

Dreidimensionale Tomographie an Nanostrukturen mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Diplomarbeit
zur Erlangung des Grades
einer Diplom-Physikerin

Durchgeführt in der
Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen,
Standort Duisburg

Vorgelegt von
Christina Möller
aus Duisburg

Duisburg, 02. August 2010

*„Das Lichtmikroskop öffnete das erste Tor zum Mikrokosmos.
Das Elektronenmikroskop öffnete das zweite Tor zum Mikrokosmos.
Was werden wir finden, wenn wir das dritte Tor öffnen?“*

Ernst Ruska (1906-1988)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Morphologie verschiedener Nanostrukturen durch dreidimensionale Elektronentomographie ermittelt. Die Methode wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit an der Universität Duisburg-Essen etabliert. Es galt daher, insbesondere die Möglichkeiten und Grenzen der Elektronentomographie mit dem dort vorhandenen Transmissionselektronenmikroskop „Tecnai F20“ zu bestimmen. Der primäre Teil dieser Arbeit umfasst die Aufnahme, Bearbeitung und Rekonstruktion von Bildserien zur Erstellung von Tomographien kristalliner Nanopartikel. Damit lässt sich die dreidimensionale Morphologie verschiedenster Partikel in der Größenordnung von 5 – 100 nm, mit einer maximalen Genauigkeit von 1,5 nm³ offenbaren. Die Tomographie verschiedener nanopartikulärer Systeme ermöglichte es, einen Zusammenhang zwischen Morphologie, Struktur und physikalischen Eigenschaften herzustellen. Häufig ist die Tomographie allein nicht ausreichend für die Charakterisierung nanopartikulärer Systeme. In Verbindung mit anderen Aufklärungsmethoden, wie zum Beispiel hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie, erweist sie sich jedoch als wichtiges Element.

Die tomographische Analyse von Eisen-basierten Nanosystemen ist ein großer Bestandteil dieser Arbeit. Es wurden drei verschiedene Typen würfelförmiger Nanopartikel untersucht: a) Fe_{3-x}Cu_xO₄ (80 nm), b) Fe_xO_y (18 nm), c) FePt₃ (6 – 8 nm). Die Tomographie zeigt eine Abweichung dieser Partikel von der idealen Würfelform. Im konkreten Beispiel wurde die magnetische Hysteresekurve eines idealen und die eines realen Fe_xO_y-Nanowürfels simuliert. Ein weiteres untersuchtes Eisen-basiertes System besteht aus multifunktionalen Ag-Fe-Partikeln. Mithilfe der Tomographie ließen sich die verschiedenen Phasen des Partikels lokalisieren und in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Da der Einfluss der Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften von nanopartikulären Systemen sehr groß ist, wurde die Tomographie an drei Typen von InAs-Nanodrähten durchgeführt, die verschiedene strukturelle Merkmale aufweisen. Die Tomographie ermöglichte es, einen Zusammenhang zwischen Wachstumsrichtung und Morphologie herzustellen.

Erste Experimente im Hinblick auf atomar aufgelöste Elektronentomographie wurden am National Center for Electron Microscopy in Berkeley, Kalifornien durchgeführt. Als Partikelsystem wurden die bereits zuvor konventionell tomographierten FePt₃-Nanowürfel gewählt. Dieses Ziel erwies sich als enorme Herausforderung.

Abstract

In this diploma thesis the method of three-dimensional electron tomography was employed to study morphologies of various kinds of nanostructures.

In the framework of this thesis, the electron tomography technique was established at the University of Duisburg-Essen (UDE). The special aim was to demonstrate the possibilities and limits of the transmission electron microscope "Tecnai F20" being available at the department of physics of the UDE.

The first part presents the acquisition, processing, and reconstruction of image series which are necessary to build a tomogram of crystalline nanoparticles. Thus, it was possible to study the three-dimensional morphology of different particles ranging from 5 – 100 nm with 1.5 nm³ resolution. The results of different particle morphologies have contributed much to a better understanding of correlation between shape, structure and properties. In most cases, tomography alone is not sufficient for a complete nanostructure characterization. Together with other methods like high resolution transmission electron microscopy, it turns out to be a very meaningful method.

The tomographic analysis of iron-based nanosystems provides the major part of this thesis. Three different types of cubic shaped nanocubes were studied: a) Fe_{3-x}Cu_xO₄ (80 nm), b) Fe_xO_y (18 nm), c) FePt₃ (6 – 8 nm). The tomography results revealed differences between the real and the ideal cubic shape. As an example the magnetic hysteresis loop was simulated for one real and an ideal Fe_xO_y particle. In case of multifunctional Ag-Fe particles separated phases have been localized by means of tomography. Additionally, an element-specific mapping in three dimensions was feasible.

The impact of shape on mechanical properties of nanostructures is substantial. With respect to this, tomographic measurements of three different types of InAs nanowires with different crystal structure were studied. The tomography results provide the relation between structure and morphology.

Finally, first experiments aiming for atomically resolved electron tomography were performed using an aberration-corrected transmission electron microscope. This work was performed at the National Center for Electron Microscopy in Berkeley, California. The particle system used to approach the final goal was FePt₃, a system that had been analyzed by conventional tomography before. The atomic resolved tomography turned out to be a tremendous challenge.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Abstract	5
1. Einleitung	11
2. Grundlagen	15
2.1. Transmissionselektronenmikroskopie	15
2.1.1. Prinzip der Transmissionselektronenmikroskopie	15
2.1.2. Physikalische Mechanismen der Kontrasterzeugung	19
2.1.3. Abbildungsmodi (HR)TEM und STEM	21
2.1.4. Exit Wave Reconstruction	22
2.2. Konventionelle dreidimensionale Elektronentomographie	23
2.2.1. Methodik	24
2.2.2. Tomographische Rekonstruktion	24
2.2.2.1. Rekonstruktion mithilfe von Fouriertransformationen	26
2.2.2.2. Simultane iterative Rekonstruktionstechnik	29
2.2.3. Räumliche Auflösungsgrenzen	30
2.3. Möglichkeiten der atomar aufgelösten Elektronentomographie	34
3. Experimentelles	37
3.1. Transmissionselektronenmikroskope	37
3.2. Software	40
3.3. Probensysteme und Probenpräparation	43
3.3.1. Eisen-basierte Nanopartikel	43
3.3.1.1. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ -Nanowürfel	43
3.3.1.2. Fe_xO_y -Nanowürfel	43
3.3.1.3. FePt_3 -Nanowürfel	44
3.3.1.4. Multifunktionale hantelartige Ag-Fe-Nanopartikel	44
3.3.2. InAs-Nanodrähte	45

4. Ergebnisse und Diskussion	46
4.1. Konventionelle dreidimensionale Tomographie	46
4.1.1. Eisen-basierte Partikel	47
4.1.1.1. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ -Nanowürfel	47
4.1.1.2. Fe_xO_y -Nanowürfel	51
4.1.1.3. FePt_3 -Nanowürfel	59
4.1.1.4. Multifunktionale hantelartige Ag-Fe-Nanopartikel	64
4.1.2. Korrelation von Form und Wachstumsrichtung in InAs-Nanodrähten	73
4.2. Erste Messungen im Hinblick auf atomar aufgelöste Elektronentomographie	83
5. Zusammenfassung und Ausblick	93
A. Anhang	96
A.1. Parameter zur Tomographie mit dem Tecnai F20	96
A.2. Visualisierung mit Amira	96
A.3. Videos untersuchter Probensysteme	104
Literaturverzeichnis	109
Danksagung	110

Abbildungsverzeichnis

1.1. Mehrdeutigkeit zweidimensionaler Projektionen	12
2.1. Strahlengang oberhalb der Probe	17
2.2. Strahlengang unterhalb der Probe	18
2.3. Abbildungsfehler	19
2.4. Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und Probe	20
2.5. Prinzip der Elektronentomographie	25
2.6. Fourier-Scheiben-Theorem	27
2.7. Rückprojektion	28
2.8. Radontransformation	29
2.9. ART-Algorithmus	31
2.10. Änderung der Probendicke bei Rotation	32
2.11. Informationsverlust „Missing Wedge“	33
2.12. Trajektorien der Elektronen gemäß Channeling-Theorie	36
3.1. Fishione Probenhalter für konventionelle Tomographie	38
3.2. verwendete Transmissionselektronenmikroskope	39
3.3. Stereographische Projektion	42
4.1. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$: Vergleich von Original und Rekonstruktion	49
4.2. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ in z-Richtung	50
4.3. Eisenoxidwürfel: Vergleich von Original und Rekonstruktion	51
4.4. Eisenoxidwürfel aus verschiedenen Richtungen	53
4.5. Hysterese von idealem und realem Eisenoxidwürfel	55
4.6. FePt_3 : Vergleich von Original und Rekonstruktion	60
4.7. FePt_3 -Nanowürfel aus verschiedenen Richtungen	61
4.8. Bragg-Kontrast in einer Kippserie	62
4.9. Ag-Fe-Alterungsprozess	65
4.10. Ag-Fe-verschiedene Projektionen	67
4.11. Ag-Fe-Intensitätsverlauf	68
4.12. Ag-Fe-Schnittebenen	69

4.13. Ag-Fe-Vergleich Doppelkippsreihe	72
4.14. Nanodraht Typ I-III	73
4.15. Struktur Nanodraht Typ I	74
4.16. Querschnitt Nanodraht Typ I	75
4.17. Struktur Nanodraht Typ II	76
4.18. Querschnitt Nanodraht Typ II	77
4.19. Begrenzte Flächen InAs TypII	78
4.20. Struktur Nanodraht Typ III	79
4.21. Querschnitt Nanodraht Typ III	80
4.22. Laterales Wachstum der Nanodrähte	81
4.23. Verschiedene Zonenachsen FePt ₃ (1)	85
4.24. Verschiedene Zonenachsen FePt ₃ (2)	86
4.25. Zonenachsen Simulation	87
4.26. FePt ₃ STEM, atomare Auflösung	88
4.27. FePt ₃ Phasenbild	90
4.28. FePt ₃ Atomsäulenposition	91
4.29. Ebenenabstand lagenweise in FePt ₃	92
5.1. Kohlenstoff Lochfilm	94
A.1. Anfertigung einer Isofläche	97
A.2. Anfertigung eines Schnittbildes	98
A.3. Erstellung einer Volumengrafik	99
A.4. Segmentierung	100
A.5. Modulnetzwerk Segmentierung	101
A.6. Anfertigung eines Videos	102
A.7. Kamerapfad	102
A.8. Überlagerung von Schnittbildern	103

1. Einleitung

„There’s still plenty of room at the bottom“ [1]. Dieses Zitat von Richard Feynman aus dem Jahre 1959 ist auch etwa 50 Jahre später, trotz enormer Weiterentwicklungen der Elektronenmikroskopie bezüglich Hardware und Software, immer noch sehr aktuell. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) hat sich aufgrund der Auflösung auf atomarer Skala [2] und den vielfältigen Analysemöglichkeiten zur Charakterisierung von nanopartikulären Systemen etabliert. Nanosysteme bergen immenses Potential, das über einen sehr weiten Bereich von Grundlagenforschung, Entwicklung von Nanoelektronik, bis hin zu biomedizinischen Fragestellungen reicht [3, 4]. Das Verständnis der strukturellen und chemischen Eigenschaften solcher Systeme ist zum Teil gering, so dass großer Forschungsbedarf besteht. Nanopartikel der in dieser Arbeit untersuchten Größenordnung von 5 – 100 nm unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften oftmals stark vom entsprechenden Volumenmaterial. Magnetische, elektrische und mechanische Eigenschaften sowie Toxizität sind abhängig von Parametern wie Größe, Morphologie und chemischer Zusammensetzung [5]. So wird beispielsweise die Magnetisierung durch ein großes Verhältnis von Oberfläche-zu-Volumen beeinflusst. Die Reduzierung des Volumens erhöht den relativen Oberflächenanteil und kann dazu führen, dass die Grenzflächenanisotropie die gleiche Größenordnung wie die magnetokristalline Anisotropie erlangt, sodass die magnetischen Eigenschaften grenzflächendominiert sind [6].

Mittels konventioneller TEM lassen sich zweidimensionale Projektionen ermitteln, die oftmals nicht die tatsächliche Form der Partikel zum Vorschein bringen. Abb. 1.1 zeigt, dass stark unterschiedliche Formen die gleiche Projektion erzeugen können. Beleuchtet man beispielsweise einen Zylinder und einen Kegel mit identischer Grundfläche von oben, so ist der Schatten beider Objekte nicht zu unterscheiden. Die Projektion ist folglich nicht eindeutig. Analog dazu gehen Objektinformationen bei zweidimensionaler Abbildung mit dem Transmissionselektronenmikroskop verloren.

Dreidimensionale Rekonstruktionen mittels TEM wurden erstmals gegen Ende der 60er Jahre veröffentlicht [7]. Seitdem etablierte sich diese Methode für die dreidimensionale Untersuchung biologischer Proben. Mit dem Fortschritt der Nanotechnologie wurde die Elektronentomographie auch für die Morphologiebestimmung „harter Materialien“ von großem Interesse. Für besonders kleine Strukturen ist die Feldionentomographie

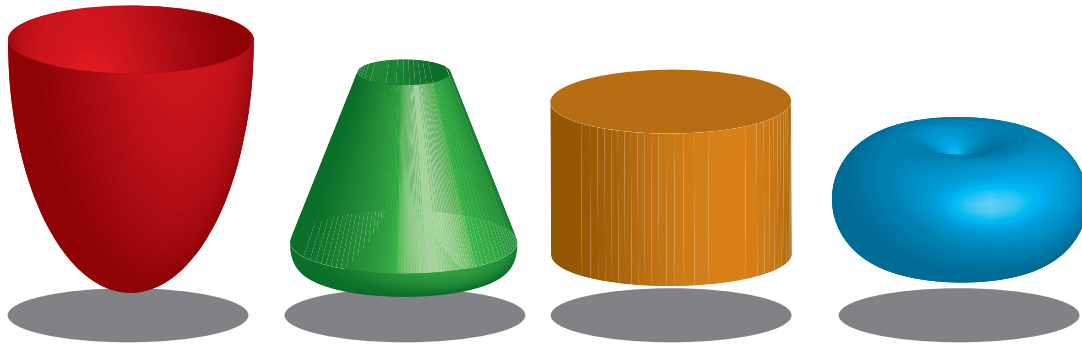


Abbildung 1.1.: Projektionen von verschiedenartigen dreidimensionalen Objekten. Angenommen man beleuchtet die Objekte von oben, so zeigt der Schatten in einer Ebene unterhalb der Objekte eine zweidimensionale Projektion. Der Schatten aller Objekte ist der Gleiche, trotz der verschiedenen Formen. Analog dazu sind auch die zweidimensionalen Abbildungen in der Transmissionselektronenmikroskopie nicht eindeutig.

möglich, die jedoch aufgrund einiger Anforderungen, wie der Notwendigkeit einer leitfähigen Probe oder der Stabilität gegenüber hohen Feldern, nur beschränkt einsetzbar ist [8]. Die Röntgentomographie hingegen eignet sich für die dreidimensionale Darstellung von sehr großen Strukturen, jedoch mit geringer Auflösung [9]. Im Gegensatz dazu besitzt die Elektronentomographie mit einer räumlichen Auflösungsgrenze von etwa 1 nm und der Darstellung nichtleitender Proben mit bis zu 500 nm Durchmesser einige Vorteile.

Neben der Analyse der Partikelmorphologie eignet sich die Elektronentomographie auch zur Bestimmung der Elementverteilung in drei Dimensionen. Dies ist insbesondere dann möglich, wenn es sich um mehrphasige Systeme handelt. Inhomogenitäten in der Elementverteilung dürfen die Auflösungsgrenze der Tomographie von etwa 1 nm^3 dabei nicht unterschreiten.

Durch die Kombination von Elektronentomographie mit Eigenschaftsmessungen ist es möglich, eine Korrelation zwischen Morphologie und Eigenschaften nanopartikulärer Systeme herzustellen. Im Hinblick auf die hier untersuchten magnetischen Probensysteme ist insbesondere der Einfluss auf den Magnetismus einzelner Nanopartikel interessant. So ist beispielsweise die Einzelpartikel-Hysterese stark abhängig von der Formanisotropie. Als Beispiel wurden in dieser Arbeit magnetische Nanopartikel untersucht, deren Signifikanz nachfolgend kurz erläutert wird.

Insgesamt wurden drei verschiedene Eisen-basierte Nanowürfel in der Größenordnung von 5 – 100 nm untersucht. Diese bieten ein großes Potential für magnetische Anwendungen, sodass eine Morphologiebestimmung sinnvoll ist.

Die untersuchten FePt₃-Nanowürfel mit einer Kantenlänge von etwa 8 nm weisen ein besonders großes Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis auf. Dieses bildet in Kombination mit dem katalytisch aktiven Platin-Anteil die Grundlage eines effizienten Katalysators. Der Eisenanteil ist insofern von Interesse, als dass er wegen des ferromagnetischen Verhaltens zur Rückgewinnung der Partikel nach einem „Arbeitsprozess“ beitragen könnte, indem zum Beispiel ein Magnetgradientenfeld angelegt wird. Eine inhomogene Elementverteilung beeinflusst die katalytische Aktivität der Partikel. Diese ist umso größer, je mehr Platin-Atome an der Oberfläche angereichert sind.

Die Analyse der eisenoxidhaltigen-Nanowürfel Fe_{3-x}Cu_xO₄ (70 – 200 nm) und Fe_xO_y (≈ 18 nm) ist im Hinblick auf magnetische Anwendungen relevant. Die magnetischen Eigenschaften einzelner Nanopartikel sind stark formabhängig, sodass eine Tomographie zum Verständnis des magnetischen Verhaltens beitragen kann.

Ein weiteres Partikelsystem, das großes Anwendungspotential bietet, sind multifunktionale Ag-Fe-Nanopartikel. Es handelt sich dabei um mehrphasige Partikel. Eine reproduzierbare Partikelsynthese sowie das Verständnis physikalischer Eigenschaften sind Voraussetzung für die Anwendbarkeit der in dieser Arbeit morphologisch untersuchten Ag-Fe-Partikel. Die gleichzeitige Präsenz von ferromagnetischem Eisen und Silber, als antibakteriell wirkendem Material, bieten interessante Einsatzmöglichkeiten in der Umwelttechnologie, beispielsweise zur Wasserreinigung. Setzt man die Partikel in verschmutztem Wasser zur Reinigung ein, können sie anschließend durch ein Magnetfeld wieder entzogen und somit recycelt werden. Mit der Kenntnis der Plasmonresonanz dieser Partikel ist eine gezielte Erwärmung durch Einstrahlung einer elektromagnetischen Welle entsprechender Frequenz möglich. Diese Partikel zeigen Alterungseffekte in Form von Segregationen. Eine Tomographie liefert entscheidende Informationen zur element-spezifischen Lokalisierung der verschiedenen Phasen und kann somit zur Aufklärung des Segregationseffektes beitragen.

Nanodrähte sind ein wesentlicher Bestandteil der aktuellen Forschung [10, 11]. Sie finden häufig Anwendung in elektronischen Nanobauteilen, wie zum Beispiel dem Einzelelektronentransistor [12]. Physikalische Zusammenhänge von Kristallstruktur, Defekten und Morphologie sind weitgehend unbekannt. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge ist jedoch unerlässlich, um Nanodrähte der Anwendung zugänglich zu machen. So führt beispielsweise ein großes Verhältnis von Oberfläche-zu-Volumen zu veränderten elektronischen Eigenschaften [13]. Nanodrähte weisen des Weiteren ein hohes Elastizitätsmodul auf, was für die Entwicklung mechanisch anspruchsvoller zäher Materialien und Bauteile von großer Bedeutung ist. Da der Elastizitätsmodul von dem Nanodraht-Querschnitt und somit auch von der Morphologie abhängt, wird der Unterschied hier im konkreten Fall berechnet.

Ein zukunftsweisendes Ziel ist die atomar aufgelöste Tomographie von einkristallinen Nanopartikeln. Die Charakterisierung auf atomarer Skala ist notwendig für ein detailliertes Verständnis physikalischer Kenngrößen in Quantensystemen. Im Falle von Gold-Nanopartikeln zeigt sich zum Beispiel eine starke Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur, die eng mit der Morphologie verknüpft ist [14]. Des Weiteren wird beobachtet, dass die Gitterkonstante in Nanopartikeln, zum Beispiel in FePt [15], Unterschiede zum Volumenmaterial aufweist. Die atomare Tomographie könnte Hinweise liefern, die zum Verständnis dieses Effektes beitragen. Diese besteht jedoch bislang nur als theoretisches Modell und konnte experimentell nicht verifiziert werden.

2. Grundlagen

Die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nanomaterialien erfolgte mittels verschiedener Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Im Vordergrund steht die TEM-Tomographie, die durch hochaufgelöste zweidimensionale Aufnahmen ergänzt wurde. In diesem Kapitel wird zunächst die Funktionsweise eines TEMs erläutert. Die Beschreibung der Tomographie-Technik und damit verbundene Prozessschritte werden im zweiten Teil dieses Kapitels thematisiert.

2.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Das Verständnis des Abbildungsmechanismus der TEM ist für die Interpretation der Bilder von großer Bedeutung. Daher ist im Folgenden der Aufbau sowie das Funktionsprinzip dargestellt. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse erfolgten unter Verwendung verschiedener Abbildungsmodi. Die Bildentstehung unterschiedlicher Betriebsmodi wird daher in diesem Kapitel erläutert.

2.1.1. Prinzip der Transmissionselektronenmikroskopie

Die Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikroskops ist der eines Lichtmikroskops ähnlich. Der entscheidende Unterschied besteht darin, dass die Probe bei der Transmissionselektronenmikroskopie von einem Elektronenstrahl durchleuchtet wird. Der Unterschied von Elektronen gegenüber Licht des sichtbaren Spektrums ist die kurze Wellenlänge λ , die bei einer typischen Beschleunigungsspannung von 200 kV etwa $2,5 \text{ \AA}$ beträgt. Gemäß des klassischen Rayleigh-Kriteriums

$$\delta = \frac{0,61 \cdot \lambda}{\mu \cdot \sin\beta} \quad (2.1)$$

hat eine kleine Wellenlänge eine höhere Auflösung δ zufolge [16]. Die Größe μ beschreibt den Brechungsindex des umgebenden Mediums ($n_{Luft} = 1$). Der Winkel β ist der Öffnungswinkel der Objektivlinse. Diese Gleichung ist eine vereinfachte Betrachtung der Auflösungsgrenze optischer Apparate. Sie verdeutlicht, dass die Auflösung im Wesentlichen von der Wellenlänge der Strahlung und den Eigenschaften der Objektivlinse abhängig ist.

Die Voraussetzung zur Abbildung ist somit eine Elektronenquelle. Dazu dient eine thermische Kathode oder eine Feldemissionskathode, in der Elektronen emittiert und durch eine Anode beschleunigt werden, bevor sie das aus elektromagnetischen Linsen bestehende Abbildungssystem passieren. Dieses Linsensystem, welches primärer Bestandteil des TEMs ist, wird oberhalb der Probe in Abb. 2.1 und unterhalb der Probe in Abb. 2.2 dargestellt.

Zunächst wird die Elektronenquelle im Fokus der Kondensorlinse $C1$ abgebildet und auf eine zweite Kondensorlinse $C2$ vergrößert. Die Linseneinstellung der dann folgenden oberen Objektivlinse kann so gewählt werden, dass entweder ein paralleler (Abb. 2.1a) oder ein konvergenter Elektronenstrahl (Abb. 2.1b) auf die Probe einfällt.

Der Verlauf des Strahlengangs nach Wechselwirkung von Elektronen und Probe wird in Abb. 2.2 deutlich. Aufgrund von Streueffekten bewegen sich die in dem Objekt transmittierten Elektronen in unterschiedliche Richtungen. Die Objektivlinse fokussiert die verschieden orientierten Elektronenstrahlen, wobei das erste vergrößerte Zwischenbild des Objektes entsteht. In der hinteren Fokusebene der Objektivlinse entsteht ein Beugungsbild des Objektes. Bei starker Ablenkung der Strahlen durch die Zwischenlinse wird das erste Zwischenbild, also die direkte Abbildung der Probe, vergrößert (s. Abb. 2.2a). Es handelt sich dann um den Abbildungsmodus. Bei schwacher Brechkraft der Zwischenlinse wird das Beugungsbild vergrößert in die zweite Zwischenbildebene abgebildet (s. Abb. 2.2b). Das Mikroskop arbeitet dann im sogenannten Beugungsmodus. Eine Projektivlinse dient zur weiteren Vergrößerung des zweiten Zwischenbildes und bestimmt somit die Projektionsebene des Endbildes. Die Registrierung des dreistufig vergrößerten Endbildes erfolgt über einen fluoreszierenden Schirm oder, alternativ nach Entfernen des Schirms aus dem Strahlengang, über eine CCD-Kamera, die sich unterhalb des Schirms befindet.

Optische Abbildungsvorgänge mit Linsen sind mit Abbildungsfehlern, sogenannten Aberrationen, behaftet. Sofern diese nicht behoben werden, führen sie auch in der Elektronenmikroskopie zu einer verringerten Auflösung. Man unterscheidet dabei monochromatische und chromatische Aberrationen. Ein Teil der monochromatischen Aberrationen, wie Koma¹ und Astigmatismus², kann durch eine entsprechende Justierung durch den Nutzer vermindert werden. Die monochromatische sphärische Aberration C_s bedeutet, dass Strahlen, die parallel zur optischen Achse einfallen, in Abhängigkeit des Öffnungswinkels unterschiedlich stark gebrochen werden (s. Abb. 2.3a). Aus Abb. 2.3b geht die chromatische Aberration C_c hervor. Diese beruht auf der Dispersion der Elektronen im elektromagnetischen Feld der Linse. Der Brennpunkt variiert in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgrund der unterschiedlichen Brechkraft der Linse. Elektronen niedriger Energie werden stärker gebrochen als höherenergetische Elektronen. Hinter der Linse

¹Verursacht durch schräg zur optischen Achse einfallende parallele Strahlen.

²Tritt auf bei schräg einfallenden divergenten oder konvergenten Strahlenbündeln.

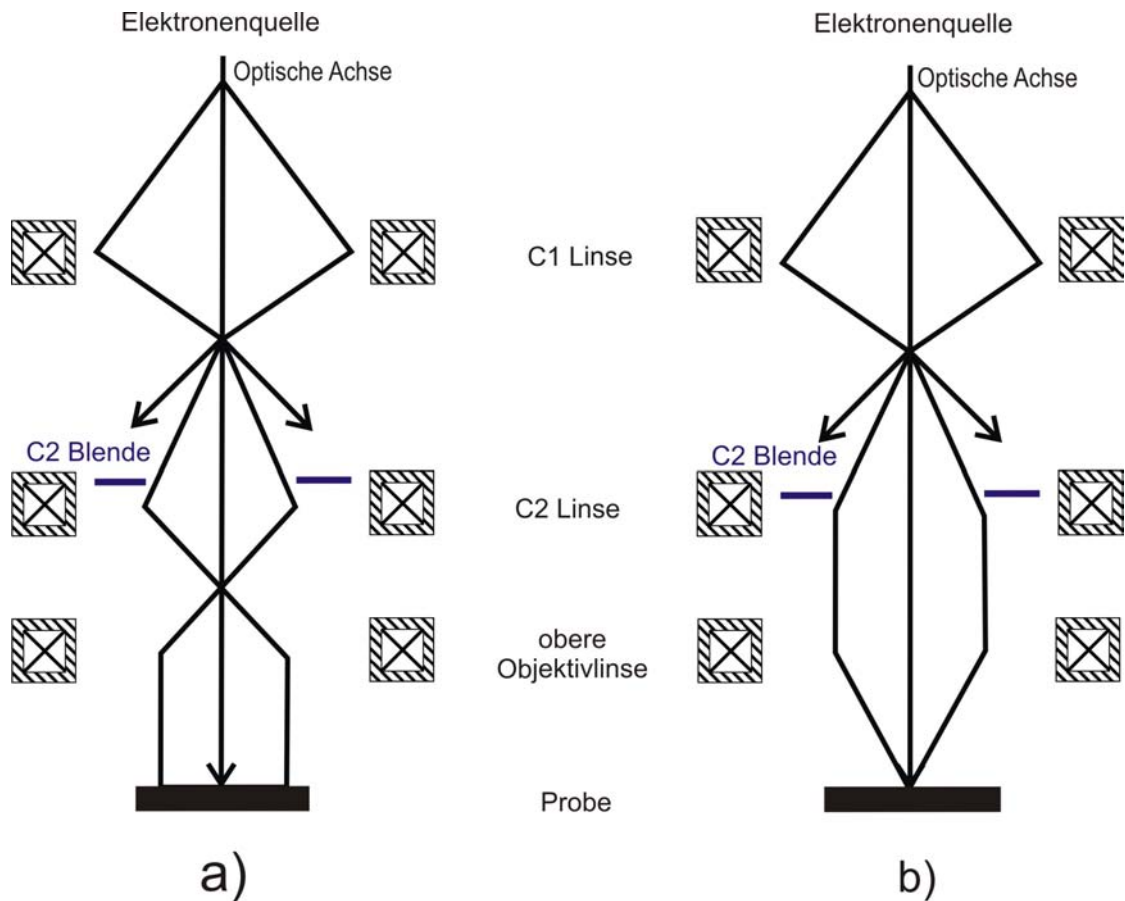


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des Strahlengangs vor der Transmission der Elektronen durch die Probe. Im Fokus der C1 Linse wird die Elektronenquelle abgebildet und auf die C2 Linse vergrößert. a) Der Abstand der C2 Linse und der Objektivlinse ist so gewählt, dass die Elektronenstrahlen parallel auf das Objekt einfallen. b) Die obere Objektivlinse fokussiert den Elektronenstrahl parallel zur optischen Achse in einen Punkt auf die Probe. [16]

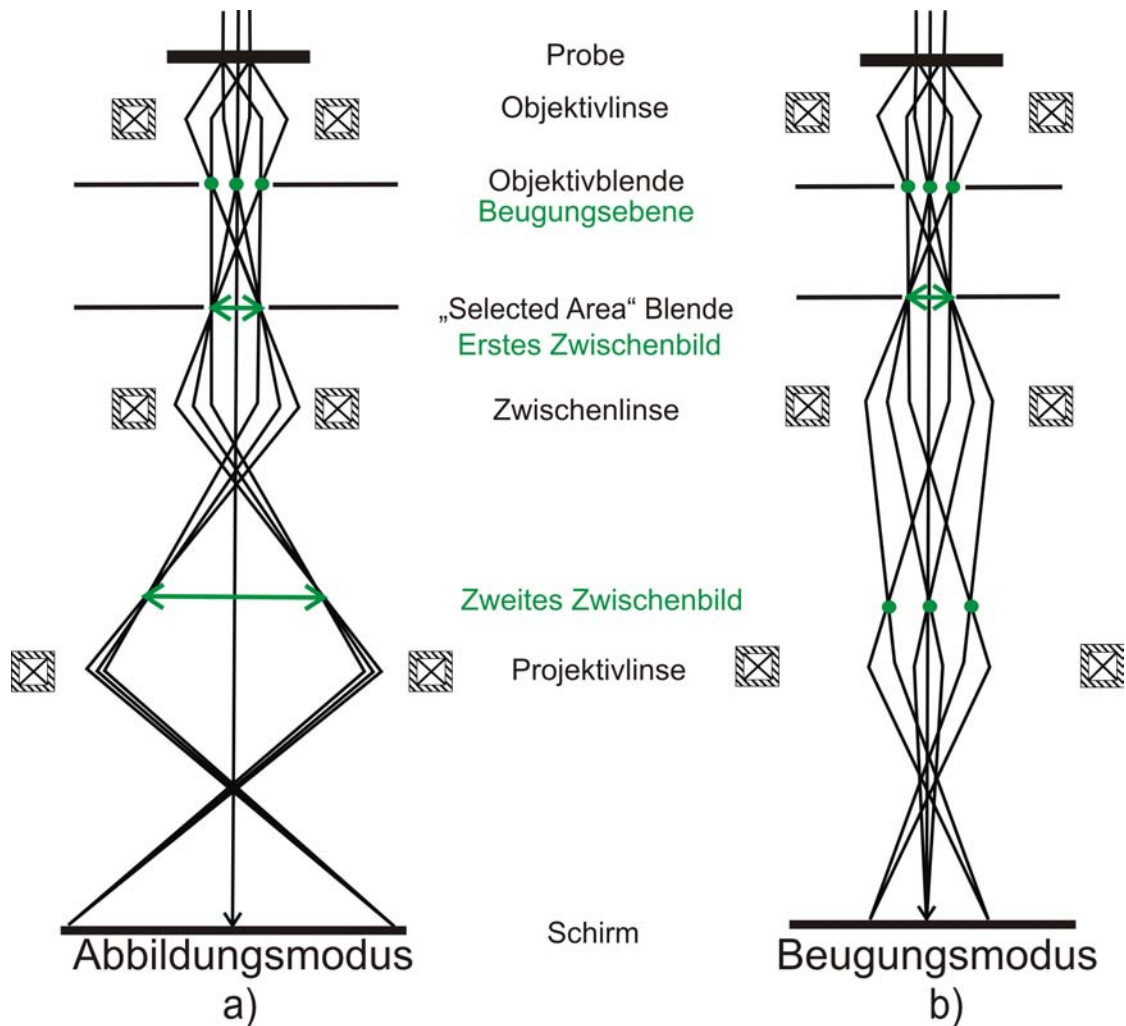


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des Strahlengangs nach der Transmission der Elektronen durch die Probe. Zunächst werden die Elektronen nach Wechselwirkung mit der Probe durch eine Objektivlinse fokussiert und eine vergrößerte Abbildung der Probe wird in der ersten Zwischenbildebene erzeugt. Eine weitere Vergrößerung des ersten Zwischenbildes erfolgt durch die Zwischen- und die Projektivlinse. Es wird somit ein insgesamt dreistufig vergrößertes Endbild der Probe erzeugt. a) *Abbildungsmodus:* Die Abbildung der Probe wird auf den Schirm projiziert. Dies wird durch eine stärkere Brechkraft der Zwischenlinse erzielt. b) *Beugungsmodus:* Die Bildprojektion erfolgt auf die zweite Zwischenbildebene. Durch eine geringere Brechkraft der Zwischenlinse wird das Beugungsbild der Probe auf den Schirm projiziert. Die Projektionsebene wird in beiden Fällen durch die Zwischenlinse bestimmt. [16]

werden die Strahlen folglich nicht auf einen Punkt, sondern auf einen scheibenförmigen Bereich fokussiert.

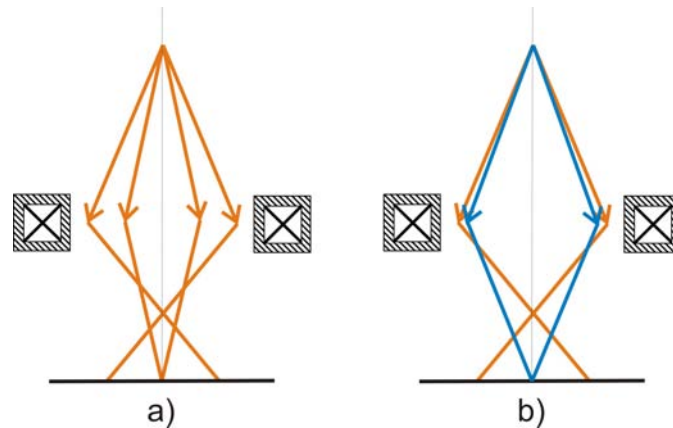


Abbildung 2.3.: Illustration zweier verschiedener Aberrationsmechanismen. a) Die sphärische Aberration entsteht aufgrund der unterschiedlichen Brechung der Elektronenstrahlen im Abstand von der optischen Achse. b) Die hier gezeigte chromatische Aberration basiert auf der Dispersion von Elektronen im elektromagnetischen Feld. Der blaue Elektronenstrahl ist in diesem Fall höherenergetisch als der orangefarbig dargestellte Strahl.

Die Reduzierung von sphärischen Aberrationen erfolgt durch Multipollinsen. Diese Linsen generieren einen negativen Wert C_s , der die positive sphärische Aberration weitgehend vermindert [17, 2].

2.1.2. Physikalische Mechanismen der Kontrasterzeugung

Die Kontrasterzeugung in einem TEM beruht auf Wechselwirkungen von Elektronen mit der Probe in Form von Streuprozessen. In Abb. 2.4 sind die wichtigsten Wechselwirkungsprozesse dargestellt. Für die abbildende Transmissionselektronenmikroskopie sind im Wesentlichen die Elektronen von Interesse, die unterhalb der Probe detektierbar sind. Dazu gehören sowohl der Primärstrahl als auch elastisch und inelastisch gestreute Elektronen. Die elastische Streuung der Elektronen basiert größtenteils auf der Coulombwechselwirkung mit den Atomkernen. Der Streuwinkel der Elektronen wächst dabei nach Rutherford quadratisch mit der Größe der Kernladungszahl. Elektronen, die im kleinen Winkel ($<10^\circ$) überwiegend von leichten Elementen gestreut werden, sind kohärent. Elemente großer Ordnungszahl bewirken überwiegend inkohärente Vorwärtstreuung [16].

Die Wechselwirkung von Strahlelektronen und Festkörperelektronen ist inelastisch und weitgehend inkohärent. Die Probenatome werden durch die Wechselwirkung angeregt

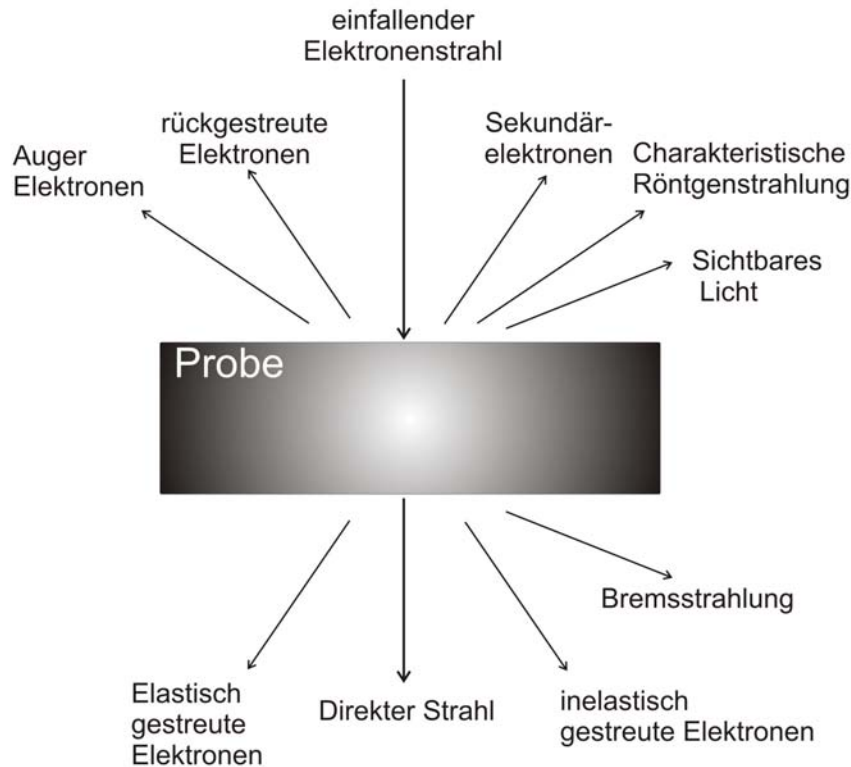


Abbildung 2.4.: Anschauliche, vereinfachte Darstellung der möglichen Wechselwirkungsprozesse zwischen hochenergetischen Elektronen und einer dünnen Probe. Die Pfeilrichtungen geben einen Eindruck, wo das entsprechende aus der Wechselwirkung resultierende Signal am größten ist oder wo die Detektion stattfindet. [16]

oder ionisiert. Das Signal der inelastisch gestreuten Elektronen beinhaltet viele Informationen über die Probe. So kann durch die Spektroskopie der gestreuten Elektronen das entsprechende Atom aufgrund der charakteristischen Anregung nachgewiesen werden. Eine Detektion der entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlung (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) trägt zu einer Aufklärung der Elementzusammensetzung in der Probe bei.

