

Strukturelle und magnetische Eigenschaften von Eisenkarbid- und Eisenoxid-Nanopartikeln

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines
Diplom-Physikers

der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Duisburg-Essen
(Standort Duisburg)

vorgelegt von

Tim Hülser

aus

Hünxe

Duisburg, Februar 2003

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und der Charakterisierung von Zementit-Nanopartikeln (Fe_3C) und zudem werden die strukturellen, morphologischen und magnetischen Eigenschaften von Eisenoxid-Nanopartikeln ($\gamma-Fe_2O_3$) in einer Siliziomoxid-Hülle (SiO_2) untersucht.

Durch die Dissoziation von Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$ und die katalytische Oberflächenreaktion von den entstandenen Eisen-Partikeln und Ethylen (C_2H_4) wird in einem Heiß-Wand-Reaktor ein Gemisch aus Zementit und Eisen Nanopartikeln hergestellt. Transmissios-Elektronen-Mikroskopische (TEM)-Aufnahmen belegen, dass die hergestellten Partikel eine elliptische Form mit einem Aspektverhältnis von 4:3 besitzen wobei die Partikelbreite $42\text{ nm} \pm 15\text{ nm}$ beträgt. Um reine Zementit-Nanopartikel herzustellen wird das Gemisch mit 5%-iger Salzsäure behandelt. Nach dem Ätzprozess sind bei hochauflösenden TEM-Untersuchungen Gitterabstände festgestellt worden, die dem Zementit zugeordnet werden können. Röntgenbeugungsmessungen dokumentieren, dass die Gitterkonstanten etwa 1 % kleiner sind als die des Bulk-Zementits. Magnetische Messungen im Temperaturbereich zwischen $5\text{ K} \leq T \leq 1000\text{ K}$ ergeben, dass die Curie-Temperatur der Zementit-Nanopartikel bei 485 K liegt. Dieser Wert entspricht der Curie-Temperatur des Bulk-Zementit. In solchen magnetischen Messungen wird zusätzlich beobachtet, dass die Zersetzung von Fe_3C -Nanopartikeln in Eisen und Kohlenstoff bei Temperaturen unterhalb von 800 K stattfindet. Die Zersetzungstemperatur hängt zusätzlich von der Partikelgröße ab.

Im Falle der Eisenoxid-Nanopartikel zeigen Röntgenbeugungsuntersuchungen, dass die hergestellten Proben Hämatit und Maghemit oder nur Maghemit enthalten. Falls nur Maghemit in den Proben vorhanden ist, beobachtet man eine partikelgrößenabhängige Veränderung der Sättigungsmagnetisierung, die durch das Berkowitz Kern-Hülle-Modell (Core-shell-model) beschrieben werden kann. In diesem Zusammenhang wird die Verbreiterung einer magnetisch toten Schicht festgestellt, welche offensichtlich durch eine chemische Reaktion zwischen dem Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) und dem Siliziumoxid (SiO_2) verursacht wird. Des Weiteren wird die Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur untersucht, dabei ergibt sich eine Blockingtemperatur von 35 K bei einer Kristallitgröße von 10 nm.

Abstract

This work involves the synthesis and characterization of cementite nanoparticles (Fe_3C) and the investigation of the structural, morphological and magnetic properties of iron oxide nanoparticles ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) covered with a silicon oxide (SiO_2) shell.

By the dissociation of ironpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and a catalytic surface reaction of iron particles and ethylen C_2H_4 , a mixture of cementite and iron nanopowders have been produced in a hot-wall-reactor. Transmission electron microscopy (TEM) shows that the particles are elliptic with an aspect ratio of about 4:3. The average particle width is $42 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$. The mixture has been treated in 5% hydrochloric acid to retain pure cementite. High resolution TEM investigations after acid treatment give lattice-constants which can be assigned to Fe_3C . X-ray diffraction measurements give lattice constants that are about 1 % smaller than those of bulk cementite. Magnetization measurements in the temperature range from $5 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$ give a Curie temperature of 485 K, which corresponds to that of bulk Fe_3C . In these measurements we also observe the decomposition of Fe_3C nanoparticles into ferrite and graphite at temperatures below 800 K. The decomposition temperature depends on the particle size.

In the case of the iron oxide nanoparticles x-ray diffraction measurements show that the samples contain hematite and maghemite, or only maghemite. In the case of pure maghemite, we observe a size dependence of the saturation magnetization that complies to the Berkowitz core shell model. Furthermore, we obtain an increase of the nonmagnetic deadlayer that is obviously caused by a chemical reaction between maghemite and the SiO_2 shell. We also investigate the temperature dependence of the magnetization and observe a blocking temperature of 35 K for 10 nm sized $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles .

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	II
Inhaltsverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Partikelherstellung aus der Gasphase	3
2.2 Partikelnukleation und Wachstum	3
2.3 Koagulation, Koaleszenz und Agglomeration	6
2.4 Physikalische Eigenschaften der Zementit	8
2.4.1 Die Struktur von interstitiellen Verbindungen	8
2.4.2 Die interstitielle Verbindung Fe ₃ C (Zementit)	10
2.4.3 Das Eisen-Zementit Gleichgewichts-Phasendiagramm	11
2.4.4 Magnetische Eigenschaften von Fe ₃ C	12
2.5 Die Struktur von Eisenoxiden	12
2.5.1 Spinelle und inverse Spinelle	13
2.5.2 Strukturelle Eigenschaften der inversen Eisenoxidspinelle Magnetit (Fe-Fe ₂ O ₄) und Maghemit (γ - Fe ₂ O ₃)	14
2.5.3 Magnetische Eigenschaften von Magnetit, Maghemit	14
2.5.4 Strukturelle und magnetische Eigenschaften des Hämatit	16
2.6 Magnetische Eigenschaften nanopartikulärer Systeme	16
2.6.1 Superparamagnetismus	16
2.6.2 Größenabhängigkeit der Blockingtemperatur	18
2.6.3 Einfluss von Partikelgröße und Hülle auf die Sättigungsmagnetisierung	19
3 Experimenteller Aufbau, Herstellung von Nanopulvern und analytische Methoden	21
3.1 Experimenteller Aufbau	22
3.1.1 Gasdosierung	22
3.1.2 Reaktoraufbau	24

3.1.3	Partikelabscheider	25
3.1.4	Pumpeneinheit und Prozessdruck	25
3.2	Herstellung von Nanopulvern	26
3.3	Analytische Methoden	27
3.3.1	Röntgenbeugung	28
3.3.2	Magnetometrie	29
3.3.2.1	SQUID – Magnetometrie	29
3.3.2.2	VS – Magnetometrie	30
3.3.3	Elektronenmikroskopie	31
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion zur Erzeugung von Zementitnanopartikeln	32
4.1	Unbehandelte („as-prepared“) Proben	32
4.1.1	Morphologie und Struktur	32
4.1.2	Magnetismus	36
4.2	Säurebehandelte Proben	40
4.2.1	Morphologie und Struktur	41
4.2.2	Magnetismus	45
4.3	Herstellung von oxidisch umhüllten Nanopartikeln	47
4.4	Größenabhängige Effekte	49
4.4.1	Zersetzungstemperatur des Fe_3C	49
4.4.2	Gitterkonstanten	52
5	Experimentelle Ergebnisse zu umhüllten Eisenoxiden	58
5.1	morphologische Untersuchungen	59
5.2	Magnetische Untersuchungen zum Sättigungsverhalten	60
5.3	Weitergehende magnetische Untersuchungen	63
5.3.1	Blockingverhalten	63
5.3.2	Verhalten in hohen Magnetfeldern	64
6	Zusammenfassung	67
7	Anhang	69
8	Literaturverzeichnis	71
9	Danksagung	73
10	Erklärung	75

1 Einleitung

Die Rolle des Magnetismus im täglichen Leben hat zunehmend an Bedeutung gewonnen, da die Informationstechnologie, Medizintechnik und andere technische Anwendungen auf magnetischen Effekten basieren. Mittlerweile gibt es ein starkes Interesse an den magnetischen Eigenschaften nanostrukturierter Systeme. Insbesondere die Erforschung solcher Systeme hat in den letzten Jahrzehnten zur Verbesserung von Computersystemen, in Bezug auf die Verarbeitungsgeschwindigkeit und Speicherdichte beigetragen [26]. Neben der Erforschung von dünnen Schichten mit Dicken im Nanometerbereich gibt es ein starkes Interesse an den physikalischen Eigenschaften von Nanopartikeln. Diese können durch unterschiedlichste Verfahren erzeugt werden und besitzen auf Grund ihres kleinen Volumens und ihres großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses andere Eigenschaften als makroskopische feste Körper. Diese modifizierten Eigenschaften führen zu neuen Anwendungsmöglichkeiten von herkömmlichen Materialien in Technik und Medizin [27].

Die physikalischen Eigenschaften fester Körper hängen von der Gitterstruktur des betrachteten Materials ab, die auf Grund des zunehmenden Einflusses der Oberfläche bei sehr kleinen Volumina stark modifiziert sein kann. Solche großenabhängigen strukturellen Eigenschaften sind bei nanostrukturierten Materialien Gegenstand intensiver Untersuchungen.

Ein viel versprechendes Material ist das ferromagnetische Zementit (Fe_3C). Die physikalischen Eigenschaften dieser interstitiellen Verbindung aus Eisen und Kohlenstoff wurden vor mehreren Jahrzehnten untersucht [40]. Bei reinem Zementit handelt es sich um ein hartes, sprödes und korrosionsbeständiges Material [27] mit orthorhombischer Struktur. Zementit wird häufig bei der Herstellung von Stählen verwendet, da es die mechanischen Eigenschaften verändert [29].

Die Herstellung von Zementit-Nanopartikeln wurde erst in den letzten 10 Jahren intensiviert und in der Literatur beschrieben. Es wurden nasschemische [21] und pyrolytische [41],[8] Verfahren entwickelt, mit deren Hilfe es möglich ist Zementit-Nanopartikel herzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zementit-Nanopartikel über eine katalytische Reaktion hergestellt und anschließend magnetisch, morphologisch und strukturell charakterisiert. Die Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 445: „Nanopartikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“ durchgeführt.

Bei ferromagnetischen Partikeln, deren Größe im Nanometerbereich liegt, besteht die Möglichkeit, dass sie superparamagnetisches Verhalten zeigen [30]. Dieser großenabhängige Effekt ist temperatur- und materialabhängig. Nanopartikel mit superparamagnetischem

Verhalten können in einem externen magnetischen Wechselfeld frequenzabhängig ummagnetisiert. Oberhalb der sogenannten Blockingtemperatur (T_B) befinden sich die Nanopartikel im superparamagnetischen Zustand und es findet keine weitere Erhitzung durch Ummagnetisierungseffekte statt. Dadurch ist es möglich, in Abhängigkeit der Partikelgröße und des Materials, Nanopartikel bis zu einer gewünschten Temperatur T_B zu erhitzen. Eine genauere Betrachtung des Superparamagnetismus findet sich in Kapitel 2.

Man erwartet von den Zementit-Nanopartikeln, dass sie biokompatibel sind und sich daher für den medizinischen Einsatz eignen. Aus medizinischer Sicht erhofft man sich eine Anwendungsmöglichkeit im Bereich der Hyperthermie, die die lokale Überhitzung von Zellgewebe bezeichnet [31]. Typischerweise reagieren krebsbefallene Zellen empfindlicher auf Wärme als gesunde. Die Zerstörung gesunden Zellgewebes setzt bei einer Temperaturen zwischen 40° C und 43° C ein. Demnach ist es das Ziel, Zementit-Nanopartikel einer Größe herzustellen, deren Blockingtemperatur geringfügig unterhalb dieser Temperaturgrenze liegt.

Eisenoxid-Nanopartikel sind seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Insbesondere die Größenabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung wurde bereits in den sechziger Jahren untersucht [13]. Dabei wurde eine Abnahme der Magnetisierung mit abnehmender Partikelgröße beobachtet und mit dem Auftreten einer magnetisch toten Hülle erklärt.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Eisenoxid-Nanopartikel wurden von der Firma Degussa in Hanau hergestellt. Diese Nanopartikel sind mit einer Siliziumoxidhülle ummantelt. Solche mit nicht magnetischen Materialien umhüllten magnetischen Nanopartikel wurden bereits früher untersucht [20], [33]. Die Siliziumoxidhülle bietet den Vorteil die magnetischen Eigenschaften, sowie die Stabilität der Cluster zu kontrollieren [20]. Neben der Ummantelung mit einer Hülle bietet die Einlagerung in eine Matrix eine Alternative zur Herstellung von umhüllten Eisenoxidpartikeln.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Partikelherstellung aus der Gasphase

Metallische und metallorganische Nanopartikel werden seit vielen Jahren aus der Gasphase erzeugt. Die Erzeugung von Nanopartikeln aus übersättigtem Dampf wurde zuerst 1930 von Pfund [1], Burger und van Cittert [2] sowie später von Harris *et al* [3] beschrieben. Dämpfe von Metallen oder metallorganischen Verbindungen werden dabei in der Gasphase in eine Inertgasströmung (N₂, Ar oder He) eingeleitet und kondensieren über homogene Keimbildung je nach Gasart und Prozessdruck vollständig zu Nanopartikeln. Die Synthesierung von Nanopartikeln aus der Gasphase (Gasphasensynthese) in einem Trägergas bietet den Vorteil, die gewünschten Partikel im Flug und dadurch ohne weitere Kontakte mit einer Oberfläche herzustellen. Daher kann man mit der Gasphasensynthese besonders reines Pulver erzeugen. Aus verfahrenstechnischer Sicht bietet die Gasphasensynthese den Vorteil, nachgeschaltete Bearbeitungsprozesse, beispielweise einen Sinterprozess, noch während des Fluges an den Partikeln durchführen zu können. Ebenso ist die gleichzeitige oder nachträgliche Behandlung in einer reaktiven Gasatmosphäre möglich. Die Gasphasensynthese bietet ebenfalls den Vorteil, sie industriell nutzen zu können, da man vergleichsweise hohe Produktionsraten im Bereich von 10³ g/s mit diesem Verfahren erreichen kann und so große Mengen an Partikeln erzeugt werden können. Die Partikeldurchmesser betragen bis zu 100 nm, vereinzelt bis zu 200 nm. Diese verhältnismäßig großen Durchmesser lassen sich durch die hohe Partikeldichte erklären, denn auf Grund von Kollisionen wachsen die Partikel durch Koaleszenz an. Durch die Kontrolle des Gasdrucks lässt sich nach Grandquist und Buhrmann [4] die Partikelgröße beeinflussen.

2.2 Partikelnukleation und Wachstum

Um Partikel aus der Gasphase zu erzeugen, müssen sich in einer Dampfatmosphäre Flüssigkeitstropfen bilden. Dieser Prozess der Keimbildung verläuft homogen oder heterogen. Die homogene Nukleation liegt vor, wenn auf Grund von Übersättigung Flüssigkeitstropfen aus einer Dampfatmosphäre kondensieren. Heterogene Nukleation erfolgt unter Einfluss von Nukleationskeimen. Unter Nukleationskeimen versteht man Partikel oder Oberflächen, die während des Entstehungsprozesses mit den Gasmolekülen wechselwirken. Im Falle der

Erzeugung von Zementit-Nanopartikeln bilden sich zunächst Eisentröpfchen aus der Thermolyse von Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$). Die freie Energie eines gebildeten Tröpfchens setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen. Erstens muss die freie Oberflächenenergie $F_{\text{Oberfläche}}$ aufgebracht werden, um die Oberfläche zwischen Dampf und Tröpfchen zu erzeugen. Dabei gilt:

$$F_{\text{Oberfläche}} = A(n) \sigma \quad (2.1)$$

$A(n)$ ist die Oberfläche in Abhängigkeit von der Molekülzahl n im Tröpfchen und σ ist die Oberflächenspannung. Für $A(n)$ gilt:

$$A(n) = 4\pi \left(\frac{3vn}{4\pi} \right)^{2/3} \quad (2.2)$$

wobei v das Volumen eines Moleküls im Bulkmaterial angibt.

Der zweite Energiebeitrag setzt sich aus der Differenz der chemischen Potentiale μ_L des Dampfes und dem chemischen Potential μ_V des Tröpfchens zusammen. Jedes Molekül trägt zur Vergrößerung des Tröpfchens bei, und für die Energie E_{Volumen} , die dazu aufgewendet werden muss, gilt:

$$E_{\text{Volumen}} = n (\mu_L - \mu_V) = - n k_B T \ln S \quad (2.3)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und S die Übersättigung darstellt. Die Übersättigung ergibt sich aus dem Verhältnis von Dampfdruck P und jenem Druck P_e , welcher sich im Gleichgewichtszustand bei der Verdampfungstemperatur einstellt.

$$S = \left[\frac{P}{P_e} \right] \quad (2.4)$$

Damit ergibt sich die freie Energie, die zur Bildung eines Tröpfchens mit einem bestimmten Volumen und einer Anzahl von n Molekülen notwendig ist, aus der Summe der Beiträge von (2.2) und (2.3).

$$E(n, T, S) = -n k_B T \ln S + 4\pi\sigma \left(\frac{3vn}{4\pi} \right)^{2/3} \quad (2.4)$$

Formel (2.4) stellt also eine Energiebilanz der freien Energie von Oberfläche und Bulkmaterial dar und ist damit ein Maß für die thermodynamische Stabilität des Tröpfchens. Abbildung 2.1 zeigt die freie Energie in Abhängigkeit des Partikelradius r bei konstanter Temperatur. Für drei Übersättigungen, S_1 bis S_3 , ist der Funktionsverlauf dargestellt.

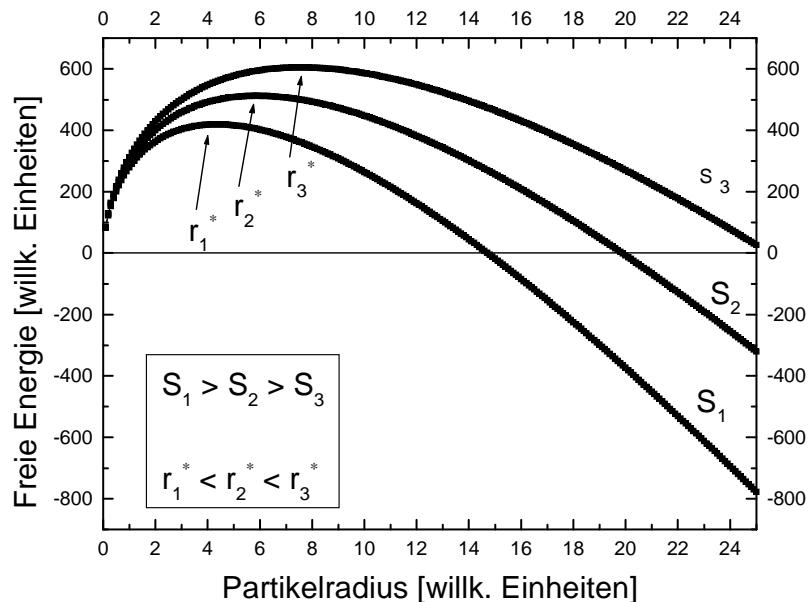


Abbildung 2.1: Freie Energie von kondensierten Tropfen im übersättigtem Dampf bei konstanter Temperatur und unterschiedlichen Übersättigungen. Die Pfeile kennzeichnen die Maxima der Kurven und damit die kritischen Keimradien r^* . S_1 bis S_3 geben die jeweilige Übersättigung an.

Alle Funktionskurven besitzen ein Maximum, welches für größer werdende Übersättigungen zu kleineren Partikelradien verschoben ist. Über partielle Differentiation $\delta E / \delta n$ erhält man die kleinste Anzahl der Moleküle, welche zur Bildung eines Tropfchens nötig sind. Unter der Annahme eines sphärischen Tropfens erhält man die kritische Keimgröße r^* . Demnach kann dem Maximum der Funktion eine kritische Keimgröße zugeordnet werden. Die kritische Keimgröße lässt sich mit Gleichung (2.5) bestimmen.

$$r^* = \frac{2\sigma v}{k_B T \ln S} \quad (2.5)$$

Die Größe r^* ist die Tröpfchengröße, von deren Wert an die freie Energie für zunehmende Partikelgrößen abnimmt und somit Partikelwachstum und die Bildung von Primärpartikeln erfolgt. Kleinere Tropfen mit $r < r^*$ zerfallen wieder, da sie thermodynamisch nicht stabil sind.

2.3 Koagulation, Koaleszenz und Agglomeration

Treffen zwei Primärpartikel aufeinander, so bleiben sie auf Grund der wirkenden Adhäsionkräfte miteinander verbunden und bilden Partikeldimere. Dieser Prozess wird als Koagulation bezeichnet. Die mittlere freie Flugzeit eines Primärpartikels bezeichnet man als Kollisionszeit (τ_c). Der Begriff Koaleszenz beschreibt das Zusammenwachsen zweier koagulierter Primärpartikel (Partikeldimer) zu einem Partikel. Die Koaleszenzzeit (t_s) ist ein Maß für die Dauer der Koaleszenz.

Der Wachstumsprozess bei der Inertgaskondensation lässt sich durch die Entwicklung von Kollisionszeit τ_c und der Koaleszenzzeit t_s in einem thermischen Gradienten verstehen. (Siehe Abbildung 2.2) Bei hohen Temperaturen ist die Koaleszenzzeit kleiner als die Kollisionszeit ($t_s < \tau_c$). Demzufolge können zwei Partikel nach einer Kollision verschmelzen, bevor sie mit einem anderen Partikel kollidieren. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Koaleszenzzeit stärker als die Kollisionszeit zu. Sind Koaleszenzzeit und Kollisionszeit gleich ($\tau_c = t_s$), setzt die Agglomeration ein. Ist die Koaleszenzzeit größer als die Kollisionszeit ($t_s > \tau_c$), können zwei koagulierte Partikel nicht mehr vollständig koaleszieren, bevor die nächste Kollision stattfindet, bilden sich Agglomerate. Partikel in solchen Agglomeraten sind durch Van-der-Waals Kräfte aneinander gebunden.

Granquist und Buhrmann [4] zeigen, dass sich die Größenverteilung der Partikel durch eine logarithmische Normalverteilung beschreiben lässt und dass die Größe der hergestellten Partikel vom Prozessdruck abhängt. Bei höheren Drücken steigt die Partikeldichte, und die mittlere frei Weglänge verringert sich. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit für einen Koagulationsprozess höher. Es bilden sich folglich größere Partikel. Eine weiterführende Beschreibung findet sich bei Hinds [5].

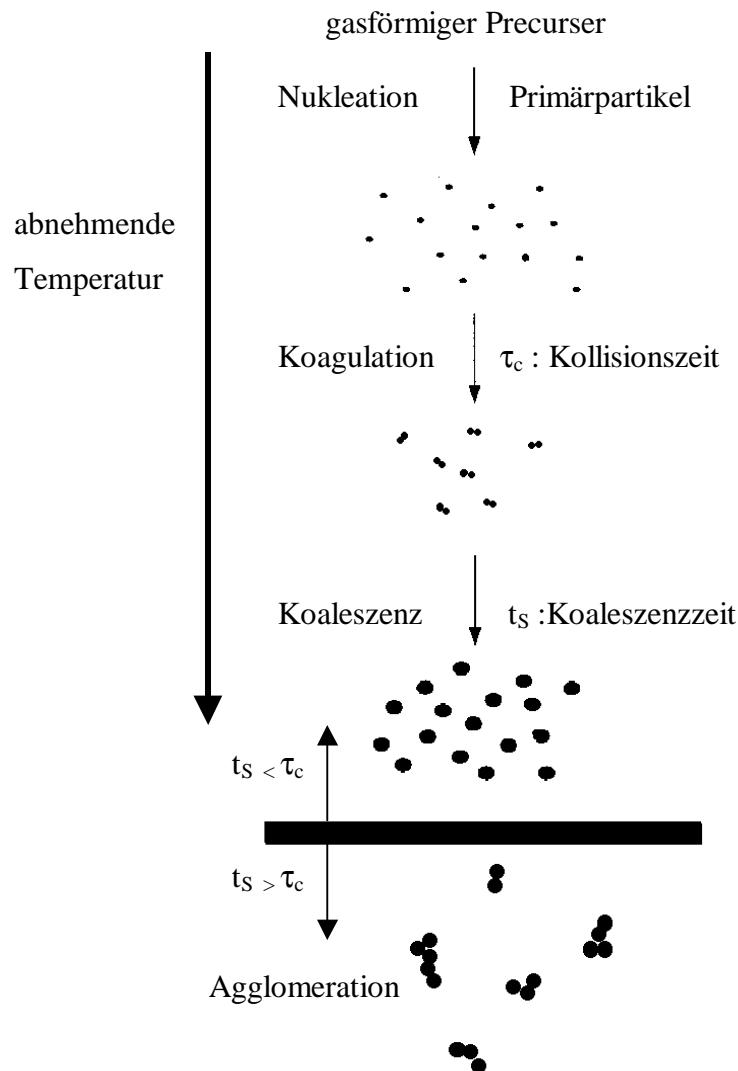


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses für Nanopartikel. Nach der Nukleation der Primärpartikel bilden sich durch Koagulation und Koaleszenz Nanopartikel, welche Agglomerate bilden.

2.4 Physikalische Eigenschaften des Zementit

Gegenstand dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von Zementit-Nanopartikeln. Um die physikalischen Eigenschaften der Zementit-Nanopartikel verstehen zu können, wird in diesem Kapitel die Struktur des Zementit vorgestellt.

Beim Zementit handelt es sich um einen Einlagerungs-Mischkristall, auch interstitielle Verbindung genannt. Die Verbindungen entstehen, wenn Nichtmetalle wie Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff oder Stickstoff im Metallgitter eingelagert werden. Diese Nichtmetalle besetzen Lücken im Gitter des Metalls.

2.4.1 Die Struktur von interstitiellen Verbindungen

Die Einlagerungsatome besitzen im Vergleich zu den Metallatomen ein kleineres Volumen, so dass sie tetraedische und oktaedrische Hohlräume besetzen können. Diese so genannten „Zwischengitterplätze“ sind von Metallatomen umgeben. Die Position der Zwischengitterplätze ist in Abbildung 2.4 anschaulich für die kubisch raumzentrierte (krz) (a) und die kubisch flächenzentrierte (kfz) (b) Phase dargestellt. Die kleinen Kreise symbolisieren die Lücken im Metallgitter, während die großen Kreise das Metallgitter aufbauen.

