

**Kolloidale Nanosysteme aus magnetischen
und metallischen Materialien:
Synthese und Charakterisierung**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Physikalische Chemie

eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Neli Sobal

Geboren am 28. August 1972 in Minsk (Weißrussland)

Berlin im August 2003

Meinen Eltern

*Damit das Mögliche entsteht, muss immer
wieder das Unmögliche versucht werden.*

Hermann Hesse

Inhaltverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| <i>Abkürzungen und Symbole</i> | <i>V</i> |
| <i>Einleitung</i> | <i>1</i> |
| 1 Theoretischer Teil | 5 |
| 1.1 Bildung und Stabilisierung von Nanopartikeln | 5 |
| 1.2 Synthese von bi- und trimetallischer Nanosystemen | 7 |
| 1.2.1 Thermische Zersetzung..... | 8 |
| 1.2.2 Reduktion | 9 |
| 1.2.3 Synthese in Mikroemulsionen | 10 |
| 1.2.4 Polyol-Reduktions-Verfahren..... | 11 |
| 1.2.5 Transmetallation | 12 |
| 1.3 Über Magnetismus | 14 |
| 1.4 Magnetisches Verhalten von Oberflächen, Grenzflächen und Nanosystemen | 17 |
| 1.5 Struktur und magnetische Eigenschaften von Kobalt | 19 |
| 2 Experimentaltteil | 21 |
| 2.1 Synthese von Nanopartikeln | 21 |
| 2.1.1 Synthese von Co-Kolloiden..... | 21 |
| 2.1.2 Präparation von Kobalt-Proben für magnetische Messungen..... | 22 |
| 2.1.3 Herstellung von AgCo-Partikeln | 22 |
| 2.1.4 Beschichtung von Kobalt mit einem Edelmetall | 22 |
| 2.1.5 Herstellung von Pt-Kolloiden..... | 23 |
| 2.1.6 Herstellung von Pt@Co-Nanopartikeln..... | 24 |
| 2.1.7 Herstellung von kolloidalem Palladium | 25 |
| 2.1.8 Herstellung von PdCo-Nanopartikeln | 26 |
| 2.1.9 Herstellung von kolloidalem Silber und dessen Beschichtung mit Kobalt | 27 |
| 2.1.10 Ordnung der Partikel in einem Magnetfeld | 27 |
| 2.2 Chemikalien | 28 |
| 2.3 Untersuchungsmethoden | 29 |
| 2.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, HRTEM) | 29 |

| | | |
|--------|---|-----------|
| 2.3.2 | Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)..... | 30 |
| 2.3.3 | Energiedispersive Röntgenfluoreszenzenanalyse (EDX) | 31 |
| 2.3.4 | Röntgendiffraktometrie (XRD)..... | 32 |
| 2.3.5 | UV/Vis-Spektroskopie..... | 32 |
| 2.3.6 | Chemische Analyse..... | 32 |
| 2.3.7 | Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie..... | 33 |
| 2.3.8 | Superconducting Quantum Interferometer Device (SQUID) Magnetometrie | 33 |
| 2.3.9 | Röntgenabsorptionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung | 33 |
| 2.3.10 | Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) | 34 |
| 2.3.11 | Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)-Datenanalyse..... | 37 |
| | <i>Ergebnisse und Diskussion</i> | 39 |
| | 3 <i>Einstufiges Verfahren für die Synthese von AgCo-Kolloiden</i> | 39 |
| 3.1 | Herstellung von AgCo-Kolloiden..... | 39 |
| 3.2 | Röntgendiffraktometrie (XRD)..... | 42 |
| 3.3 | Strukturuntersuchungen an AgCo-Partikeln mittels TEM | 43 |
| 3.4 | Variation der Carbonsäure | 47 |
| 3.5 | Variation anderer Stabilisatoren | 49 |
| 3.6 | Variation des Lösungsmittels | 51 |
| 3.7 | Stabilität von AgCo-Partikeln gegen Oxidation | 52 |
| 3.8 | UV/Vis-Spektroskopie..... | 52 |
| 3.9 | DSC- und TG-Messungen..... | 55 |
| 3.10 | SQUID-Messungen..... | 56 |
| 3.11 | Anordnung in einem magnetischen Feld..... | 62 |
| 3.12 | Röntgenabsorptionsspektroskopie an AgCo-Partikeln..... | 62 |
| 3.13 | Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)..... | 66 |
| 3.14 | Analoger Syntheseversuch für PtCo-Nanopartikel..... | 68 |
| 4 | <i>Beschichtung von Co mit einem Edelmetall</i> | 71 |
| 4.1 | Transmetallation | 71 |
| 4.2 | Reduktion von Edelmetallsalzen..... | 73 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 5 | <i>Zweistufiges Verfahren für die Herstellung von kobaltbeschichteten Edelmetallpartikeln...</i> | 77 |
| 5.1 | Bimetallische PtCo-Partikel | 77 |
| 5.1.1 | Kolloidales Platin | 77 |
| 5.1.2 | Strukturelle Untersuchungen von Pt-Kolloidlösungen | 82 |
| 5.1.3 | Beschichtung mit Kobalt | 83 |
| 5.1.4 | Strukturelle Untersuchungen an Pt@Co-Partikeln | 88 |
| 5.1.5 | SQUID-Untersuchung an Pt@Co-Partikeln | 89 |
| 5.1.6 | Röntgenabsorptionsspektroskopie an Pt@Co-Partikeln | 92 |
| 5.2 | Bimetallische PdCo-Partikel | 95 |
| 5.2.1 | Kolloidales Palladium | 95 |
| 5.2.2 | PdCo-Partikel | 98 |
| 5.2.3 | SQUID-Messungen an Pd@Co-Partikeln | 101 |
| 5.3 | Trimetallische PtPdCo-Kolloide | 104 |
| 5.3.1 | PdPt-Kolloide | 104 |
| 5.3.2 | Pt@Pd@Co-Systeme | 107 |
| 5.4 | Bimetallische AgCo-Kolloide | 108 |
| 5.4.1 | Kolloidales Silber | 108 |
| 5.4.2 | Beschichtung von Silber-Nanopartikeln mit Kobalt | 112 |
| 6 | <i>Magnetische Messungen an kobalthaltigen Nanostrukturen</i> | 115 |
| 7 | <i>Zusammenfassung</i> | 123 |
| 8 | <i>Literatur</i> | 129 |
| | <i>Eigene Veröffentlichungen</i> | 141 |
| | <i>Danksagung</i> | 145 |
| | <i>Lebenslauf</i> | 147 |

Abkürzungen und Symbole

| | |
|------------------------|--|
| A@B | Kern/Hülle-Teilchen mit A-Kern und B-Hülle |
| acac | Acetylacetonat (2,4-Pentandionat) |
| AF | antiferromagnetisch |
| B_c | Koerzitivfeldstärke |
| bcc | kubisch-raumzentriert (engl. <u>b</u> o <u>d</u> y- <u>c</u> en <u>t</u> er <u>e</u> d- <u>c</u> u <u>b</u> i <u>c</u>) |
| DPE | Diphenylether |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <u>D</u> ifferen <u>t</u> ial <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry) |
| EM | Edelmetall |
| EDX | energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. <u>E</u> nergie <u>D</u> ispersiv <u>e</u> <u>X</u> -ray Spectroscopy) |
| EELS | Elektronen Energieverlustspektroskopie (engl. <u>E</u> lectron <u>E</u> nergy <u>L</u> oss <u>S</u> pectroscopy) |
| EXAFS | Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl. <u>E</u> xtended <u>X</u> -ray <u>A</u> bsorption <u>F</u> ine <u>S</u> tructure) |
| fcc | kubisch-flächenzentriert (engl. <u>f</u> ace- <u>c</u> en <u>t</u> er <u>e</u> d- <u>c</u> u <u>b</u> i <u>c</u>) |
| FFT | schnelle Fourier-Transformation (engl. <u>F</u> ast <u>F</u> ourier <u>T</u> ransformation) |
| FM | ferromagnetisch |
| GMR | Riesen-Magnetowiderstand (engl. <u>G</u> iant <u>M</u> agneto- <u>R</u> esistance) |
| H_c | Koerzitivfeldstärke |
| hcp | hexagonal dicht gepackt (engl. hexagonal-close-packed) |
| EtOH | Ethanol |
| H | magnetisches Feld |
| HRTEM | hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. <u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>T</u> ransmission <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscopy) |
| k_B | Boltzmann-Konstante |
| M_{rem} | remanente Magnetisierung |
| M_{sat} | Sättigungsmagnetisierung |
| n.g. | nicht gemessen |
| Pdacac | Palladium(II)-acetylacetonat, [CH ₃ COCH=C(O-)CH ₃] ₂ Pd |
| PVP | Poly(vinylpyrrolidon) |
| Ptacac | Platin(II)-acetylacetonat, [CH ₃ COCH=C(O-)CH ₃] ₂ Pt |
| SAED | engl. <u>S</u> electe <u>d</u> <u>A</u> rea <u>E</u> lectro <u>n</u> <u>D</u> iffraction |
| SQUID | Magnetometrie (engl. <u>S</u> uperconducting <u>Q</u> uantum <u>I</u> nterferometer <u>D</u> evice) |
| SRV | Signal-Rausch-Verhältnis |
| T_b | Blockierung-Temperatur |
| TBP | Tributylphosphin, [CH ₃ (CH ₂) ₃] ₃ P |

| | |
|--------------|--|
| TDA | Tridodecylamin, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}]_3\text{N}$ |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie (engl. <u>T</u> ransmission <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscopy) |
| TG | Thermogravimetrie |
| THF | Tetrahydrofuran, |
| TOA | Trioctylamin, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$ |
| TOAB | Tetraoctylaamoniumbromid, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_4\text{NBr}$ |
| TOP | Trioctylphosphin, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}$ |
| UEA | unidirektional Austauschanisotropie (engl. <u>U</u> nidirectional <u>E</u> xchange <u>A</u> nisotropy) |
| XANES | Nahkantenbereich (engl. <u>X</u> -Ray <u>A</u> bsorption <u>N</u> ear <u>E</u> dge <u>S</u> tructure) |
| XMCD | Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus (engl. <u>X</u> -Ray <u>M</u> agnetic <u>C</u> ircular <u>D</u> ichroism) |
| XRD | Röntgendiffraktometrie (engl. <u>X</u> -ray <u>D</u> iffraction) |

Einleitung

In den letzten Jahren haben nanostrukturierte Materialien und Nano-Komposite viel Interesse auf sich gezogen. Verantwortlich dafür ist erstens der sogenannte Größenquantisierungseffekt (quantum size effect), demzufolge die elektronische Struktur des Volumenmaterials durch eine Serie von diskreten elektronischen Niveaus ersetzt wird¹. Deshalb werden die mechanischen, optischen und magnetischen Eigenschaften eines Materials unterhalb einer kritischen Nanokristallgröße nicht nur durch die chemische Zusammensetzung, sondern auch durch die Größe, die Morphologie und die kristalline Struktur beeinflusst. Diese bestimmen die Anwendungsmöglichkeiten kleiner Partikel in der Datenspeicherung^{2,3}, Nanoelektronik⁴⁻⁷, in der Bioprozessierung sowie für die magnetische Kühlung^{8,9} und in der Wirkstoffapplikation. Weiterhin treten wegen der enorm gesteigerten spezifischen Oberfläche der Nanoteilchen Oberflächen- und Grenzflächeneffekte auf, die eine wichtige Rolle für chemische Prozesse spielen. Deshalb finden Nanopartikel Anwendung als Katalysatoren¹⁰⁻¹⁴ und Sensoren mit niedrigem Energieverbrauch¹⁰. In der Medizin werden sie in der Krebstherapie oder als Kontrastmittel für die abbildende Diagnose mit Röntgenstrahlen und für die Computertomographie benutzt¹⁵.

Die elektronische Struktur von Festkörpern ist auch für die magnetischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Es wurde festgestellt, dass einzelne kleine Teilchen aus nur einer magnetischen Domäne bestehen, in der alle Atome dieselbe magnetische Ausrichtung haben. Sie können so als einzelnes Bit für Datenträger mit höherer Speicherdichte eingesetzt werden. Allerdings ist die durch die Verkleinerung der Partikel erreichbare Speicherdichte auf 100 Gbits/in² begrenzt, weil man unter einem kritischen Durchmesser zu Teilchengrößen gelangt, die zu thermischer Instabilität, sogenanntem superparamagnetischen Verhalten, führen (z.B. 8 nm für hcp-Co)¹⁶. Eine mögliche Überwindung dieser Einschränkung stellt die Strukturierung des Speichermediums z.B. durch Selbstorganisation der Nanopartikel und die Herstellung von neuen Nanokompositmaterialien mit hoher Koerzitivfeldstärke dar.

Als Träger der magnetischen Eigenschaften kommen hauptsächlich Metalle, Oxide oder Mischoxide der 8. Nebengruppe in Frage. Die Verwendung reiner Fe-, Ni- oder Co-Nanopartikel ist wegen deren sofortiger Oxidation bei Luftzutritt bisher nicht gelungen. Durch die Herstellung von Komposit-Materialien mit geeigneten Zusammensetzungen sollte deshalb sowohl eine hohe Sättigungsmagnetisierung und eine extreme Kristallanisotropiekonstante¹⁷ als

auch eine höhere Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu reinen Elementen erzielt werden. In Abb. 0.1 sind am Beispiel von Kobalt einige theoretisch mögliche Modifizierungen auf dem Weg von metallischen Partikeln zu Kompositmaterialien schematisch dargestellt.

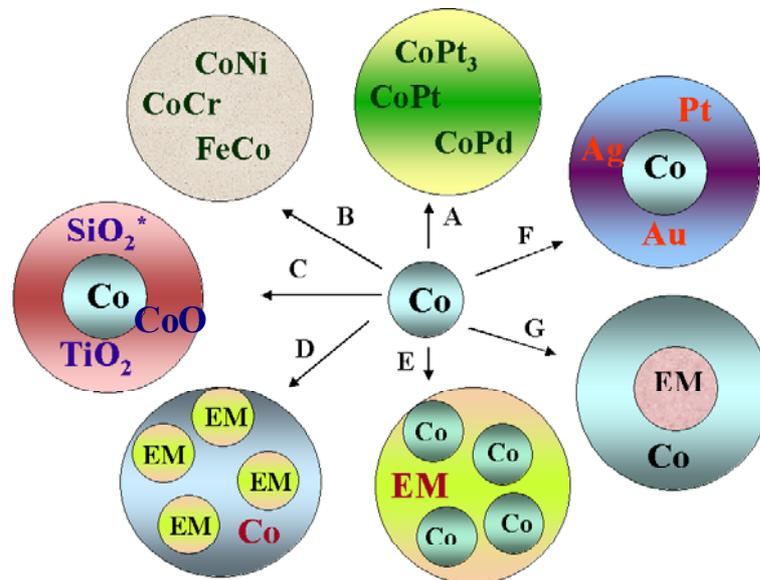


Abb. 0.1: Qualitatives Schema der Modifizierung von Kobalt durch Herstellung von Legierungen (A), Mischkristallen (B), mit einem Oxid beschichteten Partikeln (C), mit einer Kobalt-Matrix umschlossenen Edelmetallkristalliten (D), mit einer Edelmetall-Matrix umschlossenen Co-Kristalliten (E) sowie von einzelnen mit Kobalt beschichteten Edelmetallpartikeln (G) und von mit einem Edelmetall beschichteten Co-Teilchen (F). EM = Edelmetall: Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag.

Die Darstellung von einzelnen der hier abgebildeten Systeme ist bereits praktisch realisiert. So wurden in den letzten Jahren Synthesen von unterschiedlichen Kobalt-Legierungen mit einem edleren Metall (A, Abb. 0.1) entwickelt (für die chemischen Methoden siehe Abschnitt 1.2 dieser Arbeit). Es wurde dabei festgestellt, dass die Bildung der Legierungen erwartungsgemäß neue Eigenschaften der Materialien hervorruft. So wird eine hohe magnetische Anisotropie als wichtige Charakteristik von FePt- und CoPt⁻¹⁸ sowie SmCo₅- Teilchen¹⁷ erzielt. Die hohe Stabilität von CoPt₃-Partikeln gegen Oxidation wurde in der Arbeit von Shevchenko et. al.¹⁹ bewiesen. Dabei zeigten die Proben beim Erhitzen auf 200 °C in der Luft keine Spuren von Kobaltoxid.

Die Herstellung von mit Siliziumdioxid beschichteten Gold- und Silber-Partikeln (Au@SiO₂ und Ag@SiO₂) ist inzwischen gut bekannt und reproduzierbar (siehe z.B.^{20,21}). Die Übertragung der dabei verwendeten Verfahren auf die Herstellung von mit Silizium- oder Titandioxid beschichtetem Kobalt (C, Abb. 0.1) erfordert, dass dazu Kobalt-Kolloide in wässrigen oder alkoholhaltigen Lösungen mittels eines starken Reaktionsmittels wie z.B. Natriumborhydrid hergestellt werden müssen. Dabei werden Borid-Produkte (u. a. Co₃B, Co₄B) erzielt²²⁻²⁵, die erst nach Sintern bei hoher Temperatur ferromagnetisches Verhalten zeigen. Ein zweiter Nachteil

wurde bereits in der Arbeit von Giersig et. al.²⁶ demonstriert. Es wurde am Beispiel von Ag@SiO₂-Partikeln festgestellt, dass die SiO₂-Schicht nicht undurchlässig genug ist, um die Oxidation des Ag-Kerns zu verhindern, so dass die Diffusion von Kaliumjodid-Molekülen durch das SiO₂ erfolgen kann, was schließlich zur vollständigen Oxidation des Silbers führt.

Untersuchungen an FeSi, FeCo, FeCr, FeNi, Fe₃N²⁷ haben die Stabilität dieser makroskopischen Eisenmischkristalle (B, Abb. 0.1) bewiesen. Hier bietet die Nanotechnologie weitere Möglichkeiten. Metalle, die im massiven Zustand miteinander nicht mischbar sind (CoAg, FeCu, FeAg), ändern im Nanobereich ihre physikalischen Eigenschaften²⁸ und bilden metastabile Legierungen. Es wurde z.B. bereits gezeigt, dass metastabile Co-Ag Phasen durch Ionenbeschuss²⁹ oder durch elektrolytische Abscheidung³⁰ hergestellt werden können. Die Entstehung einer Ag₃Co Phase wurde bei Liu et. al. auch *ab initio* ausgerechnet³¹.

In der vorliegenden Arbeit werden neue Methoden für die Synthese von kolloidalen Lösungen von Palladium, Platin sowie Silber vorgestellt. Aus ihnen wurden bimetallische kobalthaltige kolloidale Nanopartikel vor allem mit Kern/Hülle-Struktur synthetisiert. Es ist zu erwarten, dass das Umschließen von Nanokristalliten eines Edelmetalls mit einer Kobalt-Matrix und die umgekehrte Variante (D, E, G und F in Abb. 0.1) zu einer interessanten Kombination von optischen und magnetischen Eigenschaften innerhalb eines Teilchens des Kompositmaterials führt. Außerdem sollten sich Größe und Form der magnetischen Domänen der ferromagnetischen Hüllen in solchen Systemen im Vergleich zu ganz aus einem ferromagnetischen Metall bestehenden Partikeln ändern. Dadurch, dass die Grenzfläche zwischen zwei Nanomaterialien in bi- und trimetallischen Teilchen sehr groß ist, werden dabei deutliche Grenzeffekte erwartet. In der Arbeit von Guevara et. al.³² wurde z.B. für kleine, mit Silber beschichtete Kobalt-Cluster (13 Atome) über die Vergrößerung des magnetischen Moments pro Co-Atom und eine mögliche ferromagnetische oder antiferromagnetische Polarisation des Silbers berichtet. An polykristallinen Schichten aus AgCo,³³ FeCo³³ und CuCo³⁴ sowie für mit Ni beschichtete Pd-Nanopartikel³⁵ wurde eine sehr starke Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom angelegten Magnetfeld, der sogenannte Gigantische magnetische Widerstand gemessen.

In Kapitel 4 dieser Arbeit werden Versuche beschrieben, Kobalt-Nanopartikel mit Silber und Gold zu beschichten (F, Abb. 0.1). Die Beschichtung mit einem Edelmetall könnte für einen idealen Schutz gegen die Oxidation der Co-Kerne sorgen. Eine Analyse der schon publizierten Ergebnisse zeigt, dass diese Modifikationsmöglichkeit noch nicht realisiert wurde (siehe Abschnitt 1.2).

Bei allen Versuchen wurden nasschemische Verfahren verwendet. Diese kostengünstige Methoden bieten die Möglichkeit, Größe und Zusammensetzung der Kolloide zu variieren und dadurch ihre Eigenschaften zu steuern. Um dies zu erreichen, müssen die Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Konzentrationen der Reagenzien, Lösungsmittel und Stabilisatoren genau eingestellt werden und es gewinnen zentrale Fragestellungen, etwa die Kontrolle von Keimbildung und Wachstum der metallischen Nanopartikel, das Synchronisieren von Prozessen oder die Minimierung der Grenzflächenenergien an Bedeutung.

Kobalt wurde als ferromagnetisches Material deshalb ausgewählt, weil es hohe Werte der Sättigungsmagnetisierung zeigt und für die Oxidation durch Sauerstoff im Vergleich zu Eisen weniger empfindlich ist, es also für magnetische Anwendungen hervorragend geeignet ist.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasst sich mit den magnetischen Eigenschaften der kolloidalen Teilchen. Hierzu werden als Methoden SQUID-Magnetometrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie eingesetzt. Weil magnetische Messungen alleine nur indirekte Schlüsse über die untersuchten Systeme erlauben, wird dabei besonderer Wert auf die möglichst genaue strukturelle Charakterisierung der Proben mit Hilfe von modernen Untersuchungsmethoden gelegt. Für jedes Nanosystem werden Ergebnisse beschrieben, die mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Röntgenabsorptionsfeinstruktur- (EXAFS) und UV-Vis-Spektroskopie sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in Kombination mit Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) und energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) gewonnen wurden.

1 Theoretischer Teil

1.1 Bildung und Stabilisierung von Nanopartikeln

Um bei der Synthese von Partikeln die Eigenschaften eines Materials im Übergangsbereich zwischen Molekül und Festkörper zu erhalten, muss deren Wachstum in der Größenordnung von wenigen Nanometern begrenzt werden. Bei Verwendung nasschemischer Verfahren spielt das Verhältnis von Keim-Bildungsgeschwindigkeit zu Wachstumsgeschwindigkeit (siehe Abb. 1.1) eine entscheidende Rolle für die Erzeugung möglichst kleiner Partikel. Weil frühzeitig gebildete Atome und Cluster kurze Lebensdauern haben und extrem reaktiv sind^{36,37}, wird die Anzahl an sehr kleinen Teilchen nur dann groß sein, wenn die Keimbildungsrate größer als die Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel ist. Die Bedingung wird durch die Bindung von Stabilisatormolekülen an der Oberfläche der entstehenden Nanoteilchen erzielt. Die Stabilisatoren verhindern oder verlangsamen das weitere Wachstum der Keime, so dass anstatt makroskopischer Kristalle nur kleine Kristallite entstehen. Außerdem werden dadurch die zur Agglomeration bzw. Sedimentation neigenden ultrafeinen Teilchen thermodynamisch stabiler.

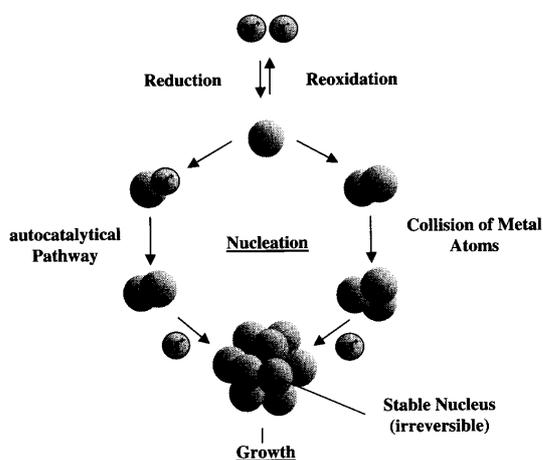


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Keimbildung und des Wachstums von kolloidalen metallischen Partikeln am Beispiel einer Metallsalzreduktion³⁸.

Neben der Stabilität gegenüber einer Sedimentation der Partikel im Schwerfeld ist die Stabilität gegenüber einer Entmischung in einem starken magnetischen Feldgradienten für praktische Anwendungen der magnetischen Kolloide im Vergleich zu anderen kolloidalen Lösungen besonders wichtig. Ferner darf auch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

nicht zu einer Agglomeration der Partikel führen. Über einfache Energieargumente wurde gezeigt, dass für Teilchen mit 10 nm Durchmesser die thermische Energie groß genug ist, um die entsprechenden Vorgänge zu unterbinden³⁹. Allerdings würde die Van-der-Waals-Wechselwirkung, die beim Kontakt der Partikel divergiert, zum Verklumpen führen. Einen unerwünschten Kontakt der Teilchen verhindert man durch die Beschichtung mit einer Hülle aus langkettigen Molekülen. Dabei verringert sich der Abstand zweier Teilchen auf weniger als die doppelte Hüllstärke^{40;41} und eine abstoßende Wechselwirkung an die Oberfläche gebundener Moleküle wird erzeugt. In Abb. 1.2 ist die Kombination der anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen zwischen zwei magnetischen Partikeln dargestellt. Die durch eine 2 nm dicke Beschichtung der Teilchen erzeugte Energiebarriere von rund 30 kT (mit der Boltzmann-Konstante k und der absoluten Temperatur T) garantiert eine zuverlässige Stabilisierung der kolloidalen Lösung³⁹.

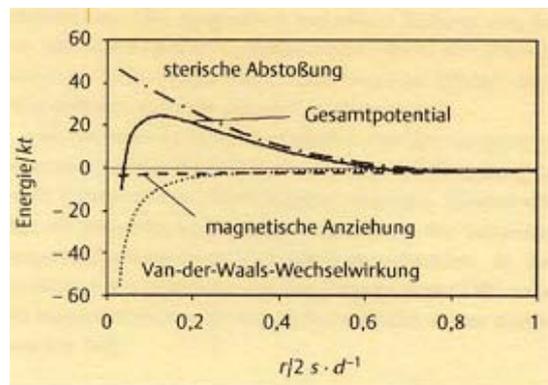


Abb. 1.2: Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei magnetischen Partikel in einem Ferrofluid wird von der magnetischen und der Van-der-Waals-Wechselwirkung bestimmt. Die notwendige abstoßende Wechselwirkung wird über die sterische Abstoßung der Moleküle der Oberflächenbeschichtung erreicht. Die Abstandscoordinate r ist in reduzierten Einheiten der Hüllstärke s und des Partikeldurchmessers d gegeben³⁹.

Bedenkt man, dass der Anteil der Oberflächenatome im Verhältnis zu den Volumenatomen in z.B. 2 nm großen Nanopartikeln 80% ist⁴², bietet sich die Möglichkeit, chemische und physikalische Eigenschaften der Nanopartikel durch der Wahl der Stabilisatoren gezielt zu beeinflussen. Die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Teilchen ermöglichen z. B. eine kovalente Kopplung zwischen Nanopartikeln oder einem Nanopartikel und anderen Molekülen⁴³. Auch die Kettenlänge des Stabilisators sowie seine Verzweigung spielen eine wichtige Rolle. Langkettige Moleküle können sich auf den Oberflächenatomen der Partikel anordnen und eine kristalline Phase ausbilden, die stabiler als ungeordnet vorliegende kurzkettige Stabilisatoren ist⁴⁴. Murray et. al. haben die Möglichkeit gezeigt, durch Verwendung von Phosphinen mit verschiedenen Kettenlängen als Stabilisatoren die Größe von Kobalt-

Partikeln zu regulieren⁴⁵. Verwendet man Trioctylphosphin (TOP), sind die Teilchen 5-8 nm groß. Nimmt man Tributylphosphin, entstehen Teilchen von 8 bis 10 nm Größe.

Langkettige Stabilisatoren können außerdem als Schutz gegen chemische Zersetzung, Fotokorrosion oder auftretende Oxidation der magnetischen Partikel dienen. Das geschieht im Vergleich zu kurzkettigen Molekülen durch Verlangsamung der Diffusion von z. B. Sauerstoff zur Oberfläche der Nanopartikel⁴⁶.

Durch Verwendung bestimmter Stabilisatoren bei einem Metall/Stabilisator-Verhältnis lässt sich sowohl die Form^{47-49;50-54} als auch die kristallographische Struktur von kolloidalen Materialien kontrollieren⁵⁵⁻⁵⁷.

Dadurch, dass nicht jeder Stabilisator alle hier erwähnten Funktionen ausführen kann, werden auf der Suche nach optimalen Reaktionsbedingungen mehrere Stabilisatoren gleichzeitig benutzt. So z.B. bindet die oft verwendete Ölsäure stark an die Oberfläche der Partikel und sichert deren langsames Wachstum und deren Stabilität in organischen Lösungsmitteln. Ölsäure kann aber das Wachstum der Teilchen nicht begrenzen und wird deshalb mit z.B. einem Phosphin oder Amin kombiniert, das sich nur schwach an die Oberfläche bindet. Dieses beschleunigt dabei die Geschwindigkeit des Partikelwachstums und ermöglicht die Kontrolle über die Partikelgröße^{57;58}. Amine und Phosphinsäure, die die Rolle des zweiten Tensids einnehmen können, sind auch in der Lage, die Stabilität und die Größenverteilung von CoPt₃-Teilchen zu verbessern¹⁹. Adamantansäure bestimmt außerdem die Zusammensetzung dieser Partikel¹⁹.

Die Amine ermöglichen außerdem die Löslichkeit von Metallpartikeln in organischen Lösungsmitteln. Werden z.B. durch ein Tetraalkylammoniumsalz stabilisierte Gold-Partikel ausgefällt, sind sie nicht mehr in einem organischen Lösungsmittel löslich⁵⁹. Gibt man bei der Synthese zusätzlich ein langkettiges Amin dazu, können die Au-Kristallite mehrmals in einem organischen Lösungsmittel erneut dispergiert werden.

1.2 Synthese von bi- und trimetallischer Nanosystemen

Die Methoden für die Herstellung von monodispersen kolloidalen Lösungen der Edelmetalle sind seit langem bekannt und deren Eigenschaften sind gut untersucht (siehe z.B.⁶⁰⁻⁷⁵) Die Entwicklung von neuen Speicherträgern hat in den letzten zwei Jahrzehnten großes Interesse für die Herstellung der ferro- und paramagnetischen metallischen Nanopartikel geweckt.^{47-49;58;76-83}

Bi- und trimetallische magnetische kolloidale Nanopartikel können in Form verschiedener Legierungen^{19;84-86} oder sogenannter Kern-Hülle-Strukturen⁸⁷⁻⁹⁴, in denen die Partikel der einen Metallsorte von einem zweiten Metall umschlossen sind, erzeugt werden. Da die unedlen

Metalle wie z.B. Eisen, Kobalt oder Nickel in Wasser sehr schnell oxidieren, werden organische Lösungsmittel als Reaktionsmedium bevorzugt. Die wichtigsten chemischen Methoden, die für die Synthese von bi- und trimetallischen Teilchen mit „guten“ magnetischen Eigenschaften geeignet sind, sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst und werden in den folgenden Abschnitten 1.2.1 bis 1.2.5 vorgestellt. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Methoden thermische Zersetzung metallorganischer Verbindungen und Polyol-Reduktions-Verfahren sowie thermische Zersetzung metallorganischer Verbindungen und Transmetalation kombiniert.

Tabelle 1.1: Synthetische Verfahren für die Herstellung von bi- und trimetallischen Kolloiden.

| | Methode | Material | Literatur |
|---|---|--|---------------------|
| 1 | Thermische Zersetzung metallorganischer Verbindungen | FeCo, NiFe, FeMo | 85;95;96 |
| 2 | Reduzieren eines Metallsalzes mittels organischer Borate oder Wasserstoffs | Co ₁ Pt ₁ , Co ₁ Pt ₃ , CoRh | 81;97-100 |
| 3 | Synthese in Mikroemulsionen | FeCo, CoPt, CoMo, (FePt, CoPt, CoPt ₃)@(Ag, Au) | 89-93;101-109 |
| 4 | Polyol-Reduktions-Verfahren | CoPt, FeCu, CoCu, NiCu, PdNi, Pd@Ni, FePt, FePd, FePtAg, FeCoPt, Fe@Fe ₂ O ₃ | 13;19;35;84;110-124 |
| 5 | Transmetalation | CoPt, Co@Pt, (Fe,Co,Ni,FeCo)@(Pt,Ag,Pd,Au) | 88;125;126 |

1.2.1 Thermische Zersetzung

Aufgrund der leichten thermischen Zersetzbarkeit von vielen metallorganischen Verbindungen unter relativ milden Bedingungen ist dieses Verfahren für die Herstellung von stabilen ferromagnetischen Dispersionen in organischen Lösungsmitteln (Ferrofluiden) geeignet und für eine Reihe bimetallischer Systeme beschrieben. Der Vorteil dieser Methode ist das Entstehen flüchtiger Gase, so dass es nicht zur Verunreinigung der entstehenden kolloidalen Nanokristalle durch Nebenprodukte kommt.

Lambrick et. al.⁹⁵ haben 1985 über die erste erfolgreiche Synthese von bimetallischen FeCo Kolloidpartikeln berichtet. Eine zweikernige Ausgangsverbindung $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Co}(\text{CO})_4]$ wurde in Gegenwart von Tensiden (Duomeen-T, Duomeen-TDO oder Solsperse 3000) in Toluol thermisch zersetzt. Die Bildung von Legierungspartikeln mit Durchmessern von 5-8 nm wurde mittels TEM detektiert.

Für die Herstellung des NiFe-Kolloids mittels thermischer Zersetzung hat D.B. Lambrick⁸⁵ den bimetallischen Komplex $[\pi\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CO})_5]$ benutzt. Die Reaktion wurde in

Methylnaphthalen oder Petroleumether in Gegenwart der Stabilisatoren Dioctylsulphosuccinat (Manoxol OT) oder N-Methyl-N-(1-oxo)-9-octadecenylglycin (Sarkosyl O) durchgeführt. Der Durchmesser der Partikel betrug 7-8 nm. TEM-Untersuchungen bewiesen die Bildung einer Ni₃Fe Legierung.

Dieselbe Autorengruppe hat 1988 die Synthese einer CoFe-Legierung publiziert⁸⁶. Der bimetallische Komplex HFeCo₃(CO)₁₂ wurde in Toluol zersetzt. Die Anwendung von Sarkosyl O und Solperse-3000 als Stabilisatoren führte zur Entstehung separater Partikel mit einem Durchmesser von 6-8 nm. Im Fall des Stabilisators Duomen-TDO bildeten die Teilchen große Aggregate.

Als Metallverbindungen für die Herstellung sowohl monometallischer als auch bimetallischer kolloidaler Nanoteilchen werden oft kommerziell verfügbare Metallkarbonyle benutzt. Regelmäßige FeMo-Partikel wurden z.B. durch Zersetzung von Fe(CO)₅ und Mo(CO)₆ in Gegenwart von Oktansäure und Bis-2-ethylhexylamin hergestellt⁹⁶. Die Größe der Teilchen konnte mit der Konzentration der langkettigen Stabilisatoren von 3 bis 14 nm variiert werden.

1.2.2 Reduktion

Die Reduktion von Metallsalzen in Lösung durch geeignete Reduktionsmittel gegebenenfalls in Anwesenheit von Stabilisatoren ist eine weitverbreitete Methode.

Die organometallischen Edukte Co[(η³-C₈H₁₃)(η⁴-C₈H₁₂)] und Pt₂(dba)₃ (Platin-bis-dibenzylidenacetone) wurden in Tetrahydrofuran (THF) mit Hilfe gasförmigen Wasserstoffs reduziert¹²⁷. Die superparamagnetischen mit Poli(vinylpyrrolidone) (PVP) stabilisierten Co₁Pt₁- und Co₁Pt₃-Partikel waren 1-1,5 nm groß und zeigten eine höhere magnetische Anisotropie als reines Nanokobalt gleicher Größe.

Wurde in dieser Synthesestrategie die Platinverbindung durch Rh[(acac)(η⁴-C₈H₁₂)] ausgetauscht, konnte eine kolloidale CoRh-Legierung hergestellt werden^{98,99}.

Der Vorteil dieser Methode ist, dass sich die Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel bei der Reaktion mit den Stabilisatoren nicht verändern. Diese Tatsache erleichtert die weitere Interpretation von magnetischen Messungen⁸¹.

Fang et al.¹⁰⁰ haben ein dreistufiges Verfahren für die Herstellung der mit Poly(methylmethacrylat) (PMMA) stabilisierten CoPt-Partikel entwickelt. Die winzigen Kerne der bimetallischen CoPt-Legierung wurden zuerst durch Reduktion von CoCl₂ und Pt(C₅H₇O₂)₂ mit Superhydriden in Dioctylether hergestellt und wachsen durch weiteres Hinzufügen der Co- und Pt-Salze und des Reduktionsmittels bis zu einem Durchmesser von 6,3 nm.

1.2.3 Synthese in Mikroemulsionen

Seit Anfang der neunziger Jahren wurde über die erfolgreiche Synthese von Nanopartikeln verschiedener Stoffklassen in Mikroemulsionen von Wasser in Öl bzw. Öl in Wasser berichtet. Metalle^{75;128-132} inklusive Co^{23;133;134}, Halbleiter^{130;135;136}, Oxide^{128;137} und Salze^{128;135;138;139} wurden damit hergestellt. In diesen Verfahren lässt sich die Teilchengröße durch den begrenzten Reaktionsraum in den Mizellen (Abb. 1.3) kontrollieren. Die Größenverteilung der Kolloide ist in der Regel eng (< 10 %).

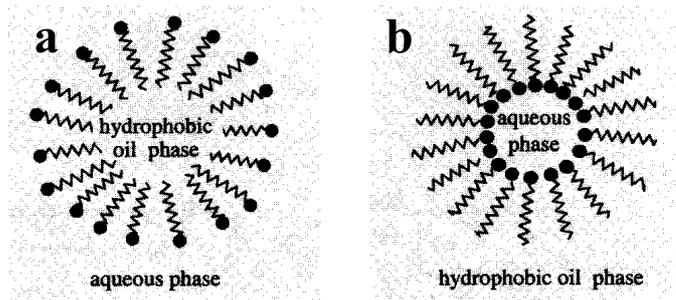


Abb. 1.3: Zwei Sorten mizellarer Lösungen: Mizelle in hydrophilem Lösungsmittel (a) und Inverse Mizelle in lipophilem Lösungsmittel (b)³⁸.

Bimetallische Kolloide aus FeCo wurden durch die Reduktion von Fe (II)- und Cu (II)-di-(ethylhexylsulfosuccinat) (FeAOT und CuAOT) mit Hilfe von Natriumborohydrid (NaBH_4) in einer Wasser/Isooktan-Mikroemulsion hergestellt¹⁰¹. Die Teilchen waren 6 (30% Fe/70% Cu) bzw. 15 nm (70% Fe/30% Cu) groß. Weitere Untersuchungen¹⁰² haben gezeigt, dass die Legierungs-Struktur für die Teilchen mit wenig Eisen typisch ist, während die 70% Eisen enthaltenden Partikel als Fe-Cu-B Mischkristalle bezeichnet wurden.

E.E. Carpenter et al.¹⁰³ haben Reverse Mizellen mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und 1-Butanol als weiteres Tensid sowie Oktan als organischen Lösungsmittel benutzt. Co- und Pt-Salze wurden mit NaBH_4 reduziert. Leider wurden keine Angaben zu Größe, Zusammensetzung und Struktur der bimetallichen PtCo Teilchen gemacht.

Mit Hilfe des eine Mikroemulsion bildenden Tensids Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB), CoCl_2 und MoCl_2 sowie NaBH_4 als Reduktionsmittel wurden 8,5 nm große kolloidale CoMo-Partikel hergestellt¹⁴⁰, die man als Kondensationskeime von Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet.

Mehrere Autoren behaupten, mit der Mikroemulsionstechnik ferromagnetische Teilchen mit einem edleren Metall (Silber oder Gold) beschichtet zu haben^{89-93;105;105-109}. Typischerweise wurden dabei zuerst kolloidale Lösungen von individuellen Co, Fe oder deren Legierungen (FePt , CoPt , CoPt_3) synthetisiert. Zu diesen wurde eine weitere Mikroemulsionslösung von Ag oder Au zugegeben und mittels Na-Borohydrid reduziert. Die eindeutigen Beweise der Existenz

der Kern-Hülle Struktur fehlt allerdings in diesen Veröffentlichungen. TEM-Untersuchungen wurden nicht durchgeführt oder die TEM-Aufnahmen widersprechen dem erläuternden Text.

1.2.4 Polyol-Reduktions-Verfahren

Das Polyol-Reduktions-Verfahren beruht auf der Möglichkeit, Metalle mittels eines Alkohols zu reduzieren^{35;110-114}, und kann sowohl in hydrophilen als auch in hydrophoben Lösungsmitteln angewendet werden. Der langkettige Alkohol erhält mehrere -OH-Gruppen und wird zum Aldehyd oder Keton oxidiert. Die Oxidationsprodukte können in einem Waschprozess entfernt werden.

Yu et al. haben die Herstellung einer CoPt-Legierung veröffentlicht¹¹⁴. Eine Mischung aus Ethylenglycol und Diethylenglycol wurde gleichzeitig als Lösungs- und Reduktionsmittel für ein Gemisch aus Kobaltchlorid und Hexachlorplatinssäure benutzt. Die 1,7 nm großen Partikel wurden mit PVP stabilisiert.

Die Bildung von bimetallischem Fe-Cu, Co-Cu und Ni-Cu wurde ebenfalls berichtet¹¹⁵. Für die 8 nm großen NiCu- und 24-27 nm großen FeCu-Kristalle wurde festgestellt, dass sich eine Legierung bildet. Die nichtmischbaren Metalle Co und Cu wurden als Kompositpartikel hergestellt, in denen die Kobalt- und Kupfer-Phasen nebeneinander vorliegen.

Eine Reihe von Publikationen über die Synthese von PdNi-Kolloiden mit verschiedener Struktur sind in den Jahren 1998-2000 erschienen^{13;141;142}. Mit einem zweistufigen Verfahren^{35;142} wurde zuerst H_2PdCl_4 mittels Ethanol in Gegenwart von PVP reduziert. Die 2,5 nm großen Pd-Teilchen wurden im zweiten Schritt durch die Reaktion mit Ni-Acetat und 1-Propanol mit metallischem Ni beschichtet. Eine weitere Methode zur Herstellung der Legierung PdNi stellt das Erhitzen von Pd- und Ni-Salzen (Acetat und Sulfat) in Dioxan zusammen mit Glykol und PVP dar¹³. Die durchschnittliche Partikelgröße betrug hier 1,5-2,3 nm.

Die bi- und trimetallischen Kern-Hülle-Nanokristalle $\text{Pd}_{561}\text{Ni}_{3000}$ und $\text{Pd}_{561}\text{Ni}_{3000}\text{Pd}_{1500}$ wurden bei der schrittweisen Reduktion von H_2PdCl_4 und $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit Ethanol und 1-Propanol in Gegenwart von PVP hergestellt^{116;117;143}.

Eine Weiterentwicklung erfuhr das Polyolverfahren durch die Veröffentlichung von Sun et al.¹¹⁹. Die modifizierte Methode basiert auf der gleichzeitigen Reduktion von $\text{Pt}(\text{acac})_2$ durch den langkettigen Alkohol 1,2-Hexadecandiol (HDD) und der thermischen Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Die Durchmesser der monodispersen Partikel der Legierung PtFe, die mit Ölsäure und Oleylamin stabilisiert wurden, konnte durch schrittweises Hinzufügen von Eisenpentacarbonyl von 3 nm auf 10 nm vergrößert werden. Weitere Untersuchungen dieser Teilchen zeigten deren Neigung zur Selbstorganisation in der hexagonalen Packung, während das Austauschen des

Stabilisators Hexansäure durch Hexylamin eine kubische Packung ergibt⁸⁴. Mittels der „three-layer technique of controlled oversaturation“ wurden bimetallische PtFe-Partikel in „perfectly faceted“ dreidimensionalen Kristallen verschiedener Form organisiert¹²⁰.

Der Austausch des Stabilisators Ölsäure durch Adamantancarboxylsäure in der Methode von Sun ergibt CoPt₃-Nanopartikel¹⁹. Die kristallinen Teilchen mit Durchmessern von 1,5 bis 7,2 nm hatten eine gestörte fcc-Struktur. Beim Erhitzen bis zu einer Temperatur von 200 °C an Luft wurden keine Oxide detektiert. Verwendung der „three-layer technique of controlled oversaturation“ lässt 10-20 µm große aus Nanoteilchen bestehenden Quasi-Kristalle entstehen.

Das System FePd konnte von Chen und Nikles hergestellt werden.¹²¹ Platinumacetylacetonat wurde durch Palladiumacetylacetonat ersetzt. Die Fe₅₀Pd₅₀-Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 11 nm waren ferromagnetisch und in organischen Lösungsmitteln löslich.

Eine erfolgreiche Synthese von superparamagnetischen CoPt-Partikeln wurde in der gleichen Arbeit von Chen und Nikles vorgestellt¹²¹. Co(CO)₃NO wurde bei hoher Temperatur zersetzt, gleichzeitig wurde Pt(acac)₂ mit 1,2-Hexadecandiol reduziert. Es bildeten sich Co₂₅Pt₇₅ und Co₄₈Pt₅₂ mit Teilchendurchmesser von 3 bis 10 nm.

Dieselben Autoren haben das Polyolverfahren für die Herstellung von 3,5 nm großen trimetallischen Partikeln Fe_xCo_yPt_{100-x-y}¹²² und FePtAg¹²³ angewendet. Es wurden Schichten präpariert und deren magnetische Eigenschaften temperaturabhängig untersucht.

Eine kürzlich publizierte Methode für die Synthese von Pt@Fe₂O₃-Nanopartikeln unterscheidet sich dadurch, dass die Reduktion des Pt-Kerns und dessen Beschichtung mit einer magnetischen Hülle durch thermische Zersetzung von Fe(CO)₅ nacheinander erfolgte¹²⁴. Die entstandene metallische Eisenhülle oxidierte vollständig, so dass mittels XPS und TEM die Bildung von Eisen(III)-Oxid festgestellt wurde.

1.2.5 Transmetallation

Park und Cheon⁸⁸ haben 2001 über ein neues Verfahren für die Herstellung bimetallische Nanosysteme sowohl von Legierungen, als auch von Kern-Hülle-Strukturen berichtet. Sie nannten es „Transmetallation“. Schematisch ist die von Park und Chen vorgeschlagene Route in Abb. 1.4 gezeigt.

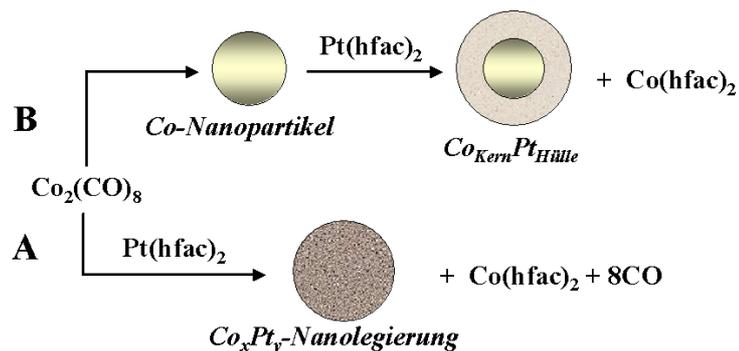


Abb. 1.4: Syntheserouten nach⁸⁸ für die Herstellung bimetallischer Nanopartikel durch Transmetallation.

In der Syntheseroute A (Abb. 1.4) wurden Co_1Pt_3 - und Co_1Pt_1 -Legierungspartikel durch die thermische Zersetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Toluol in Gegenwart von Platinhexafluoracetylacetonat ($\text{Pt}(\text{hfac})_2$) und Ölsäure als Stabilisator hergestellt. Das Platinsalz wurde während der Reaktion vom Co-Karbonyl reduziert. Das dadurch entstandene metallische Pt wurde in eine Legierung mit Kobalt übergeführt. Die Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 1,9 nm wiesen eine schmale Größenverteilung auf.

Die CoPt-Partikel mit Kern-Hülle-Struktur wurden nach dem Syntheseweg B zweistufig so hergestellt, dass zuerst Kobalt-Partikel durch thermische Zersetzung entstanden. Deren Oberflächenatome reduzierten anschließend $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ und die Co-Teilchen wurden dabei von einer metallischen Pt-Hülle umgeben. Als Lösungsmittel wurde Nonan benutzt, als Stabilisator das langkettige Dodecanisocyanid. In diesem Verfahren wurde jedes 6,33 nm große, als Edukt benutzte, Co-Teilchen in ein Partikel mit einem Durchmesser von 6,4 nm umgewandelt, das einen Co-Kern mit 4,75 nm Durchmesser und eine 1,82 nm dicke Pt-Hülle aufwies.

Ein ähnliches Verfahren¹²⁵ zur Herstellung ein- und mehrmetallischer magnetischer kolloidaler Partikel (Fe, Co, Ni, FeCo), deren Oberfläche mit Edelmetallen (Pd, Ag, Pt, Au) bedeckt sind, wurde bereits patentiert.¹²⁶ Die vor Korrosion geschützten Partikel mit einer Größe von weniger als 20 nm sind dadurch erhältlich, dass man zu einem $\text{N}^+(\text{Octyl})_4$ -stabilisiertem Kolloid eine Edelmetallsalzlösung zugibt. Dabei findet eine Redoxreaktion statt, die in Gleichung (1.1) am Beispiel von Co-Teilchenoberflächen beschrieben wird:



Als Lösungsmittel kann man hierbei Aliphate, Aromaten oder Ether benutzen.

Bönnemann et. al. schlagen ein zweites Verfahren¹²⁶ vor, indem sie beabsichtigen, das Edelmetallsalz an der Oberfläche eines magnetischen Partikels mit einem starken Reduktionsmittel zu behandeln. Geeignete Reduktionsmittel könnten Hydride der Elemente der

Hauptgruppen 1 bis 3 des Periodensystems der Elemente, komplexierte Hydride dieser Elemente oder die entsprechenden Tetraalkylammoniumhydride sein. Auch metallorganische Verbindungen der Hauptgruppen 1 bis 4 des Periodensystems können verwendet werden.

1.3 Über Magnetismus

In ferromagnetischen Materialien sind die einzelnen magnetischen Momente der Atome unterhalb der Curie-Temperatur gekoppelt, parallel angeordnet und bilden in der Summe das makroskopische magnetische Moment. Dabei beobachtet man eine schwache bis verschwindend kleine Magnetisierung der Proben, was durch Bildung von Weiss'schen Domänen erklärt wird. Innerhalb einer Domäne sind alle Momente homogen magnetisiert. Durch die Domänen wird die Streufeldenergie verringert, was das Material in einen energetisch günstigeren Zustand bringt.

Für Partikel unter einem kritischen Durchmesser D_c (Abb. 1.5) ist die Energie zur Erzeugung einer Domänenwand größer als der nach Bildung der Domänenwand gewonnene Energiebetrag. Die Domänenstruktur der Teilchen ist dann nicht mehr günstig. Jedes Partikel beginnt, sich als Einzeldomäne zu verhalten. D_c ist von der Form der Partikel sowie vom Material abhängig. Die Abschätzung von D_c für sphärische Teilchen aus Kobalt, Eisen und Nickel ergab jeweils 70 nm, 14 nm und 55 nm¹⁴⁴. Für Partikel mit hoher Formanisotropie kann der kritische Durchmesser deutlich größer sein.

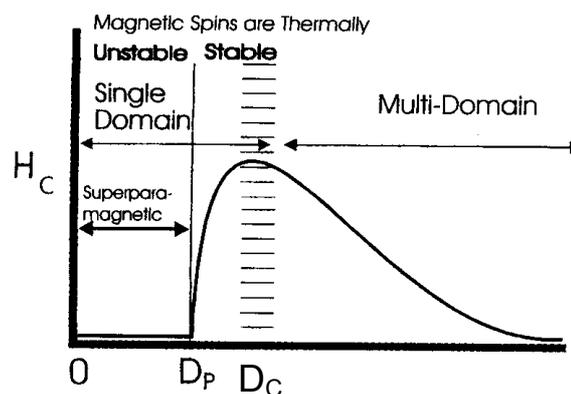


Abb. 1.5: Qualitatives Schema der Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_c von der Partikelgröße¹⁴⁵.

Mit der Verkleinerung der Partikeldimensionen tritt ein weiterer Effekt auf. Unterhalb einer kritischen Kristallgröße reicht die thermische Energie kT aus, um das magnetische Moment der kleinen Partikel aus seiner Orientierung auszulenken. Eine stabile Ausrichtung des magnetischen Moments ist nicht mehr möglich. Sie fluktuiert. Man nennt dieses Verhalten

Superparamagnetismus. Der Übergang zu einem superparamagnetischen Zustand hängt lediglich von der Größe der Partikel und ihrer Wechselwirkung untereinander ab.

Die Bedingung für den Superparamagnetismus beschreibt Gleichung (1.1)¹⁴⁴:

$$KV = 25k_B T \quad (1.1)$$

K ist die Anisotropiekonstante, V ist das Partikelvolumen, T ist die Temperatur und k_B ist die Boltzmann-Konstante.

Die kritische Temperatur, unter der die Teilchen eines Materials superparamagnetisch werden, nennt man Blocking-Temperatur (T_B). Diese wird durch die Gleichung (1.2) beschrieben:

$$T_B = KV / 25k_B \quad (1.2)$$

Setzt man den typischen Wert der Anisotropiekonstante für kubisch flächenzentriertes Kobalt (fcc-Co) $K=2,7 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ oder für hexagonal dicht gepacktes Kobalt (hcp-Co) $K=5,0 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ sowie das Volumen der unterschiedlich großen Nanopartikel ein, ergibt sich die in Abb. 1.6 dargestellte Abhängigkeit von T_B vom Teilchendurchmesser.

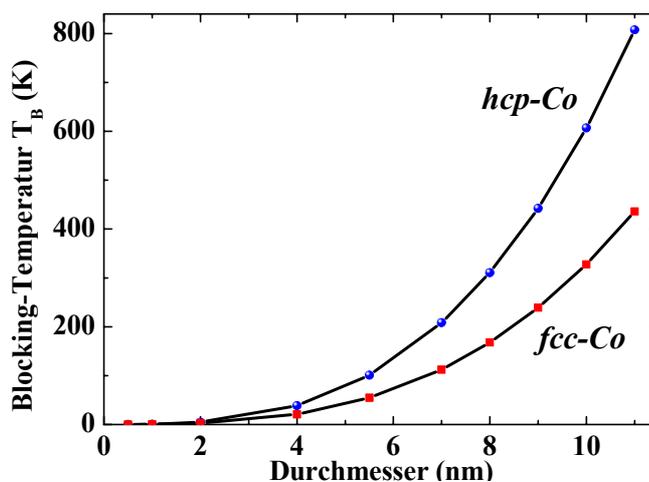


Abb. 1.6: Blocking-Temperatur für verschiedene Teilchendurchmesser von fcc-Co und hcp-Co.

Unterhalb von T_B treten Koerzitivität H_C und Remanenz M_{Rem} auf, deren Werte zusammen mit der Sättigungsmagnetisierung M_{sat} aus feldabhängigen Messungen der Magnetisierung z.B. mittels SQUID-Magnetometrie gewonnen werden. Eine Hysteresekurve ist schematisch in Abb. 1.7 dargestellt. Der Schnittpunkt der Magnetisierungskurve mit der Ordinate wird als Remanenz M_{Rem} eines Ferromagneten, der Schnittpunkt mit der Abzisse als Koerzitivfeldstärke H_C bezeichnet. Das maximale magnetische Moment, welches ein magnetisches Objekt erreichen kann, ist die Sättigungsmagnetisierung M_{sat} .

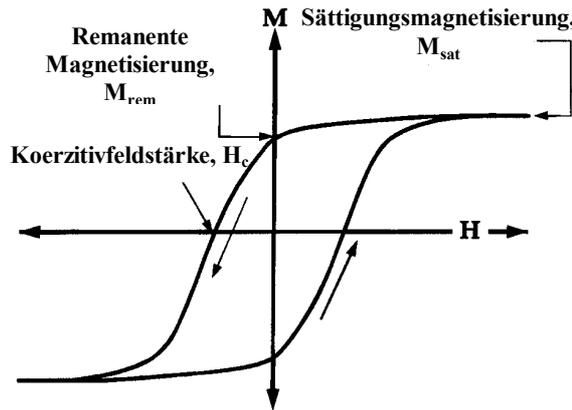


Abb. 1.7: Schematische Darstellung einer magnetischen Hystereseschleife. Die Magnetisierung M ist in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld H dargestellt.