Die elastische kohärente Kleinwinkelstreuung entsteht durch Bragg-Beugung der Elektronenwelle an der Gitterstruktur kristalliner Proben. Diese Art von Streuung ist gemäß der Bragg-Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2.2)$$

abhängig von der Kristallorientierung. Dabei beschreibt die Größe d den Abstand von zwei parallelen Gitterebenen im Kristall und θ den Winkel zwischen dem Elektronenstrahl und der entsprechenden Gitterebene. Die Beugungsordnung wird durch die natürliche Zahl n angegeben. Nur wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist, wird ein Reflex beobachtet.

Für die Aufnahme eines TEM-Bildes werden häufig die im kleinen Winkel ($<1^\circ$) gestreuten Elektronen detektiert. Der Kontrast wird in diesem Fall durch die Atommasse, Dichte und Dicke der Probe sowie bei kristallinen Proben von der Kristallorientierung bestimmt. Es ist möglich, den Kontrast durch eine Objektivblende zu erhöhen, da stark gestreute Elektronen von der Blende abgefangen werden. Eine Detektion von inkohärent gestreuten Elektronen, die mit einem High Angle Annular Dark Field (HAADF) Detektor erfolgt, führt zu einem Massendickenkontrast. Dieser konzentrisch zur optischen Achse angeordnete Detektor hat die Form eines Kreisrings und detektiert daher nur im großen Winkel ($>3^\circ$) gestreute Elektronen. Da Bragg-Reflexe im kleinen Winkel gestreut werden, ist der Bildkontrast weitgehend unabhängig von der Kristallorientierung. Dennoch ist es möglich, dass Reflexe hoher Ordnung in den Detektor gelangen.

Für die Erläuterung weiterer Streuphänomene wie die diffuse Streuung der Elektronen an Defekten, Plasmonanregung oder die quasi-elastische Phononenstreuung, sei auf die Literatur verwiesen [16].

2.1.3. Abbildungsmodi (HR)TEM und STEM

Das Mikroskop kann in zwei verschiedenen Abbildungsmodi, dem (HR)TEM- und dem STEM-Modus, betrieben werden.

(HR)TEM-Modus

Läuft das Mikroskop im sogenannten TEM-Modus, wird die Probe von einem parallelen Strahlenbündel durchleuchtet (s. Abb. 2.1a). Elektronen, die ungestreut oder kaum gestreut die Probe passieren, werden für sogenannte TEM-Hellfeldabbildungen des Objektes genutzt, bei der leichte Elemente einen hellen und schwere Elemente einen dunklen Kontrast aufweisen. Der Bildkontrast amorpher Proben ergibt sich daher im Wesentlichen aus der elastischen Streuung der Elektronen an Atomkernen. Als Detektor dient ein fluoreszierender Schirm oder eine CCD-Kamera. Hochauflösende (engl. high resolution, HR) TEM-Aufnahmen basieren auf dem Phasenkontrast, der durch die Interferenz der nahezu kohärenten Elektronen in der Objektebene entsteht. Die Elektronen erfahren am Ort der Probenatome ein anderes elektrostatisches Potential als zwischen den Atomen. Dies führt zu einer Phasenverschiebung der Elektronen, die am Ort der Probenatome maximal ist. Abhängig von der Elementart und der Dicke der Probe ändert

sich die Gesamtphasenverschiebung des transmittierten Elektrons. Die Interpretation der Abbildung ist auf atomarer Ebene jedoch nicht eindeutig, da sie lediglich durch einen Intensitätskontrast gebildet wird. Dieser bietet keine Möglichkeit, Amplitude und Phase der gestreuten Elektronenwelle zu trennen. Des Weiteren ist die Abbildung mit Aberrationen behaftet, welche die Interpretation erschweren. Um die Probenstruktur eindeutig zu bestimmen, muss daher zusätzlich die Methode der „Exit Wave Reconstruction“ angewendet werden, die in Abschnitt 2.1.4 näher beschrieben wird.

Rastermodus (STEM)

Im Rastermodus (engl. Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) wird der Elektronenstrahl parallel zur optischen Achse auf die Probe fokussiert (s. Abb. 2.1b). Der Strahldurchmesser beträgt je nach Qualität des Mikroskops einige Ångström bis wenige Nanometer. Um einen gewissen Bereich der Probe vergrößert abzubilden, wird dieser mit dem Elektronenstrahl abgerastert. Zur Bilderzeugung werden die in der Probe stark gestreuten Elektronen mit einem HAADF-Detektor erfasst. Schwere Elemente erscheinen aufgrund des Massendickenkontrastes hell, leichte Elemente dunkel. Der STEM-Bildkontrast ist proportional zu $Z^{1.7}$, wobei es sich bei der Größe Z um die Ordnungszahl des entsprechenden Elementes handelt [16]. Diese nahezu quadratische Abhängigkeit erlaubt eine qualitative Elementbestimmung im untersuchten Material. Sind die in der Probe enthaltenen Elemente bekannt, kann eine differenzierte Lokalisation aufgrund von Kontrastunterschieden vorgenommen werden. Die durch Bragg-Reflexion verursachten Intensitätsschwankungen, die bei kristallinen Proben auftreten, sind in dem detektieren Winkelbereich vernachlässigbar klein. Der Vorteil dieser Detektion ist somit, dass der Kontrast kristalliner Proben in der Regel nicht von der Kristallorientierung abhängt. Des Weiteren erlaubt die variable Kameralänge, das heißt ein weitgehend beliebiger Abstand zwischen Probe und Detektor, die Auswahl der Elektronen eines bestimmten Streuwinkels. Der Nachteil des Rastermodus ist die durch den Strahldurchmesser beschränkte Auflösung, sodass im TEM-Modus häufig eine höhere Auflösung durch Phasenkontrast erzielt werden kann. Da Aberrationen den minimalen Strahldurchmesser bestimmen, ist in aberrationskorrigierten Mikroskopen atomare Auflösung auch im Rastermodus möglich. Die Intensität in atomar aufgelösten STEM-Aufnahmen kristalliner Materialien korreliert, im Gegensatz zu TEM-Aufnahmen, direkt mit den Positionen der Atomsäulen.

2.1.4. Exit Wave Reconstruction

Die bisher beschriebene TEM-Abbildung liefert lediglich einen Intensitätskontrast, da das Betragsquadrat der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t) = A \cdot e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega \cdot t)}$ abgebildet wird. Die Phaseninformation geht somit verloren. Da diese jedoch zur exakten Lokalisierung der

Atomsäulen notwendig ist, wird sie gemäß der Methode der *Exit Wave Reconstruction* (EWR) rekonstruiert.

Die Phase der Elektronenwelle, welche die Probe verlässt, wird durch Aberrationen des Linsensystems verändert. Eine Funktion, die diese Aberrationen beinhaltet, wird Kontrast-Transferfunktion (engl. contrast transfer function, CTF) genannt [16]. Die im reziproken Raum definierte CTF beschreibt, wie die Objektwelle von der Probe in die Abbildung übertragen wird. Die Veränderung der Phase ist durch die Gleichung

$$\chi(\mathbf{k}) = \pi\Delta f\lambda\mathbf{k}^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3\mathbf{k}^4 \quad (2.3)$$

gegeben. Die Größe Δf beschreibt den Defokuswert, λ die Wellenlänge und \mathbf{k} ist der Wellenvektor. Die Gleichung zeigt unter anderem den Einfluss der sphärischen Aberration C_s auf die Phase.

Durch die Kenntnis der CTF ist eine Rekonstruktion der Objektwelle mittels EWR möglich. Die Methode der EWR basiert auf der Fokusabhängigkeit der CTF. Wird eine sogenannte Defokusserie von n Bildern unter Fokusvariation bei sonst gleichen Bedingungen aufgenommen, lässt sich die CTF bestimmen und aus der Bildwelle herausrechnen. Das Ergebnis ist eine Rekonstruktion der Objektwelle, die eine separate Darstellung des Phasenbildes ermöglicht. Typischerweise besteht eine solche Defokusserie aus etwa 30 Bildern und der Fokus wird in 2-4 nm Schritten geändert.

Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode ist in [18, 19] zu finden.

2.2. Konventionelle dreidimensionale Elektronentomographie

Die konventionelle dreidimensionale Elektronentomographie ermöglicht die Morphologiebestimmung nanopartikulärer Systeme mit einer Auflösung von 1 nm^3 . Die Durchführung einer solchen Tomographie beinhaltet im Wesentlichen drei Arbeitsschritte. Zunächst werden verschiedene Projektionen des Objektes aufgenommen. Die Projektionen werden im zweiten Schritt aufeinander ausgerichtet, sodass sie schließlich mittels eines mathematischen Algorithmus rekonstruiert werden können.

Für eine erfolgreiche Durchführung der Elektronentomographie müssen die im Folgenden genannten Projektionsanforderungen erfüllt sein. Die Intensität der Projektionen muss eine monotone Funktion der Probeneigenschaften sein. Kristalline Proben erzeugen einen Beugungscontrast, wenn sie von kohärenten Elektronen durchstrahlt werden. Dieser führt dazu, dass sich die Bildintensität periodisch mit einer Drehung des Objektes verändert. Ähnlich verhält es sich mit dem Fresnel-Kontrast kristalliner Proben, der aufgrund der geringen „Fokustiefe“ des Elektronenstrahls entsteht [20]. Um diese Anforderungen zu erfüllen, eignet sich der Rastermodus, da primär inkohärente Strahlung zur

Bildentstehung beiträgt und somit Beugungseffekte sowie Fresnel-Kontraste weitgehend unterdrückt werden.

Die Einstrahlung von hochenergetischen Elektronen auf die Probe führt zu Schäden, die beispielsweise durch Erwärmung, Sputtern, Ionisierung oder atomare Verschiebungen verursacht werden [21]. Mit der Verwendung des Rastermodus entsteht daher die Schwierigkeit, diese Strahlschäden sowie Kontaminationseffekte aufgrund der hohen Stromdichte zu verhindern. Da eine Tomographie in der Regel mehrere Stunden beansprucht, ist diesem Effekt besondere Beachtung beizumessen.

2.2.1. Methodik

Die dreidimensionale Elektronentomographie basiert auf der Aufnahme zweidimensionaler Projektionen über einen maximalen Winkelbereich in möglichst kleinen, typischerweise 1° - 2° -Abständen. Wie in Abb. 2.5a zu erkennen, wird die Probe dazu entlang einer Drehachse gekippt. Die Aufnahme der einzelnen Bilder einer Kippserie erfolgt nacheinander durch die Verwendung einer CCD-Kamera. Abb. 2.5b zeigt das Prinzip der Tomographie. Zunächst werden möglichst viele Projektionen des 3D Objektes aus verschiedenen Richtungen aufgenommen (links). Aus diesen lässt sich durch eine Rückprojektion das dreidimensionale Objekt rekonstruieren (rechts).

Die experimentelle Basis der Tomographie ist somit die Aufnahme einer Kippserie, die aus etwa 100-150 Bildern besteht. Das Objekt darf dabei nicht aus dem Bildfeld wandern, was eine gute Kalibrierung des Probenhalters sowie eine Ausrichtung des Probenhalters zur optischen Achse erfordert.

2.2.2. Tomographische Rekonstruktion

Grundlage für eine Rekonstruktion ist ein Abgleich der Positionen des interessierenden Objekts in allen Projektionen. Dazu wird häufig ein automatischer Algorithmus verwendet, der die Kreuzkorrelation zwischen den Bildern berechnet. Mittels dieser Methodik werden jeweils zwei Bilder miteinander verglichen und Pixelwerte so geändert, dass Positionsdifferenzen des Objektes minimal werden. Die diskrete zweidimensionale Kreuzkorrelation basiert auf der Gleichung

$$h(m,n) = \frac{1}{MN} \sum_{j=0}^{M-1} \sum_{k=0}^{N-1} f(j,k)g(j+m,k+n). \quad (2.4)$$

Dabei beschreiben die Parameter f und g die Intensität pro Flächenelement, das heißt die optische Dichte zweier Bilder. M und N entsprechen den Bildabmessungen. Der Vektor $r=(m,n)$ beinhaltet die Bildposition. Ist die optische Dichte f und g beider Bilder innerhalb eines gewissen Bildbereichs $(j+m,k+n)$ ähnlich, so ist die Kreuzkorrelation

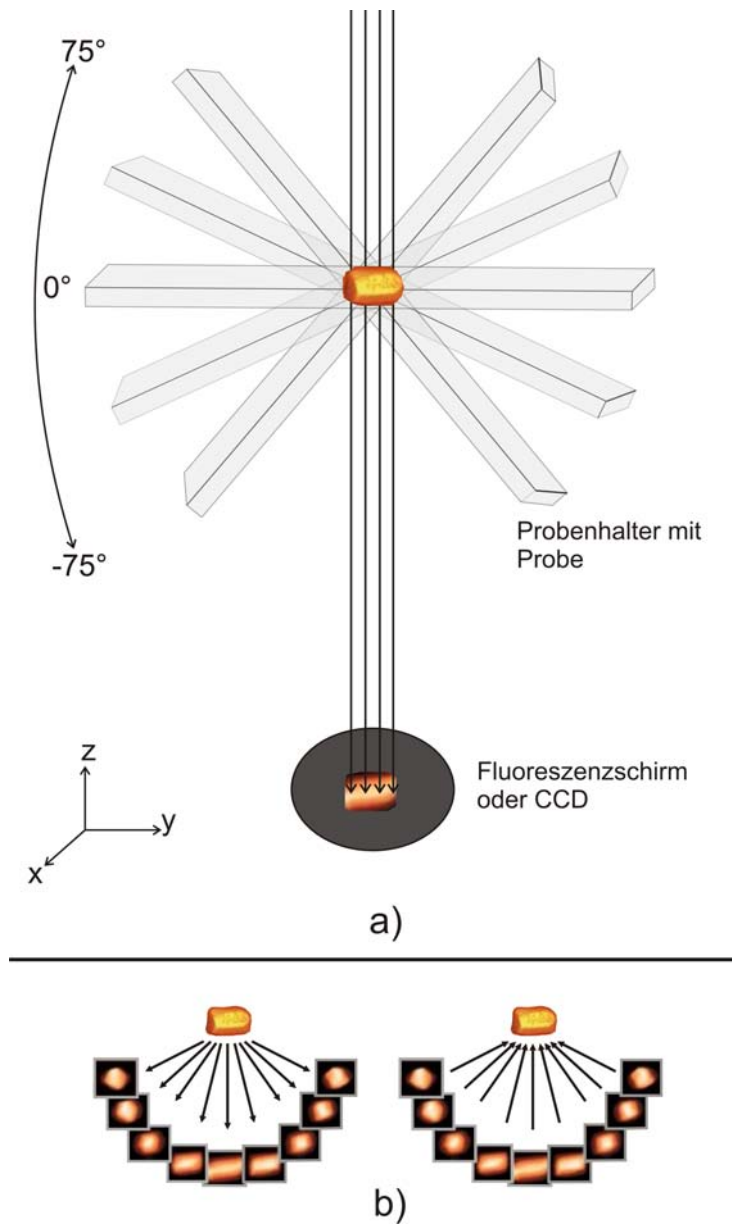


Abbildung 2.5.: Prinzip der Elektronentomographie vereinfacht dargestellt. a) Die Elektronenstrahlen (parallele Linien) durchdringen die Probe. Diese befindet sich in einem Probenhalter, der sich um $\pm 75^\circ$ drehen lässt. Die Drehachse x ist senkrecht zur Papierebene gerichtet. Die Probe wird in diskreten Schritten gedreht und die transmittierten Elektronen werden für jeden Winkel über einen Fluoreszenzschirm oder eine CCD-Kamera detektiert. b) Aufnahme der Projektionen (links) und Rückprojektion der Abbildungen zur Rekonstruktion des Objektes (rechts) [20].

h in diesem Bildbereich maximal. Durch die Identifizierung der Maxima kann die relative Differenz der Positionen des interessierenden Objektes bestimmt und korrigiert werden. Nach einer erfolgreichen Ausrichtung der Projektionen folgt die tomographische Rekonstruktion.

Im Folgenden werden verschiedene Methoden vorgestellt. Zunächst wird eine grundlegende Methodik erläutert, die zum Verständnis der tomographischen Rekonstruktion beiträgt. Im Anschluss wird auf einen optimierten, häufig verwendeten Algorithmus eingegangen.

2.2.2.1. Rekonstruktion mithilfe von Fouriertransformationen

Das Grundprinzip der dreidimensionalen Rekonstruktion mittels zweidimensionaler Projektionen, kann mithilfe der Fouriertransformation, insbesondere des sogenannten Fourier-Scheiben-Theorems beschrieben werden. Dieses besagt, dass die Fouriertransformierte einer Projektion eines um den Winkel θ gekippten Objektes einem Schnitt im Winkel θ durch das Objekt im Fourierraum entspricht [22]. Diese Verknüpfung von Projektionen und Objekt wird in Abb. 2.6 anschaulich dargestellt. Ausgehend von dem Objekt im Realraum erhält man die Projektion durch Flächenintegrationen senkrecht zur Kippachse. Die Fouriertransformierte der Projektion entspricht einer Scheibe der dreidimensionalen Fouriertransformation des Objektes. Bildet man die zweidimensionale Fouriertransformation aller Projektionen, erhält man die Fouriertransformation des 3D Objektes. Durch eine Fourier-Rücktransformation erlangt man das rekonstruierte Objekt im Realraum.

Auf der Grundlage des Fourier-Scheiben-Theorems wird das dreidimensionale Objekt, wie in Abb. 2.7 schematisch dargestellt, durch Rückprojektion der aufgenommenen Projektionen rekonstruiert. In Abb. 2.7a ist die Rekonstruktion unter der Berücksichtigung eines maximalen Projektionswinkels von 90° und vier Projektionen gezeigt. Das rekonstruierte Objekt ergibt sich aus dem Schnittpunkt aller rückprojizierten Strahlen. Die Anordnung der drei rot markierten Punkte stimmt mit dem Original überein. Abb. 2.7b zeigt, dass eine geringere Anzahl zweidimensionaler Abbildungen und ein zu kleiner Projektionswinkel von 20° eine unzureichende Rekonstruktion liefern. Diese ist nicht eindeutig, da Rekonstruktionsartefakte auftreten. Diese Artefakte äußern sich beispielsweise in unscharfen Objekträndern oder sogar zusätzlich auftretenden Objekten (blau markiert).

Im Fourierraum ist die Anzahl der Datenpunkte hoher und niedriger Frequenzen aufgrund diskreter Winkelschritte unterschiedlich. Um darauf basierende Rekonstruktionsartefakte zu vermeiden, wird die Rückprojektion zusätzlich mit einem Gewichtungsfaktor versehen. Dieser führt dazu, dass die Datenpunkte im Bereich großer Frequenzen stär-

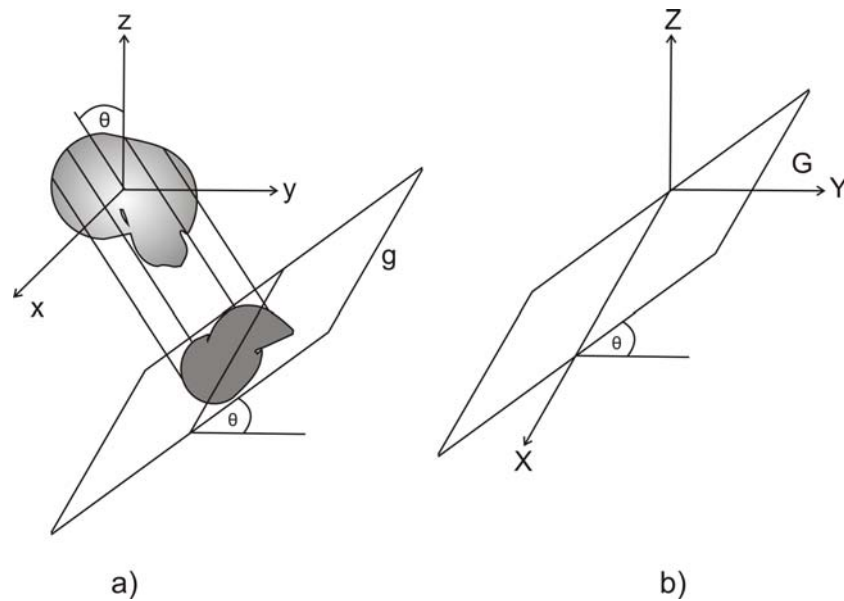


Abbildung 2.6.: *Fourier-Scheiben-Theorem. Die Koordinaten im Realraum sind mit (x,y,z) gekennzeichnet. Der Fourierraum wird durch die Koordinaten (X,Y,Z) beschrieben. a) Das Objekt ist im Realraum dargestellt. Die Projektion g wird durch Integrale senkrecht zur Drehachse x erzeugt, wobei das Objekt im Winkel θ um die x -Achse gedreht ist. b) Die Darstellung ist so gewählt, dass die Fouriertransformation des Objektes hier über den ganzen skizzierten Fourierraum ausgebreitet ist. Die Fouriertransformierte G der Projektion g stimmt mit einer Scheibe der Fouriertransformation des 3D Objektes überein. Diese Scheibe beinhaltet die x -Achse und ist im Winkel θ um diese verkippt. [22]*

ker gewichtet werden, sodass die unterschiedliche Anzahl an Datenpunkten ausgeglichen wird.

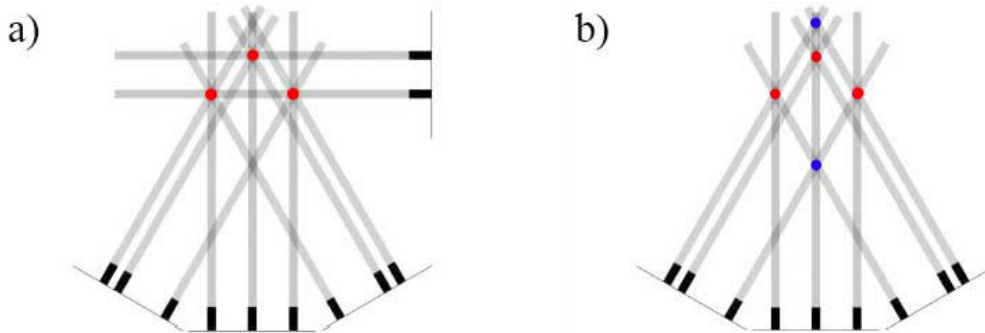


Abbildung 2.7.: Beispiel für eine einfache Rückprojektion. Die drei triangular angeordneten roten Punkte entsprechen den originalen Objekten. Diese werden aus verschiedenen Richtungen auf einen Schirm projiziert. Ausgehend von den Projektionen können die Objekte durch die Überschneidung der rückprojizierten Strahlen rekonstruiert werden. a) Die Objekte werden aus vier verschiedenen Richtungen auf den Schirm projiziert. Der maximale Projektionswinkel beträgt 90° . Eine Rückprojektion, gekennzeichnet durch die grauen Linien, führt zur originalgetreuen Rekonstruktion. b) Die Objekte werden innerhalb eines Winkelbereichs von $\pm 20^\circ$ aus drei verschiedenen Richtungen auf den Schirm projiziert. Die Rückprojektion ist aufgrund zu weniger Projektionen und eines zu geringen Winkelbereichs nicht eindeutig. Es erscheinen zwei zusätzliche Punkte (blau markiert), die als Artefakte zu werten sind. [23]

Die Rückprojektion mittels Fouriertransformation birgt einige Komplikationen. Die inverse Fouriertransformation benötigt für eine originalgetreue Rückprojektion kontinuierliche Datenpunkte. Experimentell ist es jedoch nur möglich, Projektionen in diskreten Winkelabständen aufzunehmen, sodass fehlende Datenpunkte interpoliert werden müssen. Des Weiteren lassen sich teilweise grundsätzliche Probleme in der Fouriertransformation finden, wie zum Beispiel die Unmöglichkeit, einen Würfel durch eine inverse Fouriertransformation seiner Projektionen zu rekonstruieren. Da in dieser Arbeit verschiedene würfelförmige Systeme untersucht werden, ist eine andere Transformation zu verwenden.

Anstelle von Fouriertransformationen wird daher häufig die Radontransformation verwendet. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die Radontransformation nur innerhalb des Realraumes agiert. Das Prinzip dieser Transformation ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die schematische Darstellung zeigt, wie sich ein zweidimensionales Objekt durch eine unendliche Anzahl von Linienintegrationen über die Objektdichte $f(x,y)$, parallel zu

einer vorgegebenen Achse, in eine Dimension projizieren lässt. Die Projektionsrichtung wird durch den Winkel θ bestimmt. Durch die Variation des Winkels werden im Idealfall unendlich viele verschiedene Projektionen erzeugt, welche die Informationen des zweidimensionalen Objekts vollständig enthalten. Durch eine entsprechende Rücktransformation der Projektionen gelangt man zurück in den zweidimensionalen Objektraum.

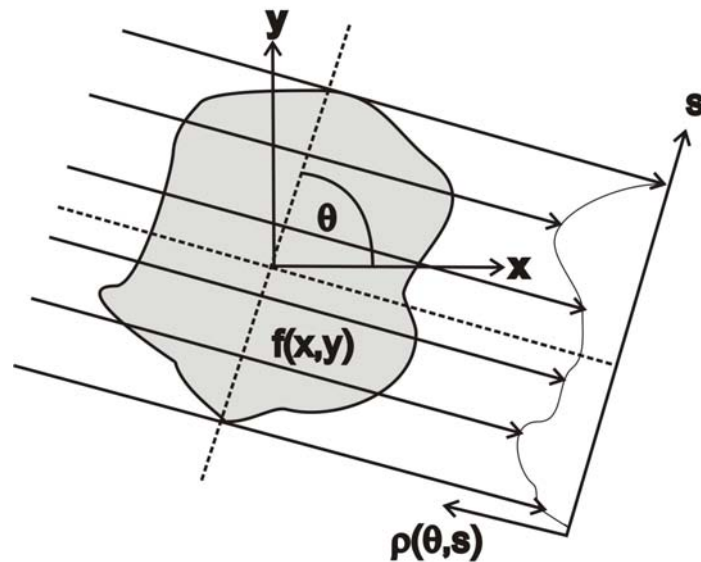


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Radontransformation in zwei Dimensionen. Wird das Linienintegral, dargestellt durch die parallelen Linien, für jeden Winkel θ und für jeden Abstand s berechnet, erhält man die Projektion $\rho(s,\theta)$ des Objektes $f(x,y)$. Bei einer unendlichen Anzahl von Integralen und der Erzeugung vieler Projektionen erhält man durch Rücktransformation das reale Objekt.

2.2.2.2. Simultane iterative Rekonstruktionstechnik

Da die gewichtete Rückprojektion als Hilfsmittel zur Rekonstruktion einige Nachteile aufgrund der ungleichmäßigen und diskreten Datenverteilung aufweist (s. Kap. 2.2.2.1), bedient man sich meist der aufwändigeren simultanen iterativen Rekonstruktionstechnik (engl. Simultaneous Iterative Reconstruction Technique, SIRT). Diese wurde ursprünglich von Dines und Lytle für die seismische Tomographie in der Geophysik entwickelt [24]. Die SIRT basiert auf einem algebraischen, iterativen Algorithmus, der im Folgenden schematisch beschrieben wird. Eine exakte mathematische Beschreibung ist in [25] zu finden. Zunächst werden die zweidimensionalen Projektionen des Objektes mittels

Radontransformation rückprojiziert. Man erhält eine erste dreidimensionale Rekonstruktion. Aufgrund der diskreten Anzahl von Projektionen führt die Anwendung der Radontransformation zu Rekonstruktionsartefakten. Ausgehend von der ersten Rekonstruktion werden daher zweidimensionale Projektionen durch die inverse Radontransformation erzeugt und mit den experimentellen Originaldaten verglichen. Die Unterschiede zwischen den berechneten und den originalen Projektionen werden bestimmt und die Projektionen entsprechend automatisch korrigiert. Aus den korrigierten Projektionen wird erneut eine Rekonstruktion durch Radontransformation erzeugt. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt, bis sich ein zufriedenstellendes Ergebnis einstellt, bzw. die Unterschiede eine untere Grenze erreichen. Typischerweise sind 20-30 Iterationsschritte ausreichend. Um diese Methode der algebraischen Rekonstruktionstechnik zu veranschaulichen, wird in Analogie zu dem dreidimensionalen Objekt in Abb. 2.9 zur Vereinfachung eine zweidimensionale (3x3)-Matrix betrachtet. Die eindimensionale Projektion der Matrix repräsentiert die zweidimensionale Projektion des Objektes. Ausgehend von der ersten gemessenen Projektion werden Bildwerte geschätzt, indem die Werte anteilmäßig auf die Matrixelemente verteilt werden. Diese geschätzten Bildwerte definieren das Startmodell (Abb. 2.9a). Eine zweite Projektion aus einer anderen Richtung wird nun mit der entsprechenden Projektion des geschätzten Modells verglichen. Die Differenz wird auf die Matrixelemente des Startmodells verteilt und das Modell somit aktualisiert (Abb. 2.9b). Alle weiteren Projektionen werden jeweils mit der entsprechenden Projektion des aktuellen Modells verglichen. Die approximierte Matrix wird dabei in jedem Schritt erneuert (Abb. 2.9c). Die Korrektur wird solange wiederholt, bis der Unterschied zwischen gemessenem und geschätztem Wert ein vorgegebenes Minimum unterschreitet oder eine bestimmte Anzahl von Iterationen erreicht wird.

Die Simultane Iterative Rekonstruktionstechnik ist insofern eine Erweiterung der Algebraischen, als dass zunächst alle Gleichungen gelöst werden, bevor das Startmodell geändert wird. Die Aktualisierung der geschätzten Startwerte erfolgt daher nur einmal pro Iterationsschritt. Im konkreten Beispiel bedeutet dies, dass alle Projektionen zunächst mit den entsprechenden Projektionen im Startmodell verglichen werden und das Startmodell dann erst korrigiert wird. Dieser Schritt wird iterativ wiederholt.

2.2.3. Räumliche Auflösungsgrenzen

Für eine optimale tomographische Rekonstruktion müssten möglichst viele zweidimensionale Projektionen der Probe in einem Winkelbereich von -90° bis 90° aufgenommen werden. Dies ist technisch nur sehr begrenzt möglich. Bei der tomographischen Abbildung eines dünnen Films muss man beispielsweise beachten, dass der Weg der Elektronen durch die Probe mit größerem Kippwinkel verlängert wird. Abb. 2.10 stellt den längeren

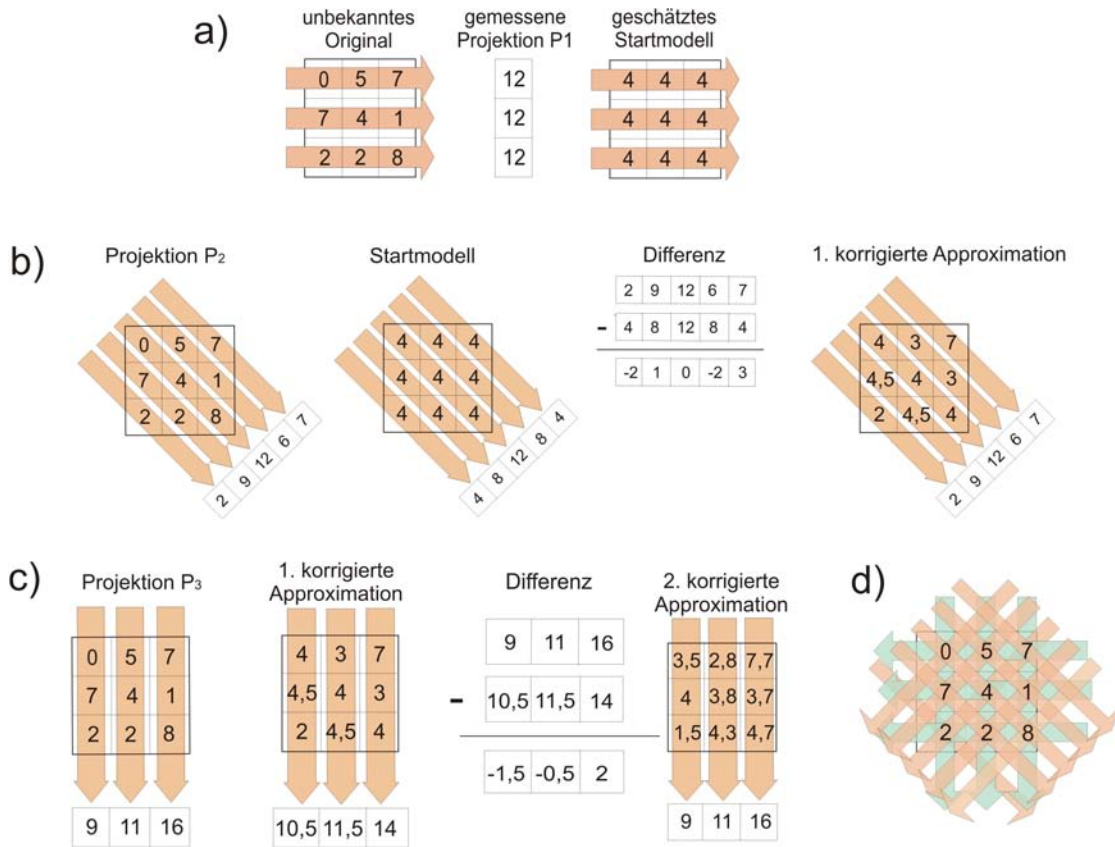


Abbildung 2.9.: Algebraische Rekonstruktionstechnik anhand eines Beispiels. a) Eine zunächst unbekannte (3x3)-Matrix ist analog zum 3D Objekt. Die gemessene Projektion ist im Beispiel eindimensional und wird in Analogie zur 2D Abbildung betrachtet. Die Werte der gemessenen Projektion P₁ werden gleichmäßig auf die Matrix verteilt, die nun das Startmodell darstellt. b) Die Projektion P₂ wird mit der entsprechenden Projektion des Startmodells verglichen. Die Differenz der Projektionen ist ein Maß für den Fehler des Startmodells. Zur Korrektur wird die Differenz auf die Matrixelemente verteilt, die vom jeweiligen Projektionsstrahl durchlaufen werden. Die Projektionen des korrigierten Startmodells dienen ab jetzt zum weiteren Vergleich mit realen Projektionen. c) Die Projektion P₃ wird mit der entsprechenden Projektion des korrigierten Startmodells verglichen und das Modell wie in b) erneut korrigiert. d) Die Korrektur des Startmodells wird für möglichst viele Projektionsrichtungen solange durchgeführt, bis die Differenz der jeweiligen Projektionen einen Grenzwert unterschreitet.

Weg der Elektronen durch die Probe bei hohem Kippwinkel im Vergleich zur Ausgangsposition (0°) dar. Eine große Probendicke kann dazu führen, dass Vielfachstreuung der Elektronen stattfindet, sodass der prinzipielle Abbildungsmechanismus verändert ist, oder aber die Transmission der Elektronen durch die Probe gar nicht mehr möglich ist. Dies hat insbesondere dann großen Einfluss, wenn die Probe eine große laterale Ausdehnung hat, wie es beispielsweise bei dünnen Filmen der Fall ist.

Für die mikroskopische Untersuchung von Nanopartikeln hat sich die Deposition auf Kupfernetzchen mit einem Kohlenstofffilm etabliert. Neben der begrenzten Probendicke ist somit auch die Probengeometrie hinderlich, da der Elektronenstrahl bei hohen Winkeln durch die Kupferstäbe blockiert wird. Der technisch mögliche Winkelbereich ist daher auf etwa $\pm 75^\circ$ beschränkt. Dies führt dazu, dass Rekonstruktionsartefakte primär durch die Beschränkung des Winkelbereichs verursacht werden.

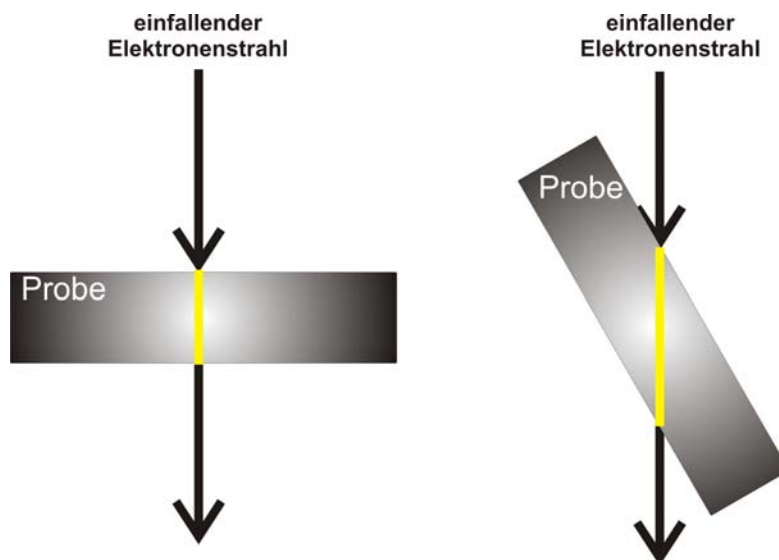


Abbildung 2.10.: Der Weg von Elektronen, welche die Probe durchstrahlen, ist in gelb dargestellt. Mit steigendem Kippwinkel vergrößert sich die Dicke der Probe, die vom Elektronenstrahl durchlaufen wird.

Anhand des Fourier-Scheiben-Theorems wird der Informationsverlust durch den limitierten Winkelbereich deutlich. Sieht man sich die Fouriertransformation der Projektionen an, ist ein Informationsverlust erkennbar, der sich auf einen keilförmigen Bereich des Objektes auswirkt (Abb. 2.11). Aufgrund der Form wird dieser auch „Missing Wedge“ genannt. Je kleiner der maximale Winkel, desto größer wird der Informationsverlust. In der Rekonstruktion macht sich dies durch eine Elongation des Objektes parallel zur

optischen Achse des Mikroskops bemerkbar, da die fehlende Information allein durch Interpolation erzeugt wird.

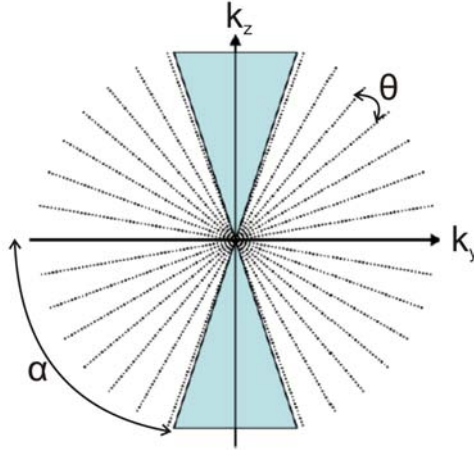


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung des Informationsverlustes im Fourierraum, der durch einen beschränkten Winkelbereich entsteht. Der maximale Kippwinkel lautet α , der diskrete Winkelabstand zwischen zwei Aufnahmen beträgt θ . Eine schwarze Linie entspricht der Fouriertransformation einer Projektion. Die sogenannte „Missing Wedge“ wird dadurch deutlich, dass ein keilförmiger Frequenzbereich fehlt. [23]

Eine weitere Ursache für Artefakte ist die Diskretisierung der Winkel. Nur eine kontinuierliche Aufnahme von Projektionen während der Drehung des Objektes kann eine exakte Abbildung liefern.

