

Nanotechnologie im Schulunterricht am Beispiel Rastertunnelmikroskop und Ferrofluid



SCHRIFTLICHE HAUSARBEIT FÜR DIE ERSTE STAATSPRÜFUNG
FÜR EIN LEHRAMT AN GYMNASIEN

VON

SEBASTIAN REUSS

AR DR. THOMAS WILHELM

LEHRSTUHL FÜR PHYSIK UND IHRE DIDAKTIK
DER JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Würzburg, 20. Januar 2011

BETREUER: AR DR. THOMAS WILHELM
wilhelm@physik.uni-wuerzburg.de
LASS DR. STEPHAN LÜCK
slueck@physik.uni-wuerzburg.de

PRÜFER: AR DR. THOMAS WILHELM

VERFASSEN: SEBASTIAN REUSS
sreuss@physik.uni-wuerzburg.de

THERE'S PLENTY OF ROOM AT THE BOTTOM

Richard Feynman, 1959

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeines zur Nanotechnologie	3
2.1	Was ist Nanotechnologie?	3
2.2	Nanotechnologie als interdisziplinäre Wissenschaft	6
2.3	Erzeugung von Nanostrukturen	6
2.4	Das Mooresche Gesetz	7
3	Nanotechnologie für den Unterricht?	9
3.1	Nanotechnologie am bayerischen Gymnasium	9
3.2	Unterrichtsmaterialien	10
3.2.1	Die Nanobox vom VCI	10
3.2.2	Die NanoSchoolBox von NanoBioNet	14
3.3	Schulbesuche durch externe Einrichtungen	19
3.3.1	Das Nanoshuttle	19
3.3.2	Der Nanotruck	20
3.4	Internetangebote	23
3.4.1	Swiss Nanocube	23
3.4.2	Nanoreisen	23
3.4.3	Nanoyou	24

I	Das Rastertunnelmikroskop	25
4	Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop	29
4.1	Historisches	30
4.1.1	Ursprünge des optischen Mikroskops	30
4.1.2	Das Auflösungsvermögen	31
	Betrachtung selbstleuchtender Objekte	31
	Beleuchtete Objekte	36
	Zusammenfassung	36
4.1.3	Das Konfokalmikroskop	37
4.1.4	Die Entdeckung des Transmissions-Elektronenmikroskops	39
4.1.5	Das Rastertunnelmikroskop	41
4.2	Der Tunneleffekt	42
4.2.1	Das Tunneln von Elektronen durch eine Potentialbarriere	43
	Abschnitt I: $\mathbf{E}_{\text{potI}} = \mathbf{0}$	44
	Abschnitt II: $\mathbf{E}_{\text{potIII}} \neq \mathbf{0}$	45
	Abschnitt III: $\mathbf{E}_{\text{potIII}} = \mathbf{0}$	45
	Auswertung	45
	Bemerkung	53
	Näherungen	54
4.2.2	$T(E)$ bei nichtkonstanter Potentialbarriere	56
	Anmerkungen	59
4.2.3	Störungstheoretischer Ansatz	59
	Bemerkungen zur Zustandsdichte	62
4.2.4	Spektroskopie der lokalen Zustandsdichte	63
4.3	Arbeitsweisen des Rastertunnelmikroskops	64
4.3.1	Topografische Betriebsart	64
	Konstant-Strom Modus	64
	Konstant-Höhen Modus	65
4.3.2	Tunnelspektroskopie	65
	I-U Spektroskopie	65
	I-z Spektroskopie	66
	z-U Spektroskopie	66
4.4	Spitzensteuerung	67

5	Spitzenpräparation	71
5.1	Schneide- bzw. Abreißmethode	71
5.2	Ätzmethode	72
6	Verwendung des vorhandenen RTM	73
6.1	Hintergründe	73
6.2	Spitzenpräparation	74
6.2.1	Konstruktion des Ätzeinrichtungsgehäuse	74
	Prinzipielle Überlegungen	74
	Konstruktion und Bau	75
6.2.2	Ätzelektronik	77
6.2.3	Erklärung des Schaltplans	77
6.2.4	Vorbereitungen des zu ätzenden Drahtes	78
6.2.5	Hinweise zum Betrieb der Ätzeinrichtung	79
6.3	Messergebnisse	79
7	Ferienakademie	83
7.1	Grundlegende Konzeption	83
7.2	Praktische Durchführung	84
II	Herstellung und Versuche mit Ferrofluiden	87
8	Ferrofluide, Magnetismus und Curie-Temperatur	89
8.1	Einleitung	89
8.2	Magnetismus	90
8.3	Curie-Temperatur	92
8.4	Hysterese	93
8.5	Sonderstellung von Ferrofluiden	95
8.6	Magnetisierung	95
8.7	Rosensweig Instabilitäten	96
8.8	Modellvorstellung zum Magnetismus	98
9	Physikalische Anforderungen an ein Ferrofluid	101
9.1	Bedingungen an die Partikelgröße	101
9.1.1	Bedingung aufgrund des Schwerfeldes	101
9.1.2	Bedingung aufgrund des externen Magnetfeldes	104