Oberhalb der Blocking-Temperatur T_B fluktuieren die magnetischen Momente. Es lassen sich Magnetisierungskurven aufnehmen, die jedoch durch das Fehlen einer Hysterese charakterisiert sind und mit einer Langevin-Funktion beschreiben werden können^{17;144}:

$$\frac{\bar{m}}{m} = L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\mu_0 m H}{k_B T} \quad (1.3)$$

m ist das durchschnittliche magnetische Moment des Systems in Richtung der Feldstärke H , μ_0 ist die magnetische Permeabilität des Vakuums, k_B ist die Boltzmann-Konstante und T ist die Temperatur.

Berücksichtigt man, dass $m = VM_{\text{Sat}}$ und $\frac{\bar{m}}{m} = \frac{M}{M_{\text{Sat}}}$, wobei V das Volumen eines einzelnen

Partikels und M_{Sat} die Sättigungsmagnetisierung sind, erhält man

$$M(H) = M_{\text{Sat}} L\left(\frac{M_{\text{Sat}} V H}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

Abweichungen von der Langevin-Funktion ergeben sich u.a. dann, wenn zwischen den Teilchen eine erhebliche Wechselwirkung besteht oder die Partikel kein einheitliches Volumen besitzen. Wenn es eine Größenverteilung der Partikel gibt, wird die experimentelle Magnetisierungskurve eine Überlagerung der Magnetisierungskurven der einzelnen Teilchengrößenfraktionen darstellen. Die Anfangsmagnetisierung wird dabei gegenüber der Anwesenheit der großen Teilchen empfindlich, während der Bereich in der Nähe der Sättigungsmagnetisierung von den kleinen Teilchen beeinflusst wird¹⁴⁴.

Oberhalb von T_B zeigt die Suszeptibilität zunehmend polydispersives Verhalten mit abnehmender Temperatur, das auf zunehmende Dominanz der Anisotropie und nicht mehr vernachlässigbare Wechselwirkung der Teilchen untereinander zurückgeführt wird.

Zusätzliche Wechselwirkungen sind zu erwarten, wenn die Umgebung von ferromagnetischen Teilchen antiferromagnetisch ist. Aufgrund des so genannten „Exchange Bias“-Effektes, dessen Ursachen bis heute kontrovers diskutiert werden, dürften sich die Magnetisierungskurven in charakteristischer Weise verschieben.

1.4 Magnetisches Verhalten von Oberflächen, Grenzflächen und Nanosystemen

Die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern sind heutzutage zu einem großen Teil untersucht und verstanden. Geht man jedoch zu mesoskopischen Systemen über, so unterscheiden sich die Eigenschaften unter Umständen deutlich von denen des ausgedehnten Festkörpers. Je mehr die Dimensionen oder die Geometrie eingeschränkt werden, desto mehr weicht das Verhalten ab, da Oberflächen- und Randeffekte aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung der Nanopartikel dominieren. In Abb. 1.8 sind die Nanopartikel verschiedener Form dargestellt. Die Anzahl der unmittelbaren Nachbaratome von Oberflächenatomen von 3 bis 9 ist deutlich niedriger als für die Volumenatome (12). Jedes der niedrigkoordinierten Oberflächenatome besitzt eine nicht abgeschlossene Elektronenschale und trägt dadurch zu einem deutlich höheren magnetischen Moment bei als im makroskopischen Festkörper.

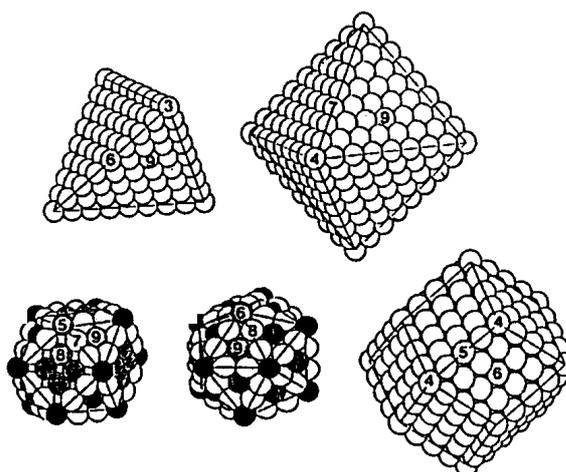


Abb. 1.8: Nichtäquivalente Oberflächenstellen der Nanopartikel verschiedener Form¹⁴⁶. Die Ziffern zeigen die Anzahl von 3 bis 9 von unmittelbaren Nachbaratomen.

In Abb. 1.9a, b sind berechnete sowie gemessene Werte der magnetischen Spin- und Bahnmomente verschiedener Kobaltsstrukturen in Abhängigkeit von der mittleren

Koordinationszahl aufgetragen¹⁴⁶. Man sieht deutlich die Tendenz der Verkleinerung der magnetischen Momente mit Erhöhung der Koordinationszahl d.h. der Größe des Systems.

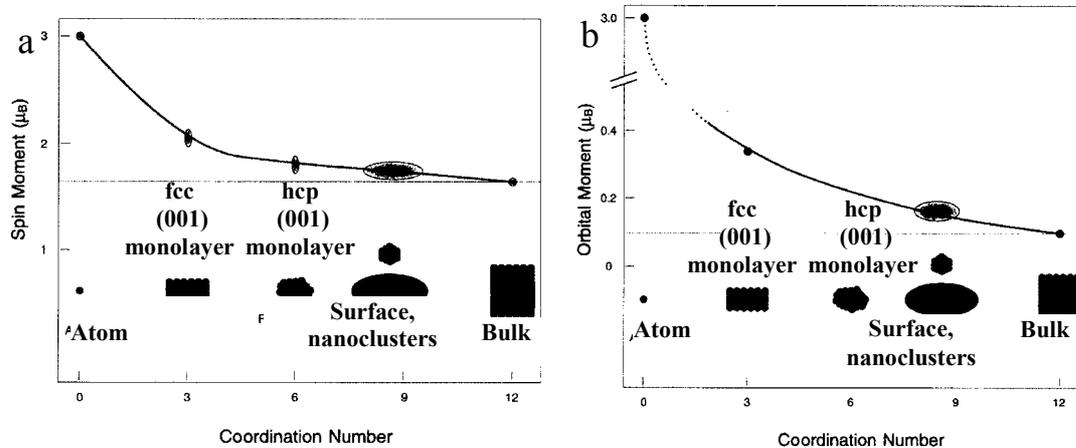


Abb. 1.9: Magnetisches Spin- (a) und Bahnmoment (b) von Co-Clustern als Funktion der mittleren Koordinationszahl¹⁴⁶.

Es ist aber wichtig zu betonen, dass das Bahnmoment nicht einfach dem Spinmoment folgt. Das Verhältnis Bahnmoment zu Spinmoment m_L/m_S ist nämlich von der Atomstruktur, der Größe des System sowie der Koordinationszahl abhängig. Der Verlauf von m_L/m_S ist am Beispiel unterschiedlich dicker Kobalt-Schichten in Abb. 1.10 gezeigt.

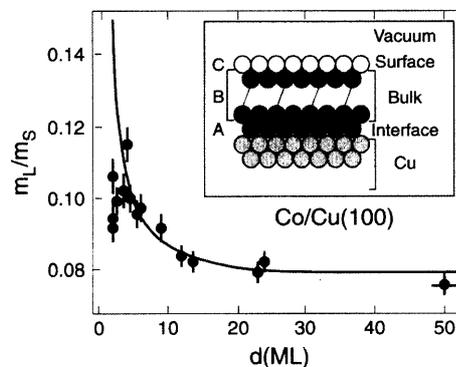


Abb. 1.10: Das mittels Röntgenzirkulardichroismus bestimmte Verhältnis m_L/m_S in Abhängigkeit von Schichtdicke der auf Cu (100) gelagerten Co-Monolagen¹⁴⁶ sowie die theoretische Anpassung mit Berücksichtigung von drei unterschiedlichen μ_L/μ_S -Werte: für Co/Cu-Grenzfläche (Lage A), Co-Oberfläche (Lage C) und restliche Lagen (B).

Sowohl theoretische Rechnungen als auch experimentelle Ergebnisse ergeben ferro- oder superparamagnetisches Verhalten für kleine Cluster aus Metallen, die als Festkörper keinen Ferromagnetismus aufweisen. Unter anderem wurden freie Cluster aus Rhodium sowie Ruthenium und Palladium untersucht¹⁴⁷.

Für die Untersuchung des Magnetismus der Grenz- und Oberflächen wurde eine Reihe von Methoden entwickelt. Dafür werden u.a. SQUID-Magnetometrie, Magneto-optischer Kerr-

Effekt sowie Röntgenzirkulardichroismus, magnetische Kraftmikroskopie und Photoemissions-elektronmikroskopie verwendet.

1.5 Struktur und magnetische Eigenschaften von Kobalt

Lange waren nur zwei Kristallstrukturen von metallischem Kobalt bekannt: hexagonal dicht gepacktes (hcp) und kubisch flächenzentriertes (fcc) (Abb. 1.11 a, b). Beide Phasen können bei Raumtemperatur koexistieren, die fcc-Struktur ist jedoch oberhalb von 450 °C thermodynamisch stabiler, während die hcp-Phase bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt ist. Bei kolloidalen Partikeln allerdings scheint die fcc-Struktur selbst unterhalb der Raumtemperatur energetisch günstiger zu sein. Für dünne Schichten wurde eine kritische Dicke von 5 nm gefunden, oberhalb der der Übergang von fcc- zu hcp-Co stattfindet¹⁴⁸.

D.P. Dinega und M.G. Bawendi haben 1999 über eine neue, sogenannte ϵ -Phase von Kobalt berichtet^{55;56}. Diese Struktur ist kubisch und ähnelt einer Hochtemperaturphase von Mangan, dem β -Mn. Ein Modell der Elementarzelle von ϵ -Co ist in Abb. 1.11 c zu sehen. Die neue Kobaltphase ist unter Standardbedingungen metastabil. Beim Erhitzen auf 300 bzw. 500 °C wandelt sie sich vollständig in die bekannte hcp- bzw. fcc-Phase um. Diese Umwandlung ist irreversibel, so dass nachfolgendes Abkühlen nicht mehr zurück zur ursprünglichen Struktur führt.

Bis heute ist die ϵ -Struktur nur für die durch nasschemische Verfahren hergestellten Nanopartikel bekannt. Die feste Koordination von Ligandenmolekülen (TOPO^{48;55;56}, Alkylphosphanen^{76;77}) an den Flächen des wachsenden Kristalls und an gelösten Kobaltatomen ist die Ursache für die geänderten energetischen Bedingungen beim Kristallwachstum, die die neue, weniger dichte Phase von Kobalt begünstigen⁵⁶.

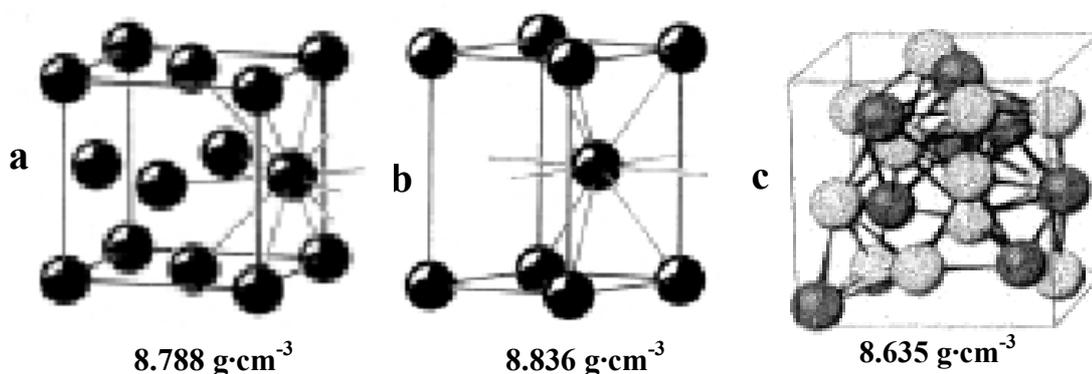


Abb. 1.11: Elementarzellen der verschiedenen Kobaltstrukturen: flächenzentriert kubische (a), hexagonale (b) und ϵ -Co⁵⁵(c) sowie deren Dichten.

Das magnetische Moment von Kobalt wird von Elektronen aus der nicht aufgefüllten 3d-Schale hervorgerufen. Die 3d-Elektronen sind delokalisiert und müssen als Bandelektronen angesehen werden. Die Delokalisierung führt beim Magnetismus zum Beispiel dazu, dass das magnetische Moment Werte annehmen kann, die nicht mit dem magnetischen Moment des isolierten Atoms übereinstimmen. Da das magnetische Moment im Kobalt durch die Bandstruktur bestimmt wird, ist es einsichtig, dass die Struktur des Festkörpers einen wesentlichen Einfluss auf den Magnetismus des Kobalts ausübt. So ist die hcp-Phase mit anisotroper, hoher magnetischer Koerzitivität die für Permanentmagnetanwendungen (z.B. Aufnahmemedien) bevorzugte Struktur. Dagegen eignet sich die höhersymmetrische fcc-Phase mit niedriger Koerzitivität eher für weiche magnetische Anwendungen.

Die kristallografische Struktur des Materials bestimmt die magnetokristalline Anisotropie, die daraus folgt, dass sich die magnetischen Dipolmomente bevorzugt entlang bestimmter Gitterebenen anordnen. Diese Tatsache hat neben der Formanisotropie und Ensembleeffekte einen entscheidenden Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Nanoteilchen. Die Auswirkung des Anisotropiefeldes für die Magnetisierungskurven von Einkristallen des Kobalts und Nickels ist in Abb. 1.12a, b gezeigt¹⁴⁹.

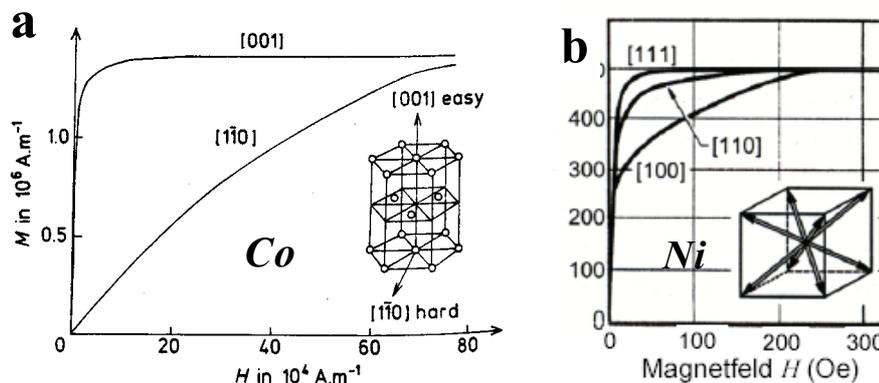


Abb. 1.12: Magnetisierungskurven für Einkristalle aus hcp-Kobalt (a) und fcc-Nickel (b)¹⁴⁹.

Hcp-Co hat die höchste magnetokristalline Anisotropie. Aufgrund seiner hexagonalen Kristallsymmetrie lässt sich Kobalt nur entlang der c-Achse in [001]-Richtung (Abb. 1.12) bevorzugt magnetisieren. Das kubisch-flächenzentrierte (fcc) Nickel mit seinen vier Vorzugsrichtungen entlang der [111]-Ebenen weist eine sehr geringe Anisotropie auf. Die gleichen Eigenschaften sind von fcc-Kobalt zu erwarten. Die gleichen Messungen an ϵ -Kobalt sind nicht vorhanden, weil es, wie oben erwähnt wurde, nur in Nanometergröße hergestellt werden kann.

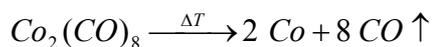
2 Experimentaltteil

2.1 Synthese von Nanopartikeln

Die Synthesen wurden in einem mit Rückflusskühler und Schutzgasröhre ausgerüsteten Dreihals-Rundkolben durchgeführt. Ein Ölbad wurde für die Erwärmung benutzt. Um möglichen Oxidationsprozessen vorzubeugen, wurden alle Co-haltenden Kolloide unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre hergestellt. Das zum Waschen verwendete Ethanol (EtOH) sowie alle Reaktionslösungsmittel wurden mindestens 30 Minuten vor der Verwendung mit Stickstoff durchströmt.

2.1.1 Synthese von Co-Kolloiden

Kobalt Partikel wurden nach einer in der Literatur^{45;58} beschriebenen Methode durch thermische Zersetzung von Kobaltcarbonyl hergestellt. Dabei findet die Reaktion statt:



30 ml Diphenylether (DPE), 2 mmol (0,64 ml) Ölsäure und 2 mmol Tributylphosphin (TBP) wurden auf 200 °C* erhitzt. 684 mg (2 mmol) Kobaltcarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden bei 60 °C in 10 ml DPE gelöst und in die die Stabilisatoren enthaltende Lösung bei 200 °C eingespritzt. Die Mischung wurde 15 Minuten unter ständigem Rühren gekocht und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die magnetischen Teilchen wurden nach Zugabe des EtOH mit dem Magnetfeld eines Stabmagneten separiert und in Toluol wieder dispergiert. Zur Erzielung einer schmalen Teilchengrößenverteilung wurde eine Fraktionierung mit EtOH¹⁵⁰ durchgeführt. Drei Sorten kolloidaler Co-Lösungen mit mittleren Partikelgrößen von 10 nm, 8 nm und < 8 nm wurden hergestellt.

Für die Herstellung von 5,5 nm großen Co-Teilchen wurde das gleiche Verfahren unter Verwendung von Trioctylphosphin (TOP) anstelle von TBP benutzt.

Zwecks weiterer Beschichtung mit einem Edelmetall zur Herstellung von Co-Kern/Edelmetall-Hülle-Partikeln (siehe Kapitel 2.1.4) wurden die Kobalt-Kolloide durch thermische Zersetzung von Kobaltcarbonyl in Gegenwart von Ölsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ und Oleylamin

* Hier und weiter ist die Temperatur vom Ölbad angezeigt

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol synthetisiert. Das Verhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /Stabilisatoren und Ölsäure/Oleylamin betrug dabei jeweils 1/1.

2.1.2 Präparation von Kobalt-Proben für magnetische Messungen

Für die magnetischen Messungen wurden die Co-Partikel auf ein oxidiertes Si-Substrat aufgebracht, indem die kolloidale Suspension aufgetropft und anschließend das Toluol verdampft wurde. In einer kombinierten Aufdampf- und Sputteranlage der Firma Telemark (Basisdruck $5 \cdot 10^{-7}$ mbar) wurde dann eine 11 nm dicke Silber- bzw. Platinschicht mittels Elektronenstrahlverdampfers aufgebracht. So wurden Kobaltteilchen unterschiedlicher Größe (10 nm, 8 nm sowie 5,5 nm) mit einer Edelmetallmatrix umschlossen, was das Eindringen von Sauerstoff und anschließende Oxidation des Kobalts verhindern sollte.

2.1.3 Herstellung von AgCo-Partikeln

Die typischerweise verwendete Vorschrift lautet wie folgt: 0,05 g (0,127 mmol) wasserfreies AgClO_4 , 92 μl Ölsäure, 176 μl Tridodecylamin (TDA) wurden in 10 ml Toluol gelöst und auf $142 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. 3,6 ml einer Lösung 0,17 g (0,5 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Toluol wurden zugegeben. Die Mischung wurde 45 Minuten bei $142 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ unter ständigem Rühren gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden ca. 20 ml EtOH zur Reaktionslösung gegeben. Die magnetischen AgCo-Teilchen wurden mittels des Magnetfelds eines Stabmagneten gesammelt und wieder in Toluol dispergiert. Auf diese Weise wurden kolloidale AgCo-Partikel mit 45 at.% Kobalt hergestellt. Um den Gehalt von Co in den bimetallischen Partikeln zu variieren, wurde in identischen Experimenten das Verhältnis von AgClO_4 zu Co-Karbonyl sukzessive von 1/6 bis 1/1 geändert.

Wirkung verschiedener Stabilisatoren u.a. Oleylamin, Octansäure, TOP sowie Einfluss der Temperatur und Reaktionszeiten wurden untersucht.

2.1.4 Beschichtung von Kobalt mit einem Edelmetall

Die Versuche, Kobalt-Partikel mit einem Edelmetall zu beschichten, erfolgten durch den Transmetallationsprozess sowie durch Reduktion von Edelmetallsalz in Gegenwart von 8 nm großen mit Ölsäure/Oleylamin stabilisierten Kobaltpartikel (Kapitel 2.1.1). Konzentration der Reagenzien sowie Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer wurden variiert. Die Reaktionsbedingungen sind im Folgendem tabellarisch dargestellt.

Tabelle 2.1: Für die Herstellung der mit einem Edelmetall beschichteten Kobalt-Partikel verwendete Reaktionsbedingungen.

| Verfahren | Verwendete Edelmetallverbindung und Reduktionsmittel | Co/Edelmetall | | T (° C) | | Dauer (St.) | |
|--|---|---------------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|
| | | min. Wert | max. Wert | min. Wert | max. Wert | min. Wert | max. Wert |
| Transmetallation | AgNO ₃ | 3,3/1 | 20/1 | 20 | 30 | 0,5 | 96 |
| | AgClO ₄ | 4/1 | 20/1 | 20 | 120 | | |
| | N ⁺ (Octyl) ₄ [AgBr ₂] ⁻ | 4/1 | 20/1 | 20 | 120 | | |
| | N ⁺ (Octyl) ₄ [AuCl ₄] ⁻ | 10/1 | 20/1 | 20 | 120 | | |
| Reduktion mittels NaBH ₄ , N ₂ H ₄ , LiB(C ₂ H ₅) ₃ H | AgNO ₃ | 1/1 | 20/1 | 20 | 50 | 0,5 | 1 |
| | AgClO ₄ | 2/1 | 20/1 | | | | |
| | N ⁺ (Octyl) ₄ [AgBr ₂] ⁻ | 4/1 | 20/1 | | | | |
| | N ⁺ (Octyl) ₄ [AuCl ₄] ⁻ | 4/1 | 20/1 | | | | |

In einem Transmetalationsverfahren wurden wasserfreies Silberperchlorat, wässrige und Alkohol-Lösungen von Silbernitrat sowie Silber- und Gold-haltige Komplexe N⁺(Octyl)₄[AgBr₂]⁻ bzw. N⁺(Octyl)₄[AuCl₄]⁻ ausprobiert. Die Toluol-Lösungen der Edelmetallkomplexe mit Tetroctylammoniumbromid (TOAB) wurden nach einer Methode von Brust et. al.¹⁵¹ synthetisiert.

In einem Reduktionsverfahren wurden sowohl wässrige Lösungen von NaBH₄ und Hydrazin als auch THF-Lösung von Super-Hydrid angesetzt.

2.1.5 Herstellung von Pt-Kolloiden

Ein weiteres Verfahren, das im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelt wurde, ist die Herstellung von kolloidalem Platin im Hinblick auf die mögliche weitere Beschichtung mit Kobalt zur Synthese von entsprechender Kern-Hülle-Struktur.

In einem Dreihals-Rundkolben (25 ml) wurde eine Lösung von 0,1 g (0,25 mmol) Platin(II)-acetylacetonat (Ptacac), 0,195 g (0,75 mmol) 1,2-Hexadecanediol (HDD), 80 µl Ölsäure (0,25 mmol) und 112 µl Oleylamin (0,375 mmol) in 10 ml DPE bei 205 °C eine Stunde lang gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und weiter verwendet. Um den Überschuss von HDD zu beseitigen, wurden in einigen Experimenten Pt-Partikel mit EtOH gewaschen und wieder in DPE gelöst.

In einem modifizierten Verfahren wurden Platin-Kolloide in Abwesenheit von HDD hergestellt.

In Tabelle 2.2 sind die verwendeten Konzentrationen der Reagenzien, die Ölbadtemperatur sowie die ermittelten mittleren Partikeldurchmesser aufgelistet.

Tabelle 2.2: Für die Herstellung von Pt-Kolloiden verwendete Reaktionsbedingungen sowie erzielter mittlerer Pt-Teilchendurchmesser.

| Probe Nr. | Ptacac, (10 ⁻² mol/l) | HDD, (10 ⁻² mol/l) | Konzentration der Stabilisatoren, (10 ⁻² mol/l) | | | | | T (°C) | D (nm) |
|-----------|----------------------------------|-------------------------------|--|------------|-----------|------|------|--------|------------|
| | | | Ölsäure | Octylsäure | Oleylamin | TOA | TOP | | |
| Pt1 | 1,28 | 3,87 | 1,15 | - | - | - | - | 205 | 1,3-3,1 |
| Pt2 | 2,54 | 7,75 | 1,15 | - | 1,70 | - | - | 205 | 2,2 |
| Pt3 | 2,54 | 7,75 | 2,29 | - | 3,40 | - | - | 205 | 2,0 |
| Pt4 | 2,54 | 7,75 | 2,29 | - | 3,40 | - | - | 185 | n.g. |
| Pt5 | 2,54 | 7,75 | 2,29 | - | - | 2,56 | - | 205 | 6,0 agreg. |
| Pt6 | 2,54 | 7,75 | 2,29 | - | - | - | - | 205 | 3,0 |
| Pt7 | 2,54 | 7,75 | 2,29 | - | 0,60 | - | - | 205 | 2,5 |
| Pt8 | 2,54 | 7,75 | 4,58 | - | - | - | 4,97 | 205 | 1,2 |
| Pt9 | 10,17 | 31,00 | 4,58 | - | 4,80 | - | - | 290 | 4,2 aglom |
| Pt10 | 2,54 | - | 2,29 | - | 3,40 | - | - | 190 | 1,7 |
| Pt11 | 2,54 | - | 2,29 | - | - | 2,56 | - | 190 | 2,1 |
| Pt12 | 5,08 | - | 4,58 | - | 6,80 | - | - | 190 | 1,7 |
| Pt13 | 5,08 | - | 4,58 | - | - | 4,60 | - | 205 | 2,5 |
| Pt14 | 2,54 | - | - | 1,53 | 3,40 | - | - | 190 | 1,8 |

Um den Durchmesser der Platin-Teilchen zu vergrößern, wurde zusätzlich zu den in Tabelle 2.2 angegebenen Reaktionsbedingungen die Keim-Wachstums-Methode verwendet. Zur Pt3-Lösung (Tabelle 2.2) wurde bei 100 °C eine Stammlösung von Ptacac mit bzw. ohne HDD, Ölsäure und Oleylamin zugegeben. Die Temperatur wurde bis zu 200°C erhöht. Umrühren und Erhitzen dauerten bei dieser Temperatur eine weitere Stunde.

Für die Charakterisierung des Platins mittels TEM und UV/Vis-Spektroskopie wurden die Pt-DPE-Lösungen mit Toluol im Verhältnis 1/100 gemischt.

2.1.6 Herstellung von Pt@Co-Nanopartikeln

Zu 2,5 ml einer Pt-Lösung aus Kapitel 2.1.5 in DPE (0,062 mmol Pt) wurde Stammlösung Co₂(CO)₈ in DPE (0,15 M) zügig zugegeben. Um die bimetallischen PtCo-Partikel mit unterschiedlich dicker Kobalt-Hülle herzustellen, wurde das Pt/Co₂(CO)₈-Verhältniss von 1/0,5 auf 1/4 sukzessiv gesteigert. Das Reaktionsgemisch wurde 40 Minuten bei 142 °C (Stabilisator Oleylamin) bzw. 205 °C (Stabilisator TOP bzw. TBP) gerührt. Die fertige Dispersion wurde auf

Raumtemperatur abgekühlt. Die Partikel wurden durch Zugabe von EtOH ausgefällt und durch Zentrifugieren abgetrennt. Die magnetischen Teilchen wurden dann getrocknet und in Toluol erneut dispergiert. Die erhaltene Lösung war dunkelbraun.

Es wurden sowohl die Pt/Kobaltcarbonyl- als auch Metall/Stabilisator-Verhältnisse variiert. Bei Verwendung eines Phosphins als Stabilisator war $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{TOP}=1/1$ und wurde in allen Versuchen konstant gehalten. $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Oleylamin}$ sowie $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Ölsäure}$ -Verhältnis wurden in einem Intervall von 2/1 bis 4,5/1 variiert. In einer Serie von Experimenten wurde die Stammlösung von Kobaltcarbonyl zur DPE-Pd-Lösung bei 100 °C zugegeben, und dann wurde die Temperatur auf 145 °C (ca. 2 °C/min) erhöht.

Tabelle 2.3: Reaktionsbedingungen bei der Kobalt-Beschichtung vom Platin

| Nr | Verwendete Paare von Stabilisatoren | Pt (10^{-2} mol/l) | Pt/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ | | $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Stabilisator}$ | | T (°C) | Dauer (min) |
|----|-------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------|--|-----------|-----------------|-------------|
| | | | min. Wert | max. Wert | min. Wert | max. Wert | | |
| 1 | TOP | 2,6 | 1/6 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 205 | 30 |
| | Ölsäure | | | | 2/1 | 4,5/1 | | |
| 2 | TBP | 2,6 | 1/4 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 205 | 30 |
| | Ölsäure | | | | 2/1 | 4,5/1 | | |
| 3 | Ölsäure | 2,6 | 1/6 | 1/1 | 2/1 | 4,5/1 | 142, 100-142 | 45 |
| | Oleylamin | | | | 2/1 | 4,5/1 | | |

2.1.7 Herstellung von kolloidalem Palladium

Für die Herstellung von Pd-Kolloiden wurde ein ähnliches Verfahren wie im Fall des Platins (Abschnitt 2.1.5) verwendet. Synthesen wurden sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Reduktionsmittel HDD durchgeführt. Die genauen Reaktionsbedingungen sowie mittleren Durchmesser und Form der erzielten Partikel sind in Tabelle 2.4 aufgelistet.

Tabelle 2.4: Reaktionsbedingungen bei der Herstellung von Pd-Kolloiden sowie mittlerer Durchmesser und Form von synthetisierten Teilchen. Für anisometrische (anisom.) Partikel wurde der Durchmesser nicht gemessen (n.g.).

| Probe Nr. | Pdacac (10^{-2} mol/l) | V (ml) | Ölsäure (10^{-2} mol/l) | Oleylamin (10^{-2} mol/l) | HDD (10^{-2} mol/l) | N ₂ -Spülung | T (°C) | D (nm) | Form |
|-----------|---------------------------|--------|----------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------|--------|-----------|---------|
| Pd1 | 2,46 | 10 | 2,28 | 3,40 | - | - | 150 | 6,6 | Kugel |
| Pd2 | 4,92 | 5 | 2,28 | 3,40 | 7,70 | +, - | | n. g. | anisom. |
| Pd3 | 4,92 | 5 | 2,28 | 3,40 | - | - | | 7,2 | Kugel |
| Pd4 | 4,92 | 5 | 4,56 | 6,80 | - | - | | 3,9 | Kugel |
| Pd5 | 4,92 | 5 | 2,28 | - | 7,70 | - | | 2,8 + 8,4 | anisom. |
| Pd6 | 4,92 | 5 | 4,56 | 6,80 | - | + | | n. g. | anisom. |
| Pd7 | 6,15 | 4 | 2,28 | 3,40 | - | - | | 5,7 | Kugel |
| Pd8 | 6,15 | 4 | 4,56 | 3,40 | - | - | | 5,0 | Kugel |

| | | | | | | | | | |
|------------|------|---|------|------|---|---|-----|---------|-------|
| Pd9 | 6,15 | 4 | 2,28 | 3,40 | - | - | 140 | 3,6-7,0 | Kugel |
|------------|------|---|------|------|---|---|-----|---------|-------|

2.1.8 Herstellung von PdCo-Nanopartikeln

Für die Herstellung von bimetallic PdCo-Partikeln wurden die reinen Pd-Kolloide aus Kapitel 2.1.7 als Edukte benutzt. Die verwendeten Konzentrationen der Reagenzien sowie die Reaktionstemperatur sind in Tabelle 2.5 und Tabelle 2.6 angegeben.

Beschichtung von Palladium erfolgte mittels des gleichen, in Kapitel 2.1.6 für die Herstellung der Pt@Co-Partikel beschriebenen Verfahrens. Es wurde 0,15 M Stammlösung von Kobaltcarbonyl in DPE verwendet. Das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /Phosphin-Verhältnis von ungefähr 1/1 wurde in allen Versuchen konstant gehalten. Das Verhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /Ölsäure wurde von 1/1 bis 3/1 variiert.

Tabelle 2.5: Die Reaktionsbedingungen bei der Beschichtung von Palladium in Gegenwart von Ölsäure/Oleylamin als Stabilisator sowie das Ergebnis.

| Proben Nr. | Pd aus Tabelle 2.4 | Pd (mol) | V (ml) | $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (10^{-4} mol) | Stabilisator (10^{-4} mol) | | | T (°C) | Erhaltene Partikel |
|------------|--------------------|---------------------|--------|---|-------------------------------|-----------|------|---------------|--------------------|
| | | | | | Ölsäure | Oleylamin | HDD | | |
| 1 | Pd7 | $6,5 \cdot 10^{-5}$ | 2,5 | 1,32 | 0,29 | 0,3 | - | 145 | Co, Pd |
| 2 | Pd7 | | | 1,32 | 0,57 | 0,6 | 1,16 | | Pd@Co |
| 3 | Pd7 | | | 1,32 | 0,57 | 0,6 | 1,93 | | Pd, Co, Pd@Co |
| 4 | Pd1 | | | 1,32 | 0,57 | 0,6 | 1,93 | | Pd@Co, Co |
| 5 | Pd7 | | | 2,50 | - | - | - | | Pd, Co |
| 6 | Pd7 | | 1,25 | 2,50 | - | - | 1,39 | Co, Pd, Pd@Co | |
| 7 | Pd7 | | 2,5 | 2,50 | - | - | 1,93 | Pd@Co | |
| 8 | Pd1 | | | 2,50 | - | - | 1,93 | Pd@Co, Co | |
| 9 | Pd7 | | | 2,50 | - | - | 1,93 | 105-150 | Pd@Co |
| 10 | Pd7 | | | 1,32 | - | - | 1,93 | Pd@Co, Co | |

Bei der Verwendung von Stabilisatoren Ölsäure/Oleylamin wurde in zwei unterschiedlichen Temperaturregimen gearbeitet. Stammlösung von Kobaltcarbonyl wurde entweder bei 145 °C zur DPE-Pd-Lösung zugegeben oder bei 105 °C mit ausschließendem Erhitzen des Gemisches auf 145 °C (ca. 2 °C/min). Die Beschichtung von Pd-Kolloiden wurde sowie in Gegenwart als auch in Abwesenheit von HDD durchgeführt.

Tabelle 2.6: Reaktionsbedingungen bei der Beschichtung von Palladium in Gegenwart der Stabilisatoren Ölsäure/TOP (TBP) sowie die Sorte von erhaltenen Partikeln .

| Proben Nr. | Pd aus Tabelle 2.4 | Pd (mol) | V (ml) | Co ₂ (CO) ₈ (10 ⁻⁴ mol) | Stabilisator (10 ⁻⁴ mol) | | T (°C) | Erhaltene Partikel |
|------------|--------------------|-----------------------|--------|--|-------------------------------------|----------|--------|--------------------|
| | | | | | Ölsäure | TOP | | |
| 1 | Pd4 | 6,15·10 ⁻⁵ | 1,25 | 2,50 | - | 2,50 | 205 | Pd@Co, Co |
| 2 | Pd7 | | 2,5 | 2,50 | - | 2,50 | | Pd@Co, Co |
| 3 | Pd4 | | 2,5 | 1,02 | 0,54 | 0,97 | | Pd@Co |
| 4 | Pd4 | | 2,5 | 1,32 | 0,57 | 1,25 | | Pd@Co, Co |
| 5 | Pd4 | | 1,25 | 1,32 | 0,57 | 1,25 | | Pd@Co, Co |
| 6 | Pd4 | | 2,5 | 1,32 | 0,86 | 1,25 | | Pd@Co |
| 7 | Pd9 | | 2,5 | 1,32 | 0,86 | 1,25 | | Pd@Co |
| 8 | Pd9 | | 2,5 | 2,50 | 1,72 | 2,50 | | Pd@Co, Co |
| 9 | Pd4 | | 2,50 | 1,32 | 0,10 | 0,16 TBP | | Pd@Co |

2.1.9 Herstellung von kolloidalem Silber und dessen Beschichtung mit Kobalt

Um möglichst stabile monodisperse Kolloide zu synthetisieren, wurde die Synthese von Silber-Nanopartikeln mit verschiedenen Stabilisatoren und Reduktionsmitteln durchgeführt.

Die Herstellung von Silber erfolgte durch Zugeben einer Lösung von Reduktionsmittel zur Lösung von Silbersalz in Gegenwart von Stabilisatoren. Es wurden sowohl wässrige Lösungen von NaBH₄, als auch THF-Lösung von Super-Hydrid verwendet. Die Stabilisierung von Silber wurde durch die Gegenwart von Oleylamin, Ölsäure oder Dodecanthiol während des Reduktionsprozesses gesichert. Silbernitrat und Silberperchlorat wurden ausprobiert. Auf die Verwendung des Silberacetylacetonat wurde aufgrund seiner ungenügenden Lösbarkeit in organischen Lösungsmitteln sowie niedriger Zersetzungstemperatur (100 °C) verzichtet.

Die Beschichtung der Silber-Partikel mit Kobalt wurde in Toluol-Lösung bei 145 °C durchgeführt. Das Ag/Co₂(CO)₈-Verhältnis wurde von 1/0,5 bis 1/4 variiert, Metalle/Stabilisator von 1/0,5 bis 1/2.

2.1.10 Ordnung der Partikel in einem Magnetfeld

Für die Ordnung der AgCo-Partikel in einem äußeren Magnetfeld wurde die Hochfeldmagnetanlage der TU-Braunschweig mit einem 6 T Magnetfeld verwendet. Abb. 2.1

zeigt schematisch die Position einer Probe zwischen den Magneten. Als Substrate wurden mit 100 Å Kohlenstoff beschichtete Kupfer-TEM-Netze benutzt.

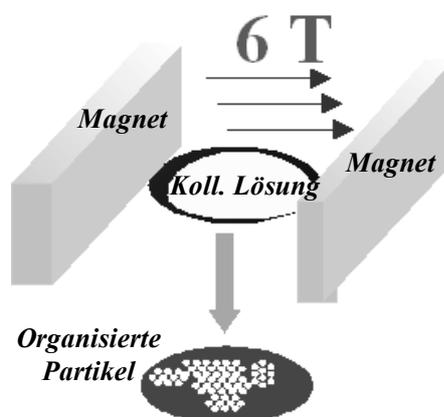


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer magnetfeldunterstützten Ordnung der Nanopartikel.

2.2 Chemikalien

Die für die Synthese benötigten Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung in der Form verwendet, in der sie von folgenden Herstellern bezogen wurden:

Aldrich: Oleylamin 70%, Ölsäure 99%, Octansäure, Tridodecylamin 85%, Silberperchlorat wasserfrei 99,9 %, Silbernitrat, 1,2-Hexadecandiol 90%, Diphenylether 99%, Dioctylether, Trioctylphosphine, Super-Hydrid $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ 1,0 M Lösung in THF, Hydrazin Hydrat 98 %, Tetraoctylammoniumbromid 99 %.

Alfa Aesar: Platin(II)-acetylacetonat, Palladium(II)acetylacetonat, Octacarbonyldikobalt ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$).

Merck: Toluol, Ethanol, Hexan, Dodecan, Kaliumbromid für Spektroskopie.

Strem: Octacarbonyldikobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

2.3 Untersuchungsmethoden

Die in dieser Arbeit synthetisierten kolloidalen Partikel wurden anhand verschiedener in diesem Kapitel vorgestellter Methoden hinsichtlich optischer, chemischer sowie magnetischer Eigenschaften detailliert untersucht.

2.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, HRTEM)

Das Bildentstehen im Transmissionselektronenmikroskop erfolgt durch die elastische Streuung der Primärelektronen an den Atomen der Probe (siehe Abb. 2.2). Voraussetzung dafür ist, dass die Probe dünn genug ist, um von dem Elektronenstrahl vollständig durchstrahlt zu werden¹⁵². Hierbei besteht die Möglichkeit, die Partikelgröße, Ultrastruktur und Größenverteilung zu ermitteln.

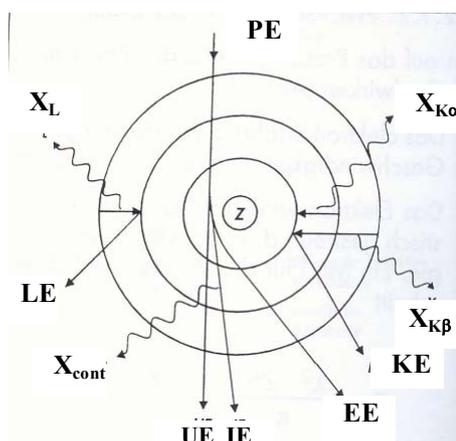


Abb. 2.2: Im TEM genutzte Wechselwirkung eines Primärelektrons PE des Elektronenstrahles mit einem Atom der Ordnungszahl Z in der Probe. Das PE verlässt das Atom entweder als ungestreutes Elektron UE, als elastisch gestreutes Elektron (IE) ohne Energieverlust oder inelastisch gestreutes Elektron mit Energieverlust (IE). Die an das Atom abgegebene Energie bewirkt entweder eine Bremsstrahlung X_{cont} oder die Ionisation des Atoms durch Herauslösen von einzelnen Elektronen aus den Energieschalen (KE, LE usw.). Die hierdurch freiwerdenden Plätze auf niederenergetischen Schalen werden von höherenergetischen Elektronen mit Ermittlung charakteristischer Röntgenstrahlung ($X_{K\alpha}$, $X_{K\beta}$, X_L usw.) eingenommen¹⁵³.

Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben wurden mit einem Philips CM12 Mikroskop (Hahn-Meitner-Institut, Berlin) bei 120 kV Beschleunigungsspannung gemacht.

Informationen über die Struktur der AgCo-Systeme wurde auch durch hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (HRTEM) an einem Berkeley ARM Mikroskop (Lawrence Berkeley Laboratory, USA) gewonnen.

Eine zusätzliche Möglichkeit der TEM, Elektronenbeugung an Kristalliten vorzunehmen und dadurch die Kristallstruktur der Probe aufzuklären, wurde durch Messungen an einem JEOL 3010 Mikroskop (Berkeley, USA) realisiert.

Für die Probenpräparation wurde typischerweise bis zu 1 μl einer zu untersuchenden kolloidalen Dispersion auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfer-Netz getropft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurden die TEM-Analyse durchgeführt.

Die Bestimmung der mittleren Größe der Kolloide und der Standardabweichung wurde mit einer Gauß-Funktion (Software Origin 6.0) realisiert:

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{\omega^2}} \quad (2.5)$$

Die schnellen Fourier-Transformationen (FFT) der TEM-Aufnahmen wurden mittels eines Scion Image Beta 4.02 Programm von Scion Corporation durchgeführt.

2.3.2 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)

Die EELS-Methode gründet auf dem Effekt, dass Elektronen bei der Wechselwirkung mit Materialien charakteristische Energiebeträge verlieren⁷⁸. Das Messprinzip ist in Abb. 2.3a schematisch dargestellt. Nach der Interaktion mit einer Probe spaltet ein Sektorfeldmagnet (SM) den Elektronenstrahl in Strahlen unterschiedlicher Energie auf. Vor dem Detektor werden mittels verschiebbaren Spalts Elektronen nach ihrem erlittenen Energieverlust separiert und eine Intensitätsverteilung des Elektronenstrahls wird gemessen (Abb. 2.3b). Die Identifizierung einzelner Atome der Probe gelingt durch Identifizierung der Energieverlustkanten, die charakteristischen Elektronenübergängen im Atom entsprechen.

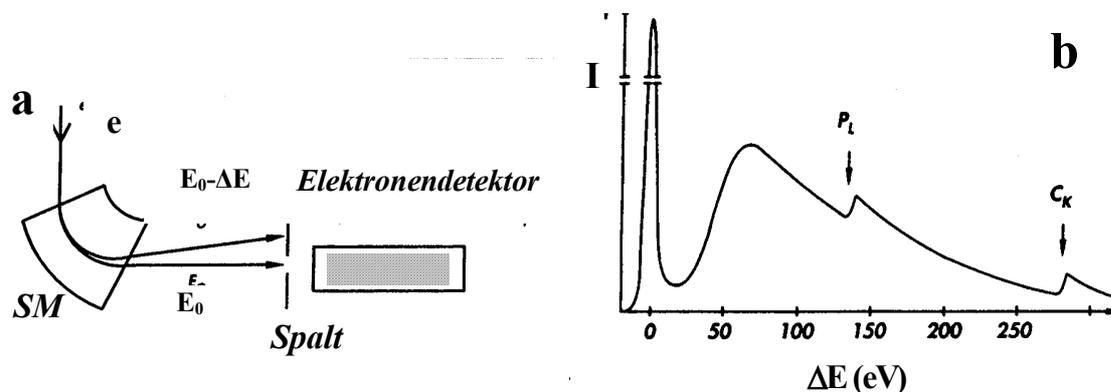


Abb. 2.3: Prinzip der EELS (a) sowie typischer Verlauf eines EEL-Spektrums (b)¹⁵³.

Die EELS-Untersuchungen wurden an einem JEOL 200CX (200 kV) Mikroskop durchgeführt, das mit einem Gatan 666 EELS Spektrometer ausgerüstet ist (Energieauflösung 2,0 eV).

Während der Messungen traten gewisse technische Schwierigkeiten auf, wie die Probendrift sowie Partikelkoaleszenz unter Einwirkung des hochenergetischen Elektronenstrahls. Diese fanden wegen der geringen Größe der Partikel statt und wurden durch mehrfache Messungen an verschiedenen Stellen derselben Probe sowie durch Präparation der Proben auf einem TEM-Netz mit durchlöcherter Kohlenstoff verringert.

2.3.3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzenanalyse (EDX)

Mittels der Energiedispersive Röntgenfluoreszenzenanalyse (EDX) ist es möglich, die Zusammensetzung der Partikel bezüglich der Elemente zu bestimmen. Die durch Elektronenbeschuss einer Probe angeregte charakteristische Röntgenstrahlung (siehe Abb. 2.2) wurde mittels eines EDAX-Analysators am Phillips CM12 Mikroskop detektiert. Das Verhältnis der Massenanteile $\omega_{A/B}$ zweier Elemente einer Probe folgt aus dem Verhältnis ihrer Röntgenintensitäten $I_{A/B}$:

$$\frac{\omega_A}{\omega_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.6)$$

$k_{A/B}$ ist ein materialabhängiger, bei gegebener Beschleunigungsspannung konstanter Proportionalitätsfaktor, der theoretisch oder experimentell bestimmt werden kann.

In Tabelle 2.7 sind die Kernübergänge einzelner Metalle, die bei EDX bestimmt wurden, zugeordnet.

Tabelle 2.7: Kernübergänge einzelner Metalle¹⁵⁴

| Kern-Übergänge (keV) | C | Cu | Co | Ag | Pt | Pd |
|----------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| $K_{\alpha 1}$ | 0,277 | 8,048 | 6,930 | 22,162 | 66,832 | 21,177 |
| $L_{\alpha 1}$ | - | 0,929 | 0,776 | 2,984 | 9,441 | 2,839 |
| $L_{\beta 1}$ | - | 0,949 | 0,791 | 3,151 | 11,068 | 2,990 |
| $M_{\alpha 1}$ | - | - | - | - | 2,051 | - |

Die Spektrenauswertung erfolgte mittels der zum EDAX-Analysator gehörigen Software.

Um eingehendere Informationen über die Zusammensetzung der kolloidalen AgCo-Partikel zu erhalten, wurde von jeder Probe eine Einzelpartikel-Analyse mittels HRTEM und EDX angefertigt. Am Philips CM200/FEG Mikroskop (Berkeley, USA) wurden solche Untersuchungen mit einer Energieauflösung von 0,9 eV und einer lateralen Auflösung von

0,1 nm durchgeführt. Am Philips CM12 Mikroskop waren diese Versuche allerdings aufgrund der geringeren Röntgenquantenausbeute der isolierten Partikel nicht möglich. Stattdessen wurden jeweils 3-5 Partikel gleichzeitig untersucht.

2.3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ist die klassische Methode zur Analyse von Kristallstrukturen, die auf der Beugung von γ -Strahlen an den Netzebenen eines Kristalls basiert. Die Interferenzbedingung wird durch die Bragg-Gleichung geliefert:

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

Wobei d Netzebenenabstand, θ der Winkel zwischen ein- und ausfallender Röntgenstrahlung und λ Wellenlänge ist.

Nach der sogenannten Scherrer-Formel gilt für die Peakbreite:

$$\tau = 0,9 \frac{\lambda}{\beta_{\tau} \cos \theta} \quad (2.8)$$

Dabei ist τ die Korngröße, β_{τ} in Bogenmaß angegebene Peakbreite in der Auftragung gegen 2θ , θ der Braggwinkel und λ die Röntgenwellenlänge.

Röntgenbeugungsmessungen wurden mit einem Diffraktometer D8 mit Gadds der Firma Bruker AXS mit Parallelstrahlgeometrie und CuK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) durchgeführt.

2.3.5 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Messungen wurden mit einem rechnergesteuerten PERKIN-ELMER 19-Spektrometer im Wellenlängenbereich von 250 bis 750 nm durchgeführt.

Quarzglasküvetten der Firma Hellma mit Schichtdicken von 10 mm wurden verwendet. Als Referenz im Zweistrahlmodus dienten die reinen Lösungsmittel.

2.3.6 Chemische Analyse

Die Zusammensetzung von Silber und Kobalt in bimetallischen AgCo-Kolloiden wurde u.a. mittels chemischer Analyse bestimmt. Dabei ließ man die Lösungsmittel verdampfen. Die organischen Stabilisatoren wurden durch zweistündiges Erhitzen der Proben bei $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt. Der kohlenstoffhaltige Rest wurde nacheinander mit einer Mischung konzentrierter Säuren (H_2SO_4 , HNO_3) und nachher Wasserstoffperoxyd bearbeitet. Der rosafarbene Niederschlag wurde in Wasser aufgelöst. Die Kobalt-Bestimmung wurde in citrathaltiger Lösung mit Nitroso-R-Salz spektroskopisch durchgeführt¹⁵⁵. Die Silber-Konzentration wurde nach Extraktion des Silbers in CCl_4 mit Dithizon spektroskopisch bestimmt¹⁵⁵.

2.3.7 Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie

Prozesse, die mit einer Wärmeabgabe einhergehen, lassen sich mit einer Differenzial-Thermoanalyse detektieren. Dazu gehören Phasenübergänge wie Phasenumwandlungen, magnetische Übergänge sowie Änderungen des Aggregatzustandes. Auch thermische Zersetzung oder Desorption bzw. Adsorption von Gasen lassen sich erfassen. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrie (TG) wurden mittels eines Geräts STA 449 C Jupiter der Firma Netzsch im Temperaturbereich von 25 bis 650 °C bei einer Heizrate von 10 °/min durchgeführt. Als Proben wurden eingedampfte AgCo-Kolloide verwendet.

2.3.8 Superconducting Quantum Interferometer Device (SQUID) Magnetometrie

Ein SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) ist ein universelles Gerät zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von magnetischen Proben. Das Gerät ist sehr empfindlich und kann auf der Fläche eines Quadratcentimeters magnetische Momente einer Monolage eines magnetischen Materials leicht detektieren.

Die Messungen wurden an den kolloidalen Lösungen und Partikeln durchgeführt, die durch Auftropfen und Eintrocknen des Kolloids auf ein oxidiertes Silizium-Substrat aufgebracht wurden.

2.3.9 Röntgenabsorptionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung

In der Röntgenabsorptionsspektroskopie nutzt man die Wechselwirkungen elektromagnetischer Strahlung mit Materie in Abhängigkeit von der Energie der verwendeten Strahlung. Der Bereich von etwa 10 bis 50 eV oberhalb der Absorptionskante wird als Nahkantenbereich (XANES) bezeichnet. Die Effekte, die in dieser Region des Absorptionsspektrums auftreten, bestehen aus Mehrkörper-Wechselwirkungen, Mehrfachstreuungseffekten, Verzerrungen der Wellenfunktion des angeregten Zustandes, Bandstrukturen usw.¹⁵⁶. Für ferromagnetische Materialien können neben der Lage von Vorzugsrichtungen der Magnetisierung eines Kristalls auch Rückschlüsse auf das Verhältnis von Spin- zu Bahn-Moment sowie auf Spin- und Bahnanteile am gesamten magnetischen Moment gewonnen werden¹⁵⁷. Eine Modifikation der XAFS, zirkular magnetischer Röntgendifferenzierung (XMCD) wird in diesem Fall verwendet. Das Prinzip des XMCD wird in dem nächsten Abschnitt vorgestellt.

Als Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) wird der Bereich von etwa 30 bis 100 eV oberhalb der Absorptionskante bezeichnet. Hier, im Gegensatz zur XANES, liegen primär Einfachstreuungseffekte vor. Aus den EXAFS-Spektren können strukturelle Parameter des

untersuchten Materials gewonnen werden, u.a. Bindungszustand und kristallographische Struktur der Elemente.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde monochromatische Synchrotronstrahlung des Strahlrohres D1011 am Max Lab (Lund, Schweden) verwendet. Die Proben wurden auf einem metallischen Mo- (Co- und AgCo-Partikel) oder einem oxidierten Si-Substrat (PtCo-Proben) durch Auftropfen des Kolloids und Eindampfen des Lösungsmittels hergestellt.

Um die Feinstruktur der Co-L_{2,3} und O-K-Kante zu detektieren, wurde das Röntgenabsorptionsspektrum im Photonenenergiebereich von 765-805 bzw. 500-575 eV mit nicht polarisiertem Licht mit einer Schrittweite von 0,05 eV aufgenommen. Die EXAFS-Spektren der Co-L₃-Kante wurden mit einer Schrittweite von 2 eV im Energiebereich von 740-1300 eV gemessen.

In Tabelle 2.8 sind die Energiebereiche, Schrittweiten sowie die Polarisation des Lichts der verschiedenen Absorptionmethoden zusammengefasst.

Tabelle 2.8: Energieintervalle und Polarisierungen der an den AgCo- und Pt@Co-Nanopartikel aufgenommenen Röntgenabsorptionsspektren.

| | Übersichtsspektren | EXAFS Co _{L3} -Kante | XANES | | XMCD Co _{L3, L2} |
|-----------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------|----------------|--------------------------------|
| | | | Co _{L3, L2} | O _K | |
| Photonenenergie (eV) | 200-1300 | 720-1300 | 765-805 | 500-575 | 740-840 |
| Licht | nicht polarisiert | | | | zirkular |
| Schrittweite (eV) | 2 | 2 | 0,05 | 0,05 | 0,2 |
| Anzahl der Spektren | 2 | 5 | 3 | 3 | 5 pro Polarisationsrichtung |

2.3.10 Röntgenzirkulardichroismus (XMCD)

Die magnetischen Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle u.a. Co werden im Festkörper fast ausschließlich durch ihre d-Valenzelektronen bestimmt (siehe z.B.^{146;158}). Die Austauschwechselwirkung führt zu einer Aufspaltung des 3d-Bandes in „spin up“- und „spin down“-Bänder. In ferromagnetischen Metallen ist das „spin up“-Band gegenüber dem „spin down“-Band energetisch abgesenkt, was zu einer stärkeren Besetzung der „spin down“-Zustände führt (Abb. 2.4).

Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus tritt dann auf, wenn sich der Röntgenabsorptionsquerschnitt einer magnetischen Probe für rechts- und links zirkular polarisierte Röntgenstrahlung ($h\nu$) unterscheidet. Die schematische Darstellung des XMCD ist in Abb. 2.4 veranschaulicht.

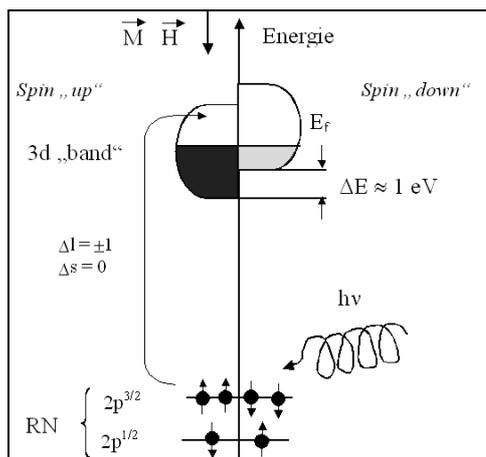


Abb. 2.4: Das spektroskopische Prinzip für die Erklärung des magnetischen Kontrasts in XMCD¹⁵⁹.

Monochromatisches links oder rechts zirkular polarisiertes Licht trifft auf eine Probe und regt Elektronen aus atomaren Rumpfniveaus (RN) in unbesetzte Zustände des Leitungsbandes oberhalb der Fermi-Energie E_f an. Ist die Magnetisierung der Probe parallel zum Spin des einfallenden Photons, so wird dieses spinpolarisierte Rumpfelektron in unbesetzte 3d „spin up“-Zustände des Valenzbandes angeregt (Abb. 2.4). Kehrt man das Vorzeichen der Magnetisierung der Probe oder den Spin des Photons um, so ändert sich ebenfalls das Vorzeichen der Spinpolarisation des angeregten 2p-Rumpfelektrons und man regt direkt in unbesetzte 3d „spin down“-Zustände an. Man erhält somit zwei Röntgenabsorptionsspektren je nach Ausrichtung des Magnetfeldes oder Polarisation der einfallenden Röntgenstrahlung. Deren Differenz (MXCD-Signal) gibt in erster Näherung die unterschiedliche elektronische Dichte der unbesetzten Zustände des Leitungsbandes eines ferromagnetischen Materials nahe E_f wieder. Wie groß das Signal ist, hängt vom mittleren magnetischen Moment des untersuchten Materials ab.

