

# Synthese und Charakterisierung von ferromagnetischen Nanopartikeln

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Ivan Blazhkov Angelov  
aus Lyaskovetz/Bulgarien

Oktober 2008

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Arbeit wurden am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg und am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin in der Zeit von November 2003 bis März 2007 durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. S. Schlecht
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Hartl

Disputation am 02.12.2008

Mein besonderer Dank gilt

Frau Prof. Dr. S. Schlecht

für die Herausforderung, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die großzügige Unterstützung meiner Arbeit in einer Atmosphäre größtmöglicher Freiheit.

***„Omnium rerum principia parva sunt.“***

(Der Ursprung aller Dinge ist klein.)

(Marcus Tullius Cicero, römischer Staatsmann, Redner und Philosoph)

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	7
2	Grundlagen.....	9
2.1	Nanotechnologie.....	9
2.2	Magnetismus.....	9
2.2.1	Magnetisches Verhalten der Materie.....	9
2.2.2	Permeabilität.....	12
2.3	Einteilung der Werkstoffe.....	13
2.3.1	Diamagnetische Werkstoffe ( $\mu < 1$ ).....	14
2.3.2	Paramagnetische Werkstoffe ( $\mu > 1$ ).....	14
2.3.3	Ferromagnetische Werkstoffe ( $\mu \gg 1$ ).....	15
2.4	Superparamagnetismus.....	17
2.5	Magnetische Untersuchungen.....	19
2.5.1	Magnetische Messungen mit dem SQUID-Magnetometer: blocking-Temperatur, ZFC- und FC-Kurven.....	19
3	Experimentelle Methoden.....	20
3.1	Röntgenbeugung.....	20
3.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, HRTEM).....	21
3.3	SQUID.....	21
4	Ergebnisse und Diskussion.....	23
4.1	Anordnung und Trägerung von Nanopartikeln.....	23
4.2	MnX-Nanopartikel (X = P, As, Sb) .....	26
4.2.1	Einleitung.....	26
4.2.2	NiAs-Strukturtyp.....	28
4.3	Darstellung und Charakterisierung der Nanokomposite Co@Cellulose und Co@Amylose....	30
4.3.1	Synthese der Nanokomposite Co@Cellulose.....	34
4.3.2	Synthese der Nanokomposite Co@Amylose.....	34
4.3.3	Pulverdiffraktogramme von geträgertem nc-Co.....	35
4.3.4	TEM-Aufnahmen der Komposite.....	37
4.3.5	Superparamagnetismus bei Co@Cellulose und Co@Amylose.....	38
4.4	Zusammenfassung der Nanokomposite Co@Cellulose und Co@Amylose.....	43
4.5	Darstellung und Charakterisierung der MnP-Nanopartikel.....	44
4.6	TEM-Untersuchung von MnP-Nanopartikeln.....	45
4.7	Magnetische Eigenschaften der MnP-Nanopartikel.....	47
4.7.1	Magnetisierungskurven.....	47
4.8	Darstellung und Charakterisierung von MnAs-Nanopartikeln.....	49
4.9	TEM-Untersuchung von MnAs-Nanopartikeln.....	50
4.10	Magnetische Eigenschaften der MnAs-Nanopartikel.....	51
4.10.1	Magnetisierungskurven.....	51
4.11	Darstellung und Charaterisierung von MnSb-Nanopartikeln.....	53
4.12	TEM-Untersuchung von MnSb-Nanopartikeln.....	54

4.13	Magnetische Eigenschaften der MnSb-Nanopartikel.....	56
4.14	Zusammenfassung zu MnX-Nanopartikeln (X = P, As, Sb).....	59
4.15	Experimenteller Teil.....	60
4.15.1	Arbeitsmethoden und Geräte.....	60
4.15.2	Chemikalien.....	60
4.15.3	Synthesevorschriften.....	61
4.16	Summary.....	65
4.17	Abbildungsverzeichnis.....	67
4.18	Tabellenverzeichnis.....	70
4.19	Literaturverzeichnis.....	71
	Danksagung.....	76

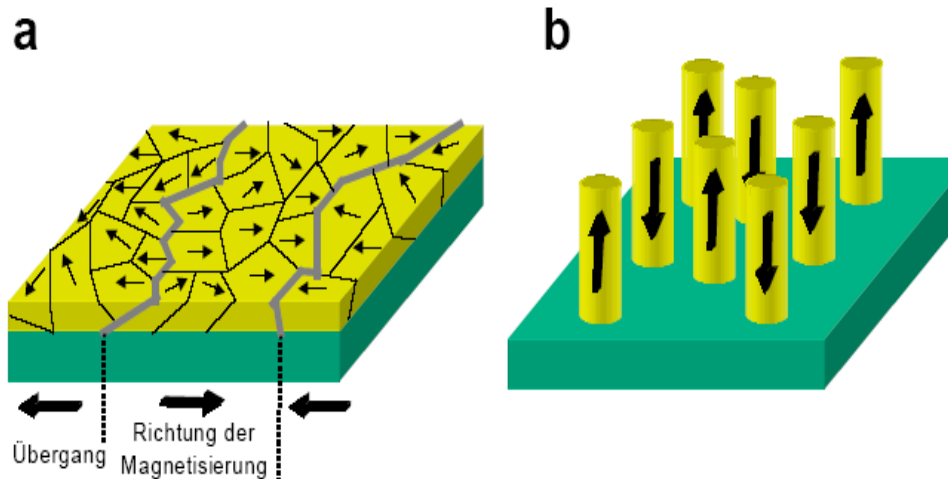
## 1. Einleitung und Zielsetzung

Die Nanotechnologie, zu der auch die Erzeugung und Handhabung von Nanopartikeln gehört, ist eine der meistversprechenden Technologien des 21. Jahrhunderts. Sie beschäftigt sich mit Systemen, deren Komponenten aufgrund ihrer Kleinheit völlig neue Eigenschaften und Funktionen für Produkte und Verfahren ermöglichen. Des Weiteren seien hier beispielhaft die Optimierung der mechanischen Eigenschaften von nanostrukturierten Materialien<sup>[1]</sup>, die Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur<sup>[2,3]</sup> oder die von der Größe abhängende Änderung der Curie-Temperatur von ferromagnetischen Nanopartikeln<sup>[4,5]</sup> genannt.

Die Erkenntnisse der Nanotechnologie werden bereits seit mehreren Jahren als Schlüssel für zukünftige Technologien und Produkte diskutiert. Um diese Effekte in der Nanometerdimension verstehen zu können, sind Kenntnisse über die Vorgänge in atomarer Dimension erforderlich. Erst so ist eine Optimierung von Produkteigenschaften und von neuen ressourcenschonenden Materialien, intelligenten Oberflächen, hochpräzisen Formkörpern oder ultradichten Datenspeichern denkbar.

In den vergangenen Jahrzehnten haben magnetische Datenspeicher eine Schlüsselrolle in der rasanten Entwicklung der Informationstechnologie gespielt. Seit 1991 ist die Speicherdichte von kommerziell erhältlichen Festplatten jährlich um 60 % gestiegen<sup>[6]</sup>. Kommerziell sind Festplatten im Augenblick mit einer Speicherdichte von ca. 10 Gbit/in<sup>2</sup> erhältlich, und in einigen Forschungslaboratorien wurden Datenträger mit Speicherdichten von bis zu 50 Gbit/in<sup>2</sup> realisiert. Die Zeitspanne von der ersten Realisierung einer Festplatte im Labor bis zu ihrer Markteinführung beträgt ca. zwei Jahre. Wenn in den nächsten Jahren die Speicherdichten in gleicher Weise steigen, wird die vorhergesagte superparamagnetische Grenze von ungefähr 70 Gbit/in<sup>2</sup> bei kommerziell erhältlichen Festplatten erreicht werden<sup>[6]</sup>. Bei kommerziellen Dünnschichtfestplatten (Abb. 1.1a) wird eine Informationseinheit (1 Bit) über 100 bis 1000 Platten ferromagnetischer Kristallite verteilt auf der Datenträgeroberfläche gespeichert, deren Magnetisierungsrichtung sich in der Ebene befindet. Die enorme Steigerung der Speicherdichten wurde durch eine Verringerung der Kristallitgrößen erreicht. Ferromagneten werden unterhalb der kritischen Größe von 10-14 nm superparamagnetisch und damit magnetothermisch instabil ( $E_{mag} \approx kT$ ). Die Speicherung von Daten über lange Zeiträume ist nicht mehr gewährleistet.

Eine Möglichkeit, die Speicherdichte über das superparamagnetische Limit auszudehnen, basiert auf der Anordnung von nanometergroßen Ferromagneten in einem quadratischen oder hexagonalen zweidimensionalen Gitter (Abb. 1.1b). Jedes magnetische Element ist eindomänig und speichert eine Informationseinheit. Um die Fläche zur Datenspeicherung auf ein Minimum zu reduzieren, befindet sich die Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Ebene des Speichermediums (Abb. 1.1b). Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Ketten ferromagnetischer Nanopartikel: die Erzeugung magnetischer Partikel auf der Oberfläche von Cellulose und Amylose-



**Abb. 1.1:** Verfahren der magnetischen Datenspeicherung: (a) Zur Zeit wird eine Information auf 100 bis 1000 ferromagnetische Kristallite verteilt abgespeichert, die in der Ebene magnetisiert sind. (b) Eine zukünftige Alternative ist die Speicherung von Informationseinheiten in je einem Nano-Stabmagneten, der in einem zweidimensionalen Gitter angeordnet und senkrecht zur Ebene des Speichermediums magnetisiert ist<sup>[6]</sup>.

Fibrillen und auch die Synthese der Nanopartikel MnP, MnSb und MnAs. Die Motivation meiner Arbeit war es, die magnetischen Eigenschaften von hergestellten Nanokompositen und Nanopartikeln zu erforschen.

Wechselwirkende Ensembles von magnetischen Nanopartikeln stellen ein Feld der Materialwissenschaften dar, das in den letzten Jahrzehnten vielfältig untersucht wurde, aber dennoch auch weiterhin unzulänglich verstanden ist. Anders als selbst-organisierte Anordnungen magnetischer Nanopartikel<sup>[7]</sup> oder Nanopartikel-Systeme, die vollständig in einer diamagnetischen Matrix eingebettet sind<sup>[8]</sup>, enthalten Nanokomposite mit magnetischen Partikeln, die nur an der Oberfläche geträgert werden, einen erheblichen zusätzlichen Grad an Anisotropie in ihren magnetischen Eigenschaften.

Die binären Manganverbindungen MnX (X = P, As, Sb) weisen mit die höchste magnetokristalline Anisotropie überhaupt auf ( $\sim 10^7 \text{ erg/cm}^3$ ), was sie zu vielversprechenden Substanzen für die magnetische Datenspeicherung macht. Magnetische Messungen an so erhaltenen Nanopartikeln von MnP, MnSb und MnAs zeigen, wie sich die effektive Anisotropiekonstante für so starke formanisotrope Objekte weiter erhöhen lässt und wie der magnetische Phasenübergang in MnSb durch Größe und Form der Nano-Objekte beeinflusst wurde. An den erhaltenen MnX (X = P, Sb, As) Nanopartikeln wurden allgemeine magnetische Eigenschaften wie das Hystereseverhalten und Sättigungsmagnetisierungen gemessen.



## 2. Grundlagen

### 2.1 Nanotechnologie

Der Begriff Nanotechnologie beinhaltet, dass es sich dabei um Strukturen und Prozesse im Nanometerbereich handelt. Nano-Objekte sind durch spezielle Oberflächen- und Grenzflächeneffekte gekennzeichnet. Während die Eigenschaften makroskopischer Materie hauptsächlich durch die Volumeneigenschaften bestimmt werden, dominieren bei Nano-Objekten die Oberflächeneigenschaften. Das wird deutlich, wenn man sich vorstellt, dass in einem kugelförmigen Partikel von drei Nanometern Durchmesser 50% der Atome an der Oberfläche lokalisiert sind.

Die weitere Miniaturisierung von Arbeitsverfahren und verwendeten Teilchen genügt jedoch nicht, um der Nanotechnologie einen so hohen Stellenwert zuzuordnen. Das entscheidend Neue an der Nanotechnologie ist, dass sie dimensionsabhängige, neuartige Eigenschaften von Materie erschliesst. Es gibt zahlreiche Definitionen für Nanotechnologie:

*„Die Nanowissenschaften befassen sich mit funktionalen Systemen, die auf der Nutzung von Bausteinen mit spezifischen, größenabhängigen Eigenschaften der individuellen Bausteine oder eines Systems aus diesen basieren“<sup>[9]</sup>.*

Die spezifischen, größenabhängigen Eigenschaften beinhalten physikalisch definierte Eigenschaften wie magnetische, elektronische, optische, thermische oder thermodynamische Eigenschaften, die sich bei Verkleinerung im Nanometerbereich sprunghaft ändern.

### 2.2 Magnetismus

#### 2.2.1 Magnetisches Verhalten der Materie

Experimentell lässt sich bestätigen, dass Materie die Stärke magnetischer Felder verändern kann. Dies wird durch elementare magnetische Dipole erklärt.

Das magnetische Dipolmoment  $p_m$  eines Stromes  $I$ , der eine Fläche  $A$  einschließt, ist definiert als

$$p_m = I \cdot A \qquad \text{Gl. 2.1}$$

mit  $I$  = Stromstärke und  $A$  = Flächennormalenvektor

Die sich bewegenden Elektronen können als Kreisströme betrachtet werden, da sie bewegte Ladungen sind. Die Elektronen der Atome eines Festkörpers besitzen zwei verschiedene magnetische Momente: ein Bahnmoment  $p_m$  und ein Spinnmoment  $s_m$ . Beide magnetischen Momente des Atoms wechselwirken miteinander, sie sind aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung miteinander gekoppelt. Unter bestimmten Umständen koppeln auch die magnetischen Momente der

einzelnen Atome miteinander und zeigen dann alle in die gleiche Richtung. Dies wird durch eine besondere Kraft, die Austauschwechselwirkung, hervorgerufen.

Materialien, bei denen diese Ausrichtung auftritt, nennt man Ferromagnete, weil der Effekt als erstes beim Eisen beobachtet wurde. Das magnetische Moment eines Festkörpers ergibt sich aus der vektoriellen Summe aller atomaren magnetischen Momente pro Volumeneinheit und wird Magnetisierung  $M$  genannt.

Gl. 2.2

$$M = \frac{1}{V} \sum_{m=1}^n (p_m + s_m)$$

In konventionellen ferromagnetischen Stoffen existieren die sogenannten Weiss'schen-Bezirke. Das sind Bereiche gleicher Magnetisierungsrichtung, das heißt, die einzelnen magnetischen Momente innerhalb dieser Bereiche sind auch ohne Einwirkung eines äußeren Feldes parallel ausgerichtet.

Dieser Sachverhalt ist nur bis zu einer bestimmten, materialabhängigen Temperatur, der Curie-Temperatur  $T_c$  (z. B. 770 °C für Eisen), zu beobachten. Oberhalb dieser Temperatur zerfallen die Weiss'schen-Bezirke, so dass sich die magnetischen Momente nicht mehr einheitlich ausrichten. Ein Weiss'scher-Bezirk umfasst mindestens 64 Elementarzellen des Kristalls und kann bis zu  $10^6$  Molekül- oder Atomgruppen umfassen<sup>[10]</sup> bzw.  $10^8$ - $10^{12}$  atomare Momente<sup>[11]</sup>. Die Größe der Bezirke erstreckt sich von etwa 0,1 µm bis 10 µm linearer Ausdehnung<sup>[12]</sup>. Die Grenzen zwischen den Weiss'schen-Bezirken heißen Blochwände. Die Dicke der Blochwände ist je nach Material unterschiedlich, z. B. 40 nm für Fe<sup>[12]</sup>.

Um die Ausbildung der magnetischen Domänen zu erklären, hilft ein genauerer Blick auf die Energiebilanz. Die Gesamtenergie setzt sich aus Kristallenergie, Austauschenergie, Spannungener

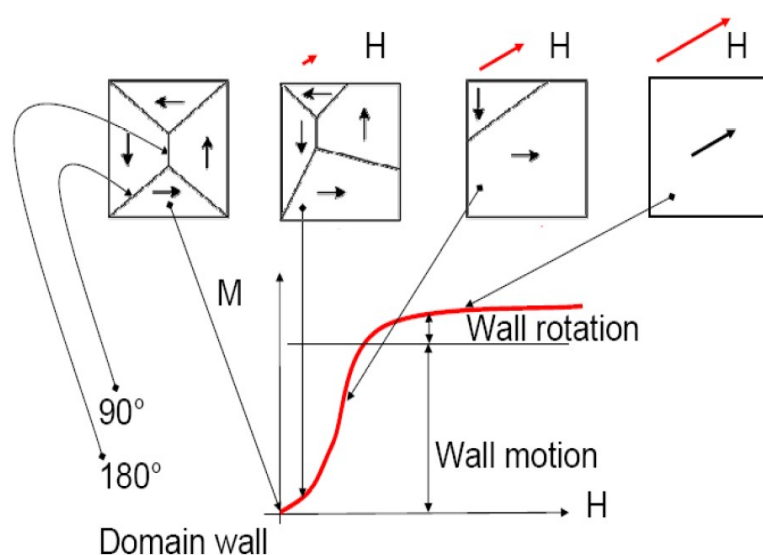


Abb. 2.1: Blochwandbewegungen bei Magnetisierung<sup>[12]</sup>.

gie und Feldenergie zusammen. Die Ausbildung der Bezirke geschieht unter Minimierung dieser Gesamtenergie. Von Natur aus sind die Weiss'schen-Bezirke bis zur Sättigung magnetisiert (s. Abb. 2.1). Weiss'sche-Bezirke kann man u.a. im Polarisationsmikroskop beobachten. Je nach Art des Kristallgitters gibt es verschiedene Vorzugsrichtungen für die Domänen. Im kubischen Modell gibt es vier äquivalente Orientierungen, im hexagonalen Modell z. B. sechs.

Blochwände sind keine scharf definierten Schnittstellen, sondern eher relativ breite Übergangsbereiche, in denen sich die Orientierung der Elektronenspins fließend an die Nachbarbereiche anpasst. Blochwände werden von Gitterfehlern, Korngrenzen, Einschlüssen oder inneren Spannungen am Ort gehalten. Ein hartmagnetischer Stoff hat z. B. viele Gitterfehler und behindert so die Bewegung der Blochwände stark.

Bringt man einen ferromagnetischen Werkstoff in ein magnetisches Feld und erhöht langsam die Feldstärke, so steigt die Magnetisierung des Werkstoffs nicht stetig, sondern in kleinen Sprüngen, den Barkhausensprüngen (s. Abb. 2.2). Die Ursache sind die elementaren magnetischen Momente, die in den Weiss'schen-Bezirken gruppiert sind. Zuerst verschieben sich die Blochwände (wall motion), sie springen dabei von Gitterfehler zu Gitterfehler. Dadurch wachsen die Bereiche, die bereits einen spitzen Winkel mit den Feldlinien aufweisen auf Kosten der übrigen Bereiche. Bei größeren Feldstärken treten dann sprunghafte Verschiebungen der Blochwände auf. Die magnetischen Momente ganzer Weiss'scher-Bezirke klappen dann auf einmal um. Dadurch ändert sich auch die Magnetisierung des Werkstoffs sprunghaft. Sind alle Bezirke optimal ausgerichtet, finden bei weiterer Erhöhung der Feldstärke Verdrehungen (wall rotation) der Magnetisierung aus der leichten Kristallrichtung (bevorzugte Richtung im Kristallgitter) statt. Dabei steigt die Magnetisierung des Werkstoffs nur noch langsam aber stetig bis zum Zustand der magnetischen Sättigung. Wird das angelegte Feld weggenommen, bleibt eine Restmagnetisierung erhalten, die so

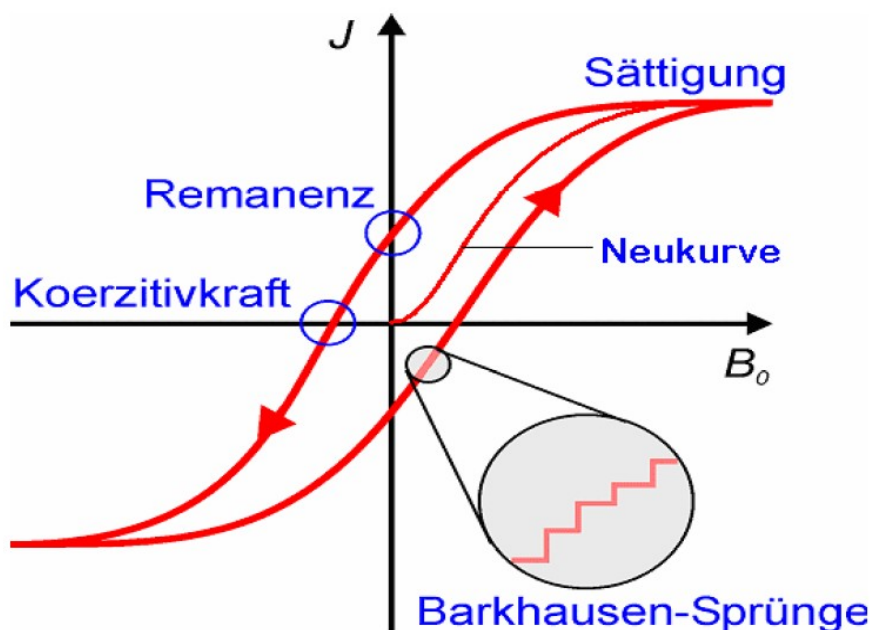


Abb. 2.2: geschlossene Hysteresekurve und Neukurve eines ferromagnetischen Materials<sup>[13]</sup>.

genannte Remanenz oder Remanenzflussdichte  $B_r$ . Ursache dafür sind die durch Energiezufuhr verschobenen Blochwände, deren Zurückstellen in ihre Ausgangslage ebenfalls nur durch Energieaufwand erfolgen kann.

Die Magnetisierungskurve (Hysteresekurve, Abb. 2.2) steht also in direktem Zusammenhang mit den zur Ummagnetisierung benötigten Energien. Das Drehen und Verschieben der Blochwände ist dabei in reversible und nicht reversible Bereiche unterteilt.

## 2.2.2 Permeabilität

Beschrieben wird das magnetische Verhalten durch die komplexe relative Permeabilität  $\mu = \mu_r + \mu_i$ , wobei der Realteil  $\mu_r$  die Magnetisierbarkeit und der Imaginärteil  $\mu_i$  die Größe der Ummagnetisierungsverluste beschreibt. Sie ist direkt den Blochwandbewegungen zugeordnet. Bei einer Resonanz hat der Imaginärteil  $\mu_i$  ein Maximum.

Die Permeabilität ist eigentlich ein dreidimensionaler Tensor zweiter Stufe. In der Regel ist die Anisotropie der magnetischen Eigenschaften aber so klein, dass man für die meisten Anwendungen  $\mu$  als Skalar betrachten kann. Im materiefreien Raum ist der Zusammenhang zwischen magnetischer Feldstärke  $H$  und magnetischer Induktion  $B$  (auch Flussdichte genannt) durch

$$B = \mu_0 * H \quad \text{Gl. 2.3}$$

gegeben.

Im materieerfüllten Raum muss diese Gleichung erweitert werden, denn die Elektronen der Atome wechselwirken mit dem äußeren Magnetfeld und nehmen dadurch Einfluss auf die Induktion. Die magnetische Induktion  $B$  im Ferromagneten ist dann proportional zur Summe aus angelegtem Magnetfeld und induzierter Magnetisierung.

$$B = \mu_0 * (H + M) \quad \text{Gl. 2.4}$$

$$B = \mu_0 * (H + \chi * H) \quad \text{Gl. 2.5}$$

$$B = \mu_0 * (1 + \chi)H \quad \text{Gl. 2.6}$$

$$B = \mu_0 \mu H \quad \text{Gl. 2.7}$$

$\chi$  ist die magnetische Suszeptibilität und ist eine Konstante.  $\chi$  ist dimensionslos und wird Volumensuszeptibilität genannt. Ist  $\chi$  positiv, dann ist der Werkstoff paramagnetisch, bei negativem  $\chi$  wird von diamagnetischen Werkstoffen gesprochen. Die Suszeptibilität wird zum besseren Vergleich von Materialien in der Literatur in cgs-Einheiten (Centimeter-Gramm-Sekunde-System) beschrieben.

Dazu muss mit  $4\pi$  multipliziert werden. So ergibt sich die massenbezogene Suszeptibilität:  $\chi_\rho = \chi/\rho$ , oder die molare Suszeptibilität:  $\chi_{\text{mol}} = \chi m_{\text{mol}}/\rho$ , ( $m_{\text{mol}}$  ist die Molmasse). Dieser Einfluss des Werkstoffs auf das äußere Feld wird also durch einen Faktor, die relative Permeabilität  $\mu$  (auch Permeabi-

litätszahl genannt) berücksichtigt, um den die Gleichung 2.3 erweitert wird. Die relative Permeabilität  $\mu$  ist auch dimensionslos. Das Produkt  $\mu_0 \cdot \mu$  wird in diesem Zusammenhang als absolute Permeabilität  $\mu_{abs}$  bezeichnet.

Oberhalb einer bestimmten Frequenz tritt bei allen magnetischen Werkstoffen eine deutliche Abnahme der Permeabilität auf. Als Grenzfrequenz  $f_g$  bezeichnet man die Frequenz, bei der die relative Permeabilität  $\mu$  auf  $2/3$  der Anfangspermeabilität  $\mu_{anf}$  ( $=\mu(f=0)$ ) gesunken ist.

Typische Werte für  $\mu$  ( $\mu$  ist dimensionslos<sup>[14]</sup>) einiger Stoffe (nach Oberdorfer<sup>[15]</sup>) sind in der folgenden Tabelle angegeben:

<u>Medium</u>	$\mu$
Supraleiter	0
Wasserstoff	$1,0+8 \cdot 10^{-9}$
Kupfer	$1,0-6,4 \cdot 10^{-6}$
Vakuum	1,0
Ferromagnetische und ferrimagnetische Materialien	100-100000

Bei zeitlicher Änderung der magnetischen Induktion treten in einem elektrisch leitenden Werkstoff Wirbelströme auf, die bewirken, dass die Permeabilität abnimmt und als komplexe (verlustbehaftete) Größe dargestellt werden muss. Es gibt verschiedene Meßmethoden zur Bestimmung der komplexen Permeabilität eines Werkstoffs.

Insgesamt wird festgestellt, dass die Permeabilität von Nanomaterialien kleiner ist als die des entsprechenden makroskopischen Materials.

## 2.3 Einteilung der Werkstoffe

Die relative Permeabilität gibt die „verstärkende“ bzw. „schwächende“ Wirkung des jeweiligen Stoffes im Magnetfeld gegenüber dem materiefreien Raum an. Ist  $\mu = 1$ , so spricht man von einem magnetisch neutralen Stoff. Die regellose Orientierung der Elementarfelder in solchen Materialien bleibt auch erhalten, wenn in ihr ein magnetisches Feld auftritt.

Für  $\mu \neq 1$  werden die Werkstoffe in drei Gruppen unterteilt. Dieser Einteilung liegt die Modellvorstellung der oben erwähnten Kreisströme der Elektronen zugrunde. Allerdings sind die von ihnen angeregten Elementarfelder im unmagnetisierten Zustand so unregelmäßig orientiert, dass kein resultierendes Feld nach außen in Erscheinung tritt.

### 2.3.1 Diamagnetische Werkstoffe ( $\mu < 1$ )

In den diamagnetischen Stoffen wirken die inneren Anregungen dem äußeren Feld entgegen und schwächen dieses ( $\mu < 1$ ). Die Ursache dafür ist die Induktion eines Gegenfeldes durch Veränderung der atomaren Kreisströme. Diamagnetismus tritt prinzipiell immer auf, wird jedoch nur dann beobachtet, wenn er nicht durch die viel stärkeren anderen, noch zu besprechenden, Magnetisierungsarten überdeckt wird. Ein Stoff ist diamagnetisch, wenn die Atome des Stoffes abgeschlossene Elektronenschalen besitzen. Dann kompensieren sich alle magnetischen Momente der Elektronenbahnkreisströme und das Atom verhält sich im Wesentlichen unmagnetisch. Beim Einschalten eines äußeren Magnetfeldes wirken aber trotzdem Kräfte auf die atomaren Kreisströme, die eine geringfügige Änderung der Elektronenbahnen bewirken. Die Schwächung des äußeren Feldes ist allerdings sehr gering und bewegt sich im ppm-Bereich. Beispiele für diamagnetische Materialien sind Bismut, Zink, Kupfer und Wasser. In der Literatur<sup>[15]</sup> werden folgende Werte für die Permeabilität ( $\mu$  ist dimensionslos<sup>[14]</sup>) angegeben:

$$\text{Bismut (Bi):} \quad \mu = 1 - 170 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Zink (Zi):} \quad \mu = 1 - 12 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Kupfer (Cu):} \quad \mu = 1 - 10 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Wasser(H}_2\text{O):} \quad \mu = 1 - 9 \cdot 10^{-6}$$

In diamagnetischen Stoffen ist  $\mu$  unabhängig von  $B$  bzw.  $H$  und der Temperatur.