Aufgrund von technischen Beschränkungen, ist die Auflösung der dreidimensionalen Rekonstruktionen anisotrop. Im Folgenden ist die Drehachse entlang der y-Richtung orientiert. Die optische Achse entspricht der z-Richtung.

Parallel zur Drehachse entspricht die Auflösung jener bei zweidimensionalen Abbildungen. Senkrecht zur Drehachse und optischen Achse kann die Auflösung durch die Crowther-Gleichung [26] beschrieben werden, die für ein sphärisches Objekt

$$d = \frac{\pi \cdot D}{N} \quad (2.5)$$

lautet. Der Parameter D ist durch die Größe des tomographierten Objektbereichs gegeben. Die Größe N entspricht der Anzahl der zweidimensionalen Projektionen. Wird ein Objekt beispielsweise um maximal $\pm 70^\circ$ gedreht und Abbildungen im Abstand von 1° aufgenommen, so beträgt die Anzahl der Projektionen $N = 141$. Bei einem Objektbereich von $D = 200 \text{ nm}$ lautet die nach Gl. 2.5 berechnete Auflösung $d = 4,5 \text{ nm}$.

Hierbei wurde die Beschränkung des Winkelbereichs vernachlässigt. Berücksichtigt man den beschränkten Maximalwinkel, ist die Auflösung in z-Richtung vermindert und wird durch die Gleichung

$$d_z = d_y \cdot \sqrt{\frac{\alpha_{max} + \sin\alpha_{max}\cos\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \sin\alpha_{max}\cos\alpha_{max}}} \quad (2.6)$$

beschrieben [27].

Der Winkel α_{max} entspricht dem maximalen Kippwinkel der Probe. Die verringerte Auflösung in z-Richtung führt somit zu einer Elongation des rekonstruierten Objektes parallel zur optischen Achse.

2.3. Möglichkeiten der atomar aufgelösten Elektronentomographie

Die atomar aufgelöste Elektronentomographie konnte bisher experimentell nicht erfolgreich durchgeführt werden. 2008 wurde erstmals ein theoretisches Modell zur atomar aufgelösten Tomographie publiziert [14].

Da ein Kristall einer diskreten periodischen Anordnung von Atomen entspricht, ist es möglich, die dreidimensionale Darstellung aus nur wenigen Projektionen zu bestimmen. In der konventionellen Tomographie versucht man Abbildungen von Kristallen, die entlang einer Zonenachse orientiert sind, zu vermeiden. Aufgrund der Bragg-Reflexion beinhalten diese Abbildungen nicht-lineare Intensitätsschwankungen. Doch gerade die Projektionen ermöglichen die atomare Strukturerkennung, denn die Zonenachse ist eine Gerade, die parallel zu den Kristallflächen einer Zone verläuft. Dies bedeutet, dass man bei hinreichender Auflösung des Mikroskops Atomsäulen getrennt voneinander abbilden kann.

Die Idee der atomaren Tomographie besteht also darin, Projektionen des Kristalls entlang möglichst vieler Zonenachsen aufzunehmen. Die Herausforderung ist jedoch enorm, da folgende Voraussetzungen erfüllt werden müssen:

1. Die Mikroskopauflösung muss die Detektion einzelner Atomsäulen erlauben.
2. Ein spezieller Probenhalter, mit dem sich die Probe entlang verschiedener Zonenachsen orientieren lässt, wird benötigt.
3. Die Intensität in der Projektion muss quantisiert und proportional zu einer diskreten Anzahl von Atomen sein, um die Atomzahl pro Säule ermitteln zu können.

Damit ein Elektronenmikroskop die Bedingungen zur Detektion einzelner Atomsäulen erfüllt, muss es extrem stabil sein. Dazu gehört beispielsweise eine kohärente, monochromatische Elektronenquelle, die durch eine Feldemissionskathode gut realisierbar ist. Auch der Detektor muss sehr effizient sein und Signale rauschfrei detektieren. Durch das Linsensystem verursachte Aberrationen müssen entweder durch Hardware, die in einem aberrationskorrigierten Mikroskop integriert ist oder mittels entsprechender Software korrigiert werden.

Da ein Kristall nur wenige experimentell erfassbare Zonenachsen bietet und diese im relativ großen Winkel voneinander getrennt sind, ist eine konventionelle dreidimensionale Rekonstruktion dieser Zonenachsen-Projektionen nicht möglich. Ziel ist es, entlang verschiedener Zonenachsen, die Methode der „Exit Wave Reconstruction“ anzuwenden. Daraus resultiert eine Rekonstruktion der Austrittswelle für verschiedene Projektionen. Analysiert man für jede Projektion die Anzahl der Atome pro Atomsäule anhand der Objektwelle ist eine 3D Rekonstruktion mit atomarer Auflösung möglich.

Die sogenannte „Channeling Theorie“ erweist sich als gute Methode, um die Verbindung zwischen der Austrittswelle und der Kristallstruktur herzustellen. Diese beschreibt die dynamische Streuung der Elektronen in einem Kristall. Gemäß der Channeling Theorie führen die Elektronen eine pendelartige Bewegung um die Atomsäulen aus. Die Periode der Elektronenbewegung wird Extinktionslänge ξ genannt. Eine schematische Darstellung der Elektronen-Trajektorien ist in Abb. 2.12 gezeigt. Links ist diese Bewegung der Elektronen um die Atomsäule leichter Atome gezeigt. Die rechts dargestellte Atomsäule besteht aus schweren Atomen. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Extinktionslänge ξ in Bezug auf leichte Atome größer ist. Neben den Atomsäulen ist jeweils die Phase der Elektronenwelle dargestellt, die sich mit der Anzahl der Atome pro Atomsäule verändert. Ist die Länge der Atomsäule d kleiner als $\frac{\xi}{4}$, so verhält sich die Phase linear zu der Anzahl der Atome. Für einen Wert $d > \frac{\xi}{4}$ steigt die Phase weiterhin an, jedoch ist das Verhalten nicht weiter linear. Überschreitet die Atomsäulendicke den Wert der halben Extinktionslänge $d > \frac{\xi}{2}$, verringert sich die Phase.

In Abhängigkeit der Probendicke ändert sich die Phase somit periodisch.

Ist die Probendicke kleiner als $\frac{\xi}{4}$, lässt sich die Anzahl der Atome pro Atomsäule aus dem Phasenbild ermitteln. Die Extinktionslänge ist typischerweise in der Größenordnung von 10 – 50 nm. Für Gallium ($Z=31$) beträgt die Extinktionslänge $\xi = 13$ nm, für Gold ($Z=79$) lediglich $\xi = 4$ nm [28].

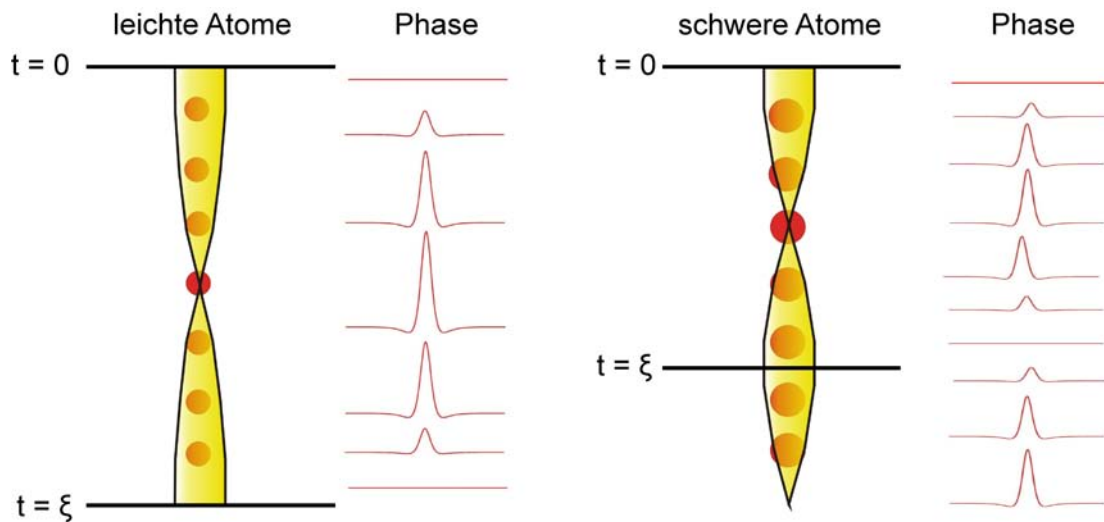


Abbildung 2.12.: Elektronen-Trajektorien gemäß der Channeling-Theorie. Es sind zwei Atomsäulen, bestehend aus leichten Atomen (links) und schweren Atomen (rechts) dargestellt. Die Elektronen führen eine Pendelbewegung um die Atomsäulen aus (gelber Bereich). Die Extinktionslänge ξ (Periode der Bewegung) ist im Falle der leichten Atome größer. Die Phase der Elektronen, welche durch die roten Kurven repräsentiert wird, steigt für eine Atomsäulendicke d kleiner als $\frac{\xi}{4}$ linear an. Wird $d > \frac{\xi}{2}$, sinkt der Wert der Phase, bis er für $d > \xi$ schließlich wieder ansteigt. [29]

3. Experimentelles

Die Durchführung dieser Arbeit erfolgte an der Universität Duisburg-Essen sowie am National Center for Electron Microscopy in Berkeley. Es wurden drei verschiedene Elektronenmikroskope verwendet, die im Folgenden beschrieben werden.

Da die Qualität der tomographischen Rekonstruktion von Software-Prozessen abhängig ist, wird auch die verwendete Software für die Aufnahme von Bildserien, Probensteuerung, Rekonstruktionen und Visualisierung in diesem Kapitel beschrieben.

3.1. Transmissionselektronenmikroskope

Die Messungen an der Universität Duisburg-Essen wurden mit einem Tecnai F20 ST (Super Twin) durchgeführt (Abb. 3.2a). Die Elektronenquelle dieses Mikroskops ist eine Feldemissionskathode, die bei 200 kV betrieben wird. Die Punkt-zu-Punkt Auflösungsgrenze beträgt 0,24 nm. Der sphärische und der chromatische Aberrationskoeffizient lauten $C_s=1,2 \text{ mm}$ und $C_c=1,2 \text{ mm}$.

Dieses Mikroskop eignet sich für die Durchführung konventioneller Tomographien. Für die Tomographie mit dem Tecnai F20 wird ein Probenhalter der Firma Fishione verwendet, der in Abb. 3.1 gezeigt ist. Dieser erlaubt eine Drehung von -75° bis 75° , da er so konstruiert ist, dass er auch bei hohen Winkeln kein Hindernis für den Elektronenstrahl darstellt. Dies wird durch einen flachen Rand erzielt, der in der Abbildung durch die Pfeile kenntlich gemacht wird.

Einige Messungen an FePt_3 -Würfeln sowie Ag-Fe Nanopartikeln wurden im National Center for Electron Microscopy (NCEM) in Berkeley, Kalifornien durchgeführt. Die dort im Rahmen des TEAM-(Transmission-Electron-Aberration-Corrected-Microscope) Projektes entwickelten Mikroskope TEAM 0.5 und TEAM 1 ermöglichen die Abbildung mit enorm hoher Auflösung im sub-Ångstrom Bereich. Dies wird durch Korrektur von Aberrationen erzielt. Das TEAM 1 ist in Abb. 3.2b dargestellt.

Das TEAM 0.5 ist ein Vorgänger des TEAM 1, in dem sphärische Aberrationen weitgehend eliminiert werden. Das TEAM 1 enthält im Gegensatz zum TEAM 0.5 einige Innovationen [2], die zusätzlich eine Korrektur der chromatischen Aberrationen ermöglichen. Somit werden Abbildungen mit einer Auflösung von $0,5 \text{ \AA}$ erzielt. Diese enorm

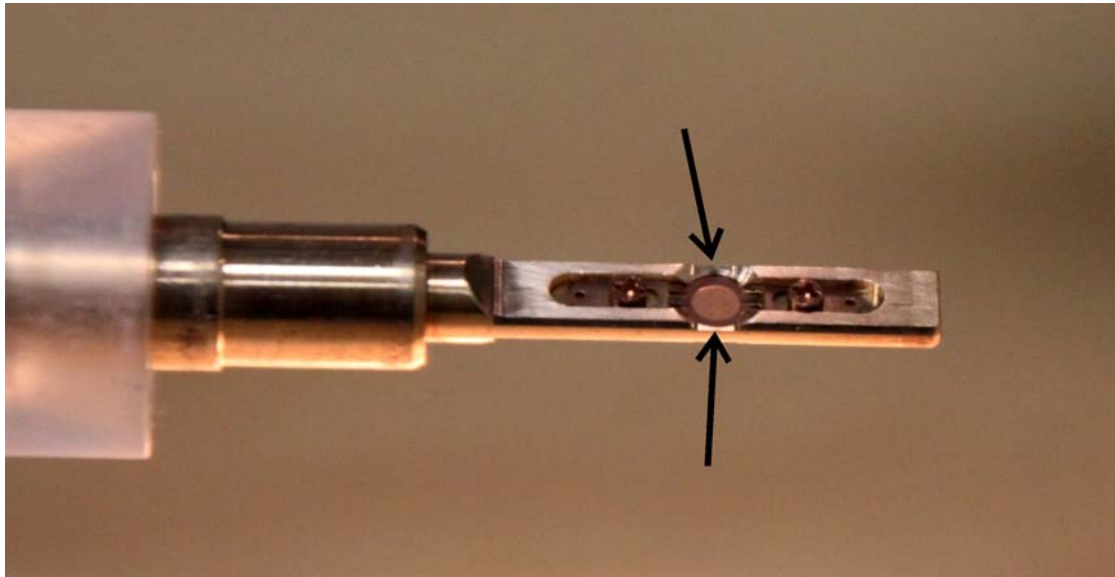


Abbildung 3.1.: Probenhalter der Firma „Fishione“ für konventionelle Tomographie. Die Pfeile markieren den abgeflachten Rand des Probenhalters. Dadurch wird der Elektronenstrahl auch bei hohen Kippwinkeln nicht durch den Probenhalter blockiert. Der maximale Kippwinkel beträgt $\pm 75^\circ$.

hohe Auflösung wird durch die Innovation eines Strahlkorrektors, einer neuartigen Probenbühne und eines sogenannten „Post-Specimen“ Korrektors erzielt.

Der Hexapol-Strahlkorrektor dient zur elektronischen Stabilisierung sowie zur Minimierung von Aberrationen höherer Ordnung. Die Probenbühne besteht aus zwei parallel zueinander angeordneten Stäbchen, zwischen denen eine 1 mm große kreisförmige Probe eingebaut werden kann. Durch die separate, gegenläufige Bewegung der Stäbchen lässt sich die Probe entlang fünf verschiedener Achsen (α , β , x, y, z) ausrichten. Eine Piezosteuerung ermöglicht eine Ångström-genaue Positionierung. Eine Korrektur der chromatischen als auch sphärischen Aberrationen erfolgt im Post-Specimen Korrektor mittels zweier Wien-Filter, die aus elektrischen und magnetischen Quadrupolen bestehen.



a)



b)

Abbildung 3.2.: a) Tecnai F20, Universität Duisburg-Essen b) Transmission-Electron-Aberration-Corrected-Microscope 1 (TEAM 1) im National Center for Electron Microscopy (NCEM) in Berkeley. [30]

3.2. Software

Die konventionelle Tomographie mit dem Tecnai F20 wurde überwiegend mit einem Softwarepaket von FEI durchgeführt. Dieses besteht aus *XPlore3D*, das zur Durchführung der Tomographie dient, sowie *Inspect3D*, das die mathematische Rekonstruktion des Objektes realisiert. Während des Aufenthalts am NCEM wurde eine nicht kommerziell erhältliche Software zur tomographischen Rekonstruktion verwendet. Die Methode der Exit Wave Reconstruction wird mit der Software *Mac Tempas* ausgeführt.

Aufnahme der Bildserien

Das Programm *XPlore3D* dient zur Vorbereitung und Aufnahme von Kippserien. Zur Vorbereitung gehört eine Kalibrierung der Drehachse zur optischen Achse und eine Probenhalterkalibrierung. Die Bestimmung des Abstandes r zwischen Drehachse und optischer Achse ist sinnvoll, da sich ein bestimmtes Probenobjekt während einer Kippserie auf einem Kreis bewegt, dessen Radius gerade dem Abstand r entspricht. Die Verkippung des Probenhalters ist mit einer Positionsänderung des betrachteten Objektes verbunden. Systematische Fehler werden durch die entsprechende Probenhalterkalibrierung weitgehend eliminiert. Werden beide Kalibrierungen berücksichtigt, erhöht sich die Chance, das interessierende Objekt auch nach der Verkippung wiederzufinden. Insbesondere bei starken Vergrößerungen (> 400000) wandert das Objekt ansonsten sehr weit aus dem Bildfeld. Ein weiterer Vorteil von *XPlore3D* ist der dynamische Fokus. Durch die Verkippung des Objektes haben achsennahe Positionen einen anderen Fokus als achsenferne Positionen. Diese Fokusdifferenz kann durch die Software angepasst werden.

Ausrichtung der Projektionen und Rekonstruktion

Die zur Rekonstruktion der Projektionen notwendigen Prozesse lassen sich mithilfe der FEI Software *Inspect3D* ausführen. Dazu gehören eine intensive Ausrichtung durch Kreuzkorrelation, die iterative Bestimmung der Kippachse sowie die Anwendung eines Rekonstruktionsalgorithmus.

Während des Forschungsaufenthaltes am NCEM wurden die dreidimensionalen Objekte auch mit einer nicht kommerziellen Software von Dr. Peter Ercius rekonstruiert. Diese Software bietet einige Vorteile, da einzelne Prozessschritte direkt ersichtlich sind. Ein wesentlicher Vorteil ist die Möglichkeit einer manuellen Ausrichtung der Projektionen. Die automatische Ausrichtung funktioniert nur dann optimal, wenn die Projektionen markante Punkte aufweisen. Ist die Qualität der automatischen Kreuzkorrelation nicht ausreichend, kann eine deutliche Verbesserung durch manuelle Nachbearbeitung erzielt werden.

Visualisierung

Zur Visualisierung und Analyse des rekonstruierten Objektes wurde die Softwareplattform Amira verwendet, die ursprünglich zur Darstellung biomedizinischer Tomographien entwickelt wurde. Es besteht die Möglichkeit, Bilder sowie Filme des Objektes aus verschiedenen Projektionswinkeln zu erstellen. Eine Anleitung zu verschiedenen Darstellungsoptionen ist im Anhang zu finden.

Probenhaltersteuerungssoftware des TEAM 1

Eine speziell auf das TEAM 1 abgestimmte Probenhaltersteuerungssoftware ermöglicht eine Orientierung kristalliner Proben in Richtung verschiedener Zonenachsen. Dies wird durch eine stereographische Projektion verschiedenster Kristalle erreicht, die eine zweidimensionale Darstellung von Richtungen und Flächenorientierungen beinhaltet. Aus Abb. 3.3 geht das Prinzip der stereographischen Projektion hervor. Ausgehend von den Flächennormalen des Kristalls, werden die Flächenpole auf einer Kugeloberfläche definiert (Abb. 3.3a). Die Projektion dieser Flächenpole erfolgt in die Äquatorebene, ausgehend vom Nord- bzw. Südpol der Kugel als Projektionspunkt (Abb. 3.3b). Das Ergebnis ist eine zweidimensionale Projektionsebene, welche die Darstellung der Kristallgitterebenen beinhaltet (Abb. 3.3c). Der Vorteil dieser Projektion ist die Erhaltung der Winkel.

Die Software berechnet in Abhängigkeit der aktuellen Probenposition die Koordinatenänderung zur gewünschten kristallographischen Orientierung, die schließlich mit der Piezosteuerung ausgeführt wird. Eine Bedingung dazu ist jedoch, dass die Probe bereits entlang einer ausgezeichneten Kristallrichtung orientiert ist.

Diese Software liefert einen wesentlichen Beitrag zur zukünftigen Realisierung der atomar aufgelösten Tomographie.

Exit Wave Reconstruction mit Mac Tempas

Die Rekonstruktion von Austrittswellen erfolgt durch die Auswertung von Fokuserien mit der Software *Mac Tempas*. Fokuserien wurden im Rahmen dieser Arbeit mit dem TEAM 0.5 aufgenommen. Die zur Rekonstruktion der Austrittswelle benötigten Parameter lauten:

- Beschleunigungsspannung 300 kV
- $C_s = 0,6$ mm
- $C_{s5} = 2.85$ mm
- Fokustiefe 8 nm

3. Experimentelles

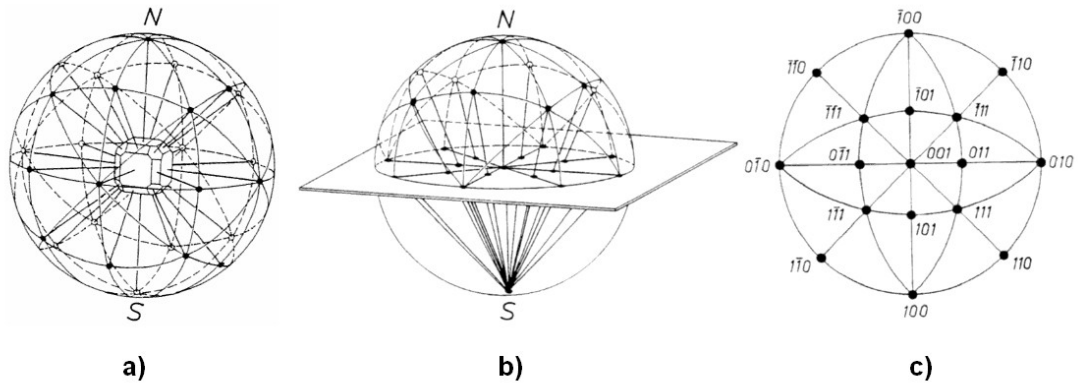


Abbildung 3.3.: Prinzip der stereographischen Projektion. a) Ein kubischer Kristall im Zentrum einer Kugel. Die Flächennormalen des Kristalls schneiden die Kugeloberfläche in Flächenpolen, die auf Großkreisen liegen. b) Die Flächenpole der Nordhalbkugel werden unter Verwendung des Südpols als Projektionspunkt auf die Äquatorebene projiziert. c) Stereographische Projektion der oberen Hälfte des Kristalls aus a). Die Flächenpole sind indiziert. [31]

- Divergenzwinkel $0,2 \text{ mrad}$
- Linsenapertur $2,5 \frac{1}{\text{Å}}$

3.3. Probensysteme und Probenpräparation

Die Elektronentomographie hat sich bereits seit einigen Jahren zur dreidimensionalen Bildgebung biologischer Proben, wie Zellen oder Viren, etabliert. Mit der Weiterentwicklung der Probenherstellung in der Nanotechnologie gewinnt diese Methodik nun auch in der Grundlagenforschung, zur Charakterisierung kristalliner metallischer Nanopartikel, eine immer größere Bedeutung. In dieser Arbeit steht die Bildgebung metallischer Proben im Vordergrund.

Zur Analyse im TEM werden die Partikel, die sich in Lösung befinden, auf ein Kupfernetzchen mit Kohlenstofffilm positioniert. Die Netzchen haben einen Durchmesser von 3 mm. Für die Verwendung im TEAM 1 werden die Proben aus diesen Netzchen ausgestanzt und in entsprechende 1 mm große Pucks¹ geklebt.

Die Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Partikelsysteme wird im Folgenden beschrieben.

3.3.1. Eisen-basierte Nanopartikel

3.3.1.1. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ -Nanowürfel

Die $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ -Nanowürfel wurden von Masih Darbandi (AG Wende, Universität Duisburg-Essen) synthetisiert. Da die Synthese dieser Partikel noch nicht veröffentlicht ist, wird die Probenpräparation hier nicht im Detail beschrieben.

Grundlage dieser Partikel, die eine Kantenlänge von 50 – 200 nm aufweisen, sind etwa 5 nm große Fe_xO_y -Nanowürfel. Diese werden aus einer Mikroemulsion bestehend aus organischen Substanzen, Wasser und oberflächenaktiven Stoffen hergestellt. Die Fe_xO_y -Nanowürfel werden auf ein Kupfernetzchen mit Kohlenstofffilm positioniert. Ein gewisser Rest von oberflächenaktiven und organischen Stoffen, der aus der Synthese der Fe_xO_y -Partikel stammt, ist noch vorhanden. Eine Erwärmung auf 200 °C an Luft führt zur Bildung der großen $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ -Nanowürfel. Es ist nicht bekannt, welchem physikalischen Prozess die Bildung der großen Nanowürfel unterliegt.

Aufgrund der Größe eignet sich dieses Partikelsystem zur Analyse des Einzelpartikelmagnetismus mittels anderer spektroskopischer Methoden.

3.3.1.2. Fe_xO_y -Nanowürfel

Die nasschemische Synthese der Eisenoxidnanowürfel, die an der Universidad de Vigo (Spanien) von Alexey Shavel durchgeführt wurde, ist in [32] näher beschrieben. Eine kurze Zusammenfassung wird im Folgenden gegeben. Die Synthese der Eisenoxidnanowürfel

¹Ringförmiger Probenhalter mit seitlicher Führung für das TEAM 1 Probenhaltersystem.

basiert auf der Dekomposition eines Eisenoleatkomplexes. Zur Präparation dieses Komplexes werden FeCl_3 und Natrium als Edukte in einer Lösung aus Wasser, Ethanol und Hexan verwendet. Die Konzentration des Natriumoleats wird als ausschlaggebend für die Partikelform angesehen. Die Herstellung der $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Nanowürfel geschieht durch die Mischung des Eisenoleatkomplexes mit Natriumoleat, Ölsäure und Squalen. Die Ölsäure dient dabei zur Stabilisierung der Partikel. Diese Mischung wird im Vakuum bei 175°C erhitzt und somit entgast. Eine weitere Erwärmung für zwei Stunden, bis zum Siedepunkt $T_B \approx 310^\circ\text{C}$, führt zu einer Reduzierung der Mischung, wobei $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Würfel entstehen. Durch einen Abscheidungsprozess in Aceton und anschließender Dispersion in Chloroform werden die Partikel gewaschen, bevor sie letztendlich in Hexan gelöst aufbewahrt werden.

Eine Aufbewahrung an Luft führt zu vollständiger Oxidation der Partikel, sodass in dieser Arbeit reine Fe_xO_y -Würfel untersucht wurden. Diese eignen sich zur Messung magnetischer Hysteresen einzelner Partikel. Zur genauen Analyse der magnetischen Eigenschaften ist die Kenntnis der Morphologie von entscheidender Bedeutung, da sie die magnetische Formanisotropie bestimmt.

3.3.1.3. FePt_3 -Nanowürfel

Die detaillierte Präparation der FePt_3 -Nanowürfel sowie eine Analyse der Partikel hinsichtlich Magnetismus und Struktur ist in [33] beschrieben. Eine Zusammenfassung der Synthese wird im Folgenden dargelegt. Die FePt_3 -Nanowürfel werden in einer „Glove Box“ unter Argon Atmosphäre synthetisiert, um eine Oxidation der Nanopartikel zu vermeiden. Alle Lösungen werden vor der Verwendung entgast. Ausgangschemikalien sind Platin(II)-Acetylacetonat mit Hexadecylamin und Ölsäure in Dichlorobenzol als Lösungsmittel. Nach der Homogenisierung dieses Gemisches durch Rühren wird Eisenpentacarbonyl hinzugefügt. Das Gemisch wird 24 Stunden in einem auf 170°C temperierten Ölbad erhitzt. Anschließend werden die Partikel mit Ethanol aus der Lösung abgeschieden und gefiltert. Die gefilterten Partikel werden in Heptan gelöst und die Abscheidung sowie Filtration erneut durchgeführt. Zur Aufbewahrung der Partikel eignet sich Heptan mit einem kleinen Anteil Hexadecylamin und Ölsäure zur Stabilisierung.

Die FePt_3 -Würfel weisen multifunktionale Eigenschaften auf. Diese machen das Partikelsystem sowohl für magnetische als auch für katalytische Anwendungen interessant.

3.3.1.4. Multifunktionale hantelartige Ag-Fe-Nanopartikel

Die Ag-Fe-Partikel aus der Gasphase wurden von Anna Elsukova, Universität Duisburg-Essen hergestellt [34]. Dies erfolgte mittels einer DC Magnetron-Sputter-Anlage, die aus einer Nukleationskammer, einem Sinterofen sowie einer Depositionskammer besteht [35].

Der totale Gasdruck beträgt 0,5 mbar. In die Nukleationskammer wird ein zum Teil mit Silber versetztes Eisen-Target positioniert. Dann wird ein Sputter-Gasstrom von 50 sccm, bestehend aus Ar und He, eingebracht. Durch den Gasstrom werden in der Nukleationskammer entstandene Partikel durch den Sinterofen transportiert, der eine Temperatur von 1273 K hat. Die Sinterzeit, das heißt die Aufenthaltsdauer der Partikel im Ofen, beträgt etwa $\tau_s = 0,08$ s. Die Partikel werden schließlich in der Depositionskammer auf ein TEM-Kupfernetzchen deponiert, das mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Dieses Netzchen erfordert keine weitere Präparation für den Einsatz im TEM.

Die frisch präparierten Partikel unterscheiden sich in ihrer Morphologie von Partikeln, die über einen Zeitraum weniger Monate an Luft gelagert werden. Die Elektronentomographie erweist sich als wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung der gealterten Partikel.

3.3.2. InAs-Nanodrähte

Die Präparation der in dieser Arbeit untersuchten InAs-Nanodrähte erfolgte unter der Leitung von Prof. Tegude in der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik an der Universität Duisburg-Essen. Das Ziel der Präparation bestand darin, Nanodrähte ohne Stapelfehler herzustellen. Diese Bedingung erfüllen Nanodrähte, die in $\langle 100 \rangle$ -Richtung wachsen, sodass dies die gewünschte Wachstumsrichtung ist. Als Substrat ist InAs(001)B dafür am besten geeignet. Die Herstellung der Nanodrähte folgt der Methode der metallorganischen Gasphasenepitaxie (engl. Metal Organic Chemical Vapor Decomposition, MOCVD) bei geringem Druck [36]. Zunächst werden kolloidale Gold-Nanopartikel, die als Katalysator dienen, auf dem Substrat positioniert. Um die Gold-Partikel zu schmelzen und so eine Au-In eutektische Grenzfläche zu erhalten, wird das Substrat für 10 Minuten unter Stickstoff- und Tertiarybutylarsingasstrom bei 600 °C geheizt. Anschließend wird die Temperatur auf 400 °C gesenkt. Die Nanodrähte wachsen bei einem konstanten V/III-Verhältnis von $R=6$ für etwa 10 Minuten gemäß dem VLS (Vapour-Liquid-Solid) Mechanismus [37, 38]. Die dabei verwendeten Precursor sind Trimethylindium für In und Tertiarybutylarsin für As. Eine n-Dotierung erfolgt mit Diteriarybutylsilan. Zur TEM Analyse werden die Nanodrähte mit einem Messer vom Substrat gekratzt und in Isopropanol aufbewahrt, um die Nanodrähte schließlich in Lösung auf ein TEM-Netz zu tropfen.

Die physikalischen Eigenschaften der Nanodrähte zeigen in der Regel eine Abhängigkeit der Morphologie und des Querschnitts. Insbesondere mechanische Eigenschaften, die durch das Elastizitätsmodul beschrieben werden, weisen einen direkten Zusammenhang mit der Querschnittsfläche auf. Da die Querschnittsfläche von der Form des Nanodrahtes abhängig ist, beeinflusst auch diese die mechanischen Eigenschaften.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Konventionelle dreidimensionale Tomographie

In dieser Arbeit wurde die Rekonstruktion der Probenobjekte durch die Simultane Iterative Rekonstruktionstechnik (SIRT) vorgenommen. Die gewichtete Rückprojektion ist schnell, jedoch fehlerbehaftet, sodass sie hier zunächst für Testrekonstruktionen verwendet wird. Ist das Ergebnis zufriedenstellend, wird das Objekt mittels des zeitaufwändigeren SIRT Algorithmus rekonstruiert. Die gewichtete Rückprojektion nimmt etwa 10% der Zeit in Anspruch, die für eine Rekonstruktion mit der SIRT benötigt wird.

Für die Tomographie kristalliner Proben eignet sich der Rastermodus aufgrund der dadurch weitgehend vermiedenen Beugungsreflexe. Die Detektion erfolgt mit einem HAADF Detektor. Ein sinnvoller Wert für die Kameralänge, das heißt den Abstand zwischen Probe und Detektor, ist 80 mm. Je größer die Kameralänge, desto mehr Bragg-Reflexe erreichen den Detektor, da dieser dann im kleineren Winkel gestreute Elektronen detektiert. Jedoch verringert sich das Signal-zu-Rausch Verhältnis mit kleinerer Kameralänge. Es muss somit ein Kompromiss gefunden werden.

Die Auflösung in diesem Modus ist beschränkt durch den Strahldurchmesser, der für das Tecnai F20 etwa 1 nm beträgt. Der maximal mögliche Kippwinkel des verwendeten Fishione Probenhalters beträgt $\pm 75^\circ$. Häufig muss der Winkelbereich jedoch reduziert werden, da in Relation zum Nanopartikel große Objekte, wie zum Beispiel ein Gitterstab des Kupfernetzchens oder Verunreinigungen, bei hohen Kippwinkeln in das Bildfeld wandern und den Strahl blockieren.

Ein Teil der Messungen entstand auch in Berkeley, Kalifornien am National Center for Electron Microscopy (NCEM). Die Auflösung des dort entwickelten TEAM liegt im Sub-Ångström Bereich, sodass atomare Auflösung im Rastermodus erzielt werden kann.

Für eine erfolgreiche Abbildung der Nanoobjekte im Rastermodus muss die Probe frei von Kontaminationen sein. Aufgrund der Projektion der Elektronen auf einen sehr kleinen Querschnitt (1 nm^2) ist die Elektronendosis an diesem Ort der Probe besonders hoch. Organische Verbindungen, die typischerweise zur Stabilisierung der Nanopartikel bei der Synthese notwendig sind, verdampfen und produzieren somit eine dicke Schicht amorphen Materials, was zu einer verringerten Auflösung der Strukturen führt. Da die Aufnahme einer Tomographie im Mittel etwa 3-4 Stunden dauert, ist die Kontamina-

tionsfreiheit ein entscheidendes Kriterium für die erfolgreiche Durchführung. Denn je länger die Elektronen einen Bereich der Probe durchstrahlen, desto dicker wird die auflösungsreduzierende Schicht amorpher Materialien. Zur Reduzierung von Kontaminationen wurden verschiedene Techniken, wie die Plasmareinigung oder die Reinigung in verschiedenen Lösungsmitteln, eingesetzt.

In der nun folgenden Beschreibung der Tomographie-Ergebnisse wird das Koordinatensystem wie folgt festgelegt: Die Drehachse entspricht der x-Richtung und die optische Achse ist in z-Richtung orientiert.

4.1.1. Eisen-basierte Partikel

Insgesamt wurden drei verschiedene Nanowürfel-Systeme unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung untersucht.

- $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ mit 50 – 200 nm Kantenlänge
- Fe_xO_y mit etwa 18 nm Kantenlänge
- FePt_3 mit 8 ± 1 nm Kantenlänge

Die tomographische Analyse der hier beschriebenen Nanowürfel erfolgte mit dem Tecnai F20 bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV.

Ein weiteres untersuchtes Eisen-basiertes System besteht aus multifunktionalen Ag-Fe-Partikeln. Diese weisen Alterungseffekte auf, sodass eine morphologische Untersuchung von großem Interesse ist. Die Tomographie dieses Systems erfolgte mit dem TEAM 1 bei 80 kV.

4.1.1.1. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ -Nanowürfel

Die $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ -Nanowürfel haben eine breite Größenverteilung mit Kantenlängen von 50 – 200 nm. Für die tomographische Untersuchung wurden etwa 70 – 100 nm große Partikel ausgewählt.

Die Durchführung der Tomographie erfolgte in einem Winkelbereich von $\pm 75^\circ$ im Abstand von 1° -Schritten. Die Anzahl der Projektionen beträgt somit $N=151$. Die Größe des gesamten rekonstruierten Objektes beträgt 840 nm. Diese Größe des Objektbereichs ist notwendig, um die Partikel nach Verkippung der Probe nicht vollständig aus dem abgerasterten Bereich zu verlieren.

In Abb. 4.1 ist ein Vergleich der zweidimensionalen Abbildung mit der Rekonstruktion dargestellt. Links ist die reale Projektion in der xy-Ebene gezeigt (Abb. 4.1a). Die Rekonstruktion (Abb. 4.1b) wird analog zur realen TEM-Aufnahme in Richtung der

optischen Achse projiziert. Die Visualisierung erfolgt durch eine Isofläche, das heißt Flächen gleicher Intensität. Diese Darstellung dient zur besseren Sichtbarkeit der Facetten. Jedoch sind kleine Partikel (≈ 5 nm), die auf dem Substrat liegen, aufgrund des vorhandenen Intensitätsunterschiedes zu den großen Würfeln in Abb. 4.1b nicht sichtbar. Durch den Vergleich der Rekonstruktion und der TEM-Aufnahme lässt sich die Auflösung der Rekonstruktion in der xy-Ebene bewerten. Die Kantenlängen in der Rekonstruktion und dem Original stimmen sehr gut überein. Eine Messungenauigkeit von ± 1 nm ist jedoch zu berücksichtigen. Laut Gleichung 2.5 beträgt die erwartete Auflösung in y-Richtung $d_y = 17$ nm. Die berechnete Auflösung ist somit wesentlich schlechter als die tatsächliche Auflösung.

Gleichung 2.5 bezieht sich allgemein auf tomographische Rekonstruktionen, ist jedoch für die Elektronentomographie nicht sehr nützlich. Die Art des Rekonstruktionsalgorithmus wird beispielsweise nicht näher betrachtet, sodass man davon ausgehen kann, dass diese Auflösungsgrenze lediglich ein Maß für eine einfache Rückprojektion ist.

Die untere Auflösungsgrenze in der xy-Ebene ist durch den Durchmesser des Elektronenstrahls gegeben, der für das Tecnai F20 etwa 1 nm beträgt. Ferner ist die Pixelgröße ein entscheidendes Kriterium. Diese beträgt 0,82 nm pro Pixel. Die Ungenauigkeit in der Ausrichtung einzelner Projektionen um nur wenige Pixel verursacht somit eine merkliche Reduzierung der Auflösung. Da die Aufnahme in diskreten Winkelabständen sowie die ungenaue Ausrichtung von Projektionen die Auflösung vermindern, gilt $d_{x,y} \approx 4$ nm. Die Auflösung in z-Richtung lässt sich nach Gleichung 2.6 zu $d_z \approx 5$ nm berechnen.

Abb. 4.1 zeigt außerdem die Bedeutung der Tomographie für eine richtige Interpretation der Partikelmorphologie. Angenommen die Partikel liegen nicht auf einer der großen Würfel Flächen, so entsteht in der zweidimensionalen Abbildung ein falscher Eindruck der Kantenlängen. Diese würden insbesondere für das mittlere Partikel größer angenommen als sie tatsächlich sind. Die xy-Projektion dieses rekonstruierten Partikels offenbart drei Facetten, die in der realen Abbildung als eine Fläche erscheinen.