In den hier beschriebenen XMCD-Experimenten wurde die Variante verwendet, in der das Vorzeichen des Magnetfeldes verändert wurde. Es wurden AgCo- sowie PtCo- Nanopartikel untersucht, die bei Raumtemperatur superparamagnetisch sind. Um MCD-Signale zu detektieren, mussten sie im ferromagnetischen Zustand umgewandelt werden. Das geschieht durch Abkühlen einer Probe unter die Blocking-Temperatur T_B . Um die magnetischen Momente der superparamagnetischen Nanopartikel auszurichten, wurde die Abkühlung nacheinander in entgegengesetzten 500 Oe-starken Magnetfeldern durchgeführt. In einer weiteren Serie von Experimenten wurden die Proben mit einem ebenso starken magnetischen Puls magnetisiert. Die Absorptionsspektren wurden nach jeder Magnetisierung mit rechts zirkularpolarisiertem Röntgenlicht in Remanenz aufgenommen.

Weil frühere ferromagnetische Resonanz-Messungen an Schichten aus Kobalt-Nanopartikeln ergaben, dass die Vorzugsrichtung der Magnetisierung in der Schichtebene liegt,^{160;161} wurden die Substrate parallel zum Magnetfeld orientiert.

Die polarisationsabhängig gemessenen Spektren wurden mittels einer klassischen Methode weiter analysiert. Die Daten wurden auf den einfallenden Photonenfluss I_0 normiert. In Abb. 2.5 a ist am Beispiel einer Co-Probe gezeigt, wie sich die an den Co $L_{2,3}$ -Kanten aufgenommenen normierten Absorptionsspektren der mittels entgegengesetzter Magnetfelder magnetisierten Proben unterscheiden. Durch Subtraktion eines „down“-Spektrums von einem „up“-Spektrum wurde ein Differenzspektrum gebildet. Ein Beispiel solcher Differenzspektren ist in Abb. 2.5 b gezeigt.

Das Verhältnis von magnetischem Spin- und Bahnmoment kann aus den gemessenen Röntgenspektren genauer bestimmt werden als das separate Bahn- und Spinmoment, da dafür eine Kenntnis der Anzahl der 3d-Löcher nicht notwendig ist. Ebenso entfällt eine Normierung auf den unvollständigen Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung und auf eventuelle Schwankungen in der Magnetisierung der Probe. Im Rahmen einer theoretischen Beschreibung des zirkularen magnetischen Röntgendifferenzismus können die Erwartungswerte des Spin- und Bandrehimpulses mit der Intensität der gemessenen Röntgenabsorptionsspektren verknüpft werden¹⁶². Das Verhältnis von Bahnmoment zu Spinmoment μ_L/μ_S wurde nach Gleichung (2.9) berechnet¹⁶²:

$$\mu_L/\mu_S = \frac{2}{9\left(\frac{p}{q}\right) - 6} \quad (2.9)$$

Die Parameter p und q werden aus dem Integral des Differenzspektrums gewonnen (siehe Abb. 2.5b).

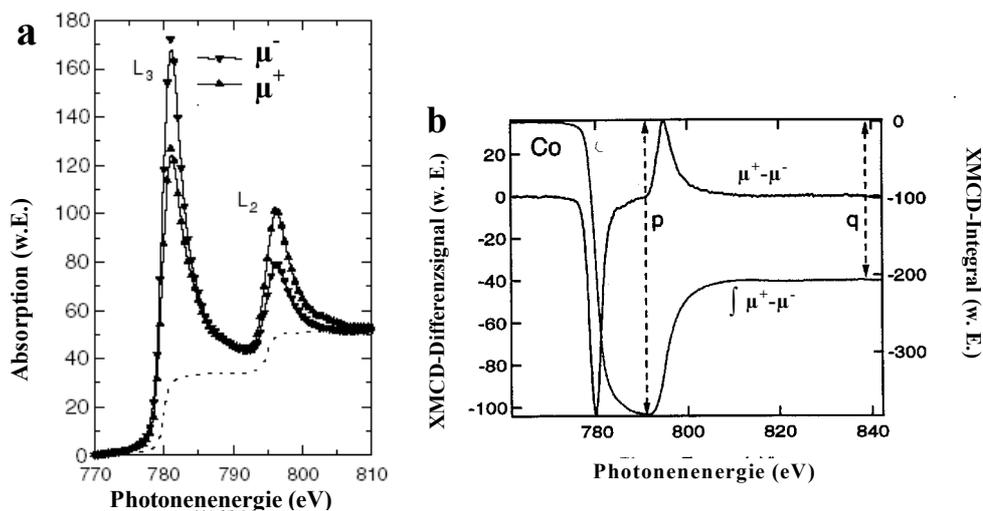


Abb. 2.5: a) ein Beispiel für ein dichroitisches Röntgenabsorptionsspektrum anhand der CoL-Kante für metallisches Kobalt; b) XMCD-Differenzspektrum und dessen Integral. Die aus dem Integral des Differenzspektrum gewonnenen Parameter p bzw. q ergeben gemäß der Gleichung (2.9) das μ_L/μ_S -Verhältnis des betreffenden Atoms.

2.3.11 Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)-Datenanalyse

EXAFS-Spektren von Co in AgCo-Proben und Co-Nanopartikeln wurden am Max Lab (Strahllinie D1011) aufgenommen und von der Arbeitsgruppe von Prof. D. Arvanitis (Uppsala Universität, Schweden) mittels des frei erhältlichen Programmes EXAFS98 (entwickelt bei A. Michalowicz) analysiert. Für die Simulation wurde das automatische FEFF8 Programm verwendet.

An der CoL_3 -Kante gemessene Spektren wurden, wie im Fall der XMCD-Spektren, zuerst auf den einfallenden Photonenfluss I_0 normiert. Um das Rauschsignal zu verringern und möglicherweise während der Messungen aufgetretene Artefakte auszuschließen, wurden jeweils fünf Spektren summiert. Für die bessere grafische Darstellung wurden die Daten im Energiebereich von 802 bis 1300 eV zehnmal vervielfacht.

Das resultierende Röntgenabsorptionsspektrum von einer Co-Probe, „as prepared“ und nach der Zerstäubung ist in Abb. 2.6 gezeigt.

Um eine Vergleichbarkeit der EXAFS-Messungen herzustellen, müssen die Spektren in eine von der ursprünglichen Kantenlage unabhängige und allgemeine Form gebracht werden. Dies geschieht mittels einer Transformation der Energiewerte in eine vom Wellenzahlvektor k abhängige, aber von der Energie unabhängige Größe. Durch Subtraktion und gleichzeitige Division mit der atomaren Absorption erhält man die normierten EXAFS-Oszillationen als $\chi(k)$ -Funktion. Um die Dämpfung der Amplitude bei hohem k zu kompensieren, wird das resultierende Spektrum mit k^2 gewichtet (Abb. 2.7a). Durch die Anwendung einer Fourier-Transformation (FT) auf die erhaltene EXAFS-Oszillation gelangt man zu einer Verteilungsfunktion, die in Abb. 2.7b gezeigt ist. Die Schalen der Nachbaratome des Absorberatoms (Co) treten als einzelne Peaks in Erscheinung. Jeder einem Peak zuzuordnende Abstand entspricht der Frequenz einer ganz speziellen Schwingung.

Das Fourier-Transformierte Spektrum wurde anschließend mit einem simulierten Spektrum angepasst.

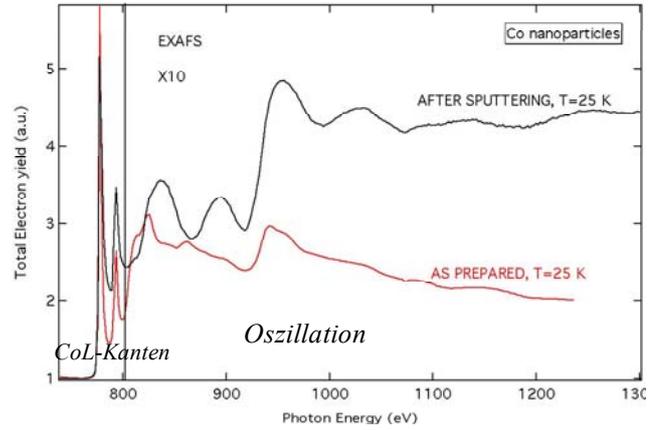


Abb. 2.6: Summe von fünf normierten Röntgenabsorptionsspektren, aufgenommen bei 25 K an 12 nm großen Co-Partikeln „as prepared“ und nach einer Zerstäubung.

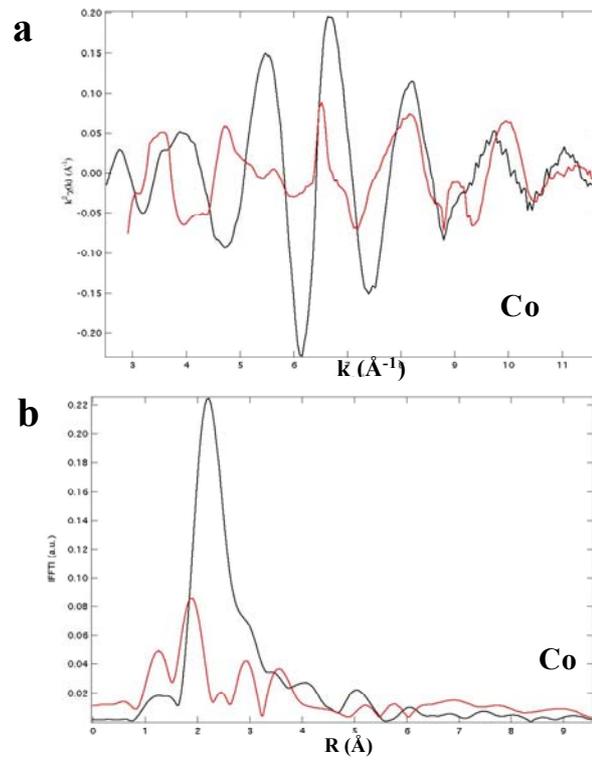


Abb. 2.7: Das k^2 -gewichtete experimentelle Co-EXAFS der „as prepared“ (rote Linie) und zerstäubte (schwarze Linie) Co-Probe (a) mit der dazugehörigen Fourier-Transformation (b).

Ergebnisse und Diskussion

Zum besseren Überblick sind die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Materialien in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Verfahren sowie dabei erzielten metallischen Systeme.

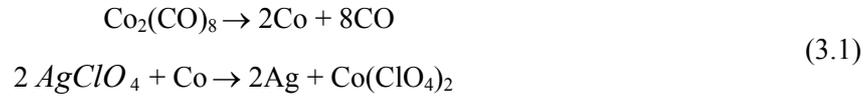
| Verfahren | Erzielte Nanosysteme | Bemerkung | Abschnitt |
|--|----------------------|--|-----------|
| Gleichzeitige thermische Zersetzung und Transmetallation | AgCo | Variation Zusammensetzungen: Ag ₉₅ Co ₅ – Ag ₂₇ Co ₇₃ | 3.1 |
| Thermische Zersetzung von organometallischen Verbindungen | Pt | Lösbare in organischen Lösungsmitteln metallische Partikel | 5.1.1 |
| | Pd | | 5.2.1 |
| | Co | | 2.1.1 |
| Thermische Zersetzung organometallischer Verbindungen in Gegenwart von Metallkeime | Pt@Co | Co-Hülle von 1 bis 2,5 nm | 5.1.3 |
| | Pd@Co | Co-Hülle bis max. 2 nm | 5.2.2 |
| | Ag@Co | - | 5.4.1 |
| | Pt@Pd, Pt@Pd@Co | - | 5.3 |
| Reduktion | Pt | - | 5.1.1 |
| | Pd | - | 5.2.1 |
| | Ag | - | 5.4.1 |
| | Co@Ag, Co@Au | nicht realisiert | 4 |

3 Einstufiges Verfahren für die Synthese von AgCo-Kolloiden

3.1 Herstellung von AgCo-Kolloiden

Für die Synthese bimetallischer AgCo-Kolloide wurden zwei Verfahren so kombiniert, dass in einem Eintopfverfahren beide Teilsynthesen nacheinander ablaufen. Zuerst entstehen metallische Co-Nanopartikel durch die thermische Zersetzung von Kobaltcarbonyl. Silberperchlorat reagiert mit dem metallischen Kobalt zu entsprechenden stabilisierten Partikeln aus metallischem Silber. Wird Kobaltcarbonyl im Überfluss benutzt, besteht die Möglichkeit, dass sich die beiden Metalle Silber und Kobalt innerhalb eines Teilchens homogen durchmischen.

Durch Zugabe von Kobaltcarbonyl zu einer Lösung von Silberperchlorat in Gegenwart von Stabilisatoren bilden sich gemäß Gleichung (3.1) im organischen Lösungsmittel kolloidale Metalle:



Nach Abschluss der Reaktion befindet sich vermutlich $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ in der Lösung, das allerdings nicht identifiziert wurde. Die Verwendung eines Magneten während des Waschprozesses beschleunigt die Sedimentation der Partikel aus der Reaktionslösung. Anschließend wurden dunkel braune kolloidale Lösungen von AgCo-Partikeln durch Zugabe von Toluol hergestellt.

Durch die Kontrolle der Menge der Reagenzien sowie der Stabilisatoren wurde die Herstellung von AgCo-Kolloiden mit beliebiger Zusammensetzung Ag_xCo_y ermöglicht. Mittels EDX-Messungen wurde mit steigendem Stöchiometrieverhältnis der Edukte $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu AgClO_4 wie erwartet ein steigender Kobaltgehalt von 5 bis 73 At.% nachgewiesen. In Abb. 3.1 sind TEM-Aufnahmen mit fünf ausgewählten Kobaltkonzentrationen mit aufsteigender Folge dargestellt.

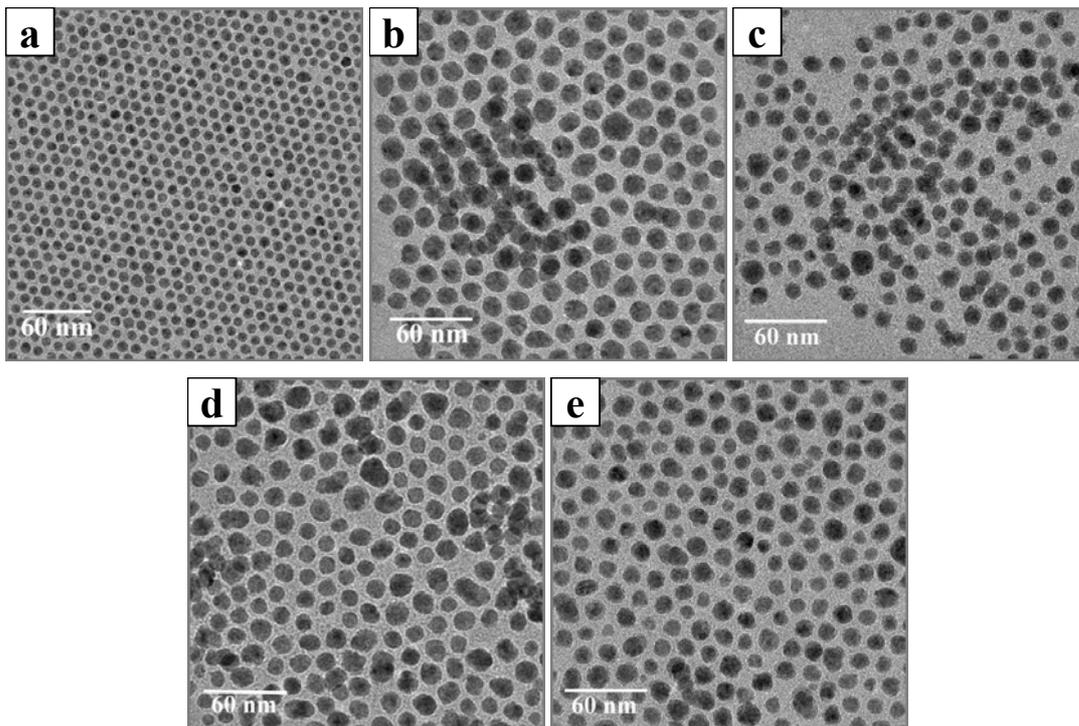


Abb. 3.1: TEM-Aufnahmen von AgCo-Partikeln mit verschiedenem Kobalt-Gehalt, ermittelt durch EDX-Analyse: 10 (a), 19 (b), 45 (c), 60 (d) und 73 At.% (e).

Durch Änderung des Verhältnisses zwischen den eingesetzten Metallsalzen und Stabilisatoren sowie der Art des Stabilisators wurde eine Kontrolle der Teilchengröße möglich. Nur bei den Partikeln mit einem Co-Gehalt kleiner als 40 At.% bleiben die Teilchendurchmesser unter

10 nm, die 50 bis 70 % Kobalt enthaltenden bimetallic Partikel wachsen bis zu einer Größe von ca. 14 nm. Die Größenverteilung der kobaltarmen Partikel ist eng (5-10 %), während für kobaltreiche Partikel die Bildung von polydispersen Kolloiden beobachtet wurde.

Das theoretische Verhältnis der verwendeten Metalle mit Berücksichtigung der Reaktionsgleichung (3.1) sowie der mittels EDX und chemischer Analyse gemessene Gehalt von Silber und Kobalt sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die mittels EDX- und Elementaranalyse bestimmten Metallverhältnisse Ag/Co verringern sich erwartungsgemäß mit Verringerung des Ag/Kobaltcarbonyl-Verhältnisses. Allerdings liegt der Kobaltgehalt für alle Proben wesentlich unter den zu erwartenden Werten. Ein Kobaltverlust kann durch die teilweise Reaktion mit überschüssigem Stabilisatoramin erklärt werden. Die Temperatur von 145°C trägt zu dieser Reaktion bei.

Tabelle 3.2: Co-Gehalt in bimetallic AgCo-Partikeln (At.%). Stabilisatoren: Ölsäure/TDA.

| Theoretisches Verhältnis Ag/Co | | Im Kolloiden gemessenes Verhältnis Ag/Co* | |
|----------------------------------|---------------------------|---|-------------------|
| Eingesetzte Menge* Ag/(Ag+Co) | Verwendete Nomenklatur | EDX | Chemische Analyse |
| 0,11 | Ag11Co89 | Ag27Co73 | Ag19Co81 |
| 0,22 | Ag22Co78 | Ag40Co60 | Ag46Co64 |
| 0,39 | Ag39Co61 | Ag55Co45 | Ag53Co47 |
| 0,63 | Ag63Co37 | Ag80Co20 | Ag78Co22 |

*Hier und im Folgenden wird die Zusammensetzung der bimetallic Partikel in At. % angegeben.

Das mittels der Elementaranalyse ermittelte Ag:Co-Verhältnis stimmt mit der EDX-Partikelanalyse gut überein. Kleine Abweichungen sind auf die Kern-Hülle-Struktur der Partikel zurückzuführen, die die qualitative EDX-Analyse erschwert.

Die Produkte mit weniger Co konnten vollständig in Toluol bzw. Hexan erneut dispergiert werden. Diese Dispersionen bleiben auch nach über 1,5 Jahren Aufbewahrung im Kühlschrank bei +4 °C gegen Sedimentation stabil. Ein Teil der AgCo60- und AgCo73-Teilchen bildete beim Dispergieren in einem organischen Lösungsmittel einen Niederschlag.

Es wurde festgestellt, dass eine zu geringe Reaktionszeit zur Bildung einer grünen Lösung mit einer kleineren Menge des Produktes führte, welches einen niedrigeren Kobaltgehalt aufwies. Dauert die Synthese weniger als 30 Minuten, erhalten die AgCo-Partikel unabhängig von der verwendeten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Menge maximal 45 At.% Kobalt (laut EDX). Die optimale Reaktionszeit wurde mit 50-60 Minuten bestimmt.

Die optimale Temperatur für die Synthese der AgCo-Partikel ist 142 ± 2 °C. Bei höherer Temperatur wurde durch die Reaktion mit dem Amin die Bildung einer grünen Lösung

festgestellt. Bei niedriger Temperatur war nach 60 Minuten nur die Herstellung von kobaltarmen Kolloiden möglich. Es war jedoch in mehreren Fällen nicht möglich, die nach einem Waschprozess isolierten Niederschläge wieder vollständig zu dispergieren.

3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenbeugungsmessungen wurden an AgCo-Proben mit 20, 45 und 60 At. % Kobalt durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.2 und Abb. 3.3 zu sehen. Am Beispiel einer Ag₄₀Co₆₀-Probe wird gezeigt, dass die Proben bei Raumtemperatur röntgenamorph sind. Keine Reflexe sind auf dem 2D-Röntgenbild (Abb. 3.2 a) zu sehen. Nur nach einstündigem Tempern der Probe bei 550 °C wurden Beugungsreflexe detektiert. Dies ist in Abb. 3.2b veranschaulicht.

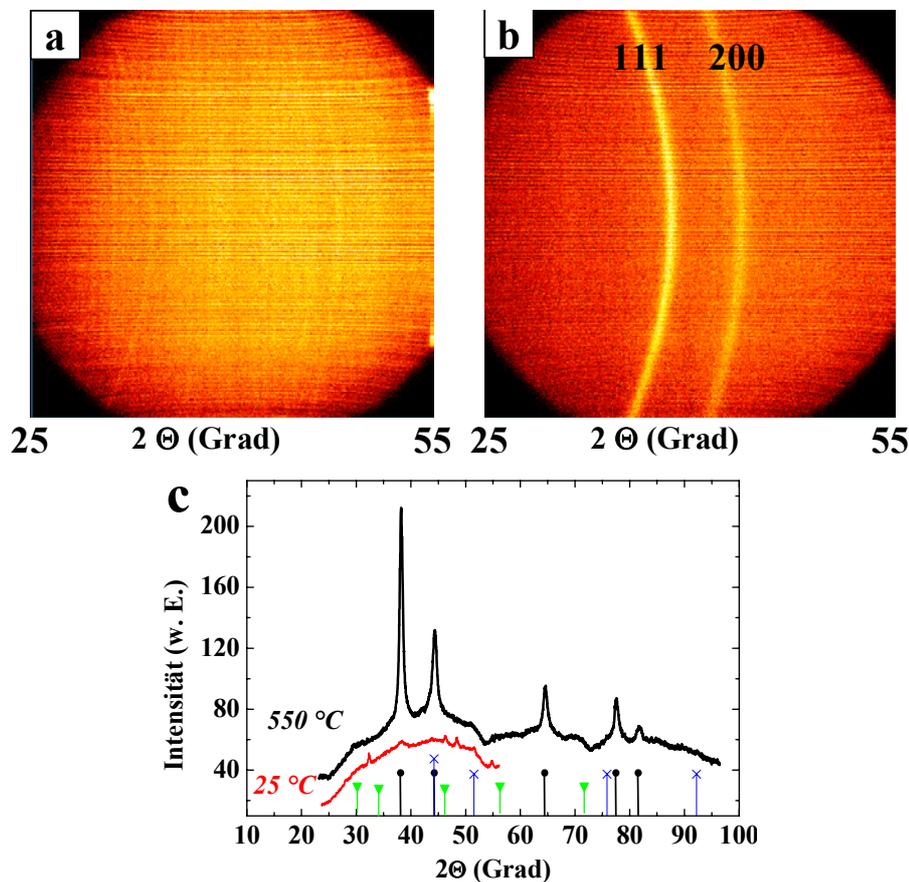


Abb. 3.2: 2D-Röntgenbilder von Ag₄₀Co₆₀-Partikeln bei 25 °C (a) und 550 °C (b); c: Röntgendiffraktogramme der Ag₄₀Co₆₀-Nanopartikel bei 25 °C (rote Linie) und 550 °C (schwarze Linie). Die senkrechten Balken geben die Reflexe der JCPDS-Dateien für Silber¹⁶³ (●), fcc-Co¹⁶⁴ (x) und CoO (▼).

Aus dem Vergleich mit der JCPDS-Referenz^{163;164} wird ersichtlich, dass der intensivste Peak bei etwa 2θ von 38 ° in den integrierten Röntgenspektren (Abb. 3.2c, Abb. 3.3) zu dem

Ag (111) gehört. Der Peak bei ca. 44° besteht aus einer Überlagerung der Ag (200)- und fcc-Co(111)-Peaks, die nicht getrennt werden können. Das deutliche Maximum bei jeweils 64° , 77° und 81° gehören zu Ag(220), Ag(311) und Ag(222).

Durch die Auswertung der jeweils Silber (111)- und (200)-Peaks mit der Scherrerformel (2.8) erhält man Kristallitdurchmesser von 12,4 nm und 9,3 nm, was in guter Übereinstimmung mit TEM-Untersuchungen ist.

Zusammenfassend läßt sich zwar die Struktur von Silber, nicht jedoch die von Kobalt mittels Röntgenanalyse eindeutig feststellen. Außerdem wurden keine Spuren von Kobalt(II) Oxid mittels XRD-Messungen detektiert.

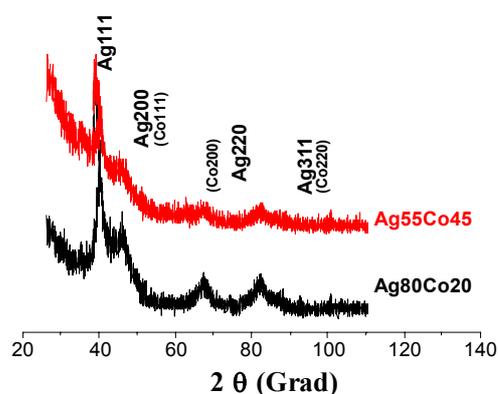


Abb. 3.3: Röntgendiffraktogrammen der Ag55Co45- sowie Ag80Co20-Nanopartikel nach zweistündigem Tempern bei 550°C .

3.3 Strukturuntersuchungen an AgCo-Partikeln mittels TEM

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie erlaubt die genauere Untersuchung von einzelnen kolloidalen Partikel. Die in Abb. 3.4 gezeigten HRTEM-Aufnahmen von Ag55Co45-Partikel offenbaren eine mehrfach verzwilligte Kristallstruktur der Partikel ohne erkennbare amorphe Oberflächenstruktur.

Man kann unterschiedlich orientierte Netzebenen sehen. Die Berechnung der entsprechenden Netzebenenabstände an unterschiedlichen Stellen eines Partikels (in Abb. 3.5 mit unterschiedlichen Farben markiert) ergab einen konstanten Wert von 0,237 nm, der der Ag(111)-Ebene entspricht.

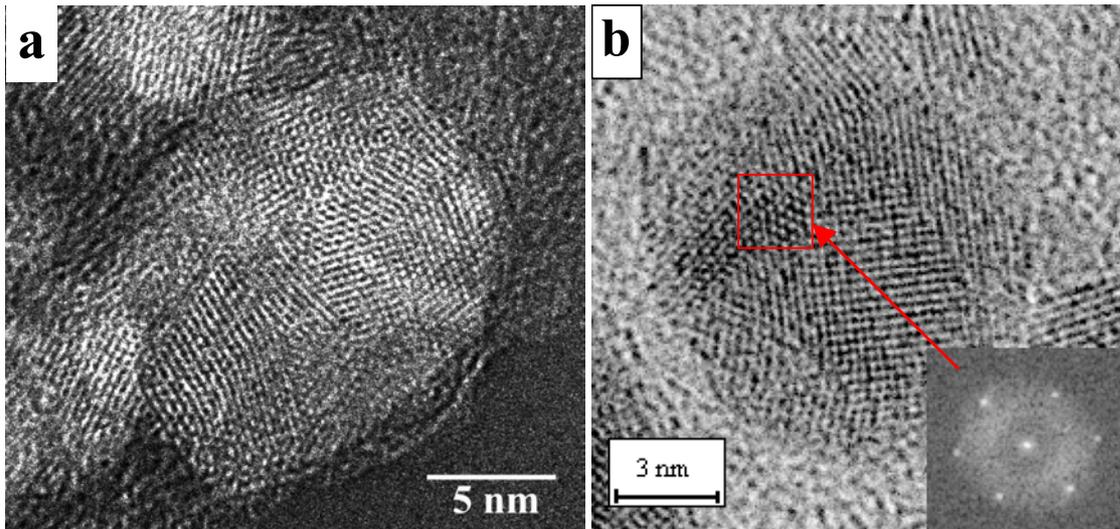


Abb. 3.4: HRTEM-Aufnahmen (a, b) von einzelnen Ag₅₅Co₄₅-Partikeln sowie Beugungsdiagramm (b, kleines Bild) von Teilen eines Partikels. Stabilisatoren: Oktansäure/Tridodecylamin (TDA).

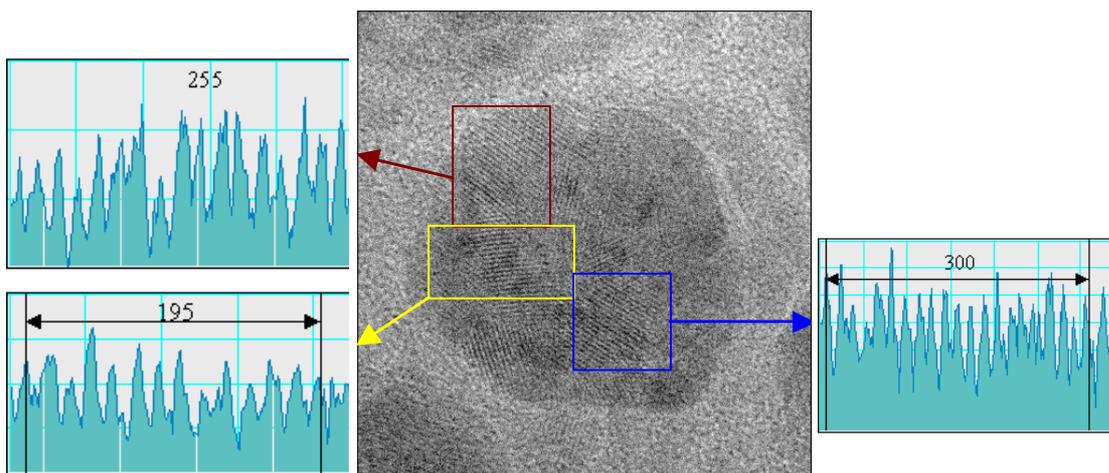


Abb. 3.5: HRTEM-Aufnahme eines Ag₅₅Co₄₅-Partikels und Histogramm für die Berechnung der Netzebenenabstände. Stabilisatoren: Octansäure/TDA.

Die Möglichkeit, Ag- und Co-Phasen mittels Elektronenbeugung an kleinen Partikeln unterscheiden zu können, resultiert daraus, dass eine rund zwei Größenordnungen kleinere Wellenlänge als es bei der Röntgenbeugung der Fall ist, verwendet wird.¹⁵²

Das Beugungsdiagramm an einer Stelle eines einzelnen Partikels sowie einer Gruppe der Ag₅₅Co₄₅-Partikel sind in Abb. 3.4b bzw. Abb. 3.6 gezeigt. Die Reflexe in Abb. 3.4b entsprechen der (111)-Ebenen von Silber. Die Beugungsringe in Abb. 3.6 können (111)-, (200)- und (220)-Ebenen des massiven Silbers sowie den (200)- und (220)-Ebenen der kubisch flächenzentrierten Modifikation von Kobalt zugeordnet werden. Es wurde kein Signal von Kobaltoxid detektiert.

Um festzustellen, wie sich die beiden Elemente Silber und Kobalt innerhalb eines Partikels verteilen, wurde an zwei verschiedenen Stellen eines Partikels (mittels einen roten Punkt notiert) Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) durchgeführt. Die EDX-Spektren und die zugehörigen Messorte sind in Abb. 3.7 ersichtlich. In Abb. 3.7a ist deutlich erkennbar, dass das Teilchen im Zentrum fast nur aus Silber besteht. Am Rand bzw. an der Oberfläche des bimetallischen AgCo-Partikels steigt der Gehalt des Kobalts deutlich an, wie aus Abb. 3.7b folgt. Diese Ergebnisse führten zu der Hypothese, dass es sich bei diesem AgCo-System um Ag-Kolloide handelt, die von einer Kobalt-Hülle umgeben sind. Für die Bestätigung der Kern-Hülle-Struktur wurden Elektronen Energieverlustspektroskopie-Messungen (EELS) durchgeführt.

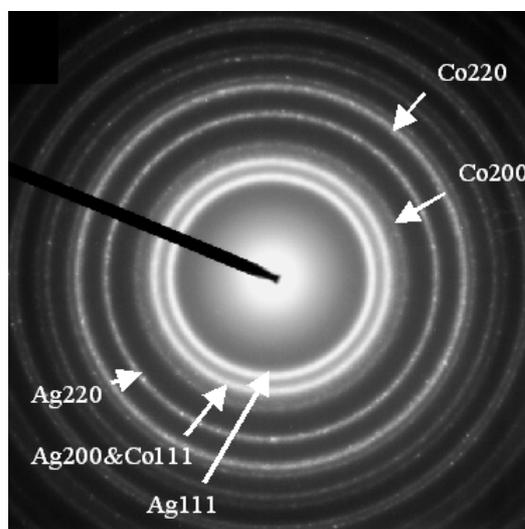


Abb. 3.6: Beugungsdiagramm einer Gruppe von Ag₅₅Co₄₅-Partikeln.

Dadurch, dass EELS elementspezifisch ist, kann die Elementverteilung und das Profil für Silber und Kobalt getrennt gemessen werden. In Abb. 3.8 sind die EELS-Aufnahmen des gleichen Ag₅₅Co₄₅-Partikels gezeigt. Helle Bereiche auf den Bildern zeigen hohe Konzentration des jeweiligen Elements an. Die dazugehörigen Histogramme zeigen eindeutig, dass der Kobaltgehalt am Rand des Teilchens höher ist als in der Mitte. Damit wurden die Ergebnisse der EDX-Messung bestätigt und Existenz einer Kern/Hülle-Struktur bewiesen.

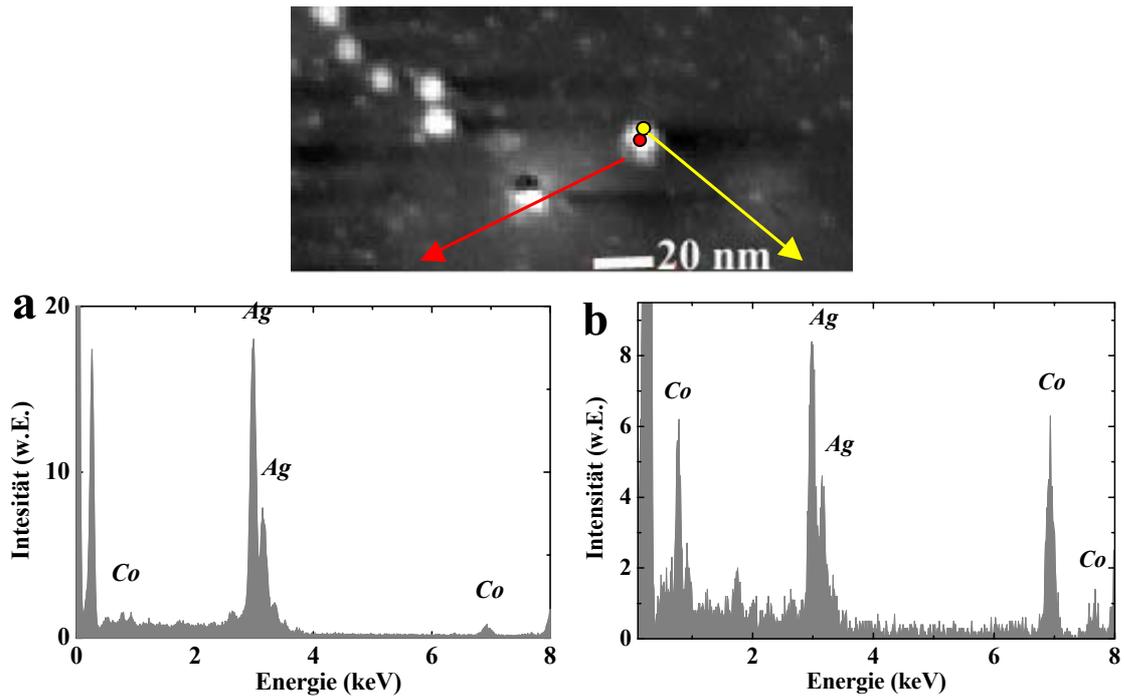


Abb. 3.7: EDX-Spektren eines Ag₅₅Co₄₅-Partikels gemessen in der Mitte (a) und am Rand (b). Stabilisatoren: Oktansäure/TDA.

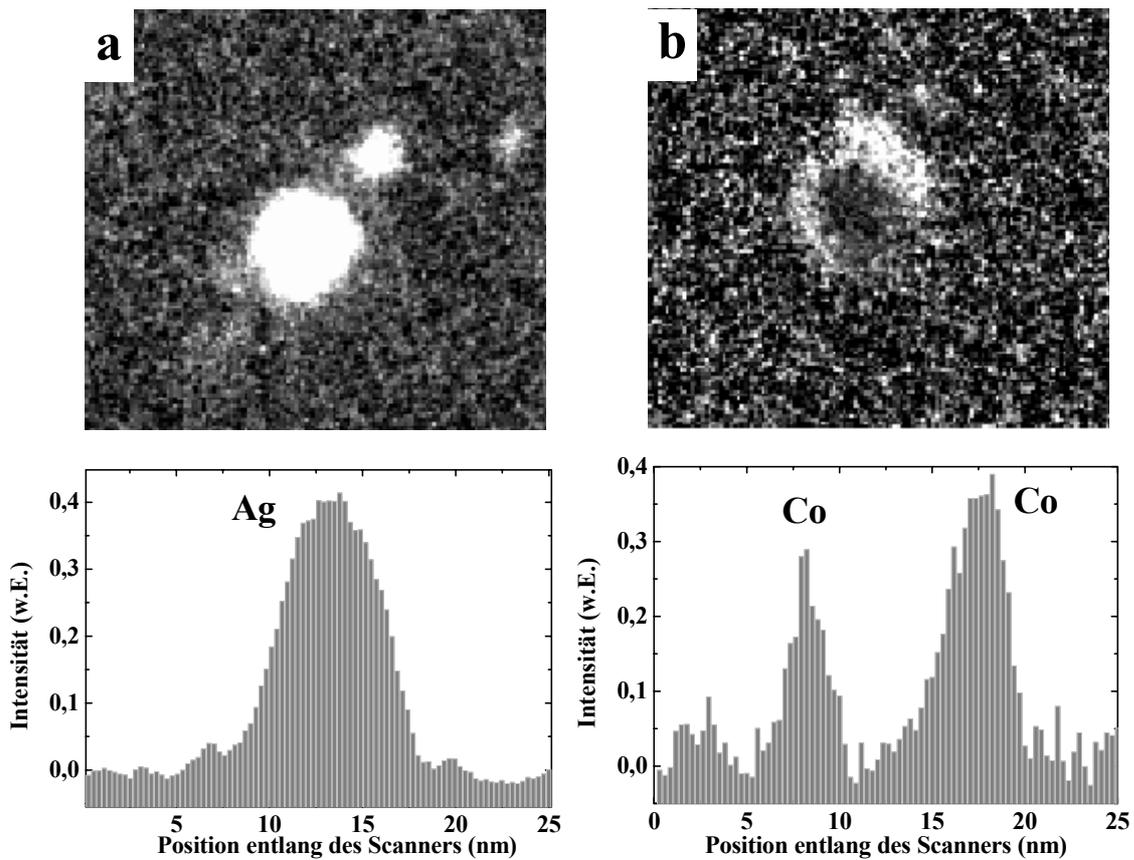


Abb. 3.8: EELS Ag-(a) und Co-Verteilungsbild (b) mit zugehörigen Histogrammen gemessen an einem Ag₅₅Co₄₅-Teilchen. Stabilisatoren: Oktansäure/TDA.

Weitere EELS-Messungen wurden unter geringer Vergrößerung durchgeführt, so dass mehrere AgCo-Teilchen auf einem Bild zu erkennen sind. Die Elementverteilungsbilder sind in Abb. 3.9 ersichtlich. Es sind eindeutig einerseits Kobalt-„Ringe“ (Abb. 3.9a) und andererseits Silber-Kerne (Abb. 3.9b) zu sehen. Ag₅₅Co₄₅-Partikel kristallisieren also in einer Silber-Kern/Kobalt-Hülle-Struktur (Ag@Co). Jeder Silber-Kern mit dem mittleren Durchmesser von ca. 9 nm ist von einer Kobalt-Hülle umgeben, dessen Dicke allerdings ungleichmäßig ist und von 0,9 bis 2 nm variiert.

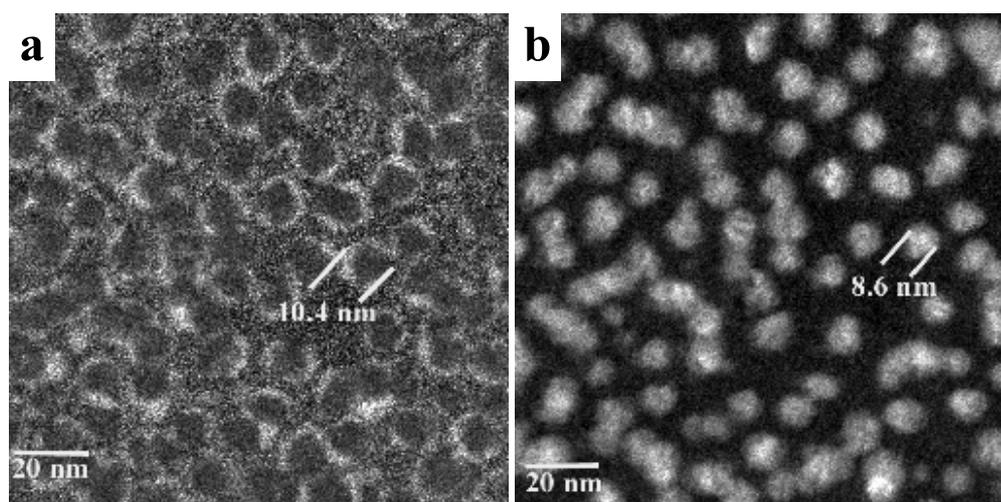


Abb. 3.9: EELS-Elementverteilungskarten von Kobalt (a) und Silber (b) der Ag₅₅Co₄₅-Partikel. Stabilisatoren: Octansäure/TDA.

3.4 Variation der Carbonsäure

Die Bildung der Kern-Hülle-Struktur erfolgt nach der einfachen Gleichung (3.2), die nur unter Verwendung von Stabilisatoren erfolgt:



Um die Rolle des Stabilisatorstyps zu untersuchen, wurden verschiedene Stabilisatorpaare ausprobiert. In diesem Abschnitt werden AgCo-Partikel verglichen, die in Anwesenheit von Octansäure/TDA und Ölsäure/TDA synthetisiert wurden.

Dabei wurden folgende Effekte detektiert. Erstens sind die mit Oktansäure stabilisierten Teilchen nach dem Ausfällen nicht vollständig in einem organischen Lösungsmittel lösbar. Nur unter Zugabe von zusätzlicher Ölsäure oder Oleylamin erfolgte die vollständige Redispersion der Partikel. Zweitens wurde festgestellt, dass der maximale Kobaltgehalt eines AgCo-Partikels,

der in Gegenwart von Oktansäure erreichbar war, 45 At. % betrug. In Gegenwart von Ölsäure konnten dagegen bimetallische Partikel mit einer Zusammensetzung von bis zu 73 At. % Kobalt hergestellt werden. Drittens änderte sich die Struktur von AgCo-Partikeln mit zunehmendem Kobaltgehalt. Dies wurde am Beispiel zweier unterschiedlicher Zusammensetzungen der in Anwesenheit von Ölsäure/TDA hergestellten AgCo-Partikel demonstriert. Zuerst wurde die EDX-Analyse an Ag₆₂Co₃₈-Partikeln durchgeführt. Lokale EDX-Messungen zeigten eine am Partikelrand signifikant höhere Kobalt-Konzentration als in der Mitte des Ag₆₂Co₃₈-Teilchens. Diese Untersuchungen an mehreren Partikeln wurden so interpretiert, dass eine Kern/Hülle-Struktur mit einer 0,4-0,5 nm dicken Co-Hülle vorliegt.

Die Ergebnisse der EELS-Untersuchung derselben Ag₆₂Co₃₉-Partikel sind in Abb. 3.10b-d dargestellt. Für jedes abgebildete Partikel erhält man ähnliche Angaben über die Kern/Hülle-Struktur wie aus den EDX-Messungen. Die Kobalt-Hülle wurde hier zu 0,5-0,6 nm Dicke bestimmt.

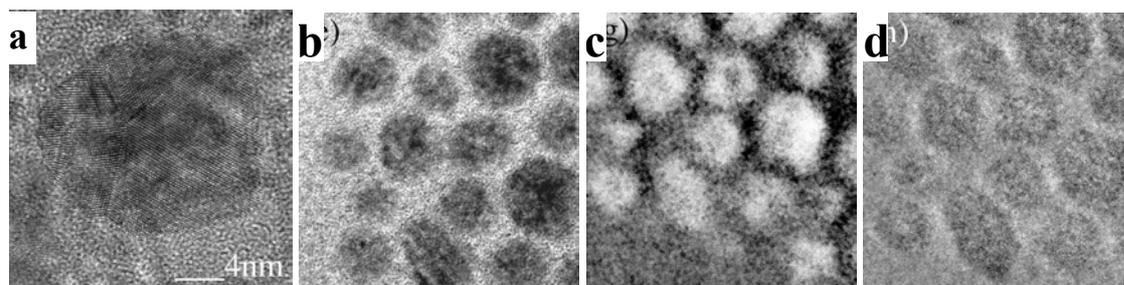


Abb. 3.10: TEM-Aufnahme eines einzelnen Ag₆₂Co₃₈-Partikels (a) sowie einer Gruppe von Partikeln (b) zusammen mit Silber- (c) und Kobalt- (d) Verteilungsbildern. Stabilisatoren: Ölsäure/TDA.

Die Ergebnisse einer TEM/EELS-Untersuchung an Ag₂₇Co₇₃-Partikeln unterscheiden sich von den obenbeschriebenen Ag₆₂Co₃₈-Proben dadurch, dass viele Teilchen mehrere Kerne enthalten, die aus Ag-Kristalliten bestehen. Diese sind von einer Kobalt-Matrix umschlossen. In Abb. 3.11 sind drei solcher Partikel mit farbigen Kreisen markiert. Ein Grund für die Bildung der mehrkernigen Partikel liegt am großen Überschuss des Kobaltcarbonyls in der Reaktionslösung. Bei der thermischen Zersetzung des Co₂(CO)₈ entstehen gleichzeitig so viele Kobalt-Keime, dass nur ein Teil von ihnen mit AgClO₄ nach Gleichung (3.2) weiter reagiert. Die in der Lösung gebliebenen Kobalt-Keime wachsen gleichzeitig mit dem metallischen Silber, so dass zum Schluss gemischte AgCo-Nanopartikel vorhanden sind.

Der mittlere Durchmesser von Partikeln aus reinem Kobalt, die unter den gleichen Bedingungen wie die AgCo-Teilchen und in Gegenwart von Ölsäure (Oktansäure)/Tridodecylamin hergestellt wurden, war deutlich kleiner als der für bimetallische Teilchen. Wegen der winzigen Größe von nur ca. 2 nm war es unmöglich, die kristallographische Struktur des Kobalts mittels HRTEM zu

bestimmen. Die Tatsache, dass die Teilchen aus reinem Kobalt klein blieben und die Bildung von mehrkernigen Kristallen bei hohem Kobaltgehalt stattfindet, kann indirekt darauf hindeuten, dass sich die bei der Herstellung von bimetallicen Kolloiden in der Lösung bildenden Co-Atome auf schon existierende Keime aus Silber abscheiden und als Keime für das weitere Wachstum der bimetallicen Partikel dienen. Die Silber-Keime entstehen wegen der hohen Geschwindigkeit des Reduktionsprozesses von AgClO_4 mittels metallischen Kobalts zuerst (siehe Gleichung (3.1)).

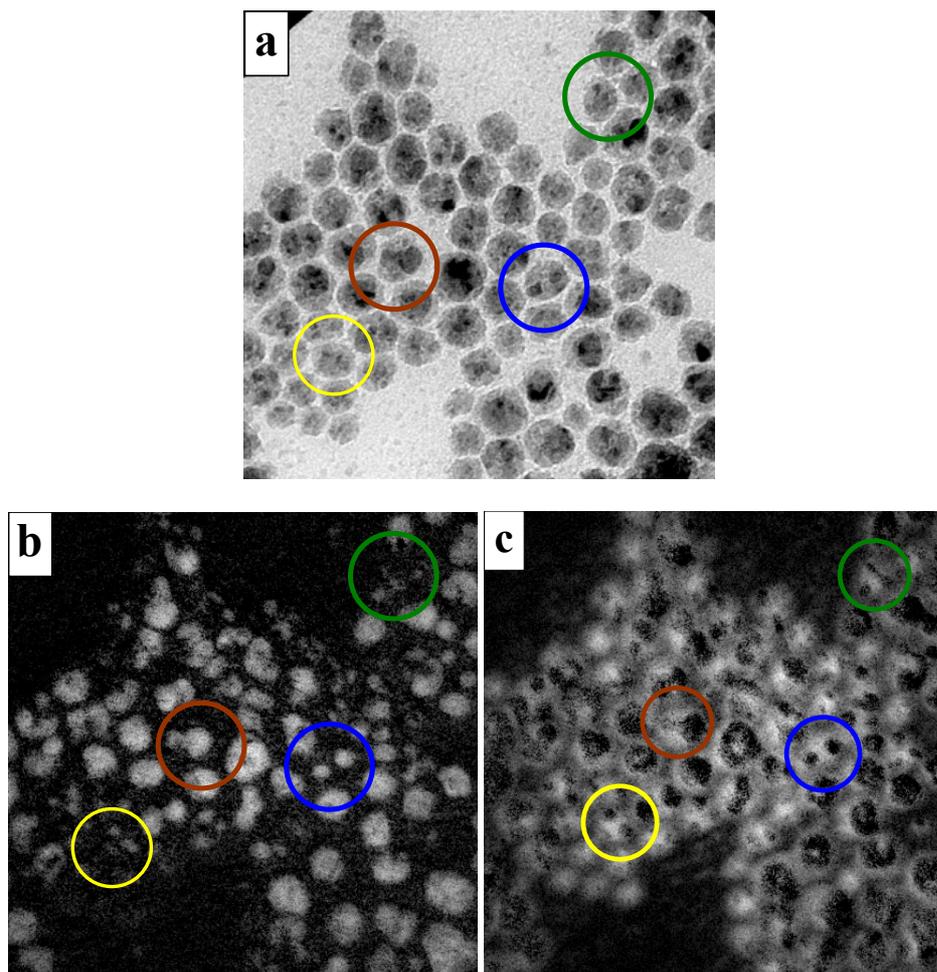


Abb. 3.11: TEM-Aufnahme (a) und Elementverteilungskarten für Ag- (b) bzw. Co (c) von $\text{A}_{27}\text{gCo}_{73}$ -Partikeln, die in Gegenwart von Ölsäure/TDA synthetisiert wurden.

3.5 Variation anderer Stabilisatoren

AgCo -Kolloide wurden in Gegenwart von weiteren Stabilisator-Paaren hergestellt. Außer der Carbonsäure (Abschnitt 3.4) wurden auch die Amine variiert. TDA, Oleylamin, Trioctylamin (TOA) wurden verwendet. Die Herstellung der bimetallicen Kolloide unterschiedlicher Zusammensetzungen war nur im Fall des TDA möglich. Diese Partikel wurden oben im

Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Verwendung von Oleylamin sowie von TOA beschleunigte die Geschwindigkeit der Redoxreaktionen wesentlich und führte in der Regel zur schnellen Bildung und zum Ausfällen metallischer Silberpartikel, die sehr oft in organischem Lösungsmittel nicht löslich waren. Der Unterschied in der Wirkung der drei Amine ist auf ihre Struktur zurückzuführen. Alle drei sind langkettige Moleküle. Das stärker verzweigte TDA verursacht aber offensichtlich deutlich stärkere sterische Hinderungen für die Diffusion der Reagenzien in der Reaktionslösung. Das wurde schon nach der Zugabe eines Amins zu einer AgClO_4 -Lösung sichtbar. Während die Lösungen mit Oleylamin bzw. TOA durchsichtig blieben, bildete sich im Fall des TDA ein halbklares Gel. Dieser Effekt führt zur Verlangsamung der Reduktionsprozesse und macht die Herstellung der bimetallicen Ag@Co-Kolloide möglich.

Die Herstellung der Kolloide in Gegenwart von Ölsäure/TOP wurde in hochsiedendem Dodekan bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Wie im Falle von TDA war der Kobaltgehalt in den fertigen Teilchen deutlich niedriger als erwartet. Ein Beispiel von bei optimierten Bedingungen mittels Ölsäure/TOP stabilisierten AgCo-Partikeln ist in Abb. 3.12a gezeigt. An der Oberfläche der Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 7 nm wurde die Bildung einer unregelmäßigen Kobalt-Hülle von 1 bis zu 3 nm Dicke beobachtet. Die Blauverschiebung des UV/Vis-Spektrums um ca. 12 nm im Vergleich zur reinen Silber-Bande bei 420 nm (Abb. 3.12b) ist auch hier vorhanden.

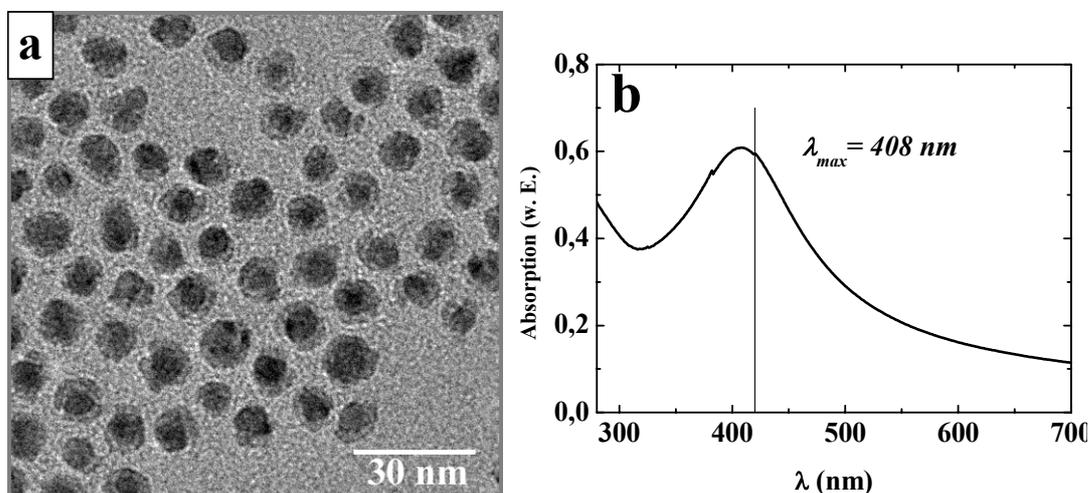


Abb. 3.12: TEM-Aufnahme (a) und UV/Vis-Spektrum (b) eines in Gegenwart von Ölsäure/TOP im Dodekan bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisierten AgCo-Kolloids. Ag/Co=1/4, Metalle/Stabilisatoren=1/1,4, Ölsäure/TOP=1,4/1. Der vertikale Balken bei 420 nm entspricht der Position des Absorptionsmaximums des reinen Silbers.

3.6 Variation des Lösungsmittels

Um die Synthese der AgCo-Kolloide bei höherer Temperatur durchführen zu können, wurde außer reinem Toluol auch eine Mischung mit hochsiedendem Diphenylether (DPE) als Lösungsmittel verwendet. Weil AgClO_4 in DPE nicht löslich ist, wurde in einem typischen Verfahren eine DPE-Lösung von Kobaltcarbonyl zu einer Toluol-Lösung von Silberperchlorat in Anwesenheit von Stabilisatoren zugegeben. Das Verhältnis DPE/Toluol war 10/1 bzw. 20/1.

Im Gegensatz zu in reinem Toluol synthetisierten Kolloiden wurde mittels TEM die Kern/Hülle-Struktur schon für die frisch in DPE/Toluol hergestellten Partikel erkennbar. Zwei Beispiele dafür sind in Abb. 3.13 gezeigt. In der TEM-Aufnahme der bei 145 °C synthetisierten Teilchen (Abb. 3.13a) ist die Kern-Hülle-Struktur zu erkennen. Die Kobalt-Schicht ist wie im Fall der in Toluol hergestellten Partikel unregelmäßig. Der Kobaltgehalt in den hier abgebildeten Partikeln ergab 45 At. %. Die bei 175 °C präparierten Partikel zeigen eine deutlich breitere Größenverteilung (Abb. 3.13b). Außerdem kristallisieren mehrere Teilchen in einer anderen Kern/Hülle-Struktur. Die Ag-Kerne sind hier von der Co-Hülle räumlich getrennt. Diese Ergebnisse kann man auf den Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten in Toluol und DPE zurückführen.⁷⁸

Die Verwendung von DPE/Toluol als Lösungsmittel lässt hochkonzentrierte Lösungen von Silber-Kobalt-Kolloiden nicht herstellen. Nach dem Waschen waren die Teilchen nur teilweise in organischem Lösungsmittel lösbar.