9.2	Attraktive Wechselwirkungen	105
9.2.1	Van der Waals – Wechselwirkung	106
9.2.2	Dipol-Dipol – Wechselwirkung	107
9.3	Repulsive Wechselwirkungen	108
9.3.1	Sterisch-stabilisierte Ferrofluide	108
9.3.2	Elektrostatische Abstoßung	110
10	Herstellungsmethoden von Ferrofluiden	113
10.1	Historische Entwicklung	113
10.2	Mühlmethode	114
10.3	Niederschlagsmethode	115
10.4	Eigene Herstellungsversuche	116
10.4.1	Anleitung aus der Nanobox des VCI	116
10.4.2	Modifikationen der Anleitung aus der Nanobox des VCI	118
10.4.3	Eigene Herstellungsvariante	119
10.4.4	Vereinfachte Herstellungsvariante	120
11	Anwendungsbereiche von Ferrofluiden	125
11.1	Mechanische Anwendungen	125
11.2	Thermische Anwendungen	126
11.3	Anwendungen im medizinischen Bereich	127
	Aktuelle Krebsbehandlungsmethoden	127
	Magnetisches Drug Targeting	128
	Thermoablation und Hyperthermie	129
	Vorteile des Einsatzes von Nanopartikeln	131
12	Ferrofluide im Schulunterricht	133
12.1	Einordnung in den bayerischen G8 Lehrplan	133
12.2	Mögliche Schulversuche	135
12.2.1	Herstellung von Ferrofluiden	135
12.2.2	Das Adventure Science Kit von Ferrotec	137
12.2.3	Das NanoSchoolKit 5 von NanoBioNet	138
12.3	Versuche mit Ferrofluiden	138
12.3.1	Verlauf von magnetischen Feldlinien	138
12.3.2	Veränderung des magnetischen Feldes	141
12.3.3	Kraftwirkung der Fluidpartikel	142

13 Schlussbemerkung	145
Literaturverzeichnis	147
14 Danksagung	155
15 Selbstständigkeitserklärung	157
III Anhang	159
A Das Rastertunnelmikroskop	161
A.1 Baupläne der Ätzeinrichtung	161
A.1.1 Schaltplan	161
A.1.2 Konstruktionszeichnungen des Gehäuses	165
A.2 Handout für das Ferienseminar	175
B Ferrofluid	185
B.1 Massenangaben	185
B.2 Dilution stable water based magnetic fluids - United States Patent nach Khalafalla et al.	187
B.2.1 Hintergrund der Erfindung	187
B.2.2 Kurze Zusammenfassung der Erfindung	188
B.2.3 Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform	188
B.3 Production of magnetic fluids by peptization techniques - United States Patent nach Reimers et al.	195
B.3.1 Hintergrund der Erfindung	195
B.3.2 Zusammenfassung der Erfindung	195
B.3.3 Detaillierte Beschreibung	196

Einleitung

Nach dem Aufkommen der Mikroelektronik in den 70er und 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts sowie dem Boom der Mikrosystemelektronik und Biotechnologie in den 90er Jahren ist die Nanotechnologie *das* Technologie-Schlagwort des neuen Jahrtausends. Hierbei ist bemerkenswert, dass höchst unterschiedliche Kenntnisse aus natur- und ingenieurwissenschaftlicher Forschung und Entwicklung in der Nanotechnologie zusammenfließen und vereint werden. So kann man heutzutage beispielsweise einzelne Atome nanometergenau platzieren und so gezielte Oberflächen oder Gebilde konstruieren.

