmen, wurde zunächst mit Hilfe der Software *Gatan DigitalMicrograph 1.83* ein Intensitätsprofil erstellt (s. Abb. 21 (b)). Dabei wurde die Intensität je über einen Kreis um den Mittelpunkt des Hauptstrahls gemittelt. Da die Partikelanzahl für die Beugungsmessung allerdings etwas gering ist, sind die Ringe nicht sehr scharf zu sehen und es sind noch deutlich einzelne Punkte auszumachen. Zudem sind die Maxima im Intensitätsprofil teilweise nur schwer zu erkennen. Die automatisch von der Software erkannten Bereiche um die Maxima im Intensitätsprofil wurden leicht angepasst. Anschließend wurde auf diese Bereiche die Methode der *Circular Hough*

⁶Um die Ringe deutlicher erkennen zu können, wurde das Bild invertiert und Helligkeits- und Kontrastwerte verbessert.

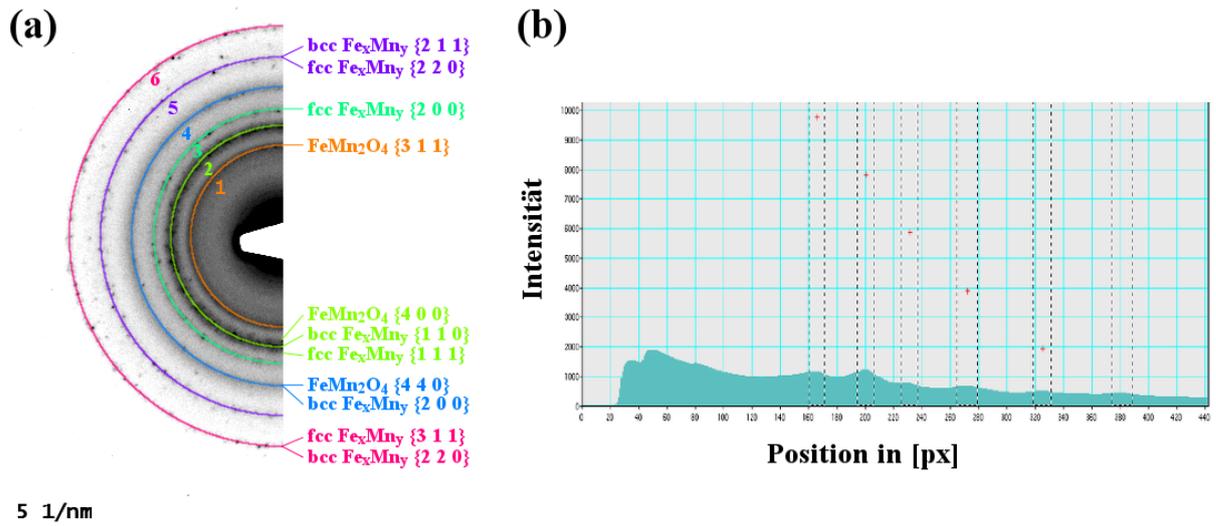


Abb. 21: (a) Beugungsbild des in Abb. 20 (a) gezeigten Probenbereichs mit Zuordnung passender Netzebenenabstände der Referenzen. (b) Intensitätsprofil des Beugungsbildes gemittelt über Kreise um das Hauptmaximum.