### 2.3.2 Paramagnetische Werkstoffe ( $\mu > 1$ )

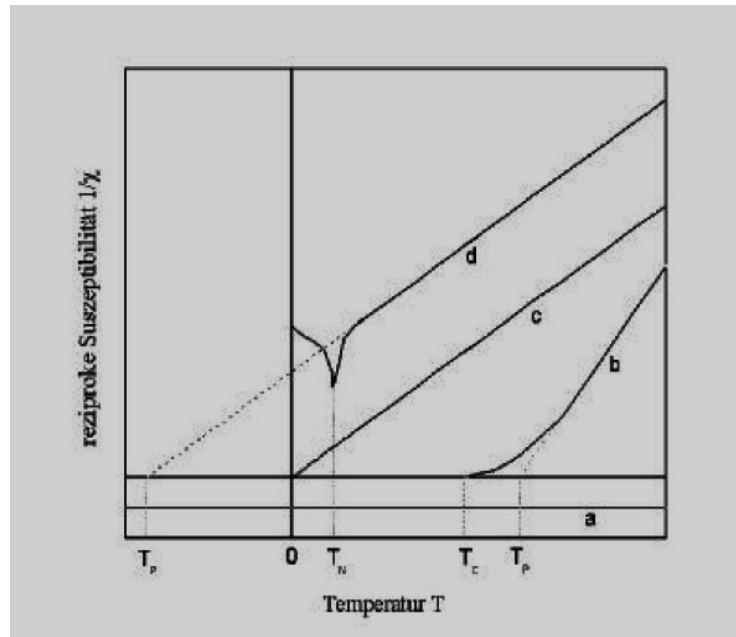
Paramagnetische Stoffe zeigen, ähnlich wie die diamagnetischen, nur eine schwache, allerdings verstärkende Wirkung auf das äußere Feld.

Die Ursache dafür liegt in den vollständig gefüllten äußeren Elektronenschalen der Atome des Werkstoffes. Die magnetischen Momente der Elektronenkreisströme heben sich dabei nicht auf. Jedes Atom besitzt daher ein magnetisches Moment und wird in einem äußeren Feld entsprechend ausgerichtet, wodurch der verstärkende Effekt eintritt. Die Stärke dieser Polarisation ist relativ zum äußeren Feld gering. Sie wird bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen dem Energiegewinn durch parallele Ordnung und der thermischen Bewegung. Daher nimmt der Effekt bei steigender Temperatur noch weiter ab. Das Curie-Weiss Gesetz beschreibt diesen Zusammenhang:

$$\chi = C/T = \text{const}/T \quad \text{Gl. 2.8}$$

mit  $C$  = Curie-Konstante (materialabhängig) und mit  $T$  = Temperatur in K.

Die paramagnetische Suszeptibilität  $\chi$  ist umgekehrt proportional zur Temperatur (Kurve c in Abbildung 2.3). Hier ist nur die Wechselwirkung mit dem angelegten Feld wichtig. Ein Curie-Paramagnet versucht die magnetischen Momente der Atome mit dem magnetischen Feld auszurichten.



**Abb.2.3:** Die reziproke Darstellung von  $\chi$  als Funktion der Temperatur  $T$  (**a**-diamagnetisch; **b**-ferromagnetisch; **c**-paramagnetisch; **d**-antiferromagnetisch).

Beispiele für paramagnetische Materialien sind: Aluminium, Palladium, Platin oder Sauerstoff. In der Literatur <sup>[15]</sup> werden folgende Werte für die Permeabilität angegeben:

Aluminium (Al):	$\mu = 1 + 22 \cdot 10^{-6}$
Paladium (Pd):	$\mu = 1 + 690 \cdot 10^{-6}$
Platin (Pt):	$\mu = 1 + 330 \cdot 10^{-6}$
Sauerstoff (O <sub>2</sub> ):	$\mu = 1 + 1,8 \cdot 10^{-6}$

$\mu$  ist bei den paramagnetischen Materialien unabhängig von  $B$  bzw.  $H$ , jedoch temperaturabhängig. Sowohl für diamagnetische als auch für paramagnetische Werkstoffe gibt es aus rein magnetischer Sicht praktisch keine Anwendungen, da der verstärkende bzw. schwächende Effekte zu gering ist. Wesentlich bedeutsamer für die Praxis sind ferromagnetische Werkstoffe.

### 2.3.3 Ferromagnetische Werkstoffe ( $\mu \gg 1$ )

In ferromagnetischen Stoffen treten sehr große Verstärkungen des äußeren Feldes auf ( $\mu$  bis  $10^5$ ). Diese begründen sich im Aufbau der einzelnen Elementarmagnete, die nicht nur – wie bei den Dia- und Paramagneten – durch einzelne Atome repräsentiert werden, sondern sich aus einer Vielzahl von gleichgerichteten Elektronenspins bilden. Der Aufbau der Atomhülle erfolgt dabei nicht für jedes Atom einzeln, sondern für alle Atome des Kristalls zusammen nach den Hund'schen Regeln.

Dies ist unmittelbar einsichtig, denn in Festkörpern hat man es nicht mit diskreten Energieniveaus einzelner Atome zu tun, sondern die Energieniveaus aller Atome des Kristalls bilden eine Bandstruktur. Die Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen magnetischen Spinnmomenten sind so stark, dass sie sich trotz der thermischen Bewegung einheitlich ausrichten. Dieser Vorgang wird als spontane Magnetisierung bezeichnet. Trotzdem zeigt sich der Körper nach außen hin nicht magnetisiert, da diese Magnetisierung nur innerhalb der aus gleichgerichteten Elektronenspins gebildeten Bezirke stattfindet, die sich zunächst kompensieren. Erst durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes werden die unterschiedlich orientierten Bezirke parallel zu diesem Magnetfeld ausgerichtet und kippen bei zunehmender Magnetfeldstärke alle in die gleiche Richtung. Ferromagnetismus ist also ein kollektives Phänomen, das nur bei Festkörpern auftritt. Zwischen der Magnetisierung  $M$  und der magnetischen Feldstärke  $H$  besteht folgender physikalischer Zusammenhang:

$$M = \chi * H \qquad \text{Gl. 2.9}$$

mit  $\chi$  = magnetische Suszeptibilität

Die einmal durch ein äußeres Feld in eine bestimmte Richtung orientierten Elementarmagnete kehren nach Verschwinden des äußeren Feldes nicht vollständig wieder in ihre regellose Ausgangslage zurück, d.h. es bleibt eine der Materie eigene Magnetisierung bei diesen Stoffen zurück. Die Ent- und Ummagnetisierung lässt sich durch ein Gegenfeld erreichen.

Die Koerzitivfeldstärke  $H_c$  entspricht der Feldstärke, die benötigt wird, um den Werkstoff zu entmagnetisieren. Weiteres Erhöhen der entgegengesetzten Feldstärke führt zu einer Magnetisierung in umgekehrter Richtung. Dieser nichtlineare Zusammenhang zwischen Feldstärke  $H$  und Flussdichte  $B$  wird Hysterese genannt. Der geschlossene Umlauf der Flussdichte in Abhängigkeit von der Feldstärke bei den ferromagnetischen Werkstoffen bildet die Hysteresekurve (Hystereseschleife, s. Abb. 2.2).

Die Neukurve zeigt den Verlauf der Flussdichte für die erstmalige Magnetisierung eines Werkstoffes (siehe Abb. 2.2). Für praktische Anwendungen von ferromagnetischen Materialien spielt die Hysterese eine wichtige Rolle. Bei Speicheranwendungen (wie z. B. Festplatten) wird sie bewusst ausgenutzt, bei Kernen für Spulen und Transformatoren wirkt sie störend. Je nachdem, in welcher Stärke das Entfernen des äußeren Feldes bestehen bleibt, unterscheidet man weich- und hartmagnetische Stoffe (Naturmagnete).

Antiferromagnetismus zeichnet sich dadurch aus, dass sich die Spins benachbarter Atome antiparallel ausrichten und über den gesamten Kristall exakt kompensieren (s. Abb. 2.4 ). Im Kristallgitter wechseln sich „spin up“ - und „spin down“ - Atome ab, so dass die magnetische Gitterkonstante doppelt so groß ist wie die kristallographische. Makroskopisch ist keine Magnetisierung messbar, die Permeabilität von Antiferromagneten ist – unterhalb der sogenannten



werkstoffabhängigen Neel-Temperatur  $T_N$  - temperaturabhängig. Oberhalb  $T_N$  zeigen Antiferromagnete paramagnetisches Verhalten. Antiferromagnetismus tritt beispielsweise bei

Chrom, Cr	( $T_N = 308$ K)
Chromsesquioxid, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	( $T_N = 307$ K)
Kobaltoxid, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	( $T_N = 40$ K)
Mangan, Mn	( $T_N = 100$ K)
Mangan(II)-oxid, MnO	( $T_N = 110$ K)
Nickel(II)-oxid, NiO	( $T_N = 525$ K)

und den Halogeniden der 3d-Ferromagneten (Fe, Co, Ni) auf<sup>[16]</sup>.

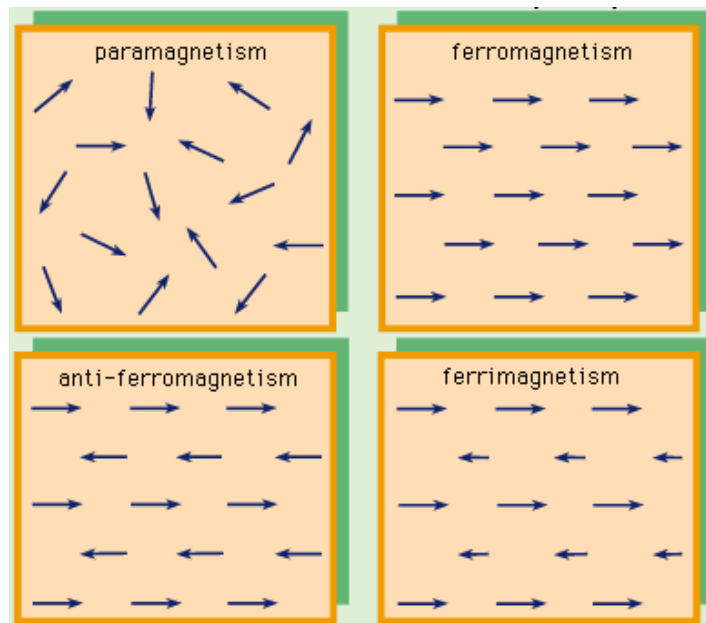


Abb. 2.4: Spinorientierung bei den einzelnen Werkstoffklassen<sup>[17]</sup>.

Bei ferrimagnetischen Stoffen sind magnetische Momente unterschiedlicher Größe antiparallel ausgerichtet und kompensieren sich nur teilweise (s. Abb. 2.4). Ferrimagnetismus ist quasi ein unvollständig kompensierter Antiferromagnetismus. Ursache sind, wie beim Antiferromagnetismus, unaufgefüllte innere Elektronenschalen. Ferrimagnetismus tritt nur bei einer Klasse von Stoffen auf, den Ferriten.

Anwendung findet es vor allem in der Elektrotechnik. Der wesentliche Unterschied zwischen Ferromagneten und Ferrimagneten ist, dass letztere Nicht-Leiter sind. Ein typisches Beispiel ist  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2.4 Superparamagnetismus

Als besondere Eigenschaft, die auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien beobachtet wird, gebührt dem Superparamagnetismus eine gesonderte Betrachtung.

Der Superparamagnetismus ist eine Eigenschaft einzelner, isolierter Monodomänenstrukturen, die bei einem Teilchendurchmesser unterhalb etwa 10 nm (abhängig vom Material) auftritt<sup>[18]</sup>. Ein einzelnes Teilchen ist superparamagnetisch, wenn sein Magnetisierungsvektor thermisch fluktuiert<sup>[19]</sup>. Das tritt auf, wenn die thermische Energie  $kT$  des Teilchens größer wird als die Anisotropieenergie  $K_v$ . Als Kriterium für das Auftreten von Superparamagnetismus gilt:

$$KV < kT \quad \text{Gl. 2.10}$$

mit  $K$  = Anisotropiekonstante,  $V$  = Volumen,  $k$  = Boltzmann-Konstante und  $T$  = Temperatur

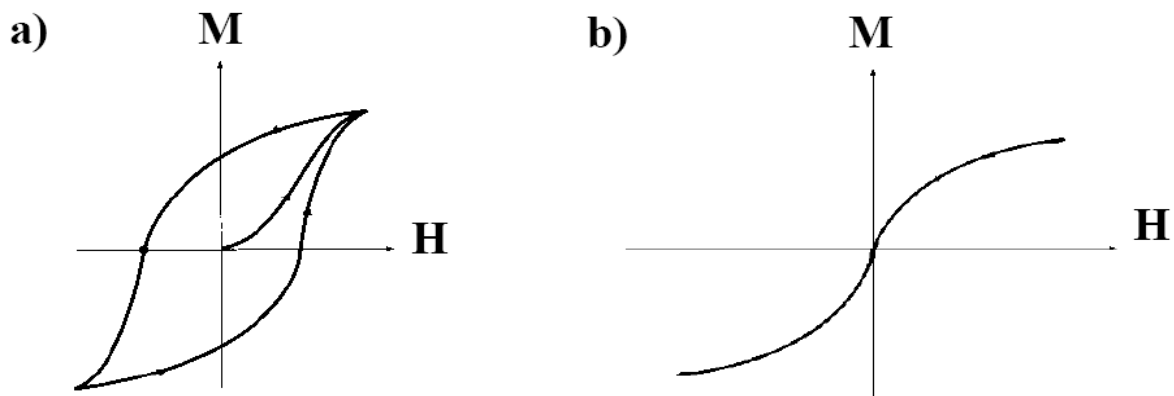
Die Temperatur  $T_B = KV/k$ , bei der beide Energien gleich sind, nennt man Blockingtemperatur. Oberhalb dieser Temperatur folgt die Magnetisierung  $M$  von superparamagnetischen Werkstoffen der Langevin-Funktion<sup>[18]</sup>. Daraus ergibt sich für die Suszeptibilität  $\chi$  bei kleinen Feldern:

$$\chi = nm^2/3kT \quad \text{Gl. 2.11}$$

mit  $n$  = Anzahl der Teilchen und  $m$  = magnetisches Moment eines Teilchens

Das Moment eines Teilchens ist proportional zu seinem Volumen. Will man eine hohe Suszeptibilität erreichen, benötigt man große Volumina. Um trotzdem die Bedingung aus der Gleichung 2.10 zu erfüllen, muss das Material eine kleine Anisotropiekonstante besitzen.

Nanoskalige magnetische Partikel verhalten sich wie ein großer magnetischer Partikel wenn sie miteinander wechselwirken. Ein neues Materialkonzept<sup>[18]</sup> ermöglicht es, in einem kompaktierten Werkstück die Eigenschaften der isolierten Partikel zu erhalten. Durch Verwendung von beschichteten Nanopartikeln als Ausgangsmaterialien werden die einzelnen Nanopartikel auf Abstand gehalten und eine Agglomeration der magnetischen Kerne unterdrückt. Somit können die einzelnen magnetischen Teilchen untereinander nicht wechselwirken, und die Eigenschaften der isolierten Kerne bleiben auch nach der Verarbeitung des nanoskaligen Pulvers zu einem Werkstück erhalten. Solche beschichteten Nanoteilchen wurden durch Vollath und Szabó hergestellt und als superparamagnetisch charakterisiert<sup>[18]</sup>.



**Abb. 2.5:** a) ferromagnetisches System bei  $T < T_B$ ; b) superparamagnetisches System  $T \geq T_B$ <sup>[18]</sup>.

## 2.5 Magnetische Untersuchungen

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften ist ein zentraler Punkt dieser Arbeit. Die Magnetometrie hat die Aufgabe, die Magnetisierung  $\mathbf{M}(\mathbf{H})$  bzw. das magnetische Moment  $\mu(\mathbf{H})$  einer Probe in Abhängigkeit vom äußeren Feld  $\mathbf{H}$  zu untersuchen. Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers gemacht (siehe Kap 3.3).

### 2.5.1 Magnetische Messungen mit dem SQUID-Magnetometer:

*blocking*-Temperatur, ZFC- und FC-Kurven.

Magnetisierungsmessungen in einem SQUID-Magnetometer beruhen auf der Bewegung des zu untersuchenden Materials durch ein Spulenpaar. Diese Bewegung induziert im Spulenpaar einen Strom, welcher im SQUID-Detektor eine Magnetfeldänderung zur Folge hat, die in Form magnetischer Flussquanten gemessen wird. Die Spulen sind antiparallel angeordnet, um Änderungen des äusseren Magnetfeldes zu kompensieren. Um das *blocking*-Verhalten von Nanopartikeln zu untersuchen, werden Pulverproben ohne äußeres Feld auf  $T = 5$  K abgekühlt. Dabei werden die sich willkürlich bewegendenden Spins in ihrer jeweiligen willkürlichen Ausrichtung eingefroren. Anschließend wird die Magnetisierung der Probe während einer Aufheizphase nach Anlegen eines äusseren Magnetfeldes gemessen (**Z**ero-**F**ield-**C**ooled Messungen, ZFC), s. Abb. 2.6. Dabei werden mehr und mehr Spins in Richtung des Magnetfeldes gedreht, was in einen Anstieg des messbaren magnetischen Momentes resultiert. Anschließend wird die Probe bei eingeschaltetem Magnetfeld wieder abgekühlt und die Magnetisierung erneut gemessen (**F**ield-**C**ooled Messungen, FC). Die ZFC-Kurve hat bei der *blocking*-Temperatur  $T_B$  ein Maximum, unterhalb dessen wegen der ungeordneten Spins eine geringere Magnetisierung resultiert. Bei steigender Temperatur nimmt  $M$  wegen der Ausrichtung der Spins wieder zu. Nach Erreichen von  $T_B$  wird die thermische Energie

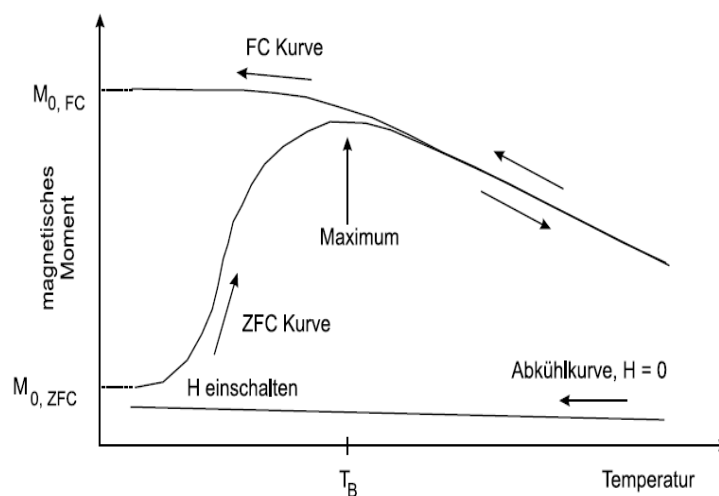


Abb. 2.6 : Prinzip zur Messung von ZFC- und FC-Kurven<sup>[20]</sup>.

groß genug, um die Magnetisierung fluktuieren zu lassen. Die gemessene Magnetisierung nimmt daher wieder ab. Die FC-Kurve steigt zu tiefen Temperaturen hin kontinuierlich an, da sich dabei mehr und mehr Spins in Richtung des angelegten Feldes ausrichten und so zur Magnetisierung beitragen. Das hier verwendete Gerät der Fa. Quantum-Design erlaubt die Messung von magnetischen Momenten bis etwa  $10^{-8}$  emu, der superleitende Magnet ist zur Bereitstellung von Feldern von  $-50 \text{ kOe} \leq +50 \text{ kOe}$  ausgelegt. Die Temperatur lässt sich im Bereich  $5 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$  einstellen.

### 3. Experimentelle Methoden.

#### 3.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugungsdiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) ist ein wichtiges Verfahren zur Identifikation der Struktur von Feststoffen. Röntgenstrahlen werden beim Durchstrahlen eines kristallinen Feststoffs an den Elektronen der Gitteratome gebeugt.

Die Gitterkonstanten lassen sich dann auf die bekannte Bragg-Gleichung zurückführen:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Gl. 3.1}$$

Dabei beschreibt  $d_{hkl}$  den Abstand der Gitterebenen mit den Miller-Indizes (hkl) und  $\theta$  den Bragg-Winkel.

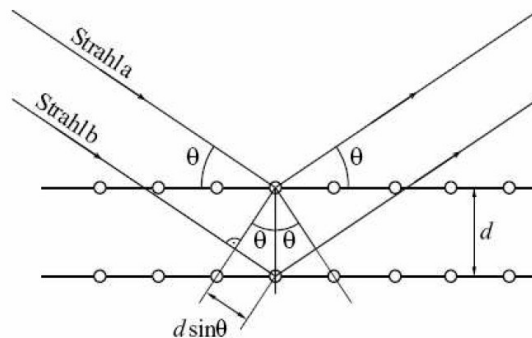


Abb. 3.1: Bragg-Bedingung für Beugung an parallelen Netzebenen <sup>[21]</sup>.

Abbildung 3.1 zeigt graphisch die Bragg-Bedingung. Je nach Gitterstruktur berechnen sich die Gitterkonstanten der untersuchten Materialien wie folgt.

Für kubische Systeme gilt nach Warren <sup>[21]</sup>:

$$\text{Gl. 3.2}$$

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

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

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

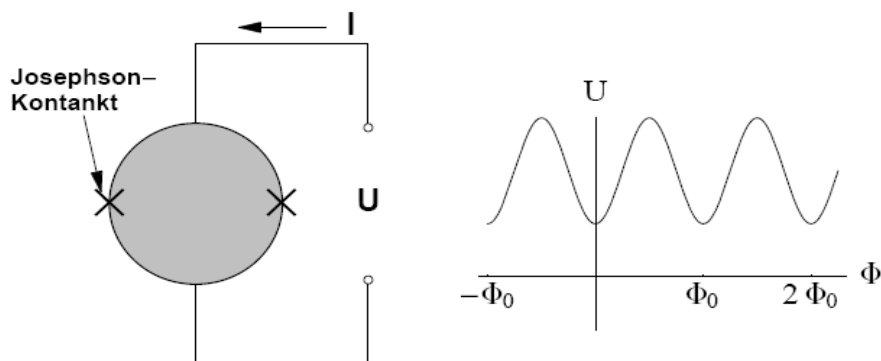
$h, k, l$  bezeichnen die Miller'schen Indizes und  $a, b$  und  $c$  die Gitterkonstanten.

### 3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, HRTEM)

Die Visualisierung von Nanopartikeln kann mittels der Transmissionselektronenmikroskopie, TEM geschehen. Aufnahmen mit einer Vergrößerung bis zu 750000 lassen eine Auswertung der Partikelgröße und Auszählung der Partikelgrößenverteilung zu. Darüberhinaus ist es möglich, mittels Elektronenbeugung Aussagen über die Kristallstruktur zu treffen. Dabei wird der emittierte Strahl nicht wie bei der XRD an den äußeren Elektronen des Probenmaterials gebeugt, sondern an den Atomkernen<sup>[22]</sup>. Das so entstehende charakteristische Bild kann ebenso wie die Röntgenbeugungsdiffraktogramme mit der Bragg'schen Gleichung ausgewertet werden. Die Gitterabstände lassen sich mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (HRTEM) darstellen und auswerten.

### 3.3 SQUID

Magnetfeldsensoren sind seit langem ein weit verbreitetes Werkzeug zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften von Festkörpern. Für die Messung von sehr kleinen Magnetfeldern bzw. Flußdichten bieten sogenannte Superconducting-Quantum-Interference-Device-(SQUID)-Magnetometer eine bisher unübertroffene Genauigkeit. Ein SQUID besteht aus einem supraleitenden Ring, in den zwei dünne Isolatorstellen (Josephson-Kontakte) eingebaut sind. Die abfallende Gleichspannung ( $U$ ) über den Ring als Funktion des magnetischen Flusses ( $\Phi$ ) ist in Abb. 3.2 (rechts) gezeigt:



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung eines SQUID (links) mit den charakteristischen  $U(\Phi)$ -Kennlinien (rechts).

Die  $U(\Phi)$  – Abhängigkeit ist periodisch mit dem magnetischen Flußquant  $\Phi_0$  <sup>[23]</sup>:

$$\Phi_0 = h/2e = 2,07 * 10^{-17} \text{ Tm}^2 \quad \text{Gl. 3.4}$$

Dabei sind  $h$  das Plancks'che Wirkungsquantum und  $e$  die Elementarladung. Die  $\Phi_0$  – Quantelung ermöglicht die Verwendung von SQUIDS als höchstempfindliche Sensoren für magnetischen Fluß bzw. magnetische Felder. Das SQUID ist im Magnetometer von der Probe, die sich im allgemeinen in einem hohen Magnetfeld befindet, räumlich getrennt. Das magnetische Signal der Probe wird von einer Aufnahmespule mit vielen Windungen um die Probe aufgenommen und durch eine zusätzliche Induktivität (Flußtransformator) in das SQUID induktiv eingekoppelt (schematisch in Abb. 3.3). Auf diese Weise ist es möglich, den Fluß über die große Fläche der Aufnahmespule zu sammeln und somit die Auflösung zu erhöhen, da das SQUID selbst in der Regel nur einige mm<sup>2</sup> groß ist.

Um eine Auflösung kleiner als  $\Phi_0$  und einen Meßbereich größer als  $\Phi_0$  zu erreichen, nutzt man das SQUID als Nulldetektor. Dazu wird ein zusätzlicher Fluß  $\Phi_a(t)$  in das SQUID eingekoppelt. Dieser besteht aus einem Wechselfeld  $\Phi_0(t)$  (100 kHz) mit konstanter Frequenz und einem konstanten Feld  $\Phi_c$ :

$$\Phi_a(t) = \Phi_c + \Phi_0(t) \quad \text{Gl. 3.5}$$

Falls die Summe von  $\Phi_c$  und dem gemessenen Fluß  $\Phi_m$  Null oder  $n\Phi_0$  ergibt, enthält das detektierte Signal keine Wechselfeldkomponente von 100 kHz, da im Minimum der Kennlinie die Frequenz verdoppelt wird. Ist jedoch die Summe ungleich Null, so enthält das Signal die Frequenz von 100 kHz.

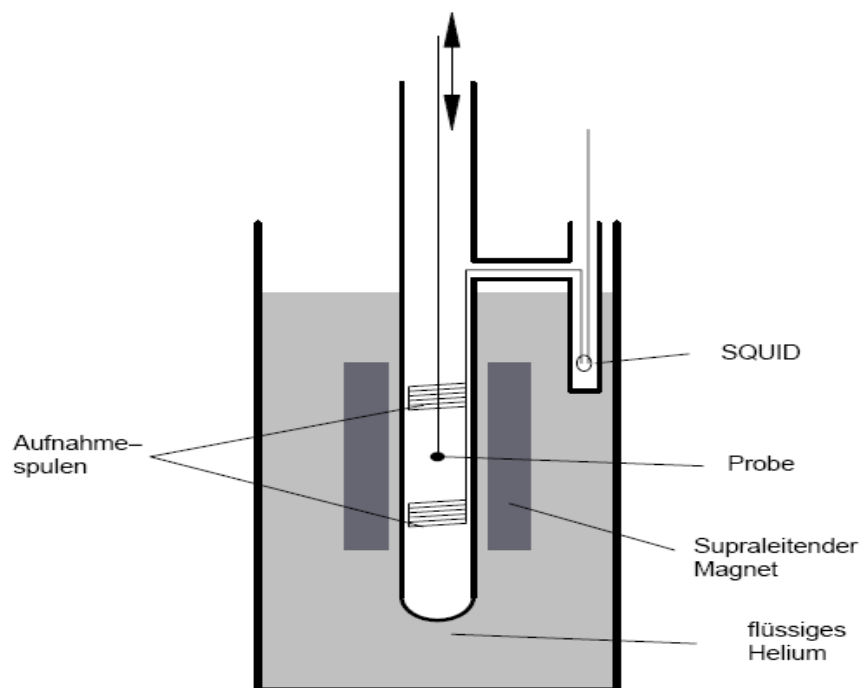


Abb. 3.3: Schematische Darstellung eines SQUID – Magnetometers <sup>[23]</sup>.

Die nachgeschaltete Lock-in-Elektronik reguliert einen Regelkreis, der  $\Phi_c$  so einstellt, dass wieder ein Nullsignal erhalten wird. Der dazu aufzubringende Strom ist zum gemessenen Fluß proportional und entspricht dem magnetischen Moment des zu untersuchenden Materials.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Anordnung und Trägerung von Nanopartikeln

Die Anordnung von Nanopartikeln in regelmäßigen und definierten Strukturen hat in der Forschung der letzten Jahre reges Interesse erlangt. Die Metallpartikel zeigen bei einer Größe unterhalb 20 nm neuartige Material-Eigenschaften, bedingt durch die einzigartige elektronische Struktur und durch den hohen Anteil an Oberflächenatomen. Durch regelmäßige Anordnung von Nanopartikeln in geordneten Strukturen sollten sich diese Eigenschaften gezielt beeinflussen lassen, wobei neue Materialien mit speziellen optischen, elektrischen, magnetischen oder auch katalytischen Eigenschaften erwartet werden. So bieten hochgeordnete zweidimensionale (2-D) Strukturen von Nanopartikeln attraktive Eigenschaften in der Nanotechnik, wie z.B. das korrelierte Tunneln von einzelnen Elektronen. Von Pileni<sup>[23]</sup> wurde außerdem gezeigt, dass Anordnungen von Silber-Nanopartikeln zu sogenannten „Suprakristallen“ neue kollektive Eigenschaften zeigen, die von denen der isolierten Partikel abweichen. Ein weites Anwendungsfeld ist die Synthese von mikroporösen Materialien und Nanokompositen<sup>[24]</sup> aus nanoskaligen Bausteinen.