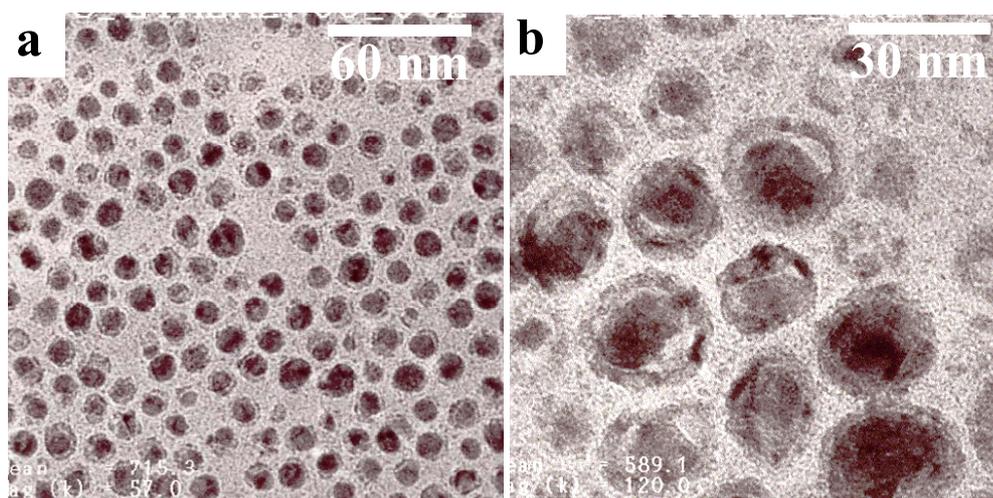


Abb. 3.13: TEM-Aufnahmen der in DPE/Toluol (20/1) in Gegenwart von Ölsäure/TDA bei 145 °C (a) sowie bei 175 °C (b) hergestellten AgCo-Partikel.

3.7 Stabilität von AgCo-Partikeln gegen Oxidation

Wie im Abschnitt 3.3 erwähnt, zeigten die mittels HRTEM und RXD untersuchten AgCo-Partikel keine Spuren von Kobalt(II) Oxid. Diese Tatsache wurde mittels einer neuen von Dr. T. Walther (Forschungszentrum Caesar, Bonn) entwickelten Methode überprüft.¹⁶⁵ Die EELS-Messungen von drei Ag₃₉Co₆₁-Partikeln (Abb. 3.14a) wurden mit stigmatischer Kondensatorbeleuchtung durchgeführt (Abb. 3.14b). Ein abbildendes Energiefilter zeigt im Spektroskopiemodus das CoL-Nahkanten-Spektrum (Abb. 3.14c). Die EEL-Spektren wurden Linie für Linie extrahiert, die Intensitäten der CoL₃- bzw. CoL₂-Kante bestimmt und graphisch in Abb. 3.14d dargestellt. Anschließend wurde das Verhältnis CoL₃/CoL₂ berechnet. Dieses Verhältnis ist in Abb. 3.14e als Funktion des in Abb. 3.14a eingezeichneten Abstandes dargestellt. Der gefundene Wert von $4,02 \pm 0,28$ stimmt mit dem von Fink et. al.¹⁶⁶ angegebenen Wert für metallisches Kobalt überein. Der Wert für Kobalt(II) Oxid von $2,56 \pm 0,2$ ¹⁶⁷ liegt wesentlich niedriger, so dass die Anwesenheit von CoO ausgeschlossen werden kann.

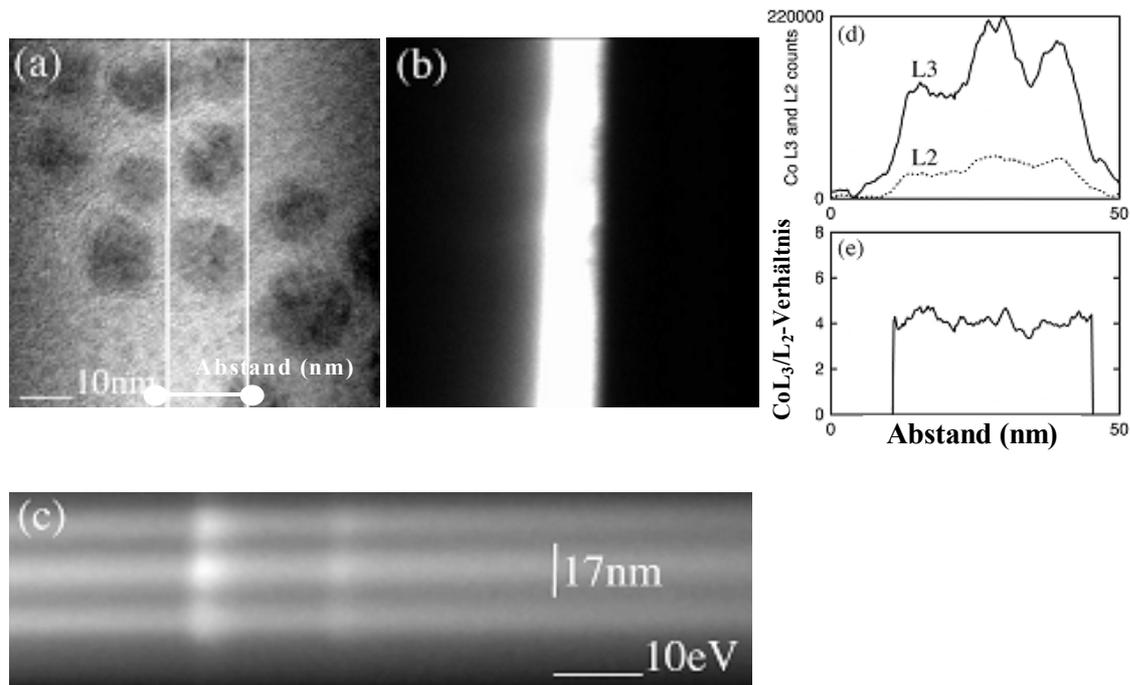


Abb. 3.14: Dunkelfeldaufnahme der Ag₆₁Co₃₉-Partikel (a), Spaltbeleuchtung (b), Spektumbild der CoL-Nahkante (c) sowie die Profile der CoL₃ und CoL₂-Intensitäten (d) und CoL₃/CoL₂-Verhältnis (e).

3.8 UV/Vis-Spektroskopie

Charakteristische UV/Vis-Spektren von bimetallic AgCo-Kolloiden in Toluol sind in Abb. 3.15a dargestellt. Für die Proben mit 20% Kobalt hat die Plasmonbande die gleiche Position bei

420 nm wie das Plasmon des reinen Silbers.¹⁶⁸ Je mehr Kobalt die Probe enthält, desto größer ist die Blauverschiebung und desto niedriger ist die Absorption. Im Fall einer 70%-igen Probe liegt das Maximum des UV/Vis-Spektrums schon bei 392 nm. Da die Blauverschiebung nicht auf eine Verringerung der Teilchengröße zurückgeführt werden kann, wird sie vermutlich durch eine Reduzierung der Elektronendelokalisation im Silber hervorgerufen. Diese Tatsache weist darauf hin, dass sich die Atome der beiden Elemente Silber und Kobalt innerhalb eines kolloidalen bimetallicen Teilchens befinden und miteinander in Berührung stehen.

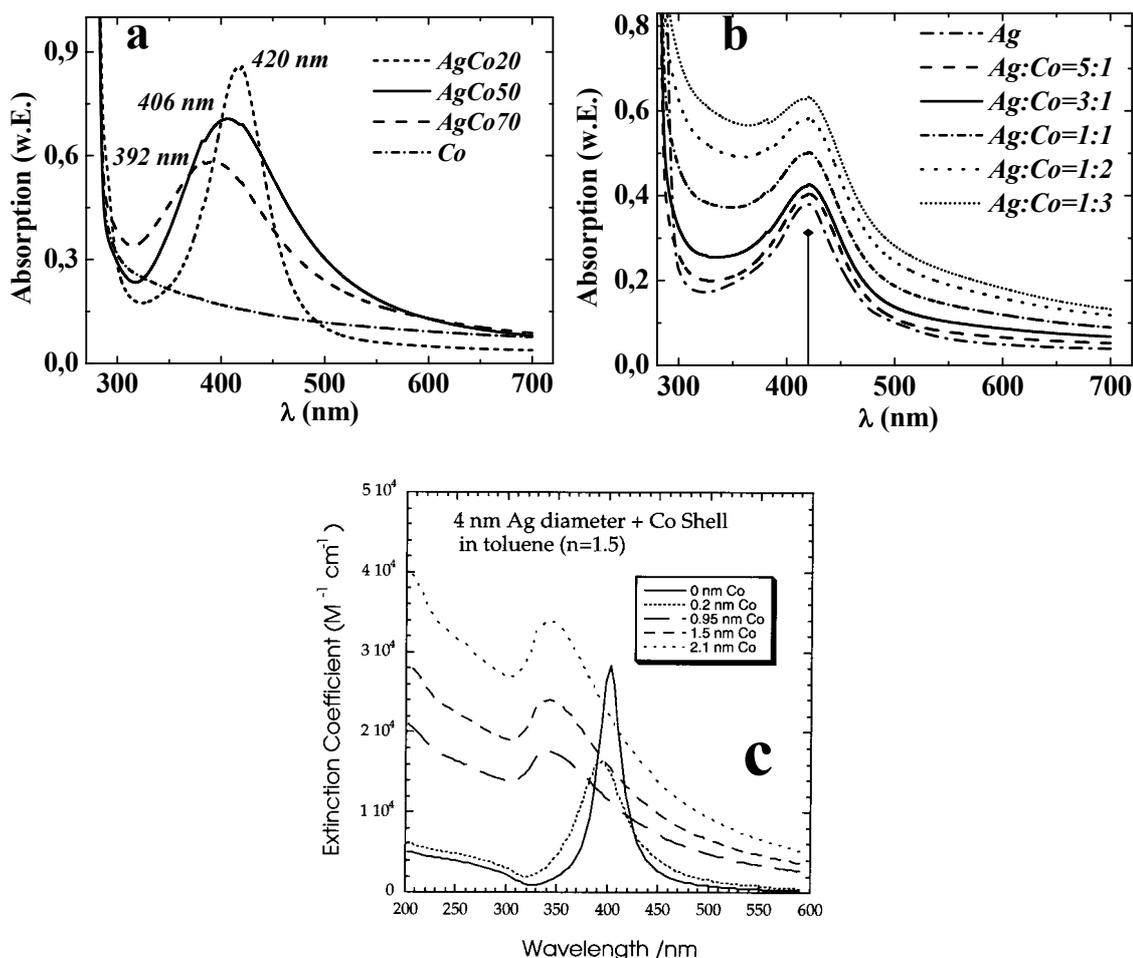


Abb. 3.15: a) UV/Vis-Spektren der in Gegenwart von Ölsäure/TDA synthetisierten AgCo-Kolloide; b) Mischungen der kolloidalen Lösungen von reinem Kobalt und Silber. Die Position des vertikalen Balkens entspricht der Position des Absorptionsmaximums des reinen Silbers bei 420 nm; c) theoretische Spektren, gerechnet für kolloidale Partikel, deren 4 nm großer Ag-Kern mit unterschiedlich dicken Co-Schichten umhüllt ist.

Es wurden Mischungen aus reinen Silber- und Kobalt-Nanopartikeln in Toluol mit verschiedenen Ag:Co-Verhältnissen von 5/1 bis 1/3 angefertigt. Vergleicht man die UV/Vis-Spektren einer Mischung der reinen Silber- und Kobaltkolloide (Abb. 3.15b), erkennt man keine Verschiebung des Spektrums im Vergleich zum reinen Silber-Kolloid.

Die nicht exakte Übereinstimmung mit dem theoretischen Spektrum für Ag@Co-Partikel (Abb. 3.15c) kann man durch eine nicht vollständige Beschichtung des Ag-Kerns mit Co erklären. Die Bildung von Mischkristallen von Silber und Kobalt könnte ein weiterer Grund dafür sein. Die TEM/EELS-Untersuchungen z.B. an Ag₂₇Co₇₃-Kolloiden (Kapitel 3.4) bestätigen diese Vermutung.

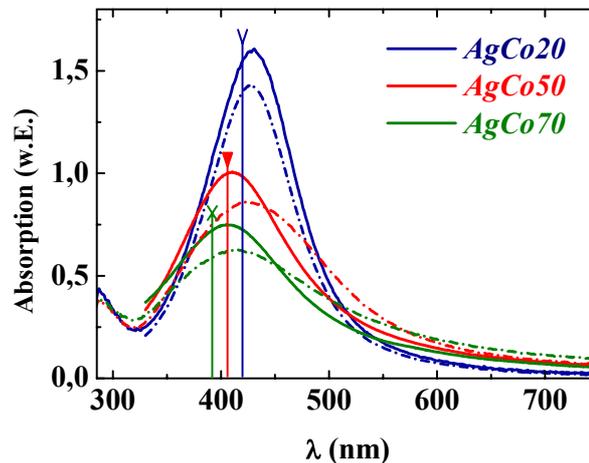


Abb. 3.16: UV/Vis-Spektren der AgCo-Kolloiden nach einer (durchgezogene Linie) und sechs Wochen (gestrichelte Linie) Alterung. Die Position der vertikalen Balken entspricht der Position des Peaks für frisch hergestellte Kolloide.

UV/Vis-Spektren von AgCo-Proben, die eine und vier Wochen gelagert wurden, sind in Abb. 3.16a dargestellt. Es wurde eine Rotverschiebung des Banden-Maximums um 5 nm für Ag₈₀Co₂₀- bis zu 20 nm für das Ag₃₀Co₇₀-Kolloid registriert. Die Plasmonbande wird außerdem breiter. Dieser Befund kann auf das Wachstum der Teilchen oder deren Agglomeration in der Lösung hindeuten, was aber durch TEM-Untersuchungen nicht eindeutig bewiesen werden konnte. Es ist bekannt, dass die genaue Position des Silber-Plasmons außer von der Teilchengröße sehr stark von den elektronischen Eigenschaften der Umgebung und u.a. deren Dielektrizitätskonstante abhängig ist.^{20;169} Deshalb könnte eine weitere Erklärung der Rotverschiebung des Maximums eine Änderung in der Struktur der Partikel z.B. eine teilweise Oxidation des Kobalts liegen. Diese Vermutung wird durch die TEM-Untersuchung von frisch hergestellten und gealterten Proben teilweise unterstützt. Dabei wurde festgestellt, dass ca. 4-6 Tage nach der Herstellung der kolloidalen Lösung ihre Kern-Hülle Struktur leicht erkennbar wurde, was durch z.B. eine geringe Streuung an Elektronen für Kobaltoxid, d.h. mit einer Oxidation der Teilchen erklärt werden kann. Da mittels EELS/HRTEM kein Kobaltoxid gefunden wurde (Abschnitt 3.7), ist diese Vermutung bis jetzt nicht bewiesen und die Änderungen im Kontrast der AgCo-Partikel nicht erklärt.

Während der weiteren Lagerung der kolloidalen Lösungen wurden keine sichtbare Änderungen der Struktur der bimetallicen Teilchen beobachtet (siehe Abb. 3.17).

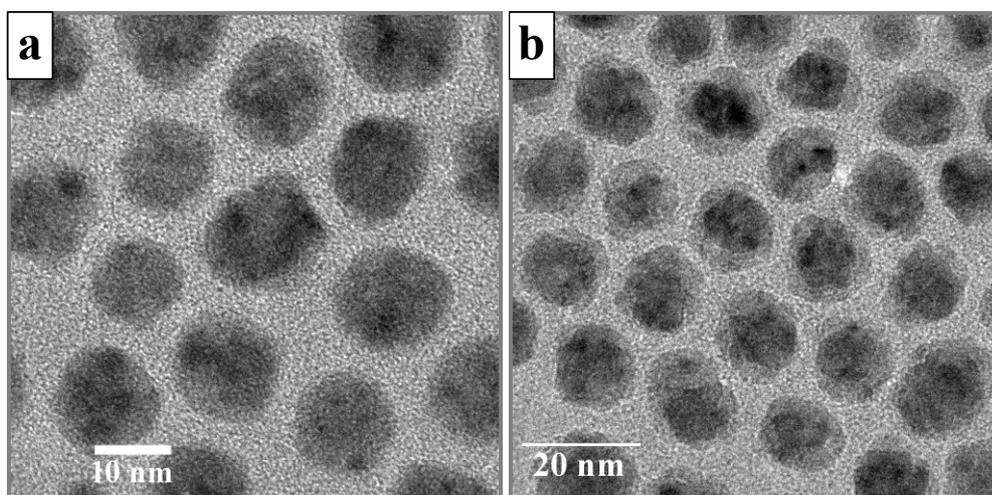


Abb. 3.17: TEM-Aufnahmen der in Anwesenheit von Ölsäure/TDA frisch hergestellten Ag₅₅Co₄₅-Partikel (a) und nach sechswöchiger Lagerung in Lösung (b).

3.9 DSC- und TG-Messungen

Die ursprünglich für die Detektion von möglichen Phasenumwandlungen bzw. für die Bestimmung der Übergangsenthalpien in den Silber-Kobalt-Systemen geplanten DSC-Messungen wurden wegen der großen Mengen an Stabilisatoren an der Partikeloberfläche erschwert. Die Kurve der Massenänderung eines Ag₇₀Co₃₀-Pulvers (DTG) und das zugehörige DSC-Signal sind in Abb. 3.18 dargestellt. Das Maximum der DSC-Kurve bei 193,5 °C sowie der DTG-Kurve bei 185,7 °C entsprechen dem Siedepunkt der Ölsäure (194-195 °C).¹⁷⁰ Die beiden zusätzlichen Maxima der DSC-Kurve und der beträchtliche Massenverlust bei der DTG rühren höchstwahrscheinlich vom langkettigen Tensid TDA mit einem Siedepunkt von 220-228 °C (bei 0,03 mm).¹⁷⁰ Es wurde also keine Phasenumwandlung beobachtet.

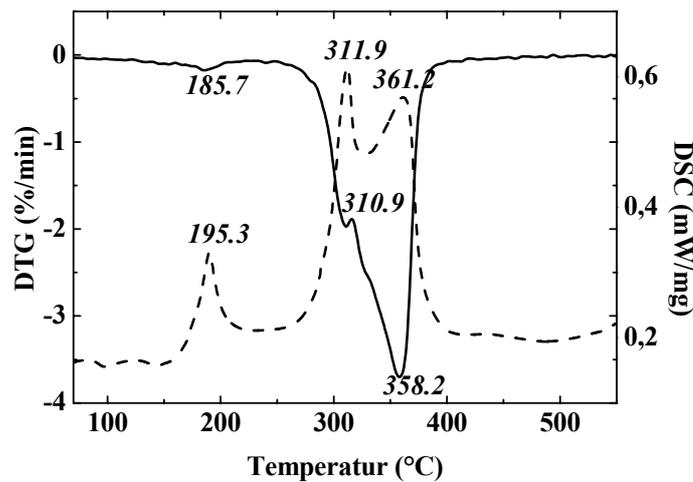


Abb. 3.18: DTG- (durchgezogen) und DSC-Kurven (gestrichelt) von in Toluol in Gegenwart von Ölsäure/TDA hergestellten Ag70Co30-Partikeln.

3.10 SQUID-Messungen

Um festzustellen, ob die AgCo-Systeme wie Nanopartikel aus reinem Kobalt ebenfalls einen Übergang vom superparamagnetischen zum geblockten Zustand zeigen, wurden Experimente mit der SQUID-Magnetometrie durchgeführt.

Abb. 3.19a zeigt die Hysteresekurven von Ag27Co73-Nanopartikeln, gemessen in einem Temperaturintervall von 100 bis 300 K. Weil die Konzentration der Partikel auf dem Substrat unbekannt war, wird hier die gesamte Magnetisierung der Probe in der Einheit emu benutzt. Aus den SQUID-Messungen folgt, dass die Ag27Co73-Partikel bei Raumtemperatur mit der bei 300 K gemessenen Koerzitivfeldstärke $H_c=18$ Oe ein sehr weich ferromagnetisches Verhalten zeigen. Misst man die Magnetisierung in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld bei niedriger Temperatur, so wird die Hystereseschleife immer deutlicher (siehe Abb. 3.19a). Die ermittelte Koerzitivfeldstärke der Ag27Co73-Probe kann Abb. 3.19b entnommen werden. Man erkennt, dass beim Abkühlen der Probe von 300 auf 100 K die Koerzitivfeldstärke auf 650 Oe ansteigt, was auf den Übergang vom superparamagnetischen zum ferromagnetischen Zustand des Kobalts hinweist. Die Remanenzmagnetisierung ergab 38 %, 23 % sowie 11 % der Sättigungsmagnetisierung bei jeweils 100 K, 150 K und 200 K.

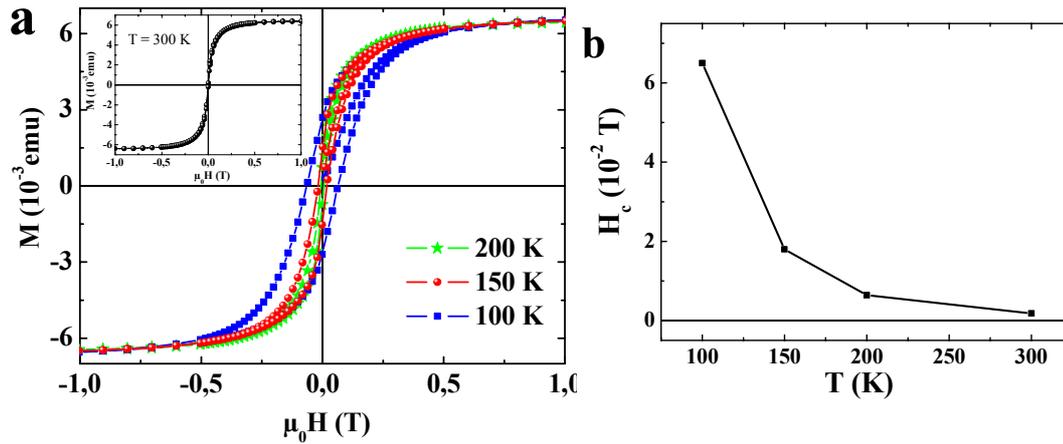


Abb. 3.19: Temperaturabhängige Hysteresekurven (a) sowie Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_c von Temperatur (b) der Ag₂₇Co₇₃-Nanopartikel.

Für die genaue Bestimmung der Blocking-Temperatur T_B der Ag₂₇Co₇₃-Probe wurde die Tatsache genutzt, dass Suszeptibilität sowie Magnetisierung der Probe davon abhängen, ob die Probe mit oder ohne Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes abgekühlt wird.¹⁴⁴ Im ersten Fall spricht man von „field cooling“ (FC), im zweiten von „zero field cooling“ (ZFC). Die FC-Kurve wurde während des Abkühlens der Ag₂₇Co₇₃-Partikel von 320 auf 2 K in einem äußeren 50 Oe Magnetfeld gemessen. Dann wurde das Feld abgestellt und die ZFC-Kurve während der anschließenden Temperaturerhöhung von 2 auf 320 K aufgenommen. Die temperaturabhängige Magnetisierung der Probe ist in Abb. 3.20 dargestellt. Der Punkt, an dem sich die ZFC- und FC-Kurven kreuzen, weist auf die Blocking-Temperatur hin. Aus Abb. 3.20 ergibt sich eine Blocking-Temperatur der Ag₂₇Co₇₃-Partikel von 310 K. Diesem Wert entspricht der theoretisch berechnete Durchmesser von 10 nm für Teilchen aus reinem fcc-Kobalt (siehe Abb. 1.6).

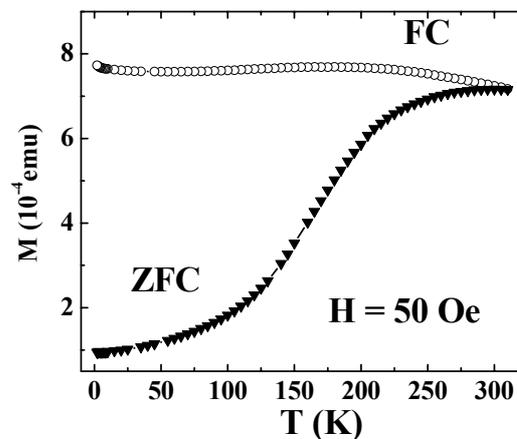


Abb. 3.20: Magnetisierung M der Ag₂₇Co₇₃-Nanopartikel als Funktion der Temperatur. FC-Kurve (Kreise): Aufnahme der Messpunkte beim Abkühlen der Probe in einem äußeren Magnetfeld von 50 Oe. ZFC-Kurve (Dreiecke): Aufnahme der Messpunkte bei anschließender Temperaturerhöhung.

Die Ag40Co60-Partikel weisen bei Raumtemperatur im Gegensatz zur Ag27Co73-Probe ein superparamagnetisches Verhalten auf und werden erst bei niedrigen Temperaturen ferromagnetisch (Abb. 3.21a). Durch die endliche Steigung und Krümmung der meisten Kurven im Hochfeldbereich erkennt man, dass die Probe mit dem zur Verfügung stehenden Magnetfeld von 4 T nicht gesättigt werden kann. Am Beispiel der bei 100 K aufgenommenen Hysteresekurve der Ag40Co60-Partikel ist das in Abb. 3.21b veranschaulicht. Dieser Befund bedeutet, dass der Superparamagnetismus des Kobalts durch eine ferromagnetische Ordnung überlagert wird. Ein Anteil der Ag60Co40-Teilchen ordnet sich oberhalb von 100 K, während der andere bei dieser Temperatur ungeordnet bleibt. Dies lässt sich im Rahmen der mittels TEM/EELS gewonnenen Ergebnisse damit erklären, dass die Kobalt-Hülle der Ag27Co73-, Ag55Co45- sowie Ag60Co40-Partikel unregelmäßig ist (Kapitel 3.3), was die Existenz von Kristalliten von unterschiedlicher Größe bedeutet. Die Verteilung der Kobalt-Kristallitgröße verursacht eine Blockierung-Temperatur-Verteilung. Die Partikelgrößenverteilung gilt auch als Ursache einer Verbreiterung des Maximums der ZFC-Kurve der Ag27Co73-Partikel (siehe Abb. 3.19c).

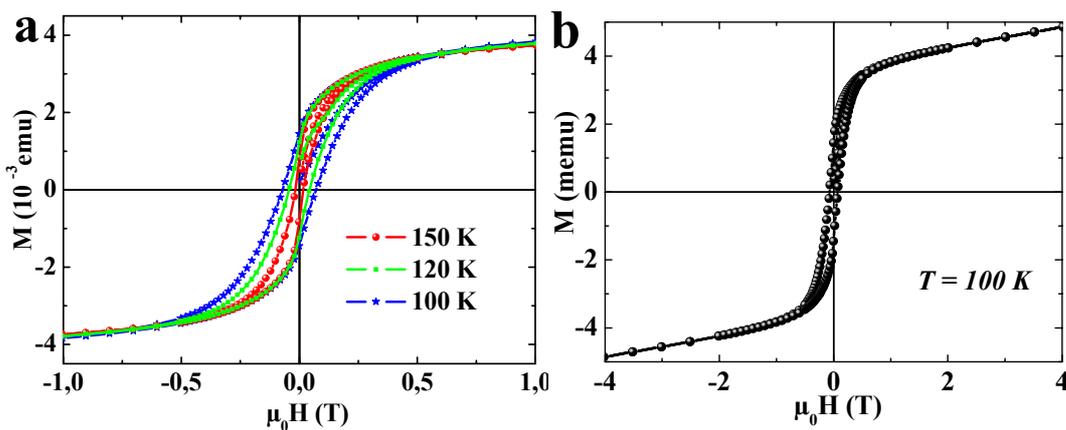


Abb. 3.21: Temperaturabhängige Hysteresekurven von Ag40Co60-Nanopartikeln (a) sowie bei 100 K aufgenommene ungesättigte Hysterese in einem Magnetfeldintervall von 4 bis -4 T (b).

Eine Besonderheit der Ag27Co73- sowie der Ag40Co60-Partikel ist die Form der bei 150 K aufgenommenen Hysteresekurven (Abb. 3.22). Die Schleifen sind bei niedrigem magnetischen Feld deutlich schmaler als bei höherem Feld. Dieses Ergebnis kann mehrere Gründe haben, unter anderem die Gegenwart zweier Phasen, einer magnetisch weichen (kleine Koerzitivfeldstärke) und einer magnetisch harten (größeres Koerzitivfeld)¹⁷¹, die sich nicht gleichzeitig umschalten lassen. Der gleiche Typ der Verformung der Hysterese Schleife wurde auch für antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen zwei ferromagnetischen Schichten festgestellt, die durch ein unmagnetisches Material getrennt sind¹⁷².

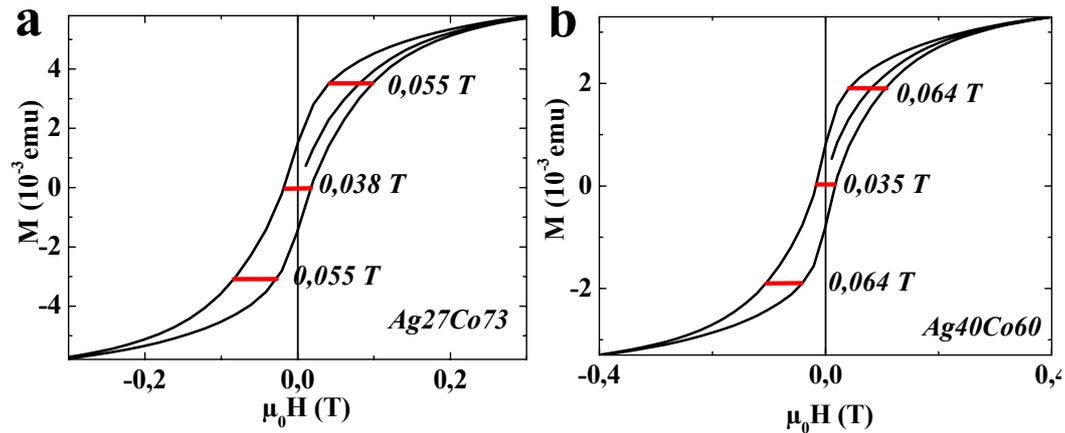


Abb. 3.22: Bei 150 K aufgenommene Hysteresekurven einer Ag₂₇Co₇₃- (a) und einer Ag₄₀Co₆₀-Probe (b).

Auch die Messungen an einer Ag₆₀Co₄₀-Probe bei niedriger Temperatur zeigen, dass die Partikel ein Gemisch aus vielen magnetischen Phasen sind (Abb. 3.23). Bei Raumtemperatur sind die kobaltarmen Teilchen ebenso wie Ag₄₀Co₆₀-Partikel superparamagnetisch. Die Tatsache, dass die Hysteresekurve auch bei angelegtem 4 T Magnetfeld nicht in Sättigung ist, weist auf die winzige Größe der Kobalt-Kristallite hin.

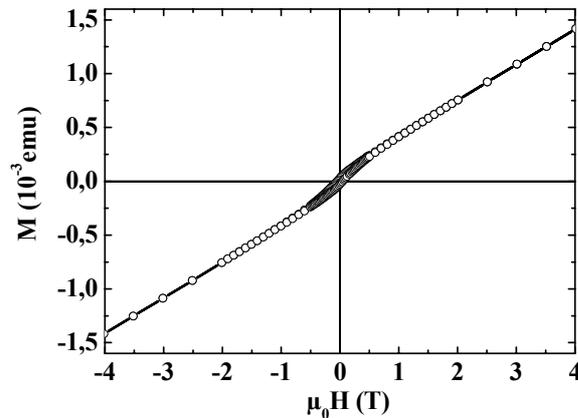


Abb. 3.23: Die Hysteresekurve von Ag₆₀Co₄₀-Nanopartikeln, die bei 100 K aufgenommen wurde..

Die mittels SQUID-Messungen ermittelten Werte der Koerzitivfeldstärke der untersuchten bimetallischen AgCo-Proben sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die genaue Blocking-Temperatur wurde für die Ag₈₀Co₂₀- sowie Ag₆₀Co₄₀- und Ag₄₀Co₆₀-Partikel mittels ZFC/FC-Kurven nicht bestimmt. Die in der Tabelle aufgeführten Daten deuten aber auf die Senkung der Blocking-Temperatur für kobaltarme Partikel im Vergleich zur Ag₂₇Co₇₃-Probe. Die Blocking-Temperatur liegt für die Ag₄₀Co₆₀-Partikel zwischen 200 und 150 K, für die Ag₆₀Co₄₀-Teilchen zwischen 170 und 120 K.

Tabelle 3.3: Koerzitivfeldstärke H_c von AgCo-Teilchen mit vier unterschiedlichen Zusammensetzungen sowie M_{Rem}/M_{Sat} für die Ag27Co73-Probe. Ag80Co20-Partikel wurden im Toluol-Lösung gemessen. Die anderen Nanopartikel wurden auf Si-Substrat angesetzt (n.g. = nicht gemessen).

| T (K) | Ag27Co73 | | Ag40Co60 | Ag60Co40 | Ag80Co20 |
|----------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | H_C (10^{-3} T) | M_{Rem}/M_{Sat} (%) | H_C (10^{-3} T) | H_C (10^{-3} T) | H_C (10^{-3} T) |
| 300 | ~ 2 | 0 | 0 | 0,3 | 0 |
| 200 | 10 | n.g. | n.g. | ~ 1 | 0 |
| 150 | 15 | 16 | n.g. | 2,2 | 0 |
| 120 | 45 | 43 | 25 | n.g. | 0 |
| 100 | 65 | 71 | 46 | 40 | 0 |
| Blocking-Temperatur | 310 K | | 150-200 K | 120-150 K | < 80 K |

Die Ag80Co20-Partikel wurden bei deutlich niedrigerer Temperatur ferromagnetisch. Erst bei 80 K tritt die erste Hysterese auf. Die SQUID-Untersuchungen zeigten die ungewöhnliche Form einer bei 4,5 K aufgenommenen Magnetisierungskurve (Abb. 3.24). Die Messungen im Temperaturbereich von 40 K bis 4,5 K ergaben, dass eine Krümmung der Kurve erst bei 20 K stattfindet (siehe Abb. 3.24b). Dies deutet auf die Entstehung einer neuen magnetischen Phase zwischen 40 und 20 K hin. Es wurden verschiedene Vermutungen über die Natur neuer magnetischer Phasen angestellt.¹⁷³ U.a. die Abweichung von der Langevins-Funktion bei hohem Verhältnis $KV/k_B T$, bei niedriger Temperatur auftretender Paramagnetismus von Ag-Nanopartikeln sowie die Wirkung einer magnetischen Phase an der Ag/Co-Grenzfläche. Zu genauer Erklärung der beobachteter Phänomene sind weitere magnetische Untersuchungen notwendig.

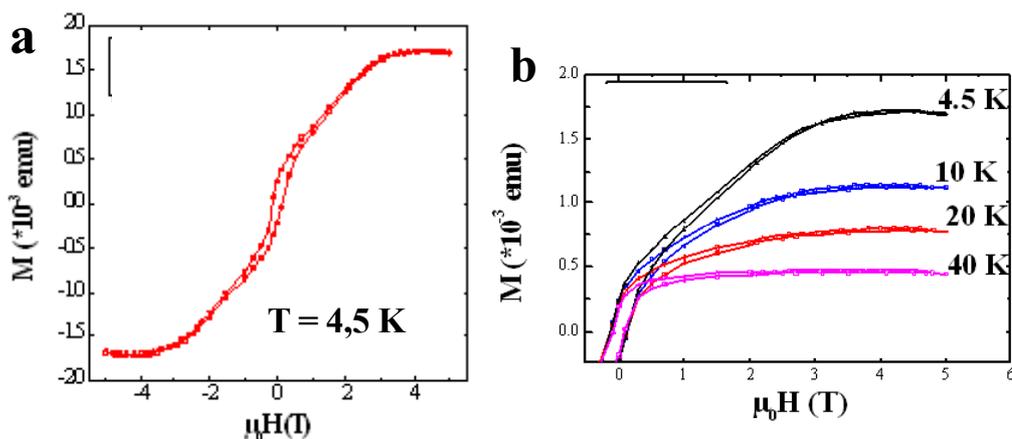


Abb. 3.24: Magnetisierungskurve bei 4,5 K (a) sowie temperaturabhängige Hysterese (b) von Ag80Co20-Partikeln in toluol. Die paramagnetische Steigung wurde abgezogen.

Die Austauschfeldmagnetisierungsmessungen wurden an Ag27Co73-Teilchen durchgeführt, die auf einem oxidierten Si-Substrat deponiert wurden. Die FC-Magnetisierungskurve (Abb. 3.25, blau) wurde nach Abkühlen der Probe auf 10 K in einem äußeren 5 T starken Magnetfeld aufgenommen. Die ZFC-Kurve (rot) wurde an einer auf 10 K ohne Magnetfeld abgekühlten Probe gemessen.

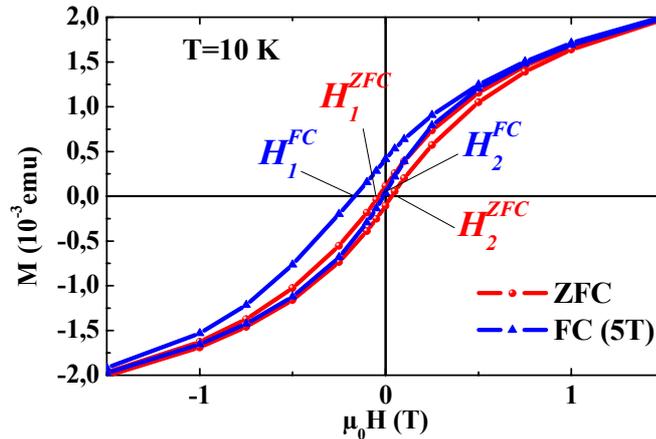


Abb. 3.25: Austauschmagnetisierung Messungen an Ag27Co73-Teilchen. Austauschfeldstärke 900 Oe. Koerzitivfeldstärke: ZFC 360 Oe, FC 795 Oe.

Die ZFC-Kurve ist symmetrisch, wogegen die FC-Kurve in Richtung des äußeren Magnetfeldes verschoben ist. Das deutet auf eine unidirektionale Austauschisotropie (unidirectional exchange anisotropy, UEA) in den AgCo-Partikeln.¹⁷⁴ Der Wert des Austauschfeldes

der $H_{AF} = \frac{|H_1^{FC} + H_2^{FC}|}{2}$ von 0,09 T bei 10 K zeigt allerdings nur eine schwache UEA in der

Probe. Die FC-Koerzitivfeldstärke $\frac{|H_1^{FC} - H_2^{FC}|}{2} \approx 0,08 T$ ist im Vergleich zu dem aus der

ZFC-Kurve gewonnenen Wert größer ($H_C = \frac{|H_1^{ZFC} - H_2^{ZFC}|}{2} = 0,035 T$) für den Fall, dass die

UEA gleichmäßig verteilt ist.

Der hier beobachtete Verlauf der ZFC/FC-Kurven wurde am Beispiel von Co/CoO-Partikeln durch die Wechselwirkung eines ferromagnetischen (Co) und eines antiferromagnetischen (CoO) Materials erklärt^{161;174;175}. Die bei Spasova et. al.¹⁷⁴ für einen 7-8 nm großen Co-Kern und eine 2 nm dicke Kobaltoxidschicht ermittelte UEA war allerdings deutlich höher (0,4 T) als für die hier vorgestellten Ag27Co73-Partikel. Das kann andererseits durch kleinere Grenzflächen zwischen Kobalt und Kobaltoxid im untersuchten Material erklärt werden. Die Folgerung, dass das Kobalt in den AgCo-Teilchen teilweise oxidiert ist, widerspricht andererseits den

Ergebnissen der HRTEM/EELS-Untersuchungen. In Kapitel 3.8 wurde bereits erwähnt, dass keine erkennbare Oxidschicht mittels mikroskopischen Methoden detektiert wurde. Auch dieser Widerspruch bedarf einer eingehenderen Untersuchung.

3.11 Anordnung in einem magnetischen Feld

Eine interessante Eigenschaft der Kolloidalpartikel ist die Neigung zur Selbstorganisation. Es wurde gezeigt, dass eine elektrophoretisch und magnetophoretisch unterstützte Selbstanordnung die Fläche und die Symmetrie von Monolagen verbessern kann¹⁷⁶. Außerdem, ordnen sich die Teilchen einem parallel bzw. senkrecht zum Substrat orientierten Magnetfeld unterschiedlich.

Um die AgCo-Partikel auf einem mit Kohlenstoff beschichteten TEM-Netz anzuordnen, wurde ein 6 T Magnetfeld verwendet. In Abb. 3.26 sind die mittels TEM gewonnenen Ergebnisse zu sehen. Ag55Co45- sowie Ag40Co60-Partikel lassen sich auf einer Fläche von mehreren Quadratmikrometern ordnen. Die dabei gebildeten Streifen sind parallel zum Magnetfeld orientiert. Da die Dichte der kolloidalen Lösung der abgebildeten Probe hoch war, sieht man auf dem TEM-Bild bei höherer Auflösung keine perfekte Ordnung der Partikel (Abb. 3.26b, Ausschnitt links oben). Die nach der Anlegung von Magnetfeld gebliebenen Reste vom Lösungsmittel könnten die Anordnung ebenfalls verschlechtern.

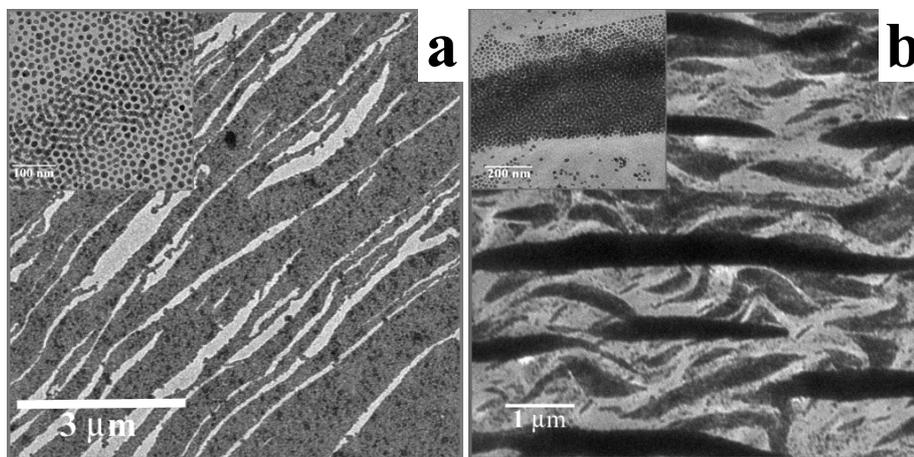


Abb. 3.26: TEM-Aufnahmen von Ag55Co45- (a) und Ag40Co60-Partikel (b), die durch ein parallel zum Substrat orientiertes 6T-Magnetfeld ausgerichtet wurden.

3.12 Röntgenabsorptionsspektroskopie an AgCo-Partikeln

Röntgenabsorptionsspektroskopie-Untersuchungen wurden für Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen durchgeführt. Es wurden Ag60Co40-, Ag40Co60- sowie Ag27Co73-Partikel untersucht. In Abb. 3.27 ist ein typisches Röntgenabsorptionsspektrum einer AgCo-

Probe gezeigt. Der Kohlenstoffgehalt an der untersuchten Oberfläche und im oberen Schichtbereich wird durch eine Monoschicht der langkettigen Ölsäure hervorgerufen. Die Stickstoffkante ist auf die Gegenwart des N-enhaltenen Tensids TDA zurückzuführen. Die ermittelten Bindungsenergien bei 780,4 und 793,5 eV stimmen weitgehend mit den für metallisches Kobalt in der Literatur aufgelisteten Bindungsenergien überein.^{177;178} Die geringe Abweichung ist auf die schwache chemische Bindung organischer Moleküle mit den Oberflächenatomen zurückzuführen. Die M-Linie von Silber bei ca. 370 eV konnte wegen der geringen Intensität nicht detektiert werden.

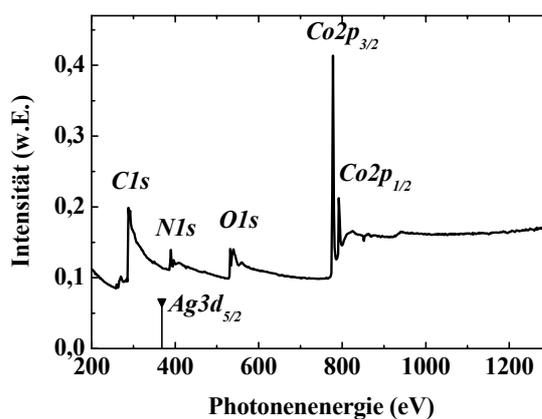


Abb. 3.27: Überblick-Röntgenabsorptionsspektrum einer Ag₂₇Co₇₃-Probe. Der Balken bei 368,4 eV entspricht der intensivsten Linie des Silbers^{178;179}.

Abb. 3.28a zeigt ein typisches mit kurzer Schrittweite aufgenommenes Röntgenabsorptionsspektrum der CoL-Kante. Gut ersichtlich ist die für alle untersuchten AgCo-Proben charakteristische Multiplexstruktur der Kobalt-L₃-Kante. Sie weist auf die Gegenwart einer Kobaltoxidkomponente in den untersuchten Proben hin. Die Herkunft dieser Komponente ist allerdings nicht ganz klar. Die Bildung eines äquivalenten Co(II)-Oxides an der Oberfläche der Partikel wurde mittels HRTEM- sowie EELS-Untersuchungen nicht bestätigt (siehe Abschnitt 3.3 und 3.7). Es wurde vermutet, dass eine kovalente Bindung zwischen der –COOH-Gruppe der Ölsäure und oberflächliche Kobaltatome die gleichen Änderungen im Röntgenabsorptionsspektrum der CoL₃-Kante verursachen können. Um diese Frage zu beantworten, wurden Messungen an der O1S-Kante durchgeführt.

Abb. 3.29a zeigt das Röntgenabsorptionsspektrum des Sauerstoffs, das an einer Ag₂₇Co₇₃-Probe gemessen wurde. Man sieht eindeutig eine Multiplexstruktur der O-Kante mit deutlich hervortretender π^* -Resonanz bei 532,8 eV und der breiteren σ^* -Resonanz. Form und energetische Lage dieser Banden sind denen eines in-situ präparierten CoO ähnlich (Abb. 1.8b).¹⁸⁰ Die Intensität unterscheidet sich jedoch von der Intensität sowohl von *in-situ*

präpariertem als auch von natürlich („naturally“) auf einer Co-Schicht gebildetem Kobalt(II) Oxid.

Die in der Literatur angegebene Position der O1S-Kante im Kobalt(II)-Oxid liegt im Bereich von 530-531 eV,¹⁷⁸ während Röntgenabsorptionsmessungen an organischen Materialien, die eine -C=O Carboxylgruppe enthalten, eine deutliche Verschiebung des Maximums ergaben. Dabei wurden Werte größer als 532 eV registriert.¹⁷⁷ So kann das Maximum des experimentellen Spektrums bei 532,8 eV (Abb. 3.29 a) einer organischen Verbindung zugeordnet werden. Auch Stahl et. al.¹⁸¹ haben den Höchstwert der O-Kante bei 532 eV der Ölsäure zugeordnet.

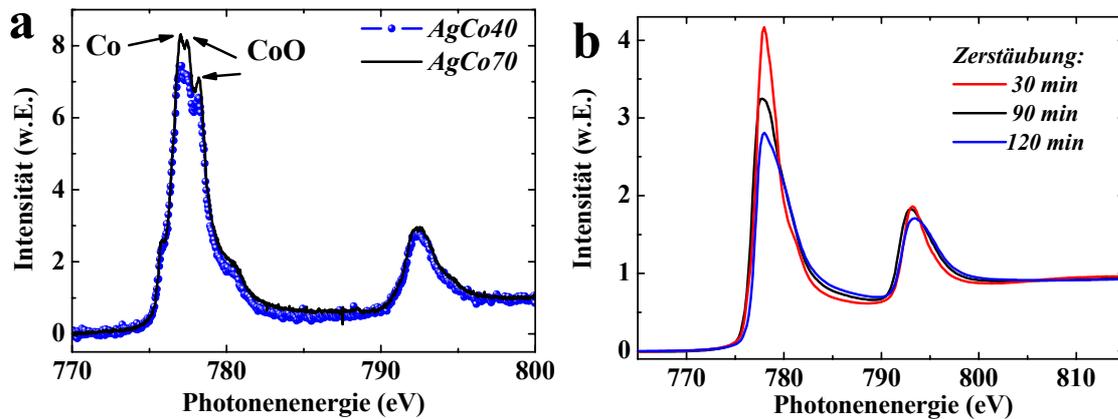


Abb. 3.28: Mit π -Licht aufgenommene Röntgenabsorptionsspektren an den $L_{2,3}$ -Kanten der Co-Atomen in Ag27Co73- und Ag60Co40-Nanoteilchen vor (a) und nach Zerstäubung der Oberfläche (b).

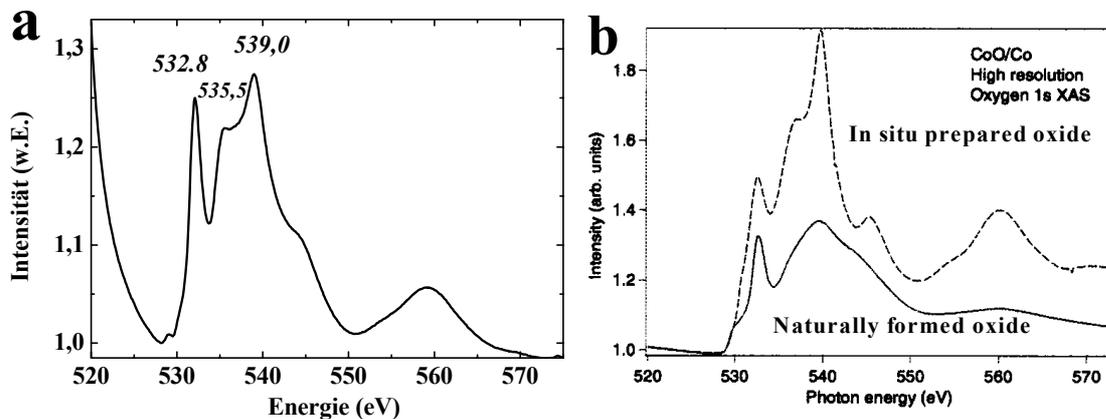


Abb. 3.29: Hochaufgelöste Röntgenabsorptionsspektren der OK-Kante von Ag27Co73-Partikeln, gemessen bei 300 K mit π -Licht (a) und an K-Kante des Sauerstoffs zweier CoO/Co-Proben (b)¹⁸⁰.

Die Oxid-Komponente von Kobalt erschwerte die Detektion des XMCD-Signals sowohl von AgCo-Partikeln als auch von reinen Co-Teilchen¹⁸² und wurde deshalb mittels Ar⁺-Ionen-Zerstäubung entfernt. Die Zerstäubung erfolgte durch Beschuss der Probe mit 2 keV Argon-Ionen. Der Probenstrom wurde durch den Kammerdruck ($7 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ mbar) kontrolliert und konstant gehalten. Nach dieser Behandlung wurde die Absorption an der O1S-Kante nicht mehr

detektiert. Die Form der $\text{CoL}_{3,2}$ -Kante erhielt einen metallischen Charakter. Der Anstieg zwischen der L_3 - und der L_2 -Kante wird deutlicher, die Multiplexstruktur der Co L_3 -Kante verschwindet (siehe Abb. 3.28b). In Abb. 3.30 sind $\text{Ag}_{27}\text{Co}_{73}$ - und $\text{Ag}_{55}\text{Co}_{45}$ -Partikel gezeigt, die nach der Zerstäubung und den Röntgenabsorptionsmessungen weiter mittels TEM untersucht wurden. Es ist deutlich zu sehen, dass keine Aggregationsprozesse oder Änderung der Partikelform vorliegen. Man kann das als indirekten Beweise dafür betrachten, dass während des Zerstäubungsprozesses nur die organische Hülle der Partikel entfernt wurde und dass diese eine Spaltung der CoL_3 -Kante verursacht hat. Es wurde auch gezeigt, dass die Lagerung einer „gesäuberten“ AgCo-Probe an der Luft keine Änderungen im Röntgenabsorptionsspektrum verursacht, obwohl die Gegenwart von einigen Sauerstoffatomen an der Oberfläche der Teilchen zu erwarten ist.

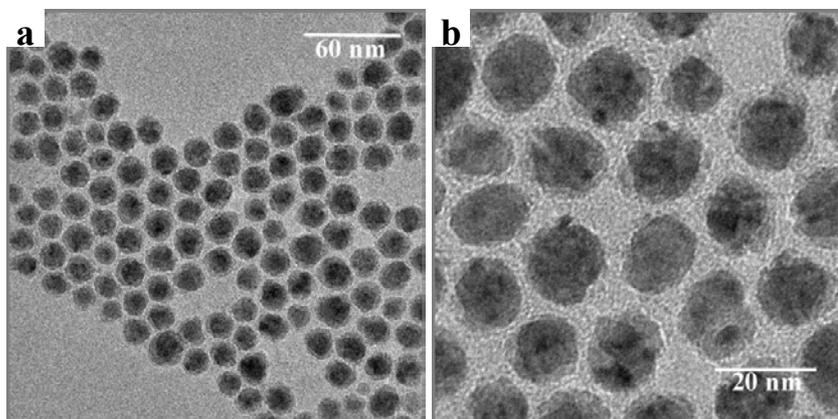


Abb. 3.30: TEM-Aufnahmen der $\text{Ag}_{27}\text{Co}_{73}$ - und $\text{Ag}_{55}\text{Co}_{45}$ -Partikel nach einer zweistündigen Zerstäubung.

Nach dem Zerstäuben wurde die Probe bei verschiedenen Temperaturen magnetisiert und das Röntgenabsorptionsspektrum gemessen. In Abb. 3.31a sind die Änderungen in der Absorption der CoL_2 - sowie der CoL_3 -Kante der $\text{Ag}_{27}\text{Co}_{73}$ -Probe in Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung deutlich zu sehen. Das XMCD-Signal der $\text{Ag}_{27}\text{Co}_{73}$ -Partikel wird in Abb. 3.31b gezeigt. Das nach Gleichung (2.9) berechnete Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment ergab einen Wert von 0,26. Im Vergleich zum μ_L/μ_S -Wert des massiven fcc-Kobalts von 0,08 ist das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment bei den $\text{Ag}_{27}\text{Co}_{73}$ -Nanopartikeln deutlich größer. In unserem Fall ist der mittlere Durchmesser der AgCo-Partikel von ca. 14 nm relativ groß. Das XMCD-Signal wird aber durch viele oberflächliche Kobalt-Kristallite bestimmt. Diese sind laut TEM- und EELS-Untersuchungen viel kleiner (Kapitel 3.3). Damit folgen die kleinen Partikel der erwarteten Zunahme des μ_L/μ_S -Verhältnisses mit abnehmender Dimensionalität eines Systems. Dieser Effekt wurde kürzlich sowohl für dünne Schichten,^{157;183} als auch für Cluster¹⁸⁴

und Nanopartikel⁸² mittels verschiedener Messmethoden gerade festgestellt. Die Erklärung dafür liegt in der großen Anzahl der Oberflächenatome im Vergleich zu den Volumenatomen.

Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses (SRV) im XMCD-Spektrum war für die Ag40Co60- und Ag60Co40-Probe keine quantitative Auswertung von μ_L/μ_S möglich, was auf technische Probleme während der Messungen zurückzuführen ist. Für die Magnetisierung der Proben wurde ein 0,05 T starkes Magnetfeld verwendet und die Messungen wurden im Remanenzregime durchgeführt. Dabei wurde nur eine Magnetisierung von 3 bis 10 % der Sättigungsmagnetisierung der Probe erreicht (siehe z.B. die Magnetisierungskurven in Abb. 3.19a). Eine nur teilweise erfolgte Orientierung der magnetischen Momente der Kobaltatome zusammen mit der Verkleinerung der Kobalt-Kristallite sind für das schlechte SRV bei kobaltarmen Partikeln verantwortlich. Für zukünftige Experimente wird deshalb die Verwendung eines 1,5-2 T Magnetfeldes vorgeschlagen.