Welche Bedeutung der Nanotechnologie zugesprochen wird kann man unter anderem daran erkennen, dass der deutsche Staat die nationale Entwicklung dieser aufstrebenden Technologie bis jetzt mit rund 440 Millionen Euro gefördert hat [BMB]. Auch die Industrie hat das riesige Potential, das in der Nanotechnologie steckt, bereits erkannt. Nach einem Jahrzehnt der Forschung steht ihr kommerzieller Durchbruch kurz bevor bzw. hat in verschiedenen Teilbereichen schon stattgefunden. So wird das Weltmarktvolumen für Nanotechnologieprodukte für das Jahr 2015 auf bis zu eine Billion US-Dollar geschätzt [Wau03].

Was die Forschung betrifft, so zeichnet sich diese neue Technologie vor allem durch ihr breites Anwendungsspektrum sowie durch die Verbesserung von Prozessabläufen in nahezu allen technischen und wissenschaftlichen Gebieten aus. Dies ist daran sichtbar, dass man mittlerweile fast täglich mit Nanotechnologie konfrontiert wird, sei es beispielsweise durch das Deodorant, das mit Silbernanopartikeln angereichert ist, durch kleinste elektronische Bauteile in Computern oder auch über Stoffe, die fett- und wasserabweisend sind. Sogar im medizinischen Bereich fand die Nanotechnologie bereits Einzug. Trotzdem darf man nicht außer Acht lassen, dass die Entwicklung von kleinsten Maschinen und neuen Bausteinen sowie die gezielte Manipulation von Materie auch Gefahren bergen.

1 Einleitung

Aus diesem Grund ist es wichtig, junge Leute für das Thema Nanotechnologie zu sensibilisieren, um einer fehlgeleiteten Entwicklung, Missbrauch sowie hysterischer Angst und Abneigung gegenüber dieser neuen, vielversprechenden Technologieform vorzubeugen. So sollte auch die Gesellschaft einen gewissen Grad an nanotechnologischer Allgemeinbildung besitzen, zumal der Nanotechnologie auch zukünftig wissenschaftlich und kommerziell eine sehr große Bedeutung beigemessen wird.

Ziel dieser Staatsexamensarbeit war es deshalb, eine Auswahl der bestehenden didaktischen Informationsangebote und Unterrichtsmaterialien zur Nanotechnologie kritisch zu durchleuchten. Außerdem wurde eine Schülerlaboreinheit zum Thema Rastertunnelmikroskop erstellt und im Rahmen der ersten unterfränkischen Ferienakademie für hochbegabte Schüler durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurde zudem eine Ätzeinrichtung zur Herstellung von Messspitzen für dieses Mikroskop konstruiert. In einem weiteren Teil wurde am Beispiel von Ferrofluiden aufgezeigt, dass es durchaus möglich ist, auch Schülern fundiertes Hintergrundwissen und physikalische Grundlagen zu diesem Thema zu vermitteln.

Allgemeines zur Nanotechnologie

2.1 Was ist Nanotechnologie?

Das Wort *Nanotechnologie* setzt sich aus den beiden Wörtern *nano* und *Technologie* zusammen. Das Präfix *nano* stammt von griechisch *nanos*, was auf Deutsch 'Zwerg' bedeutet [Enc]. Analog zu anderen aus dem Griechischen oder Lateinischen abgeleiteten Präfixen, bezeichnet *nano* den milliardsten Teil. Dies bedeutet also

$$\text{nano} \hat{=} 0,000\,000\,001 = 10^{-9}$$

Ein Nanometer entspricht somit einem milliardstel Meter. Das menschliche Haar hat im Vergleich hierzu beispielsweise einen Durchmesser von 75 000 nm. In Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite ist ein Größenvergleich zur Einordnung der Nanowelt dargestellt.

Der Begriff *Technologie* wird in der Kombination mit *nano* üblicherweise nicht nur einschränkend auf eine technische Verfahrenskunde, sondern im Sinne von „Technik“ verwendet [Har06, Seite 7].

Definition

Es ist nicht ganz einfach, den Begriff Nanotechnologie exakt abzugrenzen und zu definieren, denn schon seit Hunderten von Jahren beschäftigen sich Menschen bewusst und auch unbewusst mit Vorgängen auf Nanotechnologie-Basis [Bro06b, Seite 27]. So befinden sich beispielsweise in Glasfenstern mittelalterlicher Kirchen Gold-Partikel in Nanometergröße, die in Abhängigkeit von der Teilchengröße die Farbe des Glases beeinflussen und auch Albert Einstein berechnete in seiner Doktorarbeit die Größe eines Zuckermoleküls auf die