Dennoch ist ein gezielter Aufbau von hochgeordneten Strukturen aus nanoskaligen Teilchen noch immer eine Herausforderung für den präparativen Chemiker. Im Folgenden werden einige Beispiele für solche Anordnungen aus der Literatur beschrieben.

#### 1-D Anordnungen

1-D Strukturen aus Nanopartikeln werden als „Nanodrähte“ (nanowires) bezeichnet. Eine solche Anordnung ist aus verschiedenen Gründen von großem Interesse. Z. B. können Elektronenübergän

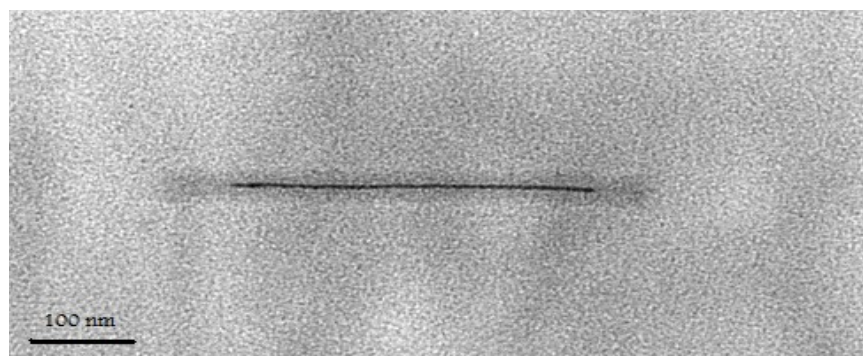
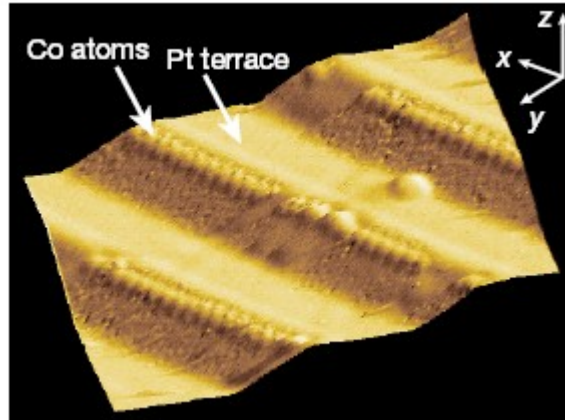


Abb. 4.1: TEM-Aufnahme eines Co-Drahtes in einem Tabakmosaikvirus<sup>[25]</sup>

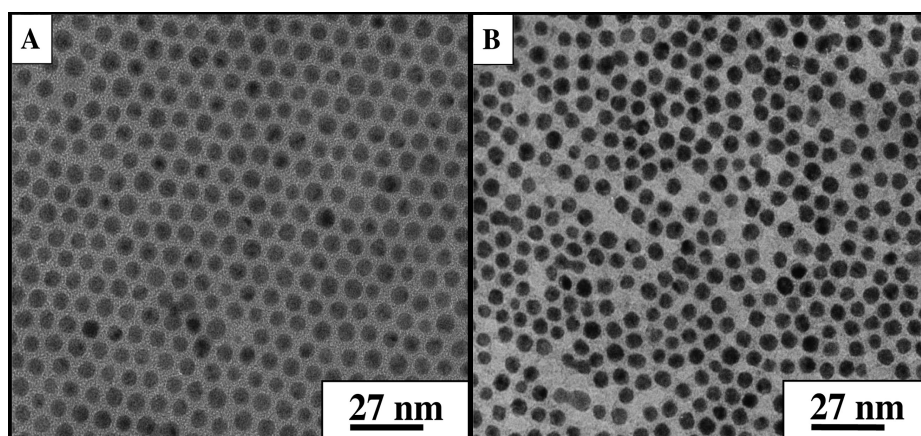
ge in einer Raumrichtung analysiert werden, was eine Vereinfachung der Messbedingungen gegenüber dem 3-D Fall darstellt. Zur Synthese solcher Nanodrähte werden geeignete Templatmaterialien oder ein Träger benötigt. Ein erfolgreicher Ansatz zur Darstellung von 1-D Strukturen besteht in der Herstellung von einem Cobalt-Draht in nanoporösen Tabakmosaikviren<sup>[25]</sup>, (Abbildung 4.1) oder auch in einatomigen, ferromagnetischen Ketten von Co-Atomen, die auf Pt-Stufen<sup>[26]</sup> synthetisiert wurden.



**Abb. 4.2:** STM-Aufnahme von einatomigen, ferromagnetischen Co-Drähten auf Pt-Stufen<sup>[26]</sup>.

## 2-D Anordnungen

Bei 2-D Anordnungen von Nanopartikeln oder Clustern spricht man von sogenannten „Self-assembled-Monolayers“ (SAM). Zur Erzeugung hochgeordneter Monolagen wird häufig eine Dispersion der Partikel auf ein Substrat getropft und das Lösungsmittel kontrolliert verdampft. Eine wichtige Voraussetzung für die Selbstorganisation auf einem Substrat ist eine ausreichende Monodispersität der Teilchen. Daneben spielen die Natur der Schutzhülle und des Substrats eine große Rolle.



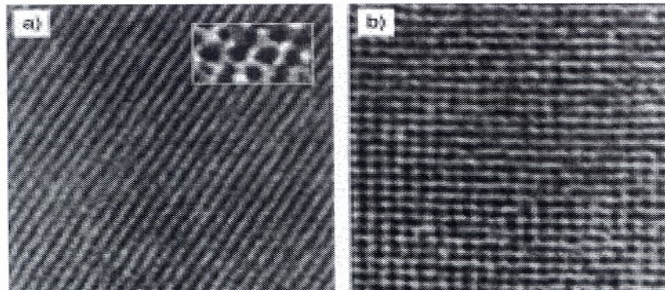
**Abb. 4.3:** TEM-Aufnahme von Ag-Nanokristallen synthetisiert mit A) Dodecanethiol und B) Decanethiol<sup>[27]</sup>.



Abbildung 4.3 ist ein Beispiel für die 2D Anordnung von Ag-Nanokristallen in Anwesenheit von Dodecanethiol (Abb. 4.3 (A)) und Decanethiol (Abb. 4.3 (B))<sup>[27]</sup>.

Eine andere Methode, die ebenfalls eine 2D Anordnung ist, wurde von Sun und Murray<sup>[28]</sup> beschrieben und führt zu einer hexagonal geordneten Lage von monodispersen Co-Partikeln, synthetisiert mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) als Schutzhülle.

Andres<sup>[29]</sup> berichtet über perfekte Lagen alkanthiolstabilisierter Goldpartikel und konnte zeigen, dass chemisch nicht fixierte Kolloide perfekte zweidimensionale Strukturen ergeben können. Geordnete Monolagen können aber auch durch eine dirigierende Wirkung des Substrats entstehen. So ist es Schmid gelungen, hochgeordnete Monolagen von Au-Clustern sowohl in kubischer als auch in hexagonaler Struktur auf polymer-beschichteten Substraten zu erzeugen<sup>[30]</sup>. Hierbei wurden Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Clustern und dem Substrat zur Dirigierung und Stabilisierung der Schicht benutzt.



**Abb. 4.4:** Hochgeordnete Lagen von Au-Clustern<sup>[30]</sup>.

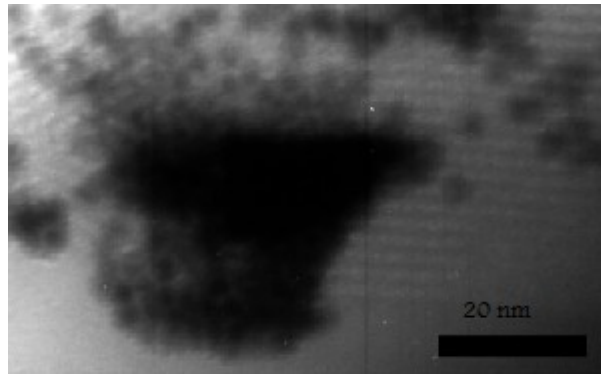
Eine andere Methode, die ebenfalls die dirigierende Wirkung von Templaten zu Hilfe nimmt, wurde von Möller<sup>[31]</sup> beschrieben. Hierbei wurden Kolloide in Block-Copolymer-Micellen hergestellt.

### 3-D Anordnungen

Anordnungen von Nanopartikeln zu dreidimensionalen Strukturen mit hoher Ordnung werden häufig als „Supra-Kristalle“ bezeichnet. Eine solche Anordnung kann, ähnlich wie bei zweidimensionalen Strukturen, durch Selbstorganisation oder durch Aufwachsen von Nanopartikeln auf einem Substrat oder Träger erhalten werden. Cobalt-Nanopartikel wurden in mesoskopischen hexagonalen oxidischen Trägersystemen von SiO<sub>2</sub> (SBA-15) produziert, was den Effekt der nanoskaligen Beschränkung auf magnetische Kopplung bewirkt<sup>[32]</sup>.

Abbildung 4.5 zeigt eine TEM-Aufnahme von Cobalt-Nanopartikeln in den Poren einer SBA-15 Matrix in einer solchen 3-D Anordnung. Die superparamagnetischen Co-Nanopartikel können einen bedeutenden Teil des Gesamtporenvolumens füllen, nämlich bis zu 22,1±0,9%.

Eine andere Methode, die sich mit Co-Nanopartikeln in einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix beschäftigt, wurde von Luis<sup>[33]</sup> beschrieben.



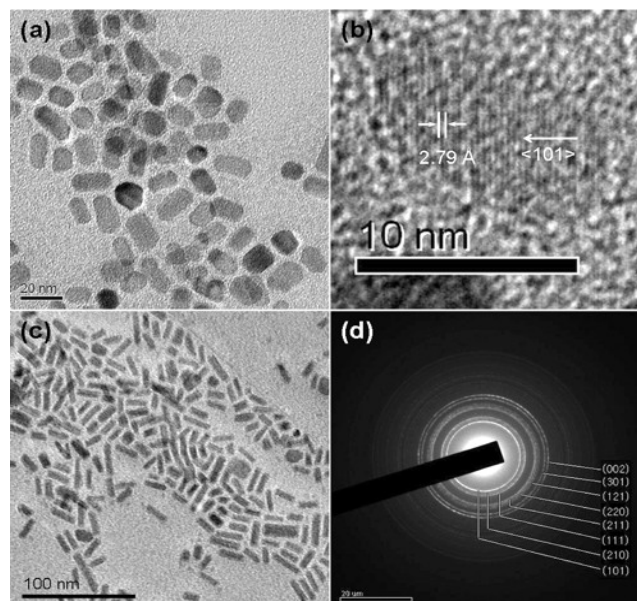
**Abb. 4.5:** TEM-Aufnahme von Co Nanopartikeln in einer SBA-15 Matrix<sup>[32]</sup>.

## 4.2 MnX-Nanopartikel (X = P, As, Sb)

### 4.2.1 Einleitung

Die binären Manganverbindungen MnX (X = P, As, Sb) stellen interessante Produkte für die Nanochemie dar, da sie mit die höchste magnetokristalline Anisotropie überhaupt aufweisen ( $\sim 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>), was sie zu vielversprechenden Substanzen für die magnetische Datenspeicherung macht<sup>[34,35]</sup>. Magnetische Messungen an so erhaltenen Nanopartikeln von MnP, MnSb und MnAs zeigen, wie sich die effektive Anisotropiekonstante für so starke Formanisotropie-Objekte weiter erhöhen lässt und wie der magnetische Phasenübergang in MnSb durch Größe und Form der Nanoobjekte beeinflusst wird.

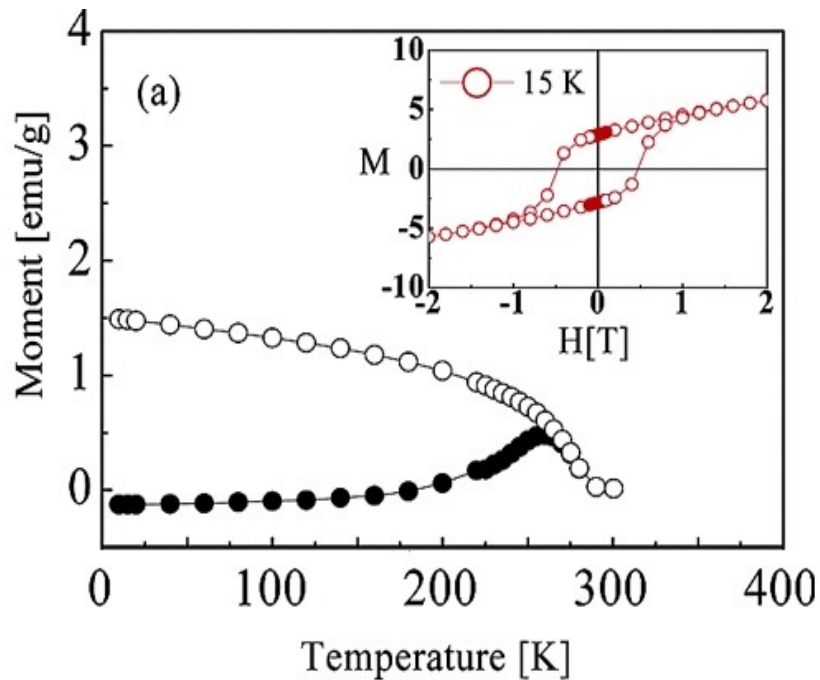
Seit 1963 gibt es viele bekannte Synthesemethoden für MnP<sup>[36]</sup>, MnAs<sup>[37]</sup> und MnSb<sup>[38]</sup>, ausgehend von gereinigten Elementen als Bulk-Synthesemethode. Die Verbindungen wurden bei sehr hoher Temperatur (800 – 1000 °C) synthetisiert, und manche Synthese dauerte länger als 20 Tage. In den



**Abb. 4.6:** TEM-Aufnahmen von MnP-Nanostäben: (a) MnP-Nanostäbe; (b) HRTEM-Aufnahme der MnP-Nanostäbe; (c) längere MnP-Nanostäben; (d) Elektronen-Beugungs-Bild<sup>[39]</sup>.

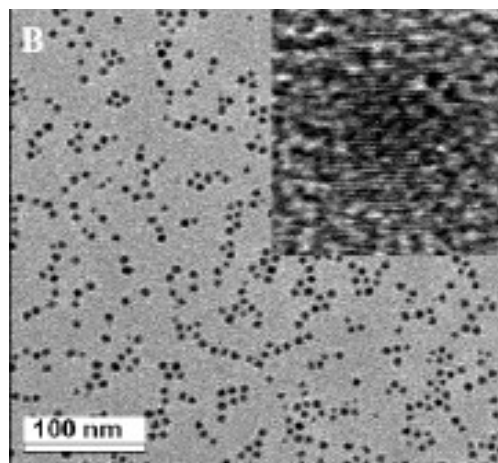
letzten 3-4 Jahren erarbeiteten die Forscher MnX-Phasen in nanoskaliger Form. Park<sup>[39]</sup> synthetisiert im Jahre 2005 Nanostäbe aus MnP in zwei Stufen: (i) in TOP (Trioctylphosphin) bei 70 °C und (ii) bei 330 °C in TOPO (Trioctylphosphinoxid). Abbildung 4.6 zeigt TEM-Aufnahmen von so hergestellten MnP-Nanostäben.

Die MnP-Nanostäbe weisen interessante magnetische Eigenschaften auf. Abbildung 4.7 zeigt eine relativ hohe *blocking*-Temperatur  $T_B=260$  K bei ZFC/FC Messungen und eine extrem große Koerzitivkraft von  $H_C=5$  kOe bei 15 K (Abb. 4.7).



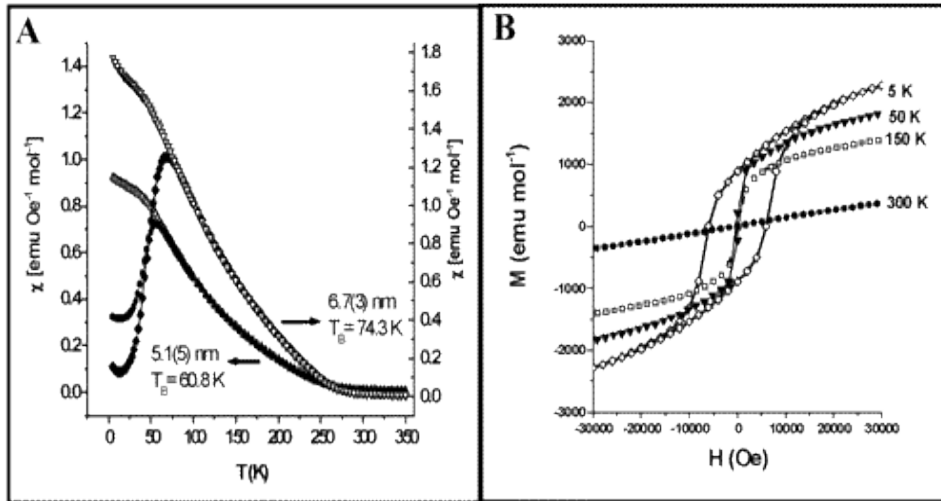
**Abb. 4.7:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von MnP-Nanodrähten<sup>[39]</sup>.

Im Jahr 2003 wurden MnP-Nanopartikel von Brock<sup>[40]</sup> synthetisiert. Abbildung 4.8 zeigt eine TEM-Aufnahme von 6,7 nm großen MnP Nanopartikeln. Die Synthese aus  $Mn_2(CO)_{10}$  und  $P(SiMe)_3$  in TOPO dauerte 24 h bei 220° C.



**Abb. 4.8:** TEM-Aufnahme von MnP Nanopartikeln<sup>[40]</sup>.

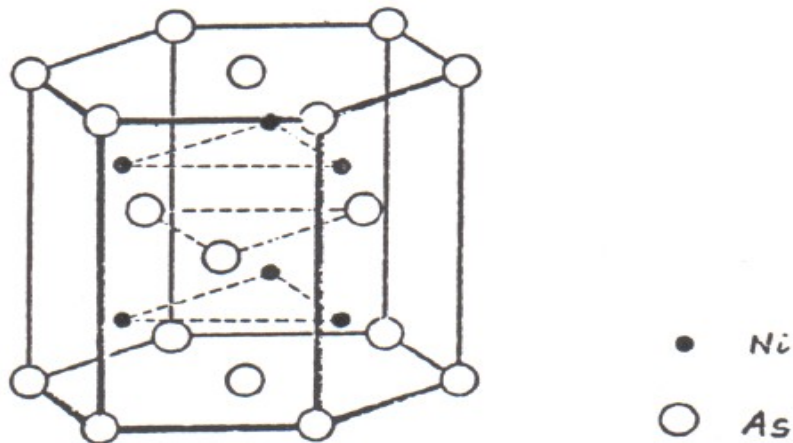
Unterhalb  $T_c$  zeigen die Partikel superparamagnetisches Verhalten, wobei sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 5,1 nm eine *blocking*-Temperatur von 60,8 K haben, und solche mit einem Durchmesser von 6,7 nm ein höheres  $T_B$  von 74,3 K zeigen [s. Abb. 4.9 (A)]. Die Koerzitivkraft ist  $H_C \sim 5$  kOe bei 5K und danach, wie bei einem superparamagnetischen System zu erwarten, verringert sich die Koerzitivkraft bis sie bei 50 K gegen Null sinkt.



**Abb. 4.9:** (A) Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften und (B) Hysterese von MnP-Nanopartikeln<sup>[40]</sup>.

#### 4.2.2 NiAs-Strukturtyp

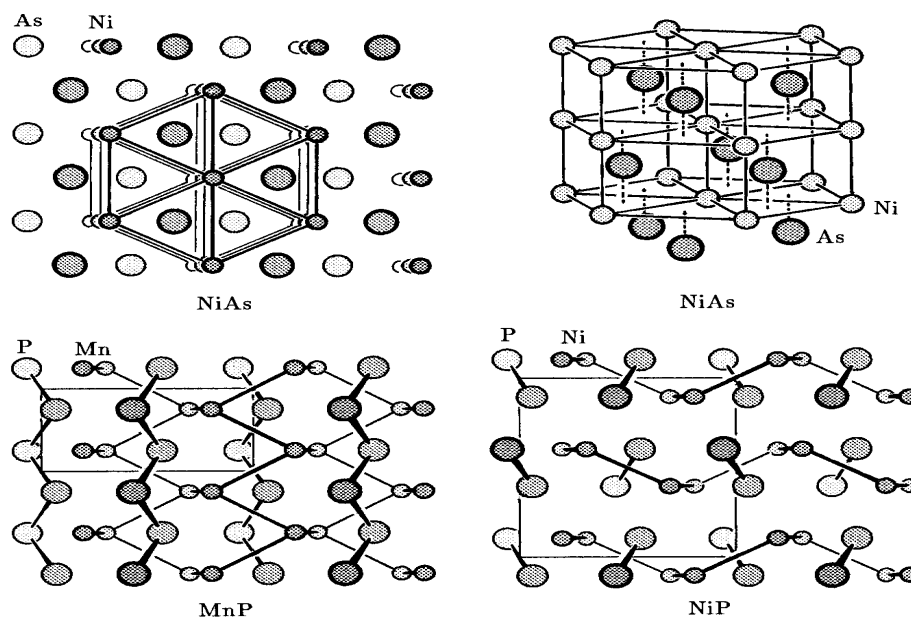
Die binären Verbindungen MnP, MnSb und MnAs liegen in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen Phasen vor. Bei Raumtemperatur hat MnP eine hexagonale verzerrte NiAs-Struktur und zeigt ferromagnetisches Verhalten. (s. Abb. 4. 10).



**Abb. 4.10:** Die NiAs Struktur<sup>[41]</sup>.

Die As-Atome bilden eine hexagonal dichte Kugelpackung. Die Ni-Atome sind in Oktaederlücken eingelagert. In NiAs ist das Ni für die Oktaederlücken des As-Gerüsts zu groß. Daher hat das As-Gerüst nicht das ideale  $c/a$  Verhältnis von  $1,633^{[41]}$ , sondern es tritt  $c/a$  1,39 auf. Obwohl  $c/a$  kleiner ist als ideal, gibt es keine Berührung der gleichartigen Atome in den einzelnen Teilgittern. Sowohl Ni-Atome als auch As-Atome erfahren beim Einbau in das NiAs-Gitter gegenüber den Radien im Elementgitter eine Kompression. Neben dem heteropolaren Bindungsanteil (Ni ist „Kation“, As ist „Anion“) sind auch homöopolare Bindungskräfte beteiligt. Außerdem machen sich bei vielen NiAs-Phasen metallische Bindungsanteile bemerkbar. Die Verbindungspartner sind einerseits Übergangsmetalle wie Mn, Fe, Co und Ni („Kationen“) und andererseits Metalloide wie z.B. P, As, Sb und Bi („Anionen“).

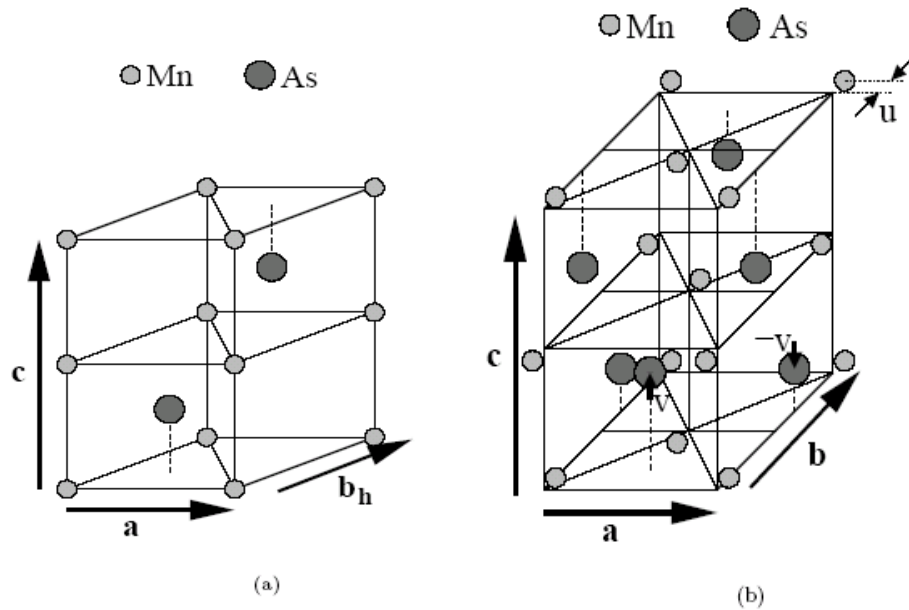
MnP zeigt eine verzerrte NiAs-Struktur (s. Abb. 4.11), wobei die Verzerrung darin besteht, dass bei MnP die Metallatome auch in der  $a$ - $b$ -Ebene zusammenrücken und Zickzacklinien bilden, so daß jedes Metallatom nun vier nahegelegene Metallatome um sich hat. Zugleich rücken die P-Atome zu Zickzackketten zusammen, die im Sinne der Zintl-Phasen als  $(P^-)_\infty$ -Ketten aufgefasst werden können<sup>[42]</sup>.



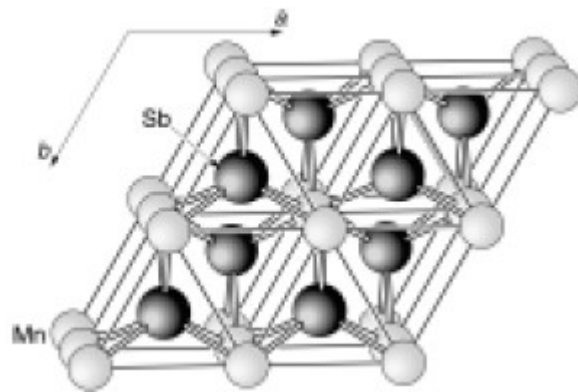
**Abb. 4.11** : Die MnP Struktur (verzerrte Variante der NiAs-Struktur)<sup>[43]</sup>.

MnAs ist ein ferromagnetisches Metall, das eine Curie-Temperatur von  $307\text{ K}^{[14]}$  hat und zwei Modifikationen: hexagonal  $P6_3/mmc$  (NiAs-Strukturtyp) und orthorhombisch  $Pnma$  (MnP-Strukturtyp) (Abb. 4.12)<sup>[44]</sup>.

MnSb hat eine Curie-Temperatur von  $600\text{ K}^{[45]}$  und nimmt den NiAs-Strukturtyp ein. Die Struktur von MnSb ist in Abbildung 4.13 gezeigt.



**Abb. 4.12:** Die MnAs Struktur – (a) hexagonal  $P6_3/mmc$  und (b) orthorhombisch  $Pnma$ <sup>[44]</sup>



**Abb. 4.13:** Blick entlang der  $c$ -Achse der MnSb-Struktur (NiAs-Strukturtyp)<sup>[45]</sup>.

Der Mn-Sb-Abstand beträgt  $2,805 \text{ \AA}$ . Die Mn-Atome bilden lineare Ketten mit Mn-Mn-Abständen von  $2,878 \text{ \AA}$ <sup>[46]</sup>. Das experimentelle magnetische Moment von MnSb liegt bei  $3,25 \mu_B$ . Beugungsexperimente mit polarisierten Neutronenstrahlen ergeben ein lokales, Mn-zentriertes Moment von  $3,45 \mu_B$ <sup>[47]</sup>. Der Unterschied beider Werte legt nahe, dass jedes Sb-Atom ein Moment von etwa  $0,20 \mu_B$  trägt, welches in die zum Mn-Moment entgegengesetzte Richtung weist. Genauer gesagt sollte MnSb daher besser als schwach ferromagnetische Verbindung beschrieben werden.

### 4.3 Darstellung und Charakterisierung der Nanokomposite

#### Co@Cellulose und Co@Amylose.

Eine erfolgreiche Strukturierung geeigneter Substratoberflächen mit Metall-Nanopartikeln und deren anschließende Charakterisierung erfordert besondere Eigenschaften der verwendeten Träger

materialien. Sie müssen eine gezielte Charakterisierung der Nanoteilchen erlauben, ohne einen negativen Einfluss auf die Partikel auszuüben. So darf beispielsweise die Erzeugung magnetischer Partikel auf der Oberfläche von Fibrillen, wie sie Cellulose und Amylose bilden (Abb. 4.14 zeigt die Strukturen von beiden Trägermaterialien als Polysaccharid-Stränge), nicht unregelmäßig und unkontrolliert stattfinden. Interessant zu beobachten sind auch die Beiträge zur Anisotropieenergie von Formanisotropie, Oberflächenanisotropie, magnetokristalliner Anisotropie oder anisotropen Austauschwechselwirkungen. Es konnte anhand der Nanokomposite Co@Cellulose und Co@Amylose gezeigt werden, dass das Konzept der anisotropen Anordnung isotroper Formen (hier sphärischer Partikel) den Erhalt einer hohen „effektiven“ Anisotropiekonstanten  $K$  erlaubt. Dabei sind vor allem die Oberflächenanisotropie der Cobalt-Partikel und ein interpartikulärer anisotroper Austausch als wesentlichste Faktoren beteiligt. Da sich magnetische Momente bevorzugt entlang langer Achsen (sog. Vorzugsachsen) orientieren, kann der magnetische Charakter solcher Materialien auch durch Anisotropieeffekte beeinflusst werden. Beispielsweise hat Alivisatos<sup>[48]</sup> mit Hilfe organischer Strukturpromotoren scheibenförmige hcp-Cobalt-Nanopartikel synthetisiert, die in ausreichender Verdünnung (d.h. unter Ausschluss interpartikulärer magnetischer Wechselwirkungen) annähernd zweidimensionalen Superparamagnetismus aufweisen, da sich die magnetischen Dipole mit sehr hoher Häufigkeit nur in der Scheibenebene (x,y-Ebene) anordnen und die strukturell kaum ausgeprägte z-Richtung meiden. Ein eindimensionaler Superparamagnetismus könnte in stabförmigen Cobalt-Nanopartikeln vorliegen, bei denen die Vorzugsachse der magnetischen Momente aufgrund der Anisotropie mit der z-Achse zusammenfallen würde.