Mithilfe eines Beugungsbildes wurden die großen Flächen aller gezeigten Würfel als {100}-Ebenen indiziert.

Die Information in z-Richtung des Nanowürfels geht in der zweidimensionalen Abbildung gänzlich verloren. Die Höhe des Partikels ist nur mithilfe der Tomographie bestimmbar. Abb. 4.2 zeigt eine Seitenansicht des oberen Nanowürfels aus Abb. 4.1b. Die Höhe dieses Partikels beträgt in der Seitenansicht a) $b \approx 62$ nm und ist somit geringer als die Kantenlängen in der xy-Ebene. Der Verzerrungsfaktor s , der durch das Verhältnis der Kantenlängen a/b bzw. c/b ist, lautet $s \approx 1,3$. Jedoch variiert dieses Verhältnis, da das Partikel, wie in Abb. 4.2b zu erkennen, keine einheitliche Höhe aufweist.

Bei der Betrachtung der dreidimensionalen Rekonstruktion aus verschiedenen Richtungen fällt auf, dass die $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ -Partikel auf der Unterseite sehr eben, an der

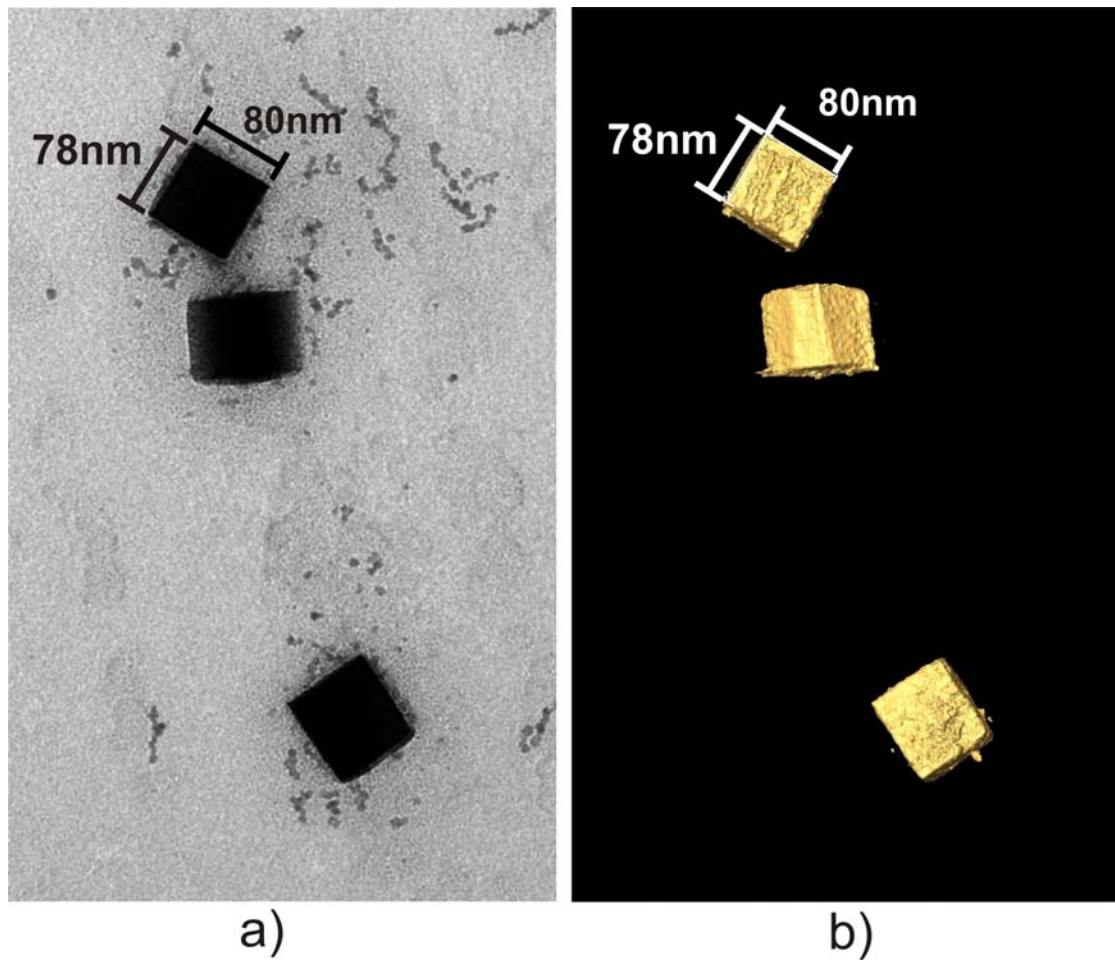


Abbildung 4.1.: Vergleich der realen Projektion und der Rekonstruktion. a) TEM-Aufnahme der $Fe_{3-x}Cu_xO_4$ -Würfel. Die Kantenlängen des oberen Würfels betragen 78 nm bzw. 80 nm. Die Messungenauigkeit beträgt etwa ± 1 nm. b) Dreidimensionale Rekonstruktion in der xy -Ebene. Die Kantenlängen stimmen mit der realen Projektion gut überein.

Oberseite jedoch sehr rau sind. Die Grundlage der Synthese von $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ waren etwa 5 nm große Eisenoxidnanowürfel. Da diese über die gesamte Probe verteilt sind, ist die Rauheit vermutlich darauf zurückzuführen (s. Abb. 4.1a). Diese kleinen Partikel sind ein weiteres Indiz für die Auflösungsgrenze dieser Messung. Sie erscheinen durch eine Rauheit an der Oberseite oder auch an der Seitenfläche des unteren Partikels. Die Auflösung ist daher gewiss höher als 5 nm.

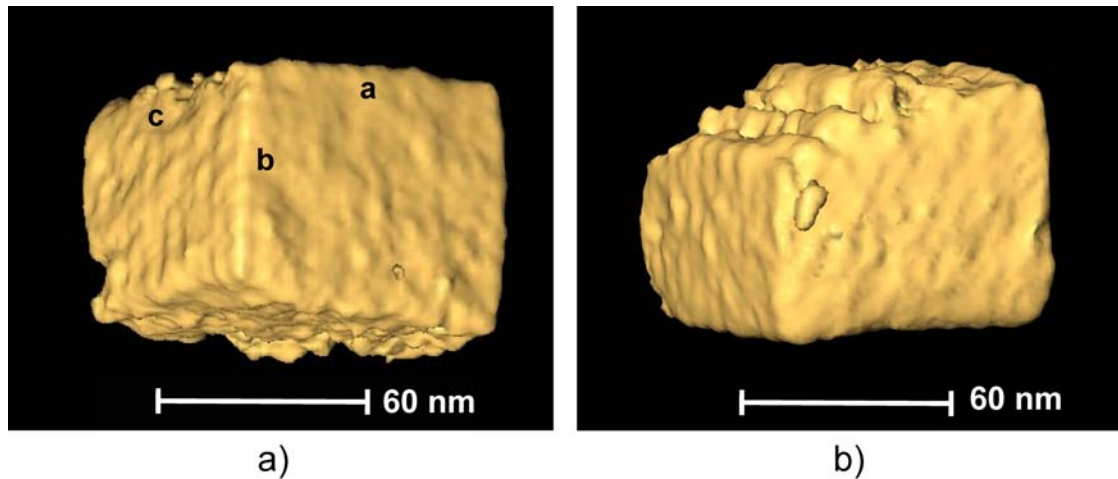


Abbildung 4.2.: a) Ein einzelnes $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ -Partikel von der Seite betrachtet. Die Bezeichnungen a und c beziehen sich auf die Kantenlängen in der xy -Ebene. Die Höhe des Würfels ist durch b gekennzeichnet. Das Verhältnis von a/b bzw. c/b beträgt $s=1,3$. b) Eine Seitenansicht aus einer anderen Projektionsrichtung. Die raue Fläche entspricht der Oberseite des Partikels.

Insgesamt wurden drei Nanowürfel tomographisch untersucht. Die Auflösung der Rekonstruktion beträgt 4 nm in xy -Richtung und 5 nm in z -Richtung. Das Kantenverhältnis der analysierten Nanowürfel variiert zwischen $s = 1$ und $s = 1,4$.

Da sich diese Nanostrukturen zur Bestimmung des Magnetismus einzelner Partikel eignen, ist die Messung der Form von großer Bedeutung. Somit ist aufgrund der Tomographie klar, dass für die Berücksichtigung der Formanisotropie in magnetischen Messungen ein von der kubischen Form abweichender Entmagnetisierungsfaktor verwendet werden muss.

4.1.1.2. Fe_xO_y -Nanowürfel

Die monodispersen Fe_xO_y -Nanowürfel haben eine Kantenlänge von etwa 18 nm. Hochauflösende TEM-Aufnahmen sowie die Analyse von Beugungsbildern geben Aufschluss über ihre Struktur. Es handelt sich entweder um den Spinell $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder um Fe_3O_4 [32]. Eine strukturelle Unterscheidung dieser Eisenoxide ist anhand des Beugungsbildes nicht möglich [39]. An diesen Nanowürfeln wurden im reduzierten Zustand und mit Aluminium bedeckt bereits magnetische Hysteresekurven gemessen [40]. Im Hinblick auf diese Messungen und das Verständnis der magnetischen Hysterese der ferrimagnetischen Eisenoxidnanowürfel wurde die Morphologie untersucht.

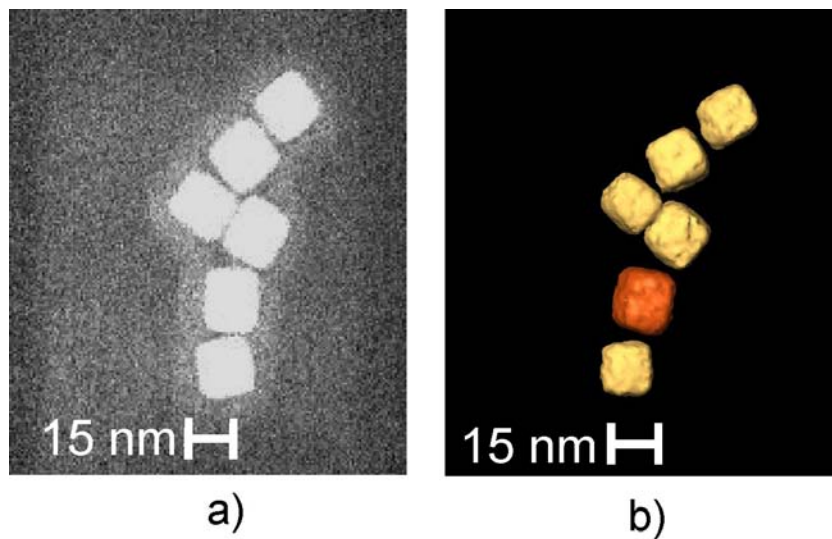


Abbildung 4.3.: Vergleich einer realen Projektion und der Rekonstruktion. a) STEM-Projektion einer Anordnung von Eisenoxidnanowürfeln. b) Dreidimensionale Rekonstruktion in der xy -Ebene dargestellt. Das farblich abgesetzte Partikel wird bezüglich seiner Form genauer untersucht.

Die Tomographie der Eisenoxid-Würfel wurde in einem Winkelbereich von -68° bis 75° durchgeführt. Für Winkel, die betragsmäßig größer sind als 60° beträgt der Abstand zweier Projektionen 1° . Für kleinere Winkel wurde ein Abstand von 2° gewählt, um die Veränderung der Probe durch den Elektronenstrahl möglichst gering zu halten. Das Ergebnis ist in Abb. 4.3 der zweidimensionalen TEM-Aufnahme bei 0° gegenübergestellt. Links ist die reale Projektion gezeigt (Abb. 4.3a). Die rekonstruierten Eisenoxid-Partikel werden durch Isoflächen in Abb. 4.3b repräsentiert. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die Projektion der rekonstruierten Partikel analog zur Abbildung mit dem TEM in der xy -

Ebene dargestellt. Das orangefarbig markierte Partikel verdeutlicht, dass die Kantenlänge aufgrund der leichten Verkippung des Würfels zum Substrat in der zweidimensionalen Abbildung größer erscheint. Mithilfe eines Beugungsbildes kann die Würfel-Facettierung der $\{100\}$ -Ebene zugeordnet werden.

Die Tomographie der Eisenoxid-Würfel war mit einigen Schwierigkeiten verbunden. So war die Probe stark kontaminiert, was dazu führte, dass die Eisenoxidwürfel bereits nach wenigen Minuten der Elektroneneinstrahlung kaum noch erkennbar waren. Eine Plasmareinigung erwies sich als schwierig, da die Zeit genau so gewählt werden musste, dass die Kontamination weitgehend vermindert wird, die Partikel aber nicht reduziert werden. Dies war besonders kritisch, da eine Reduzierung der Partikel möglicherweise mit einer Formänderung einhergegangen wäre. Ein Erfolg wurde dennoch erzielt. Die Probe zeigte nach einer Argon-Plasmareinigung von sechs Sekunden weitaus weniger Kontaminationseffekte als zuvor, jedoch ist die Auflösung aufgrund immer noch vorhandener Kontamination im Gegensatz zu einer unkontaminierten Probe verringert. Dies führte dazu, dass die Oberfläche der Würfel in der Rekonstruktion sehr rau erscheint. Ein niedriges Signal-zu-Rausch Verhältnis verstärkt die Unschärfe der Konturen. Um Fehlinterpretationen bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit zu vermeiden, wurde die Anzahl der Pixel in allen drei Raumrichtungen halbiert (Binning=2). Dazu sind je zwei benachbarte Pixel zusammengefasst worden. Die Oberfläche erscheint dadurch leicht geglättet und stimmt nicht vollständig mit der tatsächlichen Oberflächenbeschaffenheit überein.

Die Auflösung in der xy -Ebene wird wie in Abschnitt 4.1.1.1 durch einen Vergleich der realen Projektion und der Rekonstruktion bestimmt. Da die reale Projektion ein niedriges Signal-zu-Rausch Verhältnis aufweist beträgt die Auflösung etwa $d_{x,y} = 2$ nm und ist damit geringer als die durch den Strahldurchmesser gegebene Auflösung.

Abb. 4.4 präsentiert das in Abb. 4.3 farblich abgesetzte Nanopartikel aus verschiedenen Blickwinkeln. Links ist die xy -Ebene des Nanowürfels dargestellt. Eine Rotation des Partikels von 90° um die y -Achse offenbart die Höhe des Partikels in z -Richtung. Eine 90° -Drehung um die x -Achse zeigt die Projektion in der yz -Ebene. Das Eisenoxid-Partikel hat folgende Kantenlängen l :

- $l_x = 19 \pm 2$ nm
- $l_y = 22 \pm 2$ nm
- $l_z = 20,5 \pm 2$ nm

Die Form ist stärker abgerundet als durch die zweidimensionale Projektion vermutet. Es stellt sich die Frage, wie stark die Abweichung einer magnetischen Hysterese-

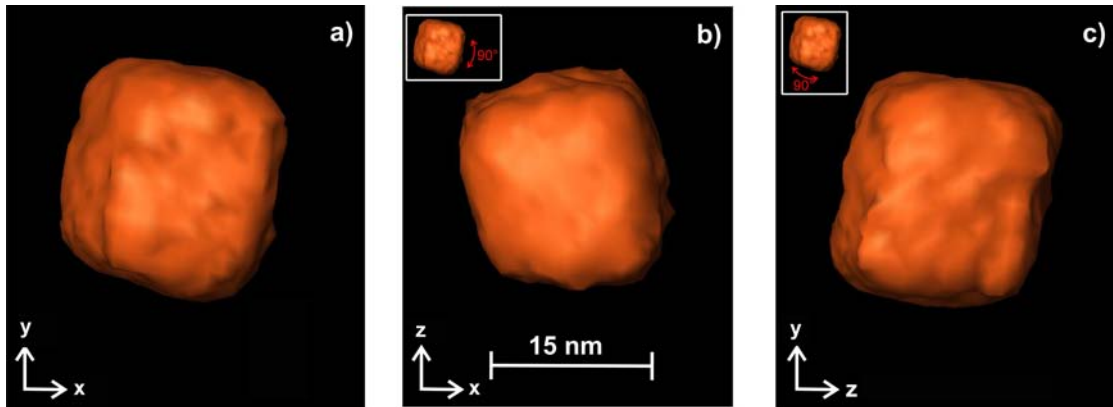


Abbildung 4.4.: Verschiedene Projektionen eines rekonstruierten Eisenoxidnanowürfels a) in der xy -Ebene, b) 90° um die x -Achse rotiert (xz -Ebene), c) das gleiche Partikel 90° um die y -Achse gedreht (yz -Ebene).

kurve dieses Partikels im Vergleich zu einem perfekten Würfel ist. Daher wurde diese für beide Fälle mittels einer OOMMF-Simulation (Object Oriented MicroMagnetic Framework) von Dr. Christoph Hassel (AG Farle, Universität Duisburg-Essen) berechnet. Dazu sind 18 Schnittbilder des in Abb. 4.4 gezeigten Würfels sowie die eines idealen Würfels erzeugt worden. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, dass es sich bei den Eisenoxidpartikeln um Fe_3O_4 handelt. Die OOMMF-Software benötigt neben den Schnittbildern folgende magnetische Konstanten, die von W.B. Mi in einer Publikation über dünne Fe_3O_4 -Filme wie folgt angegeben werden [41]:

- kubische Anisotropiekonstante $K_4 = +10^4 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$
- Austauschkonstante $A = 1,53 \cdot 10^{-11} \frac{\text{J}}{\text{m}}$
- Sättigungsmagnetisierung $M_s = 5 \cdot 10^5 \frac{\text{A}}{\text{m}}$

Die Simulation basiert auf der Annahme kubischer Kristallanisotropie für bcc Fe_3O_4 -Volumenmaterial. Wird die Magnetisierung entlang der drei Raumrichtungen betrachtet, sind x , y und z in Bezug auf die Kristallanisotropie gleichwertige leichte Richtungen, also Orientierungen niedrigster Energie [42]. Dies ist dann der Fall, wenn die Würfelkanten in die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen orientiert sind, was durch ein Beugungsbild bestätigt wurde.

In der Simulation des idealen Würfels hat das Koordinatensystem seinen Ursprung in einem Eckpunkt, sodass die Kanten entlang der x -, y - und z -Richtung liegen. Für den realen Würfel wurde das Koordinatensystem wie in Abb. 4.4 definiert, das heißt die y -Achse entspricht der längsten Kante.

Die Hysteresekurven des idealen Partikels mit der Kantenlänge 18 nm sind in dem oberen Graphen der Abb. 4.5 dargestellt. Die Magnetisierung in Abhängigkeit der magnetischen Feldstärke zeigt in allen drei Raumrichtungen das gleiche Verhalten.

Die rechteckige Form der Hysteresen deutet auf eine Ausrichtung des externen Magnetfeldes parallel zu einer leichten Richtung des Partikels hin [43]. Die Beschreibung der Hysterese erfolgt anhand vier markanter Punkte.

1. Bei großen negativen magnetischen Feldstärken H sind alle magnetischen Momente in Richtung der Feldstärke angeordnet. Die Magnetisierung ist in Sättigung. Es gilt: $M = -M_s$.
2. Verringert man die magnetische Feldstärke betragsmäßig, ändert sich die Potentiallandschaft und ein lokales Energieminimum entsteht an anderer Stelle. Damit das System in den energetisch günstigeren Zustand übergehen kann, muss es zunächst eine Potentialbarriere überwinden. Erreicht die Feldstärke das Koerzitivfeld $H = H_c$, ist die durch das magnetische Feld gelieferte Energie groß genug, um die Barriere zu überwinden. Alle magnetischen Momente klappen spontan um.
3. Für $H > H_c$ ist die Magnetisierung in Sättigung. Alle magnetischen Momente sind in Richtung der Feldstärke ausgerichtet. Es gilt: $M = M_s$.
4. Wird die magnetische Feldstärke wieder verringert, ändert sich die Potentiallandschaft in gleicher Weise, wie in 2. beschrieben. Beim Erreichen der negativen Koerzitivfeldstärke $H = -H_c$, führen alle magnetischen Momente eine spontane, kohärente Drehung in Richtung des externen Feldes aus.

Eine Ummagnetisierung entlang einer leichten Richtung verursacht folglich ein spontanes Umschalten des magnetischen Moments zwischen zwei zur magnetischen Feldstärke parallelen Richtungen. Dies ist auf zwei Energieminima zurückzuführen, die ohne angelegtes Feld gleichwertig sind. Bei Änderungen der Feldstärke wird je eines der beiden Energieminima stärker ausgeprägt. Ein spontaner Umklappprozess aller magnetischen Momente, der mit einer Zustandsänderung in das energetisch günstigere System einhergeht, ist mit der Überwindung einer Potentialbarriere verbunden. Die Größe dieser Barriere wird durch das Koerzitivfeld H_c beschrieben. Für eine ideal kohärente Drehung der Magnetisierung in einem sphärischen Partikel gilt der Zusammenhang $\mu_0 H_c = \frac{2K}{M}$. Für die in dieser Simulation verwendeten Konstanten beträgt die Koerzitivfeldstärke nach dieser Gleichung $H_c = 40 \frac{\text{mT}}{\mu_0}$. Aus der simulierten Hysterese des idealen kubischen Partikels geht ein nahezu doppelt so großer Wert $H_c = 75 \frac{\text{mT}}{\mu_0}$ hervor. Diese Abweichung ist auf die Formanisotropie des Nanowürfels zurückzuführen. Da die Würfelkanten leichte

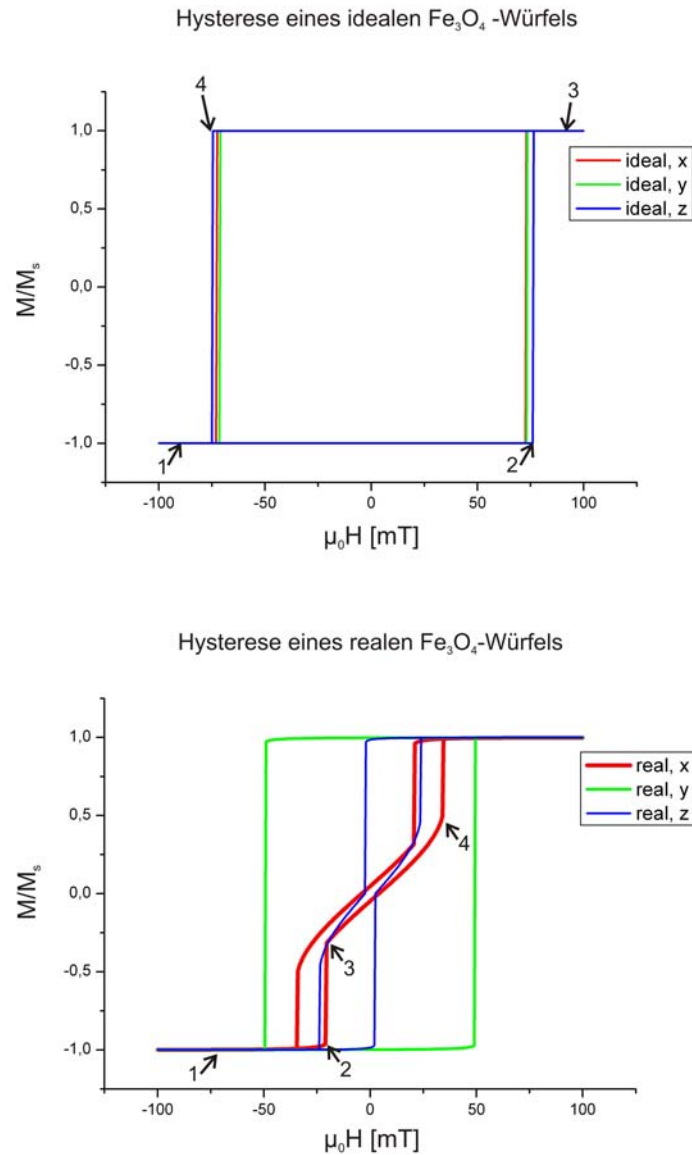


Abbildung 4.5.: Gegenüberstellung der simulierten Hysterese eines idealen Fe_3O_4 -Würfels (oben) und des realen Fe_3O_4 -Würfels aus Abb. 4.4 (unten). Die Simulation erfolgte mit der Software „OOMMF“. (Für weitere Erläuterungen siehe Text.)

Richtungen bezüglich der Kristallanisotropie darstellen, findet eine Ummagnetisierung bei höheren Feldstärken, im Vergleich zum sphärischen Partikel, statt.

Die Koerzitivfelder der simulierten Hysteresen weichen in x-, y-, und z-Richtung geringfügig um etwa $4 \frac{\text{mT}}{\mu_0}$ voneinander ab. Da das Probenobjekt jedoch in allen drei Raumrichtungen gleichwertig ist, basiert diese Abweichung auf einer Ungenauigkeit der Simulation.

Die simulierte Hystereseurve des rekonstruierten Partikels ist in dem unteren Graphen der Abb. 4.5 dargestellt. Eine Betrachtung der y-Richtung der Magnetisierung zeigt eine ähnliche Form zur Hysterese des idealen Partikels, hingegen sich die x- und z-Richtung unterscheiden. Dies ist auf die Formanisotropie zurückzuführen [44]. Da die Kantenlänge l_y größer ist als l_z und l_x , ist die Magnetisierung entlang der y-Richtung aufgrund der Formanisotropieenergie energetisch am günstigsten. Es handelt sich um eine leichte Richtung, wohingegen es sich bei den x- und z-Komponenten um mittelschwere bis schwere Richtungen handelt. Da in Bezug auf die kubische Kristallanisotropieenergie x, y und z gleichwertige leichte Richtungen sind, resultiert das unterschiedliche Verhalten der Magnetisierung allein aus der Formanisotropie.

Die y-Komponente der Magnetisierung unterscheidet sich im Vergleich zum idealen Partikel in einer um 33% reduzierten Koerzitivfeldstärke. Die Ursache dafür liegt vermutlich in den stark abgerundeten Ecken und Kanten des realen Würfels. Um den Einfluss zu prüfen, wurden die Ecken des idealen Würfels abgeflacht und eine Hysterese simuliert. Die Simulation bestätigte den Zusammenhang, da sie eine Verringerung der Koerzitivfeldstärke um etwa 25% zeigte. Um den Einfluss der Partikelgröße durch eine Simulation zu bestimmen, wäre eine weitere mehrwöchige Simulation notwendig, die im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich war.

Im Folgenden wird die Magnetisierung in eine schwere Richtung anhand vier markanter Bereiche erläutert. Da die physikalische Ursache der Hysterese für beide schweren Richtungen gleich ist, bezieht sich die Erläuterung zunächst auf die x-Richtung (rote Kurve). Der Unterschied zwischen der Hysterese in x- und z-Richtung wird im Anschluss diskutiert.

1. Bei großen negativen magnetischen Feldstärken H sind alle magnetischen Momente entlang der schweren Richtung ausgerichtet. Die durch das magnetische Feld gelieferte Zeeman-Energie überwiegt die ungünstige Formanisotropieenergie, die durch die Ausrichtung der magnetischen Momente in eine schwere Richtung aufgebracht werden muss. Es gilt: $M = -M_s$.
2. Wird die magnetische Feldstärke verringert, zeigt die Magnetisierung eine sprunghafte Änderung bei $\mu_0 H = -21 \text{ mT}$, die mit der Überwindung einer Energiebar-

riere einhergeht. Die magnetischen Momente führen dabei eine spontane kohärente Drehung um etwa 73° in Richtung der leichten y-Achse aus. Der Rotationswinkel ergibt sich aus der Erkenntnis, dass die Magnetisierung in x-Richtung auf 30% gesunken ist. Durch den einfachen Zusammenhang $\cos\alpha = 0,3$ lässt sich der Rotationswinkel α berechnen. Die Orientierung in eine leichte Richtung ist bei kleineren Feldstärken energetisch günstiger, da der Beitrag der Zeeman-Energie geringer wird und die Formanisotropieenergie einen größeren Einfluss bekommt.

3. Die magnetischen Momente werden weiter kontinuierlich aus der schweren Richtung herausgedreht. Je kleiner die Feldstärke, desto weiter richten sich die magnetische Momente durch kohärente Drehung in die leichte y-Richtung aus, bis die Magnetisierung schließlich vollkommen in die leichte Richtung orientiert ist. Erhöht man das externe Feld, wird der Einfluss der Zeeman-Energie wieder bedeutender. Die Magnetisierung dreht sich nun aus der leichten Richtung heraus.
4. Erreicht die Feldstärke den Wert $34 \frac{\text{mT}}{\mu_0}$, findet eine Zustandsänderung des Systems statt. Die extern zugeführte Energie ist ausreichend für die Überwindung einer Potentialbarriere in einen energetisch günstigeren Zustand. Alle magnetischen Momente führen spontan eine kohärente Rotation in die Richtung des externen Feldes aus. Die Magnetisierung erreicht die Sättigung in schwerer Richtung. Es gilt $M = M_s$.

Variiert man die Feldstärke in umgekehrter Richtung, unterliegt die Magnetisierungsänderung den gleichen physikalischen Effekten, sodass die Hysterese insgesamt symmetrisch ist.

Ein wesentlicher Unterschied der Hysterese in x- und z-Richtung besteht in der Feldstärke, bei der die Magnetisierung eine sprunghafte Änderung aufweist. Da die Kanten in x-Richtung die geringste Länge aufweisen, ist die Magnetisierung in dieser Orientierung energetisch am ungünstigsten.

Die Potentialbarriere zwischen dem Zustand der Magnetisierung in schwerer und dem in leichter Richtung ist für die x-Richtung kleiner als für die z-Richtung. Ein Großteil der magnetischen Momente zeigt eine spontane Umorientierung von der schweren in die leichte Richtung daher bei -im Vergleich zur z-Richtung- stärkeren Feldern. Der Beitrag der Formanisotropie ist folglich in x-Richtung am größten, sodass für die Ummagnetisierung in die schwere Richtung eine höhere Zeeman-Energie benötigt wird.

Der Einfluss der Partikelform auf das magnetische Verhalten ist anhand der Simulation von Einzelpartikelhysteresekurven deutlich geworden. Sowohl die abgerundeten Kanten als auch die leicht unterschiedlichen Kantenlängen des rekonstruierten Nanowürfels füh-

ren zu Änderungen der magnetischen Hysterese. Obwohl die y-Kante nur etwa 7-14% größer ist als die dazu senkrechten Richtungen, ist die Magnetisierung in y-Richtung energetisch deutlich günstiger. In Zukunft sollten Hysteresekurven an ein und demselben Partikel gemessen werden, um das Ergebnis der Simulation zu verifizieren.

4.1.1.3. FePt₃-Nanowürfel

Die Kantenlänge der monodispersen FePt₃-Nanowürfel beträgt 8 ± 1 nm. Mittels der Elektronentomographie wurde die Morphologie der Würfel untersucht. Die Kippserie wurde in einem Winkelbereich von -64° bis 61° im Abstand von 1° -Schritten aufgenommen.

In Abb. 4.6 ist ein Vergleich der Projektion im TEM-Modus (a) mit der Isofläche der dreidimensionalen Rekonstruktion in der xy-Ebene (b) abgebildet. In der xy-Ebene sind kaum Unterschiede zwischen Original und Rekonstruktion erkennbar. Die z-Richtung ist nur schwer interpretierbar, da der auflösungsbeschränkende Faktor aufgrund des recht großen, fehlenden Winkelbereichs nach Gleichung 2.6 1,4 beträgt. Die Auflösung in der xy-Ebene beträgt $d_{x,y} = 1$ nm, sodass in z-Richtung eine Auflösung von $d_z = 1,4$ nm anzunehmen ist. Da die Nanowürfel im Mittel eine Kantenlänge von 8 nm haben, ist die Ungenauigkeit in z-Richtung etwa 20%.

Abb. 4.7 zeigt einzelne Partikel in der xy-Ebene, sowie die z-Richtung in einer Seitenansicht. Es handelt sich jeweils um die orangefarbig markierten Partikel in der eingefügten Grafik niedriger Vergrößerung. In Abb. 4.7a und b ist eine Draufsicht (links) sowie eine Seitenansicht (rechts) von einem Partikel dargestellt. Die Kanten dieses Würfels weisen in allen Raumrichtungen die Länge $l = 8 \pm 1$ nm auf. Die beiden in Abb. 4.7c und d dargestellten Partikel weisen sehr unterschiedliche Kantenlängen in den drei Raumrichtungen auf. In z-Richtung scheinen diese Partikel elongiert. Vermutlich ist die verminderte Auflösung in z-Richtung die Ursache für eine verzerrte Rekonstruktion. Da jedoch nicht alle rekonstruierten FePt₃-Partikel diese Elongation aufweisen, ist es schwer zu beurteilen, ob es sich dabei um die reale Morphologie oder um Artefakte handelt.

Eine Fehlerquelle, die zusätzlich zum fehlenden Winkelbereich ermittelt wurde, resultiert aus Beugungseffekten. Die Tomographie-Messung der FePt₃-Nanowürfel zeigte trotz der Aufnahme im Rastermodus Beugungskontraste. Dies ist auf Beugungsreflexe höherer Ordnung zurückzuführen, die im großen Winkel gestreut werden und so in den HAADF-Detektor gelangen. Abb. 4.8 stellt zwei aufeinander folgende Bilder einer Bildserie dar, deren Kippwinkel sich um 1° unterscheiden. Es ist deutlich zu erkennen, dass zwei Partikel ihren Kontrast aufgrund von Beugungseffekten ändern. So erfüllt das rot markierte Partikel in der linken Abbildung die Bragg-Bedingung. Das mit dem blauen Pfeil markierte Partikel zeigt hingegen in der rechten Abbildung einen starken Beugungskontrast. Der unterschiedliche Kontrast führt zu Schwierigkeiten in der Kreuzkorrelation. Dadurch ist die Ausrichtung der einzelnen Bilder ungenauer. Eine Ungenauigkeit von wenigen Pixeln führt bei der hier vorliegenden Pixelgröße von 0,29 nm zu einer Reduzierung der Auflösung um etwa 1 nm. Der Beugungskontrast ist durch eine kleinere Kameralänge zu verringern, jedoch geht dies mit einem kleineren Signal-zu-Rausch Verhältnis einher.

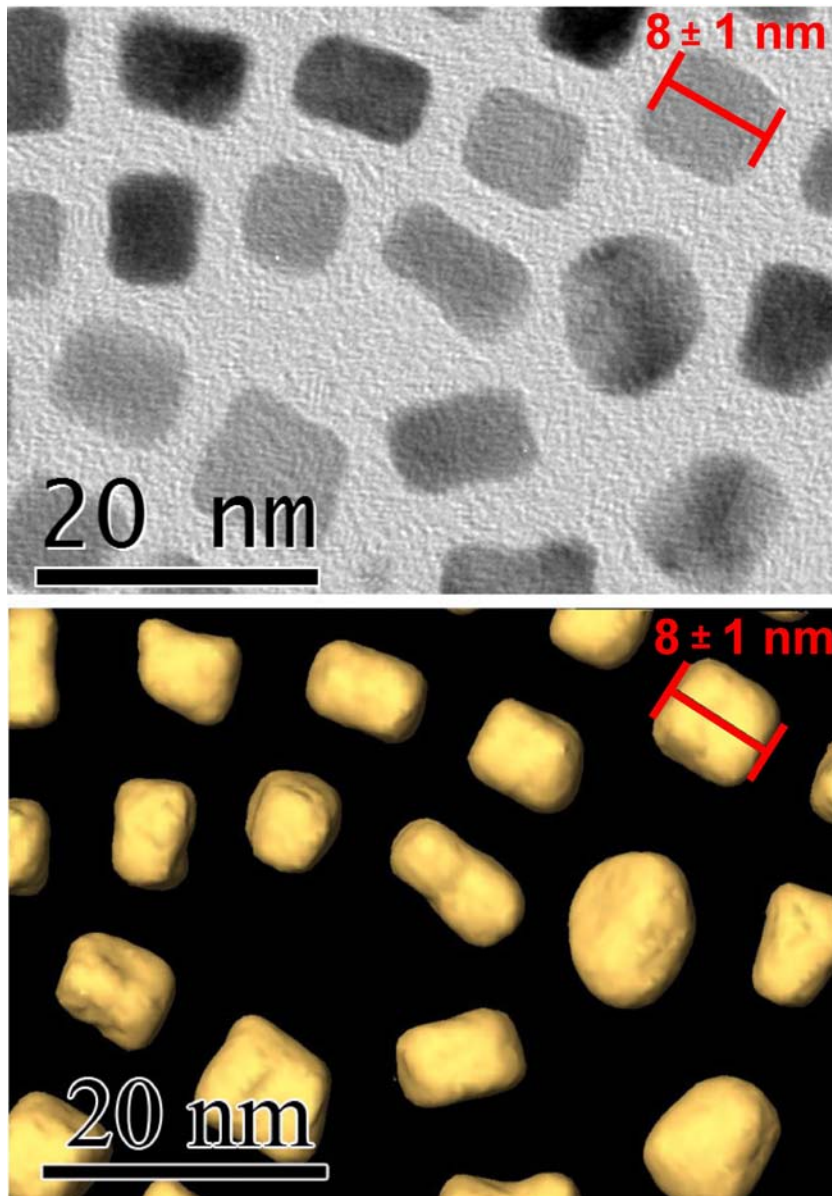


Abbildung 4.6.: Vergleich von realer Abbildung und Projektion der Rekonstruktion. TEM-Abbildung einiger FePt_3 -Partikel (oben). Rekonstruktion des gleichen Bereichs in der xy -Ebene dargestellt (unten).