Transformation angewendet, die sehr genau die exakte Position des Maximums bestimmen kann. Für eine detailliertere Beschreibung der Methode siehe [15]. Aus den auf diese Weise bestimmten Werten für die Ringradien können die zugehörigen Netzebenenabstände bestimmt werden. Aus vorliegenden, an diesem Mikroskop durchgeführten Eichmessungen bei derselben Vergrößerung, wie sie auch für die Beugungsmessung verwendet wurde, ist bekannt, dass sich der jeweilige Netzebenenabstand durch Multiplikation mit dem Faktor 0,96 aus den gemessenen Ringradien ergibt. Der Fehler bei der Netzebenenabstandsbestimmung wurde aus der Breite der Peaks im Intensitätsprofil mittels Fehlerfortpflanzung abgeschätzt und ergab sich unter der Annahme einer Halbwertsbreite der Peaks von 5 px zu $\pm 0,008\ \text{nm}$. Ring 2 erscheint sehr breit, sodass er möglicherweise aus mehreren eng beieinanderliegenden Ringen besteht, die aber im Rahmen der oben beschriebenen Auswertung nicht aufgelöst werden konnten. Hier wurde der maximale und minimale Radius manuell bestimmt. Die erhaltenen Werte für die Netzebenenabstände wurden mit denselben Referenzen verglichen, die sich in Kapitel 8 als passend erwiesen haben (s. Abb. 21 und Tab. 13). Für die Oxide waren in der Literatur auch Angaben über die Intensitäten der Beugungsreflexe angegeben. Es wurden aber nur diejenigen Netzebenenabstände in Tabelle 13 aufgeführt, bei denen der Wert der Intensität über 10 % des Maximalwertes lag, da die schwächeren Reflexe mit großer Wahrscheinlichkeit nicht im Beugungsbild zu sehen sind. Für die metallischen Verbindungen waren solche Angaben nicht vorhanden. Hier wurden alle aufgrund der Auslöschungsregeln möglichen und im Bereich des Beugungsbildes liegenden Netzebenenabstände aufgeführt. Zur Berechnung der Netzebenenabstände wurden hier nicht die Werte der Gitterparameter aus der Literatur für die Berechnung der Netzebenenabstände zugrunde gelegt, sondern die aus den Hochauflösungsaufnahmen experimentell bestimmten Werte für diese Probe. Die rot markierten Werte stimmen nicht innerhalb der Fehlergrenzen mit den gemessenen Daten überein. Dass für die großen

Tab. 13: Auflistung der Beugungsringe mit experimentell bestimmten Netzebenenabständen. Der Fehler bei der Bestimmung der Netzebenenabstände wird auf $\pm 0,08 \text{ \AA}$ abgeschätzt. Als Referenz sind die aus den experimentell bestimmten Gitterparametern berechneten Netzebenenabstände der in Kapitel 8 als passend erachteten Verbindungen angeführt. Die rot markierten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen nicht mit den gemessenen Netzebenenabständen überein.

Ring	Messung d_{hkl} in [\AA]	FeMn ₂ O ₄ , a=8,95 \AA {hkl} d_{hkl} in [\AA]	fcc FeMn, a=3,7 \AA {hkl} d_{hkl} in [\AA]	bcc FeMn, a=3,1 \AA {hkl} d_{hkl} in [\AA]	Mn ₃ O ₄ , a=8,95 \AA {hkl} d_{hkl} in [\AA]	FeMnO ₃ , a=10 \AA {hkl} d_{hkl} in [\AA]					
		220	3,16		111 220	5,20 4,01	211 222	4,08 2,89			
1	2,65	311	2,70		311 222	2,71 2,58	400	2,50			
2	2,31 2,18 2,06	400	2,24	111	2,14	110	2,19	400	2,23		
3	1,89			200	1,85			422	1,82	431	1,96
		511	1,72					511	1,72	440	1,77
4	1,61	440	1,58			200	1,55	440	1,57	622	1,51
5	1,34			220	1,31	112	1,27				
6	1,14			311 222	1,12 1,07	220	1,10				