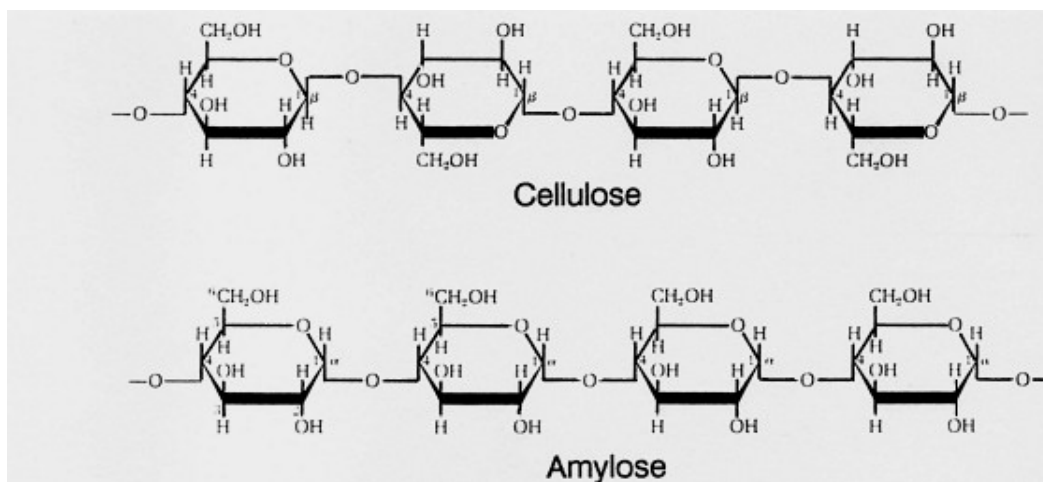
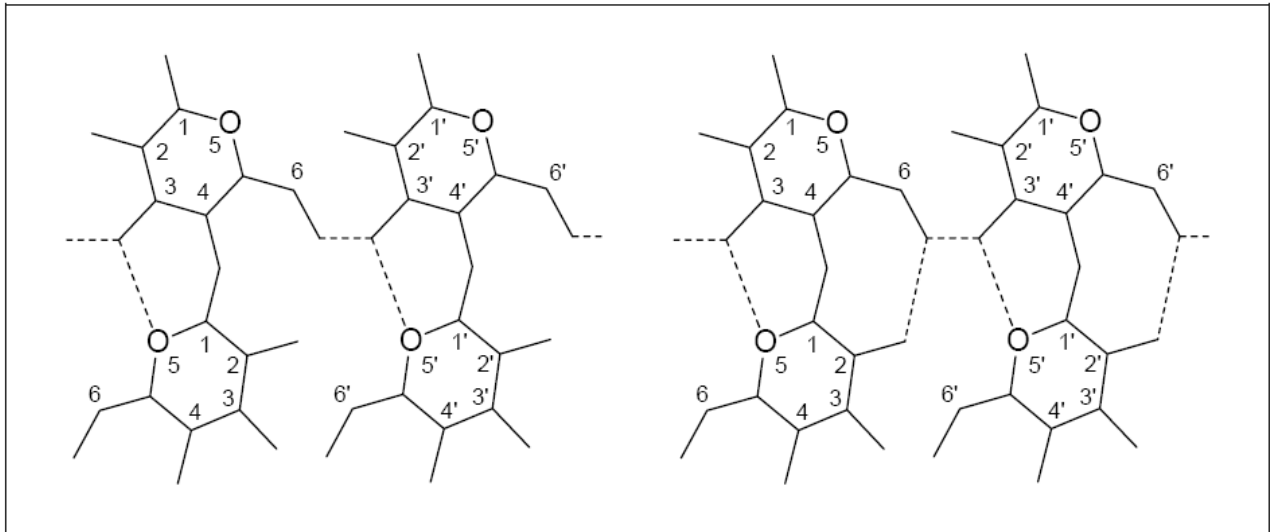


Abb. 4.14: Die Strukturen von Trägermaterialien-Cellulose und Amylose<sup>[49]</sup>.

## Cellulose

Die Polysaccharide können aufgrund ihrer hohen Dichte von funktionellen Gruppen höhere Strukturen bilden, die auf die Grundstruktur zurückzuführen sind. Bei der Cellulose führt die Rotation zweier benachbarter Glucoseeinheiten um 180° zur Bildung langer Ketten, die intra- und

intermolekulare H-Brückenbindungen ausbilden (Abb. 4.15)<sup>[50,51]</sup>.



**Abb. 4.15:** Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb und zwischen den Cellulosemolekülen nach Marchessault und Liang<sup>[50]</sup> (links) und Gardner und Blackwell<sup>[51]</sup> (rechts).

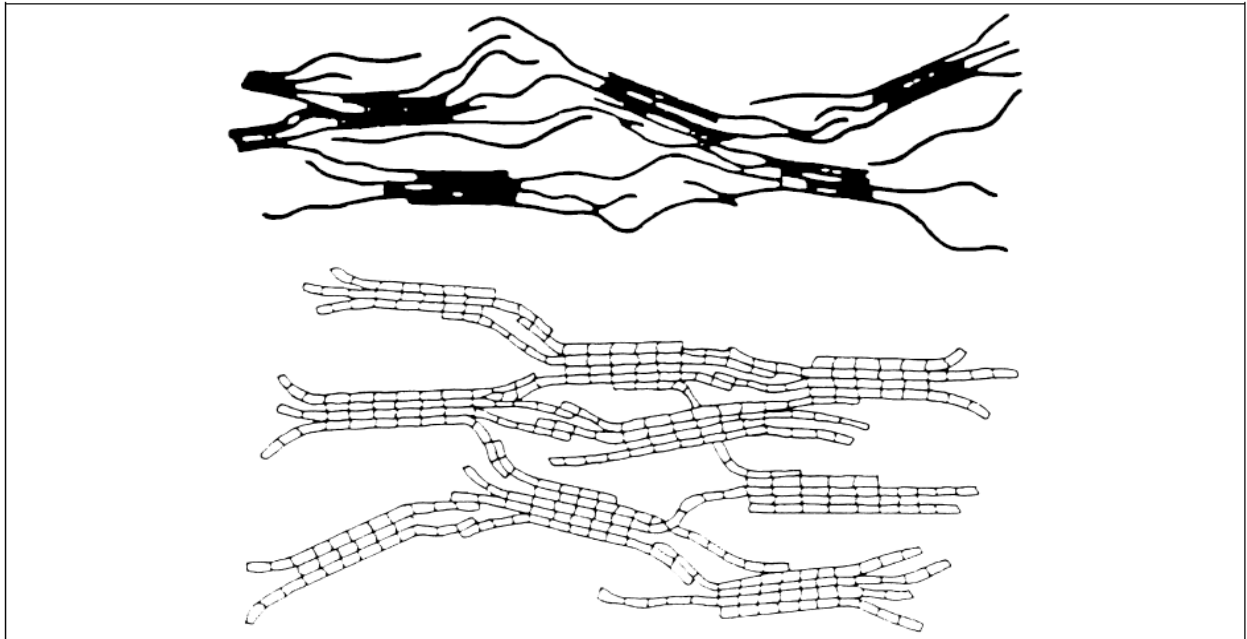
Die Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich ausschließlich innerhalb einer Schicht in den Cellulosekristallen, nicht jedoch zwischen den Celluloseschichten aus<sup>[52]</sup>. Es wechseln sich kristalline mit amorphen Bereichen ab, die als fransenmicellare<sup>[53]</sup> oder fransenfibrilläre Struktur aufgefasst werden können (Abb. 4.16)<sup>[54,55]</sup>.

Auf der molekularen Ebene koexistieren zwei kristalline Phasen, Cellulose I<sub>α</sub> und I<sub>β</sub><sup>[56]</sup>, wovon letztere die thermodynamisch stabilere ist<sup>[57]</sup>. Cellulose I<sub>α</sub> kristallisiert in einer triklinen und Cellulose I<sub>β</sub> in einer monoklinen Elementarzelle. Die Ausrichtung der Polymerketten ist parallel, d.h. auf der einen Seite befinden sich die reduzierenden und auf der anderen Seite die terminalen Enden<sup>[58]</sup>.

Behandelt man Cellulose mit 23%iger Natronlauge, (Mercerisierungsprozess, benannt nach dem Entdecker Mercer, 1844) werden durch das Eindiffundieren des Reagens und Aufbrechen der H-Brückenbindungen die kristallinen Bereiche weitgehend zerstört<sup>[59,60]</sup>. Man erhält nach der Regenerierung Cellulose II. Die Ausrichtung der Cellulosemoleküle in der kristallinen Elementar-einheit ist antiparallel<sup>[61]</sup>.

Die wichtigsten Quellen für Cellulosen sind Baumwolle und Holz. Während Cellulose aus Baumwolle direkt gewonnen wird, müssen bei Holz, wo der Celluloseanteil je nach Herkunft 40 - 50 % beträgt, die weiteren Bestandteile (Hemicellulosen und Lignin) abgetrennt werden. Dabei kommen zwei Aufschlußverfahren zur Anwendung: Das Sulfat- (Kraft-) und das Sulfitverfahren. Beide Verfahren arbeiten unter hohem Druck (5-10 bar) und hohen Temperaturen (140-180 °C). Beim Sulfatverfahren wird mit Natronlauge, der Natriumsulfid, Natriumcarbonat und Natriumsulfat zugesetzt ist, aufgeschlossen. Beim Sulfitverfahren benutzt man hingegen Hydrogensulfitlösungen, deren pH zwischen 2 und 11 variieren kann. Diese extremen Reaktionsbedingungen führen zu einem merklichen Kettenabbau der Cellulosemoleküle entweder durch Säurehydrolyse oder alkali





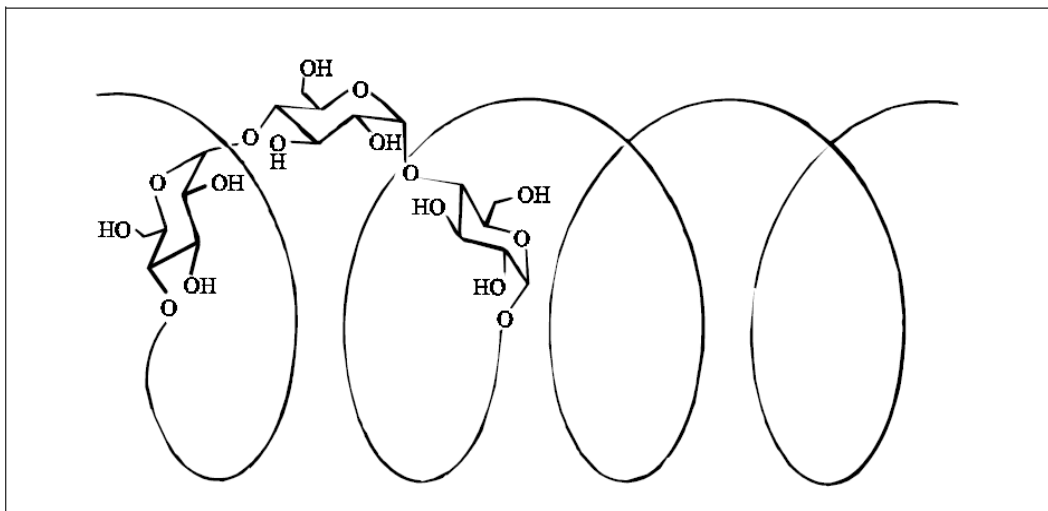
**Abb. 4.16:** Fransenmicellare (oben, aus Krässig<sup>[62]</sup>) und fransenfibrilläre Struktur (unten)<sup>[63]</sup> von Cellulose.

sche „Peeling“-Reaktionen. Der alkalische Kettenabbau wird durch Bildung carboxylischer Endgruppen<sup>[64,65]</sup> gestoppt. Der molare Anteil dieser Endgruppen hat entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Cellulose und der daraus hergestellten Derivate<sup>[66,67]</sup>.

### *Amylose*

Wie bereits erwähnt bildet Amylose unverzweigte Ketten, die  $\alpha(1\rightarrow4)$ glucosidisch verknüpft sind. Sie kommt in Stärkekörnern mit einem Anteil von 20 % vor.

Die supramolekulare Struktur von Amylose kann man als spiralförmige Helix mit sechs Glucoseeinheiten pro Windung beschreiben. Diese Helix ist für die Inklusion von Iod beim Stärkenachweis verantwortlich (Abb. 4.17).



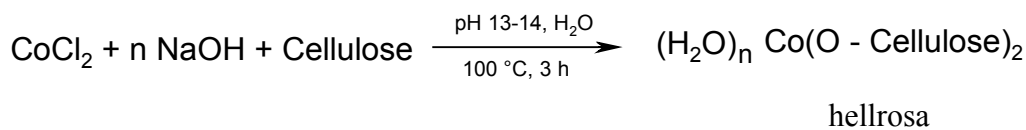
**Abb. 4.17:** Die helicale Struktur von Amylose<sup>[50]</sup>.

Amylose löst sich bei hoher Temperatur kolloidal in Wasser und kann nach Abtrennung des unlöslichen Amylopektins mit Alkohol aus dem Filtrat gefällt werden.

#### 4.3.1 Synthese der Nanokomposite Co@Cellulose

Eine solche Art System wurde durch Aufbringung von CoCl<sub>2</sub> auf die Hydroxyl-Gruppen aufweisende Oberfläche von Cellulose unter basischen Bedingungen erhalten.

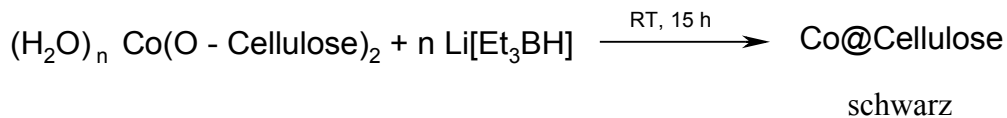
1.Schritt:



Diese Reaktion wurde in einer 0,5 M NaOH Lösung und H<sub>2</sub>O durchgeführt und für 3 h auf 100 °C erhitzt, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Zwischenprodukt erhält man (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Co(O-Cellulose)<sub>2</sub> als ein hellrosa Pulver.

Die Darstellung der Kompositstruktur von Co@Cellulose erfolgte zunächst ausgehend von den Edukten CoCl<sub>2</sub> und Cellulose im Molverhältnis 2:1 in einem zweiten Schritt.

2.Schritt:

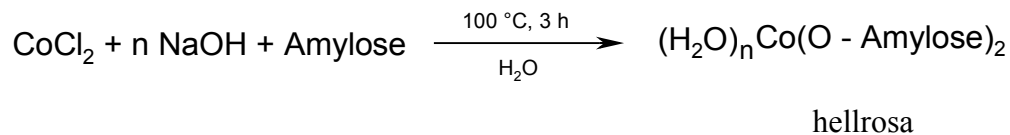


Das erhaltene rosafarbene Pulver aus dem 1.Schritt wurde mit dem Überschuss einer Lösung von Li[Et<sub>3</sub>BH] reduziert, wobei man nc-Co@Cellulose mit durchschnittlich 5 nm großen Partikeln von fcc Co erhält. Co@Cellulose wurde als schwarzes Pulver isoliert.

#### 4.3.2 Synthese der Nanokomposite Co@Amylose

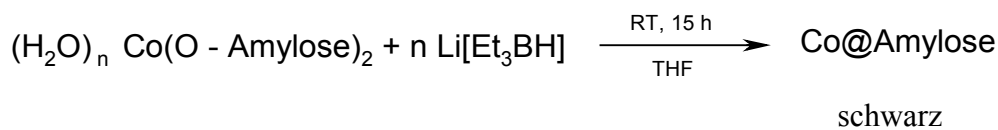
Die Synthese der Nanokomposite von Co@Amylose wurde in 3. Schritten durchgeführt. Ausgehend von den Edukten CoCl<sub>2</sub> und Amylose im Molverhältnis 2:1 wurde im 1. Schritt eine Reaktion in 0,5 M NaOH Lösung und H<sub>2</sub>O durchgeführt und für 3 h auf 100°C erhitzt, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Zwischenprodukt erhält man (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Co(O-Amylose)<sub>2</sub> als ein hellrosa Pulver.

1. Schritt:



Das so erhaltene rosafarbene Zwischenprodukt von  $(\text{H}_2\text{O})_n \text{Co}(\text{O} - \text{Amylose})_2$  wurde mit einer Lösung von  $\text{Li}[\text{Et}_3\text{BH}]$  reduziert und in THF gewaschen, wobei man  $\text{nc-Co@Amylose}$  mit durchschnittlich 3 nm großen Partikeln von fcc-Co erhält.  $\text{Co@Amylose}$  wurde als schwarzes Pulver erhalten.

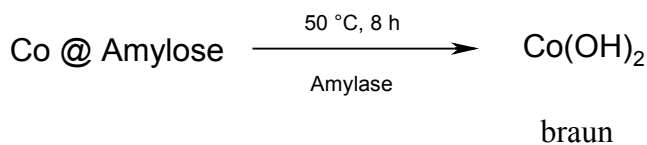
2. Schritt:



Zur enzymatischen Spaltung der glykosidischen Bindung der Amylose wurde  $\text{Co@Amylose}$  in einem 3. Schritt mit dem Enzym Amylase umgesetzt.

Der Prozess wurde bei  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es wurden jedoch nach der enzymatischen Spaltung der Amylose ausschließlich Nanopartikel von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (s. Abb.4.22) erhalten.

3. Schritt:

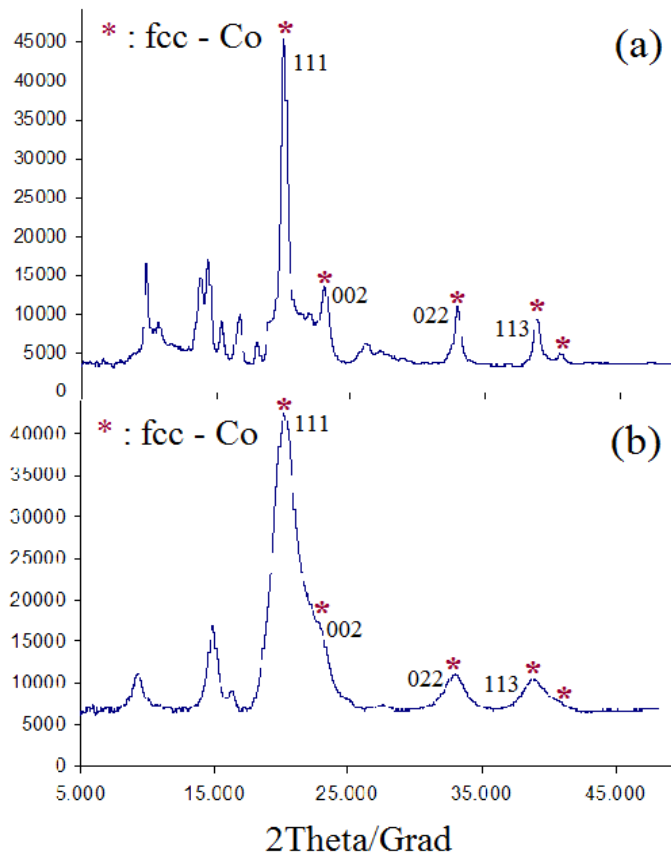


#### 4.3.3 Pulverdiffraktogramme von geträgertem nc-Co

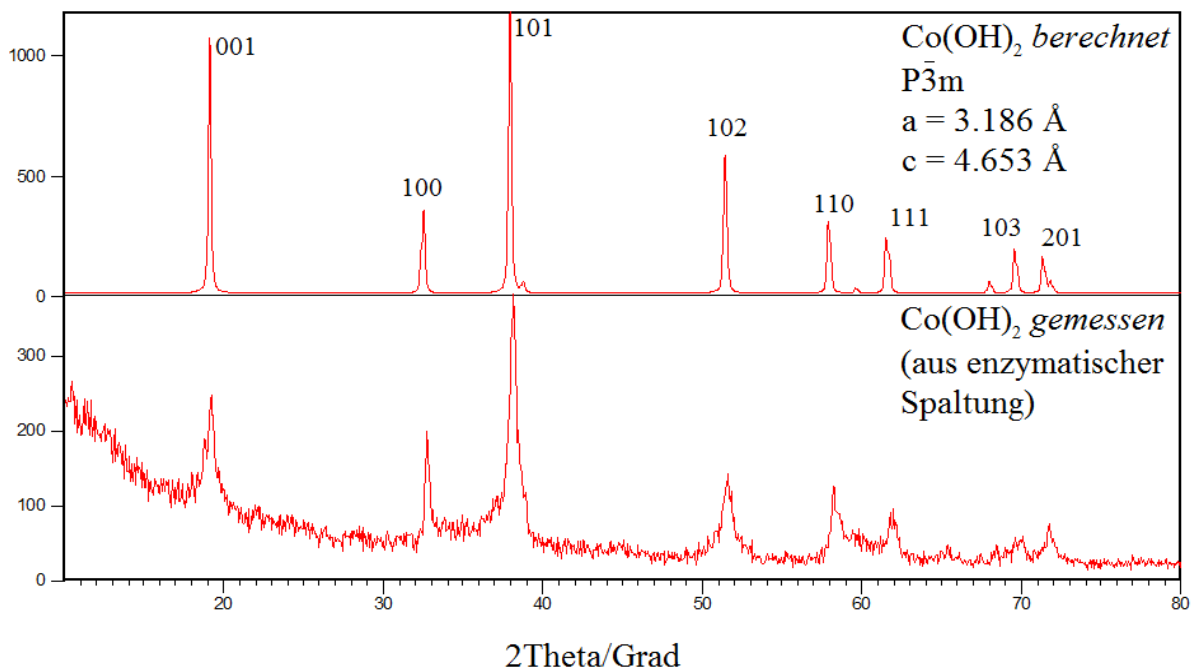
Von den pulverförmigen Produkten  $\text{Co@Cellulose}$  und  $\text{Co@Amylose}$  wurden röntgenographische Pulveraufnahmen angefertigt. Abbildung 4.18 zeigt gemessene Pulverdiffraktogramme von  $\text{nc-Co@Cellulose}$  (a) und  $\text{nc-Co@Amylose}$  (b), die Cobalt Nanopartikel von guter Kristallinität mit klar erkennbaren Reflexen zeigen.

Die Reflexe von  $\text{nc-Co}$  auf Amylose Abb.4.18(b) sind breiter als die Reflexe von  $\text{nc-Co@Cellulose}$ . In beiden Fällen konnten die Reflexe fcc-Cobalt zugeordnet und indiziert werden. Eine Auswertung der Reflexbreiten gemäß der Scherrer-Gleichung zeigt, dass die durchschnittliche Korngröße für einzelne kristalline Co- Partikel ungefähr 6 nm für  $\text{nc-Co@Cellulose}$  und 3 nm für  $\text{nc-Co@Amylose}$  beträgt. Die Ergebnisse, die in Abb 4.18 (a, b) gezeigt sind, wurden an den schwarzen, pulverförmigen Produkten nach der Reduktion erhalten. Abb 4.19 zeigt das Pulverdiffraktogramm des Produktes der enzymatischen Spaltung von  $\text{Co@Amylose}$ . Es zeigt keine Reflexe

des Polysaccharids Amylose mehr, sondern stimmt sehr gut mit trigonalem  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in der Raumgruppe  $P\bar{3}m$  und den Gitterkonstanten  $a = 3,186 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,653 \text{ \AA}$  überein. Aus den gemessenen Reflexen des  $\text{Co}(\text{OH})_2$  wurden die folgenden Gitterkonstanten bestimmt:  $a = 3,188 \text{ \AA}$  und  $c = 4,648 \text{ \AA}$ .



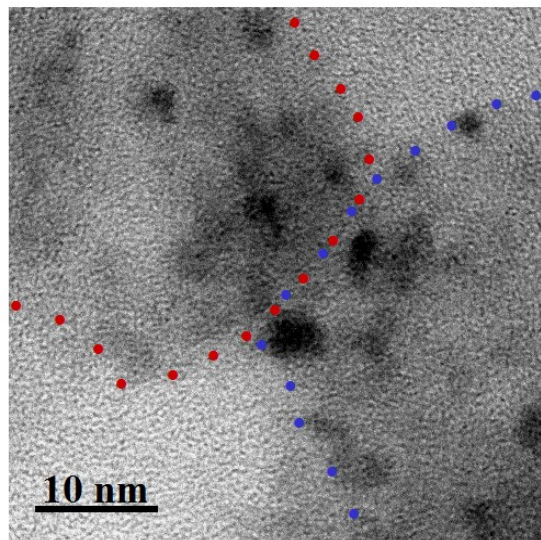
**Abb 4.18 :** Pulverdiffraktogramme von geträgertem nc-Co :(a) nc-Co@Cellulose; (b) nc-Co@Amylose ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$  ( $\text{MoK}\alpha$ )).



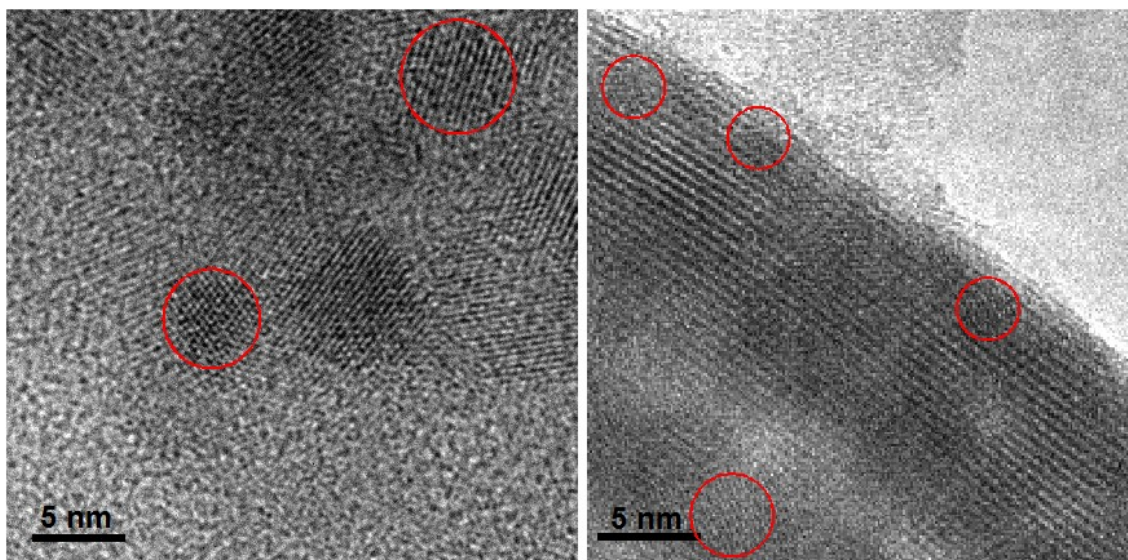
**Abb 4.19 :** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Partikeln ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$ )).

#### 4.3.4 TEM – Aufnahmen der Komposite

Bei der Synthese von Co-Nanopartikeln auf der Oberfläche von einem Träger können sowohl die Form als auch die Größe gesteuert werden. Durch Variation der Art der Hydroxyl-Gruppen aufweisenden Träger wie Cellulose oder Amylose, lässt sich der Durchmesser der Co-Nanopartikel im Bereich von 3-6 nm (auf Cellulose) und 2-4 nm (auf Amylose) einstellen.



**Abb. 4.20:** Übersichts – TEM-Aufnahme von Co@Cellulose: Partikel auf Cellulose – Körnern.



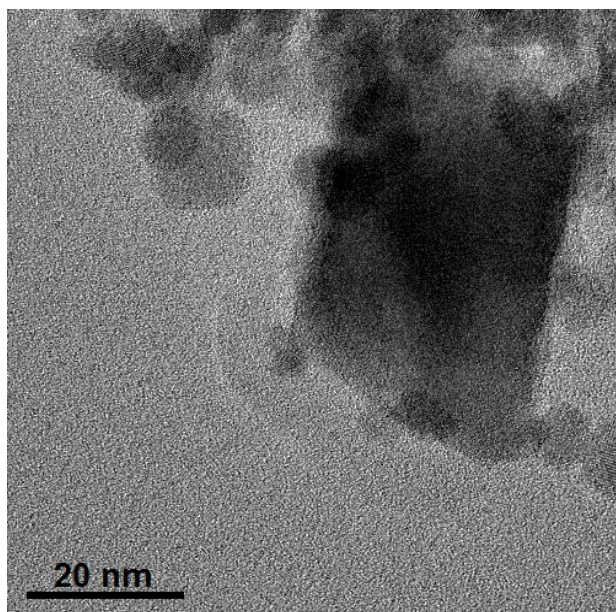
**Abb. 4.21 :** HRTEM – Aufnahmen von (links) Co@Cellulose,  $d(\text{Co}) = 3\text{-}6$  nm, fcc-Co und (rechts) Co@Amylose,  $d(\text{Co}) = 2\text{-}4$  nm, fcc-Co.