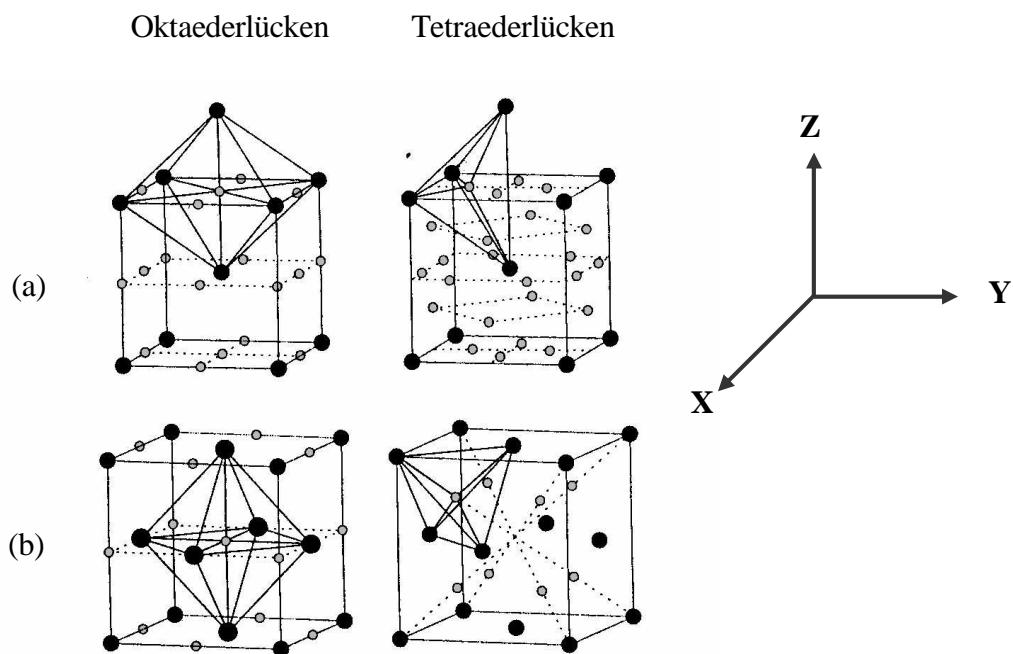


Abbildung 2.4.: Darstellung der Oktaeder- und Tetraederlücken im krz (a)- und kfz (b) Gitter. Große dunkle Kreise: Metallgitter; kleine helle Kreise: Lücken

Die Oktaederlücken befinden sich im krz-Gitter im Zentrum der Würfelflächen, sowie mittig auf den Würfelkanten. In dieser Anordnung wird jedes Einlagerungsatom von acht Gitteratomen umgeben, und es gibt pro Metallatom drei Oktaederplätze.

Die Tetraederlücken im krz-Gitter besitzen im Vergleich zu den Oktaederlücken ein größeres Volumen. Rechnungen ergeben für diese Struktur ein 6,7-mal größeres Lückenvolumen und sechs Tetraederlücken pro Metallatom. Im kfz-Gitter ergibt sich ein 8,1 - mal größeres Lückenvolumen der Tetraederlücken. Für alle in Abbildung 2.4 dargestellten Systeme zeigt Tabelle 2.1 die Werte für den Metallatomradius r , den Lückenradius r_L , sowie die Anzahl der Lückenplätze pro Metallatom. Ebenfalls ist für Eisen der Atomradius, sowie der entsprechende Lückenradius angegeben.

Die tatsächliche Anzahl der im Metallgitter gelösten interstitiellen Atome ist allerdings geringer als die Zahl der Lückenplätze. Jeder Einbau eines solchen Atoms verursacht Gitterverzerrungen, da jedes der interstitiellen Atome mehr Platz benötigt als vorhanden ist. Demzufolge werden die Gitteratome vom Einlagerungsatom weg verschoben und nähern sich ihren Nachbarn im Metallgitter, so dass eine Verringerung des Lückenvolumens erfolgt und die Einlagerung von weiteren interstitiellen Atomen erschwert wird. Aus gleichen Gründen verringert sich die Löslichkeit von z.B. Kohlenstoff im Metallgitter. Jedoch tragen auch die chemischen Bindungen zur Verringerung der Löslichkeit bei, denn die eingelagerten Metallatome geben Elektronen an das 3d-Band eines 3d-Metalls ab. Mit zunehmender Füllung der 3d-Schale nimmt die Löslichkeit von interstitiellen Atomen ebenfalls ab [6].

Lückentyp und Phase	Metallatomradius r in [a]	Lückenradius r_L in [r]	Anzahl der Lückenplätze pro Metallatom	Radius des Fe- Atoms r_{Fe} in [nm]	Radius der Lücke r_L in [nm]
Oktaederlücke krz	$\frac{1}{4} \sqrt{3}$	0,154	3	0,1239	0,0191
Oktaederlücke kfz	$\frac{1}{2} \sqrt{2}$	0,41	1	0,1262	0,0517
Tetraederlücke krz	$\frac{1}{4} \sqrt{3}$	0,291	6	0,1239	0,0360
Tetraederlücke kfz	$\frac{1}{2} \sqrt{2}$	0,225	2	0,1262	0,0284

Tabelle 2.1 : Übersicht über die Geometrie der Zwischengitteratome, sowie Fe als konkretes Beispiel. Der Metallatomradius ist in Abhängigkeit der Gitterkonstanten a angegeben.

2.4.2 Die interstitielle Verbindung Fe_3C (Zementit)

Zementit kristallisiert in orthorhombischer Struktur. Die Eisenatome bilden dabei näherungsweise eine hexagonal dicht gepackte Struktur aus, jedoch verzerren sich die Schichten durch die Anpassung an den interstitiell eingelagerten Kohlenstoff „zickzackförmig“. Daraus ergeben sich für die Eisen-Atome zwei Gitterplatztypen: 4 FeI-Atome und 2 FeII-Atome bilden eine prismatische Umgebung des Kohlenstoffes [6].

In Abbildung 2.7. erkennt man die drei Raumrichtungen a, b und c, der orthorhombischen Struktur. Für eine solche Struktur gilt: $a \neq b \neq c$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die entsprechenden Gitterkonstanten des Zementits betragen [6]

$$a = 0,5089 \text{ nm}$$

$$b = 0,6743 \text{ nm}$$

$$c = 0,45235 \text{ nm}$$

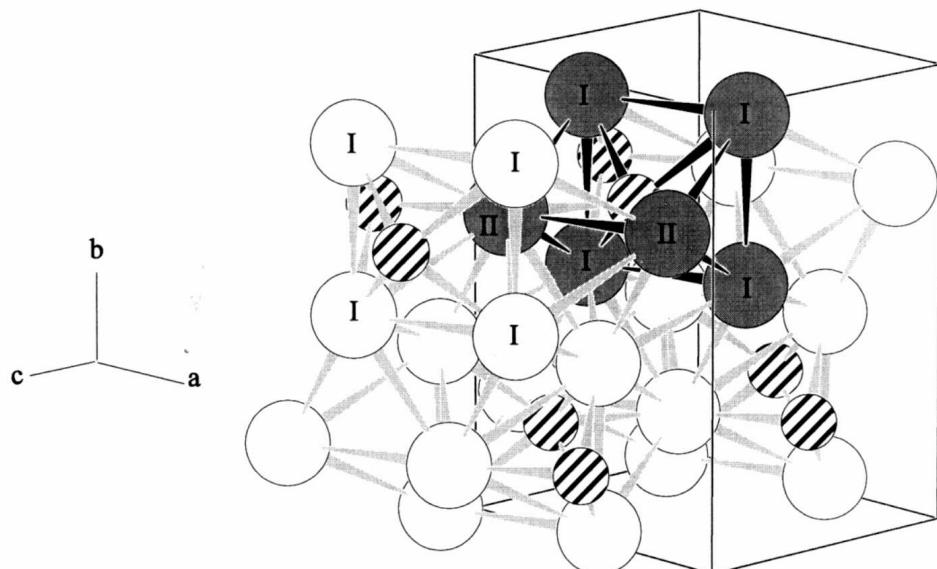


Abbildung: 2.7: Orthorhombische Struktur des Fe_3C . Kleine schraffierte Kreise: C-Atome. Die dunkel gekennzeichneten FeI- und FeII-Atome bilden die prismatische Umgebung des C-Atoms [6].

Die mittleren Abstände der unterschiedlichen Eisenatome zu den entsprechenden Kohlenstoffen zeigt Tabelle 2.2.

Abstand zwischen	Abstand in [nm]
FeI-atom-Kohlenstoffatom	0,204
FeII-atom-Kohlenstoffatom	0,197

Tabelle 2.2: atomare Abstände im Fe_3C

2.4.3 Das Eisen-Zementit-Gleichgewichtsphasendiagramm

In der Eisenkohlenstoffverbindung Zementit diffundiert der Kohlenstoff in das Eisengitter. Abbildung 2.8 zeigt das Gleichgewichtsphasendiagramm für Eisen und Zementit. Dieses Diagramm wurde für kompakte Legierungen (Bulk) aufgestellt.

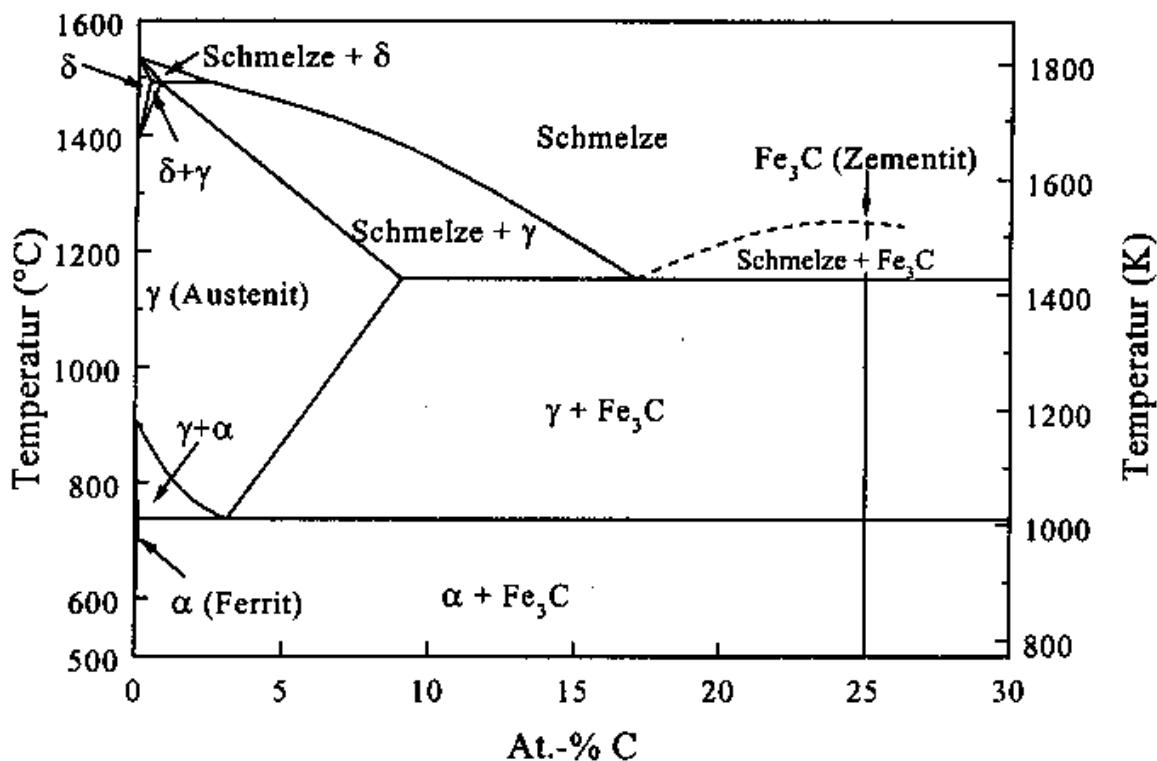


Abbildung 2.8: Eisenkohlenstoff- Eisen- Gleichgewichtsphasendiagramm [6]

Das Phasendiagramm zeigt, dass Kohlenstoff in Ferrit nur zu etwa 0,1 At.-% gelöst werden kann. Unterhalb von ~1010 K kommt es bei höheren Kohlenstoffanteilen zur Kristallisation von α -Eisen (krz) und Zementit. Oberhalb von ~1010 K bildet sich bei Kohlenstoffkonzentrationen unter ~3,5 At.-% Ferrit und Austenit. Bei Kohlenstoffkonzentrationen von über 3,5 At.-% führt dieses zur Bildung von Austenit. Bei größer werdenden Kohlenstoffkonzentrationen bildet sich einen Mischkristall von γ -Eisen (kfz) und Fe_3C bei Temperaturen oberhalb von 1010 K. In Fall des kfz-Gitters bietet die oktaedrische Lücke ein größeres Volumen als die Tetraederlücke (Vgl. Tabelle 2.1), so dass die Kohlenstoffatome in diese Lücken hineindiffundieren. In der krz-Phase diffundieren die Kohlenstoffatome ebenfalls trotz des kleineren Lückenvolumens in die Oktaederlücken [6].

2.4.4 Magnetische Eigenschaften von Fe_3C

Das ferromagnetische Zementit besitzt auf Grund seines Eisenanteils ein magnetisches Moment $\mu_{\text{Fe}}=1,82 \mu_{\text{B}}$. Die orthorhombische Einheitszelle beinhaltet 16 Atome, vier von diesen sind vom Typ FeII und acht vom Typ FeI . Das berechnete ferromagnetische Moment auf den FeII -Plätzen beträgt $1,98 \mu_{\text{B}}$ und auf den FeI -Plätzen $1,74 \mu_{\text{B}}$ [9]. Pepperhoff und Acet [6] geben das magnetische Moment von Fe_3C mit $1,79 \mu_{\text{B}}$ an. Aus der Masse der Elementarzelle lässt sich eine Sättigungsmagnetisierung berechnen. Literaturwerte in [8] dokumentieren einen Wert von 130 emu/g. Die Curietemperatur gibt Ron [10] mit $T_C = 483 \text{ K}$ und Häglund [9] mit $T_C = 488 \text{ K}$ an. Für folgende Betrachtungen wird eine mittlere Curietemperatur von 485 K verwendet.

2.5 Die Struktur von Eisenoxiden

Bei Eisenoxid-Nanopartikeln handelt es sich um ein bekanntes System, da diese seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand der Forschung sind. Hergestellt und untersucht wurden dabei freie Eisenoxid-Nanopartikel. Mittlerweile sind auch umhüllte Eisenoxid-Nanopartikel Gegenstand von Untersuchungen. Die Firma Degussa hat ein Verfahren entwickelt, mit dem man die Eisenoxid-Nanopartikel mit einer Siliziumoxidhülle ummanteln kann. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Siliziumoxidhülle auf die magnetischen

Eigenschaften untersucht. Auf das Herstellungsverfahren kann aus patentrechtlichen Gründen an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Eisenoxid kommt in einer Vielzahl von Modifikationen vor. Von technischem Interesse ist im Wesentlichen das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit). Zusätzlich existieren die Oxidmodifikationen Fe_3O_4 bzw. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, welche Magnetit bzw. Hämatit genannt werden. Hämatit entsteht, wenn Maghemit auf eine Temperatur $T > 523$ K erhitzt wird. Magnetit unterscheidet sich vom Maghemit lediglich durch die unterschiedlichen Valenzen der Eisenionen. Diese beiden Oxidmodifikationen werden als inverse Spinelle bezeichnet [32].

2.5.1 Spinelle und inverse Spinelle

Neben dem oben erwähnten Mineral gibt es viele weitere natürlich vorkommende Mineralien, welche in der Spinell - Struktur kristallisieren. Diese werden folglich als Spinelle bezeichnet und besitzen die Formel $\text{X}^{2+}(\text{X}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_4$, wobei X ein Metallion der angegebenen Wertigkeit darstellt. Die Spinell- Struktur besteht aus einem kubisch dichtest gepackten Sauerstoffionengitter. Wie auch beim Eisengitter des Zementits gibt es in diesem Gitter Tetraeder- und Oktaederlücken. Insgesamt besitzt das Sauerstoffgitter 64 Tetraederlücken und 32 Oktaederlücken pro Einheitszelle. Die Lücken werden jedoch in dieser Struktur nicht vollständig besetzt, in der Spinell-Struktur sind lediglich acht der 64 Tetraederlücken und 16 der 32 Oktaederlücken besetzt. Bei den betrachteten Eisenoxiden liegt jedoch die inverse Spinell- Struktur vor. Diese unterscheidet sich von der Spinell-Struktur durch die unterschiedliche Besetzung der Lückenplätze. Tabelle 2.3. zeigt den Unterschied der Besetzung.

Lückentyp	Spinell	inverses Spinell
Oktaederlücke	X^{3+}	$\text{X}^{2+} + \frac{1}{2} \text{X}^{3+}$
Tetraederlücke	X^{2+}	$\frac{1}{2} \text{X}^{3+}$

Tabelle 2.3.: Vergleich der Besetzung von Tetraeder und Oktaederlücken in Spinellen und inversen Spinellen. X bezeichnet ein beliebiges Element.

Durch die Besetzung der Gitterlücken kommt es zur Ausbildung von Untergittern. Die Eisenionen auf den Oktaeder- und Tetraederplätzen bilden jeweils ein Untergitter. Im Folgenden wird das aus den Eisenionen auf Tetraederplätzen gebildete Gitter mit Untergitter A bezeichnet und das aus Eisenatomen auf Oktaederplätzen gebildete Gitter mit Untergitter B.

2.5.2 Strukturelle Eigenschaften der inversen Eisenoxidspinelle Magnetit ($\text{Fe-Fe}_2\text{O}_4$) und Maghemit ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$)

Im Magnetit kommen, entsprechend der inversen Spinell-Struktur, zwei- und dreiwertige Eisenionen vor. Die Tetraederlücken werden von dreiwertigen Eisenionen besetzt, wohingegen die Oktaederlücken, sowohl von zwei- als auch von dreiwertigen Eisenionen besetzt sind. Die kubische Struktur besitzt eine Gitterkonstante von $a = 0,893 \text{ nm}$.

Maghemit besitzt eine ähnliche Struktur. Jedoch besetzen lediglich dreiwertige Ionen die Gitterlücken. Das Material liegt immer im stöchometrischen Verhältnis von Fe_2O_3 vor. Dabei sind die Eisenatome dreiwertig positiv (Fe^{3+}) und die Sauerstoffatome zweiseitig negativ (O^{2-}) geladen, damit die Ladungsneutralität erfüllt ist.

Auf Grund der geringeren Anzahl an Eisenionen sind noch weniger Lückenplätze als beim Magnetit besetzt. In der Struktur des Maghemit sind wiederum acht der 64 Tetraederlücken besetzt, jedoch nur $13 \frac{1}{3}$ (statt 16) der 32 Oktaederplätze. Da jedoch nur ganzzahlige Atomzahlen in einer Elementarzelle vorkommen dürfen, muss die Elementarzelle formal auf drei aneinander gelegte Elementarzellen ausgeweitet werden. Die Ausdehnung entlang einer Achse führt von einer kubischen zu einer tetragonalen Zelle. Die Gitterkonstante a des Maghemit beträgt $0,834 \text{ nm}$.

2.5.3 Magnetische Eigenschaften von Magnetit und Maghemit

Magnetit als auch Maghemit sind auf Grund Ihrer Untergitterstrukturen so genannte Ferrimagnete. Ursache des Ferrimagnetismus sind die entgegengesetzt ausgerichteten Spindmomente der Eisenionen in den beiden Untergittern A und B. Die Sauerstoffatome besitzen keine ungepaarten Elektronen und liefern demnach keinen Beitrag zum magnetischen Moment.

Die Momente der Eisenionen lassen sich für Fe^{2+} und Fe^{3+} leicht berechnen. Die Besetzung der 3d-Schale des Eisens erfolgt nach der „Hundschen Regel“, demnach existieren bei einem Fe^{2+} -ion fünf elektronische Momente mit Spin-up und ein Moment mit Spin-down. Das resultierende Moment beträgt also $4 \mu_B$, eine analoge Überlegung führt bei einem Fe^{3+} -ion zu einem magnetischen Moment von $5 \mu_B$. Auf Grund dieser und der in 2.5.1 angestellten Überlegungen wird klar, dass Maghemit und Magnetit unterschiedliche magnetische Gesamtmomente besitzen müssen. Tabelle 2.4 zeigt die unterschiedlichen magnetischen Momente der Einheitszellen von Maghemit und Magnetit.

Untergitter	Typ A Tetraederplätze	Typ B Oktaederplätze	Typ B- Typ A	μ
Magnetit	8 Fe^{3+}	$8 \text{ Fe}^{3+} + 8 \text{ Fe}^{2+}$	8 Fe^{2+}	$32 \mu_B$
Maghemit	24 Fe^{3+}	$24 \text{ Fe}^{3+} + 16 \text{ Fe}^{3+}$	16 Fe^{3+}	$80 \mu_B$

Tabelle 2.4.: Beiträge der Untergitter zum magnetischen Gesamtmoment μ pro Einheitszelle von Magnetit und Maghemit. (Beachte die formal 3-fach größere Einheitszelle des Maghemit im Vergleich zum Magnetit.)

Die theoretischen Bulk- Sättigungsmagnetisierungen $M_{S,\text{Theorie}}$ ergeben sich aus dem magnetischen Gesamtmoment und der Masse einer Einheitszelle. In Tabelle 2.5 sind die Sättigungsmagnetisierungen, sowie die Curietemperaturen T_C der inversen Spinell Magnetit und Maghemit zusammengestellt.

Eisenoxidmodifikation	$M_{S,\text{Theorie}}$ bei $T = 0$ in [emu/g]	$M_{S,\text{Literatur}}$ $T = 0$ in [emu/g]	T_C in [K]
Magnetit	96,49	98,0	858
Maghemit	87,43	83,5	-

Tabelle 2.5 : Theoretische berechnete Sättigungsmagnetisierung im Vergleich zu Literaturdaten und Curietemperatur des Magnetit

Dem Maghemit kann keine Curietemperatur zugewiesen werden, da wie bereits erwähnt diese Eisenoxidmodifikation bei $T > 523$ K zu Hämatit umwandelt. Das thermisch stabile Magnetit besitzt eine Curietemperatur von $T_C = 858$ K [11]

2.5.4 Strukturelle und magnetische Eigenschaften des Hämatits

Hämatit besitzt eine rhomboedrische Kristallstruktur und unterscheidet sich unter anderem dadurch von den inversen Spinellen. Ebenso ist das Hämatit die stabilste der vorgestellten Eisenoxidmodifikationen. Hämatit besitzt die Gitterkonstante $a = 0,5424$ nm.

Hämatit entsteht, wie in 2.5 erwähnt, durch das Erhitzen von Maghemit. Für Temperaturen unterhalb der Morin-Temperatur $T_M \leq 263$ K verhält sich Hämatit antiferromagnetisch, oberhalb dieser Temperatur schwach ferromagnetisch. Diese magnetische Umwandlung erfolgt durch ein Verkippen der antiparallelen Spins, so dass sich die einzelnen elektronischen Spindichten nicht mehr zu Null addieren können. Die Neéltemperatur beträgt $T_N = 955$ K. Auf Grund dieses metamagnetischen Verhaltens ist Hämatit technisch uninteressant und muss bei der Herstellung von Eisenoxiden vermieden werden.

2.6 Magnetische Eigenschaften nanopartikulärer Systeme

In dieser Arbeit werden die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln untersucht. Zum einen werden die selbst hergestellten Zementit-Nanopartikel und zum anderen die von der Firma Degussa hergestellten mit einer SiO_2 -Hülle versehenen Eisenoxid-Nanopartikel charakterisiert. Nanopartikel mit einer Größe von nur wenigen 100 nm oder darunter besitzen andere magnetische Eigenschaften als das entsprechende Bulkmaterial. So ändert sich mit abnehmender Größe die Sättigungsmagnetisierung. Die Teilchen werden superparamagnetisch, und auch die chemische Stabilität kann modifiziert sein.

2.6.1 Superparamagnetismus

Superparamagnetische Materialen besitzen Eigenschaften, die charakteristisch für paramagnetische Substanzen und für ferromagnetische Materialien sind. Falls kein äußeres

Feld angelegt ist, besitzen superparamagnetische Substanzen keine permanente Anordnung von elementaren magnetischen Dipolen. Dieses Verhalten ist ebenfalls bei paramagnetischen Substanzen zu beobachten. Andererseits zeigen superparamagnetische Materialien eine hohe magnetische Suszeptibilität bei Anlegen eines externen magnetischen Feldes. Aus dem Magnetisierungsverlauf, wie er in Abbildung 2.9b gezeigt ist, kann superparamagnetisches Verhalten geschlussfolgert werden. Eine derartige Magnetisierungskurve hat die Form einer Magnetisierungskurve, welche von einem Ferromagneten erzeugt wird (Abbildung 2.9a), jedoch ohne hysteresischem Verhalten.

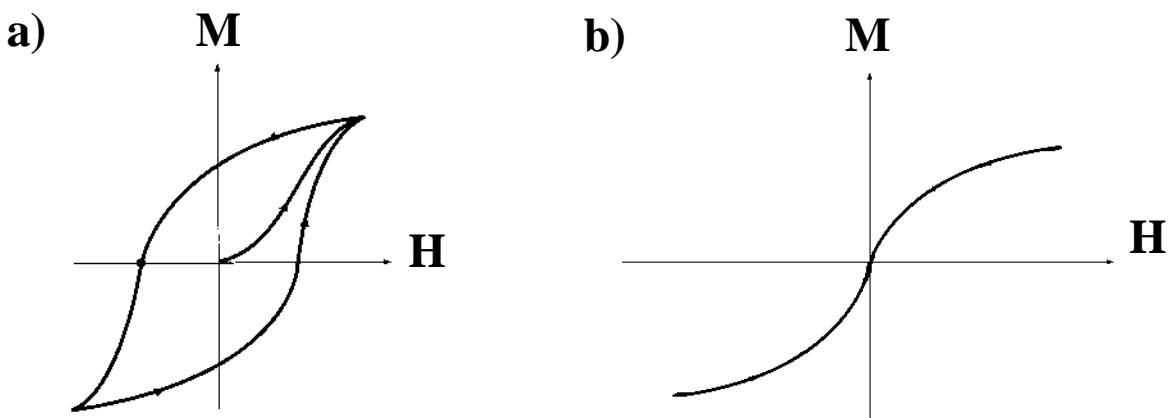


Abbildung 2.9: (a): ferromagnetisch geblocktes System bei $T < T_B$, (b): superparamagnetisches System $T \geq T_B$

Superparamagnetismus tritt auf, wenn der Durchmesser kristalliner Bereiche in einem ferromagnetischen Material unterhalb eines kritischen Wertes liegt. Theoretisch entsteht der Superparamagnetismus durch die thermische Destabilisation der permanent ausgerichteten magnetischen Dipole in der Kristallstruktur. Ohne äußeres magnetisches Feld können sich die Dipole auf Grund ihres thermisch angeregten Zustandes nicht mehr ausrichten, und der Kristall besitzt kein resultierendes magnetisches Moment. Dementsprechend besitzt ein solcher Kristall keine permanente Magnetisierung. Superparamagnetisches Verhalten wird nur beobachtet, wenn die magnetischen Domänen physikalisch separiert sind und nicht wechselwirken können.

Die magnetische Anisotropie beschreibt den Einfluss der Messrichtung auf die gemessene Magnetisierung. Ein anisotropes Partikel besitzt so genannte „leichte Achsen“. Um die Magnetisierung aus einer „leichten Achse“ herauszudrehen, muss Arbeit geleistet werden. Die Anisotropie setzt sich aus Oberflächen-, Austausch- und magnetokristalliner Anisotropie zusammen. Die Anisotropie ist also ein Maß für die Arbeit, die beim Ummagnetisieren von magnetischen Systemen geleistet werden muss.