Netzebenenabstände im oberen Bereich von Tabelle 13 keine Entsprechungen im Beugungsbild gefunden werden können, liegt daran, dass diese Ringen mit kleineren Radien entsprechen, die aber aufgrund der hohen Intensität des Hauptstrahls nicht aufgelöst werden können. Sowohl für FeMn₂O₄ als auch für Mn₃O₄ liegt der {511}-Beugungsring nicht innerhalb des Fehlerbereichs der gemessenen Werte. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Zum einen ist gerade Ring 4 etwas breiter, sodass das Fehlerintervall für diesen Ring möglicherweise unterschätzt wurde. Zum anderen bedeuten die Intensitäten der Ringe bei Hochauflösungsaufnahmen aufgrund der niedrigen Partikelkonzentration nicht sehr viel, da die Orientierungen der Partikel nicht alle gleich häufig auftreten. Ein weiterer Grund könnte eine von der Referenz abweichende chemische Zusammensetzung sein, welche zu einer anderen Verteilung der Anionen und Kationen auf die Gitterplätze führt. Dies hätte Auswirkungen auf den Strukturfaktor und damit auf die Intensitäten der Ringe.

Es ist erkennbar, dass die Werte für FeMnO₃ bis auf eine Ausnahme allesamt außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Dies bekräftigt die bereits in Kapitel 8 angestellte Vermutung, dass es sich bei der Hülle der Partikel um Eisen-Mangan-Oxide in der fcc-Struktur handelt (Fe_xMn_yO₄) und nicht um solche in der bcc-Struktur (Fe_xMn_yO₃). Auch die Tatsache, dass alle anderen in Kapitel 8 für möglich befundenen Verbindungen auch im Rahmen dieser Auswertung mit den gemessenen Werten vereinbar sind, spricht für eine innere Konsistenz der Messergebnisse.

10. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden Morphologie, Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung von Eisen-Mangan-Nanopartikel mit Hilfe des TEM (Hellfeldaufnahmen, EDX in STEM, Hochauflösungsaufnahmen und Beugungsmessungen) untersucht. Die Probe wurde mittels Laserablation aus einem Target mit gleichem Anteil von Eisen und Mangan hergestellt.

Aus der Größenverteilung der Partikel wurden zwei mittlere Teilchendurchmesser von 12 bzw. 49 nm mit relativ breiter Streuung festgestellt. Dies ist für die Methode der Laserablation eine durchaus typische Größenverteilung [8, 23].

Durch die chemische Analyse wurde gezeigt, dass Eisen und Mangan insgesamt zu gleichen Teilen in der Probe vorliegen und damit die gesamte chemische Zusammensetzung derjenigen des ursprünglichen Targets entspricht. Die Verteilung der Elemente innerhalb der Partikel ist nicht einheitlich. Es traten vermehrt Partikel auf, bei denen sowohl im Kern als auch in der Hülle Oxide vorlagen (*Typ I*). Aber auch Partikel mit nichtoxidiertem Kern und homogener Elementverteilung wurden mehrfach festgestellt (*Typ II*). In der Hülle liegt sowohl bei kleinen als auch bei großen Partikeln im Mittel mehr Mangan vor und die Partikel sind an der Oberfläche oxidiert. Eine dünne Oxidationsschicht an der Oberfläche ist ebenfalls ein typisches Ergebnis für Partikel, die mittels Laserablation hergestellt wurden [27]. In dieser Probe lag die Dicke der Oxidationsschicht im Bereich von 8-9 nm. Die Ansammlung von Mangan an der Oberfläche könnte damit erklärt werden, dass Mangan schneller oxidiert und deshalb während des Oxidationsprozesses Mangan an die Oberfläche diffundiert. Ähnliche Prozesse wurden für Eisen in [24] festgestellt. Bei Partikeln des Typs I wurden auch im Kern des Partikels Oxidcluster festgestellt. Dies kann ein Ergebnis innerer Oxidation sein [26]. Möglicherweise spielen hier also mehrere Effekte eine Rolle, die zu der gemessenen Verteilung von Eisen und Mangan innerhalb der Partikel führen. Ein valider Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Ausprägung von Typ I bzw. Typ II konnte nicht gefunden werden. Hierfür müsste eine größere Anzahl an Partikeln genauer untersucht werden.