2 Allgemeines zur Nanotechnologie

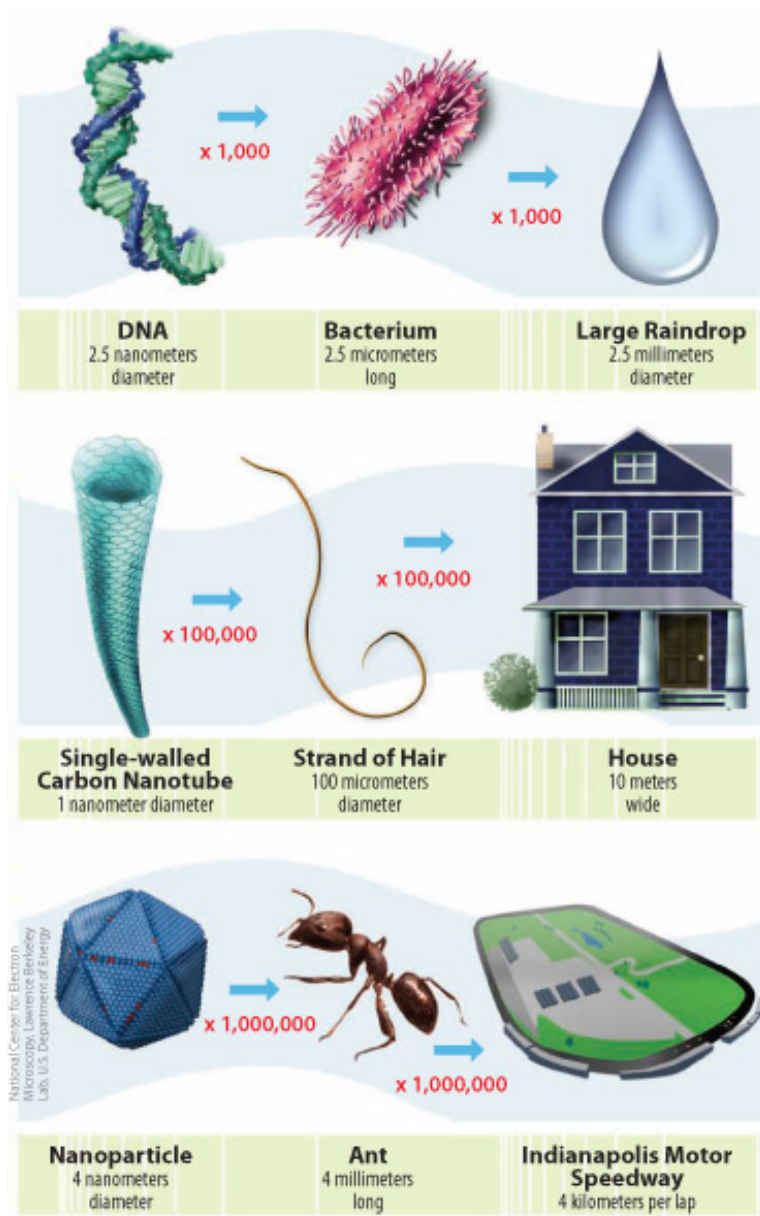


Abb. 2.1: Eine Reise in die Nanowelt [Fut]

Größe von einem Nanometer. Somit könnte man die mittelalterlichen Glashersteller wie auch Einstein als Nanowissenschaftler bezeichnen. „Neu an der aktuellen gegenwärtigen Nanowissenschaft sind [jedoch] die energische Ausrichtung auf die gerade entstehende anwendungsorientierte Technologie und die Entwicklung der dazu erforderlichen Werkzeuge“ [Bro06b, Seite 27].

Doch was verbirgt sich nun genau hinter dem Wort *Nanotechnologie*?

Der über Jahre hinweg unklare Begriff Nanotechnologie wurde schließlich durch den Ausschuss „National Nanotechnology Initiative“ wie folgt definiert:

1. „Die Nanotechnologie beinhaltet Forschung und technologische Entwicklung im Bereich von 1 nm bis 100 nm.
2. Die Nanotechnologie erzeugt und bedient sich Strukturen, die aufgrund ihrer Größe völlig neue Eigenschaften aufweisen.
3. Die Nanotechnologie beruht auf der Fähigkeit, im atomaren Maßstab zu kontrollieren und zu manipulieren“ [Bro06b, Seite 27].