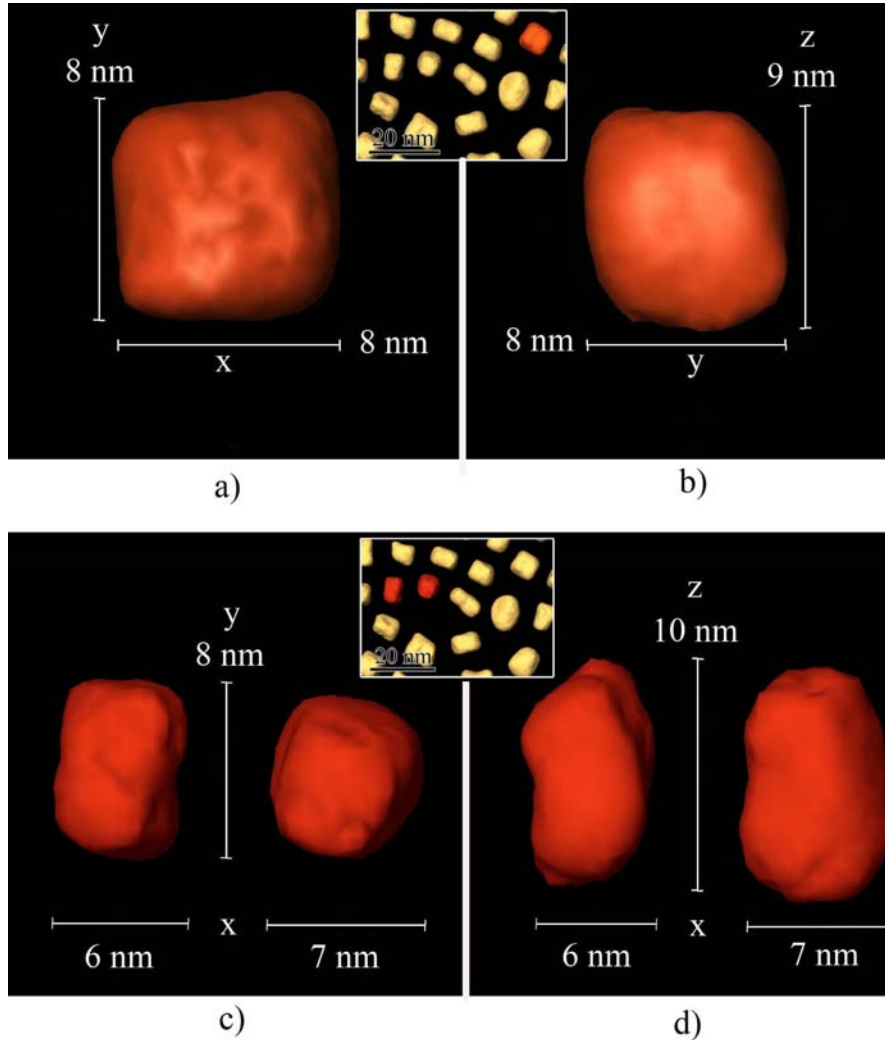


Abbildung 4.7.: Einzelne FePt_3 -Partikel aus verschiedenen Blickwinkeln betrachtet. Es handelt sich jeweils um die orangefarbig markierten Partikel in der eingefügten Grafik niedriger Vergrößerung. a) Draufsicht (xy -Projektion) b) Seitenansicht (yz -Projektion) eines nahezu kubischen Partikels, c) Draufsicht (xy -Projektion) der zwei markierten Partikel d) Seitenansicht (xz -Projektion) der verzerrten Partikel

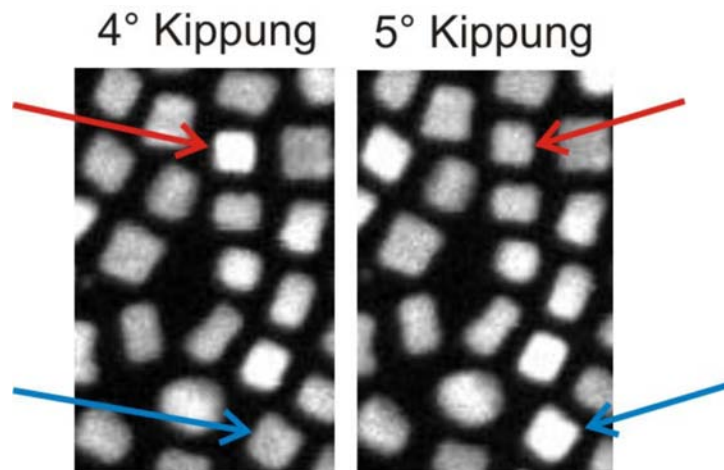


Abbildung 4.8.: Zwei aufeinander folgende Bilder einer Kippserie zeigen unterschiedlichen Kontrast. Die verschiedenfarbigen Pfeile deuten jeweils gleiche Partikel an. Das mit dem roten Pfeil markierte Partikel zeigt im linken Bild einen hohen Kontrast. Wird die Probe um nur 1° weiter gekippt, sinkt der Kontrast des rot markierten Partikels. Das mit dem blauen Pfeil angezeigte Partikel ist nun kontrastreich.

Ein weiteres Ziel bestand darin herauszufinden, ob eine homogene Verteilung der Elemente Eisen und Platin vorliegt. Publikationen zeigen, dass in platinreichen Legierungen vorzugsweise Platinsegregation an der Oberfläche vorzufinden ist [45, 46]. Dies bedeutet wenige Monolagen Platin am Rand eines Partikels und eine monotone Platinabnahme in den angrenzenden Atomlagen. Abweichungen der Elementzusammensetzung an der Oberfläche führen aufgrund uniaxialer Oberflächenanisotropie zu veränderten magnetischen Eigenschaften. Zum anderen ist die Oberfläche für die Partikel als möglicher Katalysator von Bedeutung. Eine Akkumulation von Platin an der Oberfläche führt zu besseren katalytischen Eigenschaften. Platin hat die Ordnungszahl 78, Eisen besitzt eine Kernladungszahl von 26. Da die Ordnungszahl quadratisch in den Bildkontrast eingeht, sollte der Kontrastunterschied zwischen diesen beiden Elementen prinzipiell sichtbar sein.

Die mit dem Tecnai F20 durchgeführte Tomographie zeigt keine Inhomogenitäten bezüglich der Eisen-Platin Verteilung. Eine inhomogene Verteilung ist jedoch aufgrund der beschränkten Auflösung erst dann sichtbar, wenn eisen- bzw. platinreiche Regionen mit einem Volumen größer als $1,5 \text{ nm}^3$ auftreten. Ein weiterer Versuch, Informationen zur Elementverteilung in Eisenplatin-Legierungen zu erhalten, wurde durch die Aufnahme von Fokussierreihen im TEAM vorgenommen. Eine Beschreibung dieses Vorgehens ist in Kapitel 4.2 zu finden.

Die Ergebnisse der FePt₃-Nanowürfel zeigen die Grenzen der Tomographie mit dem Tecnai F20. Die Tomographie kann qualitativ die Form der Nanowürfel offenbaren, jedoch ist die z-Richtung aufgrund von Elongationseffekten und einer daraus folgenden Ungenauigkeit von 20% nur schwer interpretierbar. Diese Effekte werden umso bedeutender, je kleiner das untersuchte Partikelsystem ist. Der maximale Kippwinkel beträgt in eine Drehrichtung lediglich 64°, was sich in einer auffälligeren Elongation in z-Richtung, im Vergleich zu den anderen untersuchten Partikelsystemen, bemerkbar macht. Des Weiteren trägt der vorhandene Beugungscontrast zu einer Reduzierung der Auflösung bei.

Fazit zur Tomographie an Nanowürfeln: Die Morphologiebestimmung verschiedener würfelförmiger Nanostrukturen mit der Kantenlänge 5 – 100 nm zeigte die Notwendigkeit der Tomographie. 2D Projektionen täuschen nahezu perfekte Würfel vor, die in einer 3D-Rekonstruktion große Abweichungen zum Ideal aufweisen. Die untersuchten Fe_{3-x}Cu_xO₄-Partikel weisen beispielsweise eine rechteckige Form auf. Die Eisenoxid- und FePt₃-Partikel zeigen stark abgerundete Kanten. Ein Vergleich der simulierten magnetischen Hysterese eines idealen und realen Partikels veranschaulichte den Einfluss der Form auf magnetische Eigenschaften.

Bei größeren Nanostrukturen (> 20 nm) liefert die Tomographie ebenfalls wichtige Informationen zur Oberflächentopographie. Bei kleineren Strukturen kann die beschränkte Auflösung zu einer fehlerhaften Topographiebestimmung führen.

Die Durchführung einer Tomographie empfiehlt sich insbesondere dann, wenn die Größenverteilung der Nanowürfel groß ist, da in diesem Fall die Partikelhöhe mit großer Wahrscheinlichkeit variiert.

4.1.1.4. Multifunktionale hantelartige Ag-Fe-Nanopartikel

Die Ag-Fe-Partikel aus der Gasphase weisen aufgrund des ferromagnetischen Eisenanteils sowie des antibakteriellen Silbers multifunktionale Eigenschaften auf. Die Längenausdehnung der Partikel beträgt in x-Richtung etwa 30 nm und in y-Richtung zirka 20 nm.

Abb. 4.9 zeigt TEM-Aufnahmen der Partikel unmittelbar nach der Synthese und einige Monate später. Die frisch präparierten Partikel weisen eine hantelartige Morphologie auf, wobei ein facettiertes Fe/Fe_xO_y-Partikel und ein ebenso facettiertes Ag-Partikel eine Grenzfläche bilden (Abb. 4.9c). Eine TEM-Abbildung, die nach einigen Monaten der Lagerung an Luft aufgenommen wurde, ist in Abb. 4.9d dargestellt. Es fällt auf, dass die Partikelmorphologie im Vergleich zum frisch präparierten Partikel verändert ist. Eine schematische Darstellung in Abb. 4.9a und b dient zur besseren Erkennbarkeit der verschiedenen Phasen.

Eine elementspezifische Analyse erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX), die von Anna Elsukova (AG Farle, Universität Duisburg-Essen) durchgeführt wurde. Das Ergebnis dieser Analyse ermöglicht die Zuordnung der Fe/Fe_xO_y- und Ag-Phasen in Abb. 4.9. Die Nachweisgrenze der EDX Messung liegt bei einer Atomkonzentration von etwa 2%.

In dem durch Linienabrasterung spektroskopierten Silberteil wurde kein Eisen nachgewiesen. Ebenso verhält es sich für den Fe/Fe_xO_y-Teil, indem kein Silber nachgewiesen werden konnte. Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, den Gehalt der Komponenten in einer Legierung durch die Gitterkonstante zu bestimmen. Die sogenannte Vegardsche Regel besagt, dass sich die Gitterkonstante in Mischkristallen linear mit der Zusammensetzung ändert [47].

Die Gitterkonstante im kubisch flächenzentrierten (engl. face centered cubic, fcc) Silberteil wurde zu $a = 4,087 \text{ \AA}$ bestimmt und zeigt daher eine Übereinstimmung mit dem Literaturwert, der für reines Silber $a = 4,085 \text{ \AA}$ beträgt. Eisen liegt bei Raumtemperatur als α -Eisen vor. Es kristallisiert im kubisch raumzentrierten (engl. body centered cubic, bcc) Gitter mit dem Gitterparameter $a = 2,867 \text{ \AA}$. Bei dem hier untersuchten Fe/Fe_xO_y handelt es sich um eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur mit der Gitterkonstante $a = 2,9 \text{ \AA}$ [34]. Da sowohl γ -Fe₂O₃ als auch Fe₃O₄ in der bcc-Struktur kristallisieren und die gleiche Gitterkonstante aufweisen, war eine Unterscheidung mittels TEM-Analyse hier nicht möglich. Es gibt somit keine Hinweise auf eine Mischung von Silber- und Eisen. Die Phasenseparation basiert auf der positiven Mischungsenthalpie von Ag-Fe-Legierungen, die nach [48] $H = 28 \text{ kJ/mol}$ beträgt.

Nach einigen Monaten zeigen die Partikel Alterserscheinungen in Form von Segregation. Des Weiteren ist der Eisenteil vollkommen oxidiert. Zum einen haben sich der Silber- und Eisenoxidteil sämtlicher Partikel voneinander entfernt, zum anderen findet

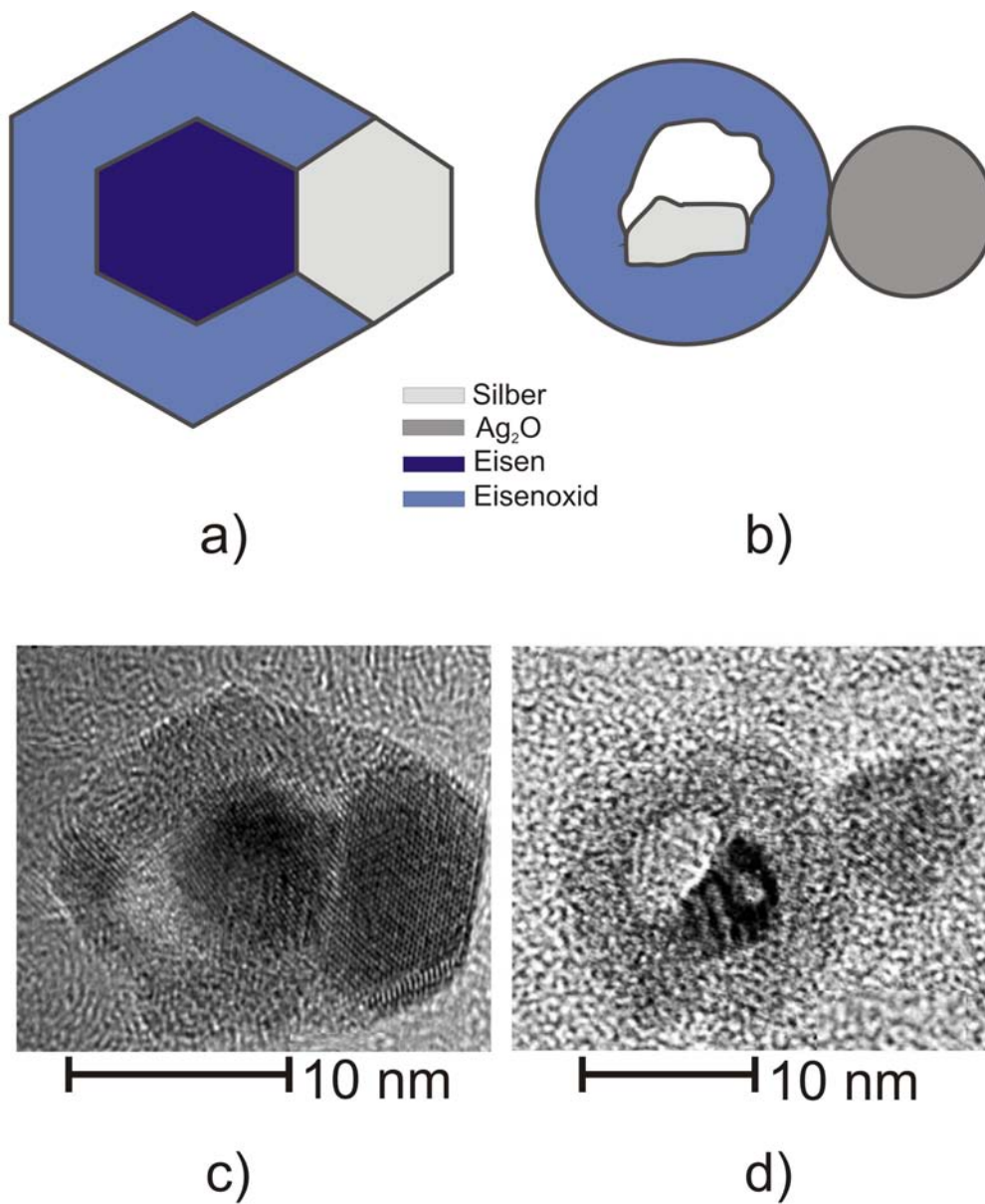


Abbildung 4.9.: Alterungsprozess von Ag-Fe a) frisch präpariertes Partikel schematisch, b) gealtertes Partikel schematisch, c) TEM-Aufnahme des frisch präparierten Ag-Fe, d) TEM-Aufnahme des Ag-Fe nach einigen Monaten (c und d aus [34]). Der Eisenoxidteil besteht entweder aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder aus Fe_3O_4 . Eine strukturelle Unterscheidung mittels TEM ist nicht möglich.

man Silber, das sich am Ort eines Eisenoxidteils befindet. Abb. 4.9d zeigt, dass aus einer zweidimensionalen Abbildung der Partikel nicht erkennbar ist, ob sich das Silber-Partikel außerhalb oder innerhalb des Eisenoxids befindet. Außerdem zeigt sich ein kontrastarmer Bereich im Zentrum des Eisenoxids, der vermutlich durch eine Verarmung von Eisenoxid an dieser Stelle verursacht wird.

Somit erwies sich eine tomographische Aufnahme als hilfreich. Die Tomographie wurde am TEAM 1 bei einer Beschleunigungsspannung von 80 keV durchgeführt. Diese geringe Elektronenenergie wird aufgrund der Strahlempfindlichkeit und der Aufnahme von zwei Tomogrammen, was eine höhere Strahlenbelastung bedeutet, gewählt. Ein Nachteil der niedrigen Beschleunigungsspannung ist ein höheres Signal-zu-Rausch Verhältnis und eine damit verbundene reduzierte Auflösung.

Zunächst wurde das Partikel parallel zur Partikelachse um $\pm 62^\circ$ gedreht. Dabei wurden Projektionen im Abstand von 2° aufgenommen. Mittels der dreidimensionalen Rekonstruktion wurde die Position des Silbers in der Eisenoxidhülle identifiziert. Des Weiteren wurde ein Hohlraum in dieser Hülle ersichtlich, der den kontrastarmen Bereich in der 2D TEM-Abbildung (Abb. 4.9d) verursacht. In Abb. 4.10 ist die Rekonstruktion aus verschiedenen Projektionswinkeln dargestellt. Dazu wurde diese nacheinander parallel als auch senkrecht zur Partikelachse rotiert. Die Drehrichtung ist durch den Pfeil angezeigt. Es wird deutlich, wie stark sich die zweidimensionalen Projektionen unterscheiden. So ist der Hohlraum beispielsweise nur aus sehr wenigen Richtungen zu erkennen.

Der unterschiedliche Kontrast der drei separierten Phasen Silber, Eisenoxid und Silberoxid wird in Abb. 4.11 sehr deutlich, indem ein Linienprofil durch das Partikel parallel zur langen Achse gelegt wurde. Aufgrund der $Z^{1.7}$ -Abhängigkeit des Kontrastes kann der größte Kontrast dem Silber ($Z_{Ag}=47$), der mittlere Grauwert dem Silberoxid ($Z_O=8$) und demnach der schwächste Kontrast dem Eisenoxid ($Z_{Fe}=26$ und $Z_O=8$) zugeordnet werden. Die Rekonstruktion gibt somit Aufschluss über die chemische Verteilung in drei Dimensionen. Der Einbruch des Silber-Signals ist auf eine Silber-verarmte Zone in diesem Bereich zurückzuführen.

Die Partikelauflösung ist aufgrund des geringen Strahldurchmessers ($\approx \text{sub}\text{\AA}$) des TEAM 1 in der xy-Ebene besser als 1 nm. Dies geht aus einer Schnittserie durch das rekonstruierte Volumen hervor. In Abb. 4.12 sind Schnitte durch das Objektvolumen in der xy-, xz- und yz-Ebene dargestellt. Es ist zu erkennen, dass neben dem Partikel auch Teile des Kohlenstoffsubstrats in der dreidimensionalen Rekonstruktion abgebildet werden. Bei den intensitätsstarken Objekten in der xy-Ebene unterhalb des Ag-Fe-Partikels, handelt es sich um Graphit-Partikel, die im Kohlenstofffilm vorhanden sind. Diese sind kleiner als 1 nm. Der Abstand der Graphit-Partikel zur Ag-Fe-Unterseite ist ein Maß für die Filmdicke auf den verwendeten TEM-Kupfernetzchen. Diese beträgt demnach mindestens 12 nm. Diese Information ist interessant für atomar aufgelöste TEM, da sich eine

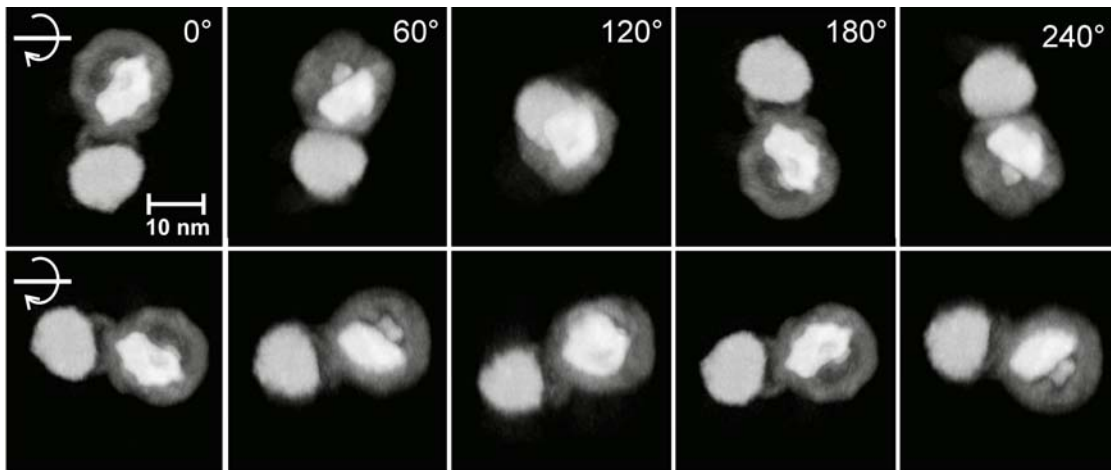


Abbildung 4.10.: Verschiedene Projektionen der dreidimensionalen Rekonstruktion eines gealterten Ag-Fe-Partikels. Das rekonstruierte Ag-Fe-Partikel wurde entlang zweier Achsen gedreht. Im oberen Bild wurde das Partikel senkrecht und im unteren Bild parallel zur Partikelachse rotiert. Die Drehrichtung ist durch den Pfeil angezeigt. Die verschiedenen Projektionen wurden im Abstand von 20° aufgenommen. Die einzelnen Projektionen unterscheiden sich zum Teil stark, sodass die Notwendigkeit einer Tomographie deutlich wird. Verschiedene Blickwinkel offenbaren die tatsächliche Form des Partikels.

große Filmdicke negativ auf die Auflösung auswirkt. Abb. 4.12 zeigt ebenfalls den Effekt der Missing Wedge, der anhand unscharfer Partikelränder in z-Richtung zu erkennen ist.

Das Tomographie-Ergebnis liefert Ansätze zur Aufklärung des Alterungsprozesses dieser Partikel, die im Folgenden beschrieben werden.

Die Ursache der Segregation von Ag-Fe liegt in der Lagerung an Luft mit hohem Feuchtigkeitsgehalt, sodass eine Oxidation nicht vermeidbar ist. Bei der hier beobachteten Morphologieänderung der Fe/ Fe_xO_y -Phase handelt es sich um den nanoskaligen Kirkendall-Effekt [49, 50]. Dieser beschreibt die Bildung von Hohlräumen in mehrphasigen Nanopartikeln durch unterschiedliches Diffusionsvermögen an den Phasengrenzflächen.

Die Ursache für die Entstehung des Hohlraums im Eisenoxidpartikel ist die Diffusion von Eisenkationen zur Oberfläche des Partikels, aufgrund der hohen Oxidationsaffinität von Eisen. Eine gleichzeitige Diffusion von Fehlstellen zum Zentrum des Partikels gleicht diesen Materialtransport aus. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Eisenoxid ist geringer als die des reinen Eisens, sodass ein größerer Anteil Eisen nach außen diffundiert als Eisenoxid ins Partikelinnere.

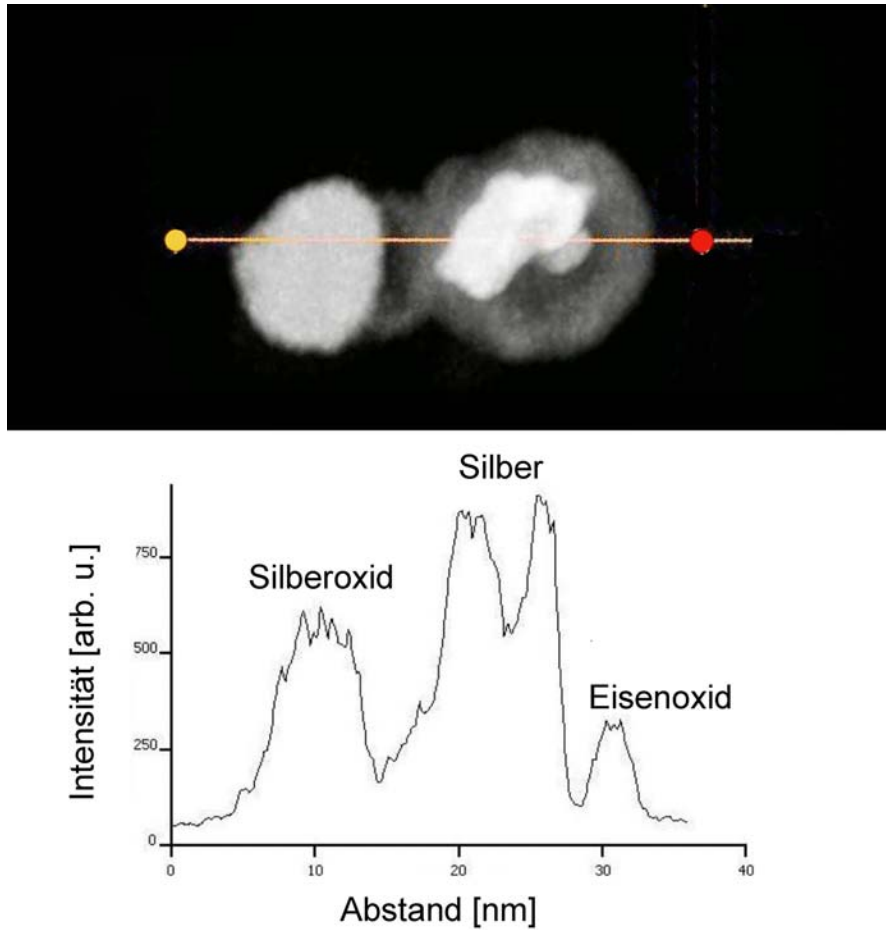


Abbildung 4.11.: Intensitätsverlauf entlang einer Linie durch das rekonstruierte Partikel. Der unterschiedliche Kontrast gibt Aufschluss über die chemische Verteilung. Der hellgraue Kontrast zeigt den Silberteil. Die Schale um diesen besteht aus Eisenoxid. Bei dem Partikel mittleren Kontrastes handelt es sich um Silberoxid.

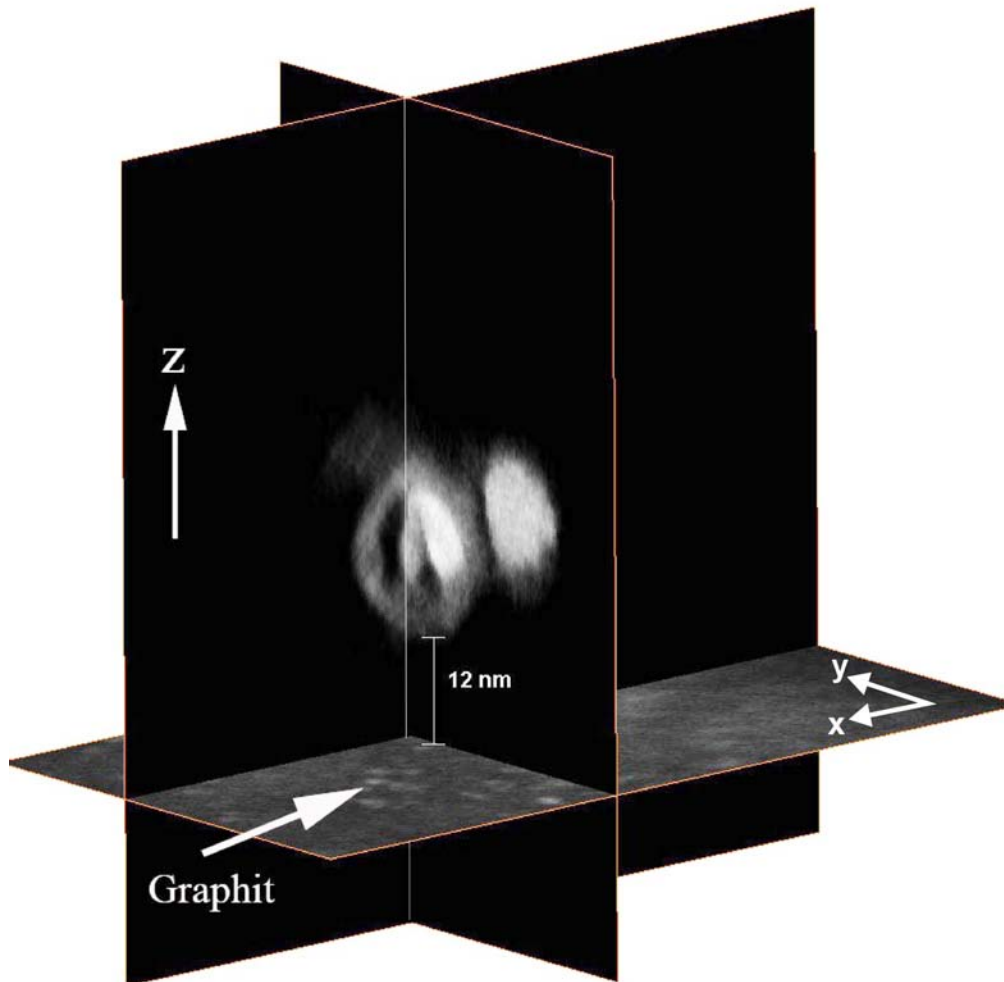


Abbildung 4.12.: Schnittebenen xy , xz und yz durch das Rekonstruktionsvolumen der Ag-Fe-Tomographie. Die xy -Ebene zeigt weniger als 1 nm große Graphit-Partikel im Kohlenstofffilm. In z -Richtung ist die Missing Wedge anhand der unscharfen Partikelränder zu erkennen. Der Abstand der Graphit-Partikel zur Partikelunterseite beträgt 12 nm.

Die Bildung der Hohlräume wird für kolloidale Eisenpartikel beobachtet und wurde bereits in Abhängigkeit von Temperatur und Partikelgröße untersucht [51].

Da man diesen Effekt nicht in allen Eisen-basierten Nanosystemen findet, scheint die Kristallisation ebenfalls Einfluss auf den Prozess zu haben. Möglicherweise begünstigen polykristalline Bereiche die Diffusion des Eisens nach außen und somit die Entstehung des Hohlraums.

Die Ursache für die Diffusion der Silberatome ist nicht eindeutig. Es ist denkbar, dass einzelne Silberatome auf dem Substrat deponiert waren und in das Partikelinnere diffundiert sind. Möglicherweise war auch ein geringer Anteil ($<2\%$) Ag in dem Fe/Fe_xO_y-Teil enthalten, der in Verbindung mit dem Oxidationsprozess im Partikelinneren segregiert ist. Eine weitere Vermutung ist die Diffusion von Silber durch die Ag/Fe_xO_y-Grenzfläche in den Eisenoxidteil. Ein experimenteller Nachweis konnte jedoch bisher nicht erfolgen. Die Silberatome, die in den Eisenteil des Partikels diffundieren, sind nicht oxidiert. Vermutlich oxidieren zunächst alle Eisenatome, da Eisen eine höhere Oxidationsaffinität besitzt als Silber. Der Silberteil ist somit in einer Hülle aus Eisenoxid vor Oxidation geschützt. Dem entgegen oxidieren die Silberatome, die direkt von Luft umgeben sind.

Neben der Analyse der Morphologieänderung steht ein technischer Aspekt im Vordergrund. Die Ag-Fe-Partikel eignen sich aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnung in x- und y-Richtung dazu, die Tomographie für verschiedene Drehachsen zu vergleichen. Somit wurde zusätzlich zur ersten Kippserie (A) mit der Drehachse parallel zur Partikelachse eine zweite Serie aufgenommen. Dazu wurde die Probe um $\gamma = 90^\circ$ in der xy-Ebene gedreht. In der zweiten Kippserie (B) ist die Drehachse senkrecht zur Partikelachse orientiert. Der gemessene Winkelbereich beträgt $-58^\circ - 64^\circ$ mit einem Winkelinkrement von 2° .

Rekonstruiert man die einzelnen Kippserien separat, erkennt man einen deutlichen Unterschied in der Form. Abb. 4.13 zeigt das Ergebnis beider Kippserien. Ein Vergleich der zweidimensionalen Projektionen bei 0° weist einen Unterschied in der Partikelform auf (Abb. 4.13a und b). Diese Aufnahmen unterscheiden sich insofern, als dass die Probe in b) um 90° in der xy-Ebene gegenüber a) gedreht ist. Die x-Ausdehnung des Partikels scheint in b) gestaucht, wohingegen die y-Richtung im Vergleich zu a) gestreckt ist. Eine erste Idee zur Erklärung dieses Unterschiedes sind Strahlschäden, da die Abbildung in b) nach der Aufnahme einer Kippserie entstanden ist. Da das Partikel in b) in x-Richtung 4% gestaucht und in y-Richtung 4% gestreckt ist, liegt es jedoch nahe, dass ein Fehler in der Kalibrierung der Bildgröße zu vermuten ist. Da die Pixelgröße $0,143 \text{ nm}/\text{Pixel}$ beträgt, äußert sich die Abweichung in einer Änderung der Pixelgröße zu $0,137 \text{ nm}/\text{Pixel}$. Dieser Effekt überträgt sich auf die Rekonstruktionen, die im unteren Teil der Abbildung

dargestellt sind. In Rekonstruktion A (Abb. 4.13c) ist die Ausrichtung der Kippachse parallel und in Rekonstruktion B (Abb. 4.13d) senkrecht zur Partikelachse.

Des Weiteren fällt auf, dass die Eisenoxid- und Silberoxid-Phasen in c) eine Verbindung aufweisen, hingegen sie in d) voneinander getrennt erscheinen. Dies ist im Wesentlichen auf den geringen Massendickenkontrast im Grenzflächenbereich zurückzuführen. Da sich nur wenige Eisenoxidpartikel in der Grenzfläche befinden, ist die Intensität in der Abbildung sehr gering. Liegt die Drehachse parallel zum Partikel, ist die Grenzfläche zu keinem Zeitpunkt von einem anderen Teil des Partikels überdeckt. Das große Signal des Silber- und Silberoxids übersteuert die Grenzflächenintensität hingegen bei senkrechter Orientierung der Drehachse. Ein weiteres Problem stellt die Kontamination dar, die sich mit Dauer der Elektroneneinstrahlung verstärkt. Der Grauwert der Kontamination gegen Ende der zweiten Kippserie ist ähnlich zu dem Grauwert der Grenzfläche, was ebenfalls ein Grund für die fehlende Grenzfläche in Rekonstruktion B ist.

Dieses Ergebnis zeigt die Bedeutung eines Doppelkipphalters, da diese Schwierigkeiten ohne die Aufnahme einer zweiten Kippserie kaum zu bemerken sind. Die Auflösung der Ag-Fe-Rekonstruktion beträgt 1 nm, wobei die Genauigkeit aufgrund der fehlerbehafteten Kalibrierung auf 1,5 nm beschränkt wird. Des Weiteren wurde die große Relevanz der parallelen Orientierung der Drehachse zur langen Partikelachse deutlich.

Die Tomographie des Ag-Fe-Partikels hat gezeigt, dass es im Rastermodus aufgrund des Z-Kontrastes möglich ist, die chemische Verteilung in drei Dimensionen zu bestimmen, wenn es sich um ein mehrphasiges System handelt. Die Lokalisierung der verschiedenen Phasen ist entscheidend für die physikalische Interpretation des Alterungseffektes der untersuchten Ag-Fe-Partikel.

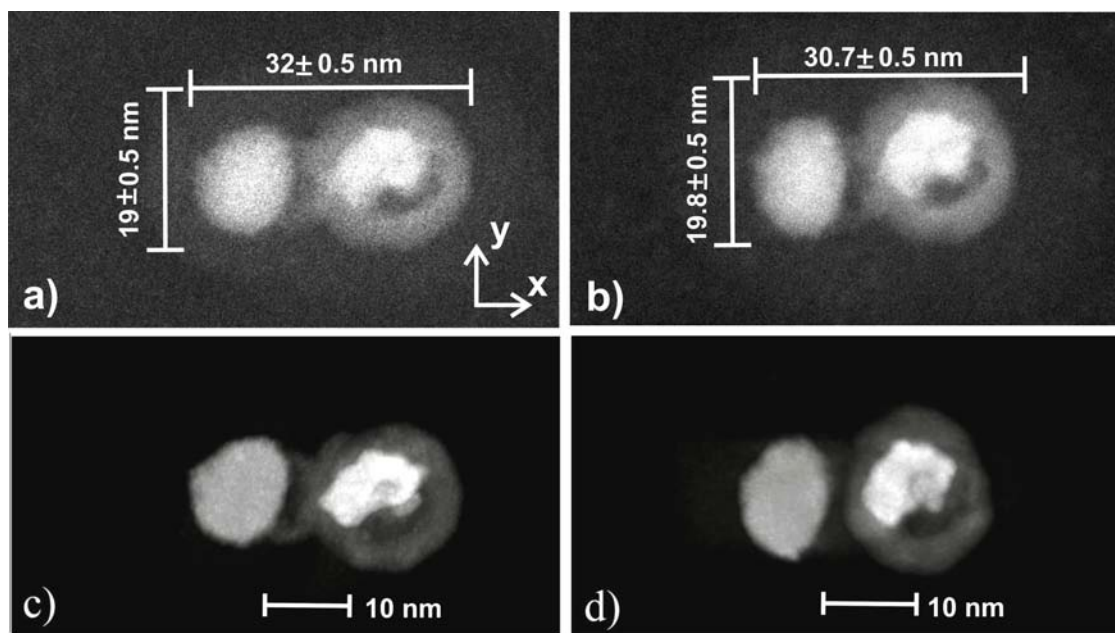


Abbildung 4.13.: a) 2D-STEM-Aufnahme des Ag-Fe-Partikels. b) 2D-STEM-Aufnahme des gleichen Partikels, das 90° in der xy -Ebene gedreht ist. c) Rekonstruktion der Kippserie A. Die Aufnahme der Kippserie erfolgte bei einer Drehung parallel zur langen Partikelachse. d) Rekonstruktion der Kippserie B. Die Rekonstruktion basiert auf einer Kippserie mit Drehung senkrecht zur langen Partikelachse.

4.1.2. Korrelation von Form und Wachstumsrichtung in InAs-Nanodrähten

Die InAs-Nanodrähte haben einen Durchmesser zwischen 30 nm und 120 nm bei einer Länge von wenigen Mikrometern. Eine strukturelle Charakterisierung, die den Zusammenhang zwischen der Wachstumsrichtung, Defekten sowie dem Querschnitt beinhaltet, wurde mittels zweidimensionaler TEM und konventioneller Elektronentomographie erzielt.

Eine Strukturaufklärung erfolgte durch hochauflösende TEM-Aufnahmen und die Analyse von Beugungsbildern [52]. Die untersuchten Nanodrähte kristallisieren folglich in der Zinkblende- als auch Wurtzitstruktur. Weitere strukturelle Unterschiede sind in Abb. 4.14, unter Berücksichtigung der Orientierung zum Substrat, dargestellt. Ein entscheidender Unterschied besteht in der Wachstumsrichtung, die sich aus dem Beugungsmuster verschiedener Nanodrähte ergibt. Etwa 90% der Nanodrähte sind entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtung senkrecht zum Substrat gewachsen und werden im Folgenden als Typ I bezeichnet. Die Synthese der Nanodrähte mit $\langle 001 \rangle$ -Wachstumsrichtung wird bevorzugt, da diese planare Defektfreiheit aufweisen. Ein nicht unbeachtlicher Teil der Nanodrähte weist die Wachstumsrichtung $\langle 111 \rangle$ (Typ II) oder $\langle -1-12 \rangle$ (Typ III) auf. Die kristallographischen Richtungen des Typ II und Typ I schließen einen Winkel von $54,74^\circ$ ein. Die Nanodrähte vom Typ III wachsen unter einem Winkel von $54,74^\circ$ in Bezug zum Substrat. Bei den intensitätsschwachen Partikeln, welche die Nanodrähte nach oben hin begrenzen, handelt es sich um Gold Nanopartikel. Das Nanodrahtwachstum wird an der Grenzfläche der Goldpartikel zum Substrat nukleiert und setzt sich an der zum Substrat grenzenden Fläche fort.

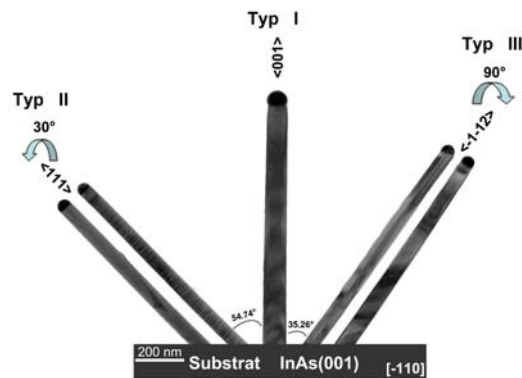


Abbildung 4.14.: Strukturelle Unterschiede der InAs-Nanodrähte in einer zweidimensionalen Abbildung. Typ I: Wachstumsrichtung $\langle 001 \rangle$, keine planaren Defekte, Typ II: Wachstumsrichtung $\langle 111 \rangle$, Defekte senkrecht zur Wachstumsrichtung, Typ III: Wachstumsrichtung $\langle -1,-1,2 \rangle$, Defekte parallel zur Wachstumsrichtung) [52]

Um Informationen zum Nanodraht-Querschnitt zu erhalten, ist eine Tomographie erforderlich. Eine Bedingung zur erfolgreichen Durchführung ist die parallele Ausrichtung des Nanodrahtes zur Drehachse des Probenhalters. Bei senkrechter Ausrichtung würde sich bei hohen Kippwinkeln der Fokus zwischen Anfang und Ende des Drahtes zu stark unterscheiden, da der Nanodraht einige Mikrometer lang ist. Die Tomographie erfolgte jeweils mit dem Tecnai F20 bei 200 keV.