Die Analyse der Hochauflösungsaufnahmen und der Beugungsbilder ergab, dass die Hülle der Partikel in einer fcc-Struktur mit einem Gitterparameter von 8,9 Å vorliegt. Die experimentell ermittelten Gitterparameter der Hülle liegen um 3 % (Partikel 1, verglichen mit Mn_3O_4) bzw. 5 % (Partikel 2, verglichen mit FeMn_2O_4) über den in der Literatur gefundenen Werten. Für den Kern der Partikel ergaben sich in Abhängigkeit von der Mangankonzentration entweder eine bcc- oder eine fcc-Struktur mit Gitterparametern von 3,1 bzw. 3,7 nm. Die bcc-Struktur wurde für Partikel mit einer Mangankonzentration in der Größenordnung von 15 at.% festgestellt. Für Partikel mit höherem Mangananteil wurde die fcc-Struktur festgestellt. Dies ist in vollem Übereinklang mit dem Phasendiagramm von Eisen-Mangan (s. Kapitel 2). Für den Kern weichen die experimentell bestimmten Gitterparameter um 0,8 % (Partikel 3, fcc, verglichen mit $\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}$) bzw. 7 % (Partikel 4, bcc, verglichen mit $\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}$) nach oben von den Literaturangaben ab. Die Auswertung der Beugungsaufnahmen zeigte, dass es sich bei den Eisenmanganoxiden

nicht um $\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$ (bcc-Struktur), sondern um $\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ (fcc-Struktur) handelt. Ansonsten stimmen die Ergebnisse gut mit denen der Hochauflösungsaufnahmen und den EDX-Messungen überein.

Literatur

- [1] M Acet u. a. „The Magnetic Aspects of the γ - α and γ - ε Martensitic Transformations in Fe-Mn Alloys“. In: *Le Journal de Physique IV* 5.C8 (1995), S. C8–379.
- [2] Vincenzo Amendola und Moreno Meneghetti. „What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?“ In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.9 (2013), S. 3027–3046.
- [3] Denis Comtesse. „First-principles investigation of magnetic and electronic transport properties of transition metal alloys“. Dissertation. Universität Duisburg-Essen, März 2014.
- [4] Hans Dachs. „Die Kristallstruktur des Bixbyits (Fe, Mn) $2O_3$ “. In: *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 107.1-6 (1956), S. 370–395.
- [5] J.W. Edington. *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, 1976.
- [6] Yasuo Endoh und Yoshikazu Ishikawa. „Antiferromagnetism of γ Iron Manganese Alloys“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 30.6 (1971), S. 1614–1627.
- [7] G.M. Faulring, W.K. Zwicker und W.D. Forgeng. „Thermal transformations and properties of cryoptomelane“. In: *American Mineralogist* 45 (1960), S. 946–959.
- [8] Shyjumon Ibrahimkutty u. a. „Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle x-ray scattering“. In: *Applied Physics Letters* 101.10 (2012), S. 103104.
- [9] Jurij Jakobi u. a. „Stoichiometry of alloy nanoparticles from laser ablation of PtIr in acetone and their electrophoretic deposition on PtIr electrodes“. In: *Nanotechnology* 22.14 (2011), S. 145601.
- [10] SJ Kennedy und TJ Hicks. „The magnetic structure of γ -iron-manganese“. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 17.7 (1987), S. 1599.
- [11] CW Kimball u. a. „Magnetic Hyperfine Interactions and Electric Quadrupolar Coupling in Alloys of Iron with the Alpha-Manganese Structure“. In: *Physical Review* 146.2 (1966), S. 375.
- [12] L.M. Kuznetsov, A.N. Tsvigunov und K.P. Brudina. „Pressure diagram of manganese (II,III) oxide and crystal structure of the high pressure phase of delta-manganese (II,III) oxide“. In: *Geokhimiya* (1979), S. 254–260.
- [13] Marko Matijevic. „Ein vergrößerndes Transfersystem für ein Cs-korrigiertes Phasenkontrast-Transmissions-Elektronenmikroskop“. Dissertation. Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2011.
- [14] Howard F McMurdie und Esther Golovato. „Study of the modifications of manganese dioxide“. In: *J. Res. Nat. Bur. Stand* 41 (1948), S. 589–600.