Ein Zitat von MARK REED erscheint in diesem Zusammenhang ebenfalls interessant [Bro06b, Seite 27]:

„Die physikalische Intuition versagt in der Nanowelt kläglich. ... man beobachtet eine Anzahl ungewöhnlicher Effekte. Beispielsweise verhalten sich ganz gewöhnliche Elektronen in der Nanowelt seltsam: Es ist, als ob man Tennisbälle gegen eine geschlossene Garagentür wirft, und der Ball kommt auf der anderen Seite heraus.“

Dieses Zitat zeigt deutlich, dass die klassische Physik die Nanowelt nicht mehr beschreiben kann. Die physikalischen Gesetzmäßigkeiten unserer Alltagserfahrungen verlieren immer mehr an Bedeutung und andere Effekte haben einen immer größeren Stellenwert [Wau03, Seite 5]. So spielen beispielsweise in makroskopischen Systemen Gravitationskräfte eine bedeutende Rolle, während diese bei Systemen in Mikrometerabmessungen kaum mehr relevant sind. Hier dominieren die Wechselwirkungen zwischen den Oberflächenatomen. Ein weiterer wichtiger Unterschied besteht darin, dass die Anzahl der Oberflächenatome im Vergleich zu den Atomen in einem festen Volumen nicht mehr vernachlässigt werden darf. Hieraus ergeben sich vollkommen neue chemische sowie physikalische Eigenschaften, was auch im Folgenden beispielsweise dargestellt werden soll.

2.2 Nanotechnologie als interdisziplinäre Wissenschaft

Wie bereits angedeutet, vereint Nanotechnologie zahlreiche Naturwissenschaften. So sind physikalische, chemische und biologische Erkenntnisse unmittelbar miteinander verbunden.

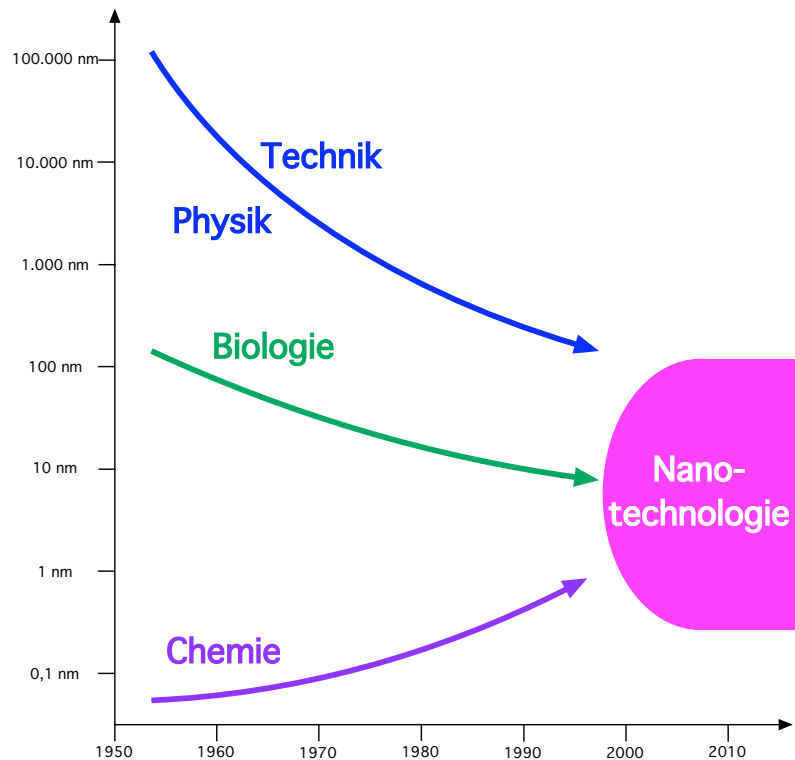


Abb. 2.2: Nanotechnologie vereint Physik, Biologie und Chemie

Durch nanotechnologische Forschungen ist es beispielsweise möglich geworden, verschiedene biologische Phänomene zu erklären und diese Erkenntnisse auch Nutzen zu können. So kann man heutzutage etwa das Abperlen von Wasser an der Lotuspflanze erklären und aufgrund chemischer und physikalischer Kenntnisse Oberflächen so behandeln, dass auch von diesen analog zur Pflanze das Wasser abperlt.

2.3 Erzeugung von Nanostrukturen

Es gibt zwei unterschiedliche Möglichkeiten, Nanostrukturen zu erzeugen. So kann man einerseits mit Hilfe chemischer Methoden gezielt Nanostrukturen über ein *bottom-up* Verfahren aus Atomen und Molekülen aufbauen [Har06, Seite 8]. Andererseits kann man auch makro- und mikroskopische Gebilde sukzessive auf Nanometergröße verkleinern. Hierbei