Demzufolge nimmt die Anisotropie auch Einfluss auf die Relaxationszeit τ_R , welche die Zeit angibt, die ein Partikelsystem benötigt, um während einer Messung die Magnetisierung entsprechend eines äußeren Feldes einzustellen. Dieser Prozess ist ebenfalls temperaturabhängig, und für die Relaxationszeit gilt:

$$\tau_R = \tau_0 \cdot \exp \left[\frac{E}{k_B T} \right] \quad (2.10)$$

τ_0 wird in diesem Zusammenhang als temperaturunabhängig angesehen. Gleichung 2.10 gibt also auch die Messzeit t_M an, mit der ein Partikelsystem vermessen werden muss, solange es im superparamagnetischen Zustand ist. Die Magnetisierung kann bis zu einer Messzeit $t_M \leq \tau$ gemessen werden, weil in diesem Zeitraum keine Ummagnetisierungen stattfinden.

2.6.2 Größenabhängigkeit der Blockingtemperatur

Die Blockingtemperatur eines Nanopartikelsystems lässt sich durch eine temperaturabhängige Magnetisierungsmessung bei kleinen Feldern bestimmen. Kleine Felder bis zu 100 Oe besitzen eine zu kleine Feldenergie, um die Anisotropie zu überwinden. Die Anisotropieenergie E berechnet sich aus dem Produkt $K \cdot V$, wobei K die Anisotropieenergiedichte des Materials und V das Partikelvolumen ist. k_B steht für die Boltzmannkonstante. Die Überwindung der Anisotropieenergie findet durch thermische Aktivierung statt und es gilt nach Cullity [12] folgende Gleichung:

$$25 \cdot k_B \cdot T_B = K \cdot V \quad (2.11)$$

2.6.3 Einfluss von Partikelgröße und Hülle auf die Sättigungsmagnetisierung

Bereits vor über dreißig Jahren wurde von Berkowitz et al. [13] ein Zusammenhang für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - Partikel zwischen Partikelgröße und Sättigungsmagnetisierung gefunden. Bei einer Korngröße d kleiner als 100nm stellten Berkowitz et al. fest, dass die Sättigungsmagnetisierung mit kleiner werdenden Partikeln abnimmt.

Zur Veranschaulichung dieses Systems dient ein sogenanntes Core-Shell-Modell. Dabei umhüllt man die Partikel des Durchmessers d mit einer unmagnetischen Hülle der Dicke h , wie in Abbildung 2.10 dargestellt. Diese Hülle wird auch als „magnetisch tote Schicht“ (magnetic dead layer) bezeichnet. Misst man die Sättigungsmagnetisierung eines solchen Partikelsystems, trägt nur der ferri- oder ferromagnetische Kern zur Gesamt magnetisierung bei.

Berkowitz et al. [13] verwendete folgende Gleichung, um das Verhältnis zwischen der Sättigungsmagnetisierung von Nanopartikeln $M_s(d,T)$ und der Sättigungsmagnetisierung von Bulkmaterial $M_s(\infty,T)$ zu berechnen:

$$\frac{M_s(d,T)}{M_s(\infty,T)} = \frac{V_{\text{Kern}}}{V_{\text{Partikel}}} = 1 - 6 \cdot \frac{h}{d_p} \quad (2.12)$$

Berkowitz nahm für dieses Modell einen kubischen Kristall mit einer entsprechenden kubischen Hülle der Dicke h an. Das Volumen eines sphärischen Kerns ist proportional zu $(d-2h)^3$, und das Gesamtvolumen des Partikels kann mit $V = d^3$ genähert werden. Für ein solches System gilt die oben angeführte Näherung ebenfalls.

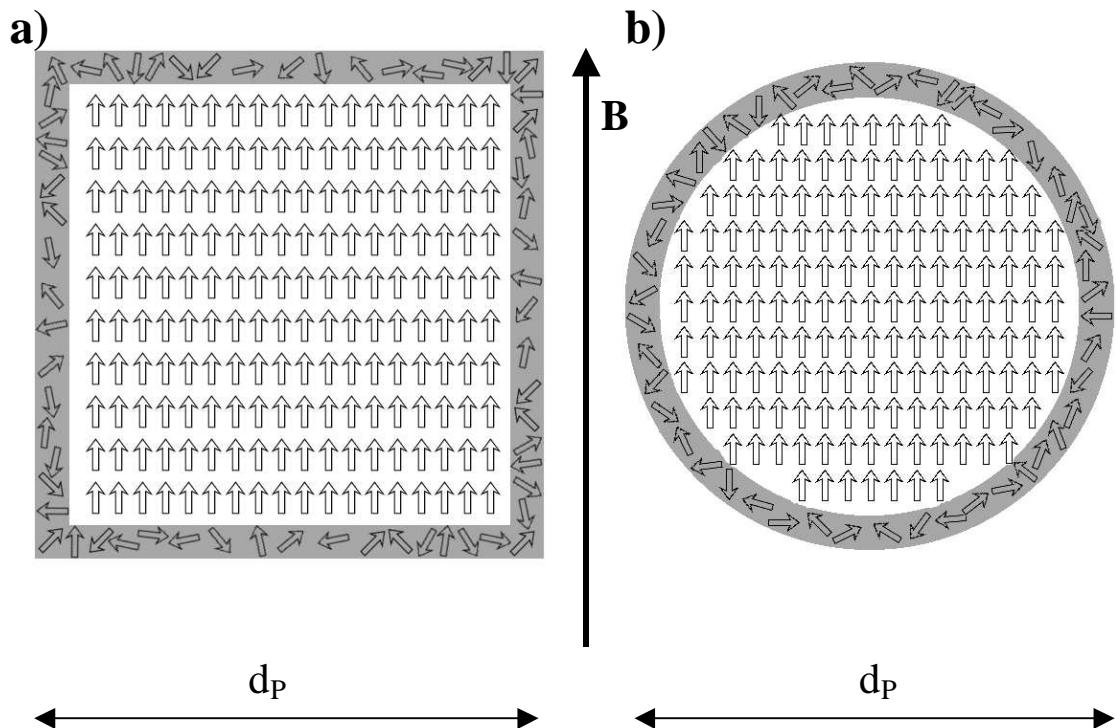


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines kubischen (a) und sphärischen Partikels (b) mit Hülle (grau) der Dicke h . Die magnetischen Momente (\rightarrow) der Partikelkerne sind parallel zum Magnetfeld B ausgerichtet, während die nicht magnetischen Momente (\rightarrow) der Hülle keine Korrelation zeigen.

3 Experimenteller Aufbau, Herstellung von Nanopulvern und analytische Methoden

Zur Herstellung von Zementit (Fe_3C) werden die Precursorsubstanzen Ethylen (C_2H_4) und Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verwendet. Ethylen dient dabei als Kohlenstofflieferant und mit Hilfe des Eisenpentacarbonyls wird das Eisen zur Verfügung gestellt. Ethylen ist ein farbloses Gas, dessen molare Masse 28,05 g/mol beträgt. Die Schmelztemperatur liegt bei 104 K und die Siedetemperatur bei 169 K [25]. Eisenpentacarbonyl liegt in flüssiger Form vor und besitzt ein Molekulargewicht von 195,9 g/mol. Sein Schmelzpunkt liegt bei $T = 253$ K und der Siedepunkt bei $T = 376$ K. Der Dampfdruck beträgt 4,7 kPa bei $T = 298$ K, so dass bereits bei Zimmertemperatur und Normaldruck Verdampfung stattfindet. Das Material wurde in die Gefahrenklasse 6.1 eingeordnet. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung der Gesamtanlage. Im Folgenden wird auf die einzelnen Komponenten des Systems kurz eingegangen. Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Molekülstruktur des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und des C_2H_4 .

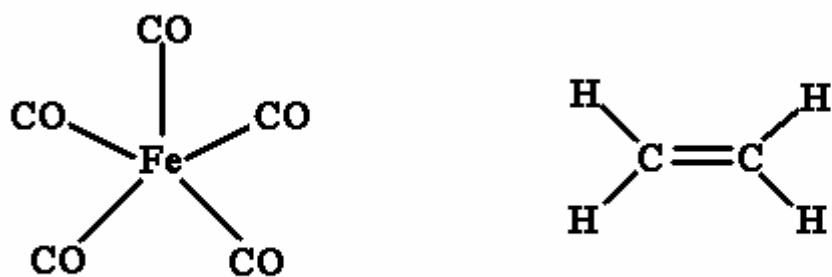


Abbildung 3.1: Molekülstruktur des Eisenpentacarbonyls ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) und des Ethylen (C_2H_4)

Die Zementit-Nanopartikel werden durch Thermolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Zugabe von Ethylen erzeugt. Die Zersetzung des Eisenpentacarbonyls läuft unter der in Gleichung 3.1 angegebenen Reaktion ab.



Das Kohlenmonoxid kann im Anschluss über eine katalytische Reaktion durch das Eisen zersetzt werden, so dass sich freier Kohlenstoff bildet [8], [43], [44]. Zur Herstellung von

Zementit sind insbesondere Temperaturen von über 1000 K notwendig, da Eisen bei diesen Temperaturen in der fcc-Phase vorliegt und die Lückenvolumina des Eisengitters größer sind. Der freie Kohlenstoff kann in diese Lücken hineindiffundieren und es kommt zur Bildung von Eisenkarbid an der Partiktoberfläche [8]. Dieses gebildete Zementit kann über eine weitere katalytische Reaktion das Ethylen zersetzen und es erfolgt über einen Festkörperdiffusionsprozess die Einlagerung von Kohlenstoffatomen in das Eisengitter. Die Bildung von Zementit erfolgt unter folgender Reaktion.



3.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau besteht aus einem Strömungsreaktor, einem Gasdosiersystem, einem Gassättiger, einem Partikelabscheider und einem Pumpensystem. Die Überwachung und Einstellung der Temperatur regelt einen Steuerschrank. Der Druck wird durch die Saugleistung, welche durch ein Feindosierventil eingestellt wird, geregelt. Um Druckschwankungen auszugleichen, wird zusätzlich Stickstoff zwischen Pumpe und Partikelabscheider über eine PID-Regelung eingeleitet. Eisenpentacarbonyl befindet sich in flüssiger Phase in einem Gassättiger. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Versuchsaufbau der Gesamtanlage.

Im Folgenden werden die verschiedenen Elemente des Versuchsaufbaus in der von der Strömungsrichtung vorgegebenen Reihenfolge beschrieben.

3.1.1 Gasdosierung

Zur Gasdosiereinheit gehören der Gassättiger, der sich unter einem Abzug befindet, mehrere Massendurchflussregler (MKS 1259C, MKS 1179) mit elektropneumatischen Ventilen, ein Steuergerät, sowie eine Flasche mit Ethylen. Der verwendete gasförmige Stickstoff strömt aus einem Kryogastank direkt ins System. Alle Gasflüsse werden mit Massendurchflussreglern kontrolliert, die durch ein entsprechendes Steuergerät (MKS 647B) programmiert werden. Das Steuergerät beinhaltet ebenfalls eine PID-Reglung, welche den Durchfluss jedes Reglers bei Bedarf verändern kann. Die Freigabe der Massendurchflussregler erfolgt durch die Öffnung der pneumatischen Ventile. Jede

Pneumatik ist elektrisch mit dem Steuerschrank verbunden, so dass jeder Regler einzeln am Steuerschrank freigeschaltet werden muss. Die Freigabe der reaktiven Gase ist nur bei eingeschaltetem Mantelstrom möglich. Ein Strömungsabfall oder Ausschalten des Mantelstromes bewirkt ein automatisches Schließen aller pneumatischen Ventile. Über drei Kanäle lassen sich reaktive Gase einleiten. Die übrigen Kanäle dienen zur Verdünnung des Aerosols mit Stickstoff und als Mantelstrom.

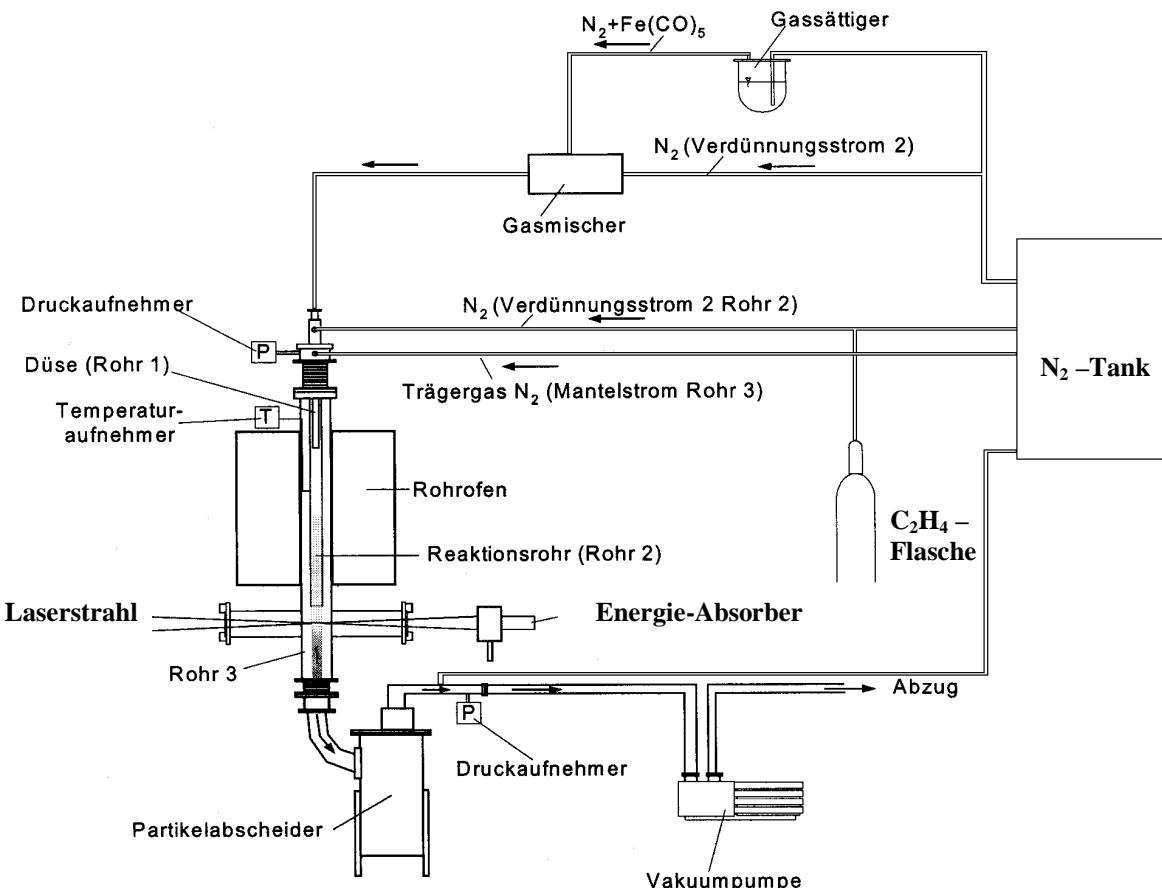


Abbildung 3.2: Aufbau der Gesamtanlage

Durch die Gasflussregler strömt (bis auf Kanal 6) während der Partikelsynthese ein konstanter Gasfluss. Kanal 6 wird im PID- Modus betrieben und hält den Reaktordruck konstant, indem die eingeleitete Gasmenge geregelt wird, während die Drehschieberpumpe (siehe Abbildung 3.2) eine konstante Aerosolmenge abpumpt.

Mittels des Gassättigers ist man in der Lage, eine flüssige Substanz mit hohem Dampfdruck zu verdampfen, indem Stickstoff als Trägergas (Kanal 1) durch den Verdampfer geleitet wird. Durch diesen Vorgang wird der Stickstofffluss mit der verdampfenden reaktiven Substanz teilweise gesättigt. Da keine vollständige Sättigung des Stickstoffs eintritt, kann die zugeführte Precursormenge nicht durch Massenflussregelung bestimmt werden. Zur

Bestimmung der eingeleiteten Precursormenge muss der Gassättiger vor und nach jedem Versuch gewogen werden, um die verdampfte Flüssigkeitsmenge zu berechnen.

3.1.2 Reaktoraufbau

Der Rohrofen der Firma HTM Reetz (Lora-1800-50-Sonder) besitzt eine Höhe von 920 mm und ist auf einer Länge von 600 mm beheizbar. Die maximale Temperatur des Ofens beträgt 1873 K. Der Innendurchmesser des Ofens beträgt 55 mm. Die Ofentemperatur wird von zwei Reglern überwacht, der eine initiiert die Notabschaltung bei Temperaturen über 1823 K einleitet, der andere stellt mittels PID-Reglung die gewünschte Ofentemperatur ein.

Beim Erwärmen und Abkühlen des Reaktors darf eine Heiz- bzw. Abkühlrate von 10 K/min nicht überschritten werden, da das im Ofen eingebaute Rohr aus Sinterkorund besteht, und dieses Material bei zu großen Abkühlraten reißen kann. Aus diesem Grund wurden beim Aufheizen des Ofens Heizraten von 3 K/min bis 5 K/min nicht überschritten. Die Abkühlung konnte hingegen durch Abschalten des Ofens ungesteuert ablaufen, da im Temperaturbereich zwischen 1073 K und 773 K die Abkühlrate bei etwa 8 K/min liegt und unterhalb von 773 K einen geringeren Wert besitzt. Des Weiteren ist, während des Ofenbetriebes, eine permanente Stickstoffspülung zu gewährleisten, da die Heizelemente des Ofens oxidationsempfindlich sind.

Das Reaktorsystem besteht aus drei konzentrischen, senkrechten Glasrohren und einem Rohrofen. Das innere Rohr (Rohr 1) besteht aus Duranglas, während das mittlere (Rohr 2) und der Reaktor (Rohr 3) aus Quarzglas bestehen. Die Rohre sind an ihren Enden mit Quetschverschraubungen abgedichtet, so dass ein Übergang von Glas zum Metall möglich ist. Der übrige Teil des Reaktors besteht aus Edelstahl-Kleinflanschbauteilen. Durch Rohr 1 wird die erste reaktive Komponente eingeleitet. Dieses Rohr endet mit einer Düse ca. 5 cm unterhalb des oberen Ofeneingangs im mittleren Rohr, durch welches die zweite reaktive Komponente strömt. Wie aus Abbildung 3.2 ersichtlich ist, findet die Vermischung der zweiten Komponente mit Stickstoff vor der Einleitung in den Reaktor statt. Im mittleren Rohr erfolgt die Energieeinkopplung über den Rohrofen. Durch das äußere dritte Rohr fließt die Mantelströmung. Diese dient zur Kanalisierung des nach erfolgter Partikelsynthese entstehenden Partikelstroms. Rohr 3 besitzt, wie in Abbildung 3.1 ersichtlich, zwei senkrecht angebrachte Glasrohre mit einem Durchmesser von 30 mm. Durch diese Seitenstücke kann ein CO₂-Laserstrahl eingekoppelt werden, der im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht eingesetzt wurde. Die Laserstrahlung kann mit einem Energie-Absorber aufgefangen werden.

Der Druck wird mittels kapazitiver Druckaufnehmer an zwei Positionen (vgl. Abbildung 3.1) gemessen. Der gemessene Druckwert des oberen Druckaufnehmers dient als Steuergröße. Entsprechend seines Istwertes steuert der PID-Regler des Steuergeräts über Kanal 6 den Druck. Die Druckvorwahl erfolgt ebenfalls am Steuergerät. Der zwischen Partikelabscheider und Pumpe gemessene Druck dient lediglich zur Überwachung der Druckdifferenz zwischen Reaktor- und Pumpendruck. (siehe Kapitel 3.1.3)

3.1.3 Partikelabscheider

Das entstandene Partikel-Gas-Gemisch tritt unterhalb des dritten Rohres aus dem Reaktor aus und wird über ein gekrümmtes Rohr in den Partikelabscheider eingeleitet. Der Abscheider ist mittig mit einer Siliziumkarbit (SiC) Filterkerze ausgestattet. Durch diese wird das Gas abgesaugt, so dass sich auf der Filterkerze ein sogenannter Filterkuchen bildet. Während eines Versuches verdickt sich dieser Kuchen, so dass die Filterwirkung und der Strömungswiderstand heraufgesetzt werden. Entsprechend vergrößert sich die Druckdifferenz zwischen Reaktor- und Pumpendruck. Die PID-Regelung muss daher ständig den Druck nachregeln, da dieser während einer Partikelsynthese andernfalls stetig steigen würde. Demzufolge verringert sich die über Kanal 6 zugeführte Stickstoffmenge ständig. Falls die zugeführte Gasmenge zu gering wird, muss über ein Feindosierventil der Vakuumpumpe die Saugleistung erhöht werden, um die PID-Regelung im Regelbereich zu halten. Daher ist eine manuelle Drucküberwachung des Systems während eines Versuches notwendig. Nach Beendigung jedes Versuches müssen die Partikel aus dem Abscheider entnommen werden, indem die Partikel von der Filterkerze mit einem Molekularbesen abgekratzt werden.

3.1.4 Pumpeneinheit und Prozessdruck

Die Pumpeneinheit besteht im Wesentlichen aus einer Drehschiebervakuumpumpe der Firma Leybold vom Typ DPIG 112 M/4 mit einer Leistung von 4,89 kW. Diese Pumpe dient nicht nur zum Druckabbau, sondern auch zur Aufrechterhaltung der Reaktorströmung. Der Enddruck der Pumpe beträgt etwa 0,5 mbar, jedoch liegt der nutzbare Pumpenbereich zwischen 100 mbar und etwa 800 mbar. Dieses hängt wiederum mit dem Standardvolumenfluss von 15000 sccm zusammen. Die Leckrate der Anlage beträgt etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mbar l/s. Die Leckrate konnte im Rahmen dieser Arbeit dadurch erreicht werden, dass alle Dichtungen zwischen den Kleinfanschbauteilen ausgetauscht oder gereinigt wurden. Des

Weiteren wurden die Quetschverschraubungen verbessert und das System neu justiert. Weiterhin musste vor jedem Versuch sichergestellt werden, dass aufgrund der großen Hebelwirkungen keine zu großen Spannkräfte auf das System wirken, da das System in diesem Fall mit einer zu hohen Leckrate reagiert. Aufgrund der eingeleiteten Gasmengen und der Verdickung des Filterkuchens während der Partikelsynthesen, konnten nur Drücke bis zu einem minimalen Wert von 150 mbar eingestellt werden.

3.2 Herstellung von Nanopulvern

Bevor die Partikelsynthese durchgeführt werden kann, muss das System auf seine Dichtigkeit geprüft werden; dies geschieht nach jedem Versuch, indem das System evakuiert und die Leckrate abgeschätzt wird. Anschließend wird das Pumpenventil geöffnet und mit maximaler Saugleistung am Reaktorsystem gepumpt. Typische Reaktordrücke liegen zwischen 3 mbar und 8 mbar bei abgeschaltetem Gasfluss, der Pumpendruck liegt ca. 10 mbar darunter. Anschließend wird der Mantelstrom zugeschaltet, und es fließen 10000 sccm (sccm = Standartkubikzentimeter) durch den Reaktor. Man beobachtet dabei eine Druckerhöhung auf 49 mbar bis 55 mbar im Reaktor. Der Pumpendruck steigt entsprechend. Im Anschluss wird der Rohrofen auf die gewünschte Temperatur programmiert.

Am Steuergerät (MKS 647B) wird der gewünschte Druck eingestellt und anschließend werden die N₂-Verdünnung der Komponente 2, die PID- Regelung und die Fensterspülung freigeschaltet. Daraufhin wird über das Feindosierventil der Reaktordruck in den Regelbereich des PID-Reglers gebracht. Dieser kann anschließend den gewünschten Druck ansteuern. Vor Versuchsbeginn muss die durch PID- Regelung eingeleitete Gasmenge relativ groß sein, damit der während des Versuches steigende Strömungswiderstand (Kapitel 3.1.3) ausgeglichen wird. Gegebenenfalls muss die Saugleistung manuell mittels des Feindosierventils nachgestellt werden.

Nachdem alle Prozessparameter stabil sind, werden die Ventile, welche den Zugang zum Gassättiger verschließen, manuell geöffnet. Danach wird das Eisenpentacarbonylgas/ Stickstoff - Gemisch, sowie das Ethylengas freigeschaltet. Zudem sinkt der Gasdruck im Gassättiger entsprechend des Reaktordrucks. Eine Überwachung erfolgt durch einen weiteren Druckabnehmer im Verdampfersystem.

Um den Versuch zu beenden werden die manuellen Ventile am Gassättiger zugedreht und umgehend alle pneumatischen Ventile, die reaktive Gase ins System leiten, über den Steuerschrank verschlossen. Ebenso wird der Ofen abgeschaltet, sowie der Reaktor dreimal

mit Stickstoff gespült, indem man diesen durch Stickstoffzugabe auf bis zu 1000 mbar fährt und wieder evakuiert. Während der Abkühlphase wird das System bei maximaler Saugleistung mit Stickstoff gespült. Die Partikel verbleiben dabei bis zu 20 Stunden im Partikelabscheider, und anschließend können die Partikel, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, aus dem Partikelabscheider entfernt werden.

Die Precursorkonzentration des Eisenpentacarbonyls lässt sich aufgrund der Konstruktion der Anlage im Wesentlichen über den Prozessdruck steuern. Bei geringen Drücken verdampft mehr Eisenpentacarbonyl, dadurch sind die Precursorkonzentration des Eisenpentacarbonyls bei geringen Drücken größer.

Erste Versuche wurden bei einer Temperatur von 723 K durchgeführt. Die Entnahme der erhaltenen Proben stellte sich als schwierig heraus, da bei Kontakt mit Luftsauerstoff eine Flammenbildung zu beobachten war. Pulverproben die bei einer Temperatur von 1073 K hergestellt wurden, zeigen diesen Effekt nicht, so dass im Rahmen dieser Arbeit nur Proben betrachtet werden deren Herstellungstemperatur 1073 K beträgt.

3.3 Analytische Methoden

3.3.1 Röntgenbeugung

Zur Bestimmung der in den Pulverproben enthaltenen Phasen und Gitterstrukturen wurde die Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Hierbei stand die Bestimmung der Gitterkonstanten des Fe₃C sowie der Nachweis für die Existenz von α -Eisen im Vordergrund. Diese Untersuchungen wurden in einem Röntgendiffraktometer der Firma Phillips durchgeführt. Das System besteht aus einem Generator PW1729, dem Goniometer PW1820 mit Steuerungseinheit PW1710 und einem Detektor PW1711/10 mit dem Monochromator PW1752/00. Die Eisen-Zementit Nanopartikel wurden mit Hilfe einer Kupfer-Feinfokusröhre vermessen. Die Wellenlängen der Röntgenstrahlung sind $\lambda_{K\alpha 1} = 0,15405$ nm und $\lambda_{K\alpha 2} = 0,15443$ nm. Abbildung 3.4a zeigt ein Beugungsbild eines 1" großen Siliziumwavers, auf dem die Pulverproben aufgebracht wurden. Dargestellt ist hier der Winkelbereich zwischen $2\theta = 68,5^\circ$ und $2\theta = 70^\circ$. Das mittlere Intensitätsmaximum zeigt den (400) Reflex des Siliziums bei $69,190^\circ$, der von der K_{α1}-Linie herrührt. Das kleinere Maximum entsteht durch die K_{α2}-Linie. Abbildung 3.4b zeigt das Beugungsbild eines Aluminium-Probenhalters, der ebenfalls für die Untersuchung der erzeugten Nanopulver verwendet wurde. Alle auftretenden Reflexe können dem Aluminium zugeordnet werden.