Typ I, Wachstumsrichtung $\langle 001 \rangle$

Der Typ I Nanodraht kristallisiert in der Zinkblendestruktur. Eine hochaufgelöste zwei-dimensionale Abbildung sowie ein Beugungsbild sind in Abb. 4.15 dargestellt. Ein Bereich des links dargestellten Nanodrahtes wurde mit hochauflösender TEM aufgenommen (rechts). Eine Fouriertransformation dieser hochaufgelösten Kristallstruktur liefert das Beugungsmuster. Dieses gibt Aufschluss darüber, dass es sich um eine fcc-Zinkblendestruktur handelt. Es sind keine für Nanodrähte typischen planaren Defekte, wie Stapelfehler und Zwillingsbildung zu erkennen.

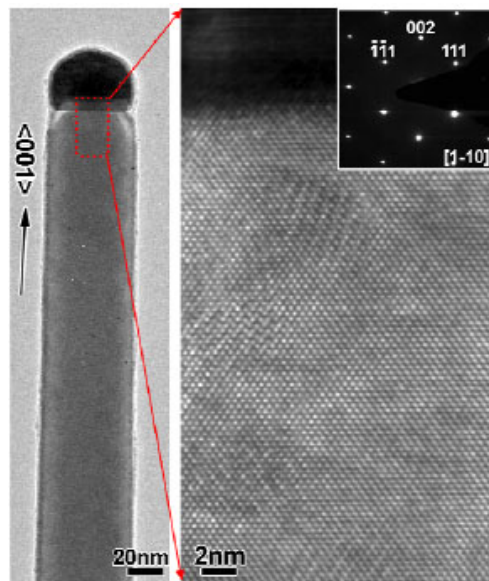


Abbildung 4.15.: *Niedrig aufgelöste TEM-Aufnahme des Nanodrahtes vom Typ I (links). Der rot markierte Bereich zeigt die Kristallstruktur in einer hochaufgelösten Abbildung (rechts). Ein Beugungsbild des gleichen Bereiches ermöglicht die Zuordnung der fcc-Zinkblendestruktur, anhand charakteristischer Reflexe (oben rechts). [36]*

Zur tomographischen Aufnahme wurde der Nanodraht von -70° bis 75° im Abstand von 1° -Schritten rotiert. Ein wichtiges Resultat der Tomographie ist die Information des

Querschnitts, die aus Schnittbildern des rekonstruierten Objektes hervorgeht. Dieser ist in Abb. 4.16 für verschiedene Abstände vom Gold-Partikel dargestellt. Der Querschnitt wird jeweils durch die Überlagerung von Schnittbildern eines kleinen Bereichs (rot markiert) repräsentiert. Mit steigendem Abstand verbreitert sich die Querschnittsform. Die Basis ist somit breiter als der obere Teil des Nanodrahtes.

Der Querschnitt ist nahezu rund, jedoch ist eine Facettierung deutlich erkennbar. Aus dem Beugungsbild ist es möglich die Orientierung der Facetten zu bestimmen und dem Querschnitt zuzuordnen. Es handelt sich folglich um eine $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Facettierung. Die Nanodraht-Begrenzung erscheint in z -Richtung unscharf, was durch zwei Pfeile in Abb. 4.16 markiert ist. Dies ist auf die Missing Wedge zurückzuführen.

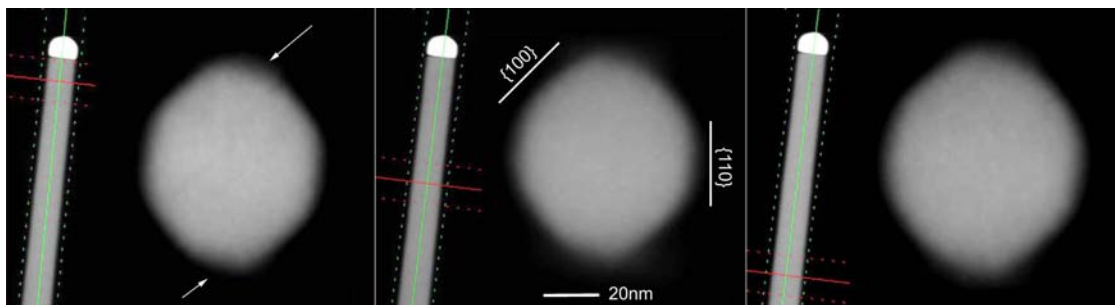


Abbildung 4.16.: Querschnitt des Nanodrahtes Typ I mit $\langle 100 \rangle$ -Wachstumsrichtung, in drei unterschiedlichen Abständen zum Gold-Partikel. Der Querschnitt ist dabei jeweils durch die Schnittbilder eines kleinen Längenabschnitts repräsentiert. Dieser ist durch die beiden rot gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die Pfeile im linken Bild deuten auf eine Unschärfe in z -Richtung hin. Die Orientierung der Facetten entspricht den Kristallebenen $\{100\}$ und $\{110\}$.

Typ II, Wachstumsrichtung $\langle 111 \rangle$:

Der Nanodraht des Typs II mit der Wachstumsrichtung $\langle 111 \rangle$ besitzt eine gemischte Struktur, bestehend aus den Kristalltypen Zinkblende und Wurtzit. Abb. 4.17 zeigt, dass aus unterschiedlichen Stapelfolgen planare Defekte resultieren. Diese treten immer dann auf, wenn die Kristallstruktur wechselt. In Teil a) dieser Abbildung ist die Entstehung eines solchen Stapelfehlers demonstriert. Ist die Stapelfolge der einzelnen Atomlagen [ABC ABC ...], so liegt der Zinkblende-Typ vor. Lautet die Stapelfolge [AB AB...], so indiziert dies einen Wurtzit-Typ. Im gezeigten Beispiel wechselt die Stapelfolge gemäß [ABC ABC BAC BAC], wodurch die Periodizität des Kristalls unterbrochen wird. Es entsteht ein planarer Defekt. Abb. 4.17b zeigt einen Nanodraht mit diesen Defekten in niedriger Auflösung (oben). Die Stapelfehler äußern sich in einem Streifenmuster senkrecht zur

Wachstumsrichtung. Eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme zeigt die sich abwechselnden Kristalltypen, die eine „Zick-Zack“-Struktur an der Oberfläche erzeugen (unten). Da für InAs die Abstände nächster Nachbarn, sowie die Gitterkonstante für die Wurtzit- und Zinkblendestruktur sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die Energien nur geringfügig, sodass eine gemischte Struktur auftritt [53].

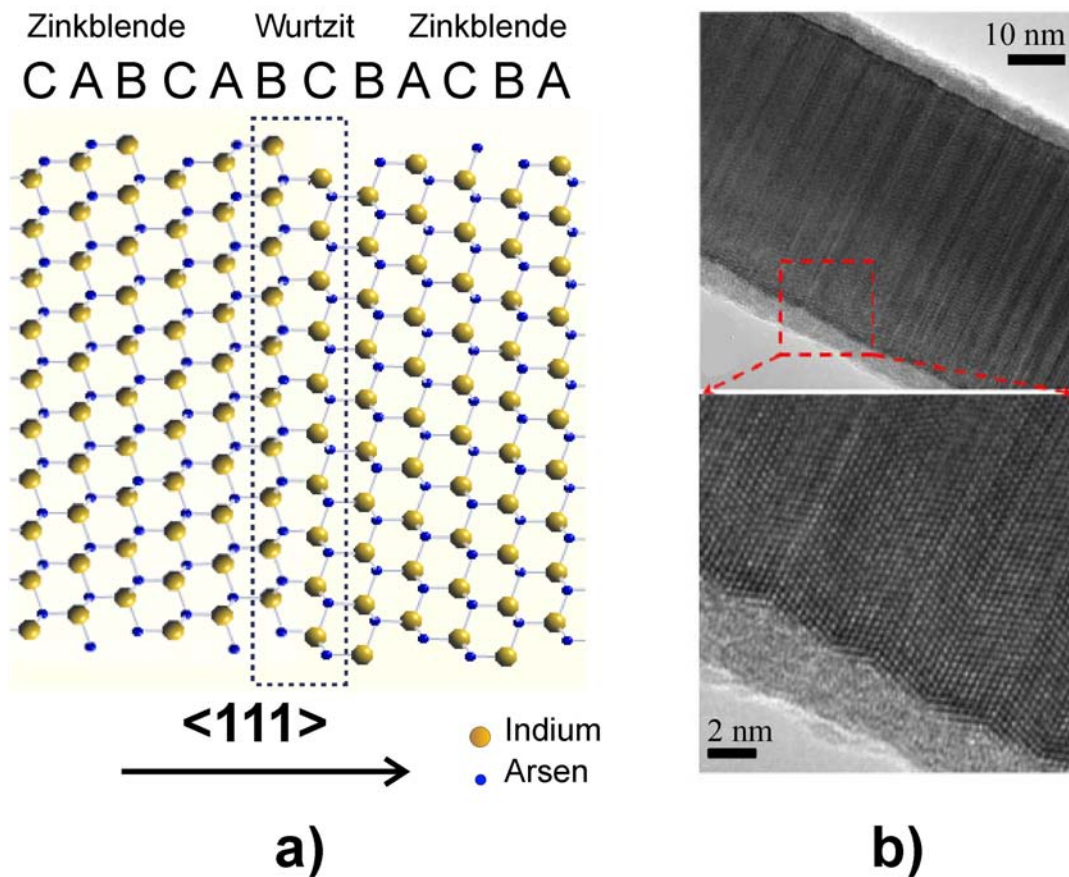


Abbildung 4.17.: a) Stapelfehler in einem Zinkblende-Kristall. Ein Fehler in der Stapelfolge verursacht eine Wurtzitstruktur in nur einer Kristallebene. b) TEM-Aufnahme des Typ II Nanodrahtes. Bei niedriger Vergrößerung fällt das Streifenmuster senkrecht zur Wachstumsrichtung auf (oben). Ein hochaufgelöster Ausschnitt zeigt, dass die Oberfläche eine „Zick-Zack“-Struktur aufweist (unten). [36]

In der zweidimensionalen Projektion erscheint der Nanodraht rund. Die Tomographie, die im Winkelbereich von $\pm 75^\circ$ in 2° -Abständen erfolgte, zeigt jedoch eine ganz gegensätzliche Form. Der aus der Kippserie rekonstruierte Nanodraht offenbart einen

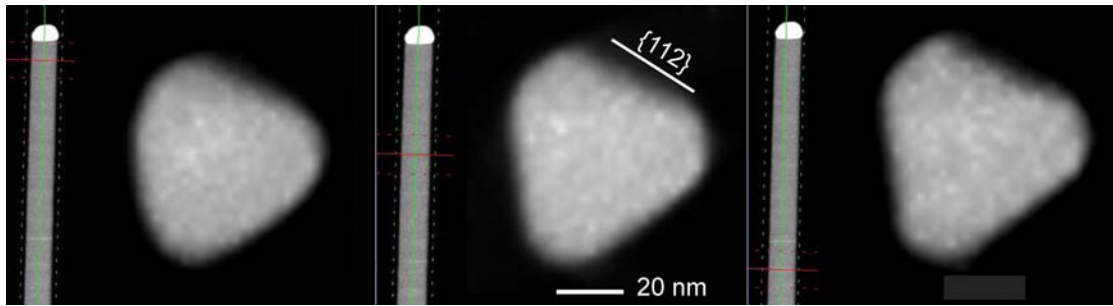


Abbildung 4.18.: Querschnitt des Nanodrahtes Typ II mit $\langle 111 \rangle$ -Wachstumsrichtung in drei unterschiedlichen Abständen zum Gold-Partikel. In der Nähe des Gold-Partikels sind die Facetten des Nanodrahtes weniger scharf ausgeprägt. Im großen Abstand zum Gold sind deutlich drei große und drei kleine $\{112\}$ -Facetten zu erkennen.

im Wesentlichen dreieckigen Querschnitt. Dieser ist in Abb. 4.18 für verschiedene Abstände vom Gold-Partikel dargestellt. Die Facettierung ist bei großem Abstand zum Gold deutlich ausgeprägter. Die Ursache dafür liegt in der hexagonalen Facettierung des Gold-Partikels, die in geringen Abständen den eigentlichen Querschnitt des Nanodrahtes beeinflusst. Bei genauerer Analyse erkennt man insgesamt sechs Facetten, wobei drei große und drei kleine Facetten die Oberfläche abschließen. Alle Facetten können mithilfe eines Beugungsbildes und durch den eingeschlossenen Winkel benachbarter Facetten der $\{112\}$ -Ebene zugeordnet werden. Abb. 4.19 zeigt den Ausschnitt eines Zinkblende-Einkristalls entlang der $\langle 111 \rangle$ -Orientierung. Bei den begrenzenden Flächen handelt es sich um $\{112\}$ -Ebenen. Es wird veranschaulicht, dass die Oberfläche abwechselnd von reinen Arsen- und reinen Indium-begrenzten Flächen abgeschlossen ist. Theoretische Berechnungen zeigen, dass die Oberflächenenergie der Arsen-begrenzten $\{112\}$ -Facetten $\sigma = 53 \frac{\text{meV}}{\text{\AA}^2}$ beträgt und die der Indium-begrenzten $\{112\}$ -Facetten um $10 \frac{\text{meV}}{\text{\AA}^2}$ größer ist [54]. Diese Energiedifferenz führt folglich zur unterschiedlichen Stabilität der Facetten, sodass die Arsen begrenzten Flächen den großen Facetten zugeordnet werden können.

Es ist bekannt, dass die Morphologie von GaP-GaAs-Nanodrähten eine Abhängigkeit vom V/III-Verhältnis sowie der Wachstumstemperatur zeigt [55]. Analog dazu ist vermutlich auch die Stabilität der jeweiligen Grenzfläche im InAs-Nanodraht abhängig von dem InAs-Verhältnis und der Temperatur während des Wachstumsprozesses.

Typ III, $\langle -1-12 \rangle$ Wachstumsrichtung:

Der Typ III Nanodraht ist entlang der $\langle -1-12 \rangle$ -Richtung orientiert und kristallisiert in einer gemischten Zinkblende- und Wurtzitstruktur.

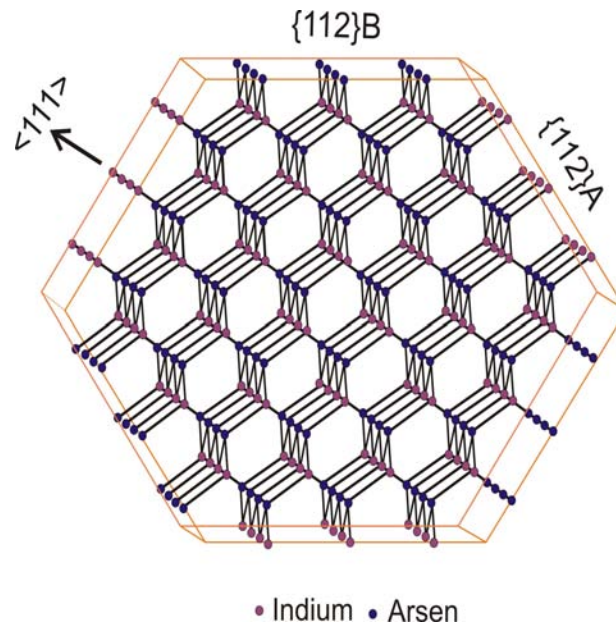


Abbildung 4.19.: Schematische Darstellung des InAs-Kristalls mit Zinkblendestruktur. Die Orientierung entspricht der $\langle 111 \rangle$ -Richtung (Typ II). Der Kristall wird durch drei Arsen und drei Indium begrenzte $\{112\}$ -Flächen abgeschlossen.

In Abb. 4.20 ist das Ergebnis einer zweidimensionalen TEM-Analyse dargestellt. Eine erste Betrachtung in Abb. 4.20a zeigt einen quasi-defektfreien Nanodraht, da lediglich in der Nähe der Grenzfläche zum Gold-Partikel Defekte erkennbar sind. Nach einer 90° -Rotation des Drahtes um seine Achse werden Stapelfehler sichtbar. Abb. 4.20b zeigt eine TEM-Aufnahme niedriger Auflösung, in der zu erkennen ist, dass der Nanodraht in einer Hälfte nahezu defektfrei ist, jedoch in der anderen Hälfte planare Defekte aufweist. Diese Defekte erscheinen in der $\{111\}$ -Ebene parallel zur Wachstumsrichtung. Ein hochaufgelöstes TEM-Bild verdeutlicht den Unterschied der Kristallstruktur mit und ohne Defekte. Der planar-defektfreie Teil basiert auf einer streng periodischen Struktur (Abb. 4.20d). Diese ist in der linken Hälfte des Nanodrahtes gestört (Abb. 4.20c).

Da die planaren Defekte nicht im gesamten Volumen des Drahtes auftreten, ist davon auszugehen, dass viele als defektfrei angenommene Nanodrähte dennoch Defekte besitzen, die in der 2D-Abbildung nicht ersichtlich sind.

Es ist vorstellbar, dass die Defektstruktur einen Einfluss auf den Querschnitt hat. Daher wurde eine Tomographie durchgeführt. Der maximale Kippwinkel beträgt 73° bei einem Winkelinkrement von 1° . Das Ergebnis ist in Abb. 4.21 analog zu den zuvor gezeigten Nanodrähten dargestellt. Aus der tomographischen Rekonstruktion kann eine Facettierung nur vermutet werden. Der Querschnitt ist nahezu rund, was auf die Defek-

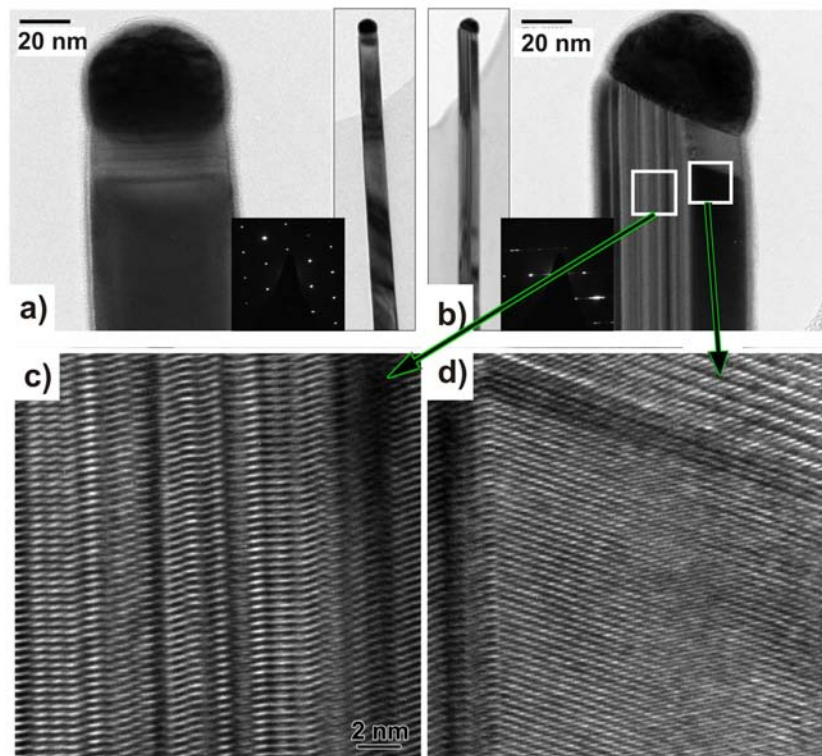


Abbildung 4.20.: a) TEM-Abbildung des Typ III Nanodrahtes. Dieser scheint weitgehend defektfrei. Lediglich in Grenzflächennähe treten Stapelfehler auf. b) Der gleiche Nanodraht nach einer 90° -Drehung um die Nanodrahtachse. Defekte parallel zur Wachstumsrichtung in einer Hälfte des Drahtes werden sichtbar. c) Vergrößerung der Defektstruktur. Die Periodizität des Kristalls ist deutlich gestört. d) Vergrößerter Bereich aus dem intakten Teil des Nanodrahtes. [52]

te zurückzuführen ist. Auffällig ist die Verbreiterung des Querschnitts mit wachsender Nanodrahtlänge.

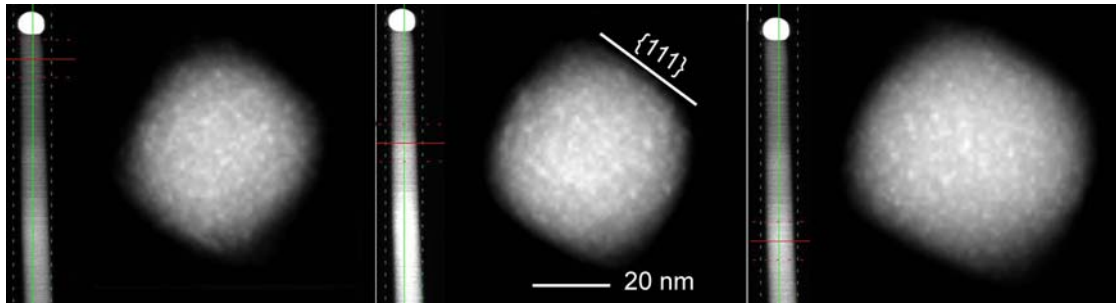


Abbildung 4.21.: Querschnitt des Nanodrahtes Typ III mit $\langle -1-12 \rangle$ -Wachstumsrichtung in drei unterschiedlichen Abständen zum Gold-Partikel. In größerem Abstand zum Gold Partikel wächst der Querschnitt. Der Nanodraht ist nahezu rund, sodass Facetten nur bedingt zugeordnet werden können.

Dieses laterale Wachstum wird in Nanodrähten häufig beobachtet [56, 57]. In Abb. 4.22 ist die Fläche des Querschnitts in Abhängigkeit des Abstandes zum Gold-Partikel dargestellt. Der Fehler der Querschnittsflächenbestimmung beträgt etwa 6%. Der in x aufgetragene Abstand entspricht der Position der roten Linie, die in Abb. 4.16, Abb. 4.18 und Abb. 4.21 den Abstand vom Goldpartikel angibt. Die Bestimmung der Querschnittsfläche ergibt sich jedoch jeweils aus einer Überlagerung von Schnittbildern eines kleinen Längenbereichs.

Die Grafik zeigt deutlich eine Vergrößerung des Querschnitts mit steigendem Abstand vom Gold-Partikel. Für den Typ III Nanodraht ist der Effekt des lateralen Wachstums am größten. Die Querschnittsgröße steigt über eine Länge von knapp 400 nm, um etwa 23%. Der Querschnitt des Typs II wächst in dem betrachteten Bereich um 19% und der des Typs I um 10%.

Um die mechanischen Eigenschaften der Nanodrähte zu bestimmen, ist die Kenntnis des Querschnitts von großer Bedeutung [36]. Der Elastizitätsmodul E ist durch den Zusammenhang mit der Eigenfrequenz

$$f = \frac{B_i^2}{2\pi L^2} \cdot \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (4.1)$$

bei mechanischer Anregung zu bestimmen. Dabei ist B_i der Koeffizient der i -ten Harmonischen, L ist die Länge des Nanodrahtes und bei der Größe A handelt es sich um die Querschnittsfläche. Der Parameter I ist durch das Flächenträgheitsmoment gegeben.

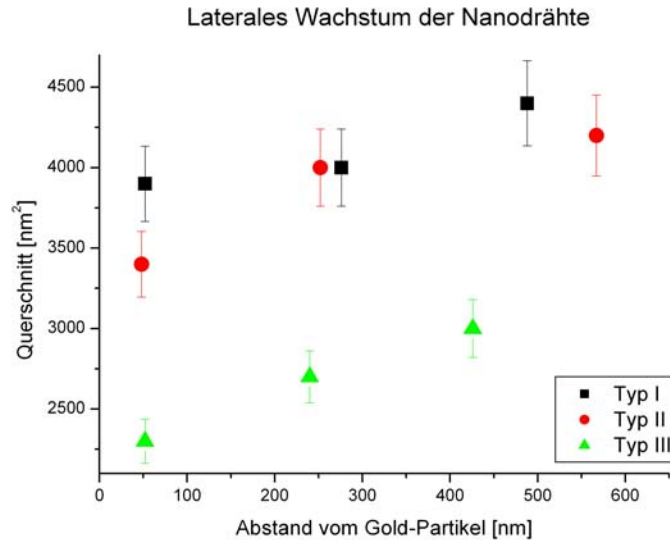


Abbildung 4.22.: Laterales Wachstum der verschiedenen Nanodrähte. Der Querschnitt des Nanodrahtes Typ I, II und III, ist in Abhängigkeit verschiedener Abstände zum Gold-Partikel graphisch dargestellt.

Nimmt man für alle Nanodrähte einen kreisförmigen Querschnitt an, ist der durch Gleichung 4.1 ermittelte Wert für das Elastizitätsmodul fehlerhaft, da die tatsächliche Form nicht rund ist. Der Unterschied der berechneten und gemessenen Querschnittsfläche geht aus Tabelle 4.1 hervor, die eine Gegenüberstellung der Flächen für den Typ I und Typ II Nanodraht beinhaltet. Da der Typ III Nanodraht eine nahezu runde Form hat, macht eine Gegenüberstellung hier keinen Sinn. Die Berechnung des Querschnitts erfolgt unter der Annahme eines kreisförmigen Querschnitts, da die Nanodrähte in der zweidimensionalen Projektion rund erscheinen. Dazu wird der Abstand zwischen den zwei äußeren Punkten des Querschnitts in x- und in y-Richtung gemessen. Diese Werte entsprechen dem Durchmesser des Drahtes in der zweidimensionalen Abbildung, für zwei verschiedene Projektionswinkel. Die Messung ist in x-Richtung vermutlich genauer als in y-Richtung, da sich der Effekt der Missing Wedge in y-Richtung auswirkt. Es ist somit davon auszugehen, dass der in y-Richtung gemessene Durchmesser etwas zu groß bestimmt wurde. Die Genauigkeit des gemessenen Querschnitts beträgt etwa 6%.

Der Unterschied zwischen dem gemessenen und dem berechneten Nanodraht Querschnitt lautet für den Nanodraht des Typs I 12 – 15%. Für den Nanodraht des Typs II variiert die Abweichung je nach Blickwinkel um 3 – 10%. Der Fehler in der Bestimmung des Elastizitätsmoduls, unter der Annahme eines runden Querschnitts, wäre somit für

	Typ I	Typ II
Q_{exp} [nm ²]	4100	3000
r in x-Richtung [nm]	68	61
Q_x [nm ²]	3600	2900
r in y-Richtung [nm]	77	65
Q_y [nm ²]	4700	3300
$(Q_x - Q_{exp}) / Q_{exp}$ [%]	12	3
$((Q_y - Q_{exp}) / Q_{exp})$ [%]	15	10

Tabelle 4.1.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Querschnittsflächen. Q_{exp} ist der experimentell ermittelte Querschnitt. Q_x ist ein berechneter kreisförmiger Querschnitt, der mit dem gemessenen Radius in x-Richtung berechnet wird. Der kreisförmige Querschnitt Q_y wurde aus dem Radius in y-Richtung bestimmt. Die Genauigkeit des gemessenen Querschnitts beträgt etwa 6%.

den Typ I am größten. Der Effekt der Querschnittsform ist folglich keinesfalls vernachlässigbar.

Die verschiedenen Querschnittsformen führen außerdem zu einem veränderten Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis. Im Beispiel des Wurtzits ist die Oberfläche sehr entscheidend, da eine Elektronenansammlung an der Oberfläche stattfindet. Aufgrund der hexagonalen Kristallstruktur entsteht eine spontane Polarisation, die dazu führt, dass Polarisationsfelder und Ladungen an entgegengesetzten Kristallfacetten auftreten. Die negativen Polarisationsladungen kompensieren die positiven Ladungen, welche durch die Oberflächenzustände hervorgerufen werden. Dies resultiert in einer Akkumulation der Elektronen an der Oberfläche. [53]

Mit der tomographischen Analyse konnte ein Zusammenhang zwischen Wachstumsrichtung, Querschnittsform und Defektstruktur hergestellt werden. Die Bestimmung der Nanodrahtmorphologie ist aufgrund der unterschiedlichen Querschnittsformen und deren Einfluss auf mechanische als auch elektronische Eigenschaften von großer Bedeutung.

4.2. Erste Messungen im Hinblick auf atomar aufgelöste Elektronentomographie

Für die Realisierung des Ziels, Nanopartikel mit atomarer Auflösung abzubilden, muss das Mikroskop höchste Anforderungen erfüllen. Erste Versuche im Hinblick auf atomar aufgelöste Tomographie wurden aufgrund dessen am aktuell modernsten Mikroskop, dem TEAM 1, durchgeführt.

Voraussetzung für die dreidimensionale Betrachtung auf atomarer Skala ist die Orientierung der Partikel in verschiedene Zonenachsen, da nur dann Atomsäulen sichtbar sind. Die spezielle Konstruktion des TEAM 1 Probenhalters sowie die zugehörige Software, die stereographische Projektionen verschiedenster Kristalle beinhaltet, ermöglichen die Darstellung kristalliner Proben entlang verschiedener Zonenachsen. Dazu wird die Probe in zwei zueinander senkrechten Richtungen verkippt. Hat das Partikel die richtige Orientierung, ist die Aufnahme einer Defokussiererei notwendig, um eine Exit Wave Reconstruction durchzuführen. Aus dieser können zum einen Informationen zur Elementverteilung gewonnen werden, zum anderen sind diese Rekonstruktionen ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur atomar aufgelösten Tomographie (s. Abschnitt 2.3). Prinzipiell ist die Abbildung der Partikel entlang verschiedener Zonenachsen im HRTEM- als auch im STEM-Modus durchführbar. Da jedoch das Bildfeld im STEM-Modus aufgrund der Objektivblende sehr beschränkt ist, zeigt sich das „Wiederfinden“ des betrachteten Partikels, nach einer Probenverkipfung, als extreme Herausforderung. Im TEM-Modus ist es hingegen möglich, dasselbe Partikel wiederzufinden.

Die würfelförmigen FePt₃-Partikel eignen sich aufgrund der vielen experimentell erfassbaren Zonenachsen für die diskrete Tomographie. Somit wurde die Ausrichtung an diesen Partikelsystemen versucht. Um Hinweise zur Elementverteilung in FePt₃ zu erhalten, wurden zusätzliche Messungen am TEAM 0.5 durchgeführt. Für die physikalischen Eigenschaften der Partikel ist es entscheidend, ob eine homogene oder eine inhomogene Elementverteilung vorliegt. Das Kippen in verschiedene Zonenachsen ist mit dem TEAM 0.5 nicht möglich, jedoch eignet es sich zur atomar aufgelösten Bildgebung.

Darstellung eines FePt₃-Partikels entlang verschiedener Zonenachsen

Zunächst wurde ein Partikel, das nahe der $\langle 111 \rangle$ -Richtung orientiert war, in die $\langle 111 \rangle$ -Richtung gekippt. Die Orientierung wurde dabei anhand eines Beugungsbildes ermittelt. Ein symmetrisches Beugungsbild mit deutlich erkennbaren Reflexen deutet auf die richtige Zonenachsenorientierung hin. Die abgebildeten Beugungsbilder verschiedener Zonenachsen sind in Abb. 4.23 (links) dargestellt. Da die Reflexe sehr kontrastarm waren, wurden sie mit einer Bildbearbeitungssoftware verstärkt. In Abb. 4.23 und 4.24

wird für jede erreichte Zonenachse jeweils ein einzelnes HRTEM-Bild aus einer Defokusserie gezeigt. Insgesamt wurde das Partikel nacheinander entlang der $\langle 111 \rangle$ -, $\langle 011 \rangle$ -, $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 112 \rangle$ -Achse orientiert.

Zur Bewertung der Projektionen entlang verschiedener Zonenachsen wurde ein FePt_3 -Kristall simuliert. Die Kanten in der $\{110\}$ -Kristallebene scheinen in der zweidimensionalen HRTEM-Abbildung abgeflacht, was in der Simulation berücksichtigt wurde. In Abb. 4.25 sind verschiedene Projektionen des simulierten Kristalls in $\langle 111 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ -, $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 112 \rangle$ -Richtung dargestellt. Im Allgemeinen ist die Abweichung der Projektionen zwischen Original und Simulation recht groß. Es zeigt sich jedoch eine gewisse Ähnlichkeit in den $\langle 100 \rangle$ - sowie $\langle 110 \rangle$ - Projektionen. Zum einen ist die Abweichung auf die Ungenauigkeit der HRTEM-Abbildungen zurückzuführen, da die Partikel zum Zeitpunkt der Aufnahme nicht mehr exakt orientiert waren. Zum anderen ist sie durch die ungleichmäßige Würfelform zu erklären, die bereits durch konventionelle Tomographie mit 1,5 nm Genauigkeit bestimmt wurde.

Die exakte Atomsäulenposition kann in zwei Dimensionen prinzipiell durch Exit Wave Reconstruction ermittelt werden. Während der Aufnahme einer Defokusserie bewegte sich das Partikel jedoch, sodass eine Rekonstruktion der Objektwelle nicht erfolgreich war. Die Bewegung ist mithilfe von Beugungsbildern verifiziert worden, die direkt nach der Fokussierung aufgenommen wurden. Diese zeigten nur noch wenige, unsymmetrisch angeordnete Reflexe.

Eine Idee zur Stabilisierung war die Überdeckung der Partikel mit einem Kohlenstofffilm. Ist die Instabilität auf die Strahlempfindlichkeit der Partikel selbst zurückzuführen, sollte die Bewegung durch die Einbettung in Kohlenstoff verringert werden. Die Stabilität hat sich dadurch jedoch eher verschlechtert. Es liegt somit nahe, das Problem nicht in den Partikeln, sondern im Kohlenstofffilm zu vermuten. Offenbar ist Kohlenstoff bei 300 kV und zusätzlich sehr hoher Elektronendosis nicht stabil. Um zu prüfen, ob auch andere Proben diese Strahlempfindlichkeit aufweisen, wurden FePt -Nanopartikel unterschiedlicher Morphologie untersucht. Da diese aus der Gasphase stammen, befinden sich im Gegensatz zum FePt_3 keine organischen Liganden an den Partikeln, die einen Einfluss auf die Stabilität haben könnten. Die FePt -Partikel zeigten ein ähnliches Verhalten, jedoch konnten einige erfolgreiche Defokusserien aufgenommen werden, da viele Partikel entlang einer Zonenachse ausgerichtet waren.

Eine Idee ist, zukünftig Graphen als Substrat zu verwenden. Graphen ist extrem dünn, sodass die Wechselwirkung mit den Strahlelektronen sehr gering ist. Das Substrat wird somit im Gegensatz zum etwa 10 – 20 nm dicken konventionellen Kohlenstoff weniger Strahlschäden und somit größere Stabilität aufweisen. Ein weiterer Vorteil ist eine Reduzierung des störenden Untergrunds.