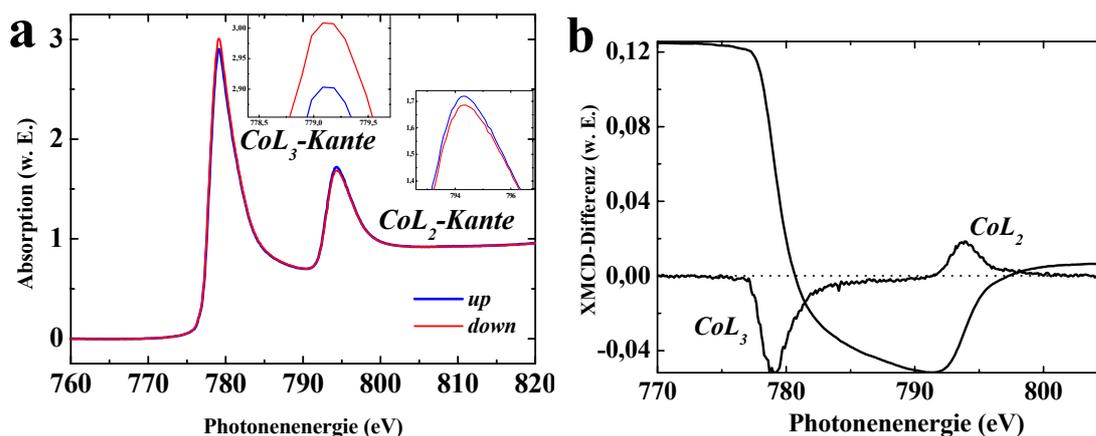


Abb. 3.31: a) normiertes Röntgenabsorptionsspektrum einer AgCo73-Probe, aufgenommen bei 230 K mit rechts zirkular polarisiertem Licht nach einer „up“ und einer „down“ Magnetisierung. b) XMCD-Differenzsignal und dessen Integral für die gleiche Probe.

3.13 Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)

Alle in diesem Abschnitt präsentierten Auswertungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur wurden an der Universität Uppsala durchgeführt. In Abb. 2.6 sind die Röntgenabsorptionsspektren des Kobalts in reinen Co-Nanopartikeln vor und nach der Zerstäubung gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass das Kobalt eine starke strukturelle Veränderung nach dem „Säuberungsprozess“ erfahren hat. In Abb. 3.32 sind Absorptionsspektren der zerstäubten Co- sowie AgCo-Proben ersichtlich, die bei 50 K und mit π -Licht unter einem Winkel von 30° zum Substrat aufgenommen wurden. Man sieht die Abnahme in der Intensität der Schwankungen mit

Verringerung des Kobalt-Gehalts in den bimetallic AgCo-Partikeln. Außerdem sind die Schwankungen bei höheren Energien, die einem hohen Wert von k im EXAFS-Signal entsprechen, für AgCo-Partikel im Vergleich zu reinen Co-Partikeln weniger ausgeprägt.

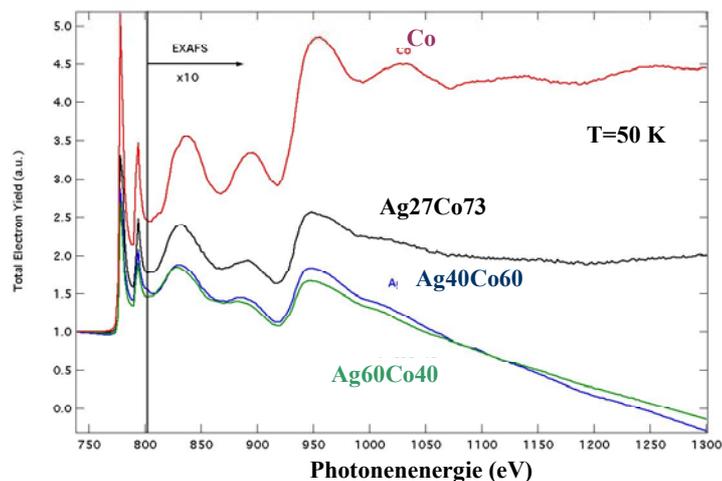


Abb. 3.32: Bei 50 K mit π -Licht aufgenommene Röntgenabsorptionsfeinstrukturen von auf einem Mo-Substrat deponierte Co-, Ag60Co40-, Ag40Co60- und Ag27Co73-Partikel.

Abb. 3.33 zeigt die k^2 -gewichtete experimentelle Feinstruktur von Co in einer Ag60Co40-, Ag40Co60- und Ag27Co73-Probe zusammen mit den dazugehörigen Fourier-Transformierten. In den EXAFS-Spektren dominiert die Streuung von Co-Atomen, was darauf hinweist, dass ein Co-Atom größtenteils von anderen Co-Atomen umgeben ist. Bei der Anpassung der Spektren durch eine Simulation (siehe Abb. 3.33b) wurde für den Hauptpeak eine gute Übereinstimmung gefunden.

Der Wert von 2,2 Å im Fall der experimentellen Spektren stimmt mit dem für die fcc-Struktur von Kobalt gerechneten Abstand zum nächsten Nachbaratomen von 2,5 Å nicht exakt überein. Die nächsten zwei Koordinationsphären von Nachbaratomen wurden bei 4,0 und 5,2 Å detektiert. Beim weiteren Vergleich der Fourier-Transformation mit der Simulation für fcc-Co ist festzustellen, dass die Intensität dieser Peaks nicht so groß wie erwartet ist. Diese Tatsache weist darauf hin, dass Co-Oberflächenatome in einer gestörten fcc-Struktur kristallisieren. Die Zahl der verfügbaren unabhängigen Parameter für den EXAFS-Fit reicht allerdings nicht aus, um die genaue Abweichung der Co-Struktur von der fcc-Struktur zu beschreiben. Aus dem gleichen Grund konnte in der Arbeit von Modrow et. al.¹⁸⁵ die Struktur der 2,5 nm großen Co-Partikel nicht eindeutig definiert werden.

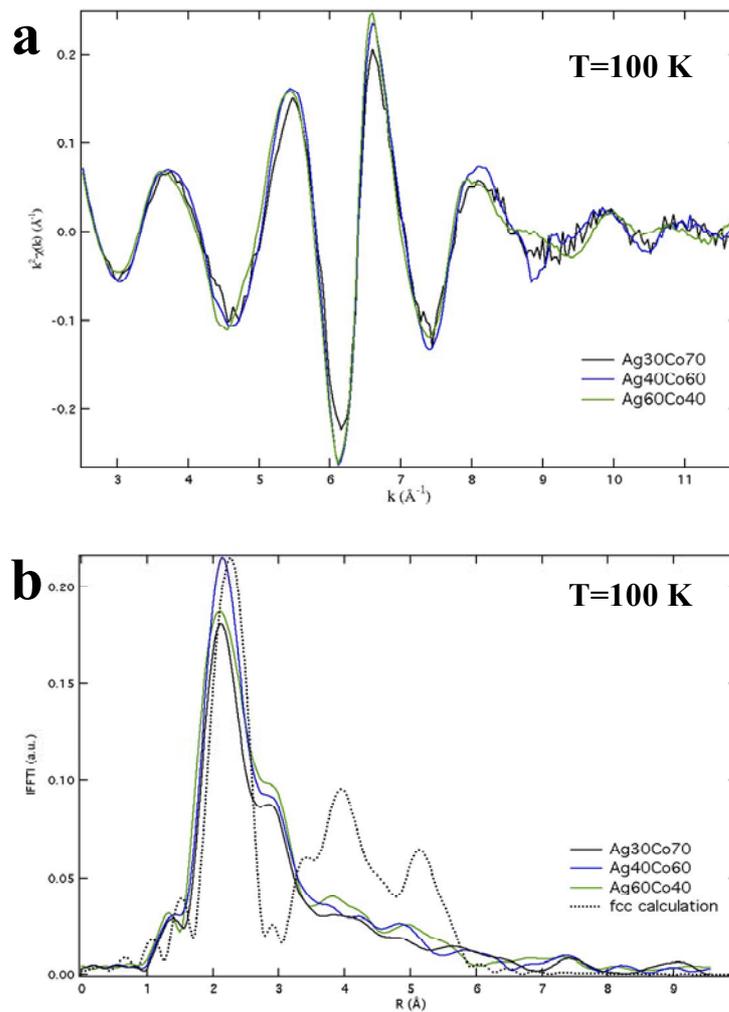


Abb. 3.33: Das k^2 -gewichtete experimentelle Co-EXAFS der AgCo40-, AgCo60- und AgCo70-Proben (a) mit den zugehörigen Fourier-Transformierten und einer Simulation für fcc-Co (b).

Die deutlich erkennbare Schulter bei 3 \AA in Abb. 3.33b kann durch Streuung durch die Sauerstoffatom-Umgebung erklärt werden. Man kann aber nicht von Kobalt(II) Oxid reden, weil die Intensität des Peaks im Falle des Kobalttoxids wesentlich höher sein müßte. Außerdem fehlt ein theoretisch genauso gut ausgeprägter Peak bei $1,6 \text{ \AA}$, der allerdings in der Fourier-Transformierten EXAFS des reinen „as prepared“ Co-Partikels zu sehen ist (Abb. 2.7b). Diese Ergebnisse stimmen indirekt mit der Hypothese überein, dass metallisches fcc-Kobalt vorliegt, welches chemisch nicht mit Sauerstoff verbunden ist. Nur schwache kovalente Bindungen liegen zwischen Sauerstoff- und Kobalt-Atomen an der Oberfläche der Partikel vor.

3.14 Analoger Syntheserversuch für PtCo-Nanopartikel

Wenn man im oben beschriebenen Verfahren (Abschnitt 3.1) Platinacetylacetonat (Ptacac) bzw. Pdacac anstatt AgClO_4 verwendet, führt das zur Bildung von getrennten Nanopartikeln aus

reinem Kobalt und dem Edelmetall. Dabei wurden zwei unterschiedliche $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /Edelmetallsalz-Verhältnisse (1/1 und 1/3) ausprobiert. Typische Aufnahmen der resultierenden bimetallicen Kolloide sind am Beispiel von PtCo in Abb. 3.34 gezeigt. Laut EDX-Analyse bestehen die 8-10 nm großen Teilchen aus Kobalt und die kleineren ca. 1 nm großen Partikel aus Platin. Es liegt hier also im Gegensatz zum AgCo-System keine Kern-Hülle-Struktur vor.

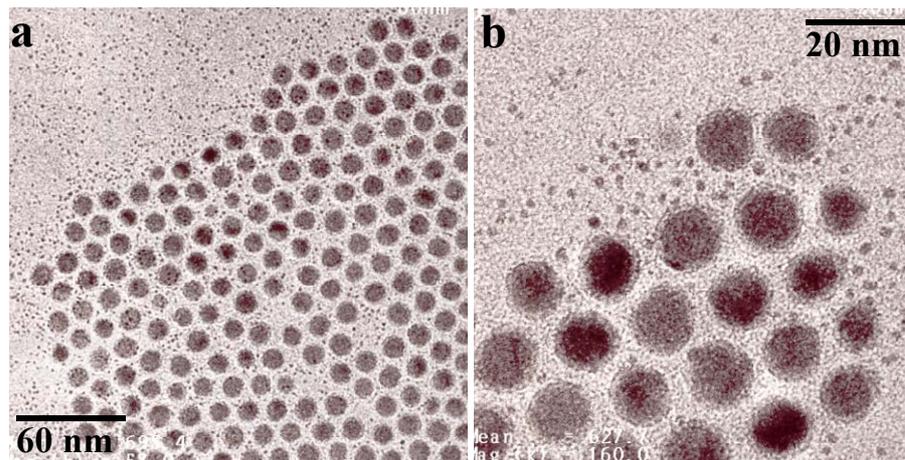


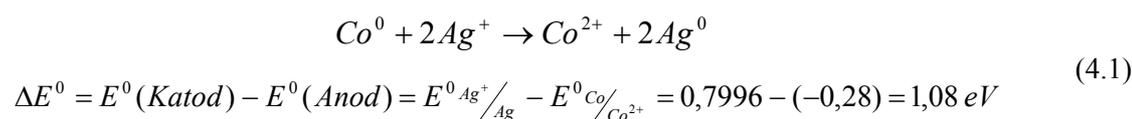
Abb. 3.34: TEM-Aufnahmen von PtCo-Kolloiden. Das eingesetzte Verhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /Ptacac betrug 1/1 (a) bzw. 1/3 (b). Stabilisatoren: Ölsäure/Oleylamin=1/1.

4 Beschichtung von Co mit einem Edelmetall

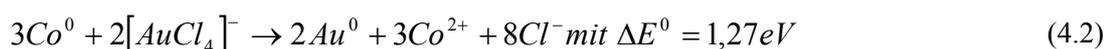
In diesem Abschnitt werden Versuche beschrieben, ferromagnetische bzw. superparamagnetische Kobalt-Nanopartikel mit einem Edelmetall zu beschichten. Als Edukte wurden Kobalt-Kolloide mit mittlerem Durchmesser von 8 nm verwendet, die durch thermische Zersetzung in Gegenwart von Ölsäure/Oleylamin hergestellt wurden (siehe Abschnitt 2.1.1).

4.1 Transmetallation

Um Kobalt-Partikel mit einem Edelmetall (EM) zu umhüllen, wurde in einem ersten Verfahren die Tatsache genutzt, dass Edelmetallionen in der Lage sind, metallisches Kobalt zu Co^{2+} zu oxidieren. So ist z.B. die Redox-Reaktion zwischen metallischem Kobalt und Silberionen (siehe Gleichung (4.1)) mit der Standardredoxpotential-Differenz von 1,08 eV thermodynamisch möglich:



Auch Edelmetallkomplexe können für dieses Verfahren, das man Transmetallation nennt, benutzt werden. Dies ist am Beispiel von Tetrachloraurationen in Gleichung (4.2) demonstriert:



Ein ähnliches Verfahren wurde für die Beschichtung von Eisen, Kobalt und Nickel bei Bönemann et. al. beschrieben¹²⁵ (siehe Abschnitt 1.2.5). Allerdings wurden die dort verwendeten Nanopartikel aus 3d-Metallen viel kleiner (unter 3 nm) als die hier vorgestellten (8 nm). Außerdem wurden keine HRTEM- bzw. EELS-Bilder von Teilchen mit Kern-Hülle-Struktur veröffentlicht.

Für alle im Transmetallationsverfahren verwendeten Edelmetallverbindungen (Tabelle 2.1) wurden Reaktionsversuche mit unterschiedlichem Co/Edelmetall-Verhältnis durchgeführt. Wenn ein fünf- bis zwanzigfacher Überschuss an Kobalt vorlag, waren keine sichtbaren Änderungen in den Reaktionslösungen feststellbar. Im Falle der wässrigen Silbernitrat-Lösungen oxidierten die Kobalt-Partikel nach 96-stündigem Rühren, so dass bei der TEM/EDX-Untersuchung eine Kobaltoxidschicht an der Oberfläche der Co-Teilchen detektiert wurde. Eine entsprechende TEM-Aufnahme ist in Abb. 4.1a gezeigt.

Bei einem Co/Edelmetall-Verhältnis von 4/1 bis 1/1 wurde dagegen die Bildung winziger Ag-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 nm beobachtet (siehe Abb. 4.1b). Dabei erscheint die Form der Kobalt-Partikel stark verändert, was auf eine an den Oberflächen stattfindende Redox-Reaktion hindeuten kann. Die Silber- oder Goldteilchen setzen sich allerdings nicht an der Kobaltpartikeloberfläche ab. Die Bildung von Edelmetallpartikeln wurde nur zwischen den Co-Teilchen im Volumen der Reaktionslösung detektiert.

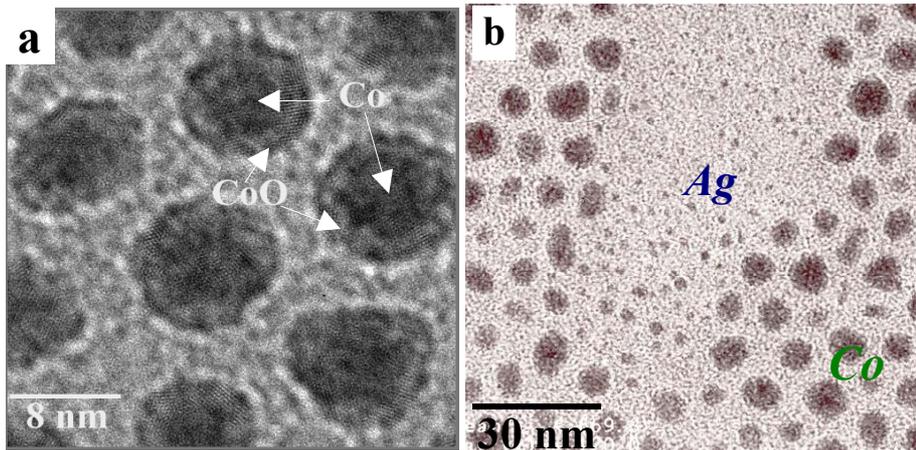


Abb. 4.1: TEM-Aufnahmen von Co-Kern/CoO-Hülle-Partikeln nach einer Reaktion zwischen metallischem Kobalt und einer wässrigen Lösung von Silbernitrat (a) sowie von einem Gemisch aus Ag- und Co-Partikeln, das nach 96-stündigem Rühren einer Co-Lösung in Anwesenheit von AgClO_4 entstand.

Eine Erklärung der niedrigen Geschwindigkeit der Redoxreaktionen bei Raumtemperatur ist vermutlich der Unterschied in den Redoxpotenzialen in einem wässrigen (E^0) und einem organischen Lösungsmittel, sowie sterische Gründe, die durch Anwesenheit der langkettigen Moleküle Ölsäure, Oleylamin und des Tetraalkylammoniumsalzes auftreten. Dabei wird der Elektronenaustausch zwischen metallischem Kobalt und dem Edelmetallsalz räumlich verhindert.

Wurde die Synthese bei höheren Temperaturen durchgeführt, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt, so dass die Bildung des reinen Silbers z.B. bei 45 °C schon eine Stunde nach Reaktionsbeginn sichtbar wurde. Bei 120 °C reagierten alle verwendeten Metallverbindungen so schnell, dass eine fast sofortige Farbänderung des Reaktionsgemisches, d.h. die Reduktion der Edelmetalle, stattfand. Auch in diesem Fall wurden mittels TEM-Untersuchungen keine Kobalt-Kern/Edelmetall-Hülle-Partikel detektiert. Nur getrennte Nanoteilchen aus reinem Edelmetall und aus Kobalt lagen vor.

4.2 Reduktion von Edelmetallsalzen

Zur Herstellung von mit einem Edelmetall beschichteten Kobalt-Partikeln wurde eine weitere Serie von Experimenten durchgeführt. Allen Versuche gemein war die Verwendung der starken Reduktionsmittel Borhydrid NaBH_4 , Hydrazin oder Super-Hydrid.

Wie bei den Transmetallationsversuchen des vorigen Abschnitts konnte nur die Bildung kolloidaler Partikel aus dem reinen Edelmetall beobachtet werden. Dies ist in Abb. 4.2a am Beispiel von Ag- und Co-Partikeln dargestellt. Die ca. 2 nm großen Silber-Partikel sind hier von größeren Teilchen aus Kobalt gut zu unterscheiden. Die Reduktion von Silberperchlorat erfolgte durch Hydrazin bei 30 °C.

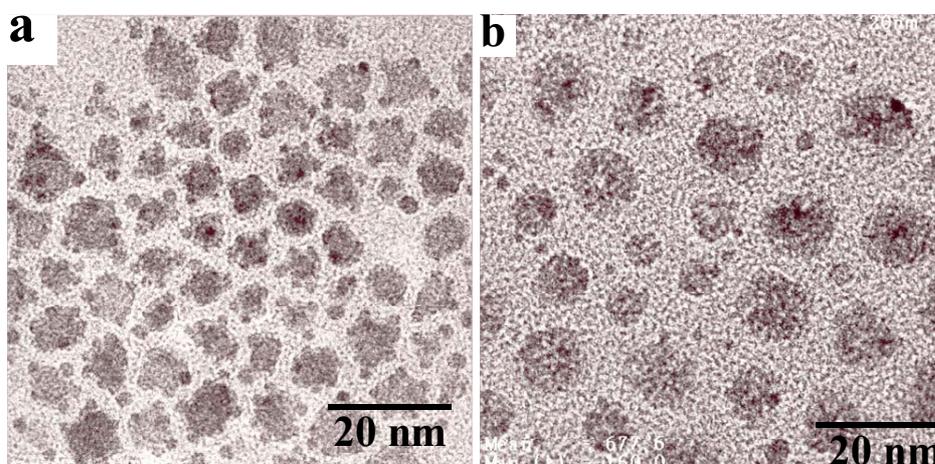


Abb. 4.2: TEM-Aufnahme kolloidaler bimettallischer AgCo- (a) und AuCo-Teilchen (b). Die Synthese erfolgte durch Reduktion von Silberperchlorat mit Hydrazin (a) bzw. $\text{N}^+\text{Octyl}_4[\text{AuCl}_4]^-$ mit NaBH_4 (b).

Bei Verwendung von Edelmetallkomplexen mit TOA (z.B. $\text{N}^+\text{Octyl}_4[\text{AuCl}_4]^-$) unter einem Co/EM-Verhältnis von 20/1 bis 10/1 wurden keine neuen Partikel detektiert. Das kann man allerdings durch den niedrigen Gehalt an Edelmetalledukt im Vergleich zu Kobalt erklären. Wurde eine deutlich größere Menge des Edelmetallsalzes eingesetzt, so dass Co/EM von 1/1 bis 2/1 betrug, wurde die Reduktion der zunächst dunkelbraunen Co-Kolloide von einer Gelbfärbung im Fall des Silbersalzes und von einer Rosafärbung bei Verwendung des Goldsalzes begleitet. Die TEM-Untersuchung an den AuCo-Kolloiden zeigte die Anwesenheit unterschiedlich großer Partikel. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 4.2b präsentiert. Die deutlich kleineren Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 2 nm wurden mittels EDX als Gold-Partikel identifiziert (Abb. 4.2b). Eine Beschichtung zu Kern-Hülle-Strukturen wurde wiederum nicht erreicht.

Für die bimettallischen AgCo-Kolloide wurden nach dem Reduktionsprozess Änderungen in der Lösung auch mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Es konnte ein Maximum im

Wellenlängenintervall von 400 bis 420 nm beobachtet werden. In Abb. 4.3a sind die UV/Vis-Spektren einer Co-Lösung und der gleichen Lösung nach Zugabe und Reduktion des Silbersalzes durch Hydrazin dargestellt. Ein deutliches Maximum bei ca. 405 nm im Spektrum weist auf die Bildung der individuellen sphärischen Silber-Partikel hin. Weitere TEM-Untersuchungen bestätigten diese Vermutung. In Abb. 4.3b ist die Anwesenheit von zwei Sorten Nanopartikeln mit unterschiedlichem Kontrast deutlich veranschaulicht. Die Teilchen mit geringem Kontrast bestehen aus Kobalt, die sphärischen, dunkleren Teilchen bestehen aus Silber. Die HRTEM-Aufnahmen von zwei ca. 6,5 nm großen Ag-Partikeln sowie die zugehörige FFT (Abb. 4.4) ergaben eine mehrfach verzwilligte Struktur von kristallinem Silber.

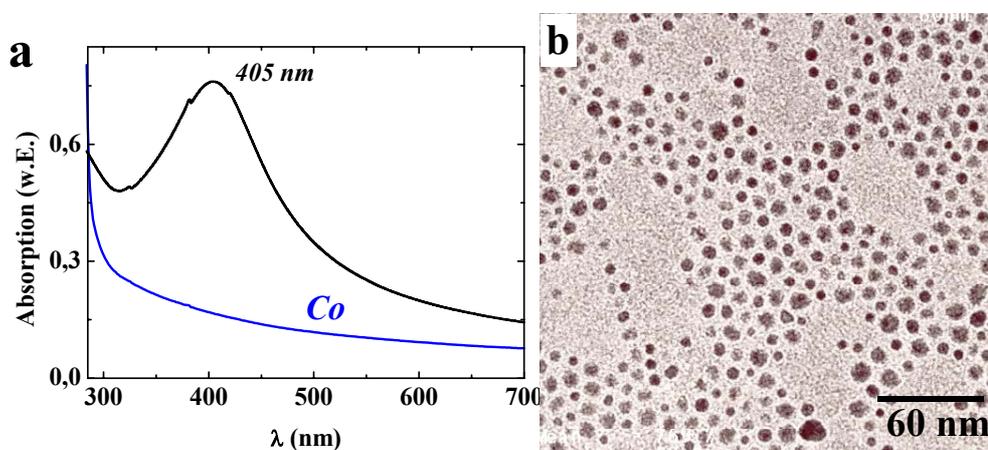


Abb. 4.3: UV/Vis-Spektren (a) von Co-Kolloiden in Toluol (blaue Linie) und der gleichen Lösung nach der Reduktion von zugegebenem N^+ Octyl₄[AgBr₂] mittels Hydrazins (schwarze Linie) sowie zugehörige TEM-Aufnahme (b).

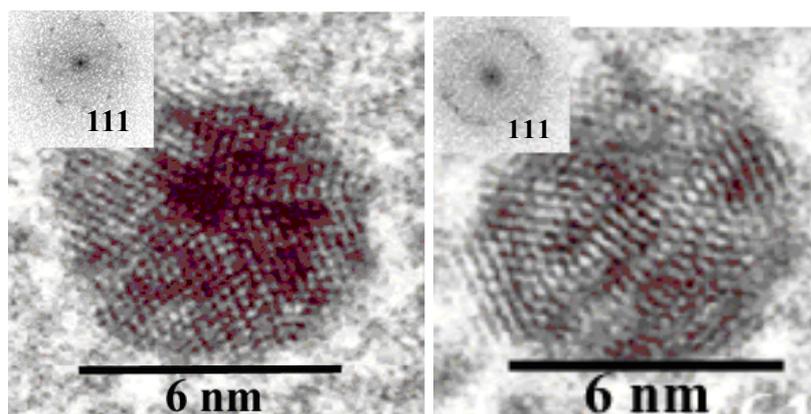


Abb. 4.4: HRTEM-Aufnahmen durch Reduktion mit Hydrazins gebildeter Silberpartikel mit zugehörigen schnellen Fourier-Transformationen (links oben).

Zusammenfassend ist es unter den in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen nicht gelungen, Kobalt-Partikel mit metallischem Silber bzw. Gold zu beschichten. Verantwortlich

dafür kann die Stabilisatorhülle an der Oberfläche der Kobaltpartikel sein, die die Diffusion der Reagenzien zur Kobaltpartikel-Oberfläche verhindert. Ein anderer Grund könnte sein, dass die Abscheidung des Edelmetalls auf Kobalt energetisch ungünstig ist oder das Fehlen von katalytischen Eigenschaften der Kobalt-Oberfläche, die für die Bildung der Kern-Hülle-Struktur notwendig sind^{37;186}.

5 Zweistufiges Verfahren für die Herstellung von kobaltbeschichteten Edelmetallpartikeln

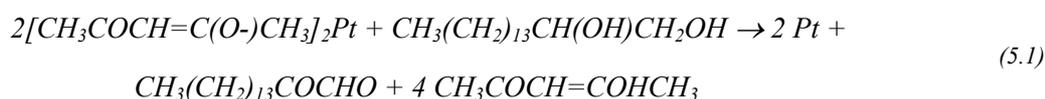
In diesem Abschnitt werden die Versuche beschrieben, Edelmetallkolloide in einem organischen Lösungsmittel in Hinblick auf die mögliche weitere Beschichtung mit Kobalt herzustellen. Um eine erfolgreiche Synthese der Edelmetall-Kern/Kobalt-Hülle-Nanopartikel zu realisieren, müssen die Edelmetall-Kerne den folgenden Anforderungen entsprechen. Einerseits müssen sie in einem organischen Lösungsmittel stabil sein. Andererseits dürfen die für die Stabilisierung der Edelmetallkolloide verwendeten Tenside mit den Kobalt-Edukten sowie metallischem Co nicht reagieren. Um die Änderungen in Struktur der Nanopartikel bzw. die Bildung von Teilchen mit Kern-Hülle-Struktur detektieren zu können, müssen die Edelmetall-Teilchen relativ groß (2-5 nm) sein. Aufgrund dieser Forderung wurde auf die Verwendung von organometallischen Reduktionsmitteln in der überwiegenden Anzahl der Experimente verzichtet. Eine Ausnahme bilden Silber-Kolloide, bei deren Herstellung Super-Hydrid und Natriumborhydrid benutzt wurden (Abschnitt 5.4.1). Wie bereit in der Einleitung erwähnt, sind die Eigenschaften von Nanopartikeln stark von deren Größe abhängig. Zwecks weiterer praktischer Verwendung wurde deswegen die Synthese von möglichst monodispersen Nanopartikeln angestrebt.

5.1 Bimetallische PtCo-Partikel

5.1.1 Kolloidales Platin

Reduktion mittels eines langkettigen Alkohols

Die Synthese von kolloidalen Partikeln aus Platin erfolgte durch Reduktion von $\text{Pt}(\text{acac})_2$ mit einem langkettigen Alkohol 1,2-Hexadecandiol (HDD):



Diese Reaktion wurde bisher mit der thermischen Zersetzung von Eisen- oder Kobaltcarbonyl kombiniert (siehe z.B. ^{19;119}). Das führte zur Bildung der Legierungen CoPt, FePt usw. Kolloide aus reinem Platin wurden nicht abgetrennt und analysiert. Es gibt nur einen Artikel¹²⁴, dessen

Autoren ein ähnliches Verfahren wie in dieser Doktorarbeit verwenden. Dabei wurde ein Platin-Kolloid als Edukt für die Herstellung von Pt@Fe₂O₃-Partikeln benutzt.

Die Ergebnisse von TEM-Untersuchungen der Platin-Kolloide sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Im Vergleich zu den von Teng et. al.¹²⁴ hergestellten Pt-Teilchen mit ca. 10 nm Größe sind die im Rahmen dieser Arbeiten synthetisierten Kolloide kleiner, mit Durchmessern von 1,7 bis 2,5 nm und einer engen Größenverteilung von weniger als 10 %. Die Ausnahme ist das polydisperse Pt1-Kolloid, bei dessen Herstellung nur der Stabilisator Ölsäure in einem Pt/Ölsäure-Verhältnis von 1/1 verwendet wurde.

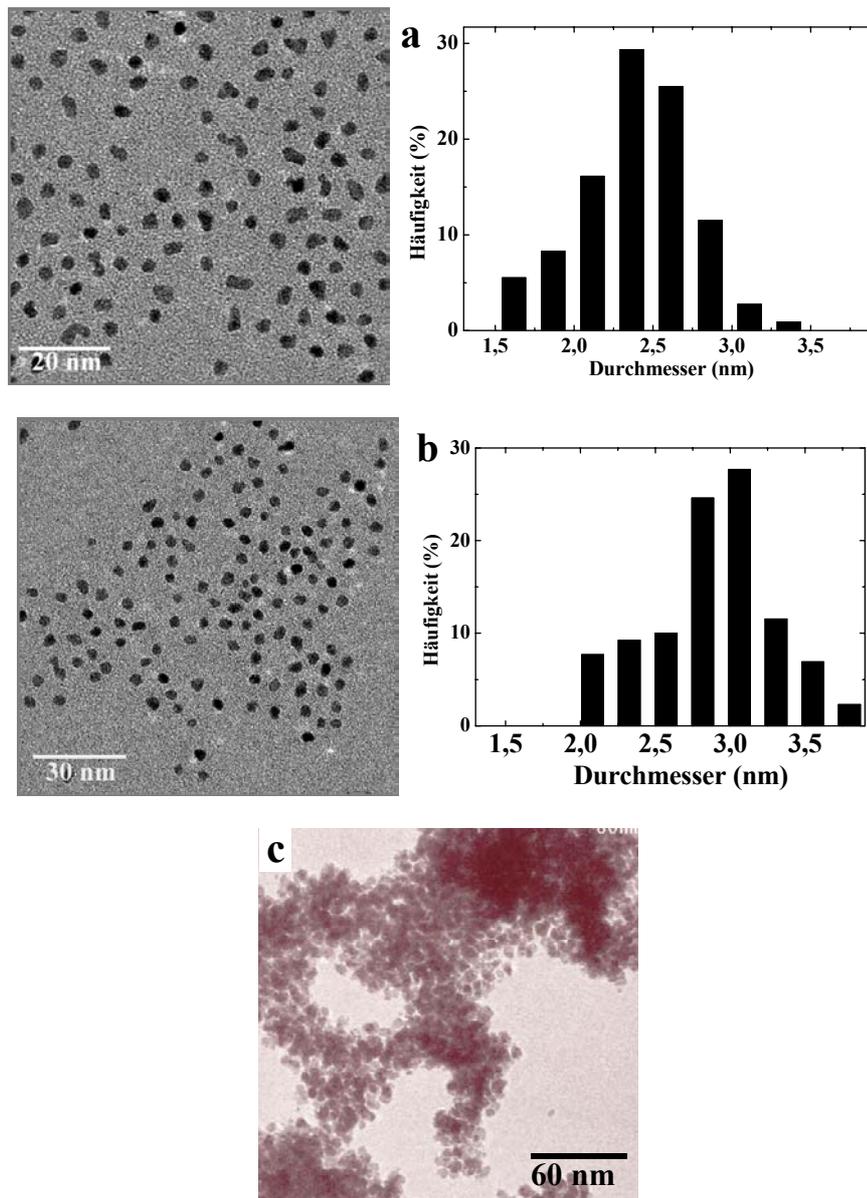


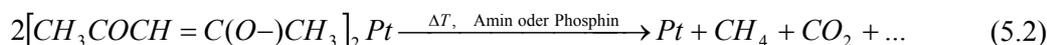
Abb. 5.1: TEM-Aufnahmen mit zugehörigen Histogramm der Pt2- (a) sowie Pt6- (b) und Pt5-Kolloide (c). Die Partikel wurden in Gegenwart von Ölsäure/Oleylamin (Pt2) bzw. nur mit Ölsäure (Pt6) und Ölsäure/TOA (c) synthetisiert.

Änderungen in der Konzentration des Pt-Salzes von $1,3 \cdot 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L wirken sich nicht wesentlich auf die Größe der Nanopartikel aus reinem Platin aus. Die Teilchen eines Pt-Kolloids sind am Beispiel des Pt2 in Abb. 5.1a abgebildet. Nur im Fall der Herstellung der Pt-Kolloide in Gegenwart von Ölsäure als einziger Stabilisator nimmt der mittlere Partikeldurchmesser wesentlich zu. Ein typisches Histogramm eines nur mit Ölsäure stabilisierten Kolloids ist in Abb. 5.1b am Beispiel des Pt6-Kolloids gezeigt. Der mittlere Durchmesser der Teilchen ist 3 nm, was um 50 % größer im Vergleich zu den 2 nm Teilchen des Pt3-Kolloids ist, die durch Ölsäure/Oleylamin stabilisiert wurden.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 290 °C führte zur Bildung etwas größerer Teilchen mit einem Durchmesser von 4,2 nm (Pt9 in Tabelle 2.2). Im Gegensatz zu Pt-Teilchen, die bei gleichen Bedingungen von Teng et. al.¹²⁴ synthetisiert wurden, waren diese so stark aggregiert, dass die Bildung eines Niederschlags beobachtet wurde. Die Bildung eines Niederschlags wurde auch beim Verwenden von Ölsäure und Trioctylamin (TOA) als zweitem Tensid detektiert (siehe Abb. 5.1c).

Thermische Zersetzung von Ptacac

Die Kolloide Pt10-Pt14 (Tabelle 2.2) wurden durch thermische Zersetzung von Platinacetylacetonat $\text{Pt}(\text{acac})_2$ hergestellt. Eine Redox-Reaktion gemäß (5.2) wird vermutet:



Aus der Beobachtung, dass eine sichtbare Verfärbung der Reaktionslösung von hellgelb nach dunkelbraun nach einigen Minuten stattfindet, wird geschlossen, dass Reaktion (5.2) nur bei hoher Temperatur von 185 °C stattfindet. Eine weitere Bedingung zur Bildung kolloidalen Platins durch thermische Zersetzung von Ptacac ist die Gegenwart eines Amins oder Phosphins. TOA sowie Oleylamin und TOB wurden hier ausprobiert. Eine bedeutende Rolle der Amine bzw. Phosphine in Reaktion (5.2) kann man durch die Bildung von Addukten mit $\text{Pt}(\text{acac})_2$ erklären. Die Bildung solcher Komplexe wurde z.B. in¹⁸⁷ mit einem Primäramin beschrieben sowie in¹⁸⁸ mit TBP spektroskopisch beobachtet. Vermutlich wird in einem $\text{NR}_2\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Zwischenprodukt die elektronische Struktur so beeinflusst, dass die Reduktion nach Gleichung (5.2) begünstigt wird.

Mit diesem Verfahren lassen sich in den meisten Fällen monodisperse Platin-Kolloide mit einer schmalen Größenverteilung von 5-7 % herstellen. Die Partikelgröße wurde von 1,7 bis 2,5 nm im Fall eines Amins variiert (siehe Tabelle 2.2). Zwei Beispiele dafür sind in Abb. 5.2a und b gezeigt. Die Analyse der TEM-Aufnahmen zeigt, dass die Verwendung von Oleylamin zur

Bildung sphärischer Partikel führt (Abb. 5.2a). Dagegen ist die Form der Teilchen, die in Gegenwart von TOA synthetisiert wurden (Abb. 5.2b), nicht perfekt sphärisch. Die Neigung zur Koaleszenz und eine breiteren Größenverteilung kann sowohl durch schlechtere Eigenschaften des TOA als Stabilisator als auch durch Reaktionstemperatur von 205 °C hervorgerufen werden.

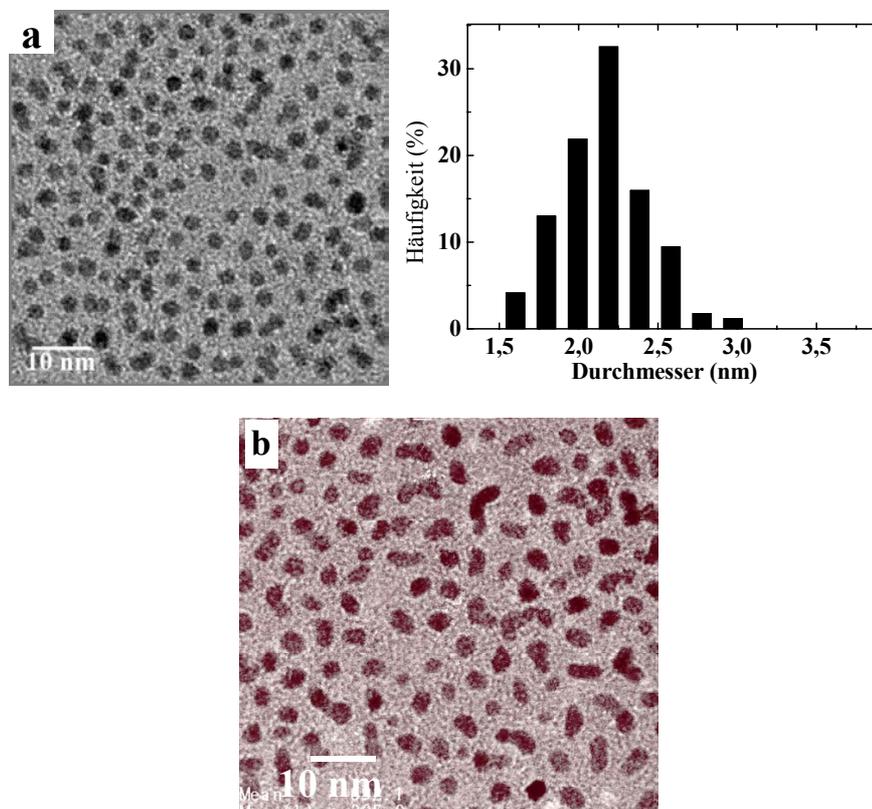


Abb. 5.2: a) TEM-Aufnahme mit zugehörigem Histogramm von Pt12. Stabilisatoren: Ölsäure/Oleylamin. $T=190\text{ °C}$; b) TEM-Aufnahme eines Pt13-Kolloids. Stabilisatoren: Ölsäure/TOA, $T=205\text{ °C}$.

Schrittweises Addieren von Ptacac

Um den Durchmesser der Platin-Teilchen zu vergrößern, wurde die sogenannte Keim-Wachstums-Methode^{73;110;186} verwendet. Als Edukt wurde das Pt3-Kolloid mit mittleren Durchmesser von 2,0 nm (Tabelle 2.2) benutzt. Zu diesem Kolloid wurde Platinacetylacetonat mit HDD bei 190 °C zugegeben. In Abb. 5.3 sind die TEM-Aufnahmen zusammen mit dazugehörigen Histogrammen der beim schrittweisen Addieren von Ptacac hergestellten Platin-Kolloide gezeigt. Der mittlere Durchmesser synthetisierter Platin-Partikel ergab jeweils 1,9 und 2,5 nm (Abb. 5.3b, c). Diese Werte sind deutlich kleiner als erwartet.

Der Durchmesser von Partikeln, die dem Kern-Wachstums-Modell folgen, lässt sich nach Gleichung (5.3)¹¹⁰ bestimmen:

$$d = d_0 \sqrt[3]{\frac{n_i + n_0}{n_0}} \quad (5.3)$$

d_0 ist der Durchmesser der Partikel des Edukt-Kolloids, n_0 und n_i sind die molaren Pt-Mengen im Edukt und in der zugegebenen Ptacac-Lösung.

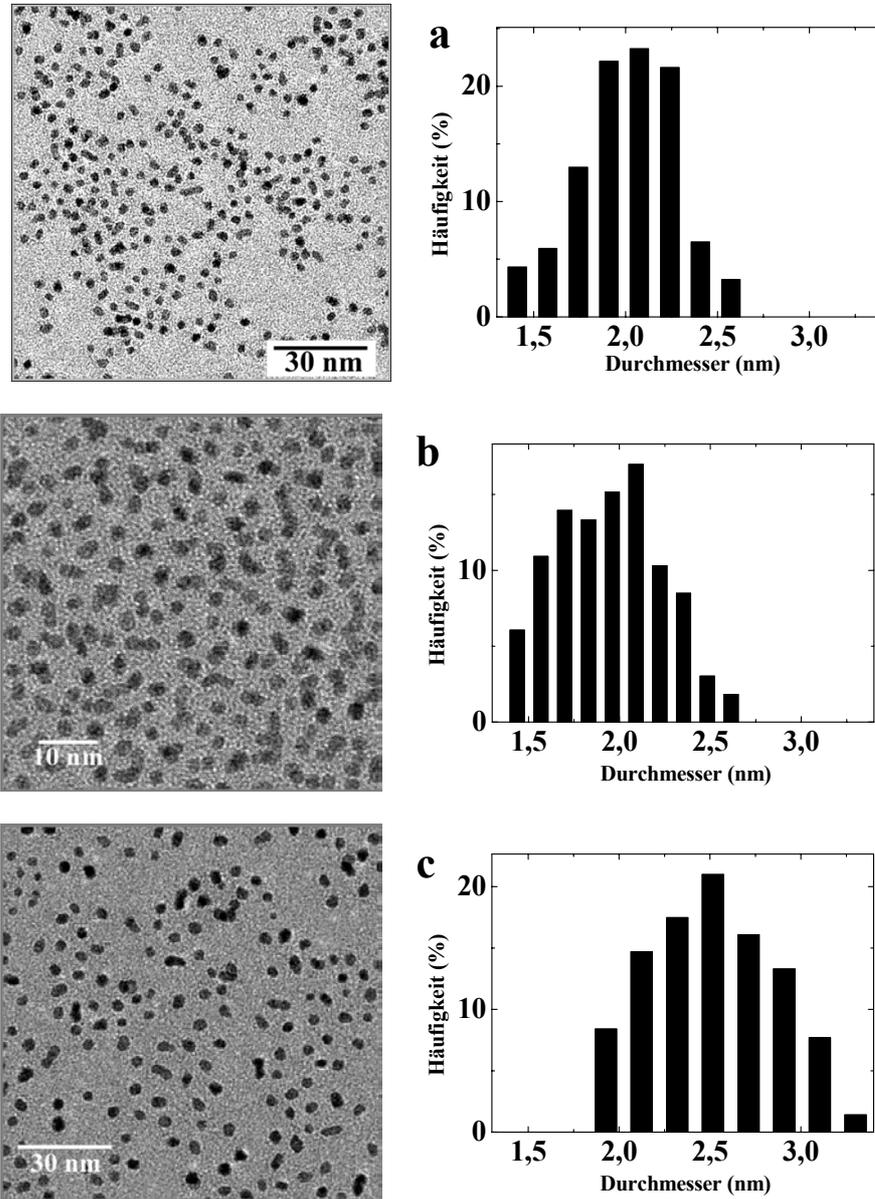


Abb. 5.3: TEM-Aufnahmen von Pt-Kolloiden mit zugehörigen Histogrammen der $6,35 \cdot 10^{-2}$ mol erhaltenden Ausgangslösung von Pt3 (a) und der gleichen Lösung nach Zugabe und Reduktion von 0,127 mol (b) und weiteren 0,254 mol (c) Ptacac.

Gemäß den einfachen Berechnungen nach (5.3) sollte das schrittweise Addieren des Pt-Salzes zusammen mit dem Reduktionsmittel HDD zur einer Vergrößerung der ursprünglichen Platin-Partikel auf 2,88 bzw. 3,4 nm führen. Aus dieser Berechnung lässt sich schließen, dass unter

den hier verwendeten Bedingungen nur ein geringeres Wachstum der schon existierenden Partikel stattfindet als nach des Kern-Wachstum-Modell erwartet. Aus einem erheblichen Teil des zugegebenen Pt-Salzes bilden sich stattdessen neue metallische Pt-Keime, die während der weiteren Reaktionszeit bis zu einem Durchmesser von 2 nm wachsen. In einigen Arbeiten^{37;186} wurde die wichtige Rolle der Oberfläche von den als Keime verwendeten Partikeln betont. Wird die Reduktionsreaktion des gelösten Pt-Salzes durch Oberflächenatome der Nanopartikel katalysiert, können diese wachsen. Die Abwesenheit des katalytischen Verhaltens des in DPE synthetisierten Platins sowie hohe Reduktionsgeschwindigkeit bei 205 °C von Ptacac sind für die Bildung von neuen metallischen Partikeln in der Lösung verantwortlich.

5.1.2 Strukturelle Untersuchungen von Pt-Kolloidlösungen

Die Kristallinität der synthetisierten Pt-Partikel wurde mittels Röntgenbeugung nachgewiesen. In Abb. 5.4 ist ein typisches 2D-Röntgenbeugungsbild (a) und dazugehörige Röntgendiffraktogramme (b) des kolloidalen Platins am Beispiel der Pd7-Lösung aus Tabelle 2.2 dargestellt. Zwei breite Reflexe bei 2Θ von ca. 40 ° und 46 ° sind deutlich zu erkennen. Nach Vergleich mit JCPDS-Dateien¹⁸⁹ können sie der (111)- und (200)-Netzebene einer kubischen Pt-Struktur zugeordnet werden. Aus der Reflexverbreiterung lassen sich nach der Scherrer-Gleichung (2.8) Teilchengrößen von 2,9 nm und 3,0 nm jeweils aus dem Pt(111)- und Pt(200)-Peak berechnen. Diese Partikelgröße stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem Durchmesser, der aus TEM-Messungen bestimmt wurde, überein.

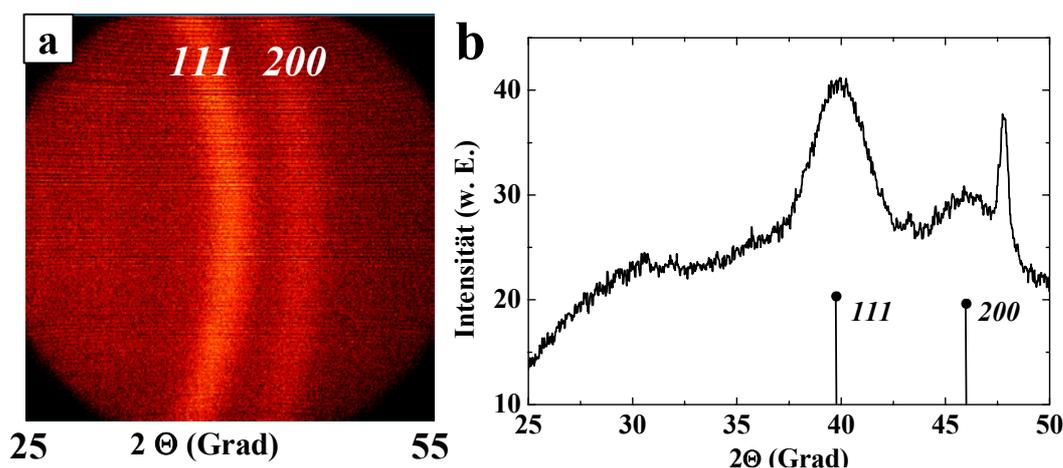


Abb. 5.4: a) Das 2D-Röntgenbeugungsbild; b) Röntgendiffraktogrammen von kolloidalem Platin am Beispiel der Pt7-Teilchen. Die senkrechten Balken geben die Reflexe der JCPDS-Dateien für Platin¹⁸⁹ (•). Der Reflex bei ca. 47 ° gehört dem Schutzdeckel aus Beryllium.

Weitere Angaben über die Struktur von Platin-Nanopartikeln wurden aus TEM-Untersuchungen gewonnen. Eine typische Aufnahme der Pt-Teilchen ist exemplarisch in Abb. 5.5 gezeigt. Die

Netzebenen sind hier deutlich zu erkennen, so dass von einer nanokristallinen Struktur der Partikel ausgegangen werden kann. Der Netzebenenabstand von 0,22 nm entspricht der kubisch flächenzentrierten Modifikation eines Platinpulvers (siehe FFT in Abb. 5.5a rechts unten).

Die HRTEM-Untersuchungen lassen den Schluß zu, dass Platin in Form von Kubooktaeder- und mehrfach verzwilligten Partikeln kristallisiert. In Abb. 5.5a, b sind solche Teilchen gezeigt.

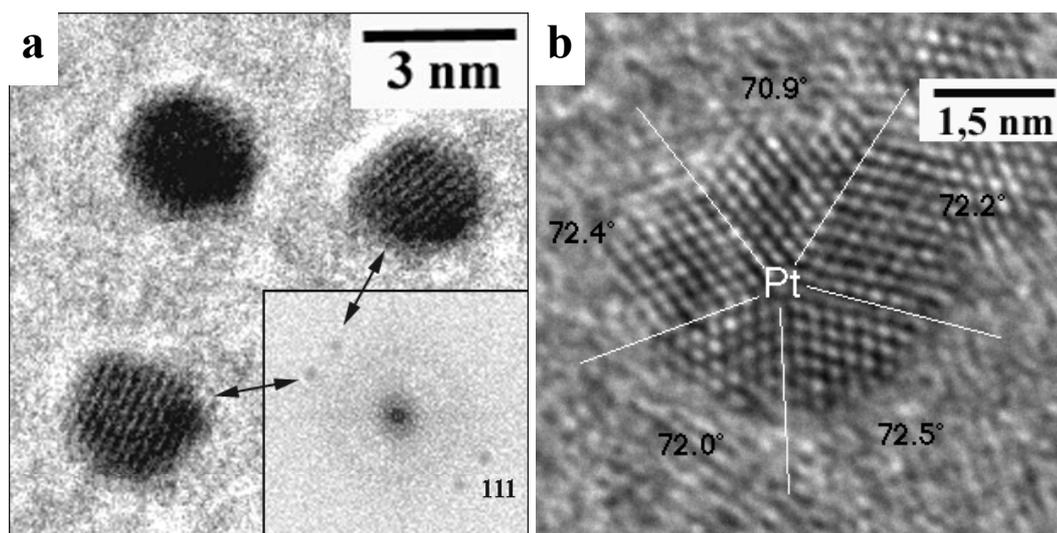


Abb. 5.5: HRTEM-Aufnahmen von Pt-Nanopartikeln bei 120 kV (a) und 200 kV (b) Beschleunigungsspannung sowie zugehörige FFT (a, unten rechts).

5.1.3 Beschichtung mit Kobalt

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen kolloidalen Platin-Partikel wurden als Edukt für eine Kobalt-Beschichtung, d.h. zur Synthese von Pt@Co-Strukturen verwendet. Nach einer thermischen Zersetzung von Kobaltcarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entstanden in DPE stabile bimetallische Lösungen. Nach Ausfällen mit Ethanol und Trocknen wurde ein PtCo-Pulver gewonnen, das in organischen Lösungsmitteln (Toluol, Hexan) wieder vollständig löslich ist.

Eine TEM-Aufnahme von frisch hergestellten PtCo-Partikeln ist in Abb. 5.6 a gezeigt. Die Kern-Hülle-Struktur der Teilchen ist hier nicht eindeutig zu identifizieren. Um dem Kontrast zwischen Kobalt und Platin in den TEM-Aufnahmen zu verbessern, wurden die auf dem TEM-Netz aufgebrauchten Teilchen zwei Stunden an der Luft erhitzt. Die TEM-Aufnahme der gleichen (Abb. 5.6a) PtCo-Probe nach der thermischen Behandlung ist in Abb. 5.6 b dargestellt. Für die getemperte Probe ist die Kern/Hülle-Struktur jedes einzelnen Partikels deutlich zu sehen. Der Grund dafür ist eine Beseitigung der Ölsäure von der Oberfläche der Partikel, wie es mittels DSC für Ag@Co-Partikel festgestellt wurde und bereits im Abschnitt 3.9 beschrieben

wurde. Das Entfernen der Ölsäure verringert eine Streuung des Elektronenstrahls, so dass der Kontrast zwischen den beiden metallischen Phasen deutlicher wird. Ein weiterer Grund der deutlichen Verbesserung des Kontrastes zwischen Kern und Hülle ist eine vollständige oder teilweise Oxidation des Kobalts. Dieser Tempersschritt wurde deshalb hauptsächlich nur dazu verwendet, die Qualität der Kobalt-Beschichtung zu prüfen und die Partikel aus reinem Kobalt von Pt-Kern/Co-Hülle-Teilchen unterscheiden zu können.

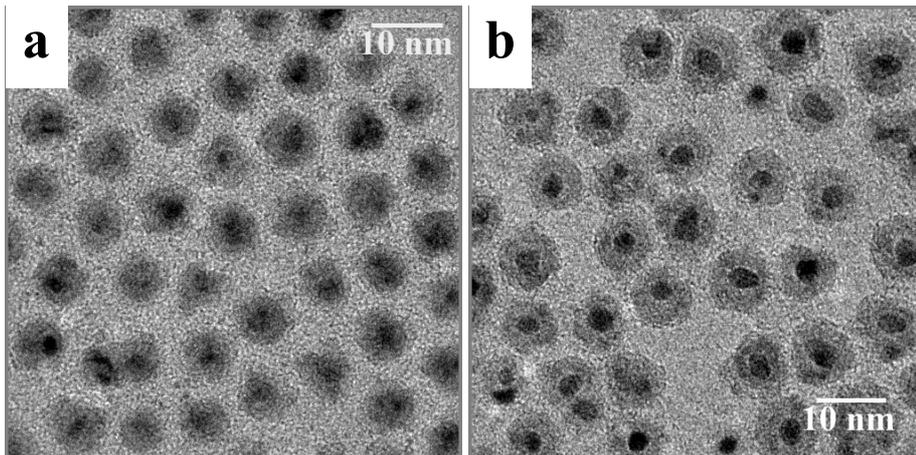


Abb. 5.6: TEM-Aufnahmen von frisch hergestellten Pt@Co-Partikeln (a) und der gleichen Probe nach einer zweistündigen Temperung bei 200 °C an Luft (b).

Stabilisierung mittels Ölsäure/Oleylamins

In einer ersten Serie von Experimenten erfolgte die Herstellung von Platin-Kern/Kobalt-Hülle-Partikeln durch die Verwendung von Platin-Kolloiden, die durch Reduktion mit HDD hergestellt wurden (Pt1-Pt9, Tabelle 2.2). Ein Beispiel der Kern-Hülle-Partikel ist in Abb. 5.7a dargestellt. Platin-Partikel mit einer Größe von 2 nm sind hier mit einer relativ regelmäßigen Kobalt-Hülle umgeben. Die Dicke des Kobalts beträgt ca. $1,8 \pm 0,2$ nm.

Im EDX-Spektrum der Pt@Co-Partikel sind die Fluoreszenzlinie von Kobalt sowie Platin deutlich zu identifizieren. Das ist in Abb. 5.8 dargestellt.