Abbildung 4.20 zeigt eine allgemeine Übersicht – TEM-Aufnahme von Co-Nanopartikeln auf Cellulose-Körnern (mit blauen und roten Punkten gekennzeichnet). Auf der Aufnahme sind Nanopartikel mit sphärischer Form und verschiedenen Durchmessern zu erkennen.

Die sphärische Form von Co-Nanopartikeln ist noch besser auf HRTEM-Aufnahmen der Komposite (Abb. 4.21) zu beobachten. Es zeigen sich viele Partikel (rote Kreise) mit verschiedenen Durchmessern  $d(\text{Co}) = 3\text{-}6\text{ nm}$  auf Cellulose und kleinere Partikel  $d(\text{Co}) = 2\text{-}4\text{ nm}$  auf Amylose.

Das Cobalt ist sehr kristallin und es sind deutlich Netzebenen zu erkennen. Im Gegensatz zur Kugelgestalt der Partikel in Abb. 4.22 bildet sich eine breite Dispersion von Partikelgrößen für  $\text{Co}(\text{OH})_2$  nach enzymatischer Spaltung des Trägers durch das Enzym  $\alpha$ -Amylase (Abb. 4.22).

$\alpha$ -Amylase spaltet die aus mehreren hundert 1,4- $\alpha$ -glycosidisch verknüpften Glucose-Bausteinen bestehende Amylose bei einem pH-Wert von 6,5 bis 7 zu dimeren  $\beta$ -Maltose( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl- $\beta$ -D-glycopyranose)-Bausteinen<sup>[68]</sup>. Man erkennt keinen strukturellen Rest von Amylose. Sie ist vollständig abgebaut worden, weil „nacktes“ Cobalt an der Kontaktfläche sehr reaktiv ist, so dass die Bildung von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  in basischer Lösung bei 50 °C möglich ist. Die so erzeugten Partikel von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (in nanoskaliger Form) zeigen sehr unterschiedlicher Durchmesser.



**Abb. 4.22:** TEM-Aufnahme von  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Partikeln.

#### 4.3.5 Superparamagnetismus bei $\text{Co}@$ Cellulose und $\text{Co}@$ Amylose

Zur magnetischen Charakterisierung unseres Materials wurde zunächst mit einem SQUID-Magnetometer eine magnetische Messung an der höchstkonzentrierten, von uns synthetisierten  $\text{Co}@$ Cellulose-Proben (28 Gew.-% Co) durchgeführt. Im Gegensatz zu Amylose (1,4- $\alpha$ -glycosidisch verknüpft) besteht die Cellulose aus 1,4- $\beta$ -glycosidisch verknüpften Glucose-Bausteinen. Dies führt dazu, dass die Cellulosestränge keine helicale Konformation annehmen,

sondern überwiegend gerade Ketten bilden, die dazu tendieren, sich parallel zueinander anzuordnen. Allerdings liegen in beiden Fällen keine Verzweigungen der Ketten vor, so dass sich eindimensionale Strukturen ausbilden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass durch die Aufbringung der Cobalt-Nanopartikel auf die Polysaccharid Fibrillensysteme stark gekoppelte magnetische Dipole mit ähnlichen strukturellen Anisotropieeffekten entstehen.

Die magnetischen Eigenschaften von Co@Cellulose und Co@Amylose wurden untersucht, und es konnte ein spinglasartiges Verhalten beobachtet werden. Abbildung 4.23 zeigt ZFC-/FC Messungen an Co@Cellulose (28 Gew.-% Co).

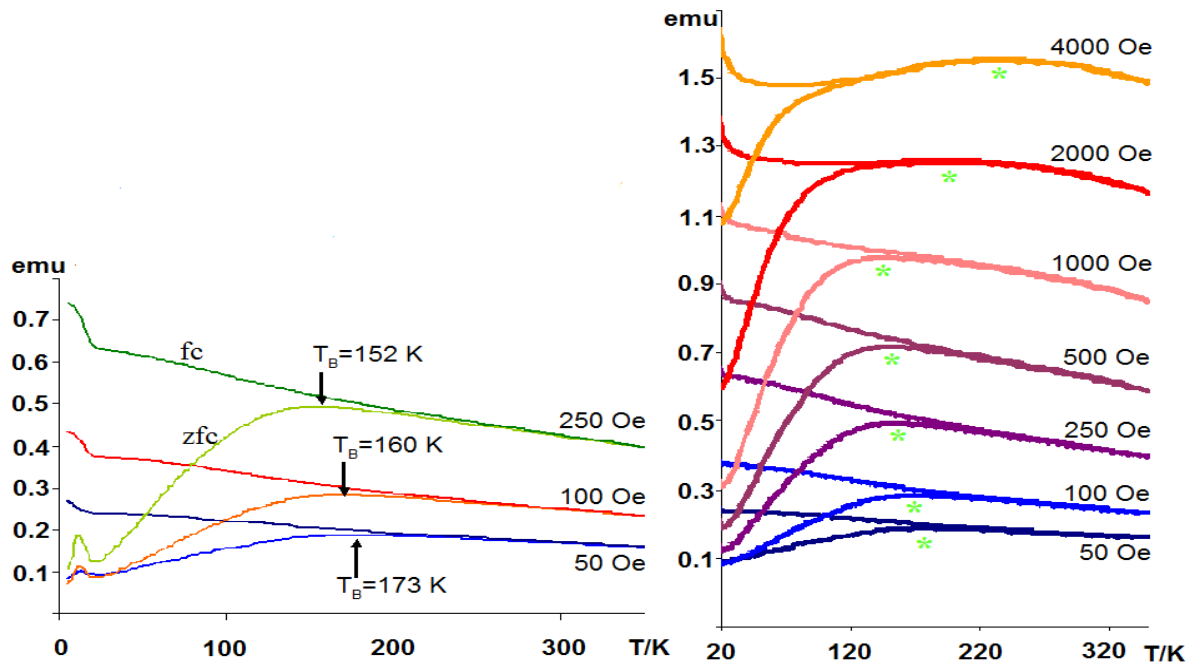


Abb. 4.23: ZFC-/FC-Messungen an Co@Cellulose bei kleinen und bei höheren Feldern .

Bei ZFC/FC Messungen wurde eine Probe von Co@Cellulose in einem magnetischen Nullfeld (zero magnetic field, ZFC, Einkühlen der Probe **ohne** äußeres Feld:  $H = 0$ ;  $M = f(T)$ ) und in einem magnetischen Feld (magnetic field, FC, Einkühlen der Probe **mit** einem äußeren Feld:  $H > 0$ ;  $M = f(T)$ ), von Zimmertemperatur ausgehend abgekühlt. Anschließend wurde ein schwaches magnetisches Feld von etwa 50 Oe angelegt und die Magnetisierung während der darauf folgenden Aufwärmphase registriert. Während des Temperaturanstiegs stört die thermische Anregung das eingefrorene System, und mehr Momente erreichen genügend Energie, um sich in Feldrichtung des externen Feldes auszurichten. Die Zahl nicht blockierter, ausgerichteter Momente erreicht bei  $T_B$  ein Maximum. Oberhalb der Blocking-Temperatur ist die thermische Energie ausreichend, um die magnetischen Momente statistisch zu verteilen. Eine Verteilung der Teilchengrößen führt zu einer Verteilung der Blocking-Temperaturen. Es wird eine hohe Blocking-Temperatur von  $\sim 160$  K (s. Abb. 4.23) bereits bei kleinen Feldern (50, 100 und 250 Oe) beobachtet, die eher einer Partikelgröße von 12-13 nm in einem ungekoppelten System entspricht. Die Ursache kann in einer verlang-

samen Relaxation durch die breite Partikelgrößenverteilung oder in der Relaxation von starkgekoppelten Partikelpaaren oder -tripeln mit scheinbar vergrößertem Partikelvolumen liegen. Die Blockingtemperatur fällt erwartungsgemäß mit steigendem Feld (s. Abb. 4.23, rechts), bis bei 2000 Oe eine Umkehr dieses Trends, eine Abflachung der ZFC-Kurven und eine Änderung der monoton fallenden Form der FC-Kurven eintritt. Diese Phänomene bei höheren Feldern (und vor allem ihr gleichzeitiges Auftreten) können dem Übergang aus einem (langreichweitig) wechselwirkungsfreien Ensemble in ein stark gekoppeltes dichtes Partikelsystem zugeordnet werden.

Bei seinen Untersuchungen auf einem dem unseren sehr ähnlichen Gebiet hat Gross<sup>[32]</sup> einen Zusammenhang zwischen dem qualitativen Verlauf von ZFC/FC-Kurven und verschiedenen starken magnetischen Koppelungen zwischen Partikeln hergestellt. Hiernach verschiebt eine starke magnetische Koppelung der Partikel zum einen die Blocking-Temperatur zu höheren Temperaturen, da sie die thermisch induzierten zufälligen Orientierungen der Momente unterdrückt, zum anderen verhindert sie ein starkes Ansteigen der FC-Magnetisierungskurve, da sie die Ausrichtung der Momente entlang des äußeren Feldes erschwert und damit insgesamt einen Demagnetisierungseffekt auf die Probe ausübt.

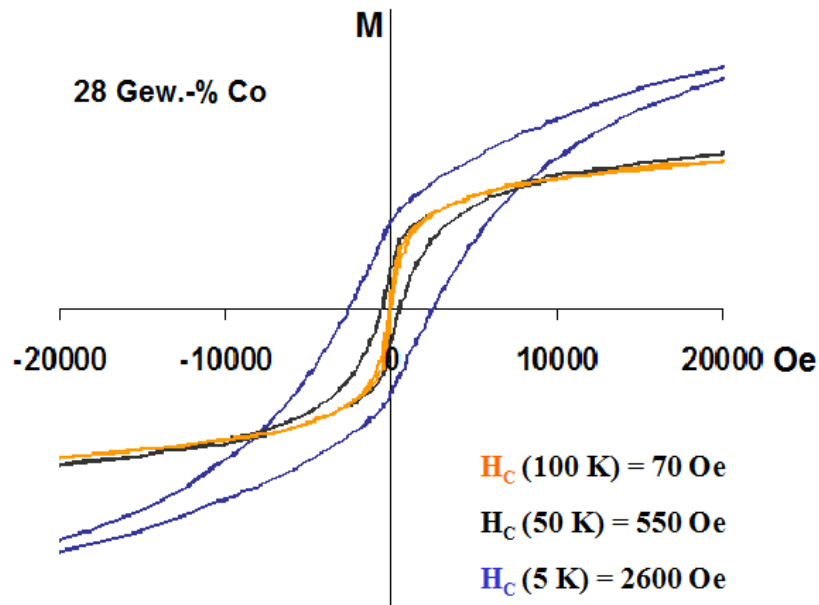
Eine interessante Form-Änderung der ZFC-Kurven beobachtet man bei tiefen Temperaturen (Abb. 4.23 links, ZFC-Kurven - 50, 100 und 250 Oe, zwischen 5 und 30 K) – es tritt ein zusätzliches magnetisches Ordnungsphänomen auf, das vermutlich auf Austauschwechselwirkung zurückzuführen ist („Superferromagnetismus“).

Berücksichtigt man die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln, die einen starken Einfluss auf die superparamagnetische Relaxation haben, so wird das Verhalten des Systems komplizierter. Die Hauptarten magnetischer Wechselwirkungen in einem System kleiner Teilchen sind: a) Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, b) direkte Austauschwechselwirkung für einander berührende Teilchen, c) Superaustauschwechselwirkung für Metallteilchen in einer isolierenden Matrix und d) Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Wechselwirkung (RKKYW) für metallische Teilchen, die in einer metallischen Matrix eingebettet sind<sup>[69]</sup>. Dipolare Wechselwirkungen sind in einem magnetischen Teilchensystem fast immer vorhanden, und sie sind normalerweise auch die relevantesten. Sie haben eine große Reichweite und sind anisotrop. Aus experimenteller Sicht ist das Problem der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen äußerst komplex. Hauptsächlich ist es sehr kompliziert, zwischen den Wechselwirkungseffekten und den Effekten, die durch die zufällige Größen-, Form- und Anisotropieachsenverteilung verursacht werden, zu unterscheiden; und zweitens können verschiedene Wechselwirkungen gleichzeitig in einer Probe auftreten. Dies macht es noch schwieriger, die beobachteten Eigenschaften einer spezifischen Wechselwirkung zuzuordnen.

Ein Teilchen mit nur einer Domäne ist gleichmäßig magnetisiert, und alle Spins zeigen in dieselbe Richtung. Durch Spinrotation kehrt sich die Magnetisierung um, da keine Domänenwände zu bewegen sind. Dies ist auch der Grund für die sehr hohe Koerzitivkraft (s. Abb. 4.24), die in kleinen Nanopartikeln beobachtet wird. Eine andere Möglichkeit für die hohe Koerzitivkraft innerhalb eines Systems kleiner Partikel (3-6 nm) ist die Formanisotropie. Die Abweichung von der Kugelform bei nur einer Domäne ist signifikant und hat einen Einfluss auf die Koerzitivkraft<sup>[70]</sup>.



Auf Abbildung 4.24 sieht man die Hystereseschleifen von Co@Cellulose – Proben mit Cobalt-Gehalten von 28 Gew.-%. Außerdem wurden verschiedene Co@Cellulose-Proben mit Cobalt Beladungen von 12 – 28 Gew.-% synthetisiert, um so die Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten magnetischen Kopplungseffekte zu untersuchen. Bei einer tiefen Temperatur von 5 K beobachtet man eine typische Hysteresekurve mit einer höheren Koerzitivfeldstärke  $H_c$  von 2 600 Oe (blaue Kurve). Mit steigender Temperatur fällt die Koerzitivfeldstärke –  $H_c$  (50 K) = 550 Oe (schwarze Kurve) und bei  $H_c$  (100 K) beobachtet man ein anderes wichtiges Phänomen: den Übergang zu superparamagnetischer Begrenzung (gelbe Kurve).



**Abb. 4.24:** Hystereseschleifen von Co@Cellulose – Proben mit einem Cobalt-Gehalt von 28 %.

Solche Systeme weisen keine Hysterese auf, und die Koerzitivfeldstärke sollte Null sein. Hier verbleibt für Co@Cellulose bei (100 K) jedoch noch eine Koerzitivfeldstärke von 70 Oe, so dass der superparamagnetische Zustand noch nicht ganz erreicht ist. Bei den untersuchten Proben Co@Cellulose mit Cobalt-Gehalten von 12-28 %, wurde mit wachsender Beladung ein Anstieg der Koerzitivfeldstärke  $H_c$  bei Messungen mit  $T = 5$  K beobachtet (Tabelle 4.1). Diese Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke  $H_c$  von der Beladung spricht für eine starke Kupplung der Cobaltpartikel untereinander.

Gew.-% Co	$H_c$ (5 K)/Oe
12	1900
14	2200
28	2600

**Tabelle 4.1:** Anstieg der Koerzitivfeldstärke mit der Beladung.

Im Vergleich der Eigenschaften von Co@Amylose mit Co@Cellulose, findet man eine wesentlich

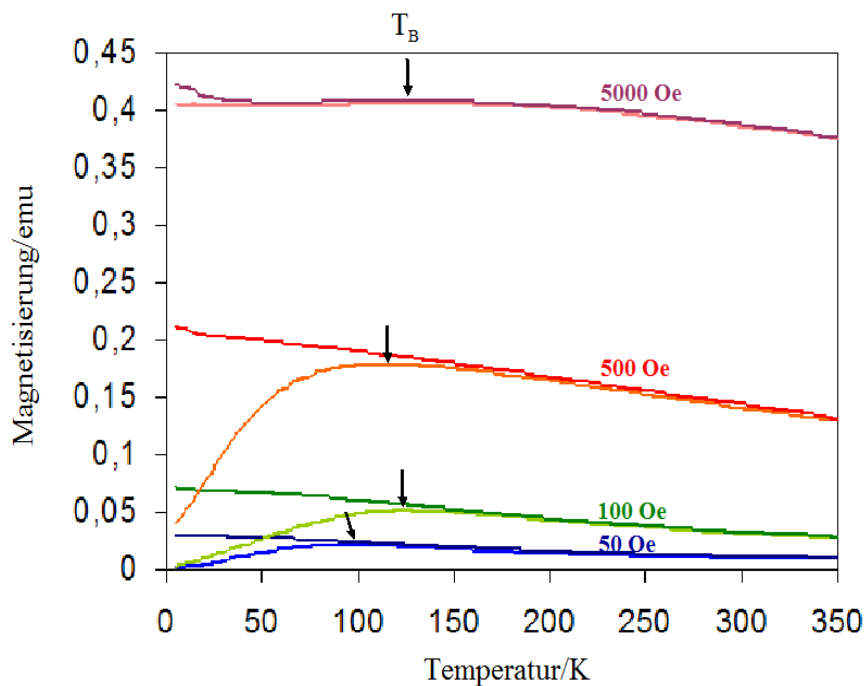
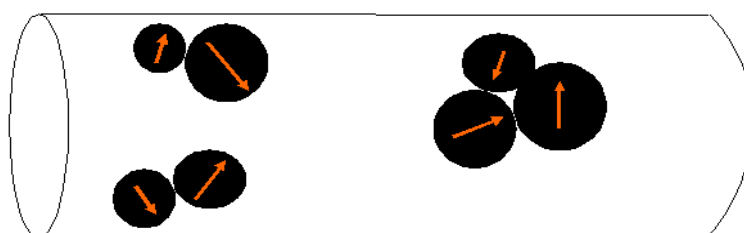


Abb 4.25: ZFC/FC – Messungen an Co@Amylose.

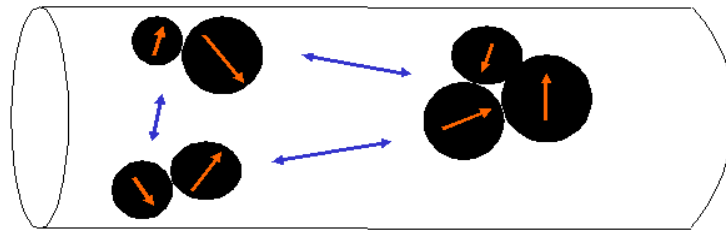
geringere Gesamtmagnetisierung bei der Probe von Co@Amylose. Bei kleinen Feldern (von 50, 100 und 500 Oe) zeigt sich eine geringere Blockingtemperatur von  $\sim 120$  K (s. Abb. 4.25, ZFC/FC-Messungen an Co@Amylose). Bei Co@Amylose tritt der Übergang in ein mögliches gekoppeltes Partikelsystem erst bei etwas höheren Feldern (5 000 Oe) ein. Andere interessante Ergebnisse wurden bei ZFC/FC-Messungen an Co@Amylose (Co Nanopartikel der Größe 2-4 nm) beobachtet: (i) ein Anstieg der Blockingtemperatur bei hohen Feldern war weit weniger deutlich ausgeprägt ( $\Delta T_B$  ca. 10 K) als bei Co@Cellulose mit Co Nanopartikeln von 3-6 nm ( $\Delta T_B$  ca. 90 K (s. Abb. 4.20)). In Abb. 4.25 sieht man zudem, dass es kein zusätzliches magnetisches Ordnungsphänomen bei tiefen Temperaturen zwischen 5 und 30 K gibt. Bei ZFC/FC-Messungen von Co@Cellulose, die bei tiefen Temperaturen zwischen 5 und 30 K durchgeführt wurden, wurde hingegen ein zusätzliches magnetisches Ordnungsphänomen beobachtet.

Schließlich findet man nach einem Vergleich der Eigenschaften von Co@Cellulose und Co@Amylose mögliche Wechselwirkungsmodelle für Cobalt-Nanopartikel:

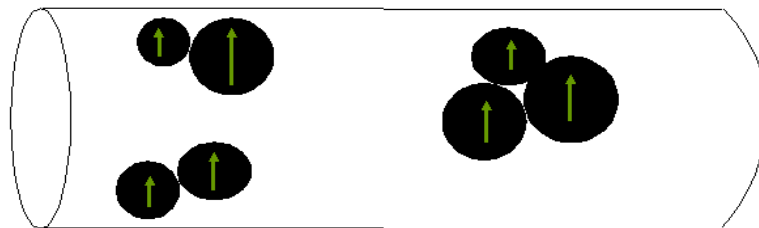
- (i) bei hoher  $T_B$ : langsame Néel-Rotation von verschiedenen großen Partikeln/ Néel-Rotation von Partikelpaaren oder -tripeln



(ii) hohe Felder: „Anschalten“ von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln



(iii) statistisches Ensemble von agglomerierten Partikeln in Kontakt miteinander:  
bei tiefen Temperaturen sind Austauschwechselwirkungen wahrscheinlich:  
ferromagnetische Ordnung



#### 4.4 Zusammenfassung der Nanokomposite Co@Cellulose und Co@Amylose

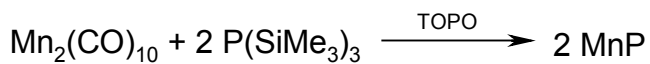
An den erhaltenen Nanokompositen Co@Cellulose und Co@Amylose wurden allgemeine magnetische Eigenschaften wie das Hystereseverhalten, Sättigungsmagnetisierungen und ZFC-FC- Magnetisierungen gemessen. Darüber hinaus wurden Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenstrukturanalyse zur Charakterisierung der strukturellen und chemischen Eigenschaften verwendet. Die wesentlichen Ergebnisse aus den Experimenten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Nanokomposite der Art Co@Cellulose ( $d = 3-6 \text{ nm}$ ) und Co@Amylose ( $d = 2-4 \text{ nm}$ ) konnten durch Immobilisierung von  $\text{CoCl}_2$  auf den Polyzucker-Fibrillen und anschließende Reduktion am Träger erhalten werden;
- Enzymatischer Abbau des Amylose-Trägers mit  $\alpha$ -Amylase führt zur Bildung von phasenreinem  $\text{Co(OH)}_2$  in nanoskaliger Form;
- Co@Cellulose zeigt superparamagnetisches Verhalten bei kleinen Feldern mit einer Blockingtemperatur von  $\sim 160 \text{ K}$ , bei  $H > 2000 \text{ Oe}$  tritt ein Übergang in ein gekoppeltes Partikelsystem auf, das Frustration zeigt;
- bei tiefen Temperaturen tritt ferromagnetische Ordnung der Superspins auf, die vermutlich auf Austauschwechselwirkungen zurückzuführen ist („Superferromagnetismus“);

- *Co@Amylose zeigt entsprechend der kleineren Partikelgröße eine kleinere Sättigungsmagnetisierung und eine geringere Blockingtemperatur von ~ 120 K, deutlich schwächere Kopplungsphänomene bei hohen Feldern und nur wenig ausgeprägte ferromagnetische Ordnung (nur bei sehr hohen Feldern) im Tieftemperaturbereich.*

## 4.5 Darstellung und Charakterisierung der MnP Nanopartikel

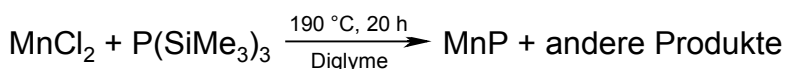
In den letzten 3-4 Jahren erarbeiteten die Forscher MnP in nanoskaliger Form. Im Jahr 2003 wurden MnP Nanopartikel von Brock<sup>[40]</sup> synthetisiert. Die Synthese aus  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  in TOPO dauerte 24 h bei 220 °C.



Park<sup>[39]</sup> synthetisierte im Jahre 2005 Nanostäbe aus MnP in zwei Stufen: (i) in TOP (Trioctylphosphin) bei 70°C und (ii) bei 330°C in TOPO (Trioctylphosphinoxid). Abbildung 4.6 zeigt TEM-Aufnahmen von so hergestellten MnP-Nanostäben.

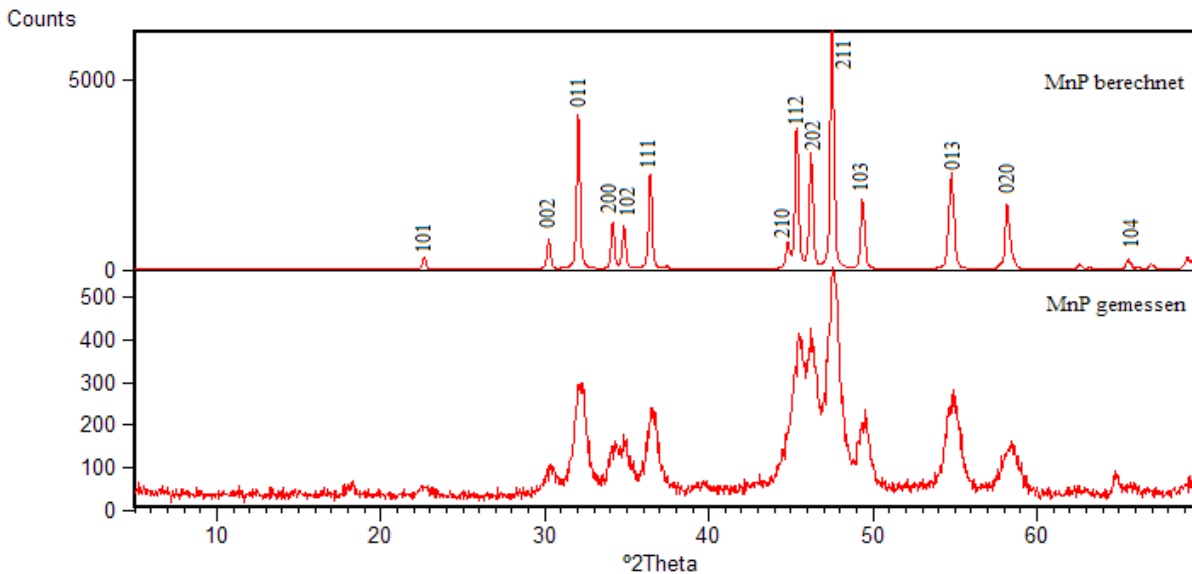


Wir haben in dieser Arbeit versucht, ausgehend von den Edukten  $\text{MnCl}_2$  (getrocknet) und  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  im Molverhältnis 1:1, ferromagnetische Proben der Verbindung MnP darzustellen. Diese Reaktion wurde im Lösungsmittel Diglyme durchgeführt und für 20 h auf 190°C erhitzt, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Produkt erhält man MnP als schwarzes Pulver. Die beste Ausbeute an MnP erhält man unter folgenden Bedingungen:



Nur bei diesen Bedingungen (190°C, 20 h) wurde MnP erhalten, bei niedrigeren Temperaturen ist das Produkt amorph und zeigt keine ferromagnetischen Eigenschaften. Beim Erhitzen über 190°C oder weiterem Tempern ist MnP nicht stabil und es bildet sich eine neue Phase, paramagnetisches  $\text{Mn}_2\text{P}$ .

Abbildung 4.26 zeigt, dass MnP gut kristallin ist, mit indizierbaren und klaren Reflexen. Eine sehr gute Übereinstimmung wird beim Vergleich des gemessenen Diffraktogramms MnP mit dem berechneten Diffraktogramm des entsprechenden binären MnP erzielt. MnP ist orthorhombisch mit den Gitterkonstanten (ICSD 76091)  $a = 5,24 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,18 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,90 \text{ \AA}$  in der Raumgruppe Pnma. Bei den Messungen des hier erhaltenen MnP wurden die folgenden Gitterkonstanten bestimmt:  $a = 5,24 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,15 \text{ \AA}$ , und  $c = 5,89 \text{ \AA}$ .



**Abb. 4.26:** Pulverdiffraktogramm von MnP.

Die EDX Analyse zeigt die Entstehung von MnP mit der erwarteten Zusammensetzung von Mn : P 51,43% : 46,97%. Daneben wurde eine Verunreinigung von ~ 1% Cl gefunden.

Diese Unreinheit erklären wir als Rest, der bei der Umsetzung des Edukts ( $\text{MnCl}_2$ ) nicht reagiert hat.

Aus dem gemessenen MnP-Pulverdiffraktogramm kann man die Partikelgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung berechnen

Gl. 4.1

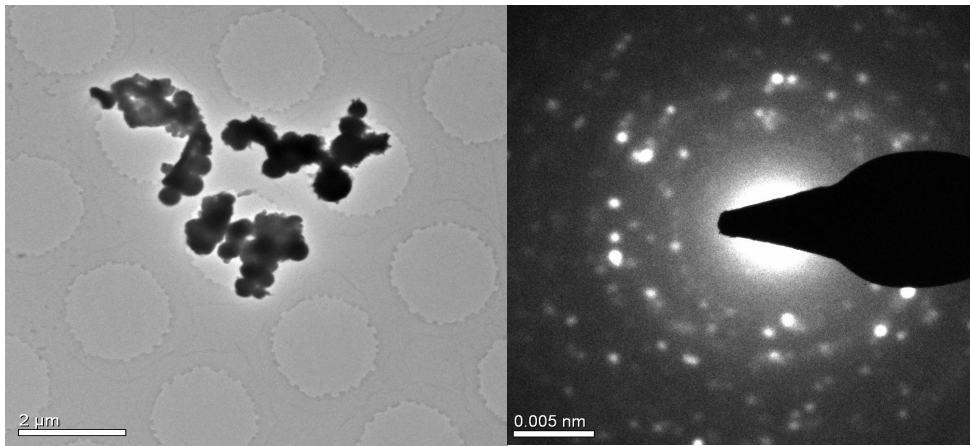
$$\Delta 2\theta = \frac{0,89\lambda}{d \cos \theta}$$

wobei die Reflexbreite  $\Delta 2\theta$  bei der halben Reflexhöhe gemessen wird.