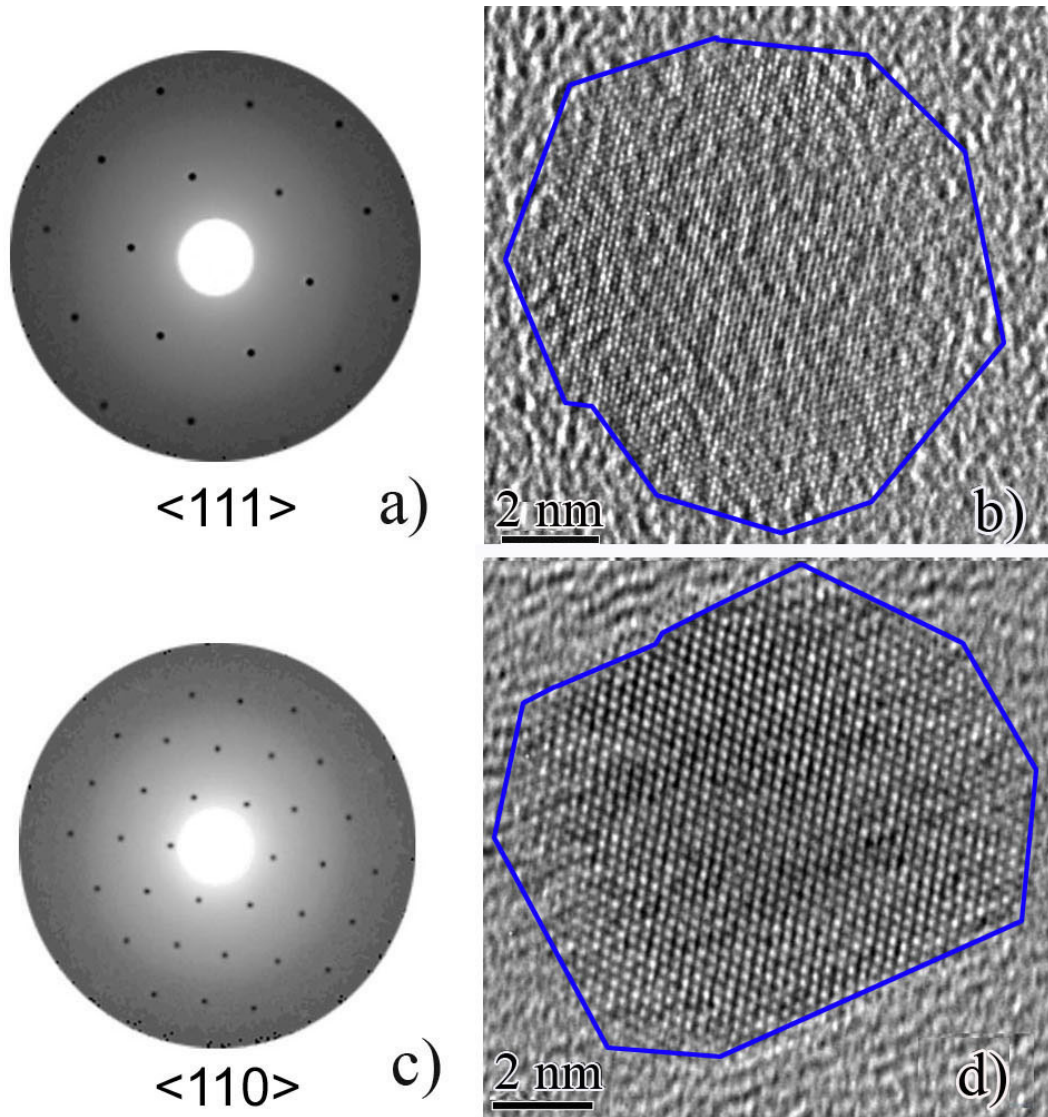


Abbildung 4.23.: Beugungsbilder (links) und HRTEM-Abbildungen (rechts) desselben FePt_3 Nanowürfels entlang verschiedener Zonenachsen. a) und b) $\langle 111 \rangle$ -Orientierung, c) und d) $\langle 110 \rangle$ -Richtung

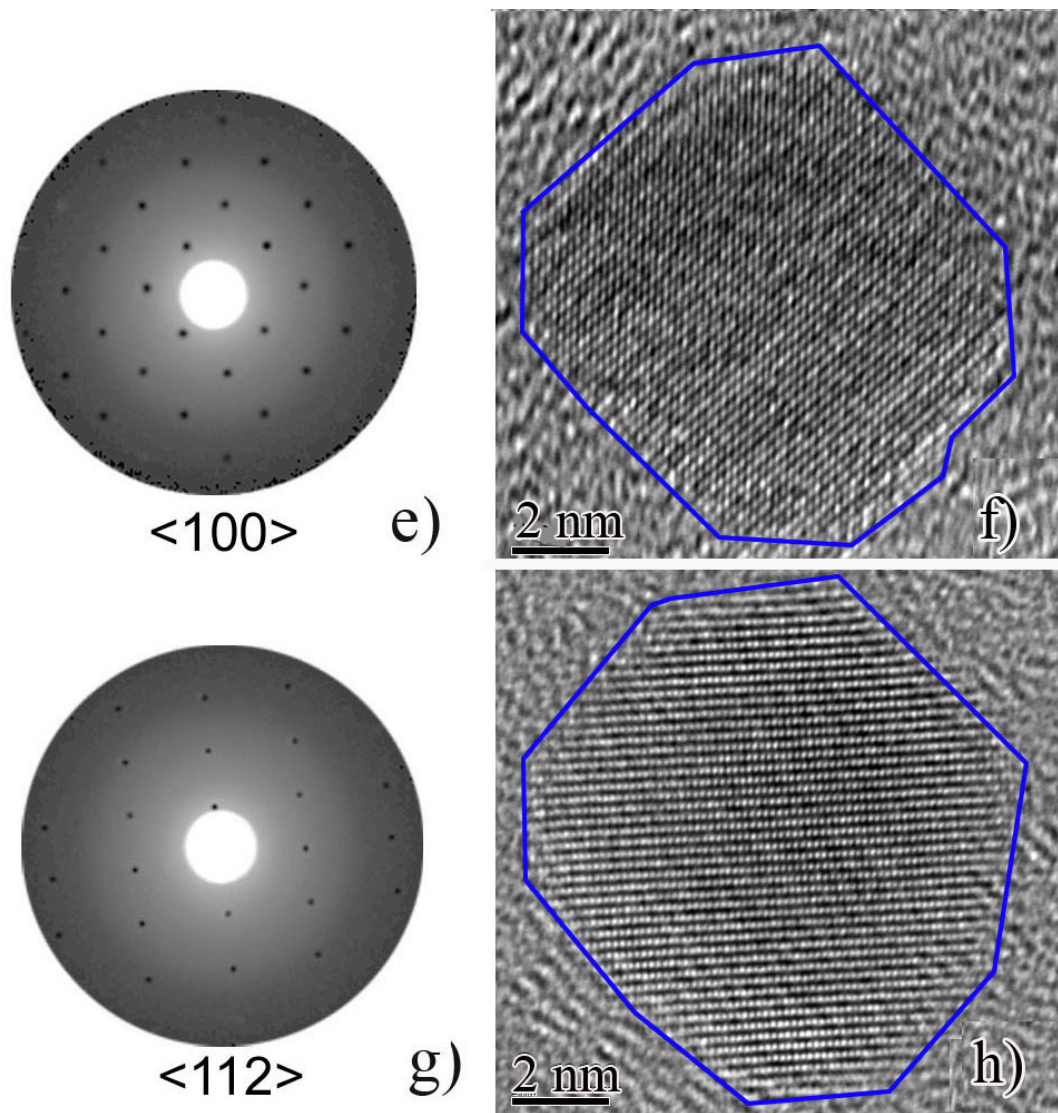


Abbildung 4.24.: Beugungsbilder (links) und HRTEM-Abbildungen (rechts) desselben FePt_3 Nanowürfels entlang verschiedener Zonenachsen. e) und f) $\langle 100 \rangle$ -Richtung, g) und h) $\langle 112 \rangle$ -Orientierung

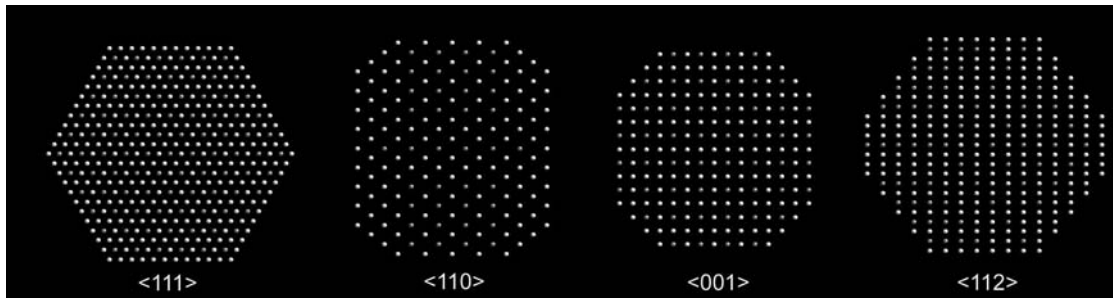


Abbildung 4.25.: Projektionen entlang verschiedener Zonenachsen eines simulierten Kristalls. Ausgangsobjekt ist ein kubisch-flächenzentrierter FePt₃ Kristall mit abgeflachten Kanten in der {110}-Kristallebene. Die Zonenachsen sind <111>, <110>, <100>, <112>.

Der Kontrast des konventionellen Kohlenstofffilms ist bei der Aufnahme extrem kleiner Partikelsysteme (< 5 nm) häufig in der Größenordnung des Probenkontrastes. Die Bestimmung der Atomzahl pro Atomsäule anhand der Bildintensität ist für die atomar aufgelöste Tomographie notwendig. Beeinflusst der Untergrund den Intensitätswert, kann diese Analyse nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Atomar aufgelöste Projektionen durch Abrasterung von FePt₃-Partikeln

Am TEAM 0.5 sind durch Abrasterung der Probe mit dem Elektronenstrahl atomar aufgelöste Projektionen verschiedener FePt₃-Würfel entstanden (s. Abb. 4.26). Die Orientierung der Partikel wurde anhand der Fouriertransformation (FFT) ermittelt, die jeweils ein Beugungsbild erzeugt. Das Partikel in Abb. 4.26a ist in <111>-Richtung orientiert, die aus der Symmetrie der FFT (oben rechts) hervorgeht. Jedoch sind die Abstände gegenüberliegender Reflexe im Beugungsbild nicht gleich groß, was eine Abweichung von der <111>-Richtung bedeutet. Diese Verzerrung ist durch planare Defekte im Kristall zu erklären, die senkrecht zur Beobachtungsrichtung auftreten und daher in der STEM-Abbildung nicht zu erkennen sind. Diese zeigt eine scheinbar defektfreie Kristallstruktur, was die Notwendigkeit einer detaillierten Analyse mittels verschiedener TEM-Verfahren verdeutlicht. In der STEM-Abbildung sind einige deutlich kontrastärmere Atomsäulen zu erkennen. Diese sind als mögliche Inhomogenitäten der Elementverteilung oder Fehlstellen in der Kristallstruktur zu deuten.

Eine Fouriertransformation der Abb. 4.26b ermöglicht die Zuordnung der <110>-Richtung. Ebenso können die Reflexe des Beugungsbildes indiziert werden. Die gleichmäßige Intensitätszunahme zur Symmetrieachse des Partikels, welche durch eine steigende Anzahl der Atome zu begründen ist, deutet ebenfalls auf die <110>-Orientierung hin.

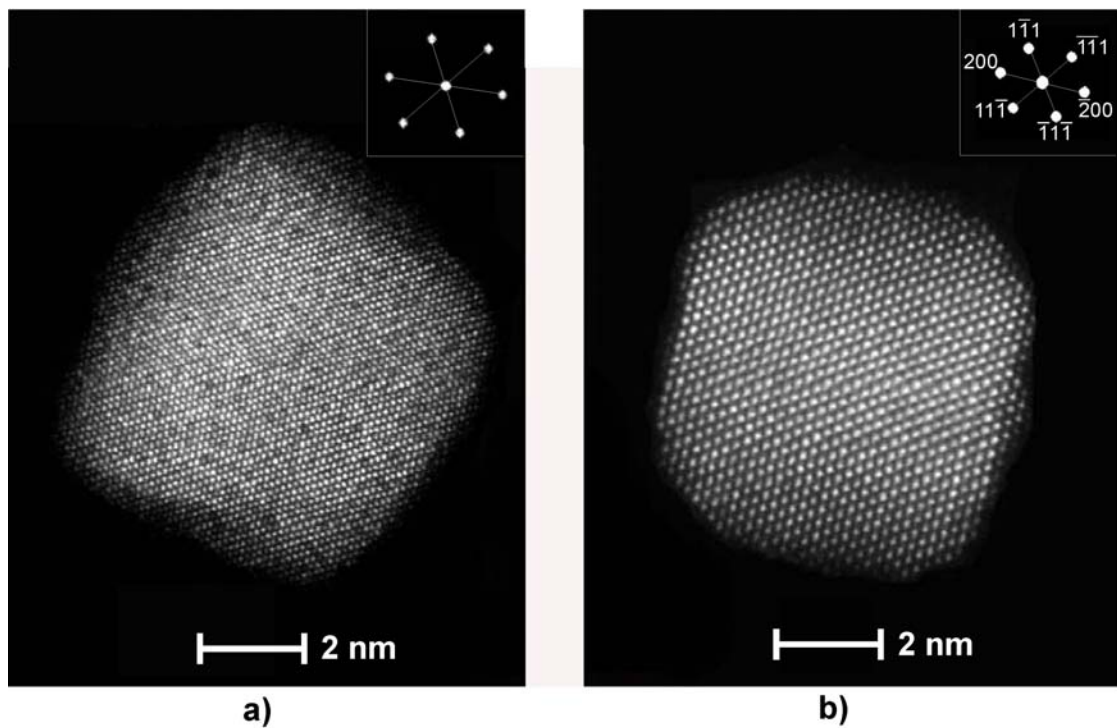


Abbildung 4.26.: *Abbildung zweier FePt₃-Nanopartikel im STEM-Modus. a) $\langle 111 \rangle$ -Orientierung mit Stapelfehlern. Die eingefügte Grafik entspricht der Fouriertransformation der Abbildung. Die Anordnung der Reflexe indiziert die $\langle 111 \rangle$ -Orientierung, wobei eine geringe Verzerrung durch Defekte verursacht wird. Eine Zuordnung der Reflexe ist daher nicht möglich. b) $\langle 110 \rangle$ -Orientierung. Die eingefügte Grafik zeigt eine Fouriertransformation der Abbildung. Das Beugungsmuster indiziert die $\langle 110 \rangle$ -Orientierung.*

Der Intensitätsvergleich der Atomsäulen in einer Ebene gleicher Dicke sollte prinzipiell Aufschluss über die Anreicherung von Eisen oder Platin in der Atomsäule geben. Jedoch erschwert die große Probendicke sowie der hohe Atommassenunterschied in diesem Fall die Interpretation. Das Signal des Platins ist so groß, dass es das Eisensignal übersteuert und ein Hindernis für die quantitative Analyse darstellt. Die Anzahl der Atome pro Säule beträgt etwa 40, sodass nicht-lineare Effekte die Intensität beeinflussen und kein linearer Zusammenhang mit der Atomzahl besteht.

Oberflächenrelaxation eines FePt₃-Partikels

Die Bestimmung von möglichen Oberflächenrelaxationen in Nanopartikeln kann Aufschluss über Elementverteilungen geben. Insbesondere in FePt-Legierungen wird beobachtet, dass eine Platinsegregation an der Oberfläche, mit einer Expansion des Gitterebenenabstandes einhergeht [45, 46].

Daher wurden Fokussierenserien verschiedener FePt₃-Nanowürfel mit dem TEAM 0.5 aufgenommen. Eine Exit Wave Reconstruction liefert die Objektwelle, welche die Probe verlässt. In Abb. 4.27 ist die Phase der Elektronen dargestellt, die aus der Objektwelle extrahiert wurde. Das hier gezeigte Partikel ist entlang der $\langle 011 \rangle$ -Richtung orientiert. Aus dem Phasenbild wurden die exakten Atomsäulenpositionen von Zi-An Li (AG Farle, Universität Duisburg-Essen) basierend auf dem sogenannten „Peak Pairs Algorithmus“, [58] extrahiert. Die Genauigkeit der ermittelten Positionen beträgt 14,5 pm. Die schwarzen Punkte repräsentieren die exakten Positionen der Atomsäulen. Das Partikel wird durch zwei unterschiedlich orientierte Facettierungen begrenzt. Die roten Linien zeigen die $\{111\}$ -Gitterebenen an, die blauen Linien stellen die Atomlagen in der $\{200\}$ -Ebene dar.

In Abb. 4.28 ist die Gitterrelaxation in der gesamten Partikelprojektion dargestellt. Die Pfeile markieren eine nicht maßstabsgetreue Verschiebung der Atomsäulen in Bezug auf eine Referenz. Diese ist aus einem Mittelwert des Bindungsabstandes in einem Bereich des Zentrums aus dem Phasenbild entstanden. Die Abbildung ermöglicht es, einen Gesamteindruck der Relaxation zu erhalten. Ein vergrößerter Ausschnitt (links) zeigt, dass die äußeren Atomsäulen einen größeren Bindungsabstand zu innenliegenden Atomsäulen aufweisen. Im unteren Bereich des Partikels fallen besonders große Positionsdifferenzen auf. Diese sind auf die Bindung zu einem benachbarten Partikel zurückzuführen, dass in der Phasenabbildung (Abb. 4.27) erkennbar ist.

Der Abstand zwischen den Atomlagen ist in Abb. 4.29 in Abhängigkeit der Lagenanzahl von außen nach innen aufgetragen. Die äußeren Ebenenabstände zeigen deutlich eine Expansion im Vergleich zum entsprechenden Abstand im Volumenmaterial, der für FePt₃ in $\langle 111 \rangle$ -Richtung $d_{111} = 0,223$ nm und in $\langle 200 \rangle$ -Richtung $d_{200} = 0,193$ nm

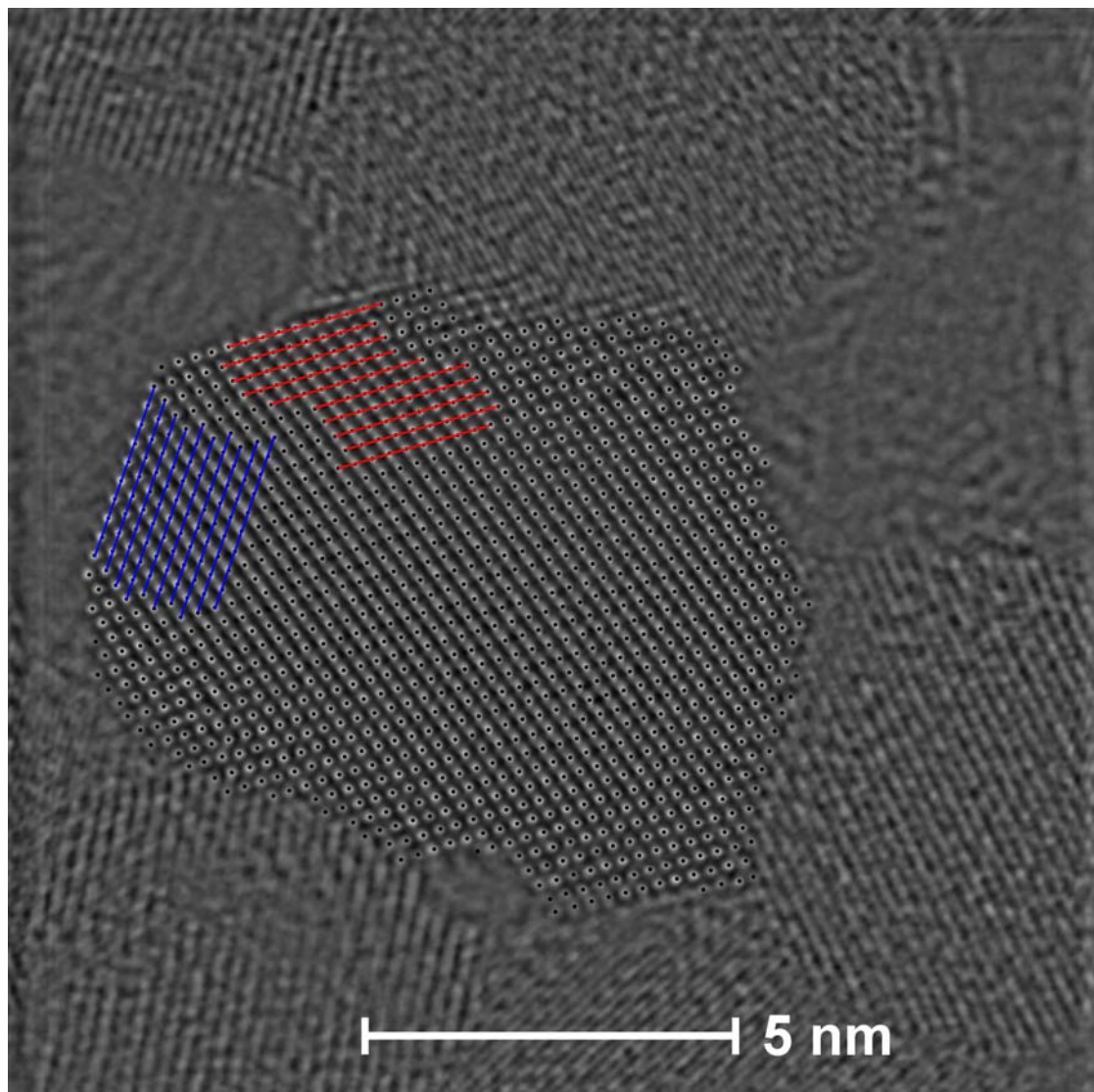


Abbildung 4.27.: Extrahiertes Phasenbild aus einer Exit Wave Reconstruction. Die Atomsäulen des FePt₃-Partikels sind deutlich erkennbar. Die schwarzen Punkte markieren die exakten Atomsäulenpositionen, die durch einen mathematischen Algorithmus bestimmt wurden. Das Partikel weist zwei verschiedene Facettierungen auf: Die {200}-Ebenen sind durch die blauen Linien gekennzeichnet, die roten Linien entsprechen den {111}-Ebenen.

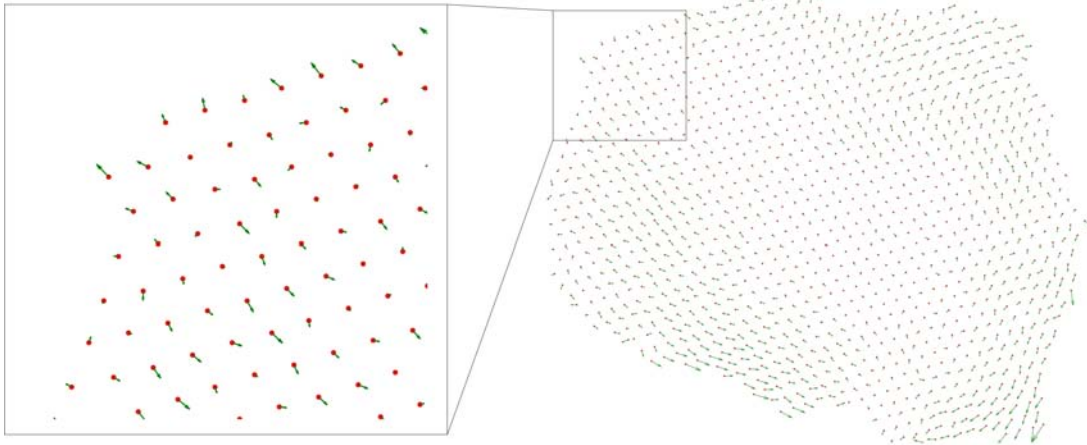


Abbildung 4.28.: Die roten Punkte entsprechen den Atomsäulenpositionen im betrachteten FePt_3 -Partikel. Die Pfeile markieren eine nicht maßstabgetreue Positionsänderung der Atomsäulen in Bezug auf eine Referenz, die auf dem mittleren Bindungsabstand im Zentrum des Partikels basiert.

lautet. Die Expansion der $\{111\}$ -Ebenenabstände beträgt 3%. Der Abstand der betrachteten $\{200\}$ -Ebenen expandiert sogar um 6%. Diese Expansion des Kristallgitters an der Partikeloberfläche führt zu der Annahme, dass eine Platinsegregation vorliegt. Die experimentell ermittelten Ebenenabstände in reinem Platin sind $d_{111} = 0,221$ nm und $d_{200} = 0,2$ nm [46]. Der beobachtete Abstand der beiden äußeren Atomlagen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung zeigt eine Übereinstimmung mit dem gemessenen Abstand in reinem Platin. Der für die $\langle 200 \rangle$ -Orientierung bestimmte Abstand ist etwas größer als in reinem Platin, zeigt jedoch eine Übereinstimmung im Rahmen der Messungenauigkeit. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit der Stabilität gegen Oxidation. Die Oxidationsaffinität von Platin ist sehr gering. Eine Segregation an der Oberfläche schützt daher die Eisenatome vor Oxidation.

Eine weitere Analysemöglichkeit ist die Bestimmung der Partikelausdehnung in z-Richtung. Da das analysierte FePt_3 -Partikel eine Breite von $x = 7$ nm und eine Länge von $y = 9,5$ nm aufweist, ist eine z-Ausdehnung $z > 5$ nm anzunehmen. Eine exakte Analyse der Atomzahl pro Säule anhand der Intensität ist aufgrund einer zu geringen Extinktionslänge nicht möglich (s. Abschnitt 2.3). Die Intensität verhält sich im Bereich dieser Probendicken im Falle des FePt_3 nicht linear. Ein weiteres Hindernis sind Intensitätsschwankungen des Substrats, da eine Bestimmung der Atomsäulenanzahl aus der Bildintensität dadurch verfälscht wird.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Exit Wave Reconstruction lässt eine Platinsegregation an der Partikeloberfläche vermuten, was eine wichtige Information bezüglich der katalytischen Eigenschaften dieser Partikel ist, da Platin eine bedeutende Rolle als Katalysator besitzt. Eine atomar aufgelöste Tomographie ist aufgrund einiger Schwachstellen der Methodik nicht gelungen. Dennoch war es möglich, ein Partikel entlang verschiedener Zonenachsen auszurichten. Dies ist ein erster Schritt auf dem Weg zur atomaren Elektronentomographie (s. Abschnitt 2.3).

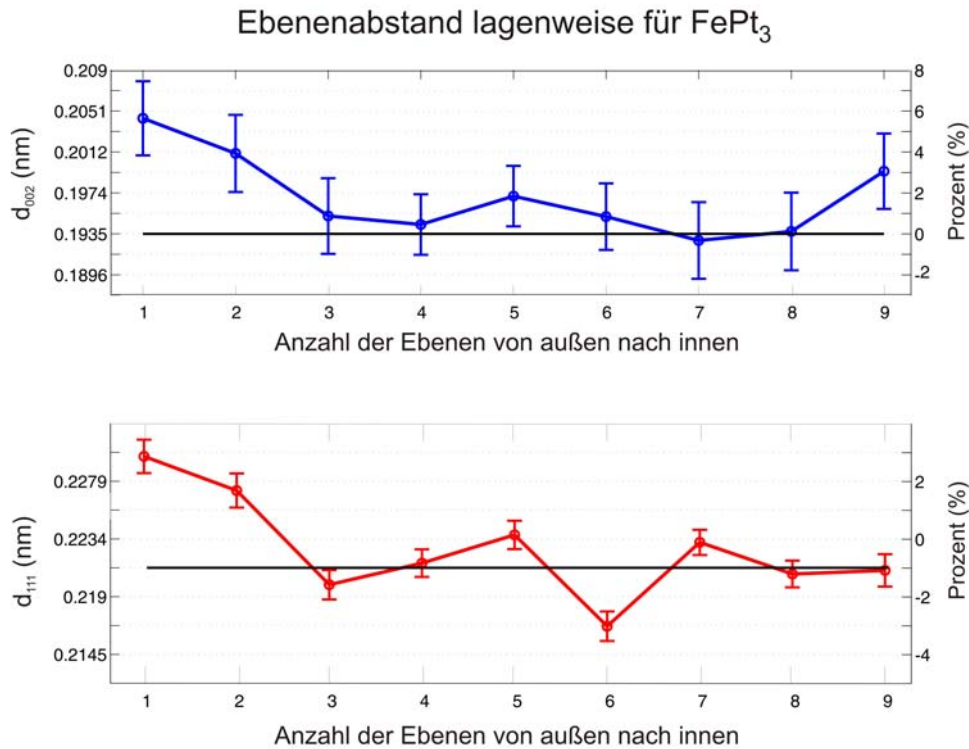


Abbildung 4.29.: Atomlagenabstand in FePt₃ in Abhängigkeit der Lagenzahl. Die obere Grafik zeigt den Atomlagenabstand für die {200}-Ebene. Unten ist der Ebenenabstand für die {111}-Ebene aufgetragen. Die Anzahl der Atomlagen, die auf der x-Achse aufgetragen ist, steigt vom Partikeläußeren zum Inneren. Die schwarze Linie markiert den entsprechenden Ebenenabstand im FePt₃-Volumenmaterial.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Etablierung der Elektronentomographie an der Universität Duisburg-Essen. Die Ergebnisse zeigen, dass sich diese Methode dazu eignet, qualitative Informationen über die Morphologie von Nanopartikeln verschiedenster Größe, im Bereich von 5 – 100 nm, zu erhalten. Die Auflösung ist abhängig von dem maximalen Kippwinkel der Probe, sodass diese bei den hier untersuchten Probensystemen von 1,5 – 5 nm³ variierte. Die Tomographie lieferte in Kombination mit hochauflösender TEM bedeutende Informationen zur Korrelation von Nanopartikelmorphologie und Struktur. So ließ sich die Facettierung von kristallinen Nanosystemen in drei Dimensionen zuordnen. Die tomographische Analyse verschiedener Nanowürfel hat ergeben, dass die in der 2D-Projektion scheinbar perfekten Würfel zum Teil große Abweichungen vom Ideal aufweisen. Die Simulation der magnetischen Hysterese für einen Eisenoxidnanowürfel zeigt den Einfluss der Form auf die magnetischen Eigenschaften. Eine scheinbar geringe Abweichung von einem idealen Würfel äußert sich in einer drastischen Änderung der Magnetisierung in Abhängigkeit der magnetischen Feldstärke. Eine häufig zu gering gemessene Koerzitivfeldstärke in Fe-basierten Nanopartikeln kann aufgrund dieses Ergebnisses durch Formanisotropie erklärt werden.

Ein weiteres relevantes Ergebnis ist die Kenntnis verschiedener InAs-Nanodrahtmorphologien im Zusammenhang mit der Wachstumsrichtung und der Defektstruktur. Die unterschiedlichen Querschnittsformen (sechseckig, dreieckig und rund) beeinflussen die mechanischen und elektrischen Eigenschaften. In Zukunft wäre es interessant, den Einfluss der Form auf den Elastizitätsmodul direkt zu messen, um ihn mit der Theorie zu vergleichen.

Die STEM-Tomographie der Ag-Fe-Partikel zeigte, dass eine elementspezifische Zuordnung in drei Dimensionen mittels Z-Kontrast möglich ist. Die Voraussetzung ist, dass im Partikel vorhandene Elemente bekannt sind. Die Nachweisgrenze für diese chemische Analyse entspricht der Auflösung der konventionellen Tomographie, sodass sie sich insbesondere für phasenseparierte Nanopartikel eignet. Alterungsbedingte Morphologieänderungen in Ag-Fe konnten somit besser verstanden werden.

Da die Tomographie der Ag-Fe-Partikel in zwei zueinander senkrechten Drehachsen erfolgte, ließ sich die Bedeutung der Drehachsenorientierung in Bezug auf das Parti-

kel darstellen. Diese sollte folglich immer entlang der langen Achse des Partikelsystems ausgerichtet sein, um die Genauigkeit der Rekonstruktion zu erhöhen.

Die quantitative Formanalyse erwies sich insbesondere für kleine Objekte ($< 10\text{ nm}$) als eine Herausforderung, da Rekonstruktionsartefakte einen stärkeren Einfluss erlangen. Ein zukünftiges Ziel ist die Verwendung eines Probenhalters mit nadelförmiger Spitze, der eine tomographische Aufnahme im Winkelbereich von $\pm 90^\circ$ ermöglicht. Die „Missing Wedge“, die durch einen fehlenden Winkelbereich entsteht, würde dadurch weitgehend eliminiert und Artefakte somit vermindert. Jedoch ist die Deposition der Objekte auf die Spitze eine große Herausforderung. Eine andere zukünftige Depositionsmöglichkeit bietet ein Kohlenstoff-Lochfilm. Abb. 5.1 zeigt einen solchen Film, auf den bereits Fe_xO_y -Nanowürfel aufgebracht wurden.

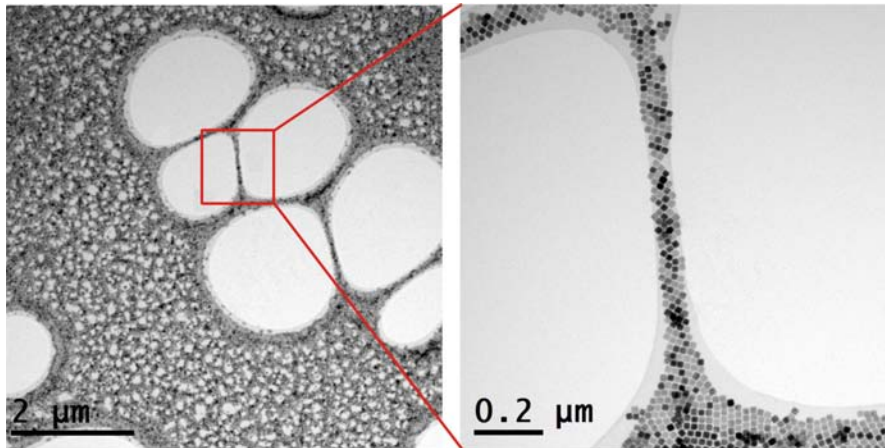


Abbildung 5.1.: TEM-Netzchen bedeckt mit einem Kohlenstoff-Lochfilm. Auf dem Substrat liegen Fe_xO_y -Nanowürfel. Die Tomographie eines „Kohlenstoff-Stegs“ bietet den Vorteil, dass ein größerer Bereich abgebildet werden kann, ohne dass der von Elektronen durchstrahlte Bereich mit hohem Kippwinkel stark ansteigt. Dazu müssen Kippachse und Steg parallel zueinander orientiert sein.

Dieses weist etwa 50 nm Nanometer breite Kohlenstoffstege auf, die von 1 – 2 μm großen Löchern umgeben sind. Die Verwendung bietet zwei Vorteile: Zum einen werden Partikel nur auf dem Steg positioniert, sodass die Tomographie auch bei hohen Partikelkonzentrationen möglich ist. Bei Verwendung eines konventionellen Substrats wird die von den Elektronen zu durchdringende Probendicke bei hohem Kippwinkel sehr groß, wenn die Partikeldichte hoch ist. Dies kann zu Artefakten führen. Jedoch ist eine größere Partikeldichte für eine quantitative Auswertung erforderlich. Zum anderen lässt sich durch die Tomographie eines solchen Stegs feststellen, ob der konventionell verwendete

Kohlenstofffilm einen auf die Auflösung reduzierenden Effekt hat, da die Elektronen bei hohem Kippwinkel auch durch diesen Film transmittieren.

Im Hinblick auf die atomar aufgelöste Tomographie ist es gelungen einen FePt₃-Nanowürfel entlang verschiedener Zonenachsen auszurichten. Dies ist ein erster Schritt zum Ziel. Es wurden jedoch auch Schwachstellen deutlich. So stellt der Kohlenstofffilm einen störenden und instabilen Untergrund dar, der die Bestimmung der Atomzahl in der dritten Dimension aus der Phasenbildintensität enorm erschwert. Eine Verbesserung ist durch die Verwendung von Graphen-Substraten zu erwarten. Aufgrund der geringen Dicke ist das Untergrundsignal im Gegensatz zum Kohlenstoff stark vermindert. Des Weiteren ist die Wechselwirkung zwischen Graphen und den Strahlelektronen geringer und das Substrat somit stabiler. Zwar konnte die Anzahl der Atome in z-Richtung nicht aus der „Exit Wave Reconstruction“ ermittelt werden, dennoch lieferte die rekonstruierte Phase relevante Ergebnisse in Bezug auf die Anwendung der Nanowürfel. Es wurde gezeigt, dass die Gitterebenenabstände an der Oberfläche des FePt₃-Partikels expandiert sind und im Rahmen der Messungenauigkeit mit den Ebenenabständen in Platin übereinstimmen. Dies ist ein Hinweis für eine Platinsegregation in den äußeren Atomlagen des Partikels. Für das Partikel bedeutet dies eine höhere katalytische Aktivität. Die konventionelle Tomographie ergab, dass die Partikel im Rahmen der Auflösungsgrenze von 1,5 nm³ eine ansonsten homogene Elementverteilung aufweisen.

Die Tomographie liefert folglich einen fundamentalen Beitrag zum Verständnis der Korrelation von Struktur und physikalischen Eigenschaften nanoskaliger Systeme, der im Hinblick auf ihre zukünftigen Anwendungen von großer Bedeutung ist.

A. Anhang

A.1. Parameter zur Tomographie mit dem Tecnai F20

In der Tabelle sind einige Parameter aufgeführt, die erfahrungsgemäß für eine Tomographie im STEM Modus gut geeignet sind. Die Parameter beziehen sich speziell auf das Tecnai F20:

Kameralänge	70 – 100 mm
Extraktionsspannung	4000 – 4400 V
Spot Size	8 – 9 pm
Gun Lens	6
Strahldurchmesser	1 nm

Tabelle A.1.: Parameter der STEM-Tomographie mit dem Tecnai F20.

A.2. Visualisierung mit Amira

Die Visualisierung der Rekonstruktion erfolgte mit Amira. Die wichtigsten Module werden im Folgenden erklärt. Da diese Software jedoch sehr umfangreich ist, wird für weitere Details und Möglichkeiten auf den „Users Guide“ verwiesen.

Isofläche

Die Darstellung durch eine Isofläche eignet sich, um die Oberfläche des rekonstruierten Objektes darzustellen. Es wird ein Grauwert als Grenzwert gewählt, der die Oberfläche repräsentiert, indem Punkte gleicher Intensität miteinander verbunden werden.

In Abb. A.1 ist ein Beispiel für die Erstellung einer Isofläche im Falle eines InAs-Nanodrahtes gegeben. Oben links ist das Netzwerk, bestehend aus dem Datensatz *InAs TypI* und dem Modul *Isosurface* mit der Verknüpfung *pureWhite.col*, dargestellt. Die Module können per Mausklick auf den Objektdatensatz erstellt werden. Ein Menü verschiedener Module wird angezeigt und eine entsprechende Verknüpfung kann erstellt werden. Das Modul *Isosurface* ist im Menüpunkt *Display* zu finden. Das Feld unten

links zeigt Details über das Modul *Isosurface*, mit dem sich die Isofläche erstellen lässt. Der Grenzwert lässt sich im Feld *Threshold* einstellen und beträgt in diesem Fall *191*. Das Ergebnis ist im rechten Fenster gezeigt. Das Feld *Draw Style* ermöglicht die Auswahl verschiedener Darstellungstypen, z.B. transparent, Linien oder opak. Die Option *Downsample* verringert die Anzahl der Dreiecke, welche die Isofläche beschreiben. Dies ist dann sinnvoll, wenn das Ergebnis sehr verrauscht ist und ein falscher Eindruck der Oberfläche vermieden werden soll. Die Verknüpfung *pureWhite.col* bestimmt die Farbe der Isofläche, die in diesem Fall weiß ist. Eine Änderung kann über den Befehl „Load Colormap“ erfolgen.

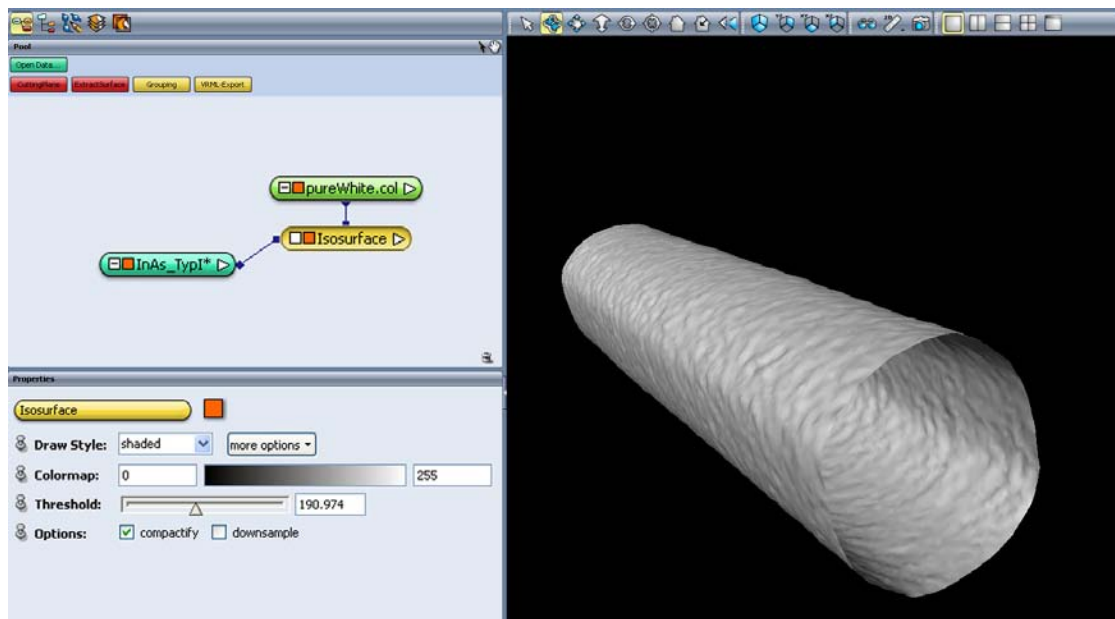


Abbildung A.1.: Anfertigung einer Isofläche.

Schnittbild

Häufig ist es sinnvoll, Schnittbilder des Objektes anzusehen, um den Partikelquerschnitt und insbesondere innere Strukturen, beispielsweise in einem Kern-Schale-Partikel, sichtbar zu machen. Dazu ist das Modul *Orthoslice* geeignet. Abb. A.2 zeigt die Verwendung dieses Moduls in Amira. Oben links ist, wie bereits in Abschnitt A.2 beschrieben, das Netzwerk dargestellt. Das Modul *Orthoslice* lässt sich durch Mausklick auf den Objektdatensatz (hier InAs TypI) im Menü *Display* aufrufen. Das Fenster unten links zeigt Details zur Verknüpfung *Orthoslice*. Es ist möglich, die Ebene, in der das Schnittbild entstehen soll, auszuwählen. In diesem Fall kann man zwischen der Darstellung der xy-, xz- sowie yz-Ebene wählen. Verwendet man das Modul *Oblique Slice* ist es möglich, die

Ebenen durch drei Punkte selbst zu definieren. Aufgrund der Ähnlichkeit zum *Orthoslice* Modul wird dieses hier nicht näher beschrieben. Das Feld *Data Window* dient zur Kontrasteinstellung des gezeigten Schnittbildes. Mittels *Slice Number* wird der Schnitt aus dem Datensatz ausgewählt, der im rechten Fenster angezeigt werden soll. Mit den Feldern *Options* und *Transparency* lassen sich optische Details in der Darstellung ändern, die aufgrund geringer Relevanz nicht näher erläutert werden.