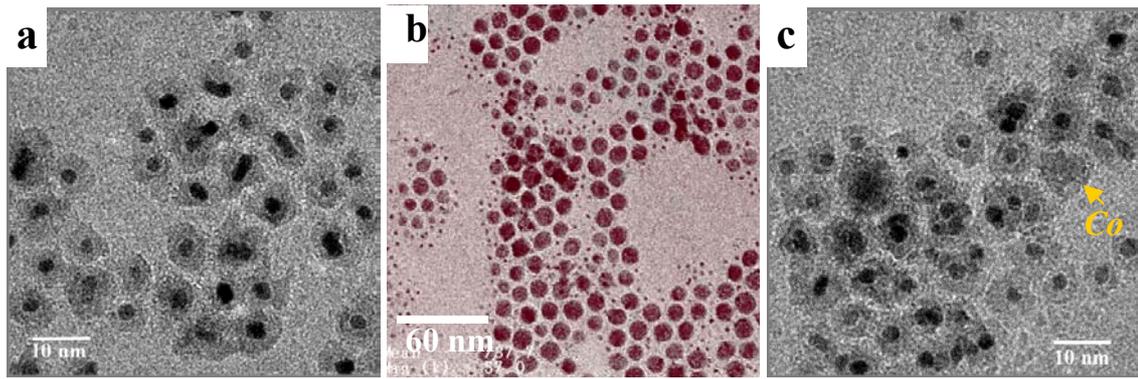


Abb. 5.7: TEM-Aufnahmen von Pt@Co-Partikeln, die in Gegenwart von Ölsäure/Oleylamin und aus den Pt3- (a, c) und Pt10-Kolloiden (b) gewonnen wurden. Herstellungstemperatur $T=143\text{ °C}$ (a, b) bzw. 155 °C (c).

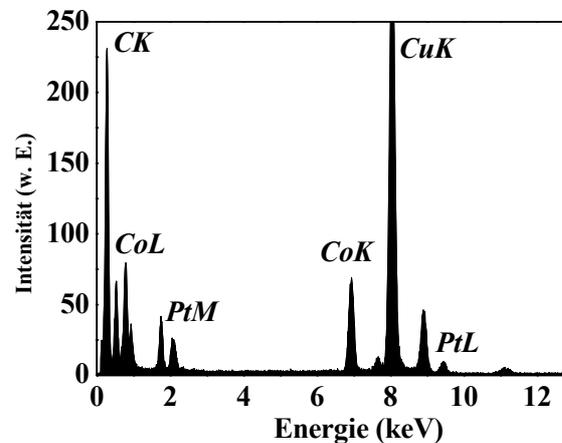


Abb. 5.8: Typisches EDX-Spektrum der in Gegenwart von Ölsäure/Oleylamin hergestellte Pt@Co-Partikel. Das CuK- sowie das CK-Signal stammen vom kohlenstoffbeschichteten TEM-Netz.

In einer weiteren Serie von Experimenten wurden die mittels EtOH gewaschenen und in DPE erneut dispergierten Pt-Kolloide (Pt1-Pt9) als Edukte verwendet. Durch Waschen wurde der Überschuss an HDD beseitigt. Die thermische Zersetzung von Kobaltcarbonyl in Anwesenheit solcher Platin-Partikel führte nun zur Bildung separater Kobaltpartikel. Diese Beobachtung weist auf die wichtige Rolle von HDD für die Bildung von Kern-Hülle-Partikeln. Um den Einfluss des HDD zu überprüfen, wurden Pt-Kolloide nach dem gleichen Verfahren beschichtet, die ohne die Verwendung von HDD, aber ebenfalls durch thermische Zersetzung von Ptacac hergestellt waren (Pt10-Pt14 in Tabelle 2.2). Das Ergebnis ist am Beispiel des Pt10-Kolloids in Abb. 5.7b dargestellt. Man sieht separate Platin-Teilchen, deren Durchmesser mit 1,7 nm unverändert blieb, sowie bis zu 12 nm große Kobalt-Partikel. Keine Teilchen mit Pt-Kern/Co-Hülle-Struktur wurden detektiert. Dadurch konnte die wichtige Rolle von HDD als Stabilisator bestätigt werden. OH-Gruppen von HDD binden vermutlich schwach an der Oberfläche der Pt-Teilchen, was zur einem Wachstum der Kobalthülle vor allem an Platin-Keimen führt.

Es wurde festgestellt, dass die Herstellung von Pt-Kern/Co-Hülle-Partikeln in Gegenwart von Oleylamin eine genaue Temperaturkontrolle verlangt. Nur in einem Temperaturbereich von $140 < T < 145$ °C bildeten sich bimetallische Partikel mit Kern-Hülle-Struktur (siehe Abb. 5.7a). Bei niedrigerer Temperatur wurde eine unvollständige Beschichtung der Platinteilchen beobachtet, während eine höhere Temperatur zur Bildung von Partikeln aus reinem Kobalt (Abb. 5.7c) oder, wie auch im Falle von Ag@Co (Abschnitt 3.1), zu einer Komplexierung des Kobalts mit dem Stabilisatoramin führt.

Stabilisierung mittels eines Phosphins

Die Beschichtung der Platinpartikel mit Kobalt durch Zersetzung von Kobaltcarbonyl erfolgte auch in Gegenwart von TOP oder TBP anstatt eines Amins. In Abb. 5.9 ist die Möglichkeit demonstriert, die Dicke der Kobaltschale in Pt@Co kontrollieren zu können. Als Edukt wurde das Pt₃-Kolloid (Tabelle 2.2) verwendet. Der mittlere Durchmesser der Pt-Partikel war 2,0 nm. Die Zersetzung von immer größeren Mengen des Kobaltcarbonyls führte zur Vergrößerung der bimetallischen Pt@Co-Partikel. Der an den TEM-Aufnahmen ermittelte Durchmesser der Pt-Kern/Kobalt-Hülle-Teilchen vergrößerte sich bei einem $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Pt}$ -Verhältnis von 1,5/1 von 2,0 auf 4,9 nm (Abb. 5.9a). Wurden ein Pt-Kolloid und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ im Verhältnis 2/1 bzw. 2,3/1 verwendet, wuchsen die Partikel jeweils auf 6,1 nm (Abb. 5.9b) und 7,1 nm (Abb. 5.9c). Die weitere Erhöhung des mittleren Durchmessers der bimetallischen Partikel war nicht möglich. Schon bei einem Verhältnis $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Pt}$ von 3/1 wurden mikroskopisch neben der Bildung der Pt@Co-Partikel auch Teilchen aus reinem Kobalt detektiert (siehe Abb. 5.9d). Die nur aus Kobalt bestehenden Partikel hatten ungefähr den gleichen mittleren Durchmesser von ca. 6,8 nm wie die bimetallischen Pt-Kern/Co-Hülle-Partikel. Verringerte man die Kobaltcarbonyl-Menge weiter, so dass $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Pt} < 1,5/1$ wird, wurde die Kobaltbeschichtung von Teilchen zu Teilchen unregelmäßiger und erfolgte nicht mehr vollständig. Diese Situation ist in Abb. 5.9e dargestellt.

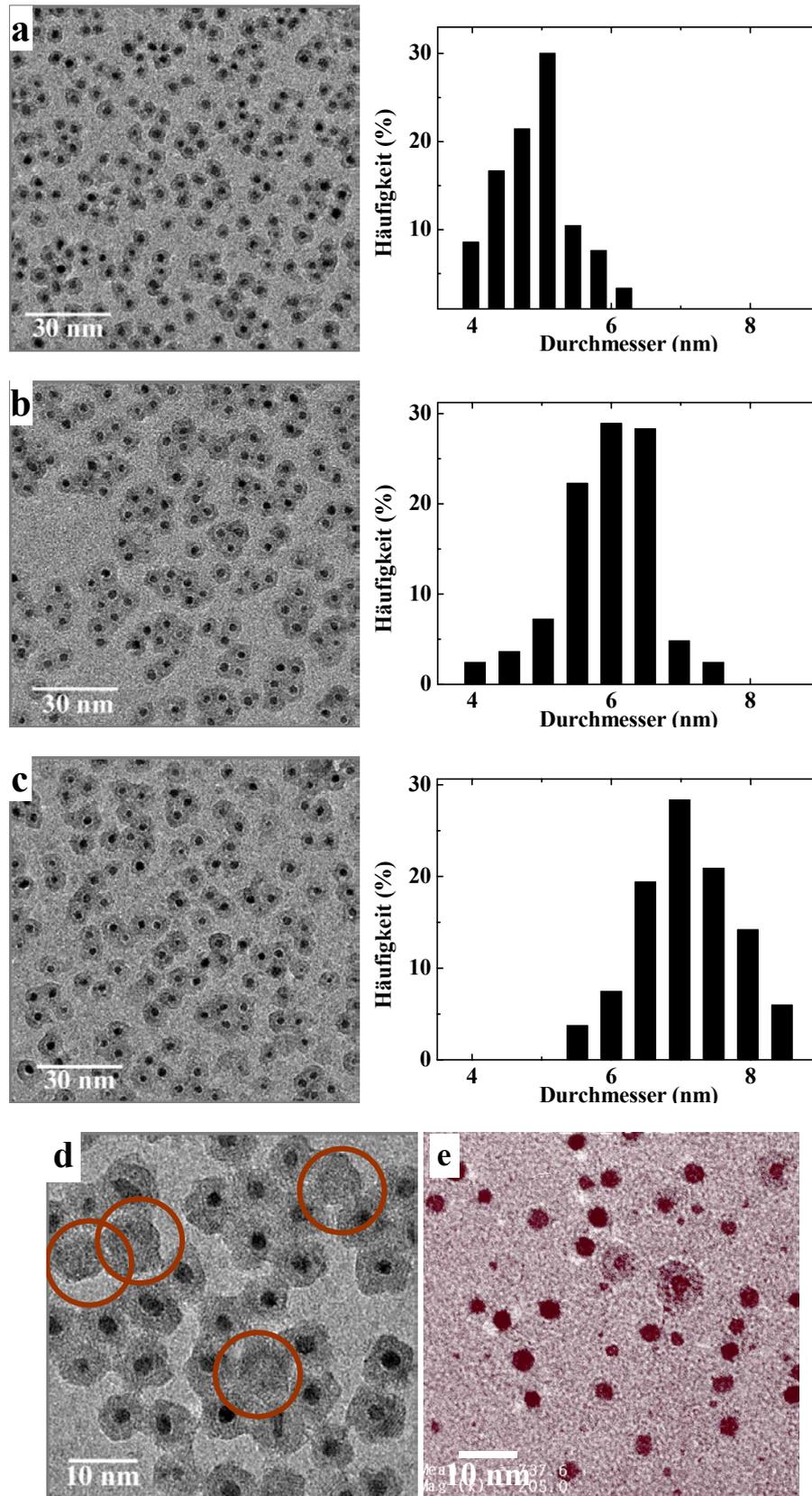


Abb. 5.9: TEM-Aufnahmen von Pt@Co-Partikeln mit dazugehörigen Histogrammen: $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 1,5/1$ (a), $2/1$ (b), $2,3/1$ (c), $3/1$ (d) und $1/1$ (e). Stabilisatoren: Ölsäure/TOP=1/2. Teilchen aus reinem Kobalt sind mit roten Kreisen markiert.

Bei der Verwendung des Stabilisators Tributylphosphins (TBP) war die maximale Größe der bimetallichen Pt@Co-Partikel auf ca. 7 nm limitiert. In Abb. 5.10 sind exemplarisch die PtCo-Teilchen mit Kern-Hülle-Struktur dargestellt, die in Gegenwart von TBP hergestellt wurden.

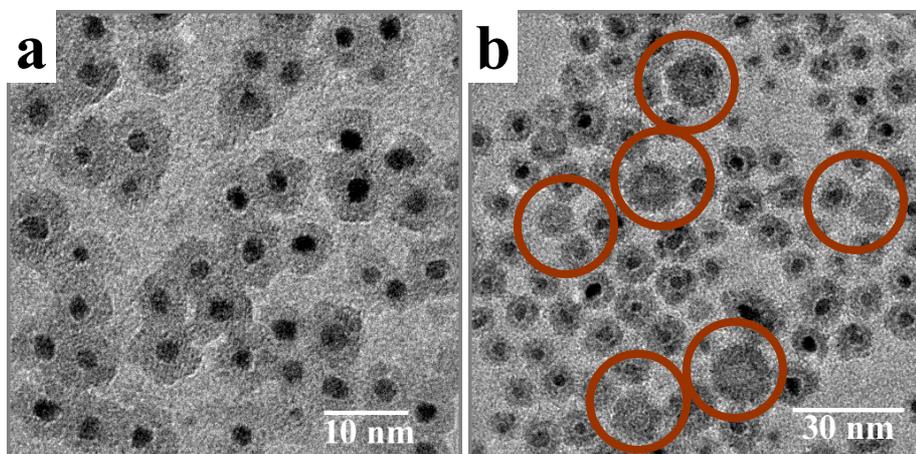


Abb. 5.10: TEM-Aufnahmen der in Gegenwart von Ölsäure/TBP hergestellten PtCo-Kolloide: $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Pt}=1,7/1$ (a) und $4/1$ (b). Teilchen aus reinem Kobalt sind mit roten Kreisen markiert.

Die Verringerung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /Ölsäure-Verhältnisses von 4,5/1 auf 2/1 führte zur Bildung von Teilchen mit der Kern-Hülle-Struktur und daneben auch von Teilchen aus reinem Kobalt.

Es wurde festgestellt, dass der Beschichtungsprozess abhängig von dem Verhältnis Pt-Partikeldurchmesser/Ölsäuremenge ist. Das gilt besonders im Fall der nur in Gegenwart von Ölsäure hergestellten Pt-Kolloide (Pt6 und Pt8, Tabelle 2.2). Verwendete man mit Ölsäure und einem Amin stabilisiertes Platin (z.B. Pt2 oder Pt7, Tabelle 2.2), erfolgte eine regelmäßige Kobaltbeschichtung unabhängig von großen Pt-Partikeln bei konstantem Co/Ölsäure-Verhältnis von 2,2/1.

Hierzu ist auszumerken, dass in diesen Experimenten kein Waschprozess des Platins vorkam, weil Teilchen mit Kern-Hülle-Struktur nur in Gegenwart von HDD synthetisiert wurden. Die Reaktionslösung enthält deshalb sowohl das Phosphin als auch gewisse Mengen von Ölsäure, Oleylamin und HDD, die für die Herstellung der Kolloide aus reinem Platin verwendet wurden.

5.1.4 Strukturelle Untersuchungen an Pt@Co-Partikeln

Die HRTEM-Untersuchungen der Pt@Co-Kolloide lassen erkennen, dass Kobalt an der Pt-Kern-Oberfläche in der kubisch flächenzentrierten Modifikation kristallisiert. Der an mehreren Partikeln gemessene Netzebenenabstand von 0,20 nm entspricht der (111)-Ebene von massivem fcc-Kobalt.

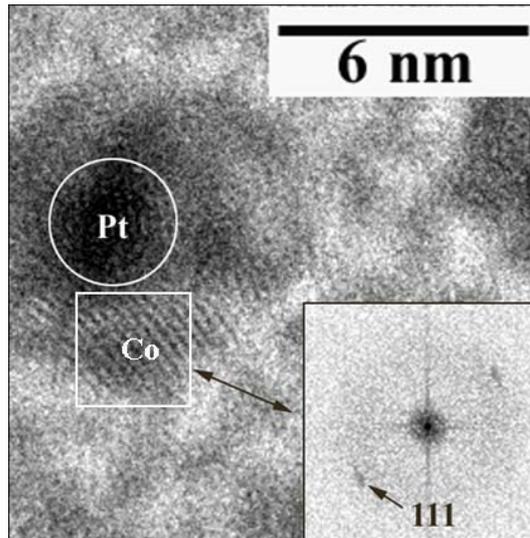


Abb. 5.11: Exemplarische HRTEM-Aufnahme eines Pt-Kern/Co-Hülle-Nanopartikels.

EELS-Untersuchungen am PtCo-System wurden neben dem kleinen Partikeldurchmesser auch dadurch erschwert, dass die Intensität der Pt $2p_{3/2}$ -Linie bei ca. 318 eV für die quantitative Analyse nicht ausreichte. Außerdem überschneidet sich das Platinsignal mit der sehr intensiven C1S-Kante der Kohlenstoffschicht. Dies ist in Abb. 5.12 gezeigt.

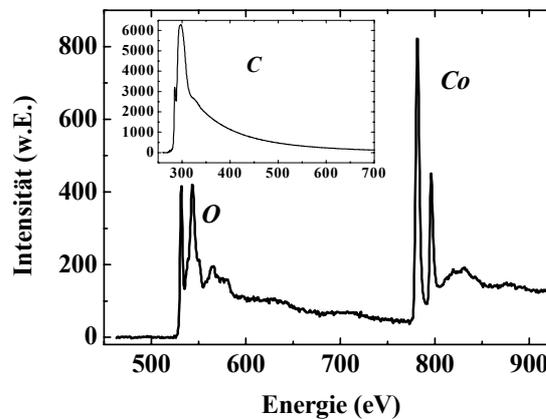


Abb. 5.12: Am Elektronenmikroskop aufgenommenes Absorptionsspektrum einer PtCo-Probe. Das Untergrundsignal von Kohlenstoff (oben links) wurde abgezogen.

5.1.5 SQUID-Untersuchung an Pt@Co-Partikeln

Die oben vorgestellten Pt@Co-Kolloide wurden auch mittels SQUID untersucht. Abb. 5.13a zeigt die Magnetisierung einer Lösung von 7,5 nm großen PtCo-Partikeln in Toluol bei fünf Temperaturen. Ein superparamagnetisches Verhalten der Partikel bzw. das Fehlen einer Remanenzmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke wurde bei Raumtemperatur detektiert. Man sieht, dass eine Hystereseschleife erst bei 150 K existiert, was auf den Übergang vom

superparamagnetischen zum ferromagnetischen Zustand des Systems etwa bei dieser Temperatur hindeutet.

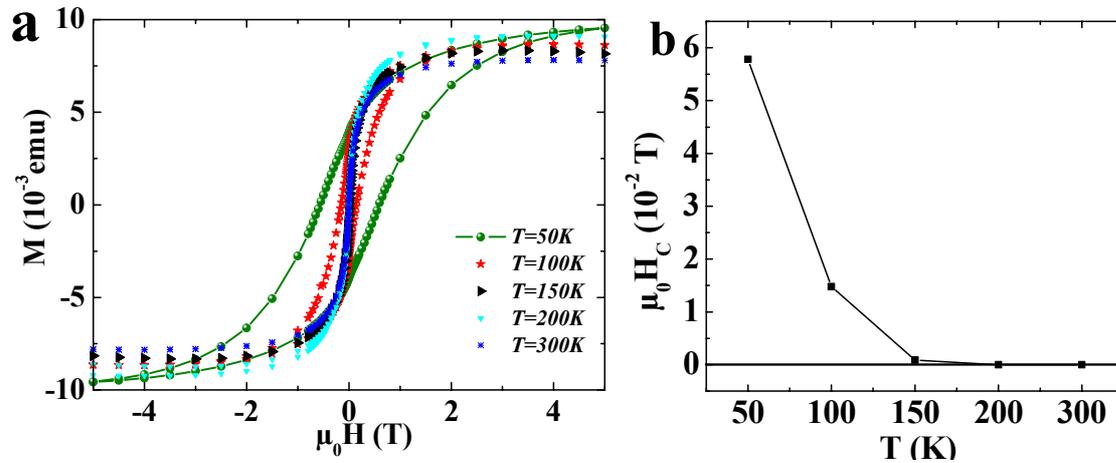


Abb. 5.13: Magnetisierung M der 7,5 nm PtCo-Partikel in Abhängigkeit vom magnetischen Feld H (a) sowie die ermittelte Koerzitivfeldstärke H_c als Funktion der Temperatur (b). Gemessen wurde an einer Toluol-Lösung der PtCo-Teilchen.

Die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_c von der Temperatur ist in Abb. 5.13b dargestellt. Der Kurvenverlauf deutet auf die Verstärkung der ferromagnetischen Eigenschaften bimettallischer Pt@Co-Partikel bei Senkung der Temperatur von 150 auf 50 K hin. Die Remanenzmagnetisierung der Probe beträgt jeweils 7 %, 32 % und 41 % der Sättigungsmagnetisierung bei 150 K, 100 K und 50 K.

Für die genaue Bestimmung der Blocking-Temperatur wurden FC/ZFC-Kurven gemessen. Diese sind in Abb. 5.14 gezeigt. Die FC-Kurve wurde beim Abkühlen der Probe von 300 auf 5 K in einem 100 Oe starken äußeren Magnetfeld aufgenommen. Die ZFC-Kurve wurde dann beim Temperaturanstieg von 5 auf 300 K in Abwesenheit eines Magnetfeldes gemessen. Die geringe Steigung der Magnetisierung der ZFC-Kurve bei niedrigen Temperaturen kann durch die Gegenwart einer paramagnetischen Pt-Phase verursacht werden.¹²⁵ Sie kann auch auf eine Bindung der Kobalt-Oberflächenatome mit dem Tensid (Ölsäure) hinweisen, da es keine weiteren magnetischen Fremdatome in der Probe gibt.⁷⁷ Die Tatsache, dass die ZFC- und FC-Kurven oberhalb der Blocking-Temperatur nicht deckungsgleich sind (Abb. 5.14), weist auf eine dipolare Wechselwirkung der Nanopartikel hin. Dafür ist der geringe Abstand zwischen den auf ein Silizium-Substrat gebrachten bimettallischen Partikeln verantwortlich.

Die Blocking-Temperatur der Probe beträgt zwischen 175 und 225 K. Dieser Wert ist deutlich höher als die in der Literatur angegebenen Werte für gleich große fcc-Co-Nanokristalle. Dort werden 55 K für agglomerierte Teilchen mit 7,6 nm Durchmesser¹³³, 63 K für selbstorganisierte und 58 K für vereinzelte Co-Partikel mit Durchmesser 5,8 nm ermittelt.⁸⁰ Auch unsere Messungen an reinen 8 nm großen Kobalt-Nanoteilchen (siehe Abschnitt 1) ergaben eine

Blocking-Temperatur von 50 K. Nur die von Spasova et. al.¹⁹⁰ für kobaltoxidüberzogene Kobalt-Partikel mit einer Größe von 7-8 nm veröffentlichte Blocking-Temperatur von ca. 290 K liegt deutlich höher, was auf eine Kopplung zwischen dem ferromagnetischen Co und dem antiferromagnetischen CoO zurückgeführt wurde.

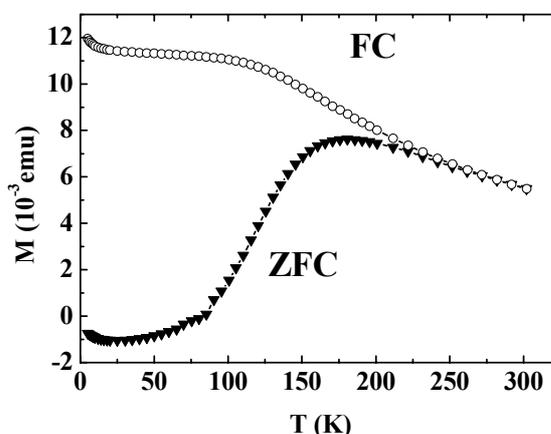


Abb. 5.14: Magnetisierung M der 7,5 nm großen Pt@Co-Nanopartikel als Funktion der Temperatur. Die FC-Kurve (Kreise) wurde beim Abkühlen der Probe in einem äußeren Magnetfeld von 100 Oe, die ZFC-Kurve (schwarze Dreiecke) beim anschließenden Temperaturanstieg aufgenommen. Die Partikel wurden auf einem oxidierten Si-Substrat deponiert.

Der relativ breite Übergang vom Superparamagnetismus zu Ferromagnetismus der Partikel kann durch die Volumenverteilung der Partikel erklärt werden¹⁴⁴. Um das zu prüfen, wurden einfache Berechnungen durchgeführt. Der mittlere Durchmesser der hier präsentierten Teilchen wurde an TEM-Aufnahmen zu $7,5 \pm 0,45$ nm bestimmt. Die Anisotropiekonstante K wurde deshalb für jeweils 8 nm, 7,5 nm und 7 nm große Teilchen nach Gleichung (1.1) bestimmt. Dabei wurden die entsprechenden Volumina von 268 cm^3 , 157 cm^3 und 127 cm^3 verwendet. Die ermittelten K -Werte sind für fünf Temperaturen aus dem T_B -Intervall in Tabelle 5.1 angegeben.

Tabelle 5.1: Anisotropiekonstanten (10^6 erg/cm^3) berechnet für 8, 7,5 und 7 nm große Pt@Co-Nanopartikel und fünf Temperaturen aus dem Blocking-Temperatur-Intervall (Abb. 5.13c).

| D (nm) | K (10^6 erg/cm^3) | | | | |
|--------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 175 K | 180 K | 200 K | 210 K | 225 K |
| 8,0 | 2,2 | 2,3 | 2,6 | 2,7 | 2,9 |
| 7,5 | 2,7 | 2,8 | 3,1 | 3,3 | 3,5 |
| 7,0 | 3,4 | 3,5 | 3,8 | 4,0 | 4,3 |

Die gerechneten Anisotropiekonstanten-Werte stimmen im Fall der 7,5 nm großen Partikel und $T_B=175\text{-}180$ K mit dem K -Wert für massives fcc-Co ($2,7 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$)⁸⁰ überein. Auch für die größeren Partikel mit einem mittlerem Durchmesser von 8,0 nm wurde im Temperaturintervall

von 200 bis 225 K eine gute Übereinstimmung mit dem bekanntem K-Wert festgestellt. Diese einfachen Berechnungen bestätigen einerseits, dass eine Partikelgrößenverteilung in der untersuchten PtCo-Lösung vorliegt, und zeigen andererseits, dass sich mit Kobalt umhüllte diamagnetische Platin-Partikel wie Partikel aus einem reinen ferromagnetischen Material verhalten. Bei einem 2 nm großen Platin-Kern eines 7,5 nm großen Pt@Co-Partikels beträgt die Co-Hülle ca. 98 % des Gesamtvolumens, so dass solches Verhalten erwartet werden kann.

Für 7 nm Teilchen sowie höhere T_B liegt der Wert der Anisotropiekonstante zwischen dem von massivem fcc-Co ($2,7 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$)⁸⁰ und hcp-Co ($5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$)¹⁹¹. An Pt@Co-Partikeln durchgeführte HRTEM-Untersuchungen (Abschnitt 5.1.4) haben deutlich gezeigt, dass Co in einer fcc-Struktur kristallisiert. Deswegen muss man etwas höhere Werte von K auf eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zurückführen. Weitere ergänzende Konditionen¹⁰⁰, u.a. die Dipolarwechselwirkung zwischen den Nanoteilchen, die nicht in der Langevin-Funktion berücksichtigt ist¹⁴⁴, die unregelmäßige Partikelform sowie die Abweichung von der Ordnungs-Unordnung in der Struktur^{33;192} werden hier nicht diskutiert.

5.1.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie an Pt@Co-Partikeln

In Abb. 5.15a ist ein Röntgenabsorptionsspektrum der 7,5 nm großen Pt@Co-Partikel gezeigt. Wie im Falle der AgCo-Proben wurde eine Multiplexstruktur der CoL_3 -Kante detektiert, was wiederum auf die Existenz einer Oxidkomponente hinweist. Im EXAFS-Bereich einer „as prepared“ Probe treten ebenfalls für metallisches Kobalt untypische Schwankungen auf. Da für die Stabilisierung der Pt@Co-Partikel Ölsäure verwendet wurde, entsteht die Oxidkomponente durch die Bindung zwischen $-\text{COOH}$ -Gruppen und Oberflächenatomen wie im Falle von AgCo-Partikeln.

Die Ar^+ -Zerstäubung bei relativ milden Bedingungen vergrößert den Anstieg zwischen CoL_3 - und CoL_2 -Kanten, was auf einen metallischen Charakter von Kobalt an der sauberen Oberfläche hindeutet (Abb. 5.15a)¹⁹³.

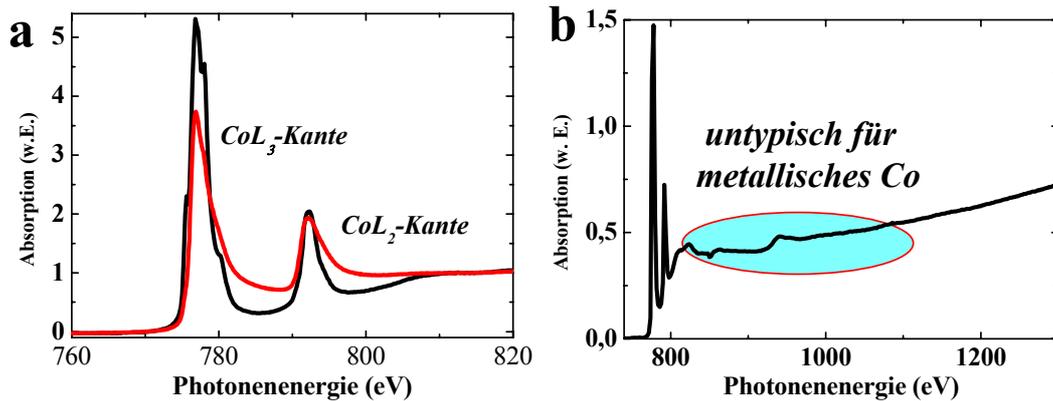


Abb. 5.15: a) mit π -Licht aufgenommenes Röntgenabsorptionsspektrum der 7,5 nm großen Pt@Co-Nanopartikel „as prepared“ (schwarze Linie) und nach der Zerstäubung (rote Linie); b) EXAFS-Spektrum von „as prepared“ Partikeln.

Bei remanenter Magnetisierung in entgegengesetzt orientiertem magnetischen Feld („up“ und „down“) wurden Röntgenabsorptionsspektren mit rechts zirkular polarisiertem Licht gemessen. In Abb. 5.16a sind diese Spektren für eine Probe gezeigt, die im magnetischen Feld von 300 auf 100 K abgekühlt wurde. Das zugehörige XMCD-Signal ist zusammen mit der Nulllinie in Abb. 5.16b veranschaulicht. Die nach Gleichung (2.9) durchgeführte Berechnung ergab ein Bahn- zu Spinmoment-Verhältnis μ_L/μ_S von 0,15. Für Pt@Co-Partikel ist der gewonnene Wert etwa höher als für massive fcc-Co von 0,08. Er wurde allerdings mit einem großen Fehler von ca. 30 % bestimmt. Dafür ist das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis im XMCD-Spektrum verantwortlich (siehe Abb. 5.16b).

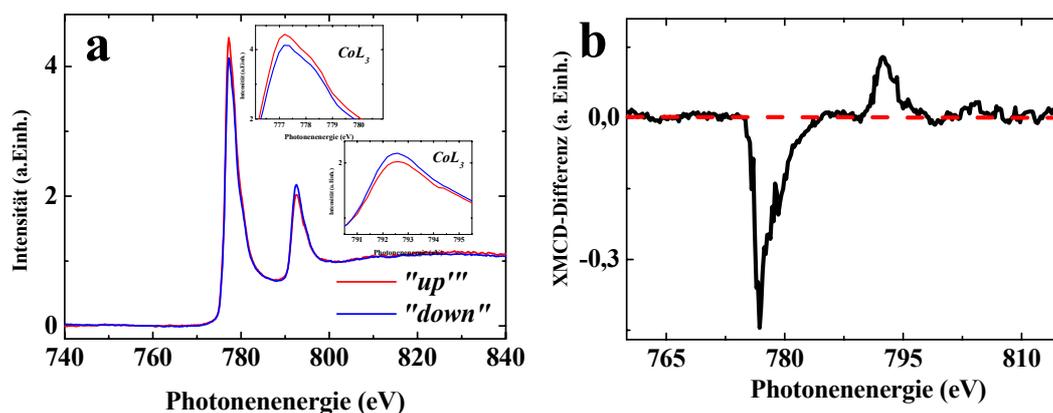


Abb. 5.16: Mit rechts zirkular polarisiertem Licht aufgenommene Röntgenabsorptionsspektren an der CoL_3 - und CoL_2 -Kante der 7,5 nm großen Pt@Co-Partikel (a) und zugehöriges XMCD-Differenzsignal zusammen mit der Null-Linie (b). Die Probe wurde in einem „up“ bzw. „down“ 850 Oe starken magnetischen Feld langsam von 300 auf 100 K abgekühlt und war dabei in einem Winkel von 30° zum Röntgenstrahl orientiert.

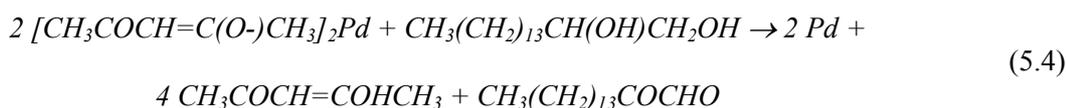
Auch in diesem Fall ist das schlechte SRV auf technische Probleme während der Messungen zurückzuführen. Berücksichtigt man die SQUID-Messungen bei 100 K (siehe Abb. 5.13a), so

stellt man fest, dass in einem 0,085 T Magnetfeld nur ca. 30 % der Sättigungsmagnetisierung erreicht werden kann. Da die Röntgenabsorptionsspektren in einem Remanenzzustand aufgenommen wurden, sinkt der Anteil der orientierten Momente während der Messung weiter auf 3-10 %.

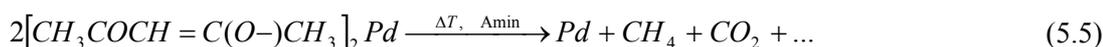
5.2 Bimetallische PdCo-Partikel

5.2.1 Kolloidales Palladium

Wie bereits für Platin wurden zunächst Palladium-Kolloide durch eine Redoxreaktion zwischen Pdacac und HDD hergestellt (siehe Gleichung (5.4)):



Wurde Palladiumacetylacetonat zuerst mit einem Amin vorkomplexiert, so war die Herstellung von metallischem Palladium auch durch die thermische Zersetzung des Pdacac nach Gleichung (5.5) möglich. Im Vergleich mit Ptacac wurde eine Verfärbung der Reaktionslösung bei einer deutlich niedrigeren Temperatur von 145 °C beobachtet.



Das Ergebnis war in allen Fällen die Bildung brauner kolloidaler Lösungen. Durch die Zugabe von EtOH und 5-minütiges Zentrifugieren wurden kolloidale metallische Pulver gewonnen, die in organischem Lösungsmittel (u.a. Toluol, Hexan, Dodecan) vollständig dispergierbar waren. Die Lösungen bleiben mehrere Monate stabil.

Die TEM-Untersuchung der Pd-Partikel ergab einen Durchmesser zwischen 2,8 und 6,6 nm. Diese sind in Tabelle 2.4 angegeben. Die Abb. 5.17 dokumentiert die Variationsmöglichkeit der Teilchengröße, die sich allein durch die Änderung der Konzentration ergibt.

Neben der Konzentration der Reagenzien hat auch die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Größe der durch Zersetzung von Pdacac synthetisierten Partikel. Während die Bildung monodisperser Pt-Kolloide bei 150 °C beobachtet wurde, bildeten sich bei 140 °C polydisperse Teilchen. Die zugehörigen Daten können der Tabelle 2.4 entnommen werden. Die Teilchen des Pd9-Kolloids, die bei 140 °C hergestellt wurden, zeigen eine sehr breite Partikelgrößenverteilung. Mikroskopisch wurden die Teilchen mit einem Durchmesser von 3,6 nm bis 7,0 nm detektiert.

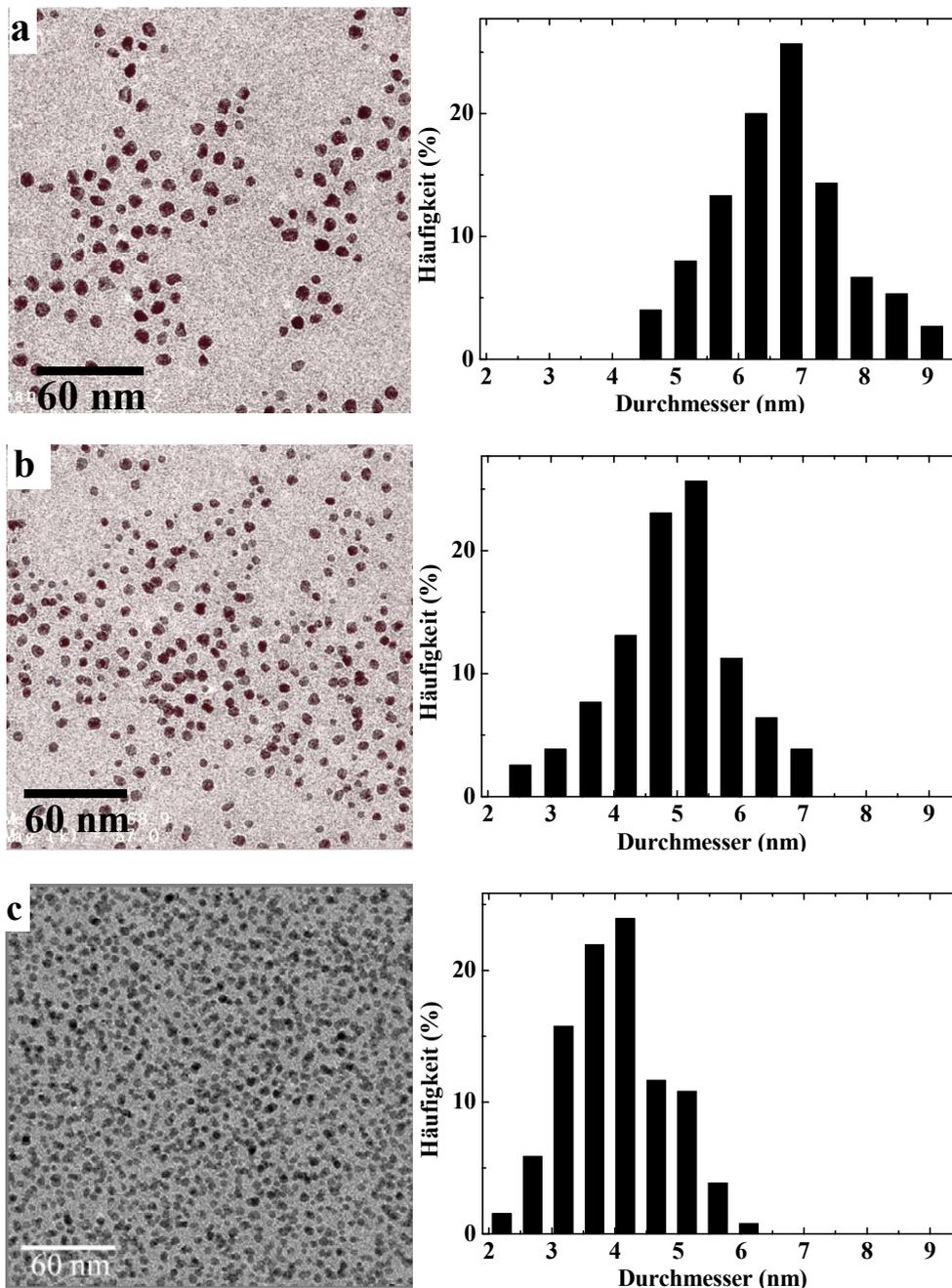


Abb. 5.17: TEM-Aufnahmen mit zugehörigen Histogrammen Pd1- (a), Pd8- (b) sowie Pd4-Kolloide (c) aus Tabelle 2.4. Verfahren: Thermische Zersetzung von Pdacac. $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Es wurde gezeigt, dass neben der Partikelgröße auch die Partikelform geändert werden kann. Besonders stark wurde die Form des Palladiums von gasförmigem Stickstoff beeinflusst. Wurden Pd-Kolloide in Gegenwart von Stickstoff hergestellt, wurde mittels TEM-Untersuchung die Bildung unregelmäßiger, eckiger metallischer Partikel detektiert. Am Beispiel eines Pd6-Kolloids ist dies in Abb. 5.18a gezeigt. In Abb. 5.18b sind beinahe sphärische Partikel eines

Pd4-Kolloids dargestellt. Diese wurden bei gleichen Bedingungen wie das Pd6-Kolloid synthetisiert, jedoch ohne Stickstoffspülung. Es wurde eine teilweise Oxidation des Palladiums bei der Synthese ohne Schutzgas vermutet. Dabei bildet sich Palladiumoxid PdO. Im Vergleich zum metallischen Palladium ist dieses wegen der besseren Stabilisierung durch Ölsäure/Amin weniger reaktiv.

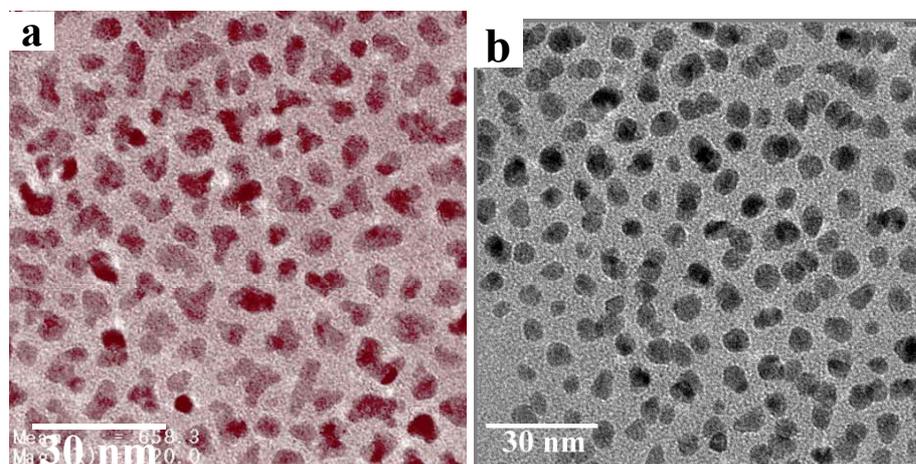


Abb. 5.18: TEM-Aufnahmen des unter Stickstoff hergestellten Pd6-Kolloids (a) sowie eines in Abwesenheit von Stickstoff hergestellten Pd4-Kolloids (b). Methode: Thermische Zersetzung von Pdacac. $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die TEM-Untersuchungen haben einen deutlichen Unterschied zwischen Pd- und Pt-Kolloiden gezeigt, die durch eine Redox-Reaktion zwischen dem entsprechenden Metallacetylacetonat und 1,2-Hexadecandiol hergestellt wurden. In Abb. 5.19 sind die Teilchen eines mit HDD synthetisierten Pd2-Kolloids (siehe Tabelle 2.4) dargestellt. Die Partikelform ändert sich von Teilchen zu Teilchen. Kreisförmige, dreieckige sowie unförmige Palladium-Partikel sind hier zu sehen. Da die Bildung metallischen Palladiums sowohl nach Gleichung (5.4) als auch (5.5) möglich ist, kann die anisometrische Form der Nanopartikel durch parallelen Ablauf beider Reaktionen mit abweichenden Geschwindigkeitskonstanten in unterschiedlichen Richtungen hervorgerufen werden.

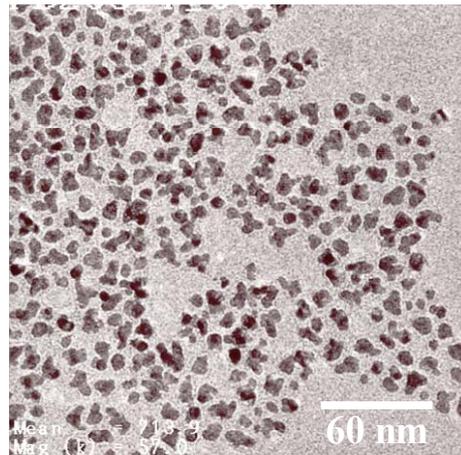


Abb. 5.19: TEM-Aufnahme der Pd₂-Partikel aus Tabelle 2.4. Verfahren: Reduktion durch HDD.
 $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2.2 PdCo-Partikel

Für die Beschichtung mit Kobalt wurden die in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Palladium-Kolloide verwendet. Neben den relativ monodispersen Pd₁-, Pd₄- und Pd₇- wurden auch die polydispersen Pd₉-Kolloide ausprobiert. Das Ergebnis war die Bildung entweder bimettallischer Pd-Kern/Co-Hülle-Partikel oder einer Mischung aus Pd@Co-Teilchen und Partikeln aus reinem Kobalt bzw. Palladium. Die vollständigen Ergebnisse sind in den Tabellen 2.4-2.5 aufgelistet.

Die direkte Identifizierung der Struktur von bimettallischen PdCo-Partikeln wurde dadurch erschwert, dass kein klarer Kontrast zwischen den beiden metallischen Phasen beobachtet wurde. Als Beispiel wird in Abb. 5.20 eine TEM-Aufnahme einer einfachen Mischung zweier Kolloide aus ca. 5 nm großen Pd- und 10 nm großen Co-Partikeln gezeigt.

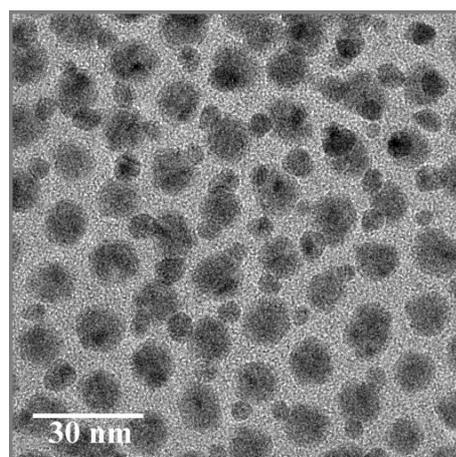


Abb. 5.20: TEM-Aufnahme einer einfachen Mischung von ca. 5 nm großen Pd- und ca. 10 nm großen Co-Partikeln.

Die Bildung von Partikeln mit einer Kern-Hülle-Struktur wurde anschließend anhand der Zunahme des mittleren Durchmessers der bimetallicen Teilchen durch die Kobalt-Deponierung verfolgt, oder die TEM-Aufnahmen wurden nach dem Erhitzen der Probe bei 200 °C an der Luft gemacht, wie es in Abschnitt 5.1.1 für Pt@Co-Partikel beschrieben wurde.

Ein typisches Ergebnis der durchgeführten Versuche war die Bildung einer Mischung aus reinen Co-, Pd- und Pd-Kern/Co-Hülle-Partikel im Fall, wenn die Stabilisatoren Ölsäure/Oleylamin verwendet wurden (Tabelle 2.5). Hier beobachtete man eine gewisse Ähnlichkeit mit den Pt@Co-Experimenten. Zersetzte man $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ohne HDD, ergaben sich nur Mischungen aus reinem Palladium und reinem Kobalt. Die Gegenwart von HDD in der Reaktionslösung führte zur Zunahme des Anteils der mit Kobalt beschichteten Pd-Partikel. Die Größenverteilung war in diesem Fall allerdings breit. In Abb. 5.21 sind die Aufnahmen von mit (a) und ohne HDD (b) hergestellten bimetallicen PdCo-Partikeln gezeigt. Die Verbesserung der Beschichtung in Gegenwart von HDD ist auf seine Eigenschaften als Stabilisator zurückzuführen.

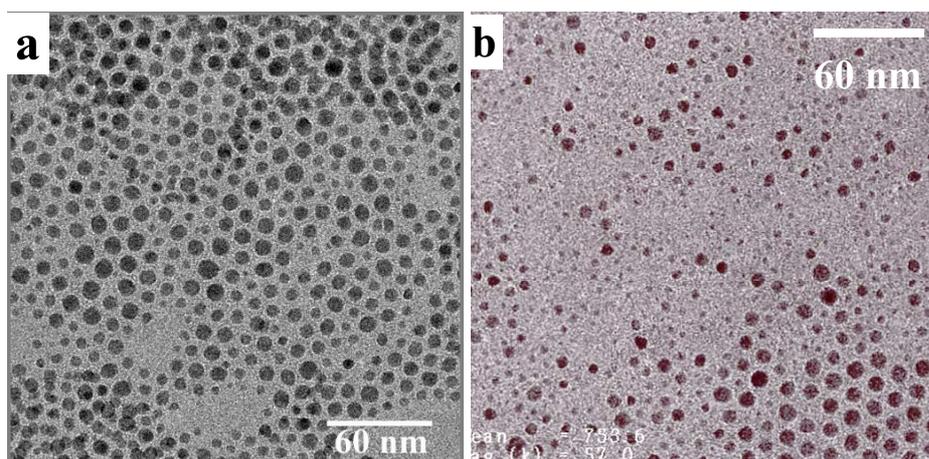


Abb. 5.21: TEM-Aufnahme von PdCo-Kolloide, die in Gegenwart (a) und in Abwesenheit (b) von HDD hergestellten wurden. Stabilisatoren: Ölsäure/Oleylamin.

Eine Besonderheit der bimetallicen Pd@Co-Partikel ist die Bildung eines Moiré-Musters im Zentrum der Teilchen. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 5.22a, b gezeigt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass zwei Einkristalle übereinander liegen, die sich entweder in den Gitterkonstanten oder in der Orientierung unterscheiden^{65;70;152}. Bei der Fourier-Transformation eines Pd@Co-Partikels (Abb. 5.22b) treten zusätzliche Beugungspunkte auf, die einem großen sekundären Gitterabstand von 4,19 nm entsprechen. Dieser Abstand kann z.B. durch einfaches Addieren der Pd(111)- und fcc-Co(111)-Netzebenenabstände entstehen.

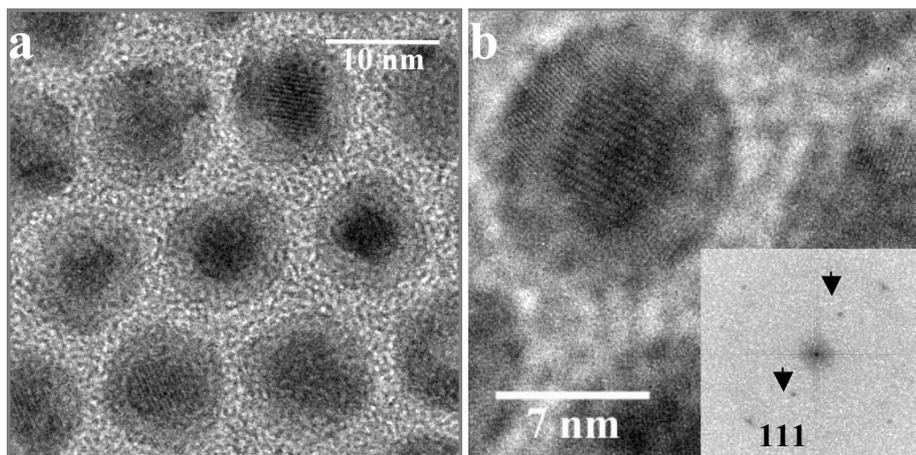


Abb. 5.22: TEM-Aufnahmen einer Gruppe von Pd@Co-Teilchen (a) sowie eines einzelnen Teilchens mit Moiré-Muster (b). Rechts unten: zugehörige FFT. Die sekundären Beugungspunkte sind mit Pfeilen bezeichnet. Die hier abgebildeten Partikel wurden nach einer Woche Lagerung an Luft untersucht.

Die Beschichtung von Palladium mit Kobalt in Gegenwart von einem Phosphin TOP führte grundsätzlich zur Herstellung von Partikeln mit einer Palladium-Kern/Kobalt-Hülle-Struktur (siehe Tabelle 2.5). Dabei war HDD nicht mehr erforderlich. Solche Pd@Co-Teilchen sind in den TEM-Aufnahmen der Abb. 5.23 zu sehen.

Mittels TEM-Untersuchung wurde festgestellt, dass die maximale Dicke der Kobalt-Hülle 1,7-2,0 nm ist. Diese Dicke wurde bei einem Pt/Kobaltcarbonyl-Verhältnis von 1/2 und einem Kobaltcarbonyl/TOP-Verhältnis von 1/0,5 erzielt. Unter den hier ausprobierten Reaktionsbedingungen lässt sich die Kobalt-Schicht nicht durch die Erhöhung der eingesetzten Kobaltcarbonylmenge weiter vergrößern. Diese Tendenz war das Kennzeichen sowohl der relativ monodispersen Pd8-Kolloide (Abb. 5.23a), als auch des Pd9-Kolloids mit breiter Teilchengrößenverteilung (Abb. 5.23c). Verwendete man eine größere Menge $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und ließ das Verhältnis Co/TOP unverändert, führte das sowohl zur Beschichtung des Palladiums mit Kobalt, als auch zur Bildung reiner Kobaltpartikel. Das ist in Abb. 5.23d ersichtlich.

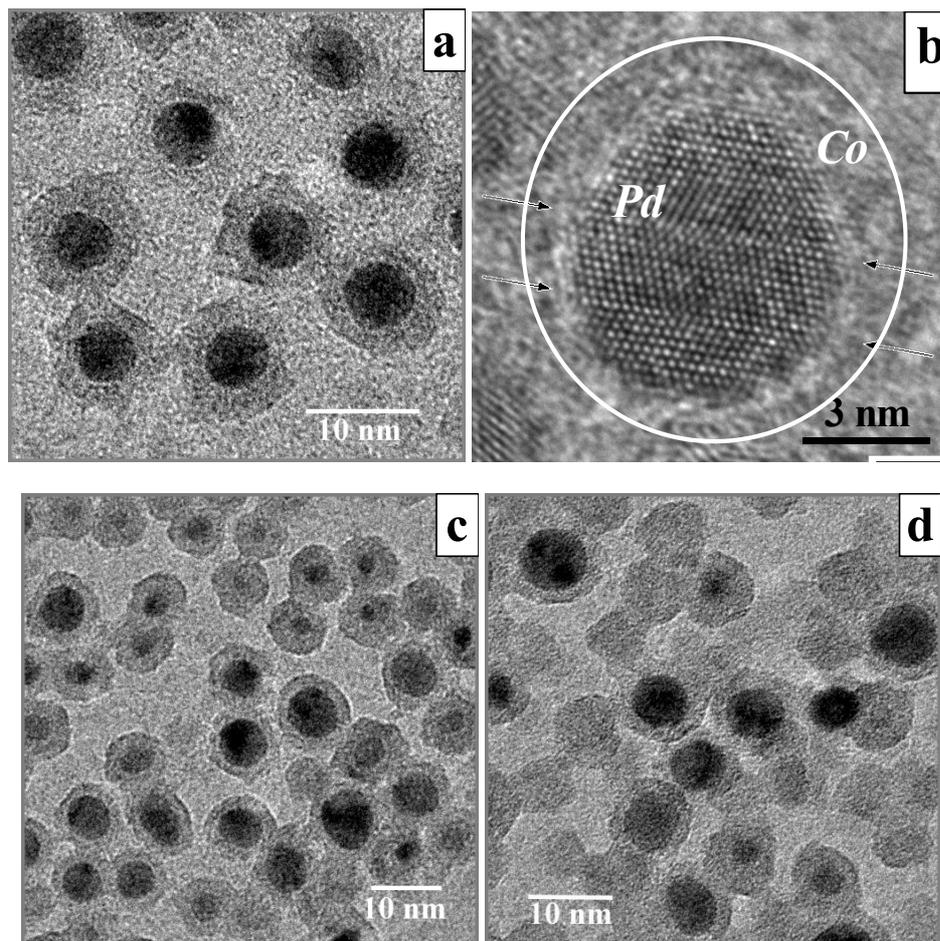


Abb. 5.23: TEM-Aufnahmen eines mit Kobalt beschichteten monodispersen Pd8-(a, b) und eines polydispersen Pd9-Kolloids (c, d). $\text{Pd/Co}_2(\text{CO})_8=1/2$ (a-c) und $1/4$ (d). Stabilisatoren: Ölsäure/TOP.

In Abb. 5.23b ist eine typische Aufnahme der PdCo-Teilchen, die bei einer hohen Vergrößerung und 200 kV Beschleunigungsspannung gemacht wurde. Eine kristalline Struktur von Palladium ist hier deutlich ersichtlich, während die Kobalt-Hülle amorph erscheint.

5.2.3 SQUID-Messungen an Pd@Co-Partikeln

Die magnetischen Eigenschaften der Pd@Co-Partikel wurden mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Die bei einer Temperatur von 10 bis 250 K aufgenommenen Magnetisierungskurven sind in Abb. 5.24a gezeigt. Es wurde festgestellt, dass die untersuchten Teilchen bei Raumtemperatur superparamagnetisch sind. Eine Hystereseschleife ist erst bei 150 K deutlich zu sehen. Diese ist in Abb. 5.24b gezeichnet. Die Form dieser Kurve deutet auf ein Gemisch von unterschiedlichen magnetischen Phasen hin. Ein Anteil der Pd@Co-Teilchen wurde bei 150 K ferromagnetisch, während die restlichen Teilchen superparamagnetisch blieben. Dieser

Effekt ist wie im Fall von Ag@Co- sowie Pt@Co-Partikeln durch die Partikelgrößenverteilung zu erklären.