- [15] David RG Mitchell. „Circular Hough transform diffraction analysis: A software tool for automated measurement of selected area electron diffraction patterns within Digital Micrograph™“. In: *Ultramicroscopy* 108.4 (2008), S. 367–374.
- [16] *Model 3000 Annular Dark Field Detector operating principles*. Document Number AN007 Revision. E.A. Fischione Instruments, Inc., Nov. 2013.
- [17] V Montoro. „Miscibilita fra gli ossidi salini di ferro e di manganese“. In: *Gazzetta Chimica Italiana* 68 (1938), S. 728–733.
- [18] Hideo Ohno und Mamoru Mekata. „Antiferromagnetism in hcp iron-manganese alloys“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 31.1 (1971), S. 102–108.
- [19] SATOSHI Sasaki u. a. „On the estimation of atomic charges by the X-ray method for some oxides and silicates“. In: *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 36.6 (1980), S. 904–915.
- [20] Kenji Sumiyama und Yoji Nakamura. „Metastable B. C. C. Phase in Sputtered Fe–Mn Alloy Films“. In: *Trans. Jpn. Inst. Met.* 23.10 (1982), S. 595–598.
- [21] Howard E. Swanson u. a. „Standard X-ray Diffraction Powder Patterns“. In: *National Bureau of Standards Monograph* 25.section 10 (1972), S. 38.
- [22] Jürgen Thomas. *Transmissionselektronenmikroskopie, Eine Einführung für das Praktikum*. Techn. Ber. Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, Nov. 2008.
- [23] Philipp Wagener u. a. „Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15.9 (2013), S. 3068–3074.
- [24] Chong M Wang u. a. „Void formation during early stages of passivation: Initial oxidation of iron nanoparticles at room temperature“. In: *Journal of Applied Physics* 98.9 (2005), S. 094308.
- [25] David B. Williams und C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*. 2. Aufl. Springer, 2009.
- [26] Graham C Wood. „High-temperature oxidation of alloys“. In: *Oxidation of Metals* 2.1 (1970), S. 11–57.
- [27] Haibo Zeng u. a. „Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review“. In: *Advanced Functional Materials* 22.7 (2012), S. 1333–1353.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Personen bedanken, die mir in vielfältiger Weise bei der Erstellung dieser Bachelorarbeit geholfen haben.

Zunächst gilt mein Dank Herrn Professor Dr. M. Farle für die Möglichkeit, mit dem Transmissionselektronenmikroskop zu arbeiten und für die Gespräche, aus denen ich stets neue Anregungen und Fragen mitnehmen konnte.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Marina Spasova und Anna Elsukova, die mir den Umgang mit dem Transmissionselektronenmikroskop erklärt haben und mir stets mit Rat und Tat zur Seite und für Fragen zur Verfügung standen. Auch Sara Liébana Viñas möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und unerschütterlich gute Laune danken. Generell gilt mein Dank allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ein angenehmes Arbeitsklima.

Des Weiteren möchte ich der AG Barcikowski danken. Hierbei gilt mein Dank insbesondere Prof. habil. Dr.-Ing. S. Barcikowski für die Bereitschaft, die Zweitkorrektur zu übernehmen, René Streubel für die Herstellung der Probe und Dr. Philipp Wagener für den sehr erhellenden Crashkurs über Laserablation und die Bereitstellung umfangreicher Literatur zu dem Thema.

Ein herzlicher Dank gilt meinem Bruder Jakob Krämer, der mir durch kritisches Nachfragen an den richtigen Stellen und mit hilfreichen Tipps und Diskussionen bei der Überarbeitung der Arbeit geholfen hat. Ebenso möchte ich meinen Eltern für die Korrekturen und das geduldige Zuhören danken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, deren Bürotür immer für mich offen stand.

Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit:

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Ort, Datum, Unterschrift