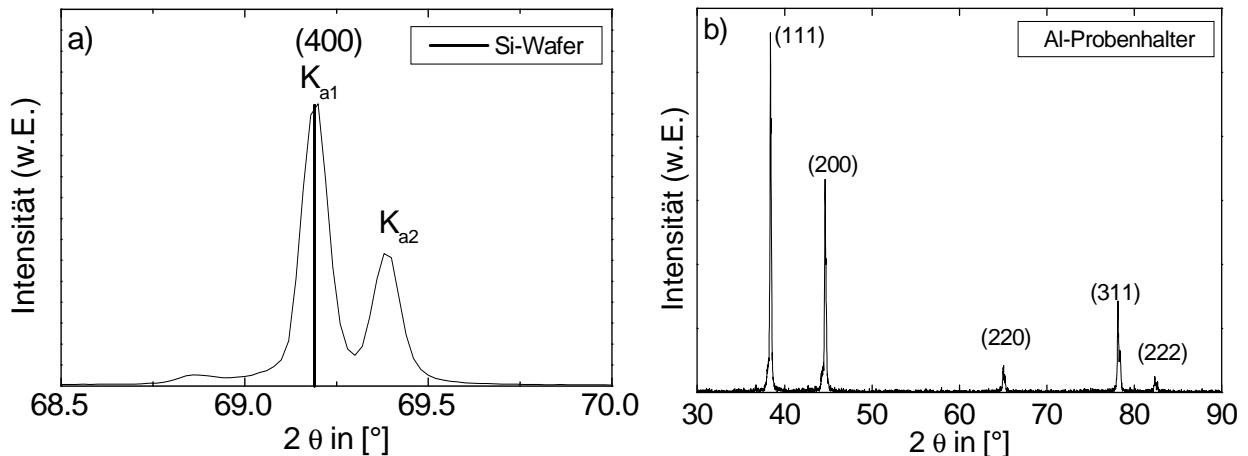


Abbildung 3.4 Röntgenbeugungsdiagramme der verwendeten Probenhalter (a): Siliziumwaver (b): Aluminium-Probenhalter

Je nach Gitterstruktur berechnen sich die Gitterkonstanten der untersuchten Materialien wie folgt. Für kubische (z.B. α -Eisen) Systeme gilt nach Warren [7]:

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2a} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad , \quad (3.3)$$

während im Falle orthorhombischer Strukturen (z.B. Fe_3C) folgender Zusammenhang gilt:

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad . \quad (3.4)$$

h, k, l bezeichnen die Miller'schen Indizes und a, b und c die Gitterkonstanten.

Die röntgenographischen Untersuchungen der Eisenoxide wurden von der Firma Degussa durchgeführt. Die strukturell sehr ähnlichen Modifikationen des Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Magnetit (Fe_3O_4) können dabei nicht unterschieden werden. Die Beugungsmaxima des Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) weichen zum Teil von den Beugungsmaxima des Maghemit und des Magnetit ab. Daher ist es möglich Hämatit mittels der Röntgendiffraktometrie von Maghemit und Magnetit zu unterscheiden. Die Proben der Firma Degussa wurden mit einem Bragg-Brentano-Reflexions-Röntgendiffraktometer der Firma Stoe aus Darmstadt untersucht. Hierbei kam eine Kobaltröhre zum Einsatz. Die Wellenlängen der Röntgenstrahlung sind $\lambda_{K\alpha 1} = 0,17889 \text{ nm}$ und $\lambda_{K\alpha 2} = 0,17928 \text{ nm}$.

Für die Eisenoxid-Nanopartikel wurde aus den Röntgendiffraktionsdaten nach der Debye-Scherer-Formel die mittlere Kristallitgröße bestimmt. Hierbei ergibt sich die typische Länge des kohärent streuenden Volumens L zu:

$$L = \frac{0,94 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3.5)$$

λ gibt die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und $B = \frac{\pi}{360} \Delta(2\theta)$ die Halbwertsbreite des Bragg-Reflexes an [7].

3.3.2 Magnetometrie

Zur magnetischen Charakterisierung der Proben werden zwei Arten von Messungen durchgeführt. Zum Einen werden Magnetisierungsschleifen (d.h. die Magnetisierungen in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld H $M(H)$) bei konstanter Temperatur vermessen. Zum Anderen wird bei konstantem Feld die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung $M(T)$ bestimmt. Insbesondere zur Charakterisierung superparamagnetischen Verhaltens vergleicht man hierbei $M(T)$ -Messungen nach dem Abkühlen ohne äußeres Magnetfeld (**Zero Field Cooled, ZFC**) und während des Abkühlens im Magnetfeld (**Field Cooled, FC**). Die magnetischen Messfelder sind hierbei $H \leq 100$ Oe.

3.3.2.1 SQUID Magnetometrie

Das verwendete **SQUID**-Magnetometer (Superconducting QUantum Interference Device), der Firma Quantum Design, erlaubt Messungen im Bereich von 2 K bis 400 K. Die maximale Feldstärke beträgt 50 kOe. Hysteresekurven der untersuchten Pulverproben wurden in einem Bereich zwischen -50 kOe und 50 kOe durchgeführt. Die Schrittweite der Felder variiert dabei zwischen 200 Oe im Bereich kleiner Felder bis zu 5000 Oe bei Feldstärken oberhalb von 20 kOe.

Die Proben wurden zur Vermessung in Gelkapseln eingebracht. Dazu bestimmt man zunächst die Masse der Kapsel ohne Pulver, bringt dann das Probenmaterial in die Kapsel ein, verschließt diese, und bestimmt durch eine zweite Wägung die Masse von Kapsel und Probe. Die sich ergebende Massendifferenz ist die Probemasse. Die verwendete Waage der Firma

Satorius vom Typ 1712 hat eine Genauigkeit von 0,01mg. Die Probenmasse liegt im Bereich zwischen 5 mg und 80 mg. Im Anschluss wird die gefüllte Kapsel in einen Strohalm gepresst und mittig zwischen den Messpunkten des SQUID-Magnetometers positioniert.

Temperaturabhängige Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 5 K bis 300 K durchgeführt. Hierbei wird die Temperatur in 5 K-Schritten verändert und nach einer temperaturabhängigen Wartezeit zwischen 60 s und 420 s (bedingt durch die langsame Thermalisierung der Partikelpulver im He-Gasstrom des Kryostaten) die Magnetisierung in einem externen Feld bestimmt.

3.3.2.2 Vibrations-Magnetometer

Für Magnetisierungsmessungen bei hohen Temperaturen (oberhalb Zimmertemperatur) wurde im Vibrations-Magnetometer (auch: Vibrating Sample Magnetometer, **VSM**) eingesetzt. Das maximale Magnetfeld beträgt hier $\sim 1\text{kOe}$ und die maximale Probentemperatur 1000 K. Bis zu $T = 600$ K können die Messungen vollständig computergesteuert durchgeführt werden, da eine Heizung mittels PID-Regelung den Probenraum heizt. Oberhalb von 600 K muss eine weitere Stromquelle manuell zugeschaltet und bedient werden.

Die Massen der Proben wurde mit einer Ohaus Explorer Waage bestimmt, die eine Genauigkeit von $m = 0,1$ mg besitzt. Das Probenmaterial wird in einem einseitig verschlossenen Quarzglasrohr mit einer Länge von 28,5 cm fixiert. Anschließend wird das Quarzrohr an einer Halterung befestigt und in den Probenraum zwischen den beiden Spulen positioniert. Nach Evakuierung des Probenraums auf etwa 10^{-1} mbar, wird Helium als Austauschgas eingelassen, so dass der Druck auf etwa 1 mbar steigt.

Die Probe wird über einen Transducer mittels eines Mössbauer-Antriebes in Vibration versetzt und induziert eine Spannung in einer die Probe umgebenden, abgeschirmten Messspule. Die Spannung ist proportional zur Probenmagnetisierung und wird mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers gemessen.

Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen wurden bei Feldstärken von 5000 Oe durchgeführt. Darauf hinaus wurden zur Bestimmung des Eisengehaltes in Fe_3C -Nanopartikel-Pulvern bei $T = 600$ K Neukurven $M(H)$ aufgenommen.

3.3.3 Elektronenmikroskopie

Die Nanopartikel wurden mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM = **T**ransmission **E**lektron **M**icroscopy) morphologisch und strukturell charakterisiert. Hierzu kamen zwei unterschiedliche Mikroskope zum Einsatz. Für die Charakterisierung bei mittleren und kleinen Vergrößerungen kam ein Phillips CM 12 Raster-TEM zum Einsatz (120 kV Beschleunigungsspannung, LaB₆-Kathode). Hochauflösende Untersuchungen (HRTEM= **H**igh **R**esolution **T**ransmission **E**lektron **M**icroscopy) sowie analytische Messungen auf kleiner Längenskala wurden an einem Phillips Technai F20-Mikroskop (200kV Beschleunigungsspannung, Feldemissionskathode) durchgeführt, das mit einem energiedispersiven Röntgenanalysesystem (EDX = **E**nergy **D**ispersiv **X**-Rayanalysis, Typ EDAX Phönix), sowie einem bildgebendem Elektronenenergie-Verlust-Spektrometer (EELS = **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectrometer, Typ Gatan GIF 2000) ausgestattet ist.

Als Probenträger dienen sogenannte TEM-Grids mit einem Durchmesser von 3 mm. Diese bestehen aus einem Kupfernetz, das mit einem ~ 10 nm dünnen Trägerfilm beschichtet ist.

Im Falle der Eisen-Zementit Proben wurde Siliziummonoxid als Trägerfilm verwendet. Die Untersuchungen der Eisenoxid-Nanopartikel in einer Siliziumoxid-Hülle wurde auf Kupfer-Grids durchgeführt, die mit einem Kohlenstofffilm beschichtet waren. Um die Partikel auf die TEM-Grids aufzubringen, bringt man das Nanopulver zunächst in einen kleinen Probenbehälter ein und dispergiert es anschließend mit flüssigem Stickstoff, in den dann mit einer Pinzette für ca. 3 s ein TEM-Grid eingetaucht wurde.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion zur Erzeugung und Charakterisierung von Zementit-Nanopartikeln

4.1 Unbehandelte („as-prepared“) Proben

Bei den im Rahmen dieser Arbeit im Heißwandreaktor hergestellten Proben handelt es sich im Wesentlichen um Phasengemische aus Zementit, Eisen und Kohlenstoff. Anhand zweier Proben, die bei unterschiedlichen Drücken hergestellt wurden, wird im Folgenden die Morphologie und Struktur von Fe_3C -Nanopartikeln vorgestellt. In Tabelle 4.1 sind der Herstellungsdruck und die Precursorkonzentrationen der Probe T 1 und T 3 aufgelistet. Bei beiden Proben betrug die Herstellungstemperatur 1073 K.

Probename	Herstellungsdruck [mbar]	Precursor- und Gaskonzentrationen in [%]		
		$\text{Fe}(\text{C0})_5$	C_2H_4	N_2
T 1	750	0,4	7,5	92,1
T 3	150	9,7	6,8	83,5

Tabelle 4.1: Herstellungsdruck und Precursorkonzentrationen der Probe T 1 und der Probe T 3.

4.1.1 Morphologie und Struktur

Die Proben T 1 und T 3 wurden auf Grund des unterschiedlichen Reaktordrucks mit verschiedenen Precursorkonzentrationen an Eisenpentacarbonyl hergestellt. Abbildung 4.1 zeigt TEM-Bilder der Proben. Es ist offensichtlich, dass die Partikel stark agglomeriert sind. Die Agglomeration äußert sich in der Bildung von Ketten, deren Länge keine Regelmäßigkeiten aufweisen. Die Ketten bestehen zumeist aus Partikeln, deren mittlere Breite kleiner als 50 nm ist. Darüber hinaus treten Agglomerate auf, die aus Anhäufungen von Partikeln bestehen (sogenannte „Cluster“). Größere Partikel befinden sich häufiger in solchen Clustern wie sie in Abbildung 4.1a im oberen Bildbereich zu sehen sind. Die Partikel zeigen keine signifikante

Oberflächenstruktur, die auf eine Partikelhülle hinweisen würde. Die Primärpartikel sind durch breite Sinterhälse miteinander verbunden. Abbildung 4.1b zeigt, dass in den meisten Fällen Korn- und Primärpartikelgrenzen auf Grund eines ausgeprägten Beugungskontrastes gut erkennbar sind und somit die Partikelgrößen aus solchen TEM-Aufnahmen vermessen werden können. In Abbildung 4.1b ist skizziert, wie die Partikelgrößen bestimmt wurden. Partikel mit erkennbaren Korngrenzen wurden der Länge und der Breite nach vermessen. Dazu wurden jeweils die größte Längen- und Breiteausdehnung berücksichtigt. Der Winkel zwischen den beiden Achsen beträgt immer 90° . Zwei Beispiele sind in Abbildung 4.1b eingezeichnet.

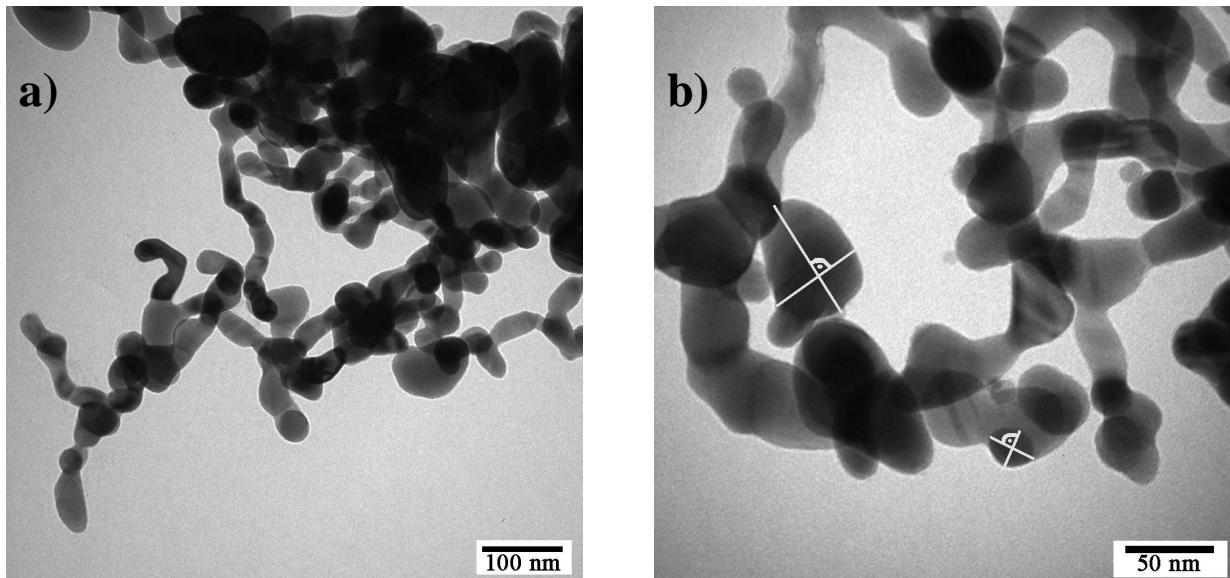


Abbildung 4.1: TEM-Bilder der ungeätzten Proben T 1 (a) und T 2 (b). Abbildung 4.1b zeigt exemplarisch an zwei Partikeln die größte Längen- und Breiteausdehnung (gelb), wie sie zur Partikelgrößenbestimmung zu Grunde gelegt wurden.

Die Partikel besitzen eine breite Größenverteilung. Für die bei 750 mbar hergestellte Probe T 1 ergibt sich ein Verteilungsmaximum bei Partikelbreiten von $d_B = 30$ nm und für die Probe T 3 (bei 150 mbar hergestellt) ein Maximum bei $d_B = 28$ nm. Trotz des unterschiedlichen Druckes ergeben sich nahezu gleiche Partikelgrößen. Der Grund für die annähernd gleiche Größe kann durch zwei sich kompensierende Effekte begründet werden. Bei geringeren Drücken werden bei gleichen Precursorkonzentrationen kleineren Teilchen

gebildet als bei hohen Drücken. In dem verwendeten System verdampft bei geringen Drücken systemtechnisch bedingt eine größere Menge an Eisenpentacarbonyl im Gassättiger, so dass mehr Eisenteilchen gebildet werden. Dadurch verringert sich die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Eisenteilchen und es kommt zur Bildung größerer Partikel. Bei geringeren Drücken hingegen bilden sich, aufgrund der geringeren Eisenpentacarbonylkonzentration und der dementsprechen größeren mittleren freien Weglänge kleinere Teilchen. Dieser Entstehungsprozess wirkt der Reaktordruck entgegen, denn bei geringeren Drücken entstehen größere Teilchen. Diese Kompensation drückt sich in den annähernd gleichen Partikelgrößen der Proben T 1 und T 3 aus.

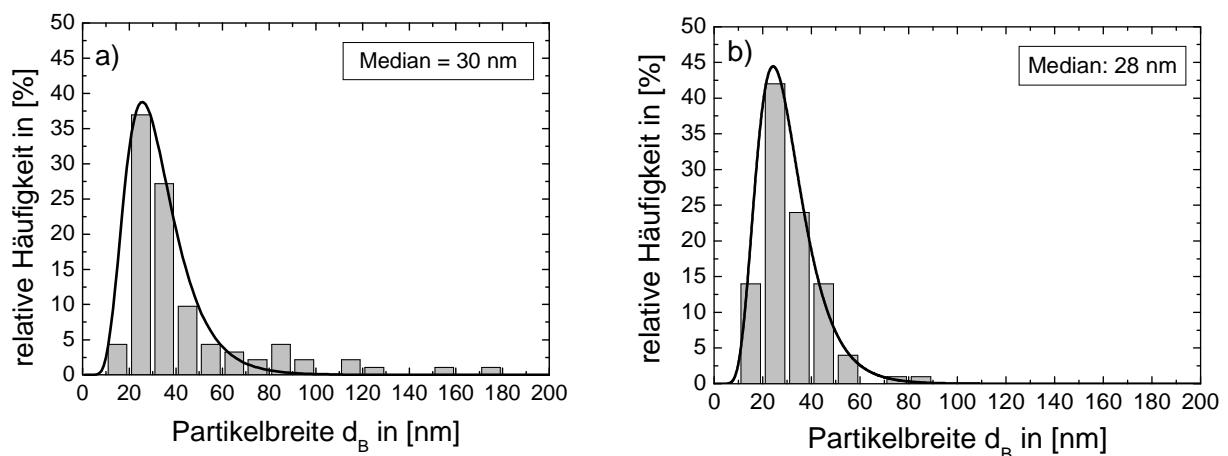


Abbildung 4.2: Größenverteilung der Probe T 1(a) und der Probe T 3(b).

In Abbildung 4.2 sind die relativen Häufigkeiten der Partikelbreiten d_B aufgetragen. An die experimentellen Daten wurden Log-Normalverteilungen angepasst. Gleichung 4.1 zeigt die verwendete Verteilungsfunktion [4].

$$f(x) = \frac{A}{\sqrt{2\pi} \cdot M \cdot \ln \sigma_G} \cdot \exp \left\{ -\frac{\ln(d_B/M)}{2 \ln^2 \sigma_G} \right\} \quad (4.1)$$

A ist dabei ein Amplitudenfaktor, d_B die Partikelbreite, σ_G die geometrische Standartabweichung und M der Median der Verteilung. Betrachtet wurde dabei der Bereich zwischen 0 nm und 100 nm. In Abbildungen 4.3 sind die Aspektverhältnisse der beiden Partikelsysteme dargestellt. Dazu wurde die Partikellänge in Abhängigkeit von der

Partikelbreite aufgetragen. Die Datenpunkte wurden mit einer linearen Gerade durch den Ursprung gefüttet. Die Geraden besitzen in beiden Fällen eine Steigung von 1,34. Dies entspricht einem Längen- zu Breitenverhältnis von $\sim 4/3$.

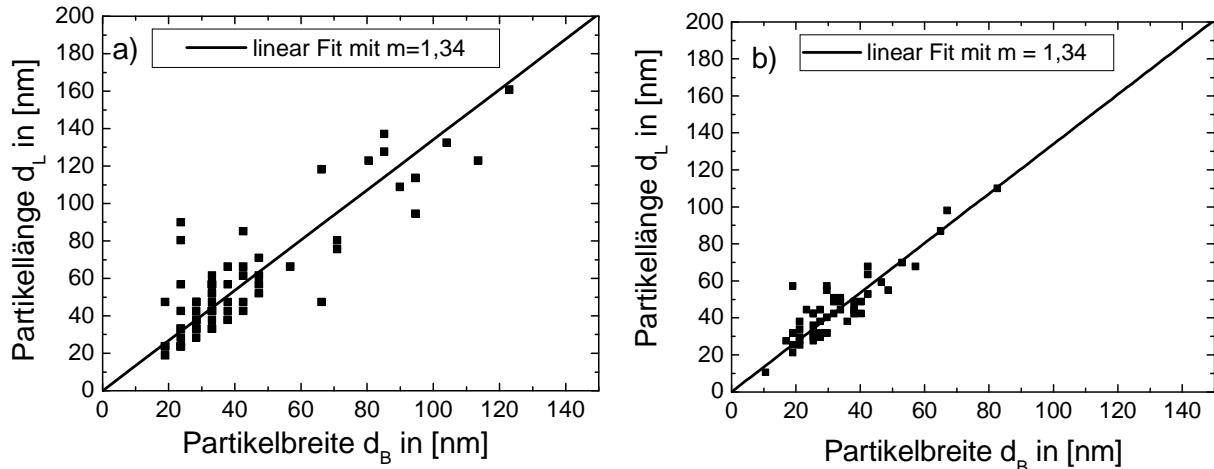


Abbildung 4.3: Aspektverhältnisse der Probe T 1 (a) und der Probe T 3 (b) mit linearem Fit durch den Ursprung.

Um die Proben strukturell zu charakterisieren, wurden Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen. Man erwartet in den Proben zum Einen Zementit; und zum anderen muss mit dem auftreten unerwünschter α -Eisenpartikel gerechnet werden, welche nicht über die chemische Reaktion nach Gl. 3.2, zu Zementit umgewandelt wurden. Die gemessenen maximalen Intensitäten können dem Zementit und dem α -Eisen zugeordnet werden. Abbildung 4.4 zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm der Probe T 3. Das Röntgenbeugungsdiagramm wurde auf den (400)-Peak des Siliziumeinkristalls bei $2\theta = 69,19^\circ$ kalibriert, der als Substrat diente. Die senkrechten Linien geben die Positionen der Bragg-Reflexe für die entsprechenden Bulkmaterialien an. Beim Zementit entsprechen die relativen Höhen dieser Markierungen der theoretischen Intensitätsverteilung der Peaks. Die Intensität wurde hierbei auf den (112)-Reflex des Zementit normiert. Das innere Bild zeigt als Ausschnitt den Winkelbereiches zwischen $2\theta = 42^\circ$ und $2\theta = 47^\circ$.

Sowohl die experimentell bestimmte Lage des (110)-Reflexes des α -Eisens, als auch sämtliche Zementitreflexe zeigen eine Verschiebung zu größeren Winkeln im Vergleich zu den Literaturdaten für die Bulkmaterialien. Das entspricht einer Verringerung der Gitterkonstanten sowohl bei den Zementit-Nanopartikeln als auch bei den unerwünschten α -

Fe-Nanopartikeln gegenüber den Gitterkonstanten der jeweiligen Bulkmaterialien. Dieser Aspekt wird in Kapitel 4.6.2 für das Zementit untersucht.

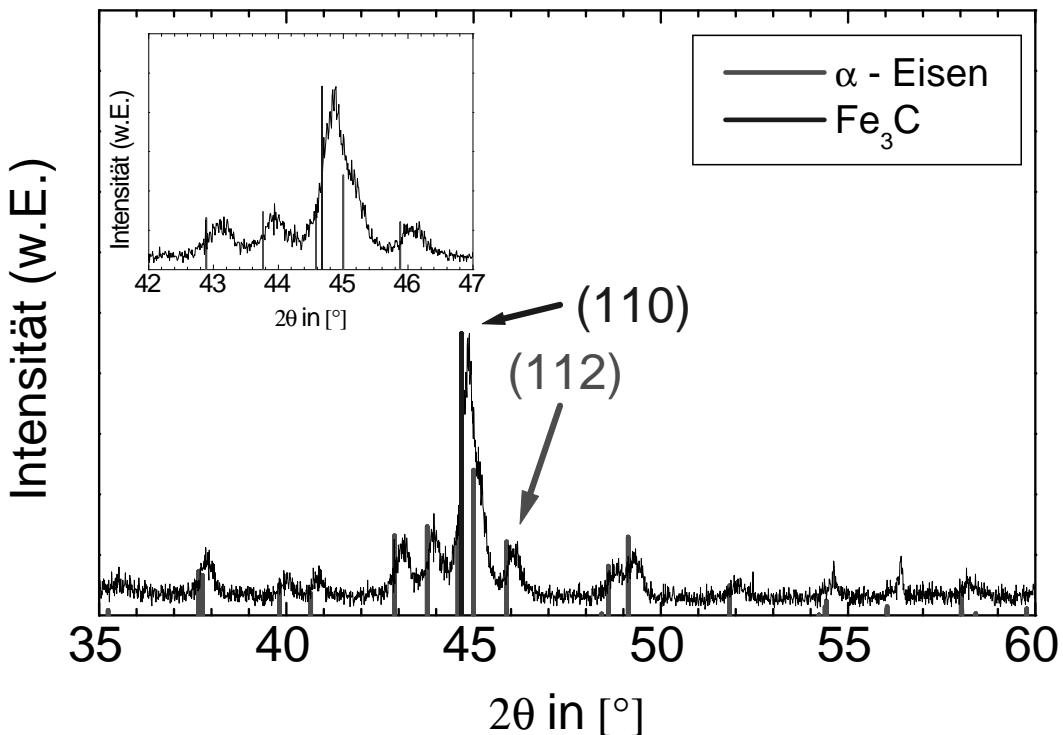


Abbildung 4.4: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe T 3. Blau: die Position des (220)-Reflexes des α -Eisens (Bulk). Rot: die Position der Zementit-Reflexe (für das Bulkmaterial). Das innere Bild zeigt eine Vergrößerung des Winkelbereiches zwischen 42° und 47° als Ausschnitt.

4.1.2 Magnetismus

Die Röntgenbeugungsdiagramme der ungeätzten Proben zeigen einen signifikanten Anteil an α -Eisen. Im Folgenden wurde versucht, eine quantitative Bestimmung des Eisenanteils in den Proben mit Hilfe magnetischer Messungen durchzuführen. Hierzu wurde jeweils eine M(H)-Messung bei Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur des Zementit ($T_C(\text{Fe}_3\text{C}) = 485 \text{ K}$) bei 600 K durchgeführt. Bedingt durch den experimentellen Aufbau ist die Feldstärke im VS-Magnetometer auf 1 kOe begrenzt. Das Ergebnis einer solchen Messung ist exemplarisch in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt ist. Da die Messtemperatur größer

ist als die Curie-Temperatur des Zementits $T_C(Fe_3C) = 485$ K ist das in einer Probe befindliche Zementit paramagnetisch und trägt zur Gesamtmagnetisierung M in Form eines linearen Anteils bei. Unter der Annahme, dass das in der Probe enthaltene Eisen bereits bei Feldern $H_{Sätt} < H_{Max}$ magnetisch gesättigt ist, erhält man bei einer $M(H)$ -Messung im Bereich zwischen $H_{Sätt}$ und H_{Max} einen linearen Anstieg der Magnetisierung. Eine lineare Funktion der Form $M(H) = \chi \cdot H + M_{Fe;Sätt}$ lässt sich durch einen Fit ermitteln. Dabei bezeichnet χ die Suszeptibilität des Zementit. Der Achsenabschnitt gibt die Sättigungsmagnetisierung $M_{Fe;Sätt}$ des gegebenenfalls enthalten Eisens bei der eingestellten Temperatur an, und $\chi \cdot H$ beschreibt den paramagnetischen Beitrag des Zementits zur Gesamtmagnetisierung.

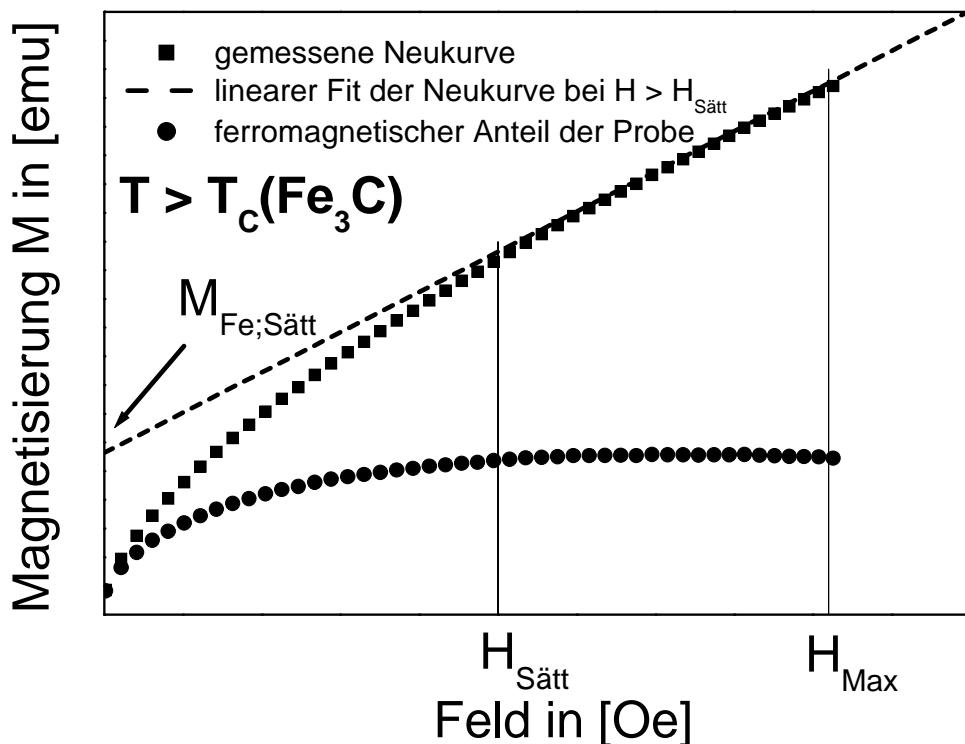


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung zur Berechnung des Eisenanteils.

Unter der Annahme, dass sich neben Zementit nur noch α -Eisen in den Proben befindet, kann man unter Verwendung der Sättigungsmagnetisierung des α -Eisens die Masse des in der Probe vorhandenen Eisens bestimmen. Die Sättigungsmagnetisierung des α -Eisens beträgt bei einer Messtemperatur von $T = 600$ K $M_S(Fe, 600$ K) = 204,2 emu/g [12]. Der Sättigungswert bei 5 K liegt bei 222 emu/g [12].

Damit lässt sich die Eisenmasse der Probe nach Gleichung 4.2 bestimmen:

$$m_{Fe} = \frac{M_{Fe;Sätt}}{204 \frac{\text{emu}}{\text{g}}} \quad (4.2)$$

Zur Bestimmung des Zementitanteils wurden die Sättigungsmagnetisierungen der Proben im SQUID-Magnetometer bei 50 kOe bei $T = 5 \text{ K}$ bestimmt. Die so bestimmte Magnetisierung $M_{\text{Gesamt},5\text{K}}$ setzt sich aus dem Beitrag des Eisens und des Zementits zusammen. Der Eisenbeitrag zu diesem Magnetisierungswert lässt sich aus dem prozentualen Anteil des Eisens an der Gesamtmasse der Probe berechnen. Durch Multiplikation der Eisenmasse mit der Sättigungsmagnetisierung des Eisens bei 5 K (222 emu/g), bestimmt man den magnetischen Beitrag des Eisens zur Gesamt magnetisierung. Die Differenz aus der Gesamt magnetisierung und dem Magnetisierungsbeitrag des Eisens $M_{\text{Gesamt},5\text{K}}$ und $M_{Fe,5\text{K}}$ ergibt den Magnetisierungsbeitrag der restlichen Probe. Unter der Annahme, dass sich neben Zementit nur noch Kohlenstoff, der keinen ferromagnetischen Beitrag leistet, in der Probe befindet, bestimmt man nun den Zementitanteil. Teilt man die Differenz der Magnetisierungen $M_{\text{Gesamt},5\text{K}} - M_{Fe,5\text{K}}$ durch die theoretische Sättigungsmagnetisierung des Fe_3C von 130 emu/g, ergibt sich die Masse des enthaltenen Zementit. Gleichung 4.3 gibt die Formel zur Bestimmung der Zementitmasse an.

$$m_{Fe_3C} = \frac{M_{\text{Gesamt},5\text{K}} - M_{Fe,5\text{K}}}{130 \frac{\text{emu}}{\text{g}}} \quad (4.3)$$

$$\Leftrightarrow m_{Fe_3C} = \frac{M_{\text{Gesamt},5\text{K}} - \left(\frac{M_{Fe,Sätt}^{600\text{K}} \cdot 222 \frac{\text{emu}}{\text{g}}}{204,2 \frac{\text{emu}}{\text{g}}} \right)}{130 \frac{\text{emu}}{\text{g}}}$$

$$\Leftrightarrow m_{Fe_3C} = \frac{M_{\text{Gesamt},5\text{K}} - M_{Fe,Sätt}^{600\text{K}} \cdot 1,087}{130 \frac{\text{emu}}{\text{g}}} \quad (4.3a)$$

Die Analyse erfolgt unter den Annahmen, dass der Kohlenstoff ein vernachlässigbares magnetisches Moment zur Gesamt magnetisierung beiträgt, und die Sättigungsmagnetisierung des Fe_3C nicht vom Bulkwert abweicht. Dies ist in so weit sinnvoll, als dass großen abhängige

Modifikationen der Sättigungsmagnetisierung typischerweise bei deutlich kleineren als den hier untersuchten Partikeln auftreten.

Anhand der entsprechenden Magnetisierungsmessungen im VS- und SQUID-Magnetometer wird jetzt exemplarisch die Zementitmasse der Probe T 1 bestimmt. Abbildung 4.4 zeigt die entsprechenden Ergebnisse der magnetischen Messungen.

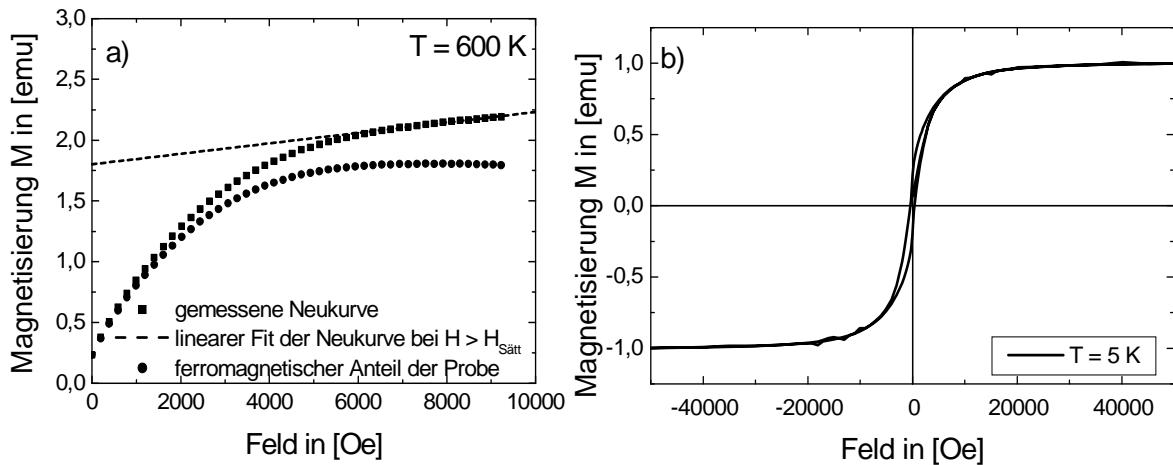


Abbildung 4.4: Magnetisierungskurven zur Bestimmung des Zementit-Gehaltes. (a) VSM-Messung bei $T = 600$ K. (b) SQUID-Messung der Probe bei $T = 5$ K.

In Abbildung 4.4a ist die Neukurve der Magnetisierung bei einer Temperatur von 600 K dargestellt. Ebenfalls eingezeichnet ist der lineare Fit zur Bestimmung der Magnetisierung des Eisens bei 600 K und der damit bestimmbare ferromagnetische Anteil der Probe. Anhand des Achsenabschnittes der linearen Geraden ergibt sich eine Eisen-Magnetisierung von $M_{\text{Fe;Sätt}} = 1,81$ emu. Abbildung 4.4b zeigt die Hystereseschleife der Probe T 1 bei einer Temperatur von 5 K. Die Sättigungsmagnetisierung liegt bei 1 emu. Aus diesen Magnetisierungsdaten und der Probemasse ergeben sich ein Eisenanteil von 13,3 %, ein Zementitanteil von 78,8 % und ein Kohlenstoffanteil von 7,9 %. Für die Probe T 3 jedoch, ergibt sich rein rechnerisch nach diesem Verfahren eine Zusammensetzung von 17,2 % Eisen, 100,9 % Zementit und -18,1% Kohlenstoff.

Dieses unphysikalische Ergebnis ist nur durch starke Inhomogenitäten in der Zusammensetzung der Nanopulver erklärbar. Wie wir aus den Röntgendiffraktionsdaten wissen, liegt in jedem Fall ein Phasengemisch aus α -Eisen und Zementit (sowie Kohlenstoff) vor. Die im SQUID-Magnetometer und im VS-Magnetometer vermessenen Proben eines Herstellungsprozesses konnten demnach nicht so präpariert werden, dass identische

Zusammensetzungen in den Proben vorhanden waren. Diese Beobachtung konnte an einer Reihe von Proben bestätigt werden.

Eine verlässliche Quantifizierung des Eisenanteils in den magnetisch untersuchten Proben ist daher aufgrund der inhomogenen Mischung der unterschiedlichen Phasenanteile in den Pulverproben nicht möglich. Da eine genaue Kenntnis der Probenzusammensetzung für eine magnetische Charakterisierung der Fe_3C -Nanopartikel unabdingbar ist, wurde versucht, den Eisenanteil durch eine Säure-Nachbehandlung der Proben aus den Nanopartikel-Pulvern herauszuwaschen.

4.2 Säurebehandelte Proben

Die nachträgliche Säurebehandlung zum Lösen unerwünschter Eisenanteile geschah wie folgt.

Das Nanopulver wurde in Bechergläser gefüllt und mit 5 % Salzsäure (HCl) vermischt. Die Mischung aus dispergierten Partikeln und gelöstem Eisen wurde im Folgenden mit einem Glasstab verrührt, um eine homogene Durchmischung zu gewährleisten. Die Verweilzeit in der Säure wurde zwischen 2 Stunden und 70,5 Stunden variiert. Die chemische Reaktion zur Lösung des Eisens läuft wie in Gleichung 4.4 gezeigt ab.



Nach Beendigung des Ätzprozesses wurde die Salzsäure dekantiert und das verbliebene Pulver gewaschen. Dazu wurde das Becherglas mit abgekochtem destillierten Wasser langsam aufgefüllt und unterhalb des Becherglases ein Magnet positioniert. Durch ein langsames Verrühren der Dispersion lagern sich magnetische Partikel innerhalb weniger Sekunden am Boden des Becherglases ab, während nicht magnetische Materialien im Wasser schweben oder an der Oberfläche schwimmen. Durch Dekantieren werden die magnetischen Partikel vom Wasser und den nicht magnetischen Bestandteilen getrennt. Der Waschvorgang wurde bei allen Proben mindestens sechs mal durchgeführt und in jedem Falle so oft, bis kein Material mehr an der Oberfläche schwamm. Die Proben verblieben anschließend in den Bechergläsern und wurden im Vakuum getrocknet.

4.2.1 Morphologie und Struktur

Anhand der Probe T 3, die 2 h in 5%-iger Salzsäure geätzt wurde, und im Weiteren als Probe T 4 bezeichnet wird, werden die Auswirkungen der Säurebehandlung auf die Morphologie und die Struktur der Zementit-Nanopartikel vorgestellt. Abbildung 4.5 zeigt zwei TEM-Aufnahmen der geätzten Probe T 4.

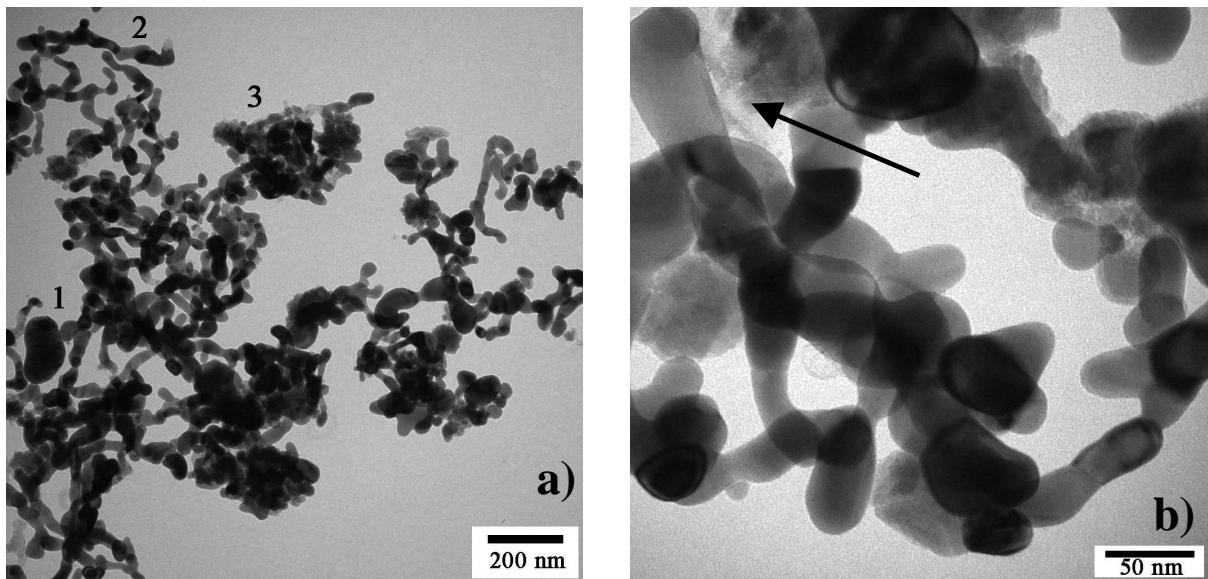


Abbildung 4.5: TEM-Aufnahmen der geätzten Probe T 4. (a) Übersichtsaufnahme (1): großes Partikel, (2): Ketten (3): Cluster (b) Höhere Vergrößerung mehrerer übereinander liegender Ketten mit teilweise veränderter Oberflächenstruktur (durch den Pfeil gekennzeichnet)

Abbildung 4.5a zeigt eine Übersichtsaufnahme, in der Kettenbildung (Position 2) und Partikel größerer Durchmessers (Position 1) erkennbar sind. Des Weiteren agglomerieren die Partikel in Clustern (Position 3). Eine derartige Agglomeration in Clustern konnte bereits bei ungeätzten Proben beobachtet werden. In Abbildung 4.5b erkennt man in Ketten agglomerierte Partikel. Zusätzlich findet man Partikel mit einer weniger scharf abgegrenzten Oberflächenstruktur und einem hellen Kontrast. Solche Erscheinungsformen sind typisch für (amorphe) Oxid- oder Kohlenstoff-Partikel. Eine derartige Oberflächenstruktur ist durch einen Pfeile gekennzeichnet.

In Abbildung 4.6 ist die Partikelbreitenverteilung der Probe T 4 aufgetragen. Die mittlere Partikelbreite beträgt 37 nm und ist damit um 9 nm größer als vor dem Ätzprozess. Das Aspektverhältnis bleibt im Wesentlichen unverändert und beträgt 4,1/3. Der Ätzprozess

führt also offensichtlich zu einem Anwachsen der Partikel wobei die Form der Partikel (Aspektverhältnis) unverändert bleibt. Mögliche Ursache hierfür ist die Zersetzung kleinerer Zementit-Nanopartikel durch die Einwirkung der Säure.

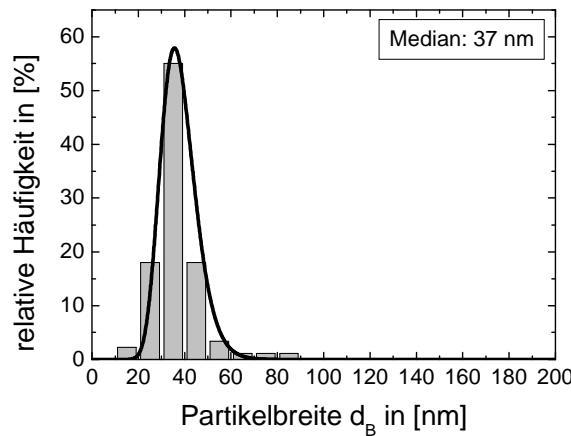


Abbildung 4.6 : Größenverteilung der Probe geätzten Probe T 4

Um die Auswirkungen der Säure auf den Eisengehalt zu überprüfen, wurden Röntgenbeugungsdiagramme der geätzten Proben aufgenommen. Abbildung 4.7 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Proben T 3 und T 4 im Vergleich. Dargestellt ist der Winkelbereich zwischen $2\theta = 42^\circ$ und $2\theta = 47^\circ$. Die Beugungsmaxima lassen sich mit einer Schar von Lorentzkurven anpassen.

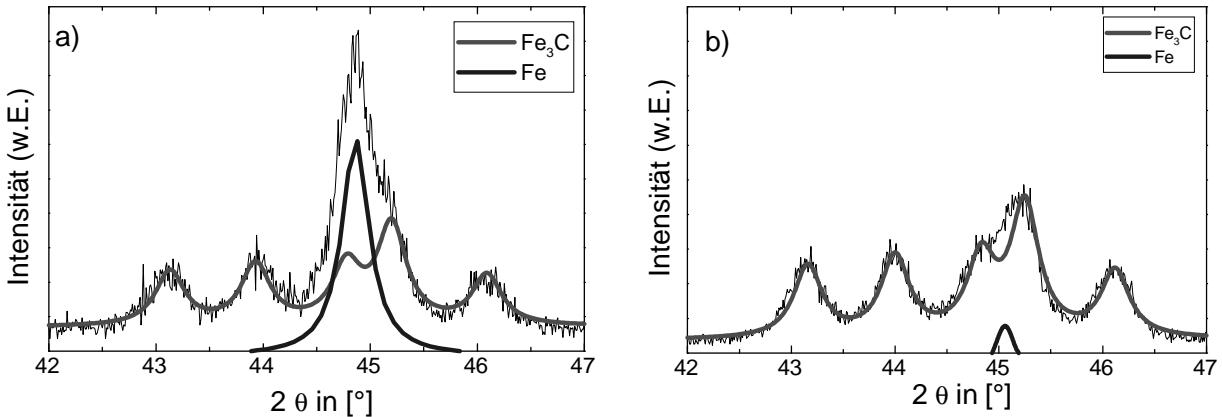


Abbildung 4.7: Röntgenbeugungsdiagramme der ungeätzten Probe T 3 (a) und der geätzten Probe T4 (b) Rot: an die gemessenen Peaks des Fe_3C angepasste Lorenzkurve. Blau: Lorentzpeak für α -Fe (Bulk).

Die rote Linie repräsentiert vier Lorentzpeaks, die an die experimentell bestimmten Zementitpeaks angepasst wurden. Die Intensitäten und die Winkeldifferenzen der unterschiedlichen Peaks wurden den Daten für das Bulk-System entnommen und anschließend auf den gemessenen (102)-Peak normiert. Der blau eingezeichnete Peak des α -Eisens wurde aus der Intensitätsdifferenz des gemessenen Beugungsdiagrammes und der an die Zementitpeaks angepassten Lorentzkurve errechnet. Vergleicht man die so bestimmte Intensität des (110)-Reflexes des α -Eisens, so ergibt sich ein Verhältnis von $\sim 10/1$ zwischen der ungeätzten und der geätzten Probe. Demnach wurde der Eisenanteil durch den Ätzprozess deutlich verringert.

Jedoch bleibt ein (verminderter) Eisenanteil in den Proben zurück, so dass keine vollständige Reinigung der Nanopulver erreicht werden konnte.

Um die oben genannte Modifikation der Partikeloberfläche näher zu charakterisieren, wurden HR-STEM (high resolution scanning transmission electron microscopy) und HRTEM- Untersuchungen an der Probe T 4 durchgeführt. Abbildung 4.8a zeigt exemplarisch das HRTEM-Bild eines Partikels das, angebunden an ein größeres Agglomerat, in die Mitte eines Loches (im amorphen SiO-Trägerfilm des TEM-Grids) ragt. Der kristalline Kern des Partikels ist von einer amorphen Hülle umgeben.

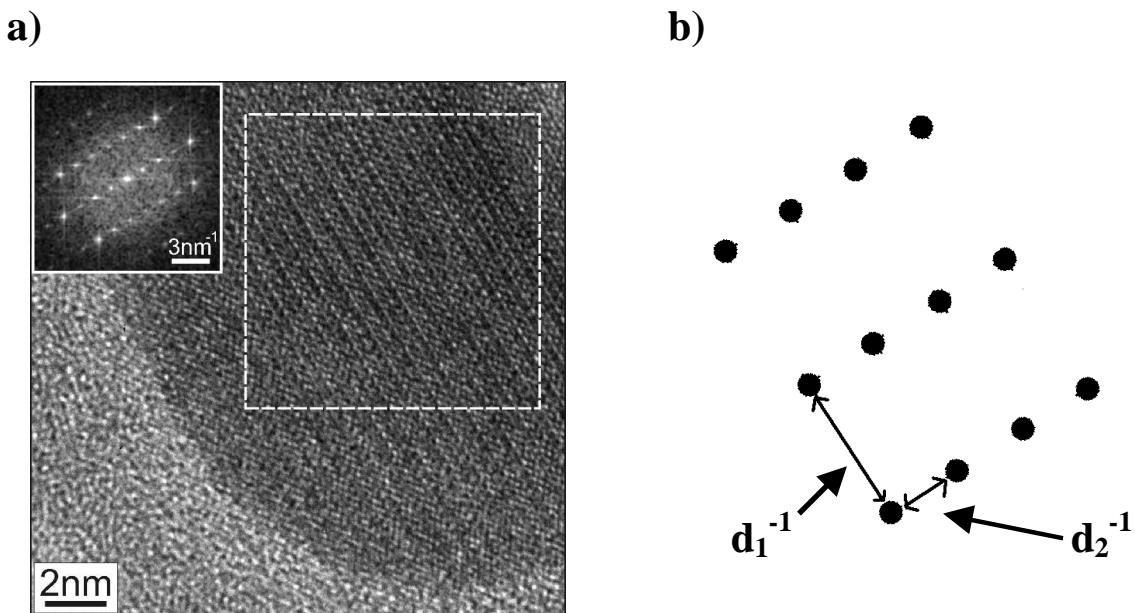


Abbildung 4.8: (a) HRTEM-Bild eines Fe₃C-Partikels. (b) Schematische Fourier-Transformation mit reziproken Abständen der Beugungsreflexe.

Von dem weiß markierten Ausschnitt des HRTEM-Bildes wurde eine Fourier-Transformation der Kristallabbildung erstellt. Das so erhaltene Diffraktogramm ist in der linken oberen Ecke des Bildes gezeigt. Die schematische Anordnung der „Beugungsreflexe“ (d.h. der Fourier-Komponenten des Raumfrequenzspektrums) ist in Abbildung 4.8b noch einmal schematisch gezeigt. Aus den reziproken Abständen der Reflexe wurden die Netzebenenabstände zu $d_1 = 0,342 \text{ nm}$ und $d_2 = 0,69 \text{ nm}$ bestimmt.

Die Daten für die Netzebenenabstände stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Bulkwert $d_{101} = 0,338 \text{ nm}$ und $d_{010} = 0,674 \text{ nm}$ überein. Demnach besitzt der Kristallit die orthorhombische Struktur des Fe_3C und ist mit der $[10\bar{1}]$ -Achse parallel zum Elektronenstrahl orientiert.

Eine Charakterisierung mit dem HRTEM war relativ schwierig, da die Partikel aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften bei Kontakt mit dem Elektronenstrahl vom TEM-Grid bewegt wurden. Da diese Partikel den Polschuh kontaminieren können, mussten die meisten der durchgeführten Untersuchung vor frühzeitig abgebrochen werden.