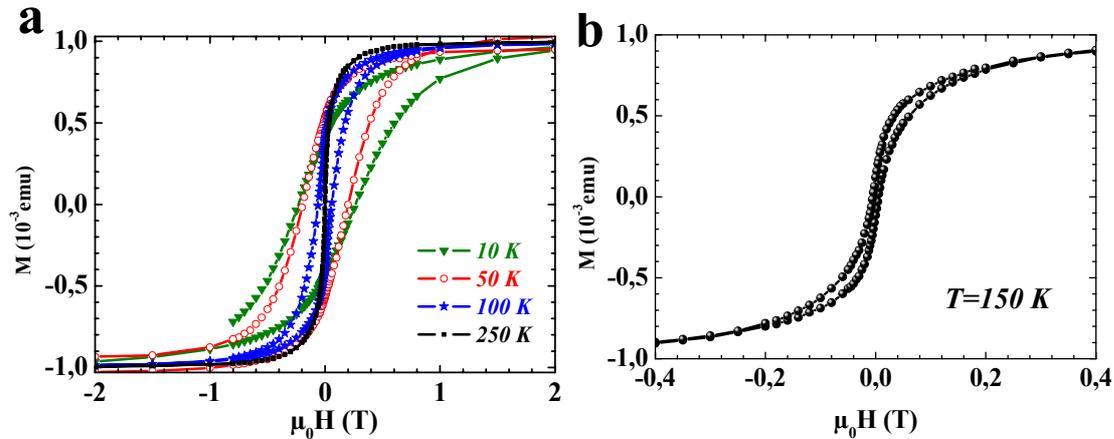


Abb. 5.24: Bei verschiedener Temperatur aufgenommene Magnetisierungskurven von Pd@Co-Partikeln (a) sowie eine in einem Magnetfeld von -4 bis 4 T bei 150 K aufgenommene Hysterese (b).

Die genaue Bestimmung der Blocking-Temperatur von 220 K erfolgte anhand der ZFC/FC-Magnetisierungskurven (Abb. 5.25). Dieser T_B -Wert war von der verwendeten Magnetfeldstärke unabhängig. Das Feld von 10 Oe war allerdings nicht stark genug, um eine Orientierung der Teilchen zu erhalten.

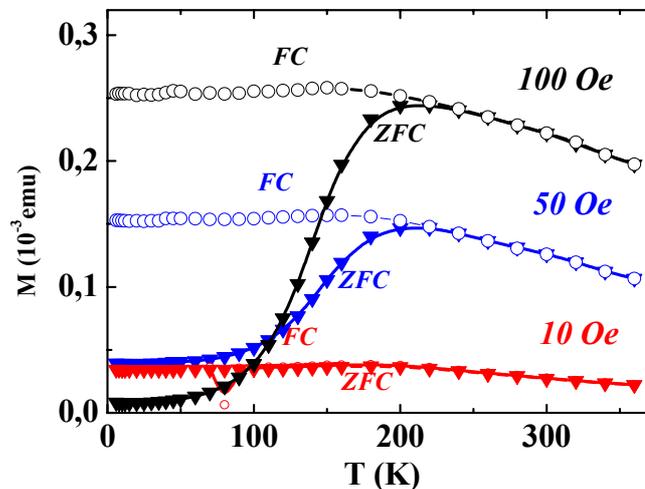


Abb. 5.25: Magnetisierung M von PdCo-Nanopartikeln als Funktion der Temperatur. Die FC-Kurven (Kreise) wurden beim Abkühlen der Probe in einem äußeren Magnetfeld von 100 , 50 und 10 Oe aufgenommen, die ZFC-Kurven (Dreiecke) bei der anschließenden Temperaturerhöhung.

Setzt man den gefundenen Wert von T_B zusammen mit der Anisotropiekonstante K für massives fcc-Co ($2.7 \cdot 10^6$ erg/cm³) in Gleichung (1.1) ein, ergibt sich ein magnetischer Durchmesser von $8,2$ nm. Die TEM-Untersuchung der PdCo-Probe zeigte eine breite Partikelgrößenverteilung (Abb. 5.26b), so dass es nicht auszuschließen war, dass sich in der Lösung neben Teilchen mit

Pd-Kern/Co-Hülle-Struktur auch solche aus reinem Kobalt gebildet haben. Diese Annahme erschwert eine weitere Diskussion der magnetischen Messungen erheblich. Um Schlussfolgerungen aus den hier vorgestellten Magnetometrie-Messungen zu ziehen, muss die Partikelstruktur genauer untersucht werden.

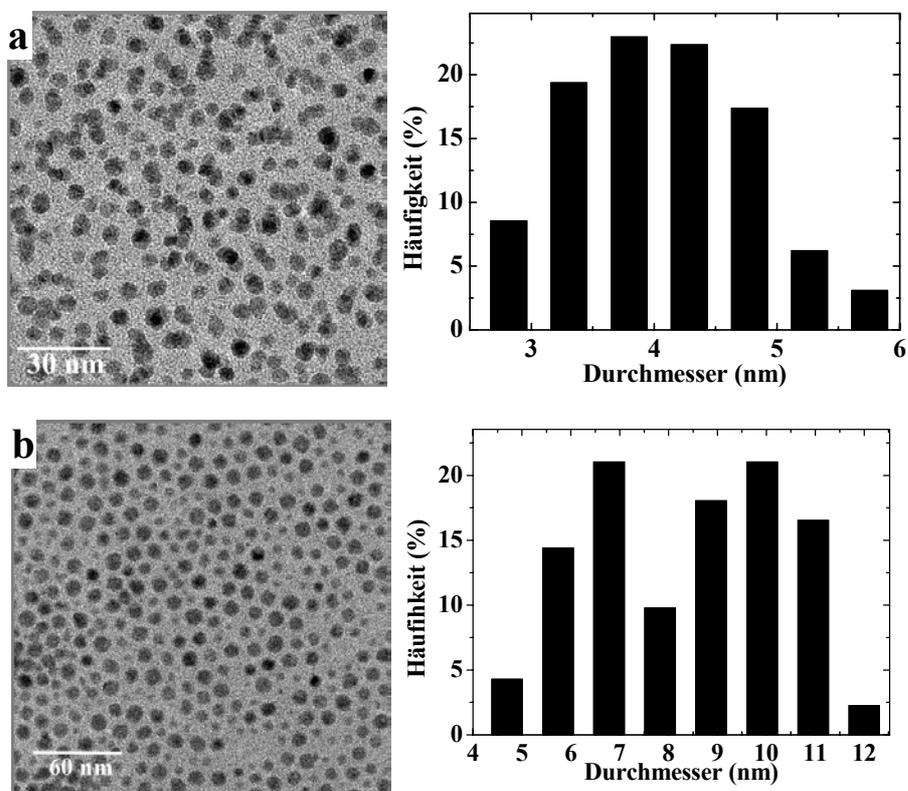


Abb. 5.26: TEM-Aufnahmen und zugehörige Histogramme von Nanopartikeln aus reinem Pd (a) und von PdCo-Partikeln nach einer thermischen Zersetzung von Kobaltcarbonyl (b).

5.3 Trimetallische PtPdCo-Kolloide

Für die Herstellung bimetallischer PtPd-Kolloide wurden Variationen der oben beschriebenen Verfahren (Abschnitt 5.1.1 und 5.2) für die Synthese von Teilchen aus reinem Pt und Pd verwendet. Trimetallische Kolloide PtPdCo wurden durch anschließende thermische Zersetzung von Kobaltcarbonyl an Pt@Pd-Keimen erzielt.

5.3.1 PdPt-Kolloide

In einer Serie von Experimenten wurde die gleichzeitige Reduktion von Pdacac und Ptacac mit HDD durchgeführt. Die entstandenen dunkelbraunen Kolloidlösungen wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Wie exemplarisch in Abb. 5.27 gezeigt ist, bilden sich in der Lösung Partikel mit zwei unterschiedlichen Durchmessern. Die Partikel beider Sorten wurden mittels Zentrifugieren separiert und weiter untersucht. Die EDX-Analyse zeigte, dass die 1,8 nm großen Partikel aus reinem Platin bestehen, während die größeren Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 6,2 nm Palladium-Kristalle sind. Die Bildung von Nanopartikeln aus reinem Pt und Pd kann durch den Unterschied in den Redoxpotentialen der beiden Metallacetylacetonaten erklärt werden.¹⁹⁴

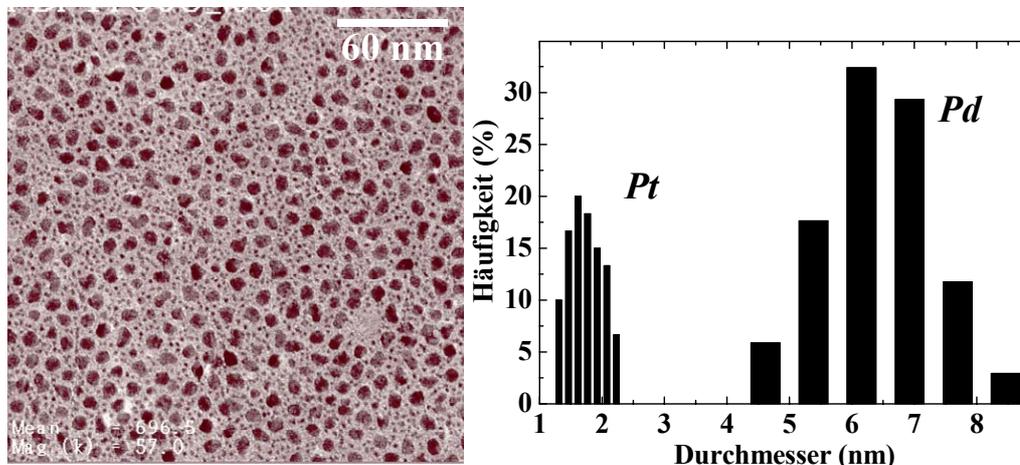


Abb. 5.27: TEM-Aufnahme und Histogramm eines PtPd-Kolloids. Verfahren: Reduktion von Ptacac und Pdacac mit HDD. Stabilisatoren: Ölsäure/Oleylamin. $T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In einem anderen, zweistufigen Verfahren wurden zwei unterschiedliche Dispersionen von Pd als Edukte benutzt: Pd4- und Pd7-Kolloide (siehe Tabelle 2.4) mit Durchmessern von jeweils 3,9 und 5,7 nm. Die Abscheidung von Platin an der Pd-Oberfläche erfolgte durch die Reduktion mit HDD nach Gleichung (5.2). Man beobachtete die Bildung neuer kleiner Partikel mit einem Durchmesser ca. 2 nm, die laut TEM/EDX-Untersuchungen aus reinem metallischen

Platin bestehen. Das gesamte Bild des PdPt-Kolloids sah den in Abb. 5.27 dargestellten Partikeln mit bimodaler Teilchengrößenverteilung ähnlich.

Als weitere Synthesevariante wurde eine Dispersion von Pt-Partikeln mit einem mittlerem Durchmesser von 1,8 nm (Abb. 5.28 a) in DPE als Edukt verwendet. Palladium wurde an die Pt-Oberfläche durch thermische Zersetzung des Pdacac bei 150 °C aufgebracht. Dabei wurde eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers von ursprünglich 1,8 nm auf 3,0 nm für das bimetallische Pt@Pd-Kolloid beobachtet. Dies ist in Abb. 5.28b anhand der TEM-Aufnahmen veranschaulicht.

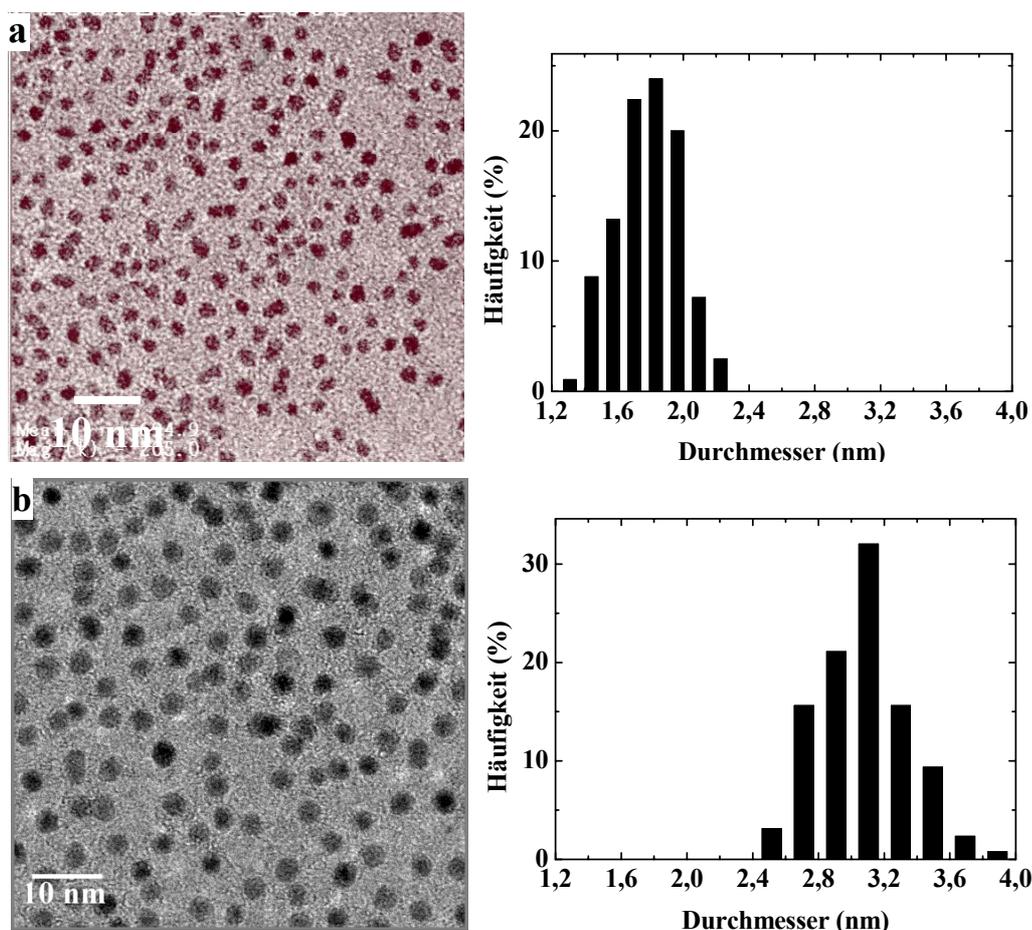


Abb. 5.28: TEM-Aufnahmen und zugehörige Histogramme der Pt- (a) sowie bimetallischer Pt@Pd-Partikel (b). Verfahren: Thermische Zersetzung von Pdacac in Gegenwart von Pt-Keimen.

Die Teilchengrößenverteilung der bimetallischen PtPd-Partikel ist hier nicht bimodal, was auf die Abscheidung einer Palladiumhülle auf Pt-Kerne hinweist. Der mittlere Durchmesser der resultierenden Teilchen von $3,0 \pm 0,2$ nm liegt ziemlich nah am Wert von 2,7 nm, der nach Gleichung (5.3) berechnet wurde. Dieser Wert ist außerdem wesentlich kleiner als der Durchmesser der reinen Pd-Partikel, die mittels thermischer Zersetzung hergestellt wurden (siehe Tabelle 2.4). Ein ähnliches Phänomen der geringeren Größe von bimetallischen PdNi-

Partikel im Vergleich zu reinen Pd-Teilchen wurde von Li et. al.¹³ beschrieben und durch Unterschiede im Entstehungsprozesse der Palladium- und PdNi-Kolloide erklärt.

HRTEM-Untersuchungen an bimetallic PtPd-Teilchen (Abb. 5.29) ergeben keine eindeutigen Beweise für eine Pt-Kern/Pd-Hülle-Struktur. Der Grund dafür ist die Ähnlichkeit der 111-Netzebenenabstände für Pt (2,25 Å) und Pd (2,27 Å). Andererseits können die fast gleichen Netzebenenabstände von Platin und Palladium eine Voraussetzung für die Bildung von Pt@Pd-Partikeln sein.¹⁹⁵ Auch ein günstiges Pt-Keim/Pdacac-Verhältnis trägt dazu bei.³⁷

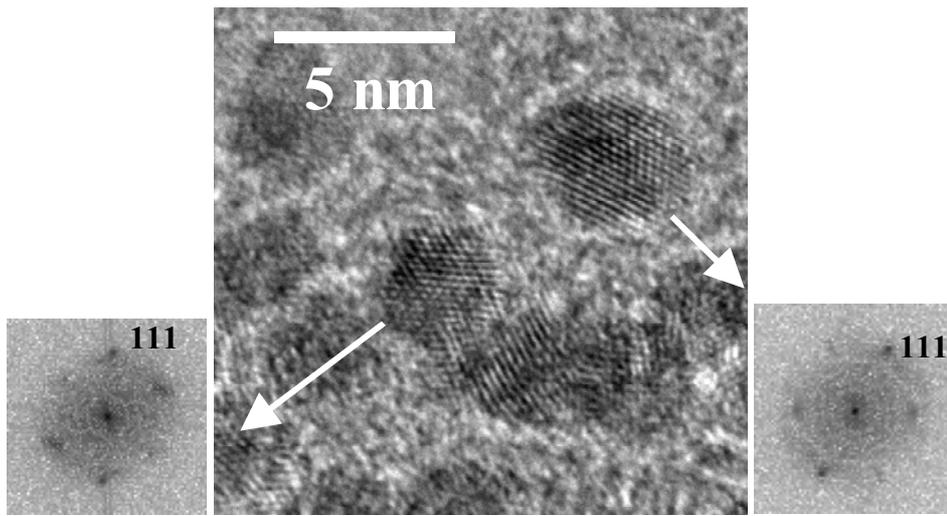


Abb. 5.29: HRTEM-Aufnahme bimetallic PtPd-Partikel. Die FFT ergibt einen Netzebenenabstand von 0,22 nm, der sowohl den [111]-Ebenen von Platin und Palladium zugeordnet werden kann.

Ein typisches EDX-Spektrum (Abb. 5.30) zeigt die Anwesenheit von sowohl Platin als auch Palladium im beschriebenen bimetallic Kolloid. Da die erzielbare Signalintensität von einzelnen Teilchen sehr gering war, wurde die Zusammensetzung für eine Gruppe der PtPd-Partikel an mehreren Messpunkten bestimmt. Die gemessene Zusammensetzung ergibt 30 At.% Platin und 70 At.% Palladium und stimmt mit dem eingesetzten Pd/Pt-Verhältnis überein.

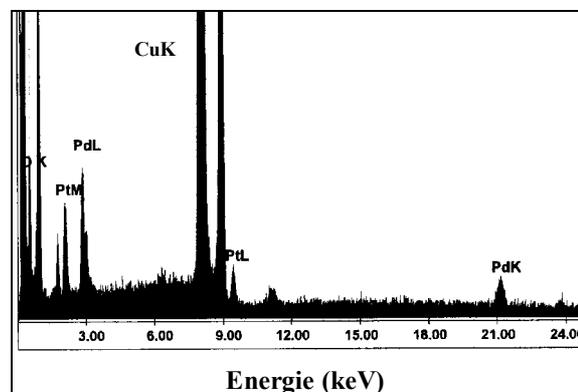


Abb. 5.30: EDX-Spektrum von bimetallic PtPd-Kolloid. Das CuK-Signal gehört zum TEM-Netz.

5.3.2 Pt@Pd@Co-Systeme

Für die weiteren Experimente wurden die in Abb. 5.28b dargestellten PtPd-Partikel gewählt. Die Beschichtung mit Kobalt erfolgte bei Reaktionsbedingungen, die für PtCo-Partikel als optimal gefunden wurden: 200 °C, Stabilisator TOP und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Verhältnis von 1/2. Die Struktur der erzielten Teilchen ist in Untersuchung.

5.4 Bimetallische AgCo-Kolloide

5.4.1 Kolloidales Silber

Mit einem Thiol stabilisierte Kolloide

Langkettige Thiole sind als effektive Stabilisatoren für Edelmetalle in organischen Lösungsmitteln gut bekannt^{44;196-200}. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche unternommen, auch bimetallische AgCo-Partikel in Gegenwart von Thiolen herzustellen. Dodecanthiol und Hexadecanthiol wurden verwendet.

In einer Serie von Experimenten wurde Silberperchlorat durch Reduktion nach Gleichung (3.1) hergestellt. Dadurch, dass kein Kobaltcarbonyl-Überschuss eingesetzt wurde, wurde nur die Bildung von Nanopartikeln aus reinem Silber beobachtet. Der mittlere Durchmesser der Silberteilchen ergab 9 nm. Sie sind in Abb. 5.31a gezeigt. Eine zusätzliche Fraktionierung der Teilchen war nicht erforderlich. Weil die Größenverteilung sehr schmal war ($< 5\%$), neigten die Silber-Teilchen zur Selbstorganisation (siehe Abb. 5.31a rechts unten).

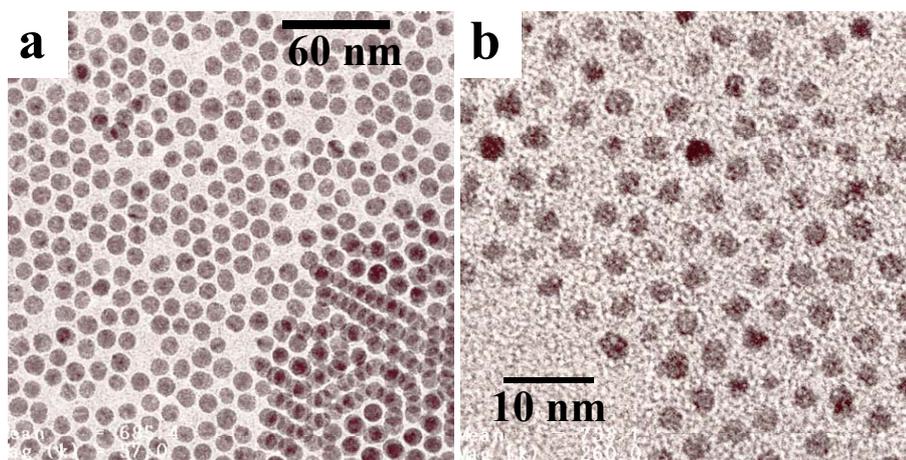


Abb. 5.31: TEM-Aufnahmen mit Dodecanthiol stabilisierter Ag-Kolloide. Als Reduktionsmittel wurden $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (a) bzw. Super-Hydrid (b) verwendet.

In weiteren Experimenten wurde Super-Hydrid $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ als Reduktionsmittel für das Silberperchlorat verwendet. Die hergestellten Partikel sind in Abb. 5.31b gezeigt. Der mittlere Durchmesser der Partikel von $2,2 \pm 0,3$ nm ist erwartungsgemäß klein (siehe z.B.^{110;201}). Die Lösungen waren lange Zeit stabil.

Reduktion mittels NaBH_4 und Super-Hydrids

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung kleinerer Silber-Teilchen bietet die Reduktion mit Natriumborhydrid. Als Stabilisator wurde Oleylamin gewählt. Im Jahre 1998 haben Wang et. al. über Oleatstabilisierte Ag-Kolloide berichtet.²⁰² Sie stellten Natriumoleat-stabilisierte Silber-Partikel her, die weiter mittels H_3PO_4 in Toluol transferiert wurden. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden mehrere Versuche durchgeführt, um ein mit Oleylamin stabilisiertes Ag-Kolloid in Toluol mittels einen einstufigen Verfahrens herzustellen. Es wurde gezeigt, dass die Reduktion von AgNO_3 bzw. AgClO_4 in einer „Toluol-Wasser“-Quasi-Mikroemulsion zur Bildung metallischen Silbers führt. Nach der Teilung der Reaktionslösung auf zwei Phasen, wurde die braunefärbte Toluol-Phase abgetrennt und mittels TEM untersucht. In Abb. 5.32 sind Ag-Partikel gezeigt, die aus unterschiedlich konzentrierten Lösungen gewonnen wurden. Bei Verwendung der konzentrierten Lösungen lässt sich die mittlere Teilchengröße von ca. 2,4 (Abb. 5.32a) auf ca. 4,4 nm vergrößern (Abb. 5.32b). Die Verringerung des Ag-Salz/ NaBH_4 -Verhältnisses von 1:10 auf 1:3 verbessert die Größenverteilung der Partikel.

Das optimale Verhältnis Ag/Oleylamin war 1/2 bis 1/3. Unter dieser Bedingung wird sowohl die Löslichkeit der Partikel in organischen Lösungsmitteln, als auch eine schmale Größenverteilung der Ag-Partikel gesichert.

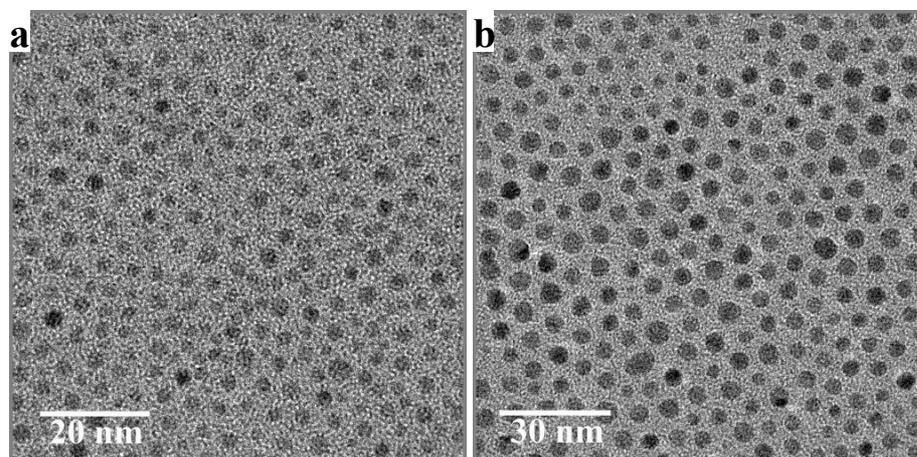


Abb. 5.32: TEM-Aufnahmen von Silber-Partikeln, die durch Reaktion einer 25 mM (a) und 55 mM (b) wässrigen AgClO_4 -Lösung durch NaBH_4 hergestellt wurden. Ag/Oleylamin=1/2.

Verwendung des Super-Hydrides $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ als Reduktionsmittel für das hier beschriebene Verfahren ergibt die Bildung eines schwarzen Niederschlags, der in Toluol nicht lösbar war und deshalb weiter nicht untersucht und verwendet wurde.

Mit Oleylamin stabilisiertes Silber

Eine andere Serie von Versuchen hat gezeigt, dass die Herstellung von Silber-Partikeln durch das Erhitzen einer DPE-Lösung von wasserfreiem AgClO_4 in Gegenwart von Ölsäure und einem Amin möglich ist. Zieht man in Betracht, dass ClO_4^- ein starkes Oxidationsmittel ist, kann man den Verlauf der Reaktion schematisch mit Gleichung (5.6) darstellen:



Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit dem in der Arbeit von Reetz et. al.¹⁹⁴ beschriebenen Verfahren. Dort wurden die Pd-Kolloide beschrieben, die durch Komplexe einer Carbonsäure mit Tetraammoniumsalz $(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+(\text{R-CO}_2^-)$ synthetisiert wurden. Dabei wurde eine Oxidation der Carboxylgruppe und Bildung gasförmiger Produkte vermutet. Der genaue Mechanismus sowie die Reaktionsgleichung wurden allerdings nicht angegeben.

Während der Reaktion färbte sich die ursprünglich farblose Reaktionslösung dunkelgelb. TEM-Untersuchungen zeigten, dass der mittlere Durchmesser der Ag-Partikel sowie die Stabilität der Lösung vom Metall/Stabilisator-Verhältnis nicht beeinflusst wurde. Beim Variieren des Metall/Stabilisator-Verhältnisses von 1/2 auf 1/4 wurde die Bildung von Silber-Partikeln mit ca. $5 \pm 1,5$ nm Durchmesser registriert. Abb. 5.33 zeigt ein Beispiel solcher Ag-Teilchen. Die Partikelgröße blieb von der Wahl desamins (Oleylamin, TOA, TDA) ebenso unberührt.

Die Größenverteilung der Partikel konnte mittels eines kurzen Zentrifugationsprozesses während des Waschens mit Ethanol wesentlich verbessert werden. Der deutliche Unterschied in der Monodispersität eines Silber-Kolloids vor und nach dieser Fraktionierung ist in Abb. 5.33 a und b demonstriert. Die monodispersen Silber-Teilchen (b) hatten einen mittleren Durchmesser von 6,3 nm. Deren Lösungen in Toluol sind über Monate stabil. Ein erneuter Austausch des Toluols gegen DPE zwecks weiterer Beschichtung mit Kobalt war allerdings nicht möglich.

HRTEM-Untersuchungen an den Silber-Partikeln ergaben eine polykristalline Struktur. Die Punkte in der FFT (Abb. 5.33c, Ausschnitt rechts unten) können der (111)- Netzebenen der Silber-Kristallite zugeordnet werden.

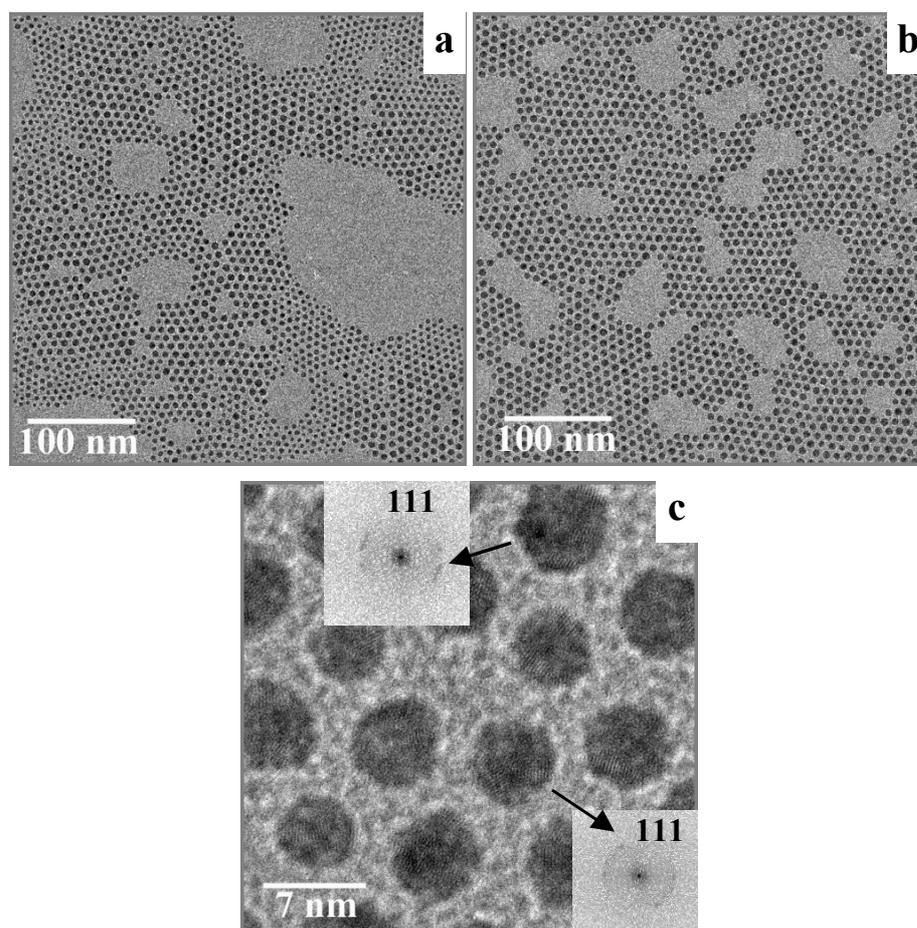


Abb. 5.33: TEM-Aufnahmen eines polydispersen Ag-Kolloids „as prepared“ (a) und nach der Fraktionierung (b), sowie HRTEM-Aufnahme der Ag-Partikel mit zugehöriger Fourier-Transformation (c).

UV/Vis-Spektren der Ag-Kolloidlösungen, die bei unterschiedlichen Silber/Stabilisator-Verhältnissen hergestellt wurden, sind exemplarisch in Abb. 5.34 gezeigt. Alle Absorptionsspektren weisen ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum im sichtbaren Wellenlängenbereich bei ca. 425 nm auf. Die Position des Maximums deutet auf die Bildung sphärischer, nicht aggregierter Silbernanopartikel hin¹⁶⁸. Die Tatsache, dass in allen drei Fällen die Maximapositionen gleich sind, zeigt, dass auch die Partikelgrößen gleich sind.

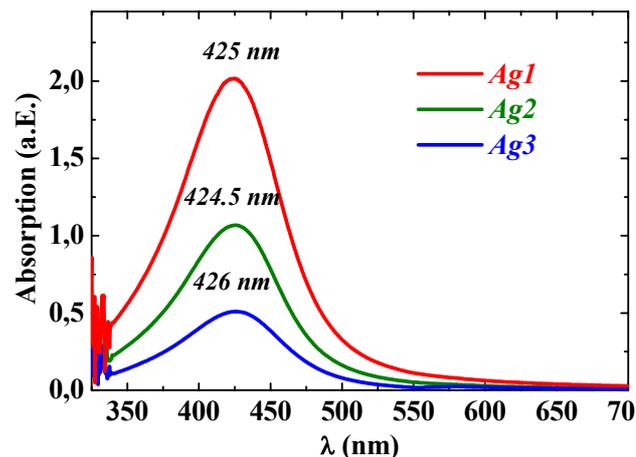


Abb. 5.34: UV/Vis-Spektren der mittels Ölsäure/TOA (Ag1) und Ölsäure/Oleylamin (Ag2, 3) stabilisierten Kolloide in Toluol. Ag2/Ölsäure/Oleylamin=1/1/1,5, Ag3/Ölsäure/Oleylamin=2/1/3.

Es wurde ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Reaktionsverlauf in DPE und dem in Toluol beobachtet. Bei Verwendung von Toluol wurde die Bildung eines orangen, sehr verdünnten Gels beobachtet. Dies weist auf eine unvollständige Reduktion des Silbersalzes hin. Wegen des winzigen Durchmessers der Ag-Partikel (ca. 1 nm) war es nicht möglich, die Teilchen abzutrennen und weiter zu analysieren. Die Experimente bestätigen deshalb die wichtige Rolle von DPE, das die Redoxreaktion nach Gleichung (5.6) bevorzugt. Der genaue Mechanismus ist allerdings nicht klar.

5.4.2 Beschichtung von Silber-Nanopartikeln mit Kobalt

Die 9 nm (Abb. 5.31) sowie 2,2 nm großen (Abb. 5.32) mit Dodecanthiol stabilisierten Silberpartikel wurden als Edukte verwendet. In ihrer Gegenwart wurde die thermische Zersetzung von Kobaltcarbonyl durchgeführt, so dass sich dickflüssige rotgefärbte Lösungen bildeten. Offensichtlich reagierte Kobalt mit dem an der Silber-Oberfläche gebundenen Thiol. Dabei entstehen Komplexe des Dodecanthiols mit dem Co-Salz. Versuche, diese Komplexe mittels NaBH_4 oder durch thermische Zersetzung zu reduzieren, waren allerdings erfolglos.

Für die Beschichtung mit Kobalt waren nur Silber-Partikel geeignet, die durch Reduktion mit Borhydrid NaBH_4 in Gegenwart von Ölsäure/Oleylamin synthetisiert wurden (siehe z.B. Abb. 5.32b). Ein Beispiel der bimetallic AgCo-Partikel ist in Abb. 5.35 veranschaulicht. Die Dicke der Kobalt-Hülle erscheint hier unregelmäßig, wie es auch im Fall der Ag@Co-Partikel war, die in einem einstufigen Verfahren hergestellt wurden (siehe Abschnitt 3.1), oder im Fall der Pt@Co-Partikel, die in Gegenwart von Ölsäure/Oleylamin synthetisiert wurden (Abschnitt 5.1.3).

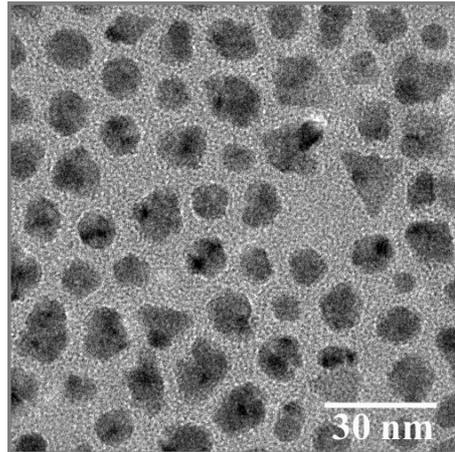


Abb. 5.35: TEM-Aufnahme eines bimetallicen AgCo-Kolloids. Kobalt wurde an den Silber-Keimen durch thermische Zersetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ abgeschieden.

6 Magnetische Messungen an kobalthaltigen Nanostrukturen

Dünne Pt/Co-Schichten sowie PtCo-Legierungen sind ein großes Untersuchungsgebiet (siehe z.B. ²⁰³⁻²⁰⁷) aufgrund ihrer neuartigen Phänomene, die sowohl für die praktische Anwendung als auch für die physikalische Grundlagenforschung interessant erscheinen. Eine Eigenschaft besteht darin, dass ein Reorientierungsübergang zur senkrechten Anisotropie als Funktion der Kobalt-Schichtdicke und der Temperatur stattfindet. Das macht die PtCo-Systeme im Hinblick auf die magnetische und magnetooptische Datenspeicherung vielversprechend. Es wurde außerdem festgestellt, dass an der Pt-Co-Grenzfläche die Magnetisierung im Platin durch die magnetische Kobalt-Schicht induziert wird.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente wurden zwecks magnetischer Untersuchungen der Kopplungseffekte durchgeführt, die an der Grenzfläche zwischen Kobalt-Nanopartikeln und einer Platin-Schicht auftreten können. Dafür wurden drei Kobalt-Kolloide mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 10 nm, 8 nm und 5,5 nm verwendet. Die TEM-Aufnahmen mit den zugehörigen Histogrammen von Nanopartikeln aus Kobalt sind in Abb. 6.1 gezeigt. Die enge Partikelgrößenverteilung wurde durch die Fraktionierung der polydispersen Ausgangskolloide erzielt. HRTEM-Untersuchungen ergaben eine kubisch flächenzentrierte Struktur des Kobalts, was mit Ergebnissen von Murray et. al. übereinstimmt.⁵⁸

Kobalt-Teilchen jeder Größe wurden weiterhin auf je ein oxidiertes Si-Substrat aufgebracht. Dann wurden Proben hergestellt, bei denen einige Co-Partikel-Monolagen mit einer 11 nm dicken Schicht aus Platin bzw. Silber bedeckt wurden. Die mit Silber beschichteten Proben sollten als Vergleich dienen, da dort keine Grenzflächeneffekte zu erwarten waren.

Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen wurden mit Hilfe des SQUID-Magnetometers an allen Proben durchgeführt. Sie zeigten superparamagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur sowie im Temperaturintervall von 300 K bis 100 K. Die zugehörigen Magnetisierungskurven sind deshalb hier nicht abgebildet. Die bei noch niedrigerer Temperatur (bis zu 5 K) aufgenommenen temperaturabhängigen Hysteresekurven sind für 10 nm, 8 nm sowie 5,5 nm große Co-Partikel in Abb. 6.2-Abb. 6.4 jeweils im Diagrammen dargestellt. Der Kurvenverlauf weist auf einen Übergang vom superparamagnetischen zu ferromagnetischem Verhalten beim Abkühlen der Teilchen hin. Die Koerzitivfeldstärke H_c und die Remanenzmagnetisierung M_{rem} sind temperaturabhängig und nehmen bei sinkender Temperatur von 100 auf 5 K zu. Die

Koerzitivfeldstärke H_c sowie die Remanenzmagnetisierung M_{rem} sind als Funktion der Temperatur ebenfalls in Abb. 6.2-Abb. 6.4 jeweils in Diagramm a ersichtlich.

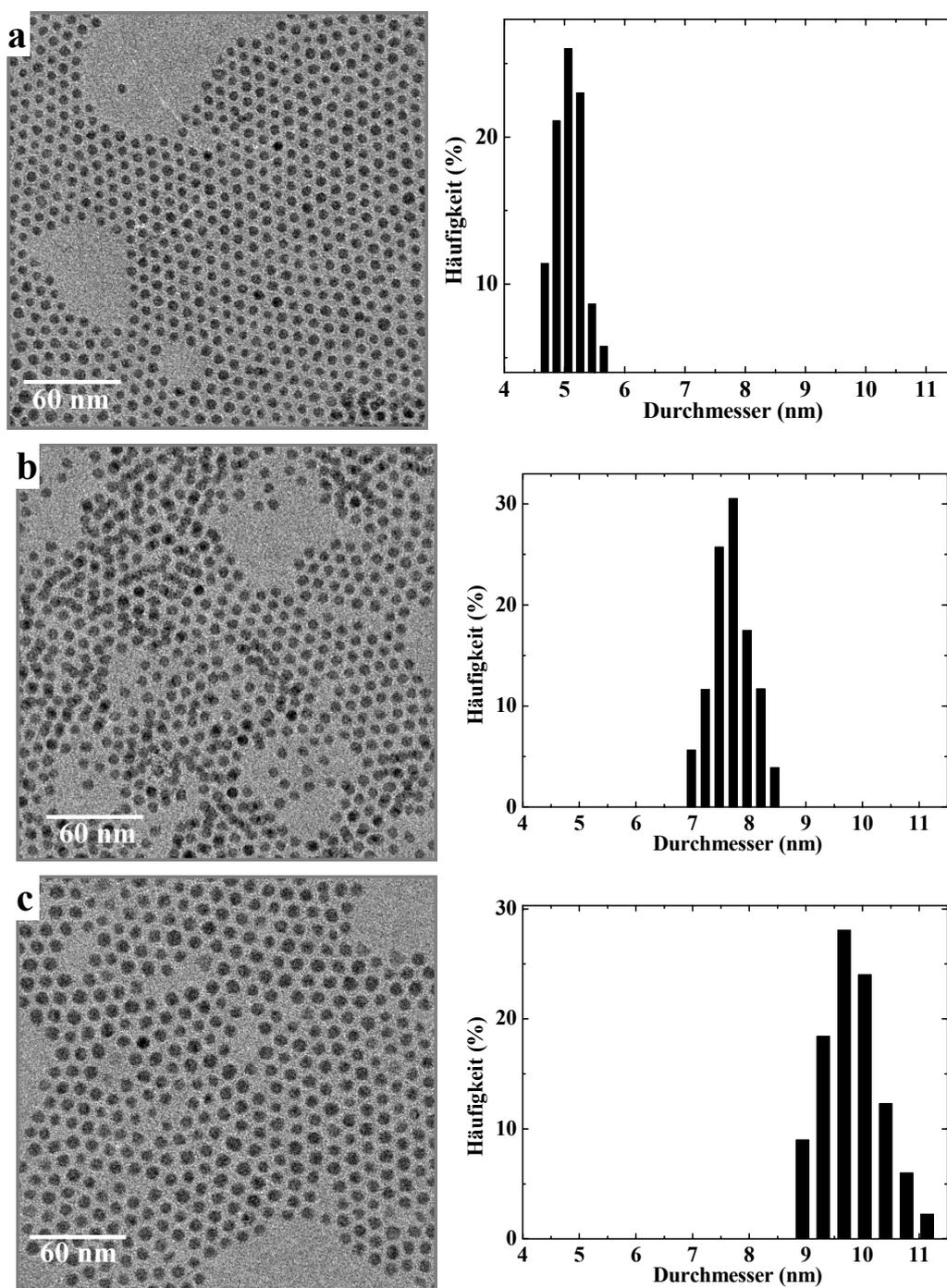


Abb. 6.1: TEM-Aufnahmen von Co-Partikeln mit zugehörigen Histogrammen. Die Partikel wurden nach Fraktionierung erhalten und für die Messungen zu Abb. 6.2-Abb. 6.4 verwendet.

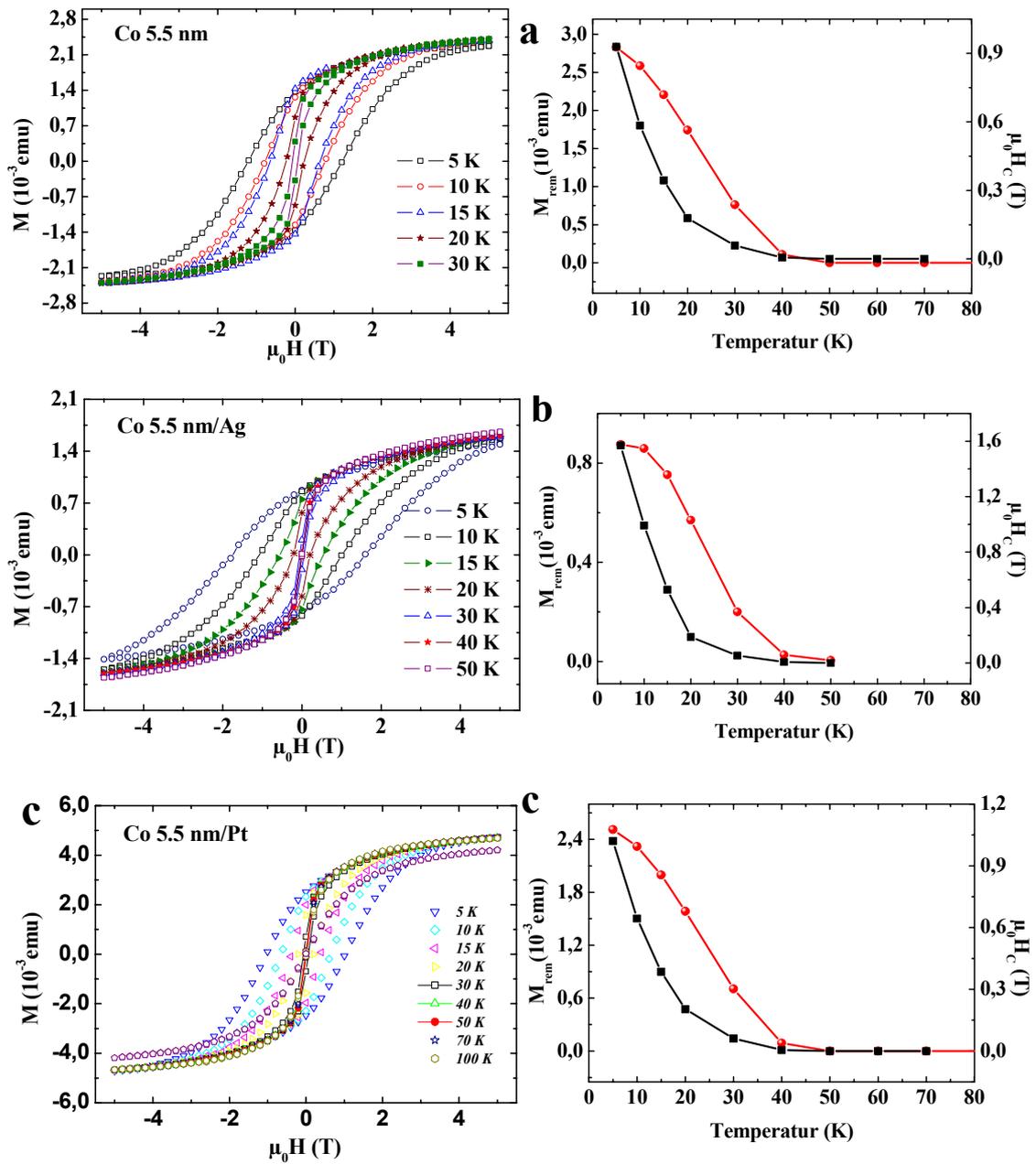


Abb. 6.2: Temperaturabhängige Hysteresekurven sowie daraus gewonnene Werte der Koerzitivfeldstärke H_c (schwarze Linie) und der Remanenzmagnetisierung M_{Rem} (rote Linie). Gemessen wurden die 5,5 nm großen reinen Kobaltpartikel (a) sowie die mit Silber (b) bzw. Platin (c) beschichteten Proben.

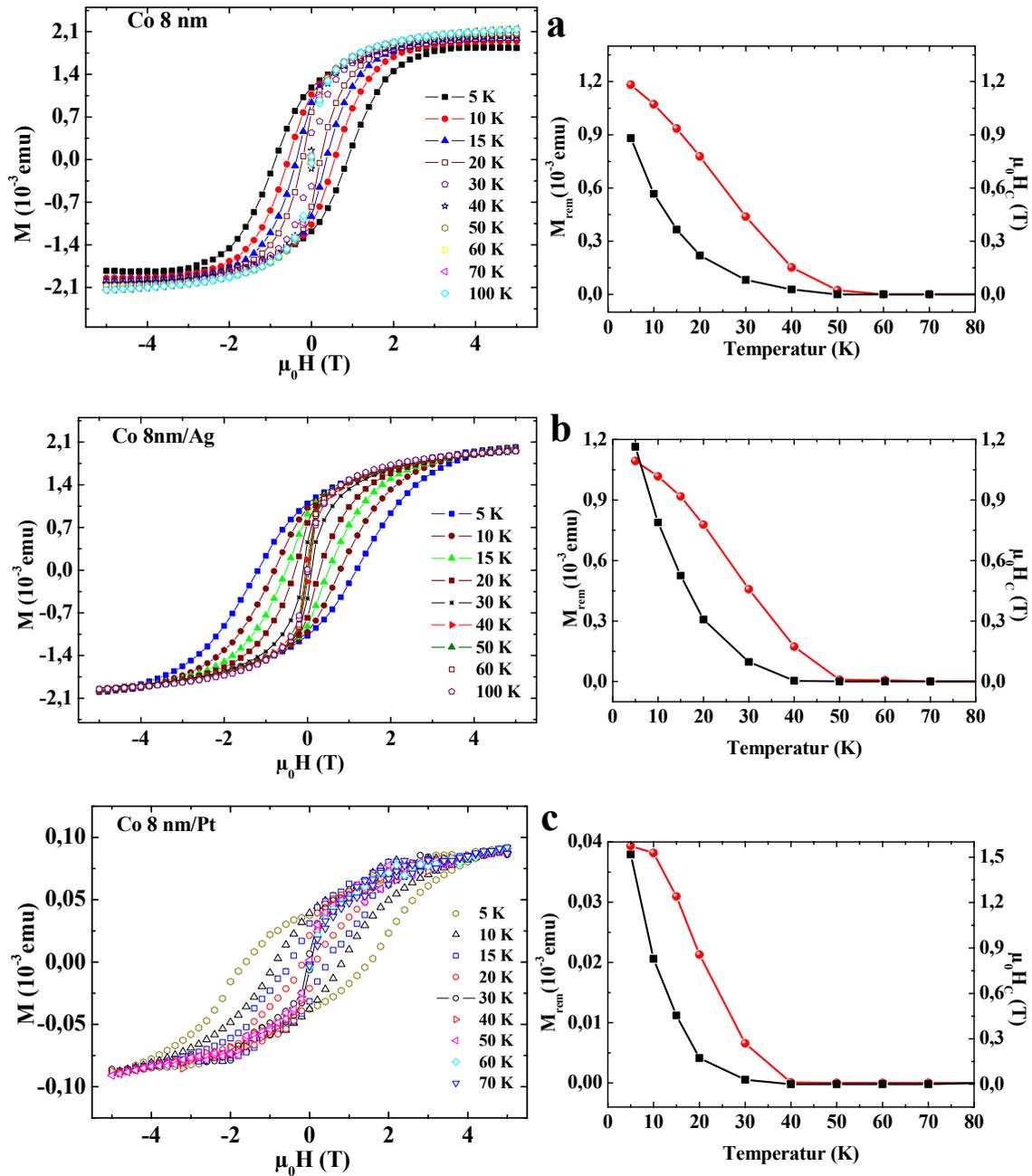


Abb. 6.3: Temperaturabhängige Hysteresekurven sowie daraus gewonnene Werte der Koerzitivfeldstärke H_c (schwarze Linie) und der Remanenzmagnetisierung M_{Rem} (rote Linie). Gemessen wurden die 8,0 nm großen reinen Kobaltpartikel (a) sowie die mit Silber (b) bzw. Platin (c) beschichteten Proben.

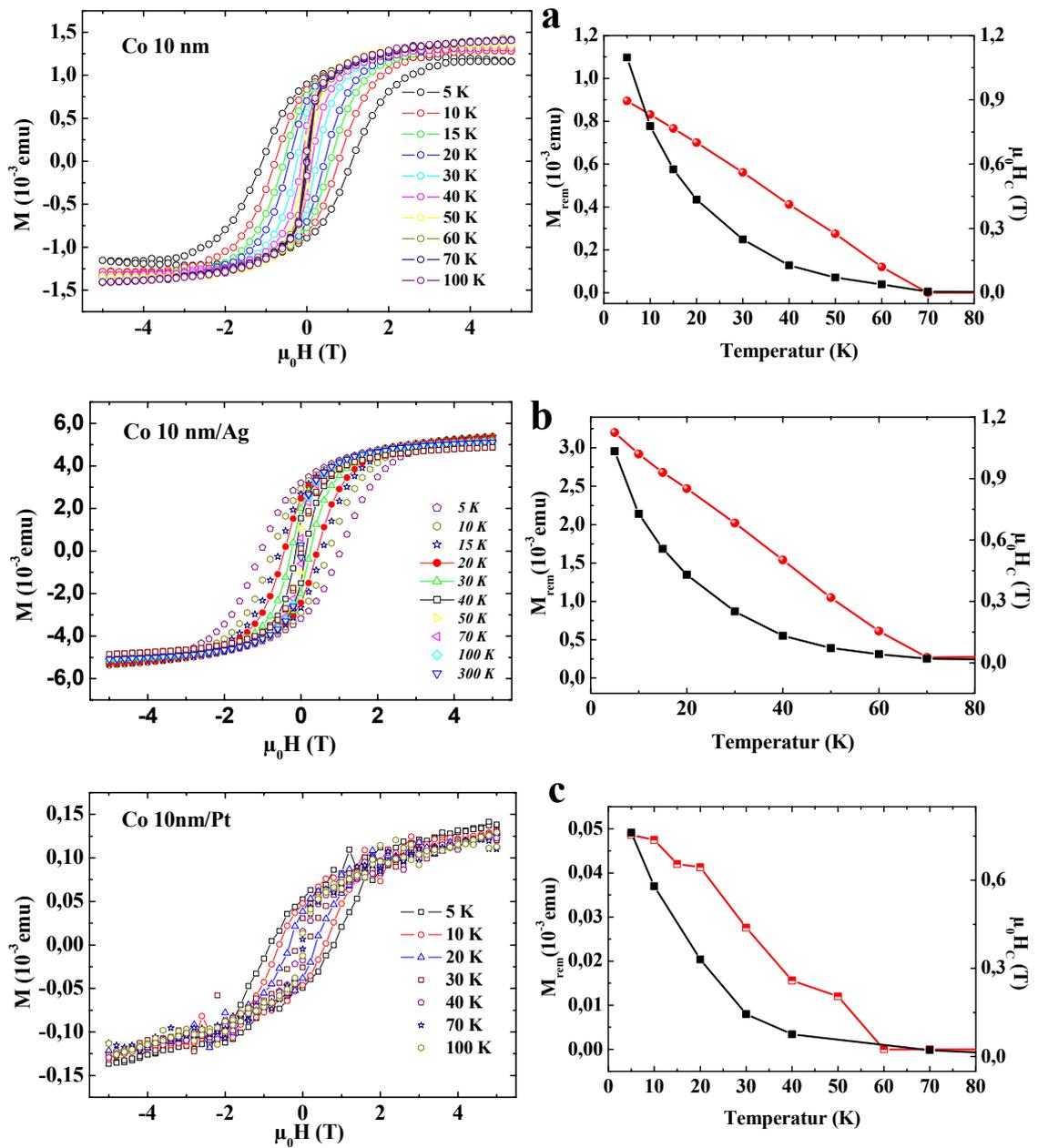


Abb. 6.4: Temperaturabhängige Hysteresekurven sowie daraus gewonnene Werte der Koerzitivfeldstärke H_c (schwarze Linie) und der Remanenzmagnetisierung M_{Rem} (rote Linie). Gemessen wurden die 10 nm großen reinen Kobaltpartikel (a) sowie die mit Silber (b) bzw. Platin (c) beschichteten Proben. Der instabile Verlauf der Magnetisierungskurven in (c) ist auf technische Probleme während der Messungen zurückzuführen.

Die Werte der Koerzitivfeldstärke H_c sind für die drei Proben aus reinem Kobalt auch tabellarisch aufgelistet (siehe Tabelle 6.1). Wie man der Tabelle entnehmen kann, ergeben die Magnetisierungsmessungen beim Abkühlen der Proben von 70 auf 5 K erwartungsgemäß steigende Werte von H_c . Dabei sind die H_c -Werte, die an den 10 nm großen Co-Partikeln

ermittelt wurden, höher als für die Teilchen mit einem Durchmesser von 8 nm und 5,5 nm. Einzige Ausnahme ist das die Koerzitivfeldstärke bei 5 K.