Der Winkel  $\theta$  wird als Bogenmaß eingesetzt. Die Wellenlänge  $\lambda$  bezieht sich im vorliegenden Fall auf Cu- $K_\alpha$  - Strahlung. Die Berechnung aus den Halbwertsbreiten ergibt für die vorliegende Probe eine mittlere Partikelgröße von 12 nm.

## 4.6 TEM-Untersuchung von MnP-Nanopartikeln

Zur Klärung der strukturellen Zusammensetzung der MnP-Partikel wurden diese mittels TEM untersucht. Hierzu wurden die Partikel mit dem Lösungsmittel auf ein TEM-Gitter gegeben. Die Aufnahmen zeigt Abb. 4.27.

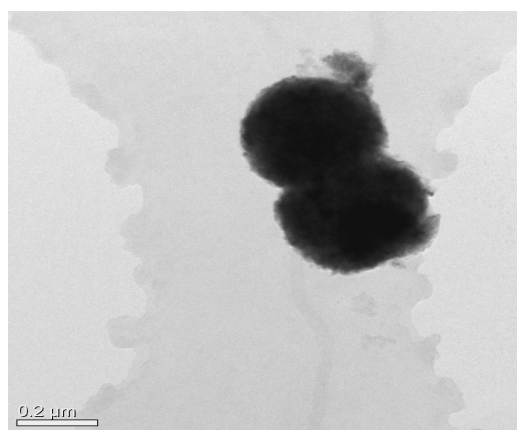


**Abb. 4.27:** TEM-Aufnahme (links) und Elektronbeugungsbild (rechts) von MnP Nanopartikeln.

Man erkennt die Kugelgestalt und die Kristallinität der Partikel in Abb. 4.27(links). Die MnP-Probe zeigt teilweise runde Agglomerate aus kleinen Kristalliten. Die Agglomeration äußert sich in der Bildung von „Ketten“, die zumeist aus Partikeln bestehen, deren mittlerer Durchmesser kleiner als 30 nm ist. Darüber hinaus treten Agglomerate auf, die aus Anhäufungen von Partikeln bestehen (sogenannte „Cluster“).

Größere Partikel befinden sich häufiger in solchen Clustern wie sie in Abbildung 4.27(links) zu sehen sind. Die Partikel zeigen keine signifikante Oberflächenstruktur, die auf eine Partikelhülle hinweisen würde. Die Primärpartikel sind miteinander verbunden. Abbildung 4.27(links) zeigt, dass in den meisten Fällen Korn- und Primärpartikelgrenzen auf Grund eines ausgeprägten Beugungs- kontrastes relativ gut erkennbar sind, und somit die Partikelgrößen aus solchen TEM-Aufnahmen vermessen werden können. Partikel mit erkennbaren Korngrenzen wurden der Länge und der Breite nach vermessen. Dazu wurde jeweils die größte Längen- und Breitenausdehnung berücksichtigt. Bei dieser Probe wurden Partikel mit einem Durchmesser von 5-6 nm bis 17 nm gefunden. Beim Vergleich der durch die Scherrer-Gleichung berechneten Partikelgrößen (MnP) mit den von den TEM-Aufnahmen gemessenen sieht man eine klare Übereinstimmung.

In der TEM zeigen sich auch runde Agglomerate ( s. Abb. 4.28) aus kleinen Kristallen, die kein Einorientieren mit der Elektronenbeugung erlauben. Beugung an solchen Agglomeraten zeigt Debye-Scherrer-Ringe oder in kleineren Bereichen Reflexe vieler Kristalle.



**Abb. 4. 28:** TEM-Aufnahme von MnP Nanopartikel.

## 4.7 Magnetische Eigenschaften der MnP-Nanopartikel

Bei den magnetischen Messungen an den MnP Proben wurden Sättigungsmagnetisierung, Koerzitivität und *blocking*-Verhalten untersucht. Dabei wird auf die Größenabhängigkeit dieser Eigenschaften eingegangen.

### 4.7.1 Magnetisierungskurven

Wird die Magnetisierung als Funktion des äußeren Magnetfeldes gemessen, ergeben sich für ferromagnetische Nanopartikel die im folgenden erläuterten Hysteresekurven.

Für die MnP Nanopartikel sind in Abb. 4.29 die Magnetisierungskurven bei den drei Temperaturen 5 K, 50 K und 298 K dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass sich bei tiefen Temperaturen eine Koerzitivität und Hysterese ausbildet.  $H_c$  hat den Wert ( $H_c = 50$  Oe) für  $T = 298$  K und steigt mit sinkender Temperatur über  $H_c = 1\,500$  Oe bei  $T = 50$  K auf  $H_c = 3\,000$  Oe bei  $T = 5$  K an. Dieser Effekt ist ein Hinweis auf superparamagnetisches Verhalten, d.h. bei Raumtemperatur ist die Magnetisierungskurve ähnlich der eines Ferromagneten, ohne jedoch deutlich hysteretisch zu sein. Unterhalb der noch zu bestimmenden *blocking*-Temperatur weisen die Proben ferromagnetische Magnetisierungskurven mit unterschiedlicher Koerzitivfeldstärke auf.

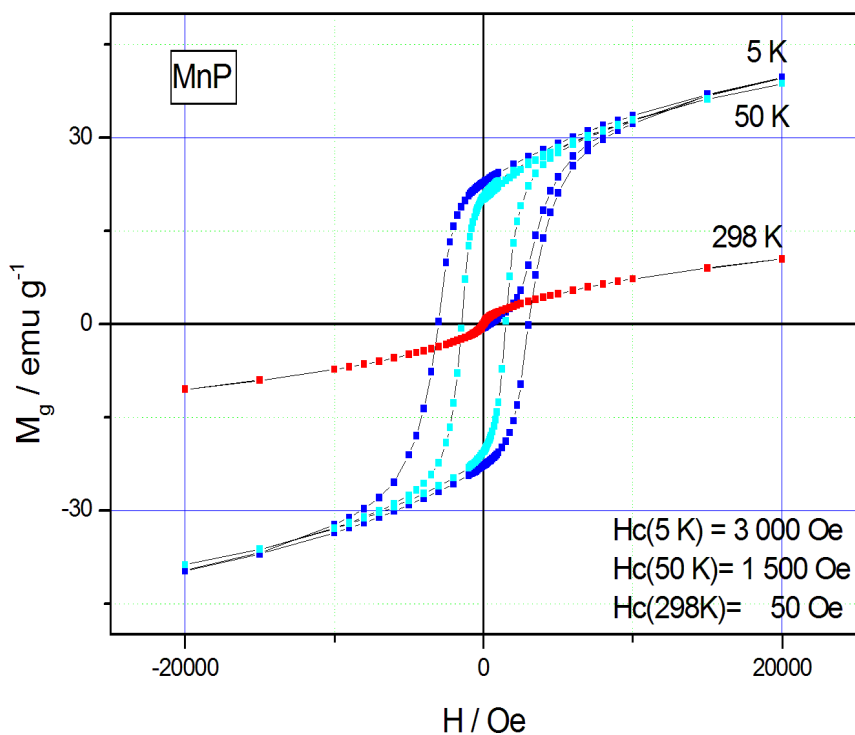


Abb. 4.29: Hysteresekurven von MnP Nanopartikeln.

Die Sättigungsmagnetisierung ist temperaturabhängig und bedeutet die maximal erreichbare Magnetisierung. Für die MnP-Nanopartikel ist die Sättigungsmagnetisierung bei einem äußerem Feld von 20 000 Oe fast erreicht (s. Abb. 4.29 bei  $T = 5, 50$  und  $298$  K).

Trägt man die in Abb. 4.29 gezeigte Koerzitivität  $H_c$  als Funktion der Temperatur auf, so ergibt sich das in Abb.4.30 dargestellte Diagramm. Die Koerzitivität sinkt bei Raumtemperatur auf einen Wert von  $H_c = 50$  Oe, was ein Hinweis auf superparamagnetisches Verhalten ist.

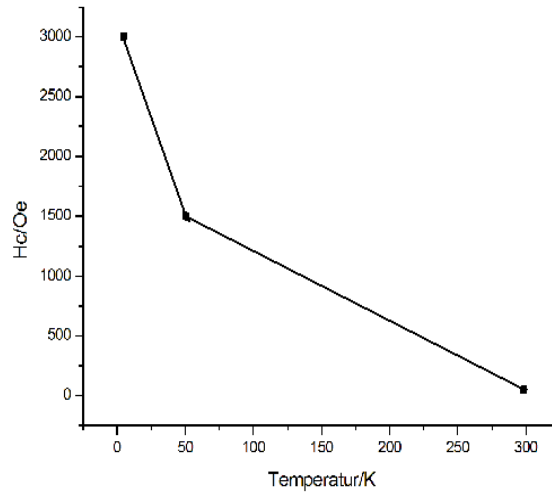


Abb. 4.30: Temperaturabhängigkeit der Koerzitivität  $H_c$ .

Zur Bestimmung der für Superparamagneten charakteristischen *blocking*-Temperatur wurden ZFC- und FC- Magnetisierungsmessungen bei kleinen Magnetfeldern durchgeführt (Abb.4.31).

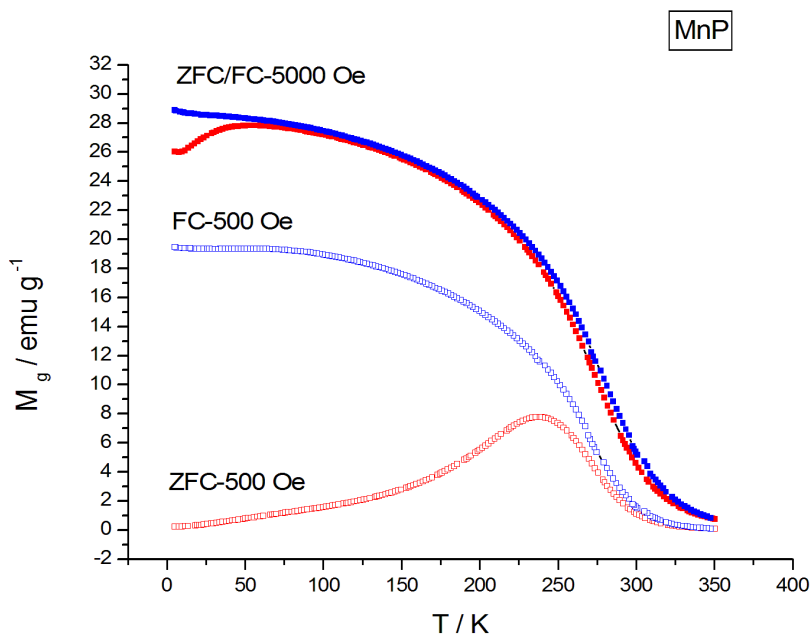


Abb. 4.31: ZFC/FC-Messungen an MnP Nanopartikeln

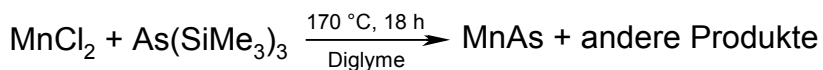
In Abb. 4.31 sind die Ergebnisse einer solchen Messung an MnP Nanopartikeln zusammengefasst. Das Maximum der ZFC-Kurve entspricht der *blocking*-Temperatur, unterhalb derer die freie und



thermisch unterstützte Bewegung der Spins blockiert ist. Die Zufuhr weiterer thermischer Energie oberhalb von  $T_b$  bewirkt eine kontinuierliche Abnahme des Ordnungszustands der magnetischen Spins mit daraus resultierender Abnahme der Magnetisierung. Die *blocking*-Temperatur bei einer Feldstärke von 500 Oe kann man klar bei 240 K bestimmen. Bei höheren Feldern (5 000 Oe) sinkt die *blocking*-Temperatur bis 50 K.

## 4.8 Darstellung und Charakterisierung von MnAs Nanopartikeln

Die Darstellung von Nanopartikeln der Verbindung MnAs erfolgte zunächst ausgehend von den Edukten  $\text{MnCl}_2$  (getrocknet) und  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  im Molverhältnis 1:1. Die Reaktion wurde in dem Lösungsmittel Diglyme geführt und für 18 h auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzt, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Der so gebildete schwarze Niederschlag wurde in Toluol gewaschen. Als Produkt erhält man ein schwarzes Pulver von MnAs. Die beste Ausbeute an MnAs erhält man gemäß folgender Gleichung:



Nur bei diesen Bedingungen ( $170^\circ\text{C}$ , 18 h) wurde MnAs erhalten. Unter dieser Temperaturgrenze ist das Produkt amorph und zeigt keine ferromagnetischen Eigenschaften. Beim Erhitzen über  $170^\circ\text{C}$  oder weiterem Tempern, ist MnAs nicht stabil und es bildet sich elementares Arsen.

Von diesem pulverförmigen Produkt MnAs wurden röntgenographische Pulveraufnahmen angefertigt (s. Abb. 4.32). Eine gute Übereinstimmung wird bei dem Vergleich des gemessenen Diffraktogramms MnAs mit dem berechneten Diffraktogramm des entsprechenden MnAs festgestellt (Abb. 4.32).

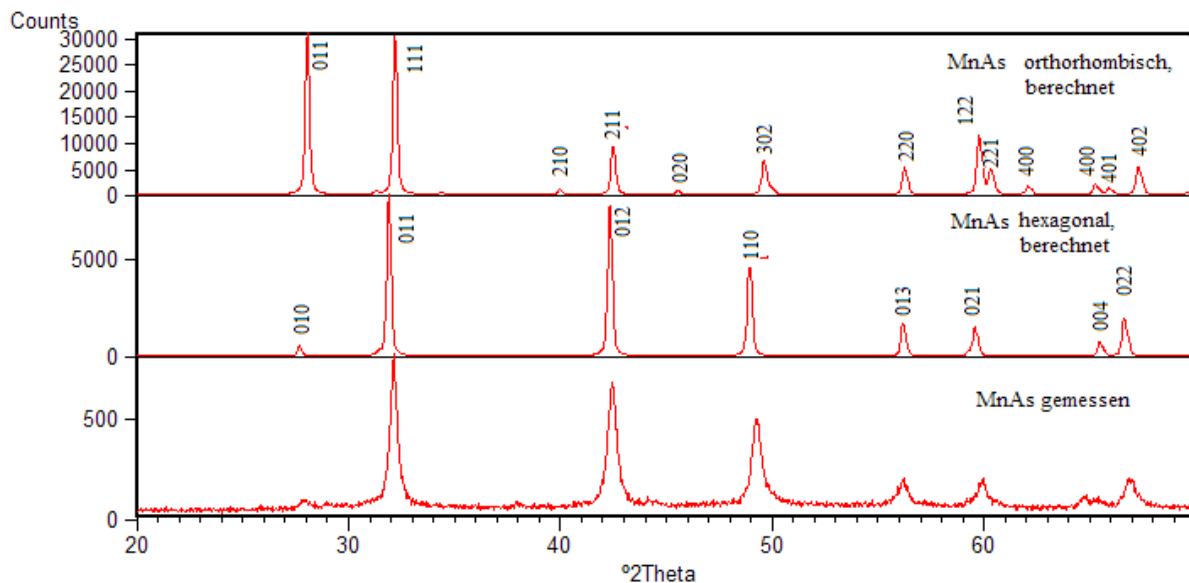


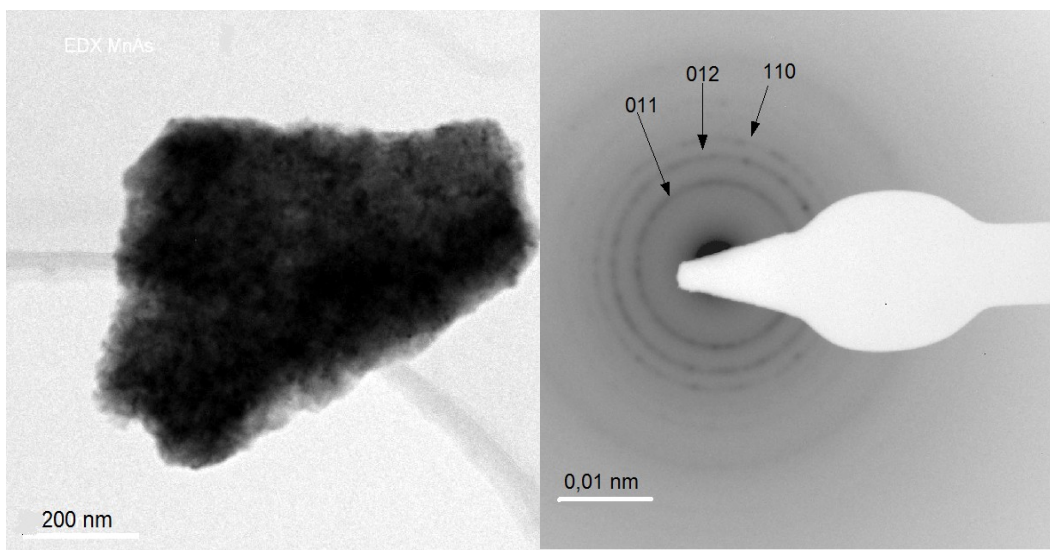
Abb. 4.32: Pulverdiffraktogramm von MnAs (oben-berechnet, unten-gemessen).

MnAs wird hexagonal mit den Gitterkonstanten (ICSD 9497)  $a = 3,72 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,70 \text{ \AA}$  in der Raumgruppe  $P 6_3/mmc$  beschrieben. Für das hier gemessene MnAs sind die folgenden Gitterkonstanten bestimmt worden:  $a = 3,70 \text{ \AA}$ , und  $c = 5,70 \text{ \AA}$ . Die EDX Analyse zeigt die Reinheit von MnAs mit der erwarteten Zusammensetzung (1:1), und daneben ist (wie auch bei MnP) als Verunreinigung weniger als 1% Cl gefunden worden – Reste des Edukts  $MnCl_2$ , die bei der Synthese nicht reagiert haben. Diese Unreinheit ist eine zu kleine Menge und hat keinen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des ganzen Produkts MnAs.

Die Berechnung der Partikelgröße mittels der Debye-Scherrer-Gleichung aus den Halbwertsbreiten hat für die vorliegende Probe von MnAs eine mittlere Partikelgröße von 18 nm ergeben.

#### 4.9 TEM-Untersuchung von MnAs-Nanopartikeln

Eine Charakterisierung mit dem TEM und HRTEM war relativ schwierig, da die Partikel aufgrund ihrer Größe und ihrer magnetischen Eigenschaften beim Kontakt mit dem Elektronenstrahl auf dem TEM-Grid bewegt wurden. Abbildung 4. 33 zeigt eine TEM – Aufnahme von MnAs-Nanopartikeln.



**Abb. 4.33:** TEM-Aufnahme von MnAs Nanopartikeln und Elektronenbeugungsbild.

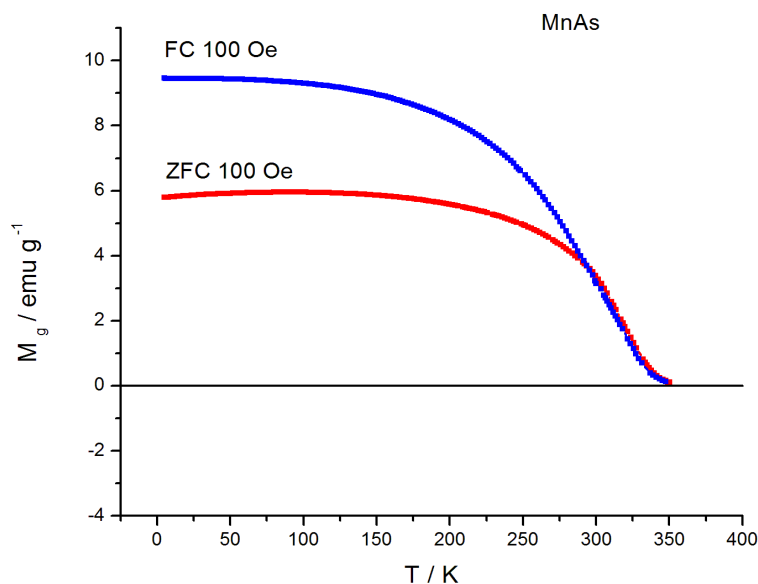
Die MnAs-Probe zeigt runde Agglomerate aus kleinen Kristalliten. Dieses Produkt ist so feinkristallin bzw. nanokristallin, dass die Partikel miteinander verbunden sind und zusammen wachsen. Die Korn- und Partikelgrenzen sind nicht erkennbar und somit können die Partikelgrößen aus solchen TEM-Aufnahmen nicht vermessen werden. Daher konnte kein einzelner Partikel isoliert und damit keine HRTEM-Aufnahme oder Elektronenbeugungsaufnahme an einem einzelnen Partikel gemacht werden. Nur mit Hilfe der Scherrer-Gleichung kann man in diesem Fall die Größe von MnAs-Nanopartikeln berechnen. Hingegen zeigt Abb. 4.33 rechts die Scherrer-Ringe eines gesamten MnAs-Agglomerats.

## 4.10 Magnetische Eigenschaften der MnAs Nanopartikel

Mit Hilfe von magnetischen Messungen an den MnAs Proben wurden die Sättigungsmagnetisierung, die Koerzitivität und das *blocking*-Verhalten untersucht. Dabei wird auf die Größenabhängigkeit dieser Eigenschaften eingegangen.

### 4.10.1 Magnetisierungskurven

An den MnAs-Proben wurden ebenfalls temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen durchgeführt. Zunächst wird dabei das Verhalten bei kleinen Feldern mit  $H = 100$  Oe untersucht. In diesem Zusammenhang wurden ZFC- und FC Messungen durchgeführt. Die sogenannte Blockingtemperatur  $T_b$  lässt sich an einem Maximum im Magnetisierungsverlauf der ZFC-Kurve erkennen. Abbildung 4.34 zeigt das Magnetisierungsverhalten der MnAs-Probe bei einer Feldstärke von 100 Oe in Abhängigkeit von der Temperatur.



**Abb. 4.34:** ZFC und FC – Magnetisierungsmessungen an MnAs Nanopartikeln bei 100 Oe.

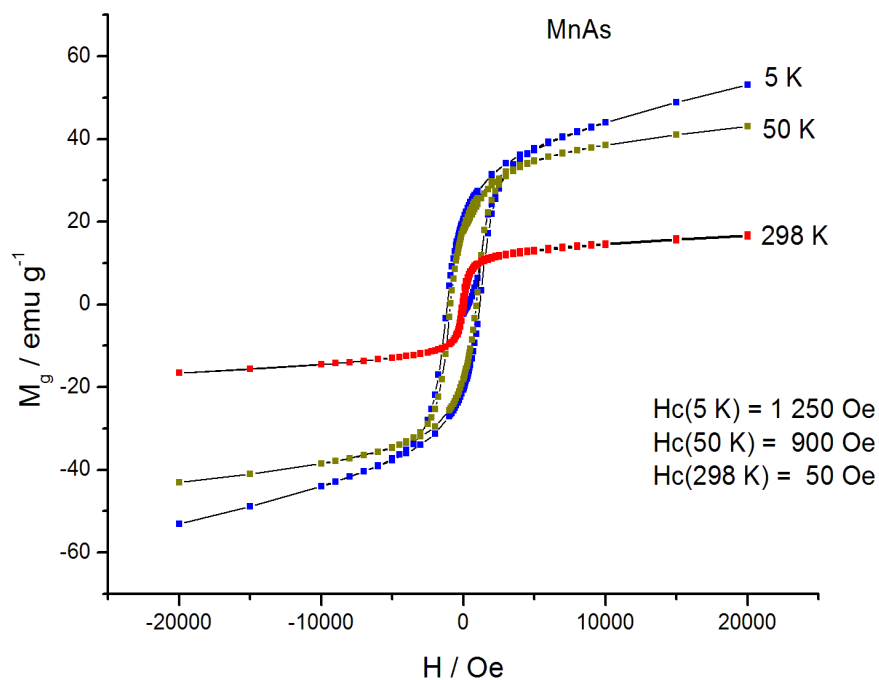
Man erkennt bei steigender Temperatur einen langsamen und schwachen Anstieg der ZFC-Kurve, ganz im Unterschied zum Verlauf und Form der ZFC-Kurve bei kleinen Feldern von MnP. Es ergibt sich dabei ein Maximum der ZFC-Kurve bei  $T = 80$  K. Die gemessene Magnetisierung nimmt daher wieder ab. Die FC-Kurve steigt zu tiefen Temperaturen hin kontinuierlich an, da sich dabei mehr und mehr Spins in Richtung des angelegten Feldes ausrichten und so zur Magnetisierung beitragen. Die Blockingtemperatur eines Nanopartikelsystems lässt sich durch eine temperaturabhängige Magnetisierungsmessung bei kleinen Feldern bestimmen. Kleine Felder bis zu 100 Oe besitzen eine zu kleine Feldenergie um die Anisotropie zu überwinden. Die Anisotropie

energie  $E$  berechnet sich aus dem Produkt  $K \cdot V$ , wobei  $K$  die Anisotropieenergiedichte des Materials und  $V$  das Partikelvolumen ist.  $k_B$  steht für die Boltzmannkonstante. Die Überwindung der Anisotropieenergie findet durch thermische Aktivierung statt, und es gilt nach Cullity<sup>[71]</sup> folgende Gleichung:

$$25 \cdot k_B \cdot T_B = K \cdot V \quad \text{Gl. 4.2}$$

Das Model zur Bestimmung der Blockingtemperatur (Gl.4.2) geht jedoch von nicht wechselwirkenden Partikeln aus.

Abbildung 4.35 zeigt die Hysteresekurven von MnAs bei Temperaturen von 5 K, 50 K und 298 K.



**Abb. 4.35:** Hysteresekurven von MnAs-Nanopartikeln.

Die Messung zeigt kein vollständig superparamagnetisches Verhalten (Tab. 4.4), da bei 298 K eine Koerzitivfeldstärke  $H_c = 50 \text{ Oe}$  (rote Hysterese) erkennbar ist. Die Sättigungsmagnetisierung der Hysteresekurven (Abb.4.35) ist bei einem äußeren Feld von  $20\,000 \text{ Oe}$  fast erreicht. Man kann aber deutlich sehen, dass die Hysteresekurven unterhalb einer Messtemperatur von 298 K eine große Koerzitivfeldstärke zeigen. Die Hysterese-Kurven, die bei 5 K und 50 K gemessen wurden, zeigen eine Koerzitivfeldstärke entsprechend  $1\,250 \text{ Oe}$  (blaue Hysterese) und  $900 \text{ Oe}$  (grüne Hysterese). Die Werte für die Koerzitivfeldstärke von MnAs-Nanopartikeln sind im Vergleich zu Literaturwerten für MnAs Bulk-Materialien<sup>[72]</sup> sehr klein, wie wir es erwartet haben.

Ein Vergleich der Ergebnisse (Tabelle 4.2) von MnP- und MnAs-Nanopartikeln zeigt eine Abhängigkeit zwischen der Partikelgröße und den magnetischen Eigenschaften. Die MnP-Nanopartikel mit der kleinsten Curie-Temperatur (292 K) aus der Reihe MnX ( $X = \text{P, As, Sb}$ ) und

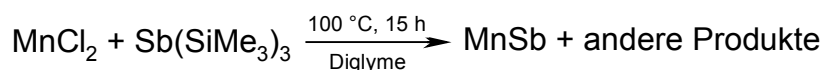
	Partikelgröße (nm)	Koerzitivfeldstärke, (H <sub>c</sub> /Oe)
MnP	12	3000 (5 K) 1500 (50 K) 50 (298 K)
MnAs	18	1250 (5 K) 900 (50 K) 50 (298 K)

**Tabelle 4.2:** Der Vergleich der magnetischen Eigenschaften von MnP und MnAs.

auch der kleinsten Partikelgröße zeigen eine relativ größere Koerzitivfeldstärke als die MnAs-Nanopartikel. Die Hysteresekurven (Abb 4.29 und Abb. 4.35) bei tiefen Temperaturen (5 K) zeigen einen Unterschied bei der Koerzitivfeldstärke von 1750 Oe. Das ist ein klares Zeichen von „schwächerem“ Ferromagnetismus von MnAs-Nanopartikeln im Vergleich zu den MnP-Nanopartikeln der vorliegenden Arbeit.

#### 4.11 Darstellung und Charakterisierung von MnSb Nanopartikeln

Die Verbindung MnSb bildet sich beim Einsatz der Edukte MnCl<sub>2</sub>(getrocknet) und Sb(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> im Verhältnis 1:1 bei einer Temperatur von 100 ° C und einer Reaktionsdauer von 15 h.