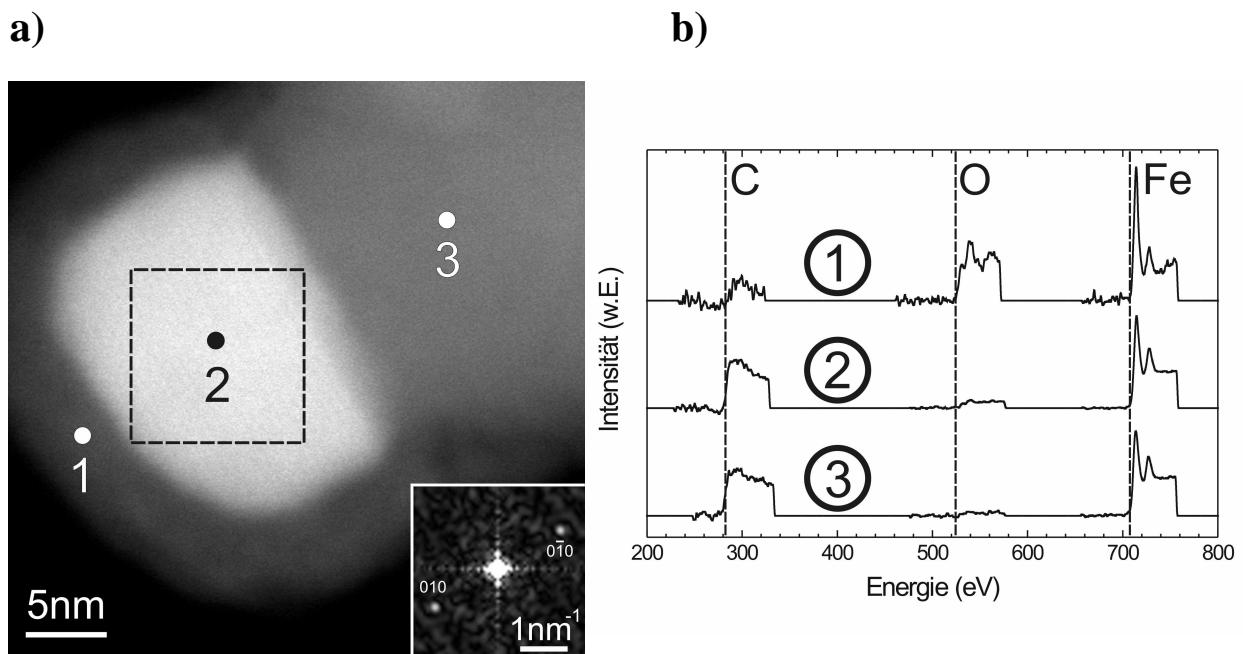


Abbildung 4.9 (a) STEM-Bild eines Fe_3C -Partikels (2) mit oxidischer Hülle (1) und angrenzendem Partikel (3) (b): EEL-Spektren der auf (a) eingezeichneten Positionen

Abbildung 4.9 zeigt ein HR-STEM-Bild desselben Partikels wie in Abbildung 4.8a. Die Vergrößerung ist etwas geringer als bei dem HRTEM-Bild, und man kann die Hülle (grauer Saum) des zuvor abgebildeten Fe_3C -Kristalliten (heller Kontrast) gut erkennen. Die rechte

obere Kante des Kristallits grenzt an ein weiteres Partikel. Innerhalb des hellen Kristallits tritt schwach aber erkennbar eine Kontrastmodulation auf. Die Fourier-Transformation des schwarz maskierten Bereiches belegt, dass es sich um den (010)-Netzebenenkontrast handelt.

Um Aufschluss über die chemischen Verhältnisse in den beiden Kristallite und der Partikelhülle zu erhalten, wurde der Raster-Sonden-Strahl an den Positionen 1, 2 und 3 platziert und jeweils ein Elektronen-Energie-Verlust-Spektrum (EEL-Spektrum) aufgenommen. In den Abbildungen 4.9b sind die untergrundkorrigierten EEL-Spektren in der Nähe der Kohlenstoff-K-, Sauerstoff-K- und Eisen-L_{2,3}-Kante gezeigt. Es fällt auf, dass im Bereich der Hülle ein sehr kleines Kohlenstoff-Signal vorhanden ist, während das Sauerstoff-Signal im Vergleich zu den Spitzen an den Positionen 2 und 3 deutlich erhöht ist. Darüber hinaus ist die Intensität der L₃-Kante des Eisens größer als das zweifache der L₂-Kanten-Intensität. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass sich die Fe-Atome in einer oxidischen Umgebung befinden [15].

Eine quantitative Analyse der Spektren ergibt die in Tabelle 4.2 zusammengestellten Konzentrationen. Demnach kann man zusammenfassend sagen, dass Fe_{0,7}C_{0,3}-Nanopartikel mit der orthorhombischen Struktur des Zementit (Fe₃C ≡ Fe_{0,75}C_{0,25}) vorliegen und mit amorphem Fe₂O₃ umhüllt sind. Die Tatsache, dass sich in den Röntgenbeugungsdiagrammen keine Hinweise auf die Existenz von (kristallinem) Fe₂O₃ ergaben, steht in guter Übereinstimmung mit den HRTEM-Beobachtungen einer amorphen Hülle.

Position	Fe - at %	O – at %	C – at %
1	0,38	0,59	0,03
2	0,60	0,15	0,25
3	0,66	0,07	0,27

Tabelle 4.2: Ergebnis der EELS – Analyse an drei Bildpositionen

4.2.2 Magnetismus

HRTEM-Untersuchungen dokumentieren, dass durch die Einwirkung der Säure Eisenoxide gebildet wurden, so dass neben dem noch vorhandenen Eisen zusätzlich Eisenoxide einen Beitrag zur Magnetisierung leisten. Die Bestimmung der Zusammensetzung mittels magnetischer Messungen wird dadurch nahezu unmöglich. Die Existenz von Zementit vor und nach dem Ätzprozess kann durch magnetische Messungen lediglich bestätigt werden.

Abbildung 4.10 zeigt den Magnetisierungsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Feldstärke von 5000 Oe der ungeätzten Proben T 3 und der geätzten Probe T 4.

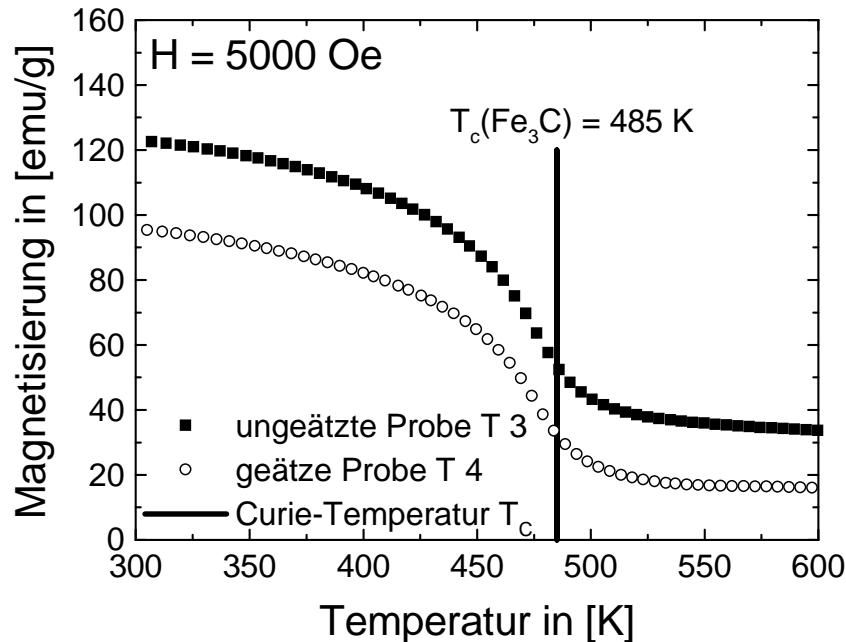


Abbildung 4.10: Temperaturabhängige Magnetisierungsmessung bei 5 kOe der ungeätzten Probe T 3 und der geätzten Probe T 4. Zusätzlich wurde die Curie-Temperatur T_c des Fe_3C bei 485 K eingezeichnet.

Reines Zementit wird bei einer Temperatur von $T_c = 485$ K paramagnetisch, demnach ist bei den untersuchten Phasengemischen oberhalb von $T = 485$ K ein Abfall der Magnetisierung auf jenen Magnetisierungswert zu erwarten, den das Eisen und die Oxide beitragen. Jedoch zeigen die Messungen einen Wendepunkt im Bereich der Curie-Temperatur und dokumentieren dadurch einen weiteren Beitrag zur Gesamtmagnetisierung oberhalb der Curie-Temperatur des Zementit. Dieser Beitrag entsteht durch kurzreichweitige Korrelationen. Dabei kommt es zur Ausbildung von lokalen temporären magnetischen Momenten und somit dem langsameren Abfall der Magnetisierung [6].

Der Vergleich zwischen den Magnetisierungskurven der ungeätzten Probe T 3 und der geätzten Probe T 4 zeigt eine Verringerung der Magnetisierung nach dem Ätzverfahren. Der Grund dafür ist höchstwahrscheinlich die in Röntgenbeugungsdiagrammen nachgewiesene Reduzierung des Eisenanteils.

Um zu überprüfen ob es möglich ist durch Variation der Herstellungsparameter einphasige Proben herzustellen, wurden der Druck und insbesondere die

Precursorkonzentrationen variiert. Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht über einige verwendete Herstellungsparameter.

Probename	Herstellungsdruck in [mbar]	Precursor- und Gaskonzentrationen in [%]			TÄTZ in [h]
		Fe(CO) ₅	C ₂ H ₄	N ₂	
T 1	750	0,4	7,5	92,1	0
T 2	750	0,4	7,5	92,1	2
T 3	150	9,7	6,8	83,5	0
T 4	150	9,7	6,8	83,5	2
T 5	750	0,5	24,9	74,6	0
T 6	750	0,5	24,9	74,6	70,5
T 7	150	6,4	7,3	86,3	0
T 8	150	6,4	7,3	86,3	21

Tabelle 4.3: Übersicht über die Herstellungsparameter der bei 1073 K erzeugten Proben. Fett: geätzte Proben.

Letztendlich musste festgestellt werden, dass auch diese Möglichkeit nicht zur erfolgreichen Herstellung reiner Zementit-Nanopartikel geführt hat. Zudem wurde in nahezu allen Fällen eine Vergrößerung der Partikel nach erfolgter Säurebehandlung beobachtet.

Weiterhin wurde die Umhüllung von Nanopartikeln untersucht und erfolgreich durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden anhand zweier Proben T 9 und T 10 diese Möglichkeiten vorgestellt.

4.3 Herstellung von oxidisch umhüllten Nanopartikeln

Die Probe T 9 wurde ohne Ethylen hergestellt, so dass eine Zementitbildung aufgrund der Zersetzung von C₂H₄ ausgeschlossen war. Die Partikel wurden bei einer Temperatur von 1073 K und einer 0,5%-igen Precursorkonzentration an Fe(CO)₅ erzeugt. Vorversuche ergaben, dass die erzeugten Pulver bei der Entnahme, die ca. 1 Stunde nach Versuchsende erfolgte, einen heftigen Oxidationsprozess durchlaufen (Verbrennungsprozess mit

Flammenbildung). Die unkontrollierte Zufuhr von Luftsauerstoff führt offensichtlich zur schlagartigen Oxidation der gebildeten Eisen-Nanopartikel. Daher wurden bei nachfolgenden Versuchen die Proben ca. 20 h bei einem Druck von 40 mbar im Reaktor belassen. Auf Grund der Leckrate im Bereich von 10^{-3} mbar l/s konnte eine geringe Menge von Luftsauerstoff an die Probe gelangen. Bei der Entnahme der so behandelten Pulverproben konnte optisch kein Oxidationsprozess mehr beobachtet werden.

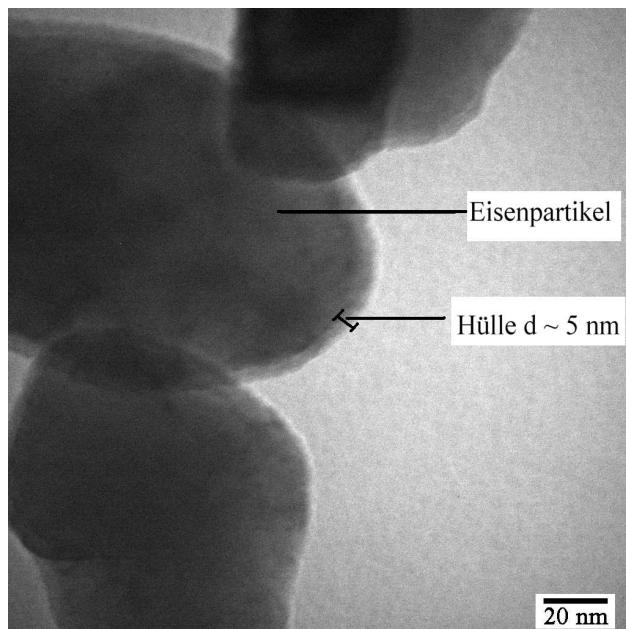


Abbildung 4.15: umhüllte Eisenpartikel (a).

TEM-Aufnahmen solcher Partikelpulver zeigen eine Hüllbildung um die Partikel. Eine Agglomeration in Ketten ist nicht mehr feststellbar. Weiterhin sind sehr viele deutlich größere Partikel zu beobachten. Die mittlere Partikelgröße ergibt sich zu 69 nm. Abbildung 4.15 zeigt eine TEM-Aufnahmen der Probe T 9. Die Hüllendicke der Partikel beträgt etwa 5 nm. Abbildung 4.16 zeigt das auf den (400)-Bragg-Reflex des Si-Substrates kalibrierten Röntgenbeugungsdiagramm dieser Probe.

Man erkennt den ausgeprägten (110)-Peak des α -Eisens. Das innere Bild zeigt als Ausschnitt den Winkelbereiches zwischen $2\theta = 30^\circ$ und $2\theta = 44^\circ$. In diesem Ausschnitt sind die (311)- und (400)-Peaks des Maghemits zu erkennen. Offensichtlich besteht die Hülle im Wesentlichen aus Maghemit, das bei der Passivierung der Partikel gebildet wird. Diese Umhüllung führt zur Passivierung der Eisenpartikel. Die Bildung von Zementit konnte nicht beobachtet werden. Inwieweit diese Partikel zeitabhängige Veränderungen durch

weitergehende Oxidationsprozesse erfahren, konnte aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

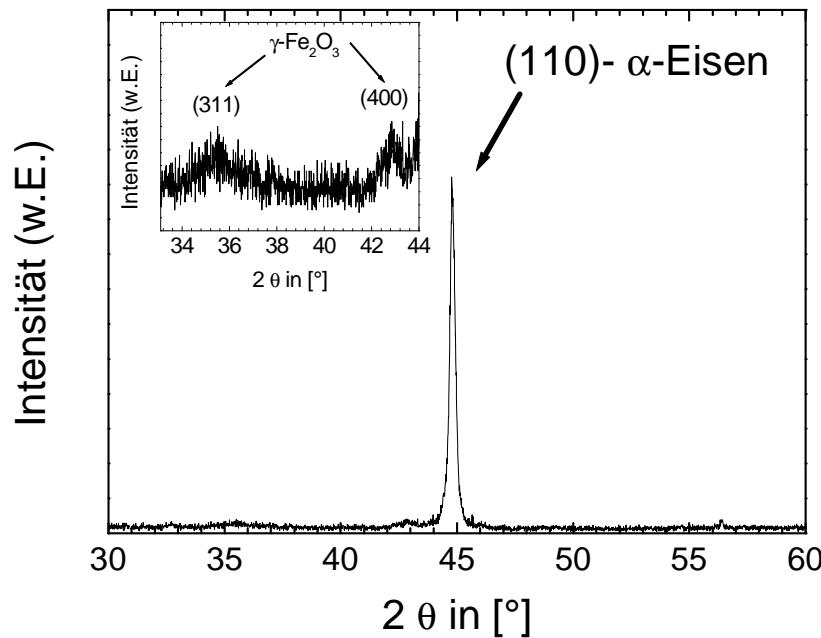


Abbildung 4.16: Röntgenbeugungsdiagramm der umhüllten Eisenpartikel.

4.4 Größenabhängige Effekte

4.4.1 Zersetzungstemperatur des Fe_3C

Bulk-Zementit ist nicht bis zum Schmelzpunkt stabil, sondern zersetzt sich bei $T_z = 873$ K zu reinen Eisen und Kohlenstoff [8]. Im Folgenden wird untersucht, inwieweit diese Zersetzung von Zementit in Eisen und Kohlenstoff von der Partikelgröße der hergestellten Fe_3C -Nanopartikel abhängt. Dazu wurden die Proben T 4, T 6 und T 8 temperaturabhängig im VS-Magnetometer vermessen. Dabei wurden vergleichbare Aufheizraten von etwa 1 K/ min verwendet. Abbildung 4.17 zeigt exemplarisch die Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Feld von 5000 Oe.

Dargestellt ist der Temperaturbereich zwischen $T = 300$ K und $T = 1000$ K. Die Curie-Temperatur des Zementit $T_C(\text{Fe}_3\text{C}) = 485$ K und die Zersetzungstemperatur sind ebenfalls eingezeichnet (schwarze Linien). Die Zersetzungstemperatur wird als die Temperatur bestimmt, bei der ein stetiger Anstieg der Magnetisierung in der Aufheizkurve zu verzeichnen ist. Nach der vollständigen Zersetzung in Eisen und Kohlenstoff nimmt die

Magnetisierung einen maximalen Wert an. Bei steigender Temperatur verringert sich die Magnetisierung entsprechend dem magnetischen Verhalten von Eisen, dessen Curie-Temperatur bei 1043 K liegt.

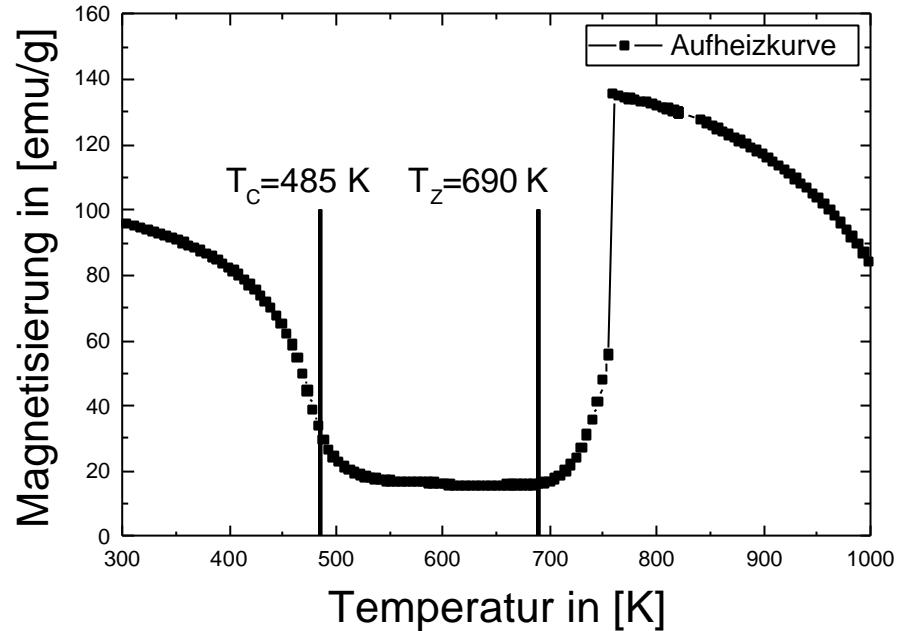


Abbildung 4.17: $M(H)$ -Messung zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur

Aus den Partikelbreiten der Proben T 4, T 6 und T 8 wurde der effektive Partikeldurchmesser eines kugelförmigen Teilchens mit dem selben Volumen wie das ellipsoidförmige Teilchen bestimmt. Dazu wurde für alle Partikel das Aspektverhältnis von 4/3 zu Grunde gelegt. Mit der Formel:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \mathbf{p} \cdot \left(\frac{d_B}{2} \right)^2 \cdot \frac{d_L}{2} \quad (\text{Gl 4.5})$$

In Tabelle 4.5 sind die sphärischen Partikeldurchmesser und die experimentell bestimmten Zersetzungstemperatur der Proben zusammengestellt.

Probenbezeichnung	sphärischer Partikeldurchmesser in [nm]	Zersetzungstemperatur in [K]
T 4	40	690
T 6	76	750
T 8	46	720

Tabelle 4.5 : Übersicht über die Partikeldurchmesser und die Zersetzungstemperaturen.

Die Druckabhängigkeit der Zersetzung von Zementit wurde bereits 1966 von Jellinghaus [40] beschrieben. Bei Nanopartikeln mit dem Durchmesser d_p wirkt die mechanische Oberflächenspannung wie ein effektiver Druck. Der Druck wiederum skaliert mit dem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, dabei ist der Druck $p \sim 1/d_p$. Über Gleichung 4.6 lässt sich der inverse Partikeldurchmesser $1/d_p$ unter Verwendung der Oberflächenspannung σ in einen Druck umrechnen.

$$p = \frac{\sigma}{d_p} \quad (\text{Gl.4.6})$$

Daraus ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zersetzungstemperatur T_z und der inversen Partikelgröße.

Abbildung 4.18 zeigt die Zersetzungstemperatur in Abhängigkeit der inversen sphärischen Partikelgröße. Dazu wurde der Fehler der mittleren Partikelgröße mit $\pm 5 \text{ nm}$ abgeschätzt. Der Fehler bei der Bestimmung der Zersetzungstemperatur wurde mit $\pm 20 \text{ K}$ angenommen.

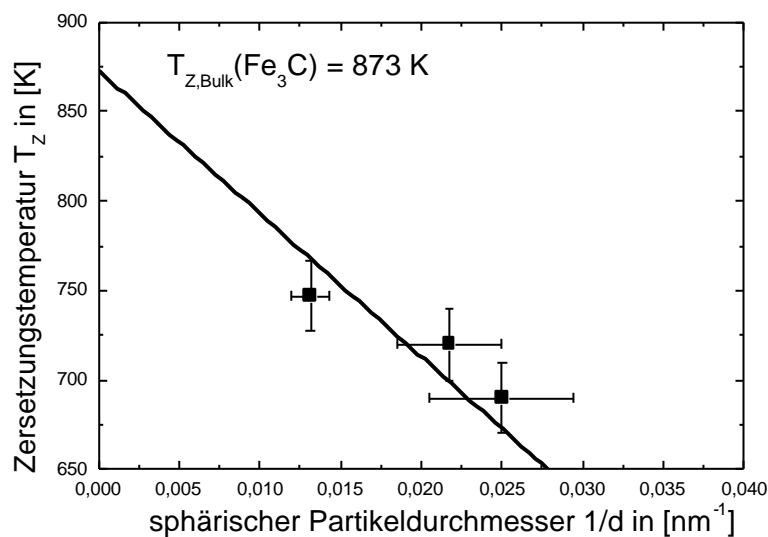


Abbildung 4.18: Zersetzungstemperatur in Abhängigkeit vom inversen Partikelradius

Durch die ermittelten Messpunkte wurde eine Gerade gelegt, deren y-Achsenabschnitt gleich der Zersetzungstemperatur des Bulk-Zementit ist [8]. Wie man in Abbildung 4.18

erkennen kann, stimmen die Messpunkte im Rahmen der Messungenauigkeit mit dieser Geraden überein.

4.4.2 Gitterkonstanten

Die beobachtete Reduzierung der Zersetzungstemperatur mit kleiner werdenden Partikelgrößen bedeutet, dass eine effektive mechanische Oberflächenspannung als Kompressionsdruck auf die Fe₃C-Nanopartikel wirkt. Von einem solchen „Druck“ sollten auch die Gitterkonstanten der Nanopartikel beeinflusst sein.

Bereits in Kapitel 4.2.1 wurde die Verschiebung der Bragg-Reflexe des Zementit zu größeren Winkeln in einem Röntgenbeugungsdiagramm festgestellt. Die geätzten Proben T 2, T 4, T 6 und T 8 wurden daraufhin genauer untersucht. Von diesen Proben wurden Röntgenbeugungsdiagramme, die in den Abbildungen 4.20 a-d gezeigt sind, im Röntgendiffraktometer auf einem Aluminium-Probenhalter aufgenommen. Der (111)-Peak des Aluminiums dient dabei zur Kalibrierung der aufgenommenen Röntgenbeugungsdiagramme.

Aus der Lage der Bragg-Reflexe werden die gegenüber dem Bulk-System modifizierten die Gitterkonstanten a, b und c berechnet. Da das Zementit ein orthorhombisches Gitter besitzt und sich die Winkellage der Intensitätsmaxima gemäß Gleichung 3.4 bestimmen lässt, müssen bei jeder Probe mindestens drei Peaks vermessen werden. Mit Hilfe des (002)-Peaks des Fe₃C wird zunächst die Gitterkonstante c bestimmt. Unter Verwendung der Gitterkonstanten c und der Lage des (201)-Peaks errechnet man den neuen Wert der Gitterkonstanten a. Über die Lage des (131)-Peaks und mit den berechneten Gitterkonstanten a und c bestimmt man den Wert der Gitterkonstanten b. Anschließend wird geprüft, ob die Lage sämtlicher Bragg-Reflexe mit den nach Gl. 3.4 bestimmten Winkelpositionen übereinstimmt. Abbildung 4.19a-d zeigt neben den experimentell bestimmten Röntgenbeugungsdiagrammen auch die Lage und die Intensität der mit Hilfe der angepassten Gitterkonstanten berechneten Peaks des Zementit.

Die Intensität der Zementitpeaks wurde dabei auf die gemessene Intensität des (031)-Peaks normiert. Man erkennt durchweg eine gute Anpassung der berechneten Peaks an die gemessenen Röntgenbeugungsdiagramme. Sowohl die ermittelten Intensitäten, als auch die Lage der einzelnen Maxima stimmen im Wesentlichen mit den gemessenen Röntgenbeugungsdiagrammen überein. In allen Fällen ist der Winkelbereich zwischen $2\beta = 37^\circ$ und $2\beta = 52^\circ$ dargestellt. Die experimentell bestimmte Erhöhung des (220)-Peaks des

Zementit wird durch den (200)-Peak des Aluminiums bei $2\theta = 44,67^\circ$ und durch den (110)-Peak des a-Eisens bei $2\theta = 44,68^\circ$ (Bulk-Wert) erzeugt. Der Aluminium-Peak bei $2\theta = 44,67^\circ$ und der Eisen-Peak bei $2\theta = 44,68^\circ$ sind in den Abbildungen 4.19a-d nicht eingezeichnet.