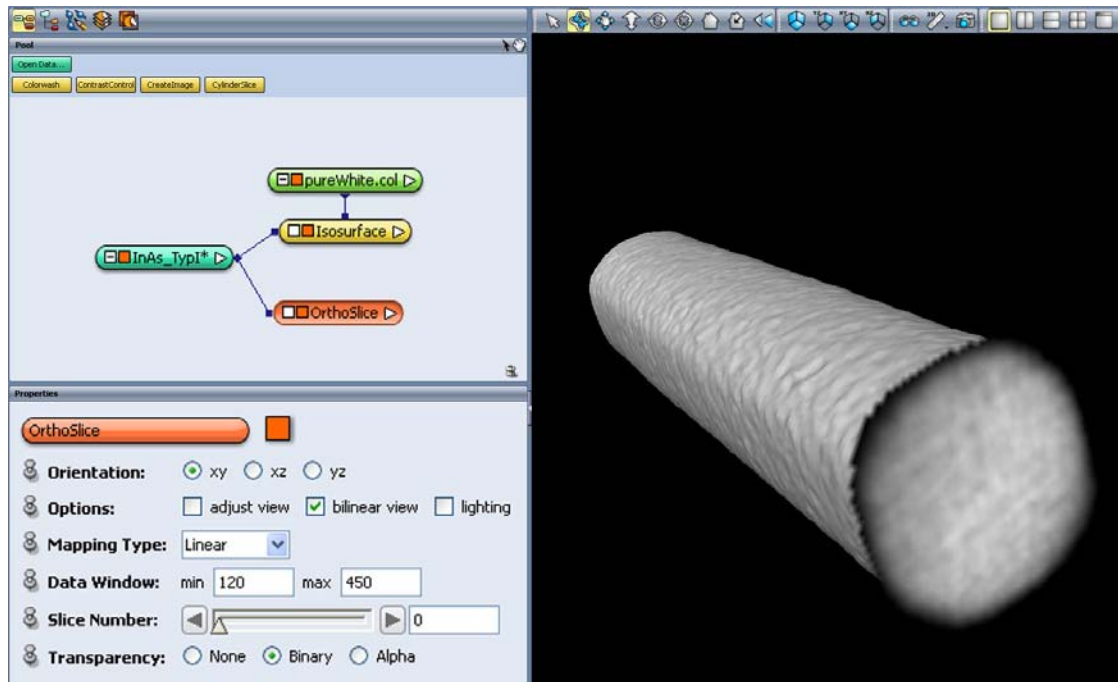


Abbildung A.2.: Anfertigung eines Schnittbildes.

Voltex

Das Modul *Voltex* erstellt eine transparente Volumengrafik. Der Vorteil dieser Darstellung ist, dass ein dreidimensionales Volumen so dargestellt wird, dass sowohl äußere, als auch innere Strukturen gleichzeitig erkennbar sind. Abb. A.3 zeigt Eigenschaften der *Voltex*-Darstellung. Die Art der Visualisierung kann zwischen *mip* und *color table* gewählt werden. *mip* ist eine Abkürzung für *maximum intensity projection*. Diese Darstellung eignet sich im Gegensatz zu *color table* auch für intensitätsschwache Datensätze. Die Optionen *Lookup* ermöglichen eine transparente Darstellung (alpha, luminance/alpha) oder, wie im Beispiel, eine Farbraumdarstellung (rgba). Da die Farbpalette *pureWhite* gewählt wurde, besteht die Darstellung jedoch aus verschiedenen Grauwerten. Das Datenfenster *Colormap* dient zur Einstellung des Kontrastes in der Visualisierung. Wird der

Texture mode 3D gewählt, ist es möglich einen beliebig großen äußeren Teil des Objektes auszublenden. Die Option *2D* stellt das gesamte Objekt dar. Das Feld *Downsample* dient zur Zusammenfassung mehrerer Pixel, sodass wie bereits in Abschnitt **Isofläche** beschrieben, eine Glättung der Oberfläche erzielt werden kann.

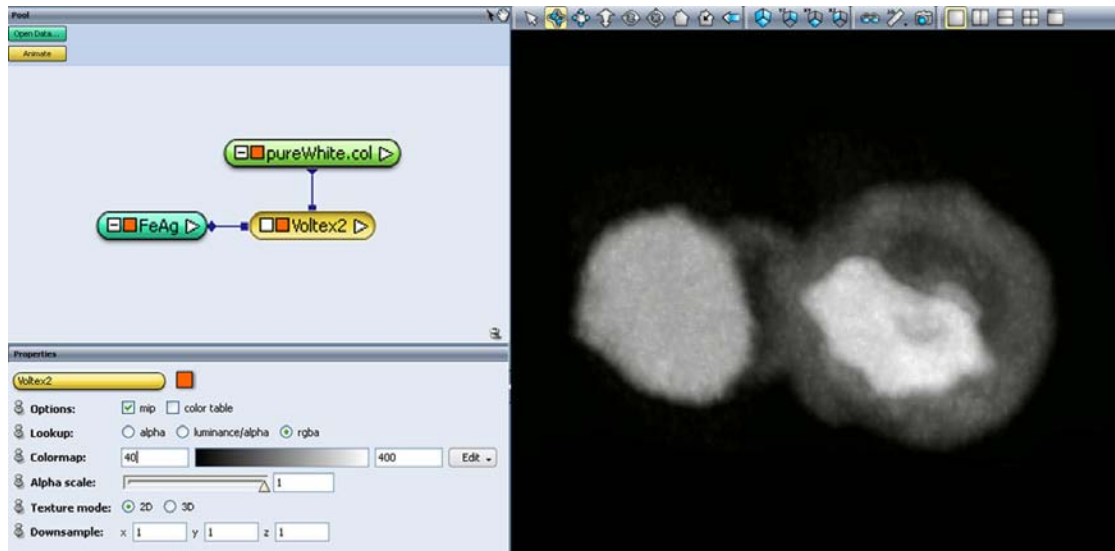


Abbildung A.3.: Erstellung einer Volumengrafik.

Segmentierung

Die Segmentierung dient zur separaten Darstellung einzelner Segmente eines Volumens. Ein sogenannter *Segmentation Editor* erlaubt die Segmentierung in beliebig viele Materialien. Dazu wird zunächst der sogenannte „Segmentation Editor“ aufgerufen, der in der oberen Symbolleiste zu finden ist und in Abb. A.5 gelb hinterlegt ist.

Im Beispiel aus Abb. A.5 ist die Zuordnung des Segments *Hohlraum* im Ag-Fe Partikel dargestellt. Durch die Bedienung der Pfeiltasten werden alle Schnitte nacheinander angezeigt. Die Zuordnung der Pixel zum entsprechenden Segment erfolgt manuell für jedes Schnittbild, wobei verschiedene Auswahl-Werkzeuge (unten links) verwendet werden können.

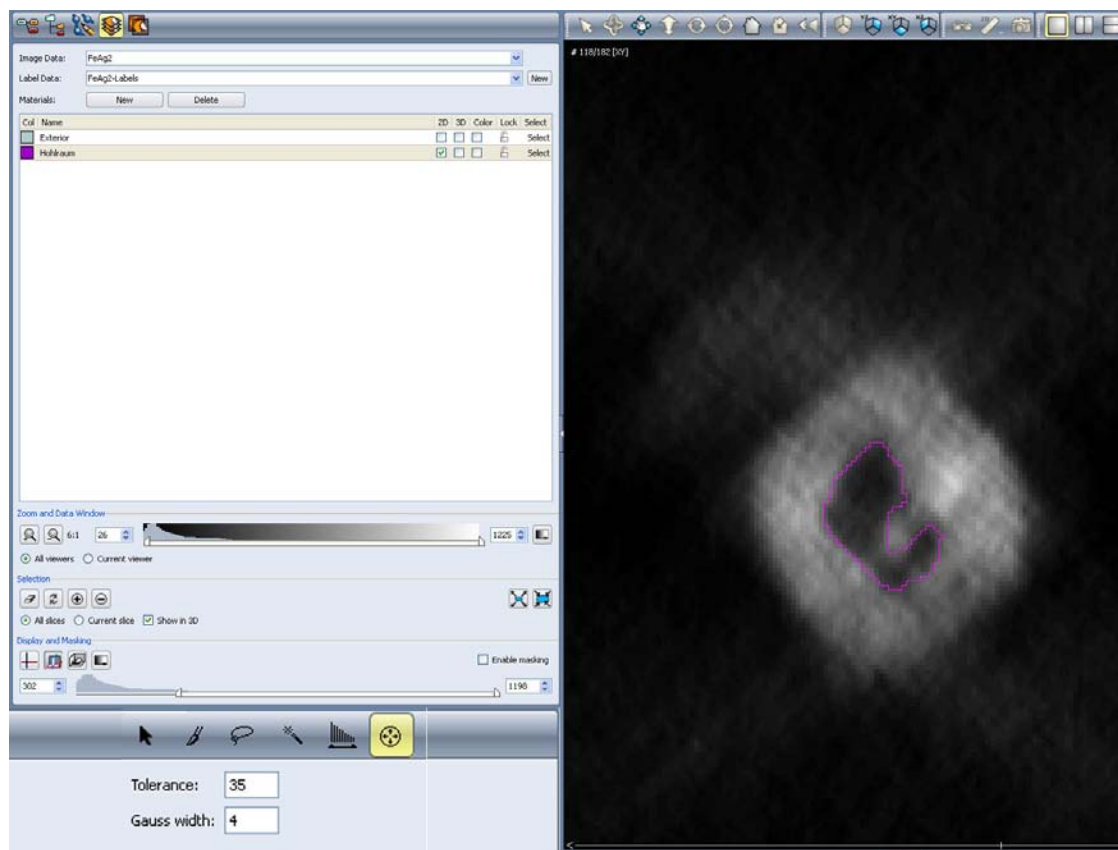


Abbildung A.4.: Durchführung einer Segmentierung.

Eine solche Segmentierung wurde im gezeigten Beispiel ebenfalls für den Silber-Teil sowie für die Schale durchgeführt. Das Ergebnis geht aus Abb. A.5 hervor. Die erstellten Segmente werden im Netzwerk durch ein entsprechendes *Label* dargestellt. Ausgehend von jedem dieser *Label* wird jeweils eine Isofläche erstellt. Die Verknüpfung *Extract-Surface* extrahiert die Isofläche in einen separaten Datensatz. Dieser wird am besten im stl-Datenformat gespeichert. Dieses Format beinhaltet eine Beschreibung der Oberfläche durch dreieckige Flächen und ermöglicht das Einlesen des Datensatzes in andere Grafik-Programme. Das Modul *SurfaceView* dient schließlich zur graphischen Darstellung der Isofläche im rechten Visualisierungsfenster. Zur besseren Sichtbarkeit aller Segmente erfolgte die Visualisierung mittels transparenter Isoflächen.

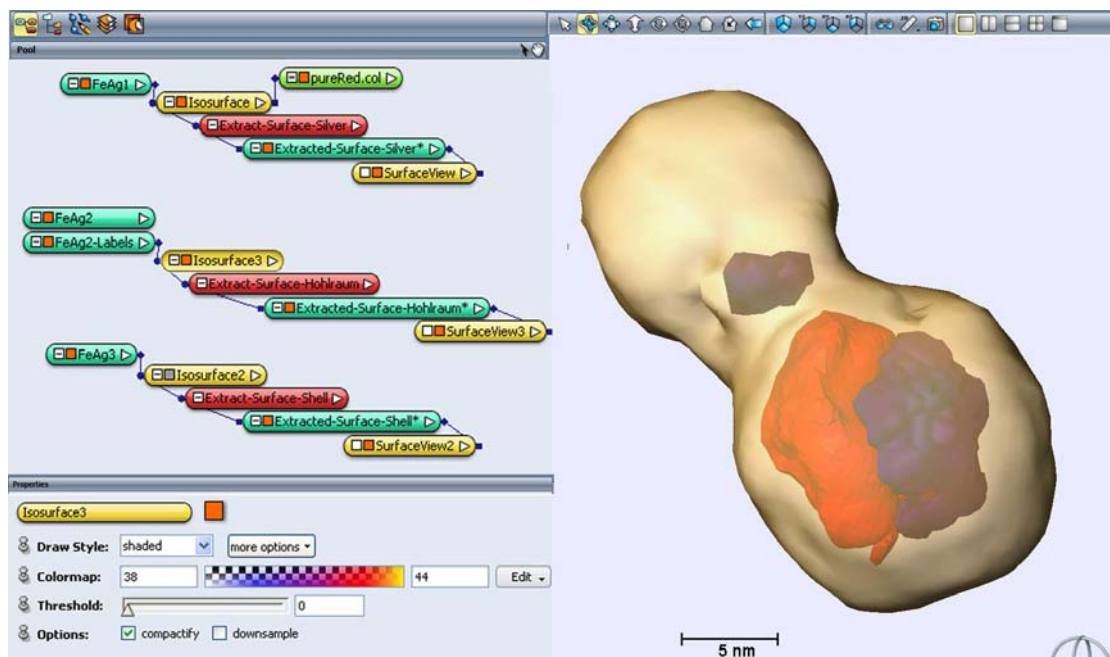


Abbildung A.5.: Modulnetzwerk für eine Segmentierung.

Kamerapfade und Videos

Die Visualisierung in Videos bietet den Vorteil, dass die dreidimensionale Morphologie aufgrund verschiedener Blickwinkel sehr gut erkennbar ist. Durch einen ständigen Wechsel der Projektionsrichtung entsteht ein besserer dreidimensionaler Eindruck.

Grundlage eines Videos ist ein Kamerapfad. Dieser ist für das Beispiel Ag-Fe in Abb. A.6 dargestellt. Im Menüpunkt *Create* kann das Modul *CameraPath* ausgewählt werden. Die verschiedenen Kamerapositionen können nacheinander ausgewählt werden, indem man das Objekt im Visualisierungsfenster (oben rechts) wie gewünscht rotiert, verschiebt oder vergrößert. Jede Objekt-Position kann dem Kamerapfad hinzugefügt werden, indem man im Fenster *Properties* den Befehl *add* aufführt. Ein zweites Fenster „Viewer 5“ A.7 zeigt alle ausgewählten Kamerapositionen an und bietet somit eine Übersicht des Pfades.

Ist der Kamerapfad vollständig, ist das Modul *MovieMaker* aus dem Menüpunkt *Create* auszuwählen. Ein Update des Feldes *GUI element* listet alle möglichen Events auf, die in das Video eingebunden werden können. Der *Start-* und *Endwert* definiert den Bereich des Events, der gezeigt werden soll. Es ist so z.B. möglich einen Kamerapfad in Teilpfade zu trennen, die zu unterschiedlichen Zeiten gezeigt werden. Die *Start-* und *Endzeit* gibt die Zeit des ausgewählten Events im Zeitrahmen des gesamten Videos an. In diesem Fall wird lediglich der Kamerapfad in das Video eingebunden.

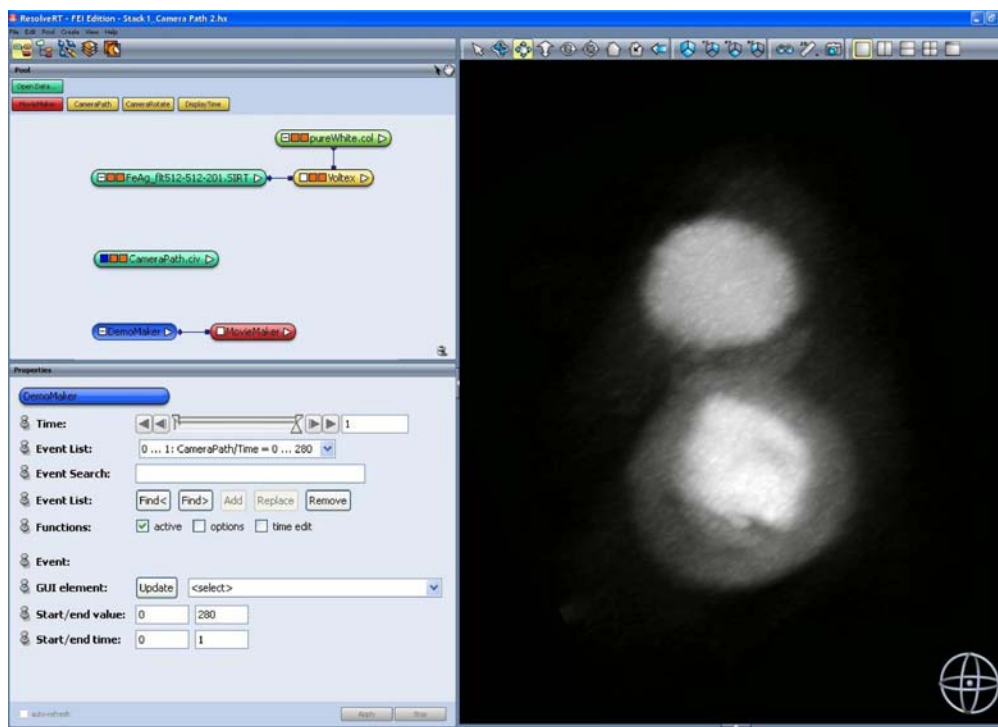


Abbildung A.6.: Anfertigung eines Kamerapfades und Video.

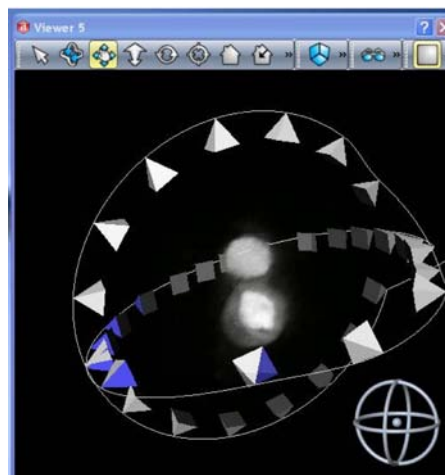


Abbildung A.7.: Übersicht des Kamerapfades. Die kleinen eingezeichneten Objekte entsprechen dem Projektionswinkel der Kamera.

Darstellung von Querschnittsflächen

Häufig ist es sinnvoll den Querschnitt durch eine Überlagerung von Schnittbildern eines kleinen Bereiches darzustellen. Die Querschnittsform wird dadurch besser repräsentiert, als durch ein einzelnes Schnittbild.

In Abb. A.8 sind verschiedene Schnittbilder eines Nanodrahtes dargestellt. Links ist ein Schnittbild senkrecht und rechts parallel zur Nanodrahtachse gezeigt. Es ist möglich, den Querschnitt für einen beliebigen Längenbereich anzeigen zu lassen. Die Länge des Bereiches wird durch die variable Einstellung „Thickness“ geregelt. Die gestrichelten roten Linien im Schnittbild unten rechts, zeigen den Bereich an, für den der Querschnitt dargestellt wird.

Dieser Bereich lässt sich beliebig entlang des Nanodrahtes verschieben, sodass der Querschnitt für verschiedene Nanodrahtlängen dargestellt werden kann.

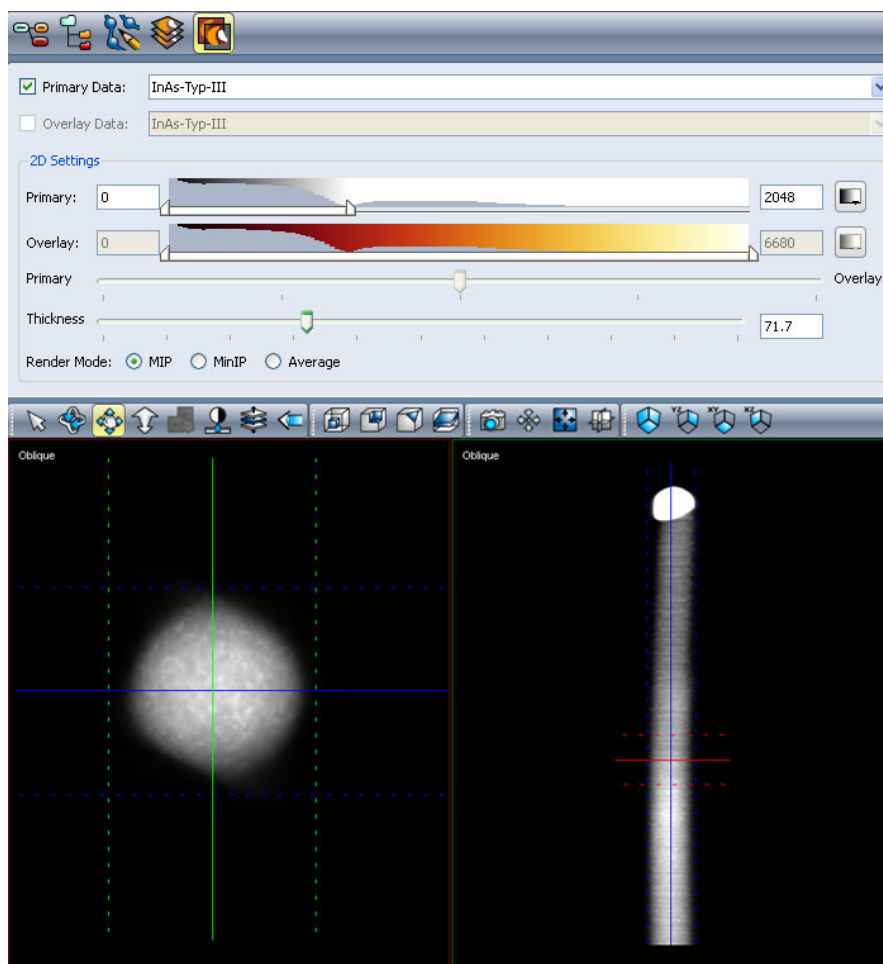


Abbildung A.8.: Anfertigung einer Überlagerung von wenigen Schnittbildern.

A.3. Videos untersuchter Probensysteme

Auf der beiliegenden CD sind Videos der verschiedenen untersuchten Probensysteme zu finden. Zusätzlich zu den in dieser Arbeit diskutierten Nanosystemen, sind die Ergebnisse von zwei weiteren Tomographien beigefügt. Da die Ergebnisse, im Gegensatz zu den beschriebenen Nanoobjekten, keine bedeutenden neuen Erkenntnisse lieferten, wurden sie nicht näher erläutert. Folgende Videos sind auf der CD vorhanden:

- **Fe_{3-x}Cu_xO₄-Partikel** mit Kantenlängen von 70 – 100 nm: Die Visualisierung erfolgt durch eine Isofläche.
- **Fe_xO_y-Nanowürfel** mit etwa 18 nm Kantenlänge. Die Visualisierung erfolgt durch eine Isofläche.
- **FePt₃-Nanowürfel** mit 8 ± 1 nm Kantenlänge, dargestellt durch eine Isofläche.
- **Multifunktionale Ag-Fe-Nanopartikel:** Die Längenausdehnung der Partikel beträgt in x-Richtung etwa 30 nm und in y-Richtung zirka 20 nm. Die Visualisierung erfolgte durch das „Voltex“-Modul um innere Strukturen sichtbar darzustellen. Im zweiten Teil des Videos wird eine Schnittbildserie gezeigt. Diese beginnt im Eisenoxid-Teil und endet im Silberteil. Die Schnittbilder verdeutlichen den Hohlraum im Inneren des Eisenoxids (schwarzer Bereich).
- **InAs-Nanodrähte** mit unterschiedlicher Querschnittsform. Die Visualisierung des Querschnitts erfolgt anhand von Schnittebenen.
- **Nanoketten aus Cobaltborid mit Siliziumdioxid-Schale:** Einzelne etwa 60 nm große Cobaltborid-Partikel bilden kettenartige Gefüge. Eine SiO₂-Schale dient zur Funktionalisierung der Partikel.
- **Au-Fe_xO_y-Nanokapseln:** Die Nanokapseln haben eine Größe von etwa 200 – 500 nm. Das Video zeigt eine Kippserie von -67°-72°. Die Rekonstruktion war nicht erfolgreich, da in jeder Projektion nur ein kleiner Bereich des Partikels fokussierbar war. Dies führt zu unscharfen Bereichen und damit zu Rekonstruktionsartefakten.

Eine stereoskopische Darstellung der Rekonstruktionen führt zur Sichtbarkeit einer räumlichen Tiefenwirkung. Einige Videos sind mithilfe des rot-grün-Anaglyphenverfahrens bearbeitet worden, um den dreidimensionalen Effekt hervorzuheben. Zum Ansehen der stereoskopischen Visualisierungen wird eine Farbfilterbrille (rot-grün) benötigt.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Feynman. *There's still plenty of room* (1959). Pasadena, Kalifornien
- [2] U. Dahmen, R. Erni, V. Radmilovic, C. Kisielowski, M.-D. Rossell und P. Denes. *Background, status and future of the Transmission Electron Aberration-corrected Microscope project*. Phil. Trans. R. Soc. A, 367, 3795–3808 (2009). doi:10.1098/rsta.2009.0094
- [3] F. Van Landeghem, K. Maier-Hauff, A. Jordan, K.-T. Hoffmann, U. Gneveckow, R. Scholz, B. Thiesen, W. Bröck und A. von Deimling. *Post-mortem studies in glioblastoma patients treated with thermotherapy using magnetic nanoparticles*. Biomaterials, 1, 52–57 (2009). doi:10.1016/j.biomaterials.2008.09.044
- [4] L. Fu, L. Cao, Y. Liu und D. Zhu. *Molecular and nanoscale materials and devices in electronics*. Adv. Colloid Interface Sci., 111, 133–157 (2004). doi:10.1016/j.cis.2004.09.004
- [5] C. Buzea, I. Pacheco und K. Robbie. *Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity*. Biointerphases, 2, MR17–MR172 (2007). doi:10.1116/1.2815690
- [6] S. Gubin. *Magnetic Nanoparticles*. Wiley VCH (2009)
- [7] W. Hoppe, R. Langer, G. Knesch und C. Poppe. *Protein-Kristallstrukturanalyse mit Elektronenstrahlen*. Naturwissenschaften, 7, 333–336 (1968). doi:10.1007/BF00600449
- [8] M. K. Miller. *Atom Probe Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1. Auflage (2000)
- [9] J. Banhart. *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams*. Prof. Mater. Sci., 46, 559–632 (2001). doi:10.1016/S0079-6425(00)00002-5
- [10] D. Kim, C. Lee und X. Zheng. *Direct growth of nanowire logic gates and photovoltaic devices*. Nano Lett., 10, 1050–1054 (2010). doi:10.1021/nl100011z

- [11] G. Liang, W. Chee Shin Koong, J.-S. Wang und J. Lan. *Geometry effects on thermoelectric properties of silicon nanowires based on electronic band structures*. J. Appl. Phys., 107, 014317 (**2010**)
- [12] C. Thelander, M. Björk, M. Larsson, A. Hansen, L. Wallenberg und L. Samuelson. *Electron transport in InAs nanowires and heterostructure nanowire devices*. Solid State Commun., 131, 573–579 (**2004**). doi:10.1016/j.ssc.2004.05.033
- [13] H. Pan und Y. Feng. *Semiconductor Nanowires and Nanotubes: Effects of Size and Surface-to-Volume Ratio*. ACS Nano, 2, 2410–2414 (**2008**). doi:10.1021/nm8004872
- [14] J. R. Jinschek, K. Batenburg, H. Calderon, R. Kilaas, V. Radmilovic und C. Kisielowski. *3-D reconstruction of the atomic positions in a simulated gold nanocrystal based on discrete tomography: Prospects of atomic resolution electron tomography*. Ultramicroscopy, 108, 589–604 (**2008**). doi:10.1017/S1431927607076295
- [15] O. Dmitrieva. *Strukturelle und magnetische Eigenschaften von FePt-Nanopartikeln aus der Gasphase*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen (**2007**)
- [16] D. Williams und C. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Springer, Netherlands, 6. Auflage (**1996**)
- [17] C. Hetherington. *Aberration correction for TEM*. Mater. Today, 5, 50–55 (**2004**). doi:10.1016/S1369-7021(04)00571-1
- [18] A. Thust. *Focal-Series Reconstruction in HRTEM: Fundamentals and Applications. Probing the Nanoworld* (**2007**)
- [19] N. Friedenberger. *Layer resolved Lattice Relaxation in Magnetic Fe_xPt_{1-x} Nanoparticles*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (**2007**)
- [20] P. Midgley, M. Weyland, T. Yates, I. Arslan, R. Dunin-Borkowski und J. Thomas. *Nanoscale scanning transmission electron tomography*. Journal of Microscopy, 223, 185–190 (**2006**). doi:10.1111/j.1365-2818.2006.01616.x
- [21] R. Egerton, P. Li und M. Malac. *Radiation damage in the TEM and SEM*. Micron, 35, 399–409 (**2004**). doi:10.1016/j.micron.2004.02.003
- [22] J. Frank. *Electron Tomography*. Springer, Berlin, 2. Auflage (**2006**)
- [23] P. A. Ercius. *Three-Dimensional Electron Tomography of Integrated Circuit Devices*. Dissertation, Cornell University (**2009**)

-
- [24] K. Dines und R. Lytle. *Computerized Geophysical Tomography*. Proc. IEEE, 67, 1065–1073 (1979)
- [25] P. Gilbert. *Iterative Methods for the Three-dimensional Reconstruction of an Object from Projections*. J. theor. Biol., 36, 105–117 (1972). doi:10.1016/0022-5190(72)90180-4
- [26] R. Crowther. *ART and Science Or Conditions for Three-dimensional Reconstruction from Electron Microscope Images*. J. theor. Biol., 32, 199–203 (1971)
- [27] F. Company. *Functional description of Tecnai Tomography Software* (2003)
- [28] C. Kisielowski. *Exploiting Sub-Angstrom Abilities: What advantages do different TEM techniques offer?* (2004)
- [29] D. Van Dyck, P. Geuens, C. Kisielowski und J. Jinschek. *From Exit Wave to Structure: Is the Phase Object Approximation Useless?* (2003)
- [30] NCEM (2010). URL <http://ncem.lbl.gov/team/TEAMpage/TEAMpage.html>
- [31] W. Borchardt-Ott. *Kristallographie, Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer, Berlin, 7. Auflage (2010)
- [32] A. Shavel, D. Rodríguez-González, M. Spasova, M. Farle und L. M. Liz-Marzán. *Synthesis and Characterization of Iron/Iron Oxide Core/Shell Nanocubes*. Adv. Funct. Mater., 17, 3870–3876 (2007). doi:10.1002/adfm.200700494
- [33] O. Margeat, M. Tran, M. Spasova und M. Farle. *Magnetism and structure of chemically disordered FePt₃ nanocubes*. Phys. Rev. B, 75, 134410 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.75.134410
- [34] A. Elsukova, Z.-A. Li, C. Möller, M. Spasova, M. Acet und M. Farle. *Structure, morphology and ageing of Ag-Fe dumbbell nanoparticles*. In Vorbereitung
- [35] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet und E. Wassermann. *Gas-Phase Preparation of L10 ordered FePt Nanoparticles*. J. Cryst. Growth, 252, 440–450 (2003). doi:10.1016/S0022-0248(03)00935-7
- [36] V. Migunov. *Transport properties of InAs Nanowhiskers*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2009)
- [37] T. Shimada, K. Hiruma, M. Shirai, M. Yazawa, K. Haraguchi, T. Sato, M. Matsui und T. Katsuyuma. *Size, position and direction control on GaAs and InAs nanowhisker growth*. Superlattices Microstruct., 24, 453–458 (1998). doi:10.1006/spmi.1996.0270

- [38] R. Wagner und C. Ellis. *Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth*. App. Phys. Lett., 4, 89–91 (**1964**). doi:10.1063/1.1753975
- [39] R. M. Cornell und U. Schwertmann. *The Iron Oxides*. Wiley-VCH (**2003**)
- [40] F. Kronast, N. Friedenberger, K. Ollefs, S. Gliga, L. Tati-Bismaths, R. Thies, A. Ney, R. Hertel, H. A. Dürr und M. Farle. *Element-specific Magnetic Hysteresis of Individual 18 nm Fe Nanocubes*. Eingereicht
- [41] W. B. Mi, E. Jiang und H. Bai. *Fe³⁺/Fe²⁺ ratio controlled magnetic and electrical transport properties of polycrystalline Fe₃O₄ films*. J. Phys. D: Appl. Phys., 42, 1–7 (**2009**). doi:10.1088/0022-3727/42/10/105007
- [42] Ibach und Lueth. *Festkörperphysik*. Springer, 7. Auflage (**2009**)
- [43] B. Cullity und C. Graham. *Introduction to magnetic materials*. Wiley IEEE Press (**2009**)
- [44] Bergmann und Schaefer. *Festkörper*. de Gruyter, 2. Auflage (**2005**)
- [45] R. M. Wang, O. Dmitrieva, M. Farle, G. Dumpich, H. Ye, H. Poppa, R. Kilaas und C. Kisielowski. *Layer Resolved Structural Relaxation at the Surface of Magnetic FePt Icosahedral Nanoparticles*. Phys. Rev. Lett., 100, 017205 (**2008**). doi:10.1103/PhysRevLett.100.017205
- [46] R. Wang, O. Dmitrieva, M. Farle, G. Dumpich, M. Acet, S. Mejia-Rosales, E. Perez-Tijerina, M. Yacaman und C. Kisielowski. *FePt Icosahedra with Magnetic Cores and Catalytic Shells*. J. Phys. Chem. C, 113, 4395–4400 (**2009**). doi:10.1021/jp811280k
- [47] Riedel. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 6. Auflage (**2004**)
- [48] F. R. d. Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema und A. K. Niessen. *Cohesion in Metals-Transition Metal Alloys*. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (**1988**)
- [49] Y. Yin, R. Rioux, C. Erdonmez, S. Hughes, G. Somorjai und A. Alivisatos. *Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect*. Science, 304, 711–714 (**2004**). doi:10.1126/science.1096566
- [50] J. Railsback, A. Johnston-Peck, J. Wang und J. Tracy. *Size-Dependent Nanoscale Kirkendall Effect During the Oxidation of Nickel Nanoparticles*. ACS Nano, 4, 1913–1920 (**2010**). doi:10.1021/nn901736y

-
- [51] A. Cabot, V. F. Puentes, E. Shevchenko, Y. Yin, L. Balcells, M. A. Marcus, S. M. Hughes und A. P. Alivisatos. *Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nanoparticles*. J. Am. Chem. Soc., 129, 10358–10360 (2007). doi:10.1021/ja072574a
- [52] Z.-A. Li, C. Möller, V. Migunov, M. Spasova und M. Farle. *Dependence of the planar-defect characteristics and cross-sections in InAs nanowires*. In Vorbereitung
- [53] S. Dayeh, D. Susac, K. Kavanagh, E. Yu und D. Wang. *Structural and Room-Temperature Transport Properties of Zinc Blende and Wurtzite InAs Nanowires*. Adv. Funct. Mater., 19, 2102–2108 (2009). doi:10.1002/adfm.200801307
- [54] P. Kratzer, E. Hilner, U. Håkanson, L. Fröberg, E. Lundgren, L. Samuelson und A. Mikkelsen. *Surface atomic structure of InAs nanowires as indicator of zincblende or wurtzite crystalline segments* (2008)
- [55] M. Verheijen, R. Algra, M. Borgström, G. Immink, E. Sourty, W. van Enkevort, E. Vlieg und E. Bakkers. *Three-Dimensional Morphology of GaP/GaAs Nanowires Revealed by Transmission Electron Microscopy Tomography*. Nano Lett., 7, 3051–3055 (2007). doi:10.1021/nl071541q
- [56] Y. Kim, H. Joyce, Q. Gao, H. Tan, C. Jagadish, M. Paladugu, J. Zou und A. Suvorova. *Influence of Nanowire Density on the Shape and Optical Properties of Ternary InGaAs Nanowires*. Nano Lett., 6, 599–604 (2006). doi:10.1021/nl052189o
- [57] Z. Wu, J. Neaton und J. Grossman. *Quantum Confinement and Electronic Properties of Tapered Silicon Nanowires*. Phys. Rev. Lett., 100, 246804 (2008). doi:10.1103/PhysRevLett.100.246804
- [58] P. Galindo, S. Kret, A. Sanchez, J. Laval, A. Yáñez, J. Pizarro, E. Guerrero, T. Ben und S. Molina. *The Peak Pairs algorithm for strain mapping from HRTEM images*. Ultramicroscopy, 107, 1186–1193 (2007). doi:10.1016/j.ultramic.2007.01.019

Danksagung

Ein großer Dank gilt Prof. Dr. Farle für die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen, jedoch insbesondere für die großartige Unterstützung und viele Ermutigungen, die für meine weitere Laufbahn von großer Bedeutung sind.

Ich möchte Dr. Zi-An Li dafür danken, dass er mich in die Thematik der Elektronentomographie eingeführt hat und immer hilfsbereit zur Seite stand. Außerdem danke ich ihm für die Bereitstellung sämtlicher hochaufgelöster TEM-Aufnahmen sowie die große Hilfe bei der Auswertung der Oberflächenrelaxation.

Dr. Marina Spasova danke ich für fachliche Diskussionen und die Vermittlung interessanter Probensysteme.

Den Mitarbeitern des NCEM danke ich für die gute Integration und den großen Lerneffekt. Bei Dr. Peter Ercius möchte ich mich für die Zeit, die er in gemeinsame TEAM-Messungen investiert hat und für die geduldige Erklärung zur Bearbeitung der Tomographiedatensätze bedanken. Außerdem danke ich für die Bereitstellung seiner Rekonstruktionssoftware, die meine Ergebnisse zum Teil stark aufwertete. Dr. Thomas Duden gilt ein großer Dank für gute Ideen, große Hilfsbereitschaft und die Verfügung von genügend Messzeit am besten Mikroskop der Welt. Außerdem danke ich Thomas Duden und Peter Ercius für einen amüsanten Pizza Abend und eine schöne Zeit in Berkeley mit dem TEAM 1-TEAM.

Ein großer Dank gilt Dr. Christoph Hassel für die Simulation der magnetischen Hysteresen und die Korrektur meiner Arbeit.

Anna Elsukova danke ich dafür, dass sie mir ihre hochinteressanten Partikel zur Analyse überlassen hat und ich ihre Probe für den Einsatz im TEAM Mikroskop zerschneiden durfte.

Bei Dr. Ralf Theissmann möchte ich mich für die technische Unterstützung, lehrreiche Seminare und seine große Hilfsbereitschaft bei Problemen bedanken.

Vadim Migunov danke ich für viele hilfreiche Informationen zu Nanodrähten und die gute Unterhaltung bei Ausflügen oder Seminaren.

Nina Friedenberger danke ich für die gute Idee Eisenoxidnanowürfel auf ihre Morphologie zu untersuchen und außerdem für nette Gespräche.

Ein großes Dankeschön richtet sich an Horst Zähres für die geduldige, interaktive Einführung in die TEM, die einerseits die Bedienung und andererseits auch Theorie und Technik umfasste.

Bedanken möchte ich mich auch bei Igor Barsukov, der Bürotage wesentlich unterhaltbarer gemacht hat.

Bei Florian M. Römer möchte ich mich für die Hilfe bei Problemen mit Latex bedanken.

Dem DAAD danke ich für die finanzielle Unterstützung des Forschungsaufenthaltes am NCEM.

Ich bedanke mich bei allen, die meine Arbeit korrekturgelesen haben.

Dem gesamten TEAM der AG Farle möchte ich für eine schöne Zeit und das wirklich gute Arbeitsklima danken.

Außerdem danke ich meiner Familie und meinem Freund von ganzem Herzen, für die Unterstützung und Ermutigungen in jeder Hinsicht.

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt zu haben.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Duisburg, 02. August 2010

Christina Möller