Tabelle 6.1: Koerzitivfeldstärke H_c und Verhältnis Remanenzmagnetisierung zur Sättigungsmagnetisierung M_{Rem}/M_{Sat} (in Prozent) bei 5, 20, 50 und 70 K für 8 nm, 10 nm und 5,5 nm große Nanopartikel aus Kobalt.

| T (K) | Co 10 nm | | Co 8 nm | | Co 5,5 nm | |
|-------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| | H_c (Oe) | M_{Rem}/M_{Sat} (%) | H_c (Oe) | M_{Rem}/M_{Sat} (%) | H_c (Oe) | M_{Rem}/M_{Sat} (%) |
| 5 | 1097 | 64 | 875 | 64 | 1231 | 60 |
| 20 | 434 | 49 | 220 | 40 | 200 | 40 |
| 50 | 71 | 28 | 22 | 1 | 12 | 0 |
| 70 | 5 | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Die Blocking-Temperatur T_B wurde aus den Abhängigkeiten der Koerzitivfeldstärke H_c und der Remanenzmagnetisierung M_{Rem} von der Temperatur gewonnen. Dabei wurde berücksichtigt, dass H_c sowie M_{Rem} erst unter der Blocking-Temperatur T_B größer als Null sind. Wie es aus den Abb. 6.2-Abb. 6.4 (jeweils Diagramm a) hervorgeht, führt die Zunahme des Partikeldurchmessers zu einer Steigerung der Blocking-Temperatur. Die Bestimmung der Blocking-Temperatur ergab 50 K, 60 K und 70 K für jeweils 5,5 nm, 8 nm und 10 nm große Kobalt-Teilchen. Diese Werte sind allerdings deutlich kleiner als für Nanopartikel aus reinem fcc-Kobalt, die nach Gleichung (1.2) berechnet wurden und in Abb. 1.6 dargestellt sind. Ein deutlicher Unterschied zwischen theoretischen und gemessenen Werten von T_B kann auf eine Oxidation der Kobalt-Partikel, d.h. eine Verkleinerung des magnetischen Durchmessers der Kobalt-Teilchen während der Synthese, und eine anschließende Größenseparation hinweisen.

Das Tabelle 6.1 entnommene M_{Rem}/M_{Sat} -Verhältnis bei 5 K beträgt für alle drei Partikelgrößen zwischen 60 und 64 %. Das deutet einerseits auf, unabhängig vom Partikeldurchmesser, die gleichen Magnetisierungsprozesse im Kobalt hin. Andererseits wird in der Literatur über M_{Rem}/M_{Sat} -Verhältnisse von 50 % berichtet, wenn es sich um Einzeldomänenpartikel mit einer einachsigen Anisotropie handelt. Die deutlich höheren Werte weisen auf eine kubische Anisotropie im untersuchten Material hin. Das stimmt mit den Ergebnissen aus den HRTEM-Untersuchungen der hier beschriebenen Kobalt-Partikel überein.

In einer zweiten Serie von Experimenten wurden die mit Silber bzw. Platin bedampften Kobalt-Partikel untersucht. In den Diagrammen b und c der Abb. 6.2-Abb. 6.4 ist die Magnetisierung M der Proben verschiedener Größe sowie die Koerzitivfeldstärke H_c und die Remanenzmagnetisierung M_{Rem} in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die mit den

Edelmetallen beschichteten Proben sind bei Raumtemperatur ebenso wie die Teilchen aus reinem Kobalt superparamagnetisch. Wie bei reinen Kobalt-Partikeln tritt das ferromagnetische Verhalten erst beim Abkühlen der Proben auf eine Temperatur von 70, 60 und 50 K für Teilchendurchmesser von jeweils 10 nm, 8 nm und 5,5 nm auf.

In Tabelle 6.2 ist die Koerzitivfeldstärke H_c aufgelistet, die bei vier unterschiedlichen Temperaturen für 10 nm große Co- sowie Co/Ag- und Co/Pt-Partikel ermittelt wurde. Man sieht, dass die Koerzitivfeldstärke aller drei Proben fast die gleichen Werte annimmt. Einzige Ausnahme ist das die Koerzitivfeldstärke bei 5 K. Diese Unabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Edelmetallbeschichtung wurde auch im Fall von 8 nm sowie 5,5 nm großen Kobaltpartikeln detektiert.

Tabelle 6.2: Koerzitivfeldstärke H_c im Temperaturbereich von 5 bis 70 K für 10 nm große Partikel aus reinem Kobalt sowie für die entsprechenden mit Silber- und Platinbeschichtung.

| T(K) | Co 10 nm | Co 10 nm/Ag | Co 10 nm/Pt |
|-------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| 5 | 1097 | 1033 | 762 |
| 20 | 434 | 430 | 413 |
| 50 | 71 | 72 | 65 |
| 70 | 5 | 20 | 22 |

Zusammenfassend kann man nur aus den bisher durchgeführten SQUID-Messungen keine eindeutige Schlussfolgerungen über die Wechselwirkung zwischen Kobalt und Platin bzw. Silber in den präsentierten bimetalischen Systemen ziehen. Um festzustellen, welche Effekte dort vorliegen, sind auf Grundlage der Ergebnisse dieses Abschnittes röntgenabsorptionsspektroskopische Experimente geplant. Die ermittelten Blocking-Temperaturen der unterschiedlichen Proben werden verwendet, um bei den Messungen die Magnetisierungsprozesse in einem äußeren Magnetfeld zu optimieren.

Es ist bekannt, dass nur die unmittelbar an das Kobalt angrenzende Platin-Atomlage magnetisch gekoppelt ist und dass die vom Kobalt an der Grenzfläche induzierte Polarisation in das Platin vergleichsweise gering ist. Da der Stabilisator Ölsäure um jede Kobaltpartikel eine Hülle bildet, wird ein direkter Kontakt zwischen Kobalt und Beschichtungsmaterial möglicherweise verhindert. Deshalb wird beabsichtigt, vor den Röntgenabsorptionmessungen die organische Hülle durch Ar^+ -Zerstäubung von der Kobaltpartikeloberfläche zu entfernen, wie es für die Ag@Co- bzw. Pt@Co-Partikel im Abschnitt 3.12 beschrieben wurde. Auf der sauberen Kobalt-Oberfläche können dann „in situ“ Platin sowie Silber deponiert werden und XMCD gemessen werden.

7 Zusammenfassung

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die Entwicklung geeigneter Synthesen von magnetischen kobalthaltigen Kolloiden. Bei der überwiegenden Anzahl der beschriebenen Reaktionen handelt es sich um die thermische Zersetzung metallorganischer Verbindungen oder deren chemische Reduktion. Daneben sind auch Kombinationen aus diesen beiden Verfahren verwendet worden. Insbesondere wurden in Toluol Kolloide aus Silber und Kobalt hergestellt, die bisher in dieser Form nicht bekannt waren. Der Kobaltgehalt der Teilchen konnte im Bereich von 5 bis 73 At. % beliebig eingestellt werden. Dabei spielen die Art und Menge der verwendeten Stabilisatoren die entscheidende Rolle. Verwendete man Octansäure zusammen mit TDA, wurden bimetallische Teilchen mit maximal 45 At. % Kobalt synthetisiert. Setzte man Ölsäure anstatt Octansäure ein, so konnte der Kobaltgehalt bis 73 At. % erhöht werden.

Beweise für eine Kern-Hülle-Struktur der bimetallischen AgCo-Nanopartikel wurden mittels verschiedener Untersuchungsmethoden gewonnen. Hierzu wurden die hochauflösende TEM in Kombination mit EDX und elementspezifischer EELS-Analyse verwendet. Es wurde festgestellt, dass die bis 45 At. % Kobalt erhaltenden Partikel aus einem Silberkern bestehen, der mit Kobalt umhüllt ist. Kobaltreiche Partikel der Zusammensetzung Ag₂₇Co₇₃ wurden dagegen in Form mehrkerniger Kristalle aus Silber synthetisiert, die mit einer Kobaltmatrix umschlossen sind.

Wegen der geringen Kristallitgröße wurde die kubisch flächenzentrierte Struktur des Silbers und Kobalts der bimetallischen Ag@Co-Nanopartikeln mittels XRD erst nach Erhitzen auf 500 °C bestimmt.

Die relativ hohe Stabilität der AgCo-Partikel gegen Oxidation wurde mittels einer Reihe von Messtechniken nachgewiesen. Elektronenbeugungs- sowie XRD-Messungen an Proben nach monatelanger Lagerung an Luft ergaben keine Spuren von Kobalt (II) Oxid. Zum gleichen Ergebnis führten spezielle EELS-Untersuchungen an einer ausgewählten Ag@Co-Probe. Die Anwesenheit langkettiger Stabilisatoren an der Partikeloberfläche sowie die Wechselwirkung zwischen Silber- und Kobaltatomen sind die möglichen Gründe für die Stabilität gegen Oxidation.

Optische Messungen an den AgCo-Proben ergaben eine Abhängigkeit des Silberabsorptionsmaximums von der Zusammensetzung der bimetallischen Partikel. Bei Erhöhung des Kobaltgehalts verschob sich das Maximum zu niedrigen Wellenlängen. Eine Rotverschiebung

des Maximums während der Lagerung der Kolloide kann nicht eindeutig erklärt werden. Weder die Oxidation noch eine Aggregation der Partikel, die eine solche Veränderung im Spektrum verursachen könnten, wurde durch andere Methoden bestätigt.

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Ag@Co-Partikel erfolgte mittels SQUID-Magnetometrie sowie Röntgenabsorptionsspektrometrie. Kobaltreiche Partikel (73 At. % Kobalt) erwiesen sich schon bei Raumtemperatur als ferromagnetisch. Allerdings wurde dabei nur ein sehr niedriger Wert der Koerzitivfeldstärke H_c von 18 Oe ermittelt. Beim Abkühlen der Probe unter die Blocking-Temperatur von 273 K stieg der ferromagnetische Charakter an. Die kobaltarmen bimetallischen Ag@Co-Nanopartikel (20-60 At. % Co) sind dagegen bei Raumtemperatur superparamagnetisch und werden erst unter 160 K ferromagnetisch. Für eine Ag₈₀Co₂₀-Probe wurde die Bildung einer neuen magnetischen Phase zwischen 40 K und 20 K registriert. Als möglicher Grund dieses Effektes wurde das Auftreten von Grenzeffekten zwischen Silber und Kobalt in dem untersuchten System genannt.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Routen für die Beschichtung von 8 nm großen Kobalt-Nanopartikeln mit einem Edelmetall (Silber und Gold) ausprobiert. Das Transmetallationsverfahren sowie die Reduktion eines Edelmetallsalzes in Gegenwart von Co-Kernen führten allerdings zur Bildung von Nanopartikeln aus reinem Silber oder reinem Gold. Dies wurde sowohl mittels TEM als auch UV/Vis-Spektroskopie festgestellt. Partikel mit einer Kobalt-Kern/Edelmetall-Hülle-Struktur wurden elektronenmikroskopisch nicht detektiert. Die Anwesenheit von Stabilisatoren in der Reaktionslösung macht den erwünschten Beschichtungsprozess wahrscheinlich energetisch ungünstig.

Es wurde eine neue zweistufige Methode entwickelt, die die Synthese von bi- und trimetallischen Nanopartikeln Pt@Co, Pd@Co sowie Pt@Pd, Pt@Pd@Co und Ag@Co in einem organischen Lösungsmittel ermöglicht. In einem ersten Schritt wurden dabei Teilchen eines Edelmetalls hergestellt. Eines der hier vorgestellten Verfahren bietet die Möglichkeit, kolloidale Lösungen aus nanometergroßem Platin sowie Palladium durch die Reduktion entsprechender Metallacetylacetonate mit dem langkettigen Alkohol 1,2-Hexadecandiol in DPE herzustellen. Früher wurde dieses nur für die Synthese von Legierungen benutzt. Der mittlere Durchmesser der Platin-Nanopartikel konnte durch die Konzentration der Reagenzien sowie die Wahl der Stabilisatoren von 1,2 bis 6,0 nm variiert werden. In den meisten Fällen wurden Pt-Kolloide mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilung von weniger als 10 % hergestellt. Die Verwendung des gleichen Verfahrens führte im Fall des Palladiums zur Bildung anisometrischer Partikel.

Außerdem wurde gezeigt, dass das Erhitzen von Platin- und Palladiumacetylacetonat in DPE zur Bildung der entsprechenden metallischen Nanopartikel führte. Als Mechanismus wird die oxidative thermische Zersetzung vorgeschlagen. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktion nur in Gegenwart eines Amins oder Phosphins stattfindet, da die Bildung von $\text{NR}_2\text{Pt}(\text{acac})_2$ - bzw. $\text{NR}_2\text{Pd}(\text{acac})_2$ -Zwischenprodukten den Verlauf der Redoxreaktion zu den metallischen Partikeln begünstigt. Die Herstellung von Platin-Kolloiden erfolgte mittels dieses Verfahrens bei $190\text{ }^\circ\text{C}$. Die Bildung von Nanopartikeln aus Palladium wurde dagegen bei einer deutlich niedrigeren Temperatur von $150\text{ }^\circ\text{C}$ erzielt. Die Platinteilchen waren mit einem mittleren Durchmesser von $1,7$ bis $2,5\text{ nm}$ viel kleiner als die Palladium-Partikel mit $3,9$ - $7,2\text{ nm}$.

Die Herstellung bimetallischer Pt-Kern/Pd-Hülle-Partikel erfolgte durch die Reduktion des Ptacac mit HDD und anschließender thermischer Zersetzung des Pdacac in Gegenwart der Pt-Keime. Der mittlere Durchmesser der erzielten monodispersen Pt@Pd-Teilchen ergab 3 nm . Es wurde eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Größen-Berechnungen gefunden.

Für die Umhüllung von Pt-, Pd- oder PtPd-Partikeln mit Kobalt wurde in deren Gegenwart Kobaltcarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ thermisch zersetzt. Verwendete man den Stabilisator Oleylamin, war die Beschichtung nur in Gegenwart von HDD möglich. Bessere Beschichtungsergebnisse wurden bei der Verwendung der Stabilisatorphosphine TOP und TBP registriert. Bei der Herstellung von Pt@Co-Teilchen wurde eine unterschiedlich dicke Kobalt-Hülle von ca. $1,0$ bis $2,5\text{ nm}$ erzielt. Im Fall des Palladiums wurden sowohl monodisperse als auch polydisperse Pd-Nanopartikel mit einer maximal $1,7$ - $2,0\text{ nm}$ dicken Kobalthülle synthetisiert.

Die SQUID-Untersuchungen an $7,5\text{ nm}$ großen Pt@Co-Partikeln mit einem $2,5\text{ nm}$ großen Pt-Kern ergaben deren superparamagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur. Mittels FC/ZFC-Messungen wurde ermittelt, dass die Blocking-Temperatur zwischen 175 K und 225 K liegt, was durch eine Partikelgrößenverteilung erklärt wird. Berechnungen haben gezeigt, dass sich mit Kobalt umhüllte, diamagnetische Platin-Partikel wie Partikel aus reinem fcc-Kobalt verhalten. Dies kann dadurch verstanden werden, dass der $2,0\text{ nm}$ große Platin-Kern nur ca. 2% des Volumens eines $7,5\text{ nm}$ großen Pt@Co-Partikels beträgt. Um einen Unterschied im magnetischen Verhalten von bimetallischen Pt@Co und den Teilchen aus Co zu untersuchen, ist es erforderlich, Teilchen mit einem unterschiedlich großen Pt-Kern zu synthetisieren. Die SQUID-Messungen können auch an Pt@Co-Teilchen durchgeführt werden, die einen gleich großen Platin-Kern aber unterschiedlich dicke Kobalt-Hüllen aufweisen.

Im Falle der Silber-Kolloide wurde auf die Verwendung des Acetylacetonates aufgrund seiner ungenügenden Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie der niedrigen Zersetzungstemperatur verzichtet. Die Kolloide aus reinem Silber wurden deshalb überwiegend durch das

Reduktionsverfahren sowohl in einem organischen Lösungsmittel als auch im Zweiphasensystem Wasser/Toluol synthetisiert. Die Verwendung des starken Reduktionsmittels Super-Hydrid führte zur Bildung kleiner Nanopartikel von ca. 2,2 nm Durchmesser. Wenn Natriumborhydrid als Reduktionsmittel für die Herstellung von Silberteilen benutzt wurde, konnten durch die Änderung der Konzentration des Silbersalzes mittlere Durchmesser von 2,2 nm bis 4,4 nm erzielt werden.

Der Einsatz stöchiometrischer Mengen von Kobaltcarbonyl in Gegenwart von Thiolen führte in Toluol zur Bildung von monodispersen Silberkolloiden. Die 9 nm großen Ag-Teilchen zeigten eine schmale Größenverteilung und waren in organischen Lösungsmitteln löslich. Die Verwendung dieser langzeitstabilen Kolloide zur weiteren Beschichtung mit Kobalt war allerdings nicht möglich. Es wurde festgestellt, dass an der Silberteilenoberfläche gebundenes Thiol mit dem Kobaltcarbonyl zu Komplexen reagierte, die man nicht weiter reduzieren konnte.

Es wurde ein neues Verfahren beschrieben, kristalline Silber-Teilchen durch Erhitzen von Silberperchlorat in Anwesenheit von Ölsäure und von einem Amin zu synthetisieren. Dieses Verfahren erfolgte nur in einer DPE-Lösung. Die mittlere Partikelgröße von 5 nm blieb von der Wahl des Amins unberührt.

Da die Reduktion von Silber mit der Bildung von Nebenprodukten verbunden war, war das Waschen der Nanoteilchen und erneutes Dispergieren in einem organischen Lösungsmittel notwendig. Deshalb waren nur die Silber-Partikel für eine Beschichtung mit Kobalt geeignet, die durch Reduktion mit NaBH_4 in Gegenwart von Ölsäure/Oleylamin synthetisiert wurden. Die thermische Zersetzung von Kobaltcarbonyl in Gegenwart von Ag-Kernen führte zur Bildung von Ag-Kern/Co-Hülle-Partikeln mit einer etwas unregelmäßigen Kobalt-Hülle. Vermutlich kann die Verwendung eines Phosphins die Qualität der Kobalt-Beschichtung verbessern.

Die Röntgenabsorptionsmessungen an Co- sowie Ag@Co- und Pt@Co-Nanopartikeln, die mittels langkettiger Liganden stabilisiert wurden, ergaben eine Multiplexstruktur der CoL_3 -Kante. Sie wurde einer Superposition der Signale von metallischem Kobalt und von Kobalt in einem oxidierten Zustand zugeordnet. Die Feinstrukturuntersuchungen der CoL - sowie OK -Kante vor und nach einer Ar^+ -Ionenbehandlung der Teilchen lieferten ebenfalls Informationen über eine teilweise Oxidation der Co-Oberflächenatome. Sie kann durch die Bindung zwischen Carbonylgruppen der Ölsäure und Kobaltoberflächenatomen verursacht werden.

Mit Hilfe von EXAFS wurde ein Abstand von 2,5 Å zu den Nachbaratomen des Kobalts ermittelt. Die Anpassung der Simulation an die experimentell gemessenen EXAF-Spektren ergab eine kubisch flächenzentrierte Struktur des Kobalts, was mit den HRTEM-Untersuchungen übereinstimmt. Die Lage einer zusätzlichen Schulter bei ca. 3 Å sowie eines

Maximums bei 1,6 Å entsprechen dem Kobalt(II)-Oxid. Deren Intensität ist allerdings deutlich niedriger als theoretisch erwartet. Diese Tatsache spricht wiederum für eine teilweise Oxidation des Kobalts an der Teilchenoberfläche.

XMCD-Messungen wurden für bimetallische Pt@Co- sowie Ag@Co-Partikel mit unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt. Aus ihnen wurde ein Spin- zu Bahnmoment-Verhältnis μ_L/μ_S von 0,26 und 0,15 jeweils für Ag₂₇Co₇₃- sowie 7,5nm große Pt@Co-Partikel berechnet. Dies ist deutlich höher als der μ_L/μ_S -Wert von 0,08 für das massive Kobalt. Aussagenkräftige Auswertungen des μ_L/μ_S für kobaltarme Ag@Co-Proben waren wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich. Das ist auf technische Probleme zurückzuführen. Da für die Magnetisierung der Proben nur ein 0,05 T starkes Magnetfeld verwendet wurde und die Messungen im Remanenzregime durchgeführt wurden, konnte nur eine Magnetisierung von 3 bis 10 % der Sättigungsmagnetisierung erreicht werden. Für zukünftige Experimente an kleinen Partikeln ist deshalb die Verwendung eines 1,5-2 T Magnetfeldes erforderlich. Die Messungen sollten außerdem in einem permanent angelegten Magnetfeld ohne Pulsbetrieb durchgeführt werden.

Es wurden SQUID-Messungen an Partikeln aus reinem Kobalt beschrieben. Dabei wurden Teilchen mit drei unterschiedlichen Durchmessern von 10 nm, 8 nm und 5,5 nm untersucht. Alle Proben waren bei Raumtemperatur superparamagnetisch. Die Blocking-Temperatur ergab 70, 60 und 50 K für die jeweils 10, 8 und 5,5 nm großen Teilchen. Diese Werte sind deutlich niedriger als die theoretisch berechneten für Eindomänenpartikel aus fcc-Kobalt und deuten auf eine Oxidation des Kobalts und eine Verringerung des magnetischen Durchmessers der Teilchen hin. Unterschiede zwischen Kobalt-Proben, die ohne bzw. mit einer Silber- oder Platinbedeckung gemessen wurden, ergaben sich weder bezüglich der magnetischen Momente noch im Hinblick auf die Blocking-Temperatur. Ausschließlich aus den bisher durchgeführten SQUID-Messungen können keine Schlussfolgerungen über die Wechselwirkung zwischen Kobalt und Platin bzw. Silber in den präsentierten bimetallischen Systemen gezogen werden. Um festzustellen, welche Effekte dort vorliegen, sowie welche Rolle die Stabilisatoren spielen, sind Röntgenabsorptionsspektroskopie-Experimente an solchen Kobaltteilchen geplant, die für die Untersuchungen an den Grenzflächen besonders geeignet sind.

8 Literatur

1. Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226.
2. Zeper, W. B.; Greidaus, F. J. A. M.; Garcia, P. F.; Fincher, C. R. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 4971.
3. Hashimoto, S.; Maesaka, A.; Fujimoto, K.; Bessho, K. *J. Magn. Mag. Mater.* **1993**, *121*, 461.
4. Sellmyer, D. J.; Yu, M.; Kirby, R. D. *Nanostruct. Mater.* **1999**, *12*, 1021.
5. Petit, C.; Cren, T.; Roditchev, D.; Sacks, W.; Klein, J.; Pileni, M. P. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1198.
6. Zhang, X. X.; Liu, H.; Fung, K. K.; Qin, B. X. *Physica B* **2000**, *279*, 185.
7. Chen, S.; Ingran, R.; Hustetler, M.; Pietron, J.; Murray, R.; Schaff, T.; Khourg, J.; Alvarez, M.; Whetler, R. *Science* **1998**, *280*, 2098.
8. Blums, E.; Cebers, C.; Maiorov, M. M. *Magnetic fluids*, Walter de Gruyter, New York: **1997**.
9. Shirron, P.; Canavan, E.; DiPirro, M.; Jackson, M.; King, T.; Panek, J.; Tuttle, J. *Cryogenics* **2002**, *41*, 789.
10. Schmid, G. *Cluster and Colloids*, VCH: Weinheim, **1994**.
11. Zhao, M.; Crooks, R. M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 217.
12. Aiken, J. D.; Finke, R. G. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1035.
13. Lu, P.; Teranishi, T.; Asakura, K.; Miyake, M.; Toshima, N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9673.
14. Lewis, L. N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693.
15. Häfeli U. *The history of magnetism in medicine* in *Magnetism in medicine*; Wiley-VCH: Berlin, **1998**, pp. 15-84.
16. Weller, D.; Moser, A. *IEEE Trans. Magn.* **1999**, *35*, 4423.
17. Matjetich, S. A.; Scott, J. H.; Kirkpatrick, E. M.; Chowdary, K.; Gallagher, K.; McHenry M.E. *Nanostruct. Mat.* **1997**, *9*, 291.

18. Sato, K.; Bian, B.; Hirotsu, Y. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8516.
19. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480.
20. Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329.
21. Ung, T.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6770.
22. Glavee, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, S. M.; Hadjipanayis, G. C. *Langmuir* **1993**, *9*, 162.
23. Petit, C.; Taleb, A.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1805.
24. Kobayashi, Y.; Horie, M.; Konno, M.; Rodriguez-Gonzales, B.; Liz-Marzán, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**.
25. Glavee, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, S. M.; Hadjipanayis, G. C. *Langmuir* **1994**, *10*, 4726.
26. Giersig, M.; Ung, T.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 570.
27. Nakatani, I.; Hijikata, M.; Ozawa, K. *J. Magn. Magn. Mat.* **1993**, *122*, 10.
28. Xue, Y.; Zhao, Q.; Luan, C. *J. Coll. Int. Sci.* **2001**, *243*, 388.
29. Li, Z. C.; Cheng, X. Q.; Liu, B. X. *J. Alloy Comp.* **2001**, *327*, L1-L3.
30. Roy, M. K.; Nambissan, P. M. G.; Verma, H. C. *J. Alloy Comp.* **2002**, *345*, 183.
31. Liu, J. B.; Li, Z. F.; Zhang, J. X.; Liu, B. X.; Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 054102-054102-5.
32. Guevara, J.; Llois, A. M.; Weissmann, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5306.
33. Xiao, G.; Wang, J.-Q. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 6604.
34. Berkowitz, A. E.; Mitchell, J. R.; Carey, M. J.; Young, A. P.; Zhang, S.; Spada, F. E.; Parker, F. T.; Hutten, A.; Thomas, G. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3745.
35. Teranishi, T.; Miyake, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 594.
36. Henglein, A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861.
37. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2313.

-
38. Kreibitz U.; Bönemann, H.; Hormes, J. *Nanostructured metal clusters and colloids* in Handbook of surfaces and interfaces of materials. Nanostructured materials, micelles and colloids; Academic Press: San Diego, **2001**, pp. 1-85.
 39. Odenbach, S. *Physik in unserer Zeit* **2001**, *32*, 122.
 40. Reetz, M. T.; Helbig, W.; Quasier, S.; Stimmung, U.; Breuer, N.; Vogel, R. *Science* **1995**, *267*, 367.
 41. Yonezawa, T.; Tominaga, T.; Toshima, N. *Langmuir* **1995**, *11*, 4601.
 42. Rössler, A.; Skillas, G.; Pratsinis, S. E. *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *1*, 32.
 43. Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Kraft, C. T.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1906.
 44. Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wingall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **1998**, *14*, 17.
 45. Murray, C. B.; Sun, S.; Gaschler, W.; Doyle, H.; Betley, T. A.; Kagan, C. R. *IBM J. Res. & Dev.* **2001**, *45*, 47.
 46. Wang, Y. A.; Li, J. J.; Chen, H.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2293.
 47. Cordente, N.; Respaud, M.; Senocq, F.; Casanove, M.-J.; Amiens, C.; Chaudret, B. *Nano Letters* **2001**, *1*, 565.
 48. Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B* **2001**.
 49. Puentes, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12874.
 50. Soulantica, K.; Maissonnat, A.; Fromen, M. C.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Chaudret, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Ed.* **2001**, *40*, 448.
 51. Soulantica, K.; Maissonnat, A.; Senocq, F.; Fromen, M. C.; Casanove, M.-J.; Chaudret, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Ed.* **2001**, *113*, 3071.
 52. Fu, X. F.; Wang, Y.; Gui, L.; Tang, Y. *Langmuir* **2002**, *18*, 4619.
 53. Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1161.
 54. Murphy, C. J.; Jana, N. R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 80.
 55. Dinega, D. P.; Bawendi, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1788.

56. Dinega, D. P.; Bawendi, M. G. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1906.
57. Park, J.-I.; Kang, N.-J.; Wook, Y.-W.; Oh, S. J.; Ri, H.-C.; Cheon, J. *Chemphyschem* **2002**, 543.
58. Murray, C. B.; Sun, S.; Doyle, H.; Betley, T. *MRS Bulletin* **2001**, *26*, 985.
59. Leff, D. V.; Brandt, L.; Heath, J. R. *Langmuir* **1996**, *12*, 4723.
60. Schmid, G.; West, H.; Mehles, H.; Lehnert, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 891.
61. Wang, Y.; Toshima, N. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5301.
62. Yonezawa, T.; Toshima, N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 4111.
63. Kometani, N.; Tsubonishi, M.; Fujita, T.; Asami, K.; Yonezawa, Y. *Langmuir* **2001**, *17*, 578.
64. Mulvaney, P.; Giersig, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10419.
65. Srnova-Sloufova, I.; Lednicky, F.; Gemperle, A.; Gemperlova, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 9928.
66. Mulvaney, P.; Giersig, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7061.
67. Henglein, A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2201.
68. Henglein, A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6683.
69. Henglein, A. *Langmuir* **2001**, *17*, 2329.
70. Mizukoshi, Y.; Fujimoto, T.; Nagata, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6028.
71. Damle, C.; Biswas, K.; Sastry, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 7156.
72. Rivas, L.; Sanchez-Cortes, S.; Garsia-Ramos, J. V.; Morcillo, G. *Langmuir* **2000**, *16*, 9722.
73. Mallik, K.; Mandal, M.; Pradhan, N.; Pal, T. *Nano Letters* **2001**, *1*, 319.
74. Wu, M.; Chen, D.; Huang, T. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 599.
75. Wu, M.; Chen, D.; Huang, T. *Langmuir* **2001**, *17*, 3877.
76. Sun, S.; Murray, C. B. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325.

-
77. Puentes, V. F.; Krishnan, K. M. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2187.
 78. Burke, N. A. D.; Stöver, H. D. H.; Dawson, F. P. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4752.
 79. Legrand, J.; Petit, C.; Bazin, D.; Pileni, M. P. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *164*, 186.
 80. Petit, C.; Pileni, M. P. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *162-163*, 519.
 81. Osuna, J.; de Caro, D.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Snoeck, E.; Respaud, M.; Broto, J.-M.; Fert, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14571.
 82. Respaud, M.; Broto, J.-M.; Rakoto, H.; Fert, A. R.; Thomas, L.; Barbara, B.; Verelst, M.; Snoeck, E.; Lecante, P.; Mosset, A.; Osuna, J.; Ould Ely, T.; Amiens, C.; Chaudret, B. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 2925.
 83. Respaud, M. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 556.
 84. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 224431.
 85. Lambrick, D. B.; Mason, N.; Hoon, S. R.; Kilner, M. *J. Magn. Mag. Mater.* **1987**, *65*, 257.
 86. Lambrick, D. B.; Mason, N.; Hoon, S. R.; Kilner, M.; Chapman, J. N. *IEEE Trans. Magn.* **1988**, *24*, 1644.
 87. Sobal, N. S.; Hilgendorff, M.; Möhwald, H.; Giersig, M.; Spasova, M.; Radetic, T.; Farle, M. *Nano Letters* **2002**, *2*, 621.
 88. Park, J.-I.; Cheon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5743.
 89. Carpenter, E. E.; Kumbhar, A.; Wiemann, J. A.; Srikanth, H.; Wiggins, J.; Zhou, W.; O'Connor, C. J. *Mat. Sci. and Eng. A* **2000**, *286*, 81.
 90. Wiggins, J.; Carpenter, E. E.; O'Connor, C. J. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 5651.
 91. Srikanth, H.; Carpenter, E. E.; Spinu, L.; Wiggins, J.; Zhou, W.; O'Connor, C. J. *Mat. Sci. and Eng. A* **2001**, *304-306*, 901.
 92. Lin, J.; Zhou, W.; Kumbhar, A.; Wiemann, J. A.; Fang, J.; Carpenter, E. E.; O'Connor, C. J. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 26.
 93. Zhou, W. I.; Carpenter, E. E.; Lin, J.; Kumbhar, A.; Sims, J.; O'Connor, C. J. *Eur. Phys. J. D* **2001**, *16*, 289.
 94. Ravel, B.; Carpenter, E. E.; Harris, V. G. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8195.

95. Lambrick, D. B.; Mason, N.; Harris, N. J.; Russell, G. J.; Hoon, S. R.; Kilner, M. *IEEE Trans. Magn.* **1985**, *MAG-21*, 1891.
96. Li, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Wang, Z. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1008.
97. Ould Ely, T.; Pan, C.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Casanove, M.-J.; Mosset, A.; Respaud, M.; Broto, J.-M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 695.
98. Zitoun, D.; Respaud, M.; Fromen, M. C.; Casanove, M.-J.; Lecante, P.; Amiens, C.; Chaudret, B. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 037203.
99. Fromen, M. C.; Serres, A.; Zitoun, D.; Respaud, M.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Lecante, P.; Casanove, M.-J. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *242-245*, 610.
100. Fang, J.; Tung, L. D.; Stokes, K. L.; He, J.; Caruntu, D.; Zhou, W. I.; O'Connor, C. J. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8816.
101. Tanori, J.; Duxin, N.; Petit, C.; Lisiecki, I.; Veillet, P.; Pileni, M. P. *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 886.
102. Duxin, N.; Brun, N.; Bonville, P.; Colliex, C.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8907.
103. Carpenter, E. E.; Seip, C. T.; O'Connor, C. J. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 5184.
104. Ago, H.; Oshima, K.; Uchida, K.; Yumura, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10453.
105. O'Connor, C. J.; Kolesnichenko, V.; Carpenter, E. E.; Singregorio, C.; Zhou, W.; Kumbhar, A.; Sims, J.; Agnoli, F. *Synthetic Metals* **2001**, *122*, 547.
106. Carpenter, E. E.; Sims, J.; Wienmann, J. A.; Zhou, W. I.; O'Connor, C. J. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 5615.
107. Kumbhar, A.; Spinu, L.; Agnoli, F.; Wang, K.; Zhou, W.; O'Connor, J. O. *IEEE Trans. Magn.* **2001**, *37*, 2216.
108. O'Connor, C. J.; Sims, J. A. K.; A., K. V.; Zhou, W. L.; Wiemann J. A. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226-230*, 1915.
109. García-Bastida, A. J.; Sánchez, R. D.; García-Otero, J.; Rivas, J.; González-Penedo, A.; Solla, J.; López-Quintela, M. A. *Materials Science Forum* **1998**, *269-272*, 919.
110. Toshima, N.; Shiraishi, Y.; Teranishi, T.; Miyake, M.; Tominaga, T.; Watanabe, H.; Brijuoux, W.; Bönnemann, H.; Schmid, G. *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 178.

-
111. Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1978**, *12*, 1117.
 112. Toshima, N. *Macromol. Symp.* **1996**, *105*, 111.
 113. Schmid, G.; Harms, M.; Malm, J. O.; Ruitenbeck, J.; Zandbergen, H. W.; Fu, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2046.
 114. Yu, W.; Wang, Y.; Liu, H.; Zheng, W. *J. Mol. Catal. A* **1996**, *112*, 105.
 115. Kurihara, L. K.; Chow, G. M.; Schoen, P. E. *Nanostruct. Mat.* **1995**, *5*, 607.
 116. Thomas, P. J.; Saravanan, P.; Kulkarni, G. U.; Rao, C. N. R. *Praman - J. Phys.* **2002**, *58*, 371383.
 117. Sarathy, K. V.; Kulkarni, G. U.; Rao, C. N. R. *Chem. Commun.* **1997**, 573.
 118. Sarathy, K. V.; Raina, G.; Yadav, R. T.; Kulkarni, G. U.; Rao, C. N. R. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9876.
 119. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, *287*, 1989.
 120. Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Kornowski, A. W. F.; Kötzler, J.; Haase, M.; Rogach, A.; Weller, H. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 287.
 121. Chen, M.; Nikles, D. E. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8477.
 122. Chen, M.; Nikles, D. E. *Nano Letters* **2002**, *2*(3), 211.
 123. Kang, S.; Harrell, J. W.; Nikles, D. E. *Nano Letters* **2002**, *2*, 1033.
 124. Teng, X.; Black, D.; Watkins, N. J.; Gao, Y.; Yee, C. *Nano Letters* **2003**, *3*, 261.
 125. Paulus, P. M.; Bönnemann, H.; van der Kraan, A. M.; Luis, F.; Sinzig, J.; de Jongh, L. J. *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 501.
 126. Bönnemann, H., Brijoux, W., Brinkmann, R., and Wagener, M., Patent DE 198 06 167 A 1, 1999
 127. Ould Ely, T.; Pan, C.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Casanove, M.-J.; Mosset, A.; Respaud, M.; Broto, J.-M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 695.
 128. Pileni, M. P. *Langmuir* **1997**, *13*, 3266.
 129. Petit, C.; Lixon, P.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12974.
 130. Lisiecki, I.; Pileni, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3887.

131. Lisiecki, I.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*.
132. Barnickel, P.; Wokaun, A. *Mol. Phys.* **1990**, *69*, 1.
133. Lin, X. M.; Sorensen, S. M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C. *Langmuir* **1998**, *14*, 7140.
134. Chen, J.; Lee, K. M.; Sorensen, S. M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 5876.
135. Levy, L.; Hochepped, J. F.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18322.
136. Gao, F.; Lu, Q.; Zhao, D. *Nanno Letters* **2002**.
137. Moumen, N.; Pileni, M. P. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1128.
138. Pileni, M. P. *Adv. Funct. Mater.* **2001**.
139. Hochepped, J. F.; Bonville, P.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 905.
140. Ago, H.; Oshima, K.; Uchida, K.; Yumura, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10453.
141. Nunomura, N.; Hori, H.; Teranishi, T.; Miyake, M.; Yamada, S. *Physics Letters A* **1998**, *249*, 524.
142. Teranishi, T.; Miyake, M. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3414.
143. Sarathy, K. V.; Raina, G.; Yadav, R. T.; Kulkarni, G. U.; Rao, C. N. R. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9876.
144. Leslie, D. L.; Rieke, R. D. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1770.
145. O'Connor, C. J.; Tang, J.; Zhang, J. H. *Nanostructured magnetic materials*, Wiley-VCH: Weinheim, **2001**; 1-36.
146. Binns C. *Magnetism at surfaces and Interfaces* in Handbook of surfaces and interfaces of materials. Surface and Interface analysis and properties; Academic Press: San Diego, **2001**, pp. 357-392.
147. Taniyama, T.; Ohta, E.; Sato, T. *Europhys. Lett.* **1997**, *38*, 195.
148. Riedi, O. C.; Dumelow, T.; Rubinstein, M.; Prinz, G. A.; Quadri, S. B. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 4595.
149. *Materials science and technology. A comprehensive treatment*, VCH: Weinheim/ New York/ Basel/ Cambridge, **1991**.

-
150. Chemseddin, A.; Weller, H. *Ber. Bunsen-Ges. Chem.* **1993**, *97*, 636.
 151. Brust, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. J. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 795.
 152. Schimmel, G. *Elektronenmikroskopische Methodik*, Springer: Berlin-Heidelberg-New York, **1969**.
 153. Zierold K. *Transmissionselektronenmikroskopie in Mikroskopie in Forschung und Praxis*; GIT Verlag: **1995**.
 154. *Handbook of chemistry and physics*, 54 ed.; CRC Press: Cleveland, **1973**; E-143.
 155. Koch, O. G.; Koch-Dedic, G. A. *Handbuch der Spurenanalyse*, Teil 1 ed.; Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg ·New York, **1974**; 380, 603.
 156. Hollas, J. M. *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg: Braunschweig/Wiesbaden, **1995**.
 157. Chen, C. T.; Idzerda, Y. U.; Lin, H.-J.; Smith, N. V.; Meigs, G.; Chaban, E.; Ho, G. H.; Pellegrin, E.; Sette, F. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 152.
 158. Russier, V.; Petit, C.; Legrand, J.; Pileni, M. P. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 3910.
 159. Hunter Dunn, J. *Very thin magnets: X-rays, Lasers and Spectroscopy*. Dissertation, Uppsala University, Sweden, **1998**.
 160. Widwald, U.; Spasova, M.; Farle, M.; Hilgendorff, M.; Giersig, M. *J. Vac. Sci. Technol.* **2001**, *19*, 1.
 161. Spasova, M.; Wiedwald, U.; Ramchal, R.; Farle, M.; Hilgendorff, M.; Giersig, M. *J. Magn. Mag. Mater.* **2002**, *240*, 40.
 162. Arvanitis, D.; Tischer, M.; Hunter Dunn, J.; May, F.; Mårtensson, N.; Babeschke, K. *J. Alloy Comp.* **2003**.
 163. JCPDS Nr. 4-783 (Silber), CAS 7440-22-4.
 164. JCPDS Nr. 15-806 (fcc-Kobalt), CAS 7440-48-4.
 165. Walther, T.; Sobal, N. S.; Hilgendorff, M.; Giersig, M. *Proc. 15th Int. Cong. Electron Microscopy, Durban* **2002**, *3*, 261.
 166. Fink, J.; Müller-Heinzerling, Th.; Scheerer, B.; Speier, W.; Hillebrecht, F. U.; Fuggle, J. C.; Zaanen, J.; Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 4899.
 167. Waddington, W. G.; Rez, P.; Grant, I. P.; Humphreys, C. J. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 1467.

168. Kreibig, U. *J. Phys. F: Met. Phys.* **1974**, 4, 999.
169. Kim, Y.; Johnson, R. C.; Hupp, J. T. *Nano Letters* **2001**, 1, 165.
170. *Aldrich. Katalog. Handbuch Feinchemikalien und Laborgeräte*, **2002**.
171. Zeng, H.; Li, J.; Liu, J. P.; Wang, Z. L.; Sun, S. *Nature* **2002**, 420, 395.
172. Parkin, S. S. P.; Mauri, D. *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 7131.
173. Spasova, M.; Wiedwald, U.; Raeder, C.; Farle, M.; Radetic, T.; Dahmen, U.; Sobal, N. S.; Hilgendorff, M.; Giersig, M. *5th Workshop on "Correlation of structure and magnetism in novel nanoscale magnetic particles". Thessaloniki, Greece, Vortrag* **2002**.
174. Spasova M.; Farle, M. *Magnetism of monodisperse core/shell particles in Low-Dimensional Systems: Theory, Preparation, and Some Applications*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht/Boston/London, **2003**, pp. 173-192.
175. Gangopadhyay, S.; Hadjipanayis, G. C.; Sorensen, S. M.; Klabunde, K. J. *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 6964.
176. Giersig, M.; Hilgendorff, M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1999**, 32, L111-L113.
177. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division: **1995**.
178. Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation Physical Division: **1979**.
179. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Division: **2003**.
180. Loosvelt, H.; Girgis, E.; Karis, P.; Hunter Dunn, J.; Temst, K.; Arvanitis, D.; Van Haesendonck, C. *Max Lab Activity Report* **2001**, 358.
181. Stahl, B.; Gajbhiye, N. S.; Wilde, G.; Kramer, D.; Ellrich, J.; Ghafari, M.; Hahn, H.; Gleiter, H.; Schlossmacher, P. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 24.
182. Wiedwald, U.; Ulmeanu, M.; Farle, M.; Sobal, N. S.; Giersig, M.; Fraile Rodriguez, A.; Arvanitis, D. *Max Lab Activity Report* **2001**, 372.
183. Arvanitis D.; Tischer, M.; Hunter Dunn, J.; May, F.; Mårtensson, N.; Baberschke, K. *Experimental determination of orbital and spin moments from XMCD on 3d metal overlayers in Spin-orbit-influenced spectroscopies of magnetic solids*; Springer: **1996**, pp. 145-157.

-
184. Lau, T. *Magnetische Eigenschaften kleiner massenselektierter Übergangsmetallcluster*. Dissertation, Universität Hamburg, **2002**.
 185. Modrow, H.; Bucher, S.; Hormes, J.; Brinkmann, R.; Bönnemann, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3684.
 186. Brown, K. R.; Natan, M. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 726.
 187. Vicente, J.; Saura-Llamas, I.; Palin, M. G. *Organometallics* **1997**, *16*, 826.
 188. Beer, H. *Synergien bei der Extraktion von Palladium- und Rhodiumchelaten mit überkritischem Kohlendioxid*. Dissertation, Universität Siegen, **2002**.
 189. JCPDS Nr. 4-802 (Platin), CAS 7440-06-4.
 190. Spasova M.; Farle, M. *Low-Dimensional Systems: Theory, Preparation, and Some Applications*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht/Boston/London, **2003**, pp. 173-192.
 191. Hehn, M.; Padovani, S.; Ounadjela, K.; Bucher, J. P. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 3428.
 192. Morales, M. P.; Andres-Vergés, M.; Veintemillas-Verdaguer, S.; Montero, M. I.; Serna, C. J. *J. Magn. Magn. Mat.* **1999**, *203*, 146.
 193. Fink, J.; Müller-Heinzerling, Th.; Scheerer, B.; Speier, W.; Hillebrecht, F. U.; Fuggle, J. C.; Zaanen, J.; Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 4899.
 194. Reetz, M. T.; Maase, M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 773.
 195. Cao, Y. W.; Jin, R.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7961.
 196. Lin, X. M.; Sorensen, S. M. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 198.
 197. Martin, J. E.; Wilcoxon, J. P.; Odinek, J.; Provencio, P. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9475.
 198. Maye, M. M.; Zheng, W.; Leibowitz, F. L.; Ly, N. K.; Zhong, C.-J. *Langmuir* **2000**, *16*, 490.
 199. Kang, S. Y.; Kim, K. *Langmuir* **1998**, *14*, 226.
 200. He, S.; Yao, J.; Jiang, P.; Shi, d.; Zhang, H.; Xie, S.; Pang, S.; Gao, H. *Langmuir* **2001**, *17*, 1571.
 201. Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Jousen, T.; Köppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 129.

202. Wang, W.; Efrima, S.; Regev, O. *Langmuir* **1998**, *14*, 602.
203. Kisielewski, M.; Maziewski, A.; Tekielak, M.; Ferré, J.; Lemerle, S.; Mathet, V.; Chappert, C. *J. Magn. Magn. Mat.* **2003**, *260*, 231.
204. Rozatian, A. S. H.; Fulthorpe, B. D.; Hase, T. P. A.; Read, D. E.; Ashcroft, G.; Joyce, D. E.; Grundy, P. J.; Amighian, J.; Tanner, B. K. *J. Magn. Magn. Mat.* **2003**, *256*, 365.
205. Cho, Y.-C.; Choe, S.-B.; Shin, S.-C. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 452.
206. Shin, S.-C. *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *65/66*, 110.
207. Lee, Y. P.; Kim, K. W.; Gontarz, R.; Kudryavtsev, Y. V. *Current Appl. Phys.* **2001**, *1*, 451.

Eigene Veröffentlichungen

Publikationen

1. Sobal, N. S.; Hilgendorff, M.; Möhwald, H.; Giersig, M.; Spasova, M.; Radetic, T.; Farle, M. *Synthesis and structure of colloidal bimetallic nanocrystals: The non-alloying system Ag/Co*, Nano Letters **2002**, 2, 621.
2. Sobal, N. S.; Ebels, U.; Möhwald, H.; Giersig, M. *Synthesis of Core-Shell PtCo Nanocrystals*, J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 7351.
3. U. Wiedwald, M. Spasova, E. L. Salabas, M. Ulmeanu, M. Farle, Z. Frait, A. Fraile Rodriguez, D. Arvanitis, N. S. Sobal, M. Hilgendorff, and M. Giersig, *Ratio of Orbital-to-Spin Magnetic Moment in Co Core-Shell Nanoparticles*, Phys. Rev. B **2003**. Akzeptiert.

Konferenzbeiträge

1. T. Walther, N. Sobal, M. Hilgendorff and M. Giersig, *Energy Filtered TEM Study of Silver-Cobalt Nano-Particles*, Proc. 15th Int. Cong. Electron Microscopy, Durban **2002**, 3, 261.
2. M. Giersig, N. Sobal and M. Hilgendorff, *New Bimetallic Core-Shell Cobalt Silver Nanoparticles: Preparation and Characterization*, Proc. 15th Int. Cong. Electron Microscopy, Durban **2002**, 3, 295.
3. M. Spasova, T. Radetic, N. Sobal, M. Hilgendorff, U. Wiedwald, M. Farle, M. Giersig and U. Dahmen, *Structure and Magnetism of Co and CoAg Nanocrystals*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **2002**, 721, 195.

Vorträge

M. Hilgendorff, N. Sobal and M. Giersig, *Nanostructured Colloidal Particles and More-Dimensional Ordered Nanocrystalline Layers*, Autumn School 2000, Berlin, **10. - 15. Oktober 2000**.

M. Hilgendorff, N. Sobal and M. Giersig, *Nanostructured Colloidal Magnetic Particles and More-Dimensional Ordered Nanocrystalline Layers*, 1st Workshop on Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, Smolenice Castel, Slovakei, **27. - 30. Oktober 2000**.

M. Hilgendorff, M. Giersig, N. Sobal and H. Möhwald, *Nanocrystalline Co, Co/Pt, and Co/Ag particles: Principles of Synthesis and Magnetophoretic Preparation of Ordered Layers*, 2nd Workshop on Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, Braunschweig, **23. - 24. März 2001**.

M. Hilgendorff, N. Sobal and M. Giersig, *Synthesis of Nanostructured Colloidal Magnetic Particles and Magnetic Nanocrystal Superlattices*, MRS Spring Meeting, San Francisco, California, U.S.A. **16. - 20. April 2001**, Vortrag U 4.3.

J. Rybczynski, M. Hilgendorff, N. Sobal, M. Giersig, M. Spasova and M. Farle, *Colloid Nanoparticles in Aqueous Solutions*, 3rd Workshop on Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, Uppsala, Schweden, **05. – 06. Oktober 2001**.

M. Spasova, T. Radetic, N. Sobal, M. Hilgendorff, U. Wiedwald, M. Farle and M. Giersig, *Structure and Magnetism of Co and CoAg Nanocrystals*, MRS Spring Meeting, San Francisco, California, U.S.A. **1. - 5. April 2002**, Vortrag E 2.3.

M. Spasova, U. Wiedwald, C. Raeder, M. Farle, T. Radetic, U. Dahmen, N.S. Sobal, M. Hilgendorff and M. Giersig, *Structure and Magnetism of Colloidal Composite AgCo Particles*, 5th Workshop on “Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, **2002**, Thessaloniki, Greece.

R. Malych, Z. Frait, M. Giersig, M. Hilgendorff and N. Sobal, *Multifrequency FMR Study of Co/Ag Nanoparticle System*, 5th Workshop on “Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, **2002**, Thessaloniki, Greece.

A. Fraile Rodriguez, A. Hahlin, D. Arvanitis, U. Wiedwald, M. Ulmeanu, M. Farle, N.S. Sobal and M. Giersig, *XAS on Magnetic Nanoscale Particle Arrays*, 5th Workshop on “Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, **2002**, Thessaloniki, Greece.

U. Wiedwald, M. Spasova, M. Ulmeanu, E.L. Bizdoaca, N.S. Sobal, A. Fraile Rodriguez, M. Hilgendorff, D. Arvanitis, M. Giersig, Z. Frait and M. Farle, *Magnetic Resonance and X-Ray Magnetic Circular Dichroism of Monodisperse Co Nanoparticles*, 5th Workshop on “Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, **2002**, Thessaloniki, Greece.

B. Kalska, J.J. Paggel, K. Schwinge, P. fumagalli, J. Rybczynski, N. Sobal, M. Hilgendorff and M. Giersig, *Magneto-Optical Behavior of Nano-Sized Materials*, 5th Workshop on “Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, **2002**, Thessaloniki, Greece.

O. Crisan, M. Angelakeris, N.K. Flevaris, J.M. Greneche, Y. Labaye, N. Sobal and M. Giersig, *Ag/Co Core-Shell Nanoparticles: Morphology and Anomalous Magnetic Behavior*, 5th Workshop on “Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, **2002**, Thessaloniki, Greece.

N.Sobal, M.Spasova, U.Wiedwald, M.Farle, U.Ebels, A.Fraile-Rodríguez, D.Arvanitis, M.Giersig, *Synthesis of Bimetallic Core-Shell Particles*, 6thWorkshop on “Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, Duisburg, Deutschland.

A.Fraile-Rodríguez, N.Sobal, M.Higendorff, M. Giersig, U. Wiedwald, M. Spasova, M. Farle, and D. Arvanitis, *XAFS on Quasi Two-Dimensional Arrays of Monodisperse Co and Ag/Co Nanoparticles*, 6thWorkshop on “Correlation of Structure and Magnetism in Novel Nanoscale Magnetic Particles, Duisburg, Deutschland.

A.Fraile-Rodríguez, N.Sobal, M.Higendorff, M. Giersig, U. Wiedwald, M. Ulmeanu, M. Spasova, M. Farle, and D. Arvanitis, *XAFS on Quasi Two-Dimensional Arrays of Monodisperse Co Based Nanoparticles*, ICM 2003, Rom.

O.Crisan, M. Angelakeris, E. Papaioannou, N.K. Flevaris, N. Vouroutzis, E. Pavlidou, I. Kostic, N. Sobal and M. Giersig, *Anomalous Magnetic Behavior of Ag/Co Nanoparticles*, ICM 2003, Rom.

U. Wiedwald, M. Spasova, N. Sobal, Z. Frait, M. Hilgendorff, M. Giersig und M. Farle, *Erhöhtes Bahnmoment und Exchange Bias in kolloidalen Co/CoO Nanopartikeln*, DPG-Tagung, **2003**, Dresden, Deutschland.

C. Raeder, U. Wiedwald, M. Spasova, M. Farle, N. Sobal, und M. Giersig, *Ferromagnetische Resonanz an AgCo Nanopartikeln*, **2003**, Dresden, Deutschland.

Danksagung

Zum Schluß möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst gilt mein Dank *Prof. Dr. H. Möhwald* vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung und *Priv. Doc. Dr. M. Giersig* vom Hahn-Meitner-Institut für die Ermöglichung meines Aufenthalts in Deutschland und die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in ihren Arbeitsgruppen anfertigen zu dürfen, für die Finanzierung der Teilnahme an Workshops und den Reisen zum Max-Lab nach Lund sowie für die ständige Betreuung und die kritischen Anmerkungen zu dieser Arbeit.

Dr. M. Hilgendorff und *U. Bloeck* sage ich Danke für die freundliche Arbeitsatmosphäre in der Arbeitsgruppe, Hilfsbereitschaft und Verständnis für meine nicht immer perfekten Deutschkenntnisse.

Dr. M. Spasova sei hier für die Durchführung der zahlreichen SQUID-Messungen und die langen Diskussionen über die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln gedankt.

Prof. Dr. M. Farle und seinen Mitarbeiter *U. Wiedwald*, *M. Spasova* und *Dr. M. Ulmeanu* danke ich für die Gesellschaft während schlafloser Wochen am Max-Lab. Mein besonderer Dank gilt *U. Wiedwald* für die Hilfe bei den Auswertungen der Röntgenabsorptionsspektren.

Mein Dank gilt weiterhin *Dr. A. Preobrazhenskii* und *Dr. J. Hunter Dunn* für die technische Unterstützung, Verbesserungen am Strahlrohr und ständige Problembeseitigungsbereitschaft während der Messzeiten am Max-Lab Synchrotron.

Bei *Prof. Dr. D. Arvanitis* und *Dr. A. Fraile Rodriguez* bedanke ich mich genauso für die fruchtbare gemeinsame Arbeit am Max-Lab und die Auswertungen der EXAF-Spektren.

Prof. Dr. P. Mulvaney bin ich für die hilfreichen Anmerkungen zu den optischen Eigenschaften von kolloidalen Partikeln und einige theoretische Berechnungen dankbar.

Dr. Th. Walther vom Forschungszentrum Caesar danke ich für die begreifbaren Erklärungen der EELS-Prinzipien und für die Untersuchungen an AgCo-Proben.

Bei *Dr. U. Ebels* möchte ich mich für die SQUID-Messungen an einer Pt@Co-Probe sowie die ständige Bereitschaft, gemeinsame Arbeit durchzuführen, bedanken.

Dr. H. Maletta und *Dr. P. Imperia* danke ich für der SQUID-Messungen an Nanopartikeln aus Kobalt. *Dr. H. Graf* gilt mein Dank für die Möglichkeit, in seiner Abteilung meine chemischen Versuche durchführen zu können.

T. Radetich danke ich für die Durchführung der HRTEM- und EELS-Messungen an AgCo-Nanoteilchen.

H. Sauer danke ich für die schönen HRTEM-Aufnahmen von PtCo- und PdCo-Nanoteilchen.

Für das Aufdampfen von Platin- und Silberschichten möchte ich mich bei *P. Völz* bedanken.

Für die Aufnahme der Röntgenspektren danke ich *Dr. E. Maikova* und *Dr. J. Feydt*.

Dr. A. Susha bin ich für die Anregung zum Umzug nach Deutschland besonders dankbar.

Dr. V. Weiß alias Volkmarik sei hier herzlich für die Aufmunterung, den Rückhalt, kritisches Korrekturlesen dieser Arbeit und die zahlreichen Verbesserungsvorschläge gedankt.

Lebenslauf

von Neli Sobal

geboren am 28.08.1972 in Minsk (Weißrussland).

- | | |
|-----------|--|
| 1979-1987 | Grundschule (Minsk, Weißrussland) |
| 1987-1991 | Fachschule für Pädagogik Nr. 2 (Minsk, Weißrussland) Abschluss: Diplom Lehrerin für Grundschule |
| 1991-1996 | Weißrussische Staatliche Universität, Fakultät Chemie (Minsk, Weißrussland) Thema der Diplomarbeit: <i>„Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit von oberflächlich mit der Sol-Gel-Methode modifizierten Nickellegierungen“</i> Abschluss: Dipl. Chem. und Lehrerin für Chemie |
| 1996-2000 | Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Weißrussische Staatliche Universität (Minsk) Betreuung von Diplomanden |
| 2000-2003 | Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung (Golm) und Hahn-Meitner-Institut (Berlin) |