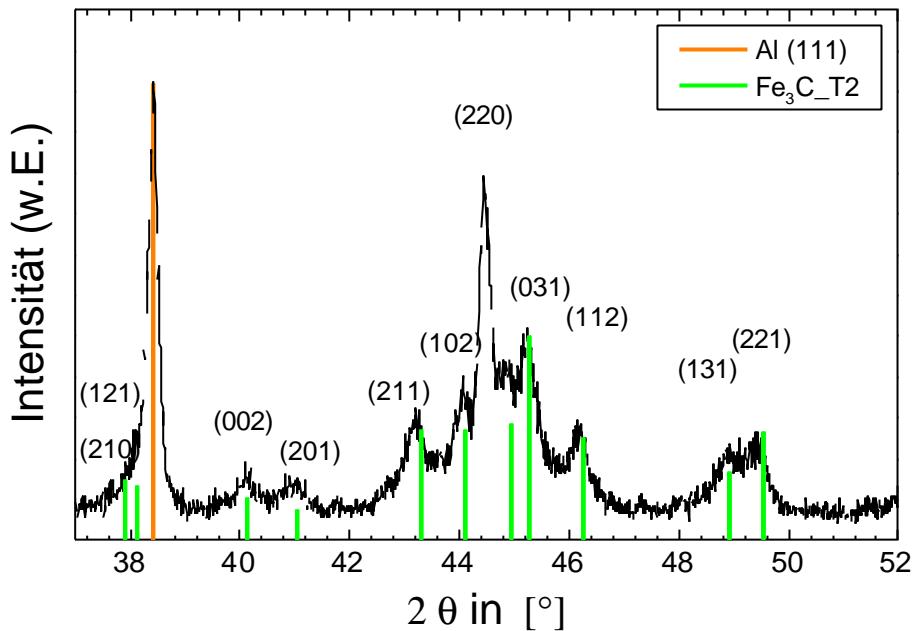


Abbildung 4.19a: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe T 2

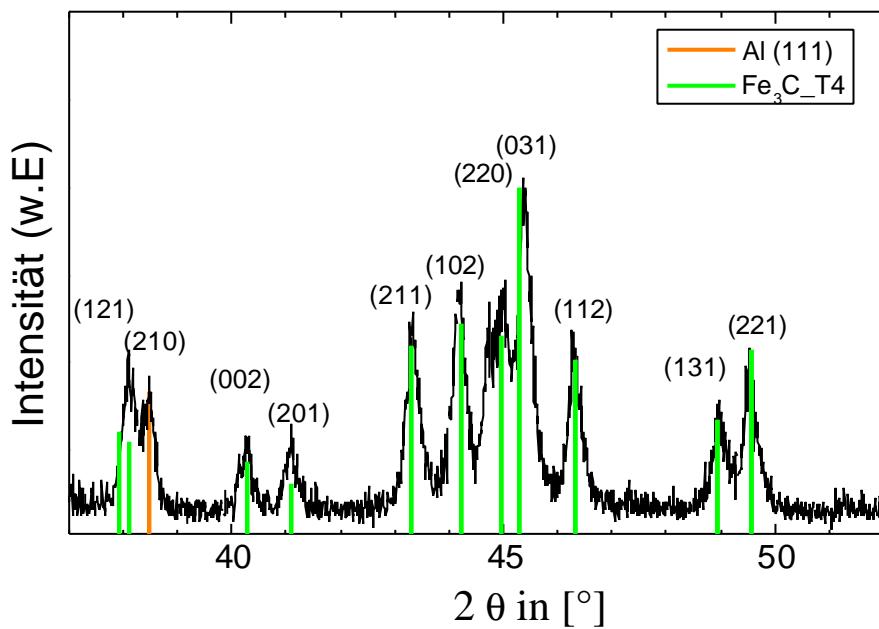


Abbildung 4.19b: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe T 4

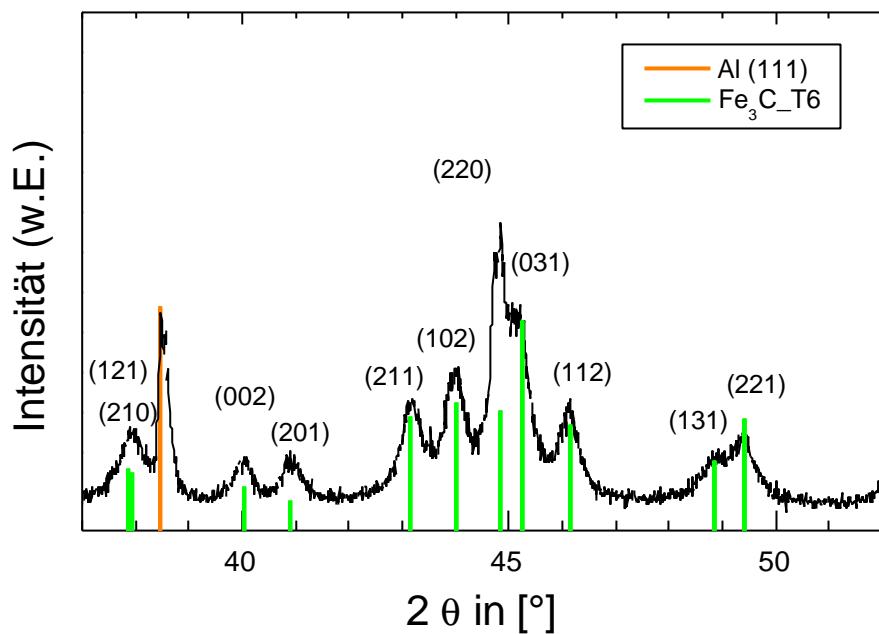


Abbildung 4.19c: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe T 6

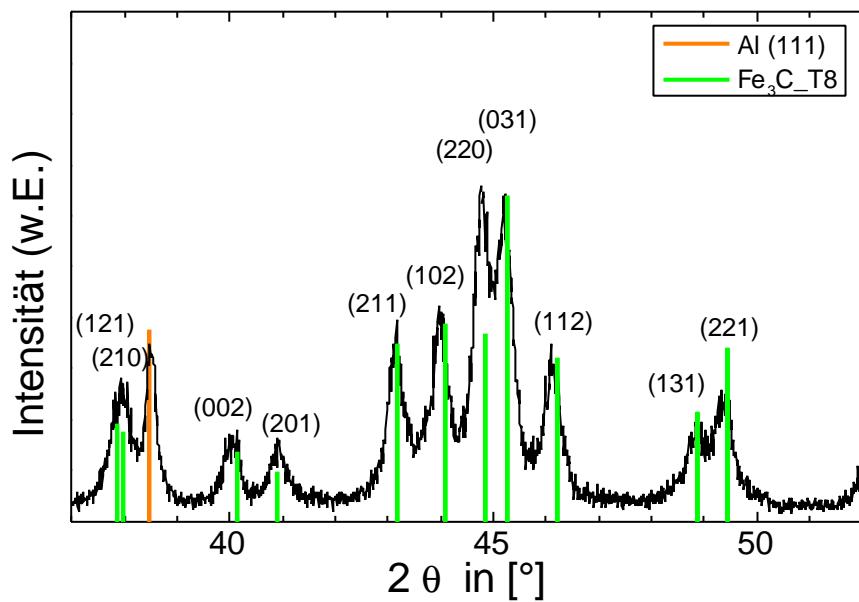


Abbildung 4.19d: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe T 8

Bei der Bestimmung der gemessenen Winkelpositionen in den Beugungsdiagrammen wurden sicherlich systematische Fehler gemacht, denn durch kleine Kalibrierungsfehler auf den

(111)-Peak des Aluminiums können Abweichungen bei der Bestimmung der neuen Winkelposition des Zementits entstehen. Der Fehler liegt dabei im Bereich von $0,05^\circ$, da teilweise kein ausgezeichnetes Maximum im (110)-Peak des Aluminiums zu erkennen war. Dadurch ergeben sich Fehler im Bereich von 15 % bei der Bestimmung der relativen Abweichung der Gitterkonstanten $\Delta a/a_0$, $\Delta b/b_0$ und $\Delta c/c_0$. Der Fehler der bei der Bestimmung des (002)-Peaks, des (201)-Peaks und des (131)-Peaks gemacht wurde, besitzt aus den selben Gründen die gleiche Größe. Der Fehler in der Abweichung der Gitterkonstanten vom Bulkwert wurde in allen Fällen mit 40% abgeschätzt.

Die berechneten Gitterkonstanten und die effektiven sphärischen Partikeldurchmesser sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt.

Probenbezeichnung	T2	T4	T6	T8	Bulk
Partikelbreite in [nm]	59	36	69	42	> 200
sphärischer Partikel-durchmesser in [nm]	66	40	75	46	> 200
a in [nm]	0,504	0,504	0,506	0,506	0,5089
b in [nm]	0,671	0,671	0,671	0,671	0,674
c in [nm]	0,449	0,448	0,450	0,449	0,4524

Tabelle 4.7: Übersicht der neu berechneten Gitterkonstanten und der äquivalenten sphärischen Partikelradien.

Trägt man die relativen Änderungen der Gitterkonstanten $\Delta a/a_0$, $\Delta b/b_0$ und $\Delta c/c_0$ (a_0 , b_0 und c_0 sind hier die Bulkwerte) über den inversen sphärischen Partikeldurchmesser auf, erkennt man in Abbildung 4.20 a-c eine Verringerung der Gitterkonstanten a und c zu kleineren Partikeln. Die Gitterkonstante b verringert sich zwar gegenüber dem Bulk-Wert, aber die ermittelten Werte zeigen keine explizite Größenabhängigkeit. Die Verringerung der Gitterkonstanten ist sehr klein und liegt im Bereich von 0,3% und 1,0 % (vgl. Tabelle 4.5).

Der Fehler der Partikelbreite wurde mit ± 5 nm angenommen. Eine lineare Regression der Datenpunkte durch den Ursprung (d.h. unter Berücksichtigung des Bulkwertes) ergibt im Fall der Gitterkonstanten a und c eine Gerade mit der Steigung $m \sim -0,4$. Bei der Gitterkonstante b ergibt sich eine betragsmäßig kleinere Steigung zu $m = -0,245$.

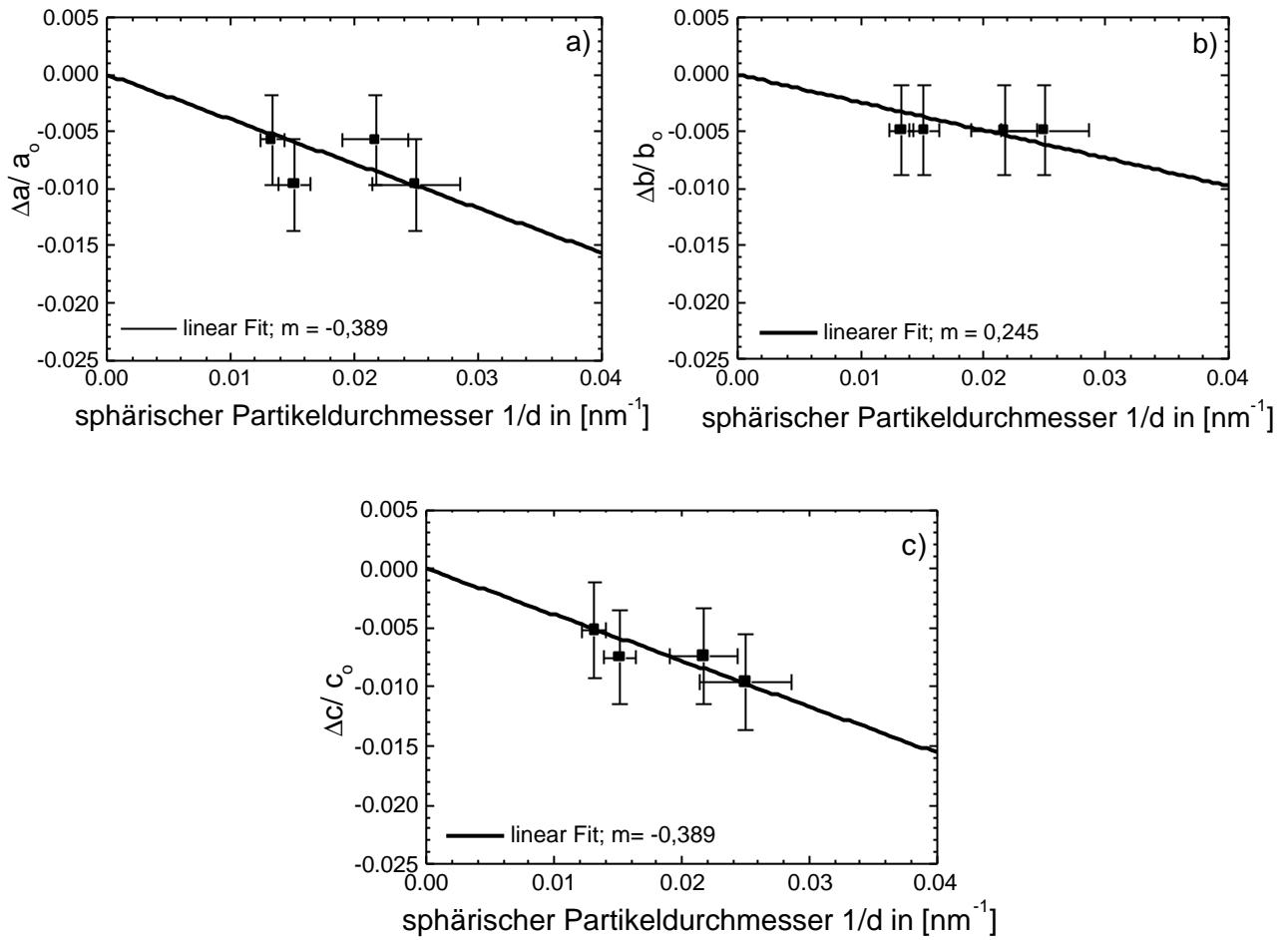


Abbildung 4.20a-c: Veränderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom inversen Partikelradius. Durchgehende Geraden wurden gefittet und die Steigung m ist angegeben.

Eine partikelgrößenabhängige Veränderung der Gitterkonstanten wurde unter anderem für Nickel- und Si-Nanopartikel von [16] und [45] gezeigt. Allerdings wurde in beiden Fällen die Aufweitung des Gitters zu kleineren Partikelgrößen durch eine oxidische Hülle beobachtet. Aus der mittleren Steigung $m = -0,35$ nm der Ausgleichsgeraden lässt sich mit Hilfe der Laplace Gleichung (4.7) [16] (hier für die Gitterkonstante a dargestellt), die effektive mechanische Oberflächenspannung des Zementits berechnen.

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{-4\mathbf{s}\mathbf{k}_{Fe_3C}}{3d} \quad (4.7)$$

Dabei steht d für den Partikeldurchmesser, σ für die effektive mechanische Oberflächenspannung, und β ist die Kompressibilität des Bulk-Zementit. Mit einer Kompressibilität $\beta = 5,747 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{N}^{-1}$ [24] errechnet man eine Oberflächenspannung von $\sigma \sim 45 \text{ N m}^{-1}$. Ein entsprechender Literaturwert für Zementit ist uns nicht bekannt. Ein Vergleich dieses Wertes mit den Daten für die Oberflächenspannung anderer Materialien, zeigt dass der so bestimmte Wert sehr groß ist. Er wurde jedoch für Partikel bestimmt, deren sphärischer Durchmesser oberhalb von 40 nm liegt. Für eine genauere Analyse der Größenabhängigkeit der Gitterkonstanten und somit einer präzise Bestimmung der effektiven mechanischen Oberflächenspannung sind Messungen an Fe_3C -Nanopartikeln mit wesentlich geringerer Größe notwendig [16], [45].

Die ermittelten Steigungen sind möglicherweise zu klein bestimmt worden, so dass sich die zu große Oberflächenspannung erklären lässt. In allen Fällen ist aufgrund des ansteigenden Fehlers eine größere Steigung (betragsmäßig kleiner) möglich, so dass eine Verringerung der Oberflächenspannung möglich ist. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die Gitterkonstanten des Bulk-Zementits geringfügig zu groß sind. Bereits eine Abweichung von 0,3 % zu kleineren Gitterkonstanten im Bulkmaterial würde die zur Berechnung der Oberflächenspannung verwendete Steigung halbieren. Dementsprechend erhält man für die Oberflächenspannung einen halb so großen Wert.

5 Experimentelle Ergebnisse zu umhüllten Eisenoxiden

Von der Firma Degussa, Hanau, wurden SiO_2 -ummantelte Fe_2O_3 -Nanopartikel hergestellt, deren magnetische Charakterisierung ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit ist. Die produzierten Eisenoxide sind ebenfalls Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit. Die Nanopartikelpulver wurden mittels Flammensynthese hergestellt. Aus patentrechtlichen Gründen kann im Rahmen dieser Arbeit auf die Details der Herstellung nicht eingegangen werden.

An allen zur Verfügung gestellten Proben wurden Messungen der Sättigungsmagnetisierung durchgeführt. Es wurde insbesondere untersucht, welchen Einfluss die Hülle auf das magnetische Verhalten der Partikel hat.

Für technische Anwendungen sind lediglich ferro- bzw. ferrimagnetische Materialien interessant. Insbesondere ist die Bildung von antiferromagnetischem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) zu vermeiden. Dies kann in den von der Firma Degussa verwendeten Verfahren durch die Wahl eines geeigneten Precursors erreicht werden. Abbildung 5.1a und 5.1b zeigen Röntgenbeugungsdiagramme zweier Proben, die mit unterschiedlichen Precursoren hergestellt wurden.

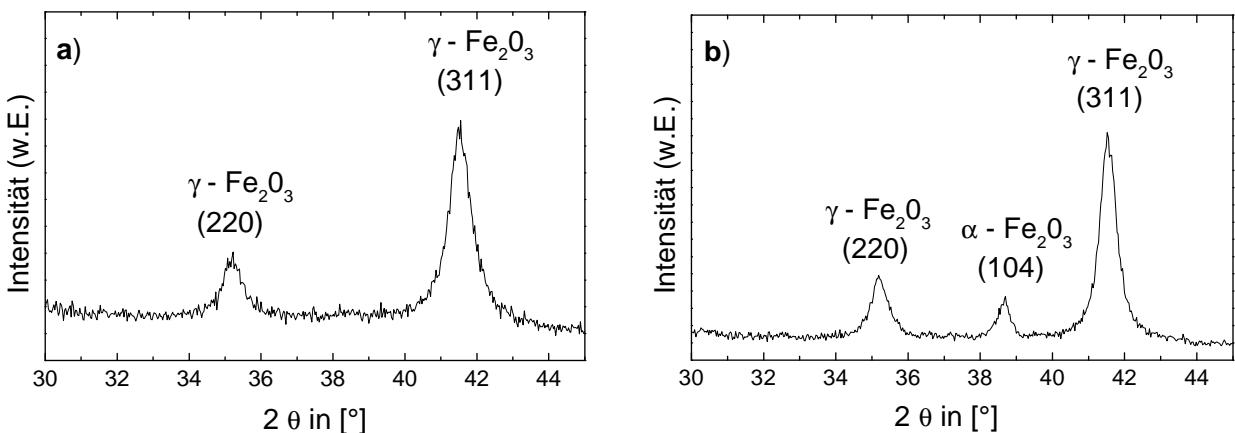


Abbildung 5.1 : Röntgenbeugungsdiagramme von SiO_2 umhüllten Eisenoxid-Nanopartikeln, die mit unterschiedlichen Precursoren hergestellt wurden: a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und b) Phasengemisch aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

In dem dargestellten Winkelbereich zwischen 30° und 45° lassen sich Hämatit-Verunreinigungen klar nachweisen, da bei einem Winkel $2\theta = 38,72^\circ$ der (104)-Peak des Hämatit liegt [35]. Die (220) und (311)-Peaks des Maghemit wurden mit Hilfe der JCPDS

Datensammlung [34] identifiziert. Für die im Folgenden dargestellten Untersuchungen werden ausschließlich Hämatit-freie Proben herangezogen. SiO_2 -Peaks konnten nicht beobachtet werden, so dass es sich bei der Hülle um amorphes SiO_2 handeln muss.

5.1 morphologische Untersuchungen

Die hergestellten Proben wurden mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopie untersucht. Abbildung 5.2a zeigt exemplarisch für alle Proben ein TEM-Bild der im Weiteren mit „Probe 3“ bezeichneten Probe. Man erkennt im oberen linken Bereich des Bildes zwei relativ große Eisenoxid-Nanopartikel, die von einer gemeinsamen sphärischen Hülle umgeben sind. Innerhalb dieser sphärischen Hülle befinden sich weitere kleinere Eisenoxid-Nanopartikel. Die Position 1 kennzeichnet an einer anderen Stelle des Bildes die Siliziumoxidhülle, die Eisenoxid-Nanopartikel (Position 2) umhüllt. Man erkennt eine unsymmetrische Verteilung der Eisenoxid-Nanopartikel in der Siliziumoxid-Hülle. Abbildung 5.2b zeigt eine Größenverteilung der Eisenoxid-Nanopartikel, die durch Vermessen der Partikelgröße in TEM-Bildern ermittelt wurde. Es ergibt sich eine relativ breite Verteilung der Partikel im Bereich zwischen 5 nm und 16 nm. Vereinzelt findet man auch Partikel, deren Durchmesser oberhalb von 20 nm liegt.

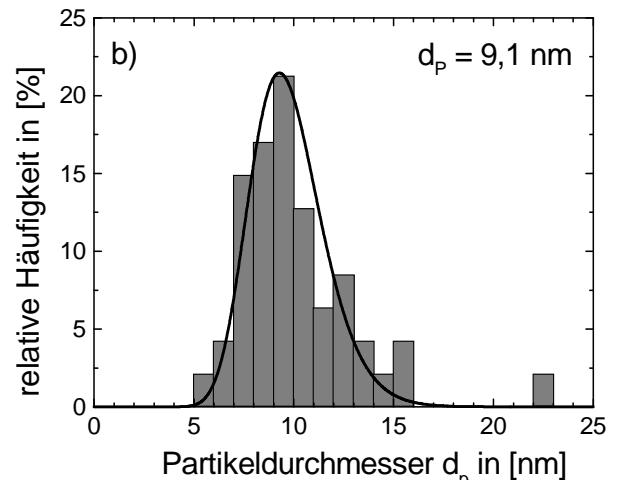
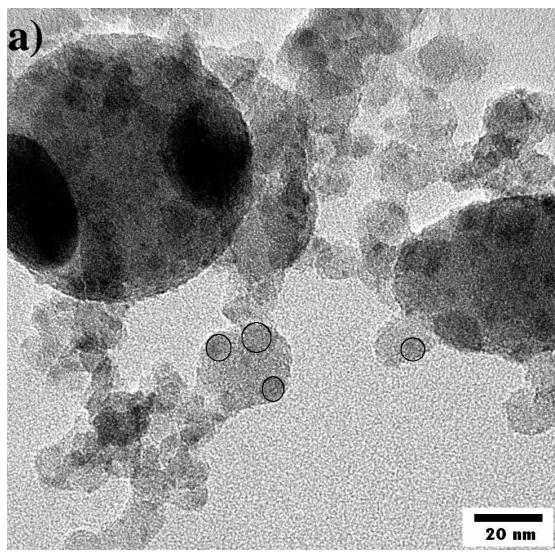


Abbildung 5.2a: TEM-Bild von Eisenoxid-Nanopartikeln (eingekreist), in einer Siliziumoxid-Hülle. Gezeigt ist ein Bild der im Weiteren mit „Probe 3“ bezeichneten Probe.

Abbildung 5.2b: Größenverteilung der mit SiO_2 umhüllten Eisenoxid-Nanopartikel der Probe 3.

5.2 Magnetische Untersuchungen zum Sättigungsverhalten

Mit Hilfe der Röntgenbeugungsdiagramme wurde mit dem Debye-Scherer-Verfahren aus der Breite der Bragg-Reflexe von allen im Weiteren untersuchten Proben die mittlere Kristallitgröße d_p bestimmt. In Tabelle 5.1 sind die auf die Masse an $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ normierten Sättigungsmagnetisierungen in Abhängigkeit der Kristallitgröße zusammengestellt. Die Messung der Magnetisierungen erfolgt in allen Fällen bei einer Temperatur von 293 K. Die Nummerierung erfolgt mit aufsteigender Partikelgröße.

Probe	Kristallitgröße in [nm]	normierte Sättigungs - magnetisierung in [emu/g]
1	9	28
2	10	29
3	10	25
4	10	49
5	11	34
6	11	30
7	12	40
8	12	33
9	13	41
10	15	49
11	15	50
12	17	56
13	17	52
14	19	51
15	19	51
16	21	57
17	22	55
18	24	55
19	24	57
20	26	61
21	26	54

Tabelle 5.1: Übersicht über die auf den $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt normierten Sättigungsmagnetisierungen bei $T = 293\text{ K}$ in Abhängigkeit der Kristallitgröße.

Da die Kristallitgröße im Wesentlichen mit den in TEM-Untersuchungen vermessen Partikeldurchmessern übereinstimmt, kann man davon ausgehen, dass die Partikelkerne

nahezu einkristallin sind. Die Vergleiche zwischen Kristallit- und Partikelgröße ergaben Abweichung von +/- 10 %.

Abbildung 5.3a zeigt die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Kristallitgröße. Man erkennt deutlich die Zunahme der Sättigungsmagnetisierung mit größer werdenden Kristalliten.

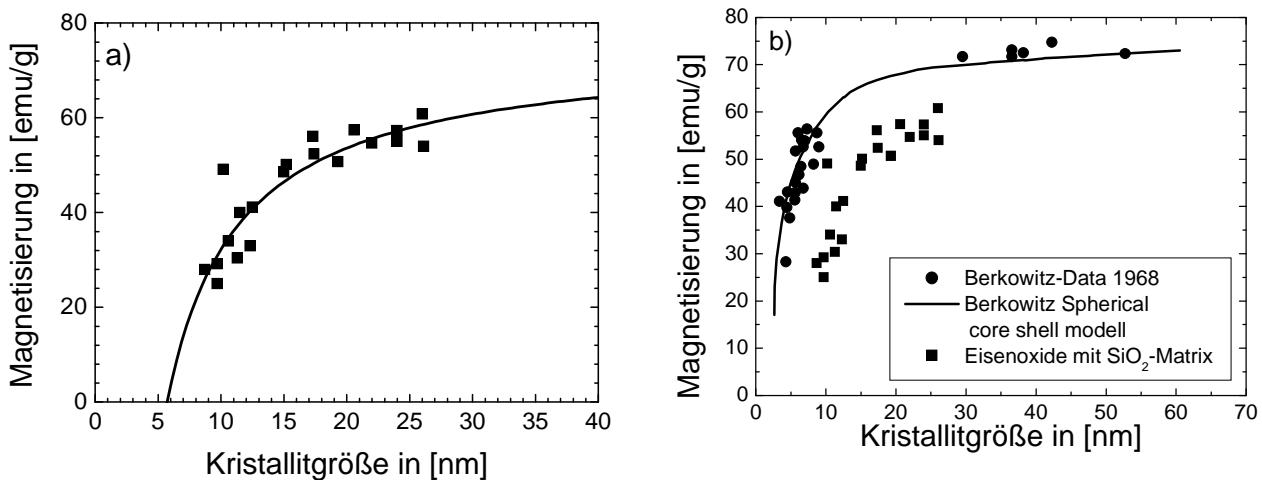


Abbildung 5.3: a) Magnetisierung der $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel in einer SiO_2 -Hülle in Abhängigkeit der Kristallitgröße, zusätzlich eingezeichnet: Funktion gemäß Gleichung 2.12. b) Vergleich der Berkowitz-Daten (1968) mit unseren Messwerten, zusätzlich eingezeichnet: Funktion gemäß Gl. 2.12

Die Datenpunkte in Abbildung 5.3 wurden unter Verwendung der Gleichung 2.12 unter Zugrundelegung, eines Kern-Hülle-Models mit variabler Hüllendicke gefittet. Für die Sättigungsmagnetisierung ergibt sich dabei $M(d_P) = 75 \cdot (1 - 6 \cdot (0,95/d_P))$ und somit ein Wert von maximal 75 emu/g, sowie eine effektive Totschichtdicke $h = 0,95$ nm. Die effektive Totschicht bezeichnet die Hüllendicke h einer magnetisch toten Schicht der SiO_2 -ummantelten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel. Berkowitz verwendet bei seinen Berechnungen eine Sättigungsmagnetisierung von 74 emu/g und verwendet eine Totschichtdicke von $\sim 0,3$ nm. Vergleicht man die gewonnenen Daten mit den von Berkowitz [13] 1968 ermittelten Daten, so erkennt man eine Verringerung der Magnetisierung bzw. eine Verschiebung der Kurve zu größeren Kristalliten. Offensichtlich bewirkt die Umhüllung der mit SiO_2 eine Verbreiterung der magnetisch toten Schicht.

Abbildung 5.4 zeigt einen Vergleich der von Berkowitz untersuchten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel mit den von der Firma Degussa hergestellten mit Siliziumoxid ummantelten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel. Eingezeichnet sind der Partikeldurchmesser d_p sowie die Dicke h_B bzw. h_D der magnetisch toten Schicht.