Im Vergleich zu der Synthesetemperatur von MnP (190°C) bildet sich MnSb schon bei 100°C vollständig als schwarzes Pulver mit starken magnetischen Eigenschaften aus. Da Sb(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sehr luft- und lichtempfindlich (wie auch P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ist, wurde die Reaktion unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Bei niedrigeren Temperaturen (unter 100°C) bildet sich ein amorphes Produkt, eine um wenige Grad höhere Temperatur führt zur Zersetzung von MnSb, so dass sich elementares Sb bildet.

Gute Übereinstimmung wird beim Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit dem berechneten Diffraktogramm von MnSb festgestellt (Abb. 4.36). MnSb ist hexagonal mit den Gitterkonstanten (ICSD 54 266) a = 4,14 Å, c = 5,78 Å und kristallisiert in der Raumgruppe P 6<sub>3</sub>/mmc. Für das hier hergestellte MnSb sind die folgenden Gitterkonstanten bestimmt worden: a = 4,10 Å und c = 5,70 Å. Die EDX Analyse zeigt die Reinheit von MnSb mit der erwarteten Zusammensetzung (1:1) und einer geringen Verunreinigung (s. Abb. 4.36 ) von elementarem Sb. Elementares Antimon wurde bei allen Proben von MnSb in wechselnden Mengen gefunden.

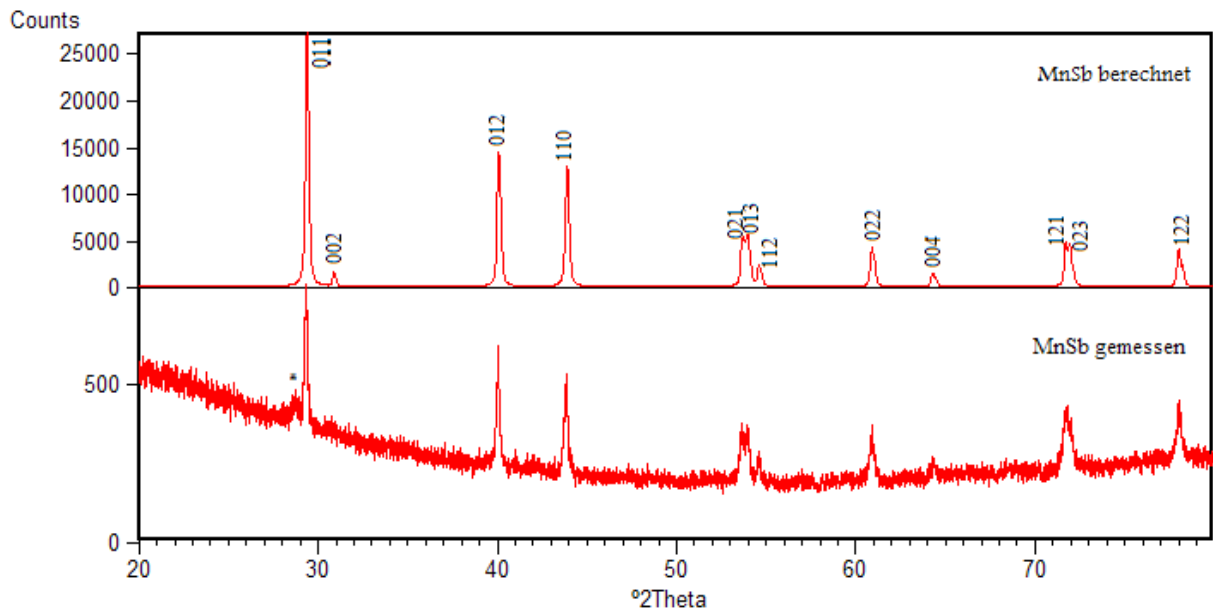


Abb. 4.36: Pulverdiffraktogramme von MnSb-berechnet und gemessen(\*- Sb).

Die Berechnung der Partikelgröße mittels der Scherrer-Gleichung aus den Halbwertbreiten hat für die vorliegende Probe MnSb eine mittlere Partikelgröße von 29 nm ergeben.

#### 4.12 TEM-Untersuchung von MnSb Nanopartikeln

Der starke ferromagnetische Charakter der MnSb-Probe beeinträchtigt das Arbeiten mit der Elektronenmikroskopie nur wenig. Der Elektronenstrahl wurde nur etwas von der Probe abgelenkt. Im Elektronenmikroskop zeigt das Material einen heterogenen Aufbau, der aus drei auffälligen Phasen besteht: nanokristallines Material, das laut EDX-Analyse aus MnSb besteht (Abb. 4.37), reines, amorphes Sb (Abb. 4.40 links) und Kristalle in Form hexagonaler Platten (Abb. 4.38 und Abb.4.40 rechts). Diese Kristalle sind laut EDX MnSb.

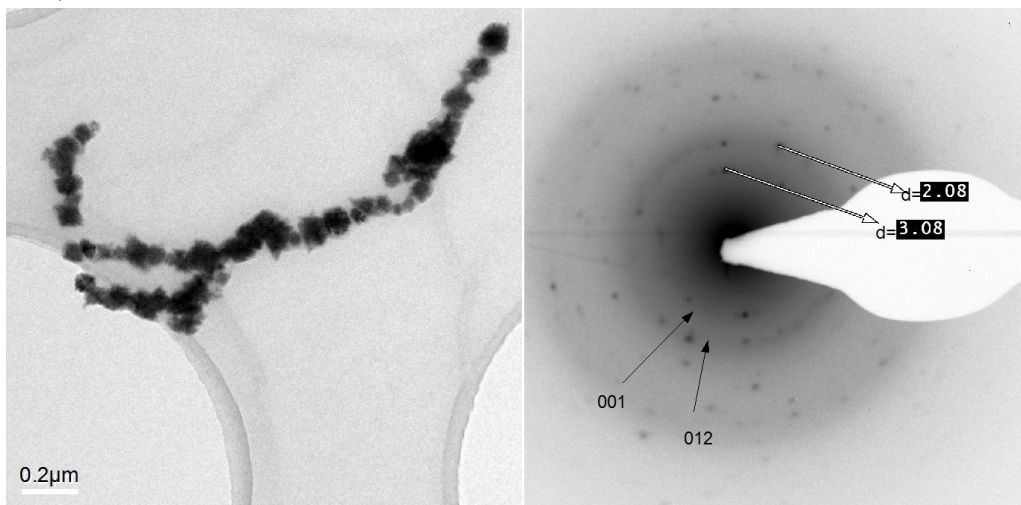
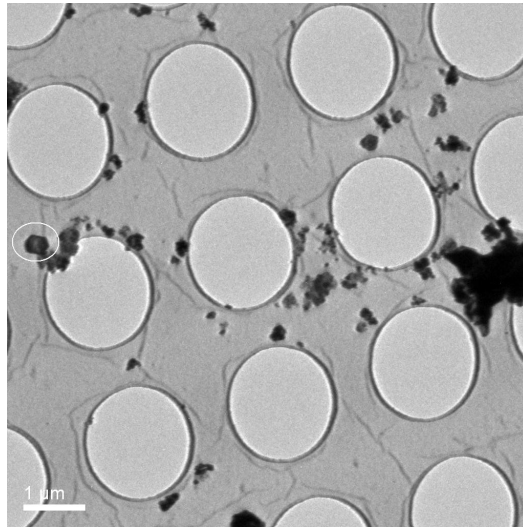
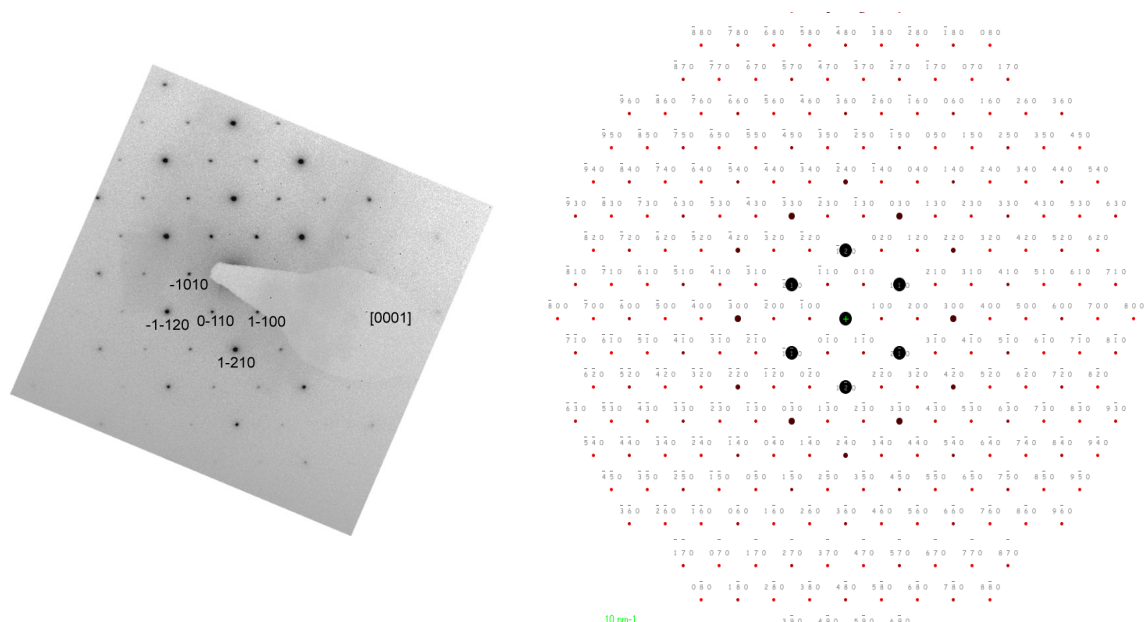


Abb. 4.37: TEM-Aufnahme (links) und Elektronbeugung (rechts) von MnSb-Nanopartikeln.

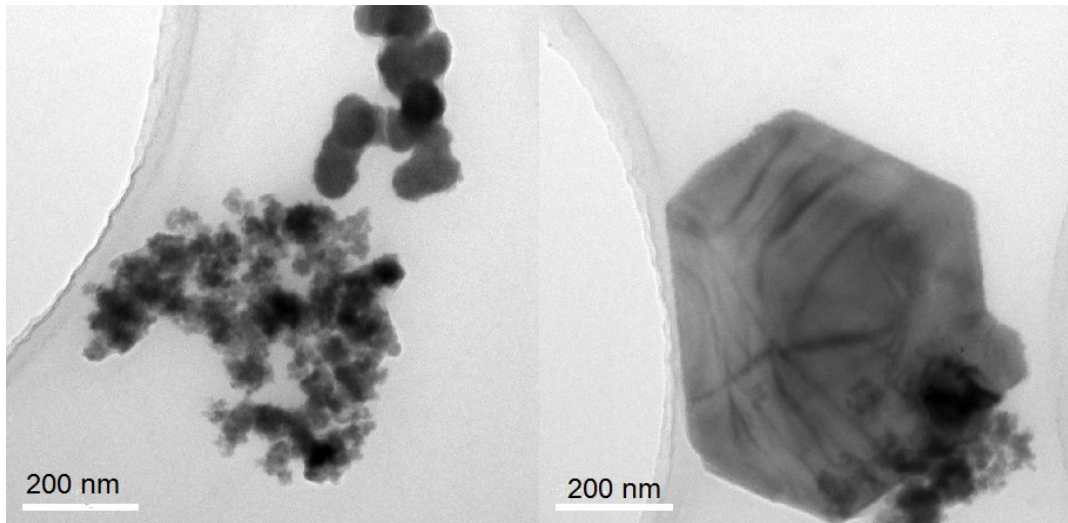


**Abb. 4.38:** Kristalle in Form hexagonaler Platten von MnSb (Der Kristall ist hier eingekreist).

Die TEM-Aufnahme von MnSb (Abb.4.37) zeigt, dass in den meisten Fällen Korn- und Primärpartikelgrenzen aufgrund eines ausgeprägten Kontrastes sehr gut erkennbar sind, und somit die Partikelgrößen aus solchen TEM-Aufnahmen vermessen werden können. Partikel mit erkennbaren Korngrenzen wurden der Länge und der Breite nach vermessen. Bei dieser Probe MnSb, wurden Partikel von 12 nm bis 40 nm Durchmesser beobachtet. Die ausgemessenen d-Werte stimmen gut mit denen von MnSb nach ICSD 54 266 überein. Eine Zonenachse zeigt hexagonale Symmetrie. Die Aufnahmen sind unter Annahme des hexagonalen Kristallsystems indizierbar (Abb.4.38 und Abb.4.39).



**Abb. 4.39:** Indizierte Beugungsaufnahme (links) und Simulation entlang  $\langle 0,0,0,1 \rangle$ .



**Abb. 4. 40:** TEM-Aufnahme mit Bereichen von Sb (links) und Kristallen in Form hexagonaler Platten von MnSb (rechts).

Schon das Pulverdiffraktogramm von MnSb (Abb. 2.36) zeigt bei  $2\theta = 28,70$  schwach den Hauptreflex von elementarem Sb. Diese Verunreinigung wurde auch bei TEM-Aufnahmen beobachtet (s. Abb. 4.40 links). Die Aufnahme zeigt teilweise runde Agglomerate aus kleinen Kristallen MnSb, aber man kann auch große Partikel von amorphem Sb beobachten. Die dritte auffällige Phase (Abb.4.40 rechts), die bei dieser Probe beobachtet wurde, besteht aus großen, gut ausgebildeten Kristallen in Form hexagonaler Platten. Letztere sind laut EDX-Analyse MnSb.

### 4.13 Magnetische Eigenschaften der MnSb-Nanopartikel

Für die MnSb-Nanopartikel sind in Abb. 4.41 die Magnetisierungskurven bei den drei Temperaturen 5 K, 50 K und 298 K dargestellt. Der stärkste Ferromagnet (nach  $T_c$ ) aus der Reihe MnX (X = P, As, Sb) mit der höchsten Curie-Temperatur ( $T_c = 600$  K) zeigt, wie wir erwartet haben, Hysteresekurven mit kleiner Koerzitivität nicht nur bei tieferen Temperaturen. Alle drei Hysteresekurven haben die gleiche Form und liegen nahe beieinander.  $H_c$  beträgt 200 Oe für  $T = 298$  K und steigt etwas mit sinkender Temperatur auf  $H_c = 400$  Oe für  $T = 50$  K und  $T = 5$  K. Unterhalb der noch zu bestimmenden *blocking*-Temperatur weisen die Proben ferromagnetische Magnetisierungskurven mit endlicher Koerzitivfeldstärke auf.

Für die MnSb-Nanopartikel ist die Sättigungsmagnetisierung bei einem äußeren Feld von 10 000 Oe fast erreicht (s. Abb. 4.41 bei  $T = 5, 50$  und 298 K). Die Beschreibung der Größenabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von Partikeln kann beispielsweise über das *core-shell* Modell berechnet werden.



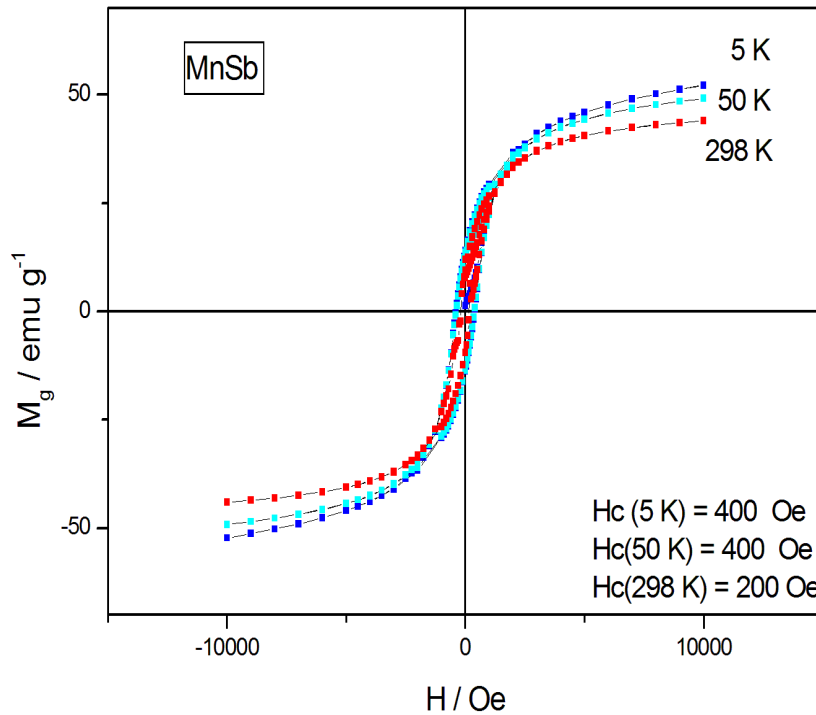


Abb. 4.41: Hysteresekurven von MnSb-Nanopartikeln.

Zur Bestimmung der für Superparamagneten charakteristischen *blocking*-Temperatur wurden ZFC- und FC-Magnetisierungsmessungen bei kleinen Magnetfeldern durchgeführt. In Abb. 4.42 sind die Ergebnisse einer solchen Messung an MnSb Nanopartikeln zusammengefasst.

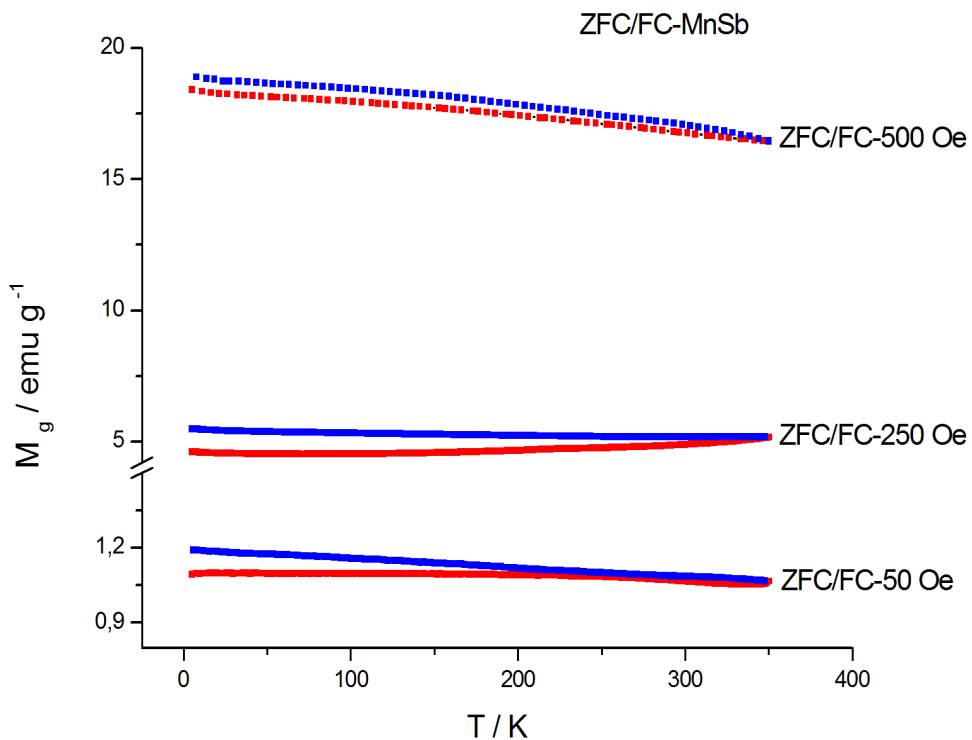


Abb. 4.42: ZFC und FC – Magnetisierungsmessungen von MnSb-Nanopartikeln.

Zunächst wurde dabei das Verhalten bei Feldern von 50 Oe, 250 Oe und 500 Oe untersucht. In diesem Zusammenhang wurden ZFC- und FC-Messungen durchgeführt. Eine *blocking*-Temperatur bei diesen Bedingungen ist nicht erkennbar. Es ergibt sich kein typisches Maximum der ZFC-Kurven bei allen drei Feldern. Dieser Effekt ist ein Hinweis auf bereits vorherrschendes ferromagnetisches Verhalten.

	$T_c/K$	$K_{eff}/\text{erg/cm}^3$	$H_c/\text{Oe}$
MnP Nanopartikel (d = 12 nm)	-	5,8*10 <sup>6</sup> (5 K) 2,8*10 <sup>6</sup> (50 K)	3000 (5K) 1500 (50 K) 50 (298 K)
MnAs Nanopartikel (d = 18 nm)	-	3,1*10 <sup>6</sup> (5 K) 1,8*10 <sup>6</sup> (50 K)	1250 (5 K) 900 (50 K) 50 (298 K)
MnSb Nanopartikel (d = 29 nm)	-	-	400 (5 K) 400 (50 K) 200 (298 K)
MnP Nanostäbe <sup>[39]</sup> (l = 16 nm, d = 8 nm)	-	-	5000 (15 K)
MnP Nanopartikel <sup>[40]</sup> (d = 6,7 nm)	-	4,7*10 <sup>6</sup> (10 K) (Partikel) 3,5*10 <sup>6</sup> (10 K) (Drähte)	5000 (5 K) 1500 (50 K) - (300 K)
MnP bulk <sup>[36,74]</sup>	292	10*10 <sup>6</sup> (47 K)	1700 (10 K) 1500 (150 K) 50 (300 K)
MnAs bulk <sup>[37,75]</sup>	307	11,9*10 <sup>6</sup> (77 K) 5,6*10 <sup>6</sup> (314 K)	433 (RT)
MnSb bulk <sup>[38,76,77]</sup>	600	5,3*10 <sup>6</sup> (0 K) 12,9*10 <sup>5</sup> (300 K) 6,8*10 <sup>5</sup> (380 K)	230 (RT)

**Tabelle 4.3:** Vergleich magnetischer Eigenschaften von Nanopartikeln und bulk MnX (X = P, As, Sb).

Man beobachtet für die bulk-Phasen eine klare Senkung (Tabelle 4.3) der Koerzitivität bei steigender Curie-Temperatur in der folgenden Reihe MnP→MnAs→MnSb. Bei den MnP-Nanopartikeln wurde eine Koerzitivfeldstärke von 3 000 Oe (5 K) gemessen, ein erheblicher Unterschied vom 2 600 Oe im Vergleich mit MnSb bei gleicher Messung unter gleichen Bedingungen (5 K). Einen Unterschied (Tabelle 4.3) beobachtet man zwischen nanoskaligem MnX (X = P, As, Sb) und bulk-Materialien mit gleichen Verbindungen, eine klare Abhängigkeit von Partikelgröße (Form) und Koerzitivfeldstärke: z. B. die Koerzitivfeldstärke von MnP-Nanopartikeln bei 5 K beträgt 3000 Oe. Sie ist bei gleicher Messung fast doppelt so hoch wie bei bulk-MnP.

Anders ist die Situation bei MnSb-Nanopartikeln und bulk-MnSb. Die Koerzitivfeldstärke ist fast gleich (200 Oe und 230 Oe). Das bedeutet, daß die magnetischen Eigenschaften von MnSb in diesem Fall unabhängig sind von der Partikelgröße und -form und unterschiedlichen Anisotropiekonstanten. MnSb zeigt stabiles ferromagnetisches Verhalten. Betrachtet man die Ergebnisse der Berechnungen der Anisotropiekonstanten, kann man keinen großen Unterschied zwischen Nanopartikeln und Bulk-Materialien erkennen. Die Anisotropiekonstante  $K_{eff}$  sinkt bei Bulk-Materialien in der Reihe: MnAs > MnP > MnSb, während in unserem Fall gilt  $K_{eff}(\text{MnP}) > K_{eff}(\text{MnAs})$ .

Für MnSb-Nanopartikel kann man keine Anisotropiekonstante errechnen, weil MnSb kein superparamagnetisches Verhalten zeigt, und seine blocking-Temperatur nicht zu erkennen ist. Daraus folgt, daß die Anisotropiekonstante für teilweise geordnete Nanopartikel etwas kleiner ist als für geordnetes MnX-Volumenmaterial, wie erwartet. Die Anisotropiekonstanten wurden durch das Stoner-Wohlfahrt-Modell (SWM)<sup>[40]</sup> berechnet. Das Modell beschreibt den Ummagnetisierungsprozeß in einer ferromagnetischen, dünnen Schicht mit uniaxialer Anisotropie. Dabei handelt es sich um ein ideales Ein-Domänen-Teilchen, d.h. die Magnetisierung ist in der ganzen Schicht einheitlich in der Schichtebene ausgerichtet.

Weitere in Frage kommende Ursachen für die verminderte effektive Anisotropiekonstante können genannt werden: einen Beitrag zu der effektiven Anisotropieenergiedichte durch die Oberflächenanisotropie kann durch beobachtete Gitteraufweitung und -relaxation Einfluß auf die  $K_{eff}$  der Nanopartikel nehmen. Eine niedrige Anisotropiekonstante der Nanopartikel scheint auf den ersten Blick im Widerspruch zu dem erhöhten Bahnmoment zu stehen.

#### 4.14 Zusammenfassung zu MnX-Nanopartikeln (X = P, As, Sb)

An den erhaltenen MnX (X = P, Sb, As) Nanopartikeln wurden allgemeine magnetische Eigenschaften wie das Hystereseverhalten, Sättigungsmagnetisierungen und ZFC-FC- Magnetisierungsmessungen durchgeführt. Darüber hinaus wurde Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenstrukturanalyse zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften verwendet. Die wesentlichen Ergebnisse aus den Experimenten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- *Die Zugabe von  $P(\text{SiMe}_3)_3$ ,  $As(\text{SiMe}_3)_3$ ,  $Sb(\text{SiMe}_3)_3$  zu  $MnCl_2$  führt bei einem bestimmten Molverhältnis und einer optimierten Reaktionstemperatur zur Bildung von MnP, MnAs und MnSb-Nanopartikeln.*
- *Die fertigen Produkte MnP, MnAs und MnSb sind nicht luftempfindlich und lassen sich gut weiter analysieren.*
- *Die Übereinstimmung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Nanopartikel mit den Literaturwerten (Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe) ist sehr gut.*
- *Die Nanopartikel von MnP und MnAs zeigen superparamagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur und bei kleinen Feldern, Nanopartikel von MnSb zeigen ebenso bei Raumtemperatur schwachen Ferromagnetismus und ein Koerzitivfeld von  $H_c = 200$  Oe.*

## 4.15 Experimenteller Teil

### 4.15.1 Arbeitsmethoden und Geräte

Alle Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre, in Abwesenheit von Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit, durchgeführt. Dazu wurden die benutzten Schlenkkolben unter Vakuum ausgeheizt und mit Argon mehrmals gespült. Alle eingesetzten Lösungsmittel sind frisch absolutiert. Lösungen werden mit Einwegspritzen, Kanülen und Septen in die Reaktionslösungen getropft. Die Edukte und Produkte werden im Vakuum von  $10^{-2}$  mbar für mehrere Stunden getrocknet.

#### Pulverdiffraktometrie

Das System besteht aus einem Generator PW 17, dem Goniometer PW mit Steuerungseinheit PW 1710 und einem Detektor PW 17 mit dem Monochromator PW 17. Co@Cellulose und Co@Amylose wurden mit Hilfe einer Molybdän-Feinfokusröhre vermessen ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$  ( $\text{Mo}_{K\alpha}$ ) (im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg) und MnP, MnSb und MnAs Nanopartikel wurden mit Hilfe einer Kupfer-Feinfokusröhre vermessen. Die Wellenlängen der Röntgenstrahlung sind  $\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$  (am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin).

#### Transmissionselektronenmikroskopie

In dieser Arbeit wurde ein Transmissionselektronenmikroskop vom Typ Philips CM30 Twin (LaB<sub>6</sub>-Kathode) 300 kV, Gatan CCD-Camera und Thermo NSS-EDX-System (Ge-Detektor) verwendet. Als Probenträger wurden Quantifoil-Netze (Cu-Träger) verwendet.

#### SQUID-Magnetometer

Alle Magnetischen Messungen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe eines Superconducting-Quantum-Interference-Device-(SQUID)-Magnetometer (Schematische Darstellung eines SQUID – Magnetometers – s. Abb. 3.2 und Abb. 3.3)(Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg) gemessen.

### 4.15.2 Chemikalien

#### Gase

Argon (0,5-0,8 ppm O<sub>2</sub>, Messer-Griesheim). Weitere Reinigung war nicht notwendig.

## Lösungsmittel

THF	Trocknung über $\text{CaH}_2$ , Destillation
Toluol	Trocknung über Na, Destillation
Diethylether	Trocknung über Na/K-Legierung, Destillation
Diglyme	Trocknung über Na, Destillation
DME	Trocknung über Na, Destillation

## Flüssige Reagenzien

$\text{Li}[\text{Et}_3\text{BH}]$	Fa. Sigma Aldrich
$\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$	Fa. Acros Organics
$\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$	synthetisiert (s.Seite 73)
$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$	synthetisiert (s.Seite 74)
$\alpha$ -Amylase	Fa. Sigma Aldrich

## Feststoffe

$\text{CoCl}_2$	Fa. Sigma Aldrich
Cellulose	Fa. Sigma Aldrich
Amylose	Fa. Sigma Aldrich
$\text{MnCl}_2$	Fa. Acros Organics

### 4.15.3 Synthesevorschriften

#### *Synthese von $\text{Co}@$ Cellulose (im Molverhältnis 2:1)*

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,4 g (3,0807 mmol)  $\text{CoCl}_2$  und 0,2 g (1,5403 mmol) Cellulose in 20 ml in einer 0,5 M NaOH Lösung und 20 ml d. $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt und für 3 h auf 100°C erhitzt, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Zwischenprodukt erhält man  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Co}(\text{O-Cellulose})_2$  als ein hellrosa Pulver. Das erhaltene rosafarbene Pulver wurde bis zum neutralen pH-Wert gewaschen und danach getrocknet, mit dem Überschuss einer Lösung von 10 ml  $\text{Li}[\text{Et}_3\text{BH}]$  reduziert, wobei man nc- $\text{Co}@$ Cellulose mit durchschnittlich 5 nm großen Partikeln von fcc-Co erhält ( $\text{Co}@$ Cellulose wurde zu einem schwarzfarbenen Pulver).