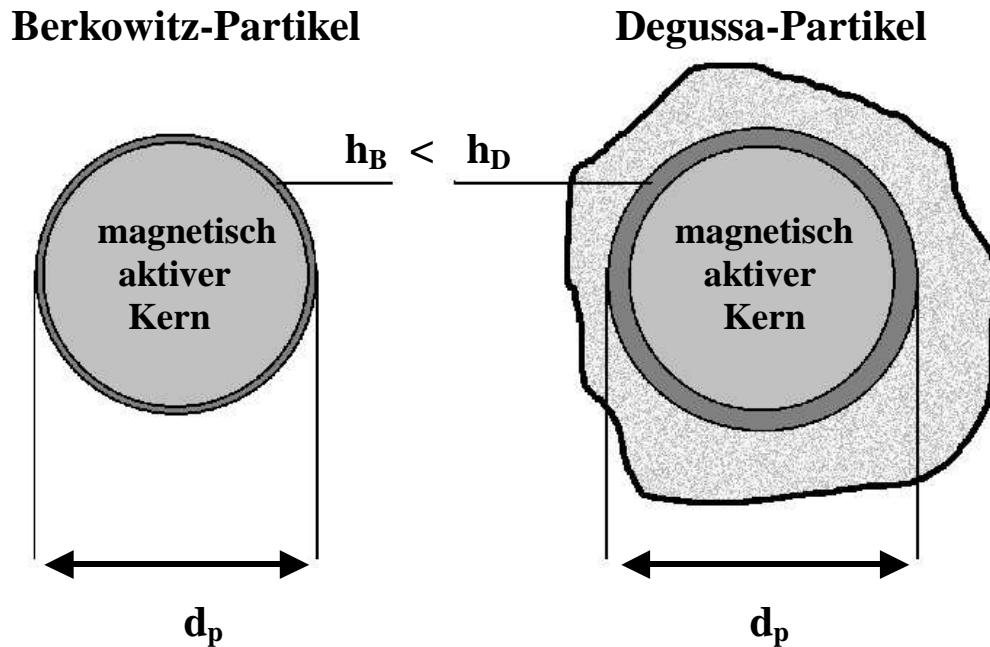


Abbildung 5.4: Die von Berkowitz untersuchten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit magnetisch toter Hülle der Dicke h_B (links) im Vergleich zu den mit amorphen Siliziumoxid ummantelten Degussa- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln mit verbreiteter magnetisch toter Schicht der Dicke h_D (rechts).

Ursache der magnetisch toten Schicht ist der sogenannte „Surface Spin Disorder“. Dabei handelt es sich um ein willkürliches Verkippen der Oberflächen Spins (Spin-Frustration), das durch konkurrierende antiferromagnetische Austausch-Wechselwirkungen verursacht wird [22], [37], [38].

5. 3 Weitergehende magnetische Untersuchungen

5.3.1 Blockingverhalten

An den vermessenen Proben wurden ebenfalls temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen durchgeführt. Zunächst wird dabei das Verhalten bei kleinen Feldern $H = 5$ Oe untersucht. In diesem Zusammenhang wurden ZFC- und FC-Messungen durchgeführt. Die sogenannte Blockingtemperatur T_B lässt sich an einem Maximum im Magnetisierungsverlauf der ZFC-Kurve erkennen. Abbildung 5.5a zeigt das Magnetisierungsverhalten der Probe 3 bei einer Feldstärke von 5 Oe in Abhängigkeit der Temperatur.

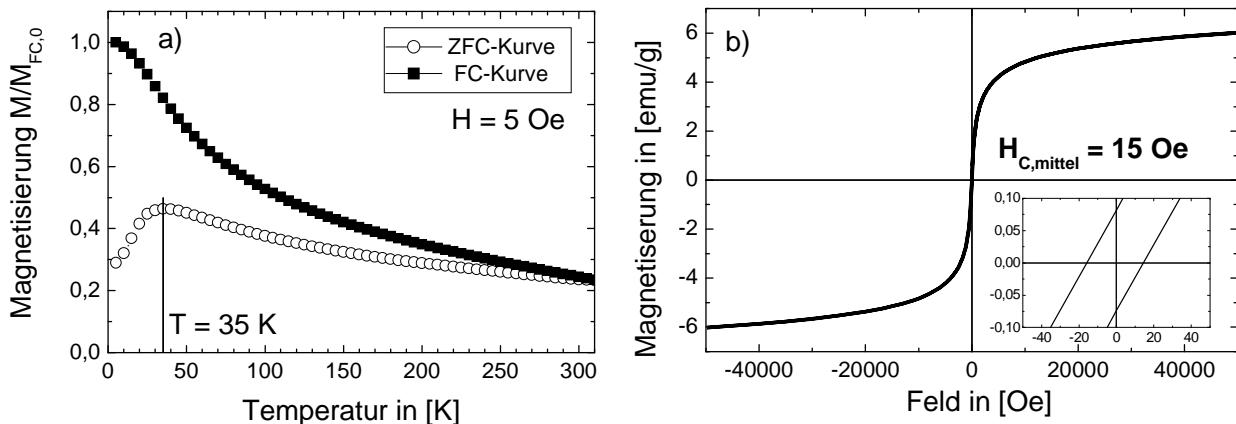


Abbildung 5.5 : a) ZFC und FC – Magnetisierungsmessungen bei 5 Oe vom mit SiO_2 umhüllten γ - Fe_2O_3 -Nanopartikeln b) $M(H)$ -Messung bei 293 K; kleines Bild: Koerzitivfeldstärken.

Es ergibt sich dabei ein Maximum der ZFC-Kurve bei $T = 35$ K. Man erkennt einen Anstieg der Magnetisierung unterhalb von 35 K in der FC-Kurve; demnach ist bei Temperaturen unterhalb von 35 K ein Grossteil der Partikel ferromagnetisch geblockt. Nach Durchlaufen des Maximums ist die Magnetisierung der ZFC-Kurve im Vergleich zur FC-Kurve geringer. Folglich sind oberhalb von 35 K noch weitere Partikel ferromagnetisch geblockt. Auf Grund der unregelmäßigen Verteilung der Partikel, besteht die Möglichkeit, dass sich die Partikel berühren und somit magnetisch wechselwirken können. Das Modell zur Bestimmung Blockingtemperatur (Gl 2.11) geht jedoch von nicht wechselwirkenden Partikeln

aus. Weiterhin zeigt Abbildung 5.2a vereinzelte Partikel, deren Durchmesser wesentlich größer ist als der mittlere Durchmesser aller Partikel. Vermutlich sind diese Partikel bei einer Temperatur von 293 K noch geblockt, so dass die ZFC-Kurve für Temperaturen $T < 293$ K eine geringere Magnetisierung als die FC-Kurve zeigt.

Die FC-Kurve zeigt einen steilen Anstieg im Bereich unterhalb der Blockingtemperatur, sowie ein Sättigungsverhalten für $T < 10$ K. Demnach können dipolare Wechselwirkungen, die zur Kopplung der magnetischen Partikel führen und somit den Anstieg der Magnetisierung verringern würden [21], nahezu ausgeschlossen werden. Mit Gleichung 2.11 lässt sich die theoretische Blockingtemperatur berechnen. Bei einer Kristallitgröße von 10 nm und einer Anisopropiekonstante von $4,6 \cdot 10^4$ erg/cm³ [23] ergibt sich eine Blockingtemperatur $T_B = 5,8$ K. Demnach muss die effektive Anisotropieenergie wesentlich größer sein, als der von Zhang [23] angegebene Wert. Offensichtlich führen Ober- und Grenzflächeneffekte und magnetische Kopplungen zwischen den Partikeln zur Erhöhung der Anisotropie.

Abbildung 5.5b zeigt die Hysteresekurve der Probe 3 bei einer Temperatur von 293 K. Die Messung zeigt kein vollständig superparamagnetisches Verhalten, da eine mittlere Koerzitivfeldstärke $H_c = 15$ Oe erkennbar ist. Die Existenz einer Koerzitivfeldstärke steht im Einklang mit der temperaturabhängigen Messung, die eine Irreversibilität von ZFC- und FC-Kurve zeigt.

Beide magnetischen Messungen spiegeln die breite Größenverteilung der Partikel wider. Sowohl die temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen, die eine Aufspaltung der ZFC- und FC-Kurve zeigen, als auch die Hysteresekurve, die eine Koerzitivfeldstärke von 15 Oe zeigt, sprechen für die Existenz ferromagnetisch geblockter Partikel bei 293 K. Insbesondere die vereinzelt auftretenden Kristallite, deren mittlere Größe oberhalb von 20 nm liegt, sind ferromagnetisch geblockt.

5.3.2 Verhalten in hohen Magnetfeldern

Bei Martinez [22] wurde das Verhalten von Eisenoxiden in hohen Magnetfeldern ($H = 55$ kOe) untersucht. Temperaturabhängige Messungen ergaben eine Aufspaltung der ZFC- und FC-Kurve im Bereich von Temperaturen $T < 20$ K. Diese Aufspaltung kann nicht durch ein Blockingverhalten der Partikel begründet werden, da die Zeemann Energie, die durch das angelegte Feld auf die Partikel wirkt, die Anisotropieenergie bei weitem überschreitet [23].

Um zu untersuchen, ob die Proben vollständig umhüllt sind, wurde bei einer Feldstärke von 50 kOe temperaturabhängig gemessen. Abbildung 5.6 zeigt eine entsprechende Messung der Probe 4.

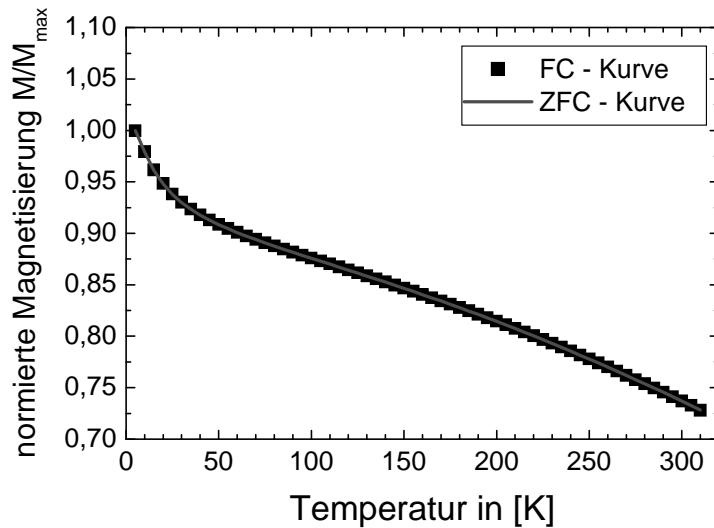


Abbildung 5.6: ZFC – FC Messung bei 50 kOe der Probe 4.

Im Fall des „Surface-Spin-Disorder“ ist eine Verringerung der Magnetisierung der ZFC-Kurve im Bereich kleiner Temperaturen zu erwarten [22]. Demzufolge ergibt sich eine Aufspaltung der FC- und ZFC-Kurve. In unserem Fall ergibt sich trotz der Existenz einer Totschicht keine Aufspaltung. Offensichtlich existiert ein weiterer paramagnetischer Beitrag, der die Magnetisierung erhöht. Mögliche Ursache kann die Bildung von Eisen-Siliziden in der Grenzschicht zwischen Kern und Hülle sein. Sowohl FeSi, als auch FeSi₂ sind paramagnetisch und können bei tiefen Temperaturen einen Beitrag zur Magnetisierung liefern [39].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei den mit Siliziumoxid (SiO_2) umhüllten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln kein Hinweis auf die Existenz von „Surface-Spin-Disorder“ festzustellen ist. Dennoch ist die Abnahme der Magnetisierung zu kleinen Partikelgrößen hinstärker als bei unumhüllten Teilchen. Die Ursache für die größere effektive Dicke der „magnetisch toten“ Schicht muss also in der Grenzfläche zwischen SiO_2 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ liegen. Denkbare Ursache für die Verbreiterung der Totschicht ist eine Reaktion zwischen dem Silizium der Matrix und dem ummantelten Oxiden. Prabhakaran und Shafi [28] beschreiben eine Grenzflächenreaktion zwischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Silizium (Si). Dort wurden Fe_2O_3 Partikel auf Silizium aufgebracht und anschließend im Ultrahochvakuum angelassen. Unter

Berücksichtigung der Reaktionsgleichung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Si} \rightarrow 2 \text{ Fe} + 3 \text{ SiO}$ zeigt sich dabei die Bildung von Eisenpartikeln sowie von Siliziummonoxid. Es ist durchaus denkbar, dass ein solcher chemischer Grenzflächen-Prozess während der Herstellung SiO_2 umhüllter $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel bei Temperaturen von ~ 1000 K ebenfalls eine Rolle spielt. Bei hinreichend kleinen Eisen-Ausscheidungen in SiO_2 verhielten sich diese superparamagnetisch, und ihr Beitrag zur Gesamtmagnetisierung im nahen (nicht homogenen) Streufeld des ferrimagnetischen Kerns ist schwer abzuschätzen. Letztendlich kann der paramagnetische Anteil in der ZFC-FC-Kurve bei tiefen Temperaturen und magnetischen Feldstärken von 50 kOe durch die möglicherweise entstandenen Eisen-Silizide als auch von den Eisenausscheidungen herrühren.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Herstellung und Charakterisierung von Zementit-Nanopartikeln, sowie die morphologische, strukturelle und magnetische Charakterisierung von Eisenoxid-Nanopartikeln in einer Siliziumoxid-Hülle verfolgt.

In einem Heiss-Wand-Reaktor wurden Nanopulver erzeugt, die aus Zementit, Eisen und Kohlenstoff bestehen. Die Entstehung von Zementit-Nanopartikeln wurde durch die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in Eisen und Kohlenmonoxid sowie einer anschließenden katalytischen Reaktion der entstandenen Eisen-Nanopartikel mit dem Etylen erklärt. Die Zementit-Nanopartikel wurden strukturell und morphologisch charakterisiert. Transmissions-Elektronen-Mikroskopische (TEM) Aufnahmen zeigen, dass die erzeugten Partikel eine elliptische Form mit einem Aspektverhältnis von 4:3 besitzen. Die mittlere Partikelbreite liegt zwischen 28 nm und 57 nm. Zur magnetischen Charakterisierung wurde ein kombiniertes Messverfahren bestehend aus VS-Magnetometrie und SQUID-Magnetometrie angewendet. Aufgrund starker Inhomogenitäten der erzeugten Phasengemische konnte durch dieses Verfahren allerdings keine magnetische Charakterisierung vorgenommen werden. Aus diesem Grund wurde versucht, das in den hergestellten Nanopulvern enthaltene Eisen durch einen Ätzprozess aus den Nanopulvern zu lösen. Dazu wurden die hergestellten Nanopulver mit 5%-iger Salzsäure behandelt. Durch anschließende Röntgenbeugungs-Untersuchungen konnte eine starke Verringerung des Eisenanteils nachgewiesen werden. Morphologische und strukturelle Untersuchungen zeigten eine Zunahme der Partikelgröße und ein unverändertes Aspektverhältnis. Zudem konnten nach der Säurebehandlung Oberflächenmodifikationen auf TEM-Bildern festgestellt werden. Zur weitergehenden Charakterisierung wurden daher mittels der Energie-Elektronen-Verlust-Spektroskopie diese Oberflächenmodifikationen untersucht. Dadurch konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den Oberflächenmodifikationen um amorphes Fe_2O_3 handelt. Die Partikel an sich besitzen ein stöchiometrisches Verhältnis von $Fe_{0,7}C_{0,3}$. Hochauflösende TEM-Untersuchungen an diesen Partikeln ergeben Gitterkonstanten, die dem Zementit zugeordnet werden können. Letztendlich konnte zwar mittels der Säurebehandlung der Eisenanteil in den hergestellten Nanopulvern reduziert werden. Es bilden sich allerdings Eisenoxide, so dass die Proben nicht magnetisch charakterisiert werden konnten. Nach dem Ätzprozess liegt ein inhomogenes Phasengemisch aus Zementit, Eisen und Eisenoxid vor.

Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen belegen eine Curie-Temperatur von 485 K; dieser Wert entspricht der Curie-Temperatur des Bulk-Zementit. In diesen Messungen

konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass die Zersetzung der Zementit-Nanopartikel in Eisen und Kohlenstoff bei Temperaturen unterhalb von $T = 800$ K abläuft. Weiterhin wurde festgestellt, dass das die Zersetzungstemperatur von der Partikelgröße abhängt.

In Röntgenbeugungsdiagrammen wurde eine Verschiebung der Peaks zu größeren Winkeln beobachtet. Eine genauere Analyse zeigt eine von der Partikelgröße abhängende Verringerung der Gitterkonstanten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Eisenoxid-Nanopartikel mit einer Siliziumhülle untersucht. Diese wurden von der Firma Degussa (Hanau) hergestellt und für die Charakterisierung zur Verfügung gestellt. Anhand von röntgenographischen Untersuchungen konnte die Existenz von Hämatit und Maghemit nachgewiesen werden. Anhand dieser Untersuchungen konnten mittlere Kristallitgrößen zwischen 9 nm und 26 nm festgestellt werden. Durch eine Veränderung eines der Precursor-Materialen wurde die Bildung von Hämatit während der Herstellung unterdrückt. TEM-Untersuchungen zeigen, dass die mittlere Kristallitgröße im Wesentlichen dem Partikeldurchmesser entspricht, so dass die untersuchten Partikel als einkristallin anzusehen sind. Zur magnetischen Charakterisierung wurde die Sättigungsmagnetisierung gemessen. Dabei wurde eine Größenabhängigkeit festgestellt, die mit Hilfe eines Kern-Hülle-Modells (Core-shell-model) erklärbar ist. Aus dem magnetischen Sättigungsverhalten, wurde eine größere effektive Totschicht bestimmt als bei freien Teilchen ohne Hülle. Die Vergrößerung dieser Totschicht wurde durch eine chemische Oberflächenreaktion zwischen den Eisenoxid-Partikeln und der Siliziumoxid-Hülle erklärt. Temperaturabhängige magnetische Untersuchungen bei geringen Feldstärken zeigen eine Blockingtemperatur von 35 K bei einer Kristallitgröße von 10 nm sowie eine Aufspaltung von ZFC- und FC-Kurve. Demnach sind aufgrund breiter Größenverteilungen größere Partikel mindestens bis zu einer Temperatur von 300 K ferromagnetisch geblockt. Anhand temperaturabhängiger Magnetisierungsmessungen in hohen Feldern wurde festgestellt, dass trotz einer vorhandenen Totschicht keine Aufspaltung zwischen ZFC- und FC-Kurve auftritt. Dieses Verhalten wurde mit einem paramagnetischen Beitrag von Eisen-Siliziden in der Grenzschicht zwischen Kern und Hülle erklärt.

7 Anhang

7.1 Röntgenbeugungsreflexe

Anodenmaterial: Kupfer

Reflex	2 θ in [°]
111	38,43
200	44,67
220	65,02
311	78,13
222	82,33

Daten1: Röntgenbeugungsreflexe des Al [42]

Reflex	2 θ in [°]
110	44,68
200	65,05
211	85,35

Daten2: Röntgenbeugungsreflexe α -Eisens [42]

Reflex	2 θ in [°]
121	37,65
210	37,76
002	39,82
201	40,65
211	42,89
102	43,76
220	44,58
031	45,00
112	45,88
131	48,60
221	49,13
122	51,84
040	54,38
230	54,42
212	56,04
301	58,02

Daten3: Röntgenbeugungsreflexe des Fe_3C [42]

Reflex	2 θ in [°]
220	30,27
311	35,66
400	43,32
442	53,78
511	57,32

Daten 4: Röntgenbeugungsreflexe des Maghemit [36]

Reflex	2 θ in [°]
104	33,15
110	35,61
113	40,86
024	49,48
116	54,09
018	57,59

Daten 5: Röntgenbeugungsreflexe des Hämatit [35]

Anodenmaterial: Cobalt

Reflex	2 θ in [°]
220	35,30
311	41,64
222	43,39

Daten 6: Röntgenbeugungsreflexe des
Maghemit [a16]

Reflex	2 θ in [°]
104	38,72
110	41,63
113	47,85

Daten 7: Röntgenbeugungsreflexe des
Hämatit [a17]

7.2 Einheiten

Die teilweise verwendeten cgs – Einheiten werden folgendermaßen in mks- Einheiten umgerechnet:

magnetisches Feld:	$1 \text{ Oe} = 10^{-4} \text{ T}$
magnetisches Moment:	$1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ JT}^{-1}$
Druck:	$1 \text{ mbar} = 10^{-2} \text{ Pa}$

8 Literaturverzeichnis

- [1] Pfund A.H. 1930 Phys. Rev. **35** 1434
- [2] Burger H.C., van Cittert P.H., 1930 Z. Phys. **66** 210
- [3] Harris L., Jeffries D., Siegel M.B., 1948 J. Appl. Lett. **19** 791
- [4] Granqvist C.G., Buhrmann R.A., 1976 J. Appl. Phys. **47** 2200
- [5] Hinds W.C. Aerosel Technology, Properties, Behavior and Measurement of Airborne Paticles, Wiley & Sons, New York,1982
- [6] Pepperhoff W., Acet M. Konstitution und Magnetismus des Eisens, Springer, Berlin 2000
- [7] Warren B.E., X-ray diffraction, , Addison-Wesley publishing company, New York 1990
- [8] Xiang-Xin B., Ganguly B., J. Mater. Research, Vol. **8**, No 7, p1666, 1993
- [9] Häglund J., Grimvall G., Phys. Rev. B Vol **44**, Nr. 7 2914-2919
- [10] Ron M., Mathalone Z., Phys. Rev. B Vol. **4** Nr 3, 774-777 (1971)
- [11] Ashcroft W., Mermin N.D. Festkörperphysik, Oldenbourg, 2001
- [12] Cullity B.D. Introduction to magnetic materials, Addison-Wesley publishing company 1972
- [13] Berkowitz A.E., Schuele W.J. J. Appl. Phys. Vol **39**, p1207, 1968
- [14] O'Handly R., Modern Magnetic Materials, John Wiley& Sons, New York 2000,
- [15] Krivanek O.L. Ahn, C.C., Gatan EELS-Atlas
- [16] Rellinghaus B., Stappert S., Eur. Phys. J. D Vol **16** 249-252 , 2001
- [17] Berkowitz A.E., Lahut J.A., Phys. Rev. Lett 1975, **34**, 594
- [18] Lin D., Nunes A.A., J Magn. Magn. Mat. 1995 145, 343
- [19] Parker F.T., Foster , M.W. , Phys. Rev. **B47**, 7885, 1993
- [20] Zhang L., Papaefthymiou G.C. Nanostruc. Mat. Vol **9** pp185 , 1997
- [21] Hanson M., Johansson C., J. Phys.: Condens. Matter **7** pp. 9269-0277 , 1995
- [22] Martinez B., Obradors X., Phys. Rev. Let. Vol **80** No 1 p. 181 ,1999
- [23] Zhang K., Fredkin D.R., J. Appl. Phys. **79**, p. 5762 , 1996
- [24] Vocadlo L., Brodholt J., Earth and Planetary Sc. Let. **203**,p. 567 , 2002
- [25] Lide D.R. Handbook of Cem. & Phys. Ed. 99/00, CRC Press
- [26] Shi D., Nanostructured Magnetic Materials and their Applications, Springer, Berlin, 2002
- [27] Goodwin T.J., Yoo S.H., Nano Struc. Mat. Vol.**8**, Nr 5, p 559, 1997

- [28] Prabhakaran K. Shafi K., Applied surface Science **190** . 161, 2002
- [29] Li S.J., Ishihara M., Thin solid Films **316**, p 100, 1998
- [30] Kodama R.H., Berkowitz A.E., Phys. Rev. B **59** Nr 9, p 6321, 1999
- [31] Campbell N.A., Biologie, Spektrum Verlag, Heidelberg 1997
- [32] Kurz A., Diplomarbeit Uni-Duisburg: Struk.und mag. Eigenschaften von ferro- und antiferrimagnetischen Materialien, Sommer 2000
- [33] Ehrmann S., Aquino-Class M., J Mater. Res., Vol **14**, Nr.4 ,1999
- [34] JCPDS, International Center for Diffraction Data S. Record no 25-1402 (1994)
- [35] JCPDS, International Center for Diffraction Data S. Record no 33-664 (1994)
- [36] JCPDS, International Center for Diffraction Data S. Record no 39-1346 (1994)
- [37] Kodama R., Phys. Rev. Let., **77(2)** , p 394, 1996
- [38] Coey J. Phys. Rev. Let. **27**, p 1140, 1971
- [39] Reuther H., Behr G., J. Phys.: Condens. Mat. **13**, p.225, 2001
- [40] Jellinghaus W., Archiv für das Eisenhüttenwesen Heft 2, Berichtnr. 51 (1966)
- [41] Grimes C.A., Horn J.L., IEEE Trans. on Magn., Vol. **33**, Nr 5 p.3736,1997
- [42] Carine 3.1, Simulationsprogramm für Röntgendiffraktometrie
- [43] Akamatu H., Sato K. Chem. Soc. Jap., **22**, p.127, 1949
- [44] Kehrer V.J., Leidheiser H, J. Phys. Chem. **58** 550, 1954
- [45] Hofmeister H., Huisken F., Eur. Phys. J. **D9** p 137 (1999)

9 Danksagung

Herrn Prof. Dr. E.F. Wassermann danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die interessante Aufgabenstellung.

Bei Herrn Dr. B. Rellinghaus bedanke ich mich für die Betreuung meiner Arbeit und die vielen aufschlussreichen Diskussionen.

Weiterer Dank geht an Herrn Prof. Dr. M. Acet für die interessanten Diskussionen über interstitielle Verbindungen.

Herrn Prof. Dr. M. Farle danke ich für viele Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt den technischen Mitarbeitern Herrn D. Schädel, Herrn M. Vennemann und Herrn H. Zähres, deren technische Ratschläge und Ideen die Durchführung dieser Arbeit erleichtert haben.

Mein herzlicher Dank gilt weiterhin allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern der experimentellen Tieftemperaturphysik, auf deren gute Ratschläge immer Verlass war.

Bei Herrn Prof. Dr. P. Roth möchte ich mich bedanken, da er mir die experimentelle Arbeit am Heißwand-Reaktor ermöglicht hat.

Bei Herrn Dr. H. Wiggers bedanke ich mich für die Anregungen und Diskussionen im Bereich der Gasdynamik.

Ebenfalls danke ich besonders Frau B. Endres, die mir bei der Inbetriebnahme des Heißwand-Reaktors und der Synthese der Nanopartikeln geholfen hat.

Weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern des Institutes für Verbrennung und Gasdynamik, die mich während meiner Diplomarbeit mit ihrem Wissen beraten haben.

Den Mitarbeitern der Firma Degussa Herrn G. Zimmermann und Herrn M. Pridöhl danke ich für die Bereitstellung der Eisenoxid-Nanopartikel und die insgesamt konstruktive Zusammenarbeit.

Letztendlich möchte ich mich herzlich bei meinen Eltern bedanken, die mir dieses Studium ermöglicht haben und auf deren moralische und finanzielle Unterstützung ich immer bauen konnte.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie Zitate kenntlich gemacht habe. Die vorliegende Version dieser Arbeit wurde bereits überarbeitet und diverse Fehler korrigiert.

Tim Hülser

Duisburg, den 26. Februar 2003