### *Synthese von Co@Cellulose (im Molverhältnis 1:1)*

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,3 g (2,3105 mmol)  $\text{CoCl}_2$  und 0,3 g (2,3105 mmol) Cellulose in 20 ml in einer 0,5 M NaOH Lösung und 20 ml d.  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt und für 3 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Zwischenprodukt erhält man  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Co}(\text{O-Cellulose})_2$  als ein hellrosa Pulver. Das erhaltene rosafarbene Pulver wurde bis zum neutralen pH-Wert gewaschen und danach getrocknet, mit dem Überschuss einer Lösung von 10 ml  $\text{Li}[\text{Et}_3\text{BH}]$  reduziert, wobei man nc-Co@Cellulose mit durchschnittlich 5 nm großen Partikeln von fcc-Co erhält.

### *Synthese von Co@Cellulose (im Molverhältnis 1:2)*

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,2 g (1,5403 mmol)  $\text{CoCl}_2$  und 0,4 g (3,0806 mmol) Cellulose in 20 ml in einer 0,5 M NaOH Lösung und 20 ml d.  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt und für 3 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Zwischenprodukt erhält man  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Co}(\text{O-Cellulose})_2$  als ein hellrosa Pulver. Das erhaltene rosafarbene Pulver wurde bis zum neutralen pH-Wert gewaschen und danach getrocknet, mit dem Überschuss einer Lösung von 10 ml  $\text{Li}[\text{Et}_3\text{BH}]$  reduziert, wobei man nc-Co@Cellulose mit durchschnittlich 5 nm großen Partikeln von fcc-Co erhält.

### *Synthese von Co@Amylose (im Molverhältnis 2:1)*

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0,25 g (1,925 mmol)  $\text{CoCl}_2$  und 0,1 g (0,963 mmol) Amylose in 20 ml in einer 0,5 M NaOH Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt und für 3 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Zwischenprodukt erhält man  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Co}(\text{O-Amylose})_2$  als ein hellrosa Pulver. Das erhaltene rosafarbene Pulver wurde bis zum neutralen pH-Wert gewaschen und danach getrocknet, mit dem Überschuss einer Lösung von 10 ml  $\text{Li}[\text{Et}_3\text{BH}]$  reduziert, wobei man bei Raumtemperatur 15 h rühren lässt. Man erhält nc-Co@Amylose mit durchschnittlich 3 nm großen Partikeln von fcc Co (Co@Amylose wurde zu einem schwarzfarbenen Pulver). Zu dem schwarzfarbenen Pulver wird unter Rühren 1 ml  $\alpha$ -Amylase zugetropft. Der Prozess wurde bei  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt. Leider wurde nach der enzymatischen Spaltung der Amylose nur  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (s. Abb.4.19) erhalten.

### *Synthese von MnP Nanopartikeln*

Zu einer Lösung von 0,117 g (0,927 mmol)  $\text{MnCl}_2$  (getrocknet) in 35 ml Diglyme werden unter Rühren 0,267 ml (0,927 mmol)  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  zugetropft, nach 20 h Erhitzen zunächst auf  $190^\circ\text{C}$  unter Rückfluß, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Flüssigkeitsanteil wird abgetrennt und als Produkt erhält man MnP als ein schwarzes, ferromagnetisches Pulver.

Alle Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre, in Abwesenheit von Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit, durchgeführt. Dazu wurden die benutzen Schlenkkolben unter Vakuum ausgeheizt und mit Argon mehrmals gespült. Diglyme wurde frisch absolutiert.  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  wurde mit Einwegspritzen, Kanülen und Septen in die Reaktionslösung getropft. Das so erhaltene schwarze Pulver MnP wurde im Vakuum von  $10^{-2}$  mbar für mehrere Stunden getrocknet. Das Auswerteprogramm X-Ray powderdiffraction, software Firma PhilipsAnalytical B.V.-Almelo, Datenversion:1.0.0.0 erlaubt den Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms mit den Literaturwerten (Positionen und Intensitäten der Beugungsreflexe) der in der elektronischen ICSD Datei enthaltenen Phasen.

### *Synthese von MnAs Nanopartikeln*

Zu einer Lösung von 0,103 g (0,82 mmol)  $\text{MnCl}_2$  (getrocknet) in 30 ml Diglyme werden unter Rühren 0,17 ml (0,82 mmol)  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  zugetropft, nach 18 h Erhitzen zunächst auf  $170^\circ\text{C}$  unter Rückfluß, danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Flüssigkeitsanteil wird abgetrennt und als Produkt erhält man MnAs als ein schwarzes Pulver.

Alle Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Diglyme wurde frisch absolutiert.  $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$  wurde mit Einwegspritzen, Kanülen und Septen in die Reaktionslösung getropft. Das so erhaltene schwarze Pulver MnAs wurde im Vakuum von  $10^{-2}$  mbar für mehrere Stunden getrocknet.

### *Synthese von $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$* <sup>[73]</sup>

Zur einer Suspension von 7 g (93,43 mmol) Arsen (unter Argonatmosphäre) in 120 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man bei  $85^\circ\text{C}$  langsam im Laufe von mehreren Stunden unter heftigem Rühren eine aus 5,71 g (146 mmol) und 4,09 g (178 mmol) dargestellte, flüssige Kalium-Natrium-Legierung. Zur möglichst weitergehenden Umsetzung wird der Ansatz 60 h unter Rückfluß erwärmt. Dann tropft man langsam 41,65 g (384 mmol) Chlortrimethylsilan hinzu und rührt nochmals 24 h bei Zimmertemperatur. Der dunkle Niederschlag wird abfiltriert und mit mindestens 100 ml 1,2-Dimethoxyethan sorgfältig ausgewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels sowie des überschüssigen Chlortrimethylsilan wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Sdp.: 58-62 °C  $10^{-2}$  mbar, farblose, oxydations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit,  $\delta$  ( $^1\text{H-NMR}$  – 250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 0,25 ppm) und  $\delta$  ( $^{13}\text{C-NMR}$  – 62,9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 4,56 ppm)

### *Synthese von MnSb Nanopartikeln*

In einen 100 ml Schlenkkolben werden 0,31 g (2,463 mmol)  $\text{MnCl}_2$  (getrocknet) in 35 ml Diglyme gerührt und unter Argon 0,6 ml (2,463 mmol)  $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$  zugetropft, nach 15 Stunden auf 100°C Erhitzen zunächst unter Rückfluß und danach schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Flüssigkeitsanteil wird abgetrennt. Als Produkt erhält man MnSb als ein schwarzes Pulver.

### *Synthese von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ <sup>[73]</sup>*

Zu einer Suspension von 8 g (73,5 mmol) Antimon (unter Argonatmosphäre) in 120 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man bei 85°C langsam im Laufe von mehreren Stunden unter heftigem Rühren eine aus 4,3 g (110 mmol) und 2,5 g (111 mmol) dargestellte, flüssige Kalium-Natrium-Legierung. Zur möglichst weitergehenden Umsetzung wird der Ansatz 130 h unter Rückfluß erwärmt.

Dann tropft man langsam 31,8 g (251 mmol) Chlortrimethylsilan hinzu und rührt nochmals 48 h bei Zimmertemperatur. Der dunkle Niederschlag wird abfiltriert und mit mindestens 100 ml 1,2-Dimethoxyethan sorgfältig ausgewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels sowie des überschüssigen Chlortrimethylsilan wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Sdp.: 55-56 °C  $10^{-2}$  mbar, farblose, oxydations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit,  $\delta$  ( $^1\text{H-NMR}$  – 250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 0,42 ppm) und  $\delta$  ( $^{13}\text{C-NMR}$  – 62,9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 5,71 ppm).



## 4.16 Summary

The synthesized nanocomposites Co@Cellulose and Co@Amylose as well as the nanoparticles of MnX (X = P, Sb, As) were investigated concerning their magnetic properties such as hysteresis and ZFC-FC-magnetization. Furthermore Transmission Electron Microscopy and X-ray Powder Diffraction were performed to characterize the structure and the chemical properties of the nanostructures. The most important results of these experiments can be summarized as follows:

### I. Co@Cellulose, Co@Amylose

- The nanocomposites of Co@Cellulose (d = 3-6 nm) and Co@Amylose (d = 2-4 nm) could be obtained by immobilization of CoCl<sub>2</sub> on polysaccharide fibrils followed by reduction of Co(II) to Co(0) on the substrate.
- Enzymatic degradation of Amylose by  $\alpha$ -Amylase leads to the formation of pure nanoscale Co(OH)<sub>2</sub>.
- Co@Cellulose exhibits superparamagnetic behaviour in the presence of small magnetic fields with a blocking temperature of 160 K. For H > 2000 Oe a transition to a strongly interacting system of magnetic nanoparticles showing frustration effects could be observed .
- At low temperatures ferromagnetic ordering of the superspins occurs which can probably be attributed to ferromagnetic exchange interactions (Superferromagnetism).
- Co@Amylose exhibits -according to the smaller particle size compared to Co@Cellulose- a smaller saturation magnetization and a lower blocking temperature of 120 K. At high magnetic fields it exhibits noticeably weaker coupling phenomena and only low ferromagnetic order at low temperatures.

### II. MnX (X = P, Sb, As) Nanoparticles

- The addition of certain amounts of P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, As(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and Sb(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> to MnCl<sub>2</sub> at appropriate temperatures leads to the formation of MnP, MnAs and MnSb nanoparticles.
- As-synthesized MnP, MnAs and MnSb are not air-sensitive and can further be characterized

- The accordance of the corresponding X-ray Powder Diffraction patterns (intensity and positions of the reflexions) with data presented in the literature is very good.
- The nanoparticles of MnP and MnAs show superparamagnetic behaviour at room temperature and at low magnetic fields whereas nanoparticles of MnSb exhibit a weak ferromagnetic behaviour with a coercive field strength of  $H_C = 200$  Oe.

## 4.17 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1.1:</b>	Verfahren der magnetischen Datenspeicherung.....	8
<b>Abbildung 2.1:</b>	Blochwandbewegungen bei Magnetisierung <sup>[12]</sup> .....	10
<b>Abbildung 2.2:</b>	Geschlossene Hysteresekurve und Neukurve eines ferromagnetischen Materials <sup>[13]</sup> .....	11
<b>Abbildung 2.3:</b>	Die reziproke Darstellung von $\chi$ als Funktion der Temperatur T.( <b>a</b> -diamagne- tisch; <b>b</b> -ferromagnetisch; <b>c</b> -paramagnetisch; <b>d</b> -antiferromagnetisch;).....	15
<b>Abbildung 2.4:</b>	Spinorientierung bei den einzelnen Werkstoffklassen <sup>[17]</sup> .....	17
<b>Abbildung 2.5:</b>	a) ferromagnetisches System bei $T < T_B$ ; b) superparamagnetisches System $T \geq T_B$ <sup>[18]</sup> .....	18
<b>Abbildung 2.6 :</b>	Prinzip zur Messung von ZFC- und FC-Kurven <sup>[20]</sup> .....	19
<b>Abbildung 3.1:</b>	Bragg-Bedingung für Beugung an parallelen Netzebenen <sup>[21]</sup> .....	20
<b>Abbildung 3.2:</b>	Schematische Darstellung eines SQUID (links) mit charakteristischen $U(\Phi)$ - Kennlinien (rechts). .....	21
<b>Abbildung 3.3:</b>	Schematische Darstellung eines SQUID – Magnetometers <sup>[23]</sup> .....	22
<b>Abbildung 4.1:</b>	TEM-Aufnahme eines Co-Drahtes in einem Tabakmosaikvirus <sup>[25]</sup> .....	23
<b>Abbildung 4.2:</b>	STM-Aufnahme von einatomigen, ferromagnetischen Co-Drähten auf Pt-Stufen <sup>[26]</sup> .....	24
<b>Abbildung 4.3:</b>	TEM-Aufnahme von Ag-Nanokristallen, synthetisiert mit A) Dodecanethiol und B) Decanethiol <sup>[27]</sup> .....	24
<b>Abbildung 4.4:</b>	Hochgeordnete Lagen von Au-Clustern <sup>[30]</sup> .....	25
<b>Abbildung 4.5:</b>	TEM-Aufnahme von Co Nanopartikeln in einer SBA-15 Matrix <sup>[32]</sup> .....	26

<b>Abbildung 4.6:</b>	TEM-Aufnahmen von MnP Nanostäben: (a) MnP Nanostäbe; (b) HRTEM-Aufnahme der MnP Nanostäbe; (c) längere MnP Nanostäbe; (d) Elektronen-Beugungs-Bild <sup>[39]</sup> .....	26
<b>Abbildung 4.7:</b>	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von MnP Nanodrähten <sup>[39]</sup> .....	27
<b>Abbildung 4.8:</b>	TEM-Aufnahme von MnP Nanopartikeln <sup>[40]</sup> .....	27
<b>Abbildung 4.9:</b>	(A) Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften und (B) Hysterese von MnP Nanopartikeln <sup>[40]</sup> .....	28
<b>Abbildung 4.10:</b>	Die NiAs Struktur <sup>[41]</sup> .....	28
<b>Abbildung 4.11:</b>	Die MnP Struktur (verzerrte Variante der NiAs-Struktur) <sup>[43]</sup> .....	29
<b>Abbildung 4.12:</b>	Die MnAs Struktur – (a) hexagonal P6 <sub>3</sub> /mmc und (b) orthorhombisch Pnma <sup>[44]</sup> .....	30
<b>Abbildung 4.13:</b>	Blick entlang der <i>c</i> -Achse der MnSb-Struktur (NiAs-Strukturtyp) <sup>[45]</sup> .....	30
<b>Abbildung 4.14:</b>	Die Strukturen von Trägermaterialien-Cellulose und Amylose <sup>[49]</sup> .....	31
<b>Abbildung 4.15:</b>	Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb und zwischen den Cellulosemolekülen nach Marchessault und Liang <sup>[50]</sup> (links) und Gardner und Blackwell <sup>[51]</sup> (rechts).....	32
<b>Abbildung 4.16:</b>	Fransenmicellare (oben, aus Krässig <sup>[62]</sup> ) und fransenfibrilläre Struktur (unten) <sup>[63]</sup> von Cellulose.....	33
<b>Abbildung 4.17:</b>	Die helicale Struktur von Amylose <sup>[50]</sup> .....	33
<b>Abbildung 4.18:</b>	Pulverdiffraktogramme von geträgertem nc-Co : (a) nc-Co@Cellulose; (b) nc-Co@Amylose ( $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ (Mo <sub>K<math>\alpha</math></sub> )).....	36
<b>Abbildung 4.19 :</b>	Pulverdiffraktogramm von Co(OH) <sub>2</sub> Partikeln ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ (Cu <sub>K<math>\alpha</math></sub> )).....	36

<b>Abbildung 4.20:</b>	Übersichts – TEM-Aufnahme von Co@Cellulose: Partikel auf Cellulose – Körnern .....	37
<b>Abbildung 4.21:</b>	HRTEM – Aufnahmen von (links) Co@Cellulose, $d(\text{Co}) = 3\text{-}6\text{ nm}$ , fcc-Co und (rechts) Co@Amylose, $d(\text{Co}) = 2\text{-}4\text{ nm}$ , fcc-Co .....	37
<b>Abbildung 4.22:</b>	TEM-Aufnahme von $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Partikeln.....	38
<b>Abbildung 4.23:</b>	ZFC-/FC-Messungen an Co@Cellulose bei kleinen und bei höheren Feldern .....	39
<b>Abbildung 4.24:</b>	Hystereseschleifen von Co@Cellulose – Proben mit einem Cobalt-Gehalt von 28 %.....	41
<b>Abbildung 4.25:</b>	ZFC/FC – Messungen an Co@Amylose .....	42
<b>Abbildung 4.26:</b>	Pulverdiffraktogramm von MnP.....	45
<b>Abbildung 4.27:</b>	TEM-Aufnahme (links) und Elektronbeugungsbild (rechts) von MnP Nanopartikeln.....	46
<b>Abbildung 4.28:</b>	TEM-Aufnahme von MnP-Nanopartikeln.....	46
<b>Abbildung 4.29:</b>	Hysteresekurven von MnP-Nanopartikeln.....	47
<b>Abbildung 4.30:</b>	Temperaturabhängigkeit der Koerzitivität $H_c$ .....	48
<b>Abbildung 4.31:</b>	ZFC/FC-Messungen an MnP-Nanopartikeln.....	48
<b>Abbildung 4.32:</b>	Pulverdiffraktogramm von MnAs (oben-berechnet, unten-gemessen).....	49
<b>Abbildung 4.33:</b>	TEM-Aufnahme von MnAs-Nanopartikeln und Elektronenbeugungsbild.....	50
<b>Abbildung 4.34:</b>	ZFC und FC – Magnetisierungsmessungen an MnAs-Nanopartikeln bei 100 Oe.....	51
<b>Abbildung 4.35:</b>	Hysteresekurven von MnAs-Nanopartikeln.....	52

<b>Abbildung 4.36:</b>	Pulverdiffraktogramme von MnSb, berechnet und gemessen(*- Sb).....	54
<b>Abbildung 4.37:</b>	TEM-Aufnahme (links) und Elektronbeugung (rechts) von MnSb Nanopartikeln.....	54
<b>Abbildung 4.38:</b>	Kristalle in Form hexagonaler Platten von MnSb (Der Kristall ist hier eingekreist).....	55
<b>Abbildung 4.39:</b>	Indizierte Beugungsaufnahme (links) und Simulation entlang $\langle 0,0,0,1 \rangle$ .....	55
<b>Abbildung 4. 40:</b>	TEM-Aufnahme mit Bereichen von Sb (links) und Kristallen in Form hexagonaler Platten von MnSb (rechts).....	56
<b>Abbildung 4.41:</b>	Hysteresekurven von MnSb-Nanopartikeln.....	57
<b>Abbildung 4.42:</b>	ZFC und FC – Magnetisierungsmessungen von MnAs-Nanopartikeln.....	57

#### 4.18 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 4.1:</b>	Anstieg der Koerzitivfeldstärke mit der Beladung.....	41
<b>Tabelle 4.2:</b>	Vergleich magnetischer Eigenschaften von MnP und MnAs.....	53
<b>Tabelle 4.3:</b>	Vergleich magnetischer Eigenschaften von Nanopartikeln und bulk MnX (X = P, As, Sb). .....	58

## 4.19 Literaturverzeichnis

- [1] R. W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Z. Li, T. Lu, R. Gronsky *J. Mater. Res.*, **1988**, 5(2), 127-128.
- [2] P. Buffat, J. P. Borel *Phys. Rev. A*, **1976**, 13, 2287-2294.
- [3] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland *Nature*, **1998**, 393, 1998 – 1999.
- [4] S. A. Nepijko, R. Wiesendanger *Europhys. Lett.*, **1995**, 31, 567-571.
- [5] Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis *J. Appl. Phys.*, **1991**, 69(8), 126-137.
- [6] D. Weller und A. Moser *IEEE Transactions on Magnetics*. **1999**, 35, 4423-4439.
- [7] V.F. Puentes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A.P. Alivisatos *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12874-128802.
- [8] W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, R. E. Rosenzweig *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67, 2721-2728.
- [9] G. Schmid *Chem. Unserer Zeit*, **2005**, 39, 8-15.
- [10] R. Geißler, W. Kammerloher *Berechnungs- und Entwurfsverfahren der Hochfrequenztechnik 1*, **1993**, 480-489.
- [11] T. Hebbeker *Elementarteilchenphysik II*, **2002**, 234-235.
- [12] K. H. J. Buschow, F. R. De Boer *Physics of magnetism and Magnetic Materials*, **2004**, 21-22.
- [13] M. Winte *Eigenschaften und Anwendungen 2*, Nanopartikel Prozeßtechnik, **2004**, 18-19.
- [14] H. Lueken *Magnetochemie*, **1999**, 18-20.
- [15] G. Oberdorfer *Lehrbuch der Elektrotechnik*, R. Oldenbourg Verlag, **1961**, 132-133.

- [16] Y. Shapira and C. C. Becerra *Phys. Rev. B*, **1977**, *16*, 4920-4935.
- [17] A. R. West *Grundlagen der Festkörperchemie*, **1992**, 378-379.
- [18] D. V. Szabo, D. Vollath Nanopulver und Nanocomposite: Grundlegende Betrachtung Anwendungsperspektiven, *DKG Handbuch Technische Keramische Werkstoffe*, **2000**, Kap 4.4.3.3.
- [19] D. V. Szabo, D. Vollath *Advanced Materials*, **1999**, *11(15)*, 1313-1316.
- [20] G. Heber *Einführung in die Theorie des Magnetismus*, **1992**, 244-246.
- [21] B. E. Warren *X-ray diffraction*, Addison – Wesley publishing company, New York **1990**, 121-124.
- [22] E. Hornbogen, G. Petzow, H. Warlimont *Durchstrahlung-Elektronenmikroskopie fester Stoffe*, Verlag Chemie, **1971**, 34-36.
- [23] M. P. Pileni *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105(17)*, 3358-3371.
- [24] G. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3061-3083.
- [25] M. Knez, A. Bittner, F. Boes, C. Wege, H. Jeske, E. Maiss, K. Kern *Nano Letters*, **2003**, *3*, 1079-1082.
- [26] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. Malagoli, W. Eberhard, K. Kern, C. Carbone *Nature*, **2002**, *416*, 302-304.
- [27] L. Motte, A. Courty, A.-T. Ngo, I. Lisiecki, M.-P. Pileni *Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures*, Wiley-VCH Weinheim, **2005**, 18-19.
- [28] S. Sun, C. Murry *J. Appl. Phys.*, **1999**, *85*, 4325-4330.
- [29] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahony, R. G. Osifchin *Science* **1996**, *273*, 1960-1967.
- [30] G. Schmid, M. Bäuml, N. Beyer *Angew. Chem.* **2000**, *112(1)*, 187-189.
- [31] R. P. Slevan, J. P. Spatz, J. A. Klok, M. Möller *Adv.Mater.* **1998**, *10*, 132-137.



- [32] A. Gross, M. Diehl, K. Beverly, E. Richman, S. Tolbert *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, *107*, 5475-5482.
- [33] F. Luis, J. Torres, L. Garsia, J. Bartolome, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fetta, A. Vaures *Phys. Rev. B.*, **2002**, *65*, 944091-944099.
- [34] R. R. Heikes *Phys. Rev.*, **1955**, *99*, 446-453.
- [35] P. Ravindran, A. Delin, P. James, B. Johansson, J. M. Wills, R. Ahura, O. Eriksson *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, 15680-15689.
- [36] A. Grosvenor, S. Wik, R. Cavell, A. Mar *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8988-8998.
- [37] J. Goodenough, J. Kafalas *Phys. Rev.*, **1967**, *157*, 1657-1664.
- [38] W. Takei, D. Cox, G. Shirane *Phys. Rev.*, **1963**, *129*, 2008-2018.
- [39] J. Park, B. Koo, K. Yoon, Y. Hwang, M. Kang, J.-G. Park, T. Hyeon *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8433-8440.
- [40] S. Perera, G. Tsoi, L. Wenger, S. Brock *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13960-13961.
- [41] P. C. J. Graat *Werkstoffwissenschaft I: Aufbau und Kristallographie*, **2000**.
- [42] W. J. Takei, D. E. Coc, G. Shirane *Phys. Rev.*, **1963**, *129*, 2008-2011.
- [43] U. Müller *Anorganische Strukturchemie*, **2004**, 242-243.
- [44] I. Rungger, S. Sanvito *Phys. Rev. B*, **2006**, *74*(2), 024429-024446.
- [45] H. Nagasaki, I. Wakabayashi, S. Minomura *J. Phys. Chem. Solids*, **1969**, *30*, 329-336.
- [46] W. Reimers, E. Hellner, W. Treutmann, P. J. Brown *J. Phys. Chem. Solids*, **1983**, *44*, 195-203.
- [47] A. E. Berkowitz, W. J. Schuele, P. F. Flanders *J. Appl. Phys.*, **1968**, *39*, 1261-1266.
- [48] V. F. Puentes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, P. Alivisatos *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12874-12880.

- [49] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle *Das Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, **2001**, 318-321.
- [50] R. H. Marchessault, C. Y. Liang *J. Polym. Sci.*, **1960**, *43*, 71-84.
- [51] K. H. Gardner, J. Blackwell *Biopolymers*, **1974**, *13*, 1975-2001.
- [52] Y. Takahashi, H. Matsunaga *Macromolecules*, **1991**, *24*, 3968-3976.
- [53] O. Kratky *Kolloid Z.*, **1935**, *70*, 14-19.
- [54] H.-P. Fink, B. Philipp *J. Appl. Polym. Sci.*, **1985**, *30*, 3779-3790.
- [55] H.-P. Fink, D. Hofmann, H.-J. Purz *Acta Polym.*, **1990**, *41*, 131-137.
- [56] D. L. Vander Hart, R. H. Atalla *Macromolecules*, **1984**, *17*, 1465-1472.
- [57] F. Horii, H. Yamamoto, R. Kitamaru, M. Tanahashi, T. Higuchi *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2946-2949.
- [58] M. Koyama, W. Helbert, T. Imai, J. Sugiyama, B. Henrissat *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1997**, *94*, 9091-9095.
- [59] H. P. Fink, E. Walenta *Das Papier*, **1994**, *48*, 739-742.
- [60] H.-P. Fink, E. Walenta, J. Kunze, G. Mann, J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams, L. Piculell (Hrsg.) *Cellulose and Cellulose Derivatives, Physicochemical Aspects and Industrial Applications*, **1995**, 523-528.
- [61] S. Raymond, A. Kvick, H. Chanzy *Macromolecules*, **1995**, *28*, 8422-8425.
- [62] H. Krässig *Das Papier*, **1979**, *33*, V9-V20.
- [63] H. Krässig, J. Schurz, Cellulose, W. Gehartz *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **1986**, *Bd. A25*, 375-391.
- [64] G. Machell, G. Richards *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4500-4506.

- [65] M. H. Johansson, O. Samuelson *Carbohydr. Res.*, **1974**, *34*, 33-43.
- [66] B. Philipp, J. Baudisch, W. Stöhr *Cellulose Chem. Technol.*, **1972**, *6*, 379-392.
- [67] T. Lindström *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **1992**, *7*, 181-192.
- [68] K. P. C. Vollhard *Organische Chemie*, 3. Auflage, **2000**, S. 1210-1213.
- [69] X. Batlle, A. Labarta *J. Phys. D*, **2002**, *35*, R15-R17.
- [70] C. M. Sorensen *Magnetism in Nanoscale Materials in Chemistry*, New York **2001**, 43-44.
- [71] B.D. Cullity *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley publishing company **1972**, 122-125.
- [72] M. Bolzan, I. Bergenti, G. Rossetto, P. Zanella, V. Dediu, M. Natali *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, *316*, 221-224.
- [73] G. Becker, H. Freudenblum, O. Mundi, M. Sachs *Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth*, **1995**, 193-198.
- [74] J. Smit *Solid State Communications*, **1983**, *47*, 87-88.
- [75] R.W. De Blois, D.S. Rodbell *J. Appl. Phys.*, **1963**, *34*, 1101-1103
- [76] G. Markandeyulu, K.V.S. Rama *J. Magn. Magn. Mater.*, **1987**, *67*, 215-220

## Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle all denen danken, die durch ihre Unterstützung zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Frau Prof. Dr. Sabine Schlecht für die Überlassung des interessanten und ergiebigen Themas, ihre wissenschaftliche Förderung und stete Anteilnahme am Fortgang dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich:

Herrn Prof. Dr. Hans Hartl für die Übernahme der Gutachtertätigkeit,

Herrn Dr. Maekele Yosef für sein stetes Interesse an dieser Arbeit, und seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, für TEM-Aufnahmen von Co@Cellulose und Co@Amylose,

Herrn Dr. Wilfried Assenmacher (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn) für seine Hilfe bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen von MnP, MnAs und MnSb,

Herrn Prof. Dr. B. Harbrecht (Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg) möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen, dass er mir mehrmals die magnetische Charakterisierung meiner Proben in seiner Arbeitsgruppe in Marburg ermöglichte,

Herrn Clemens Pietzonka (Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg) für die wundervolle und präzise Arbeit bei allen SQUID-Magnetometer-Messungen und auch für die freundliche Hilfs- und Diskussionsbereitschaft,

Herrn Prof. Dr W. Massa (Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg) für die röntgenographischen Messungen von Co@Cellulose und Co@Amylose,

Weiter danke ich den Mitgliedern des Arbeitskreises Prof. Dr. S.Schlecht: Frau M. Artamonova, Frau M. Roskamp, Frau R. Friese, Frau W. Meng, Herrn C. Erk, Herrn D. Petri für den regen Gedankenaustausch, für das freundliche Klima und die schöne Zeit,

Besonderer Dank gebührt meiner Familie, die mich während der langen Jahre des Studiums und der Doktorarbeit tatkräftig unterstützt hat.

# **Curriculum Vitae**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version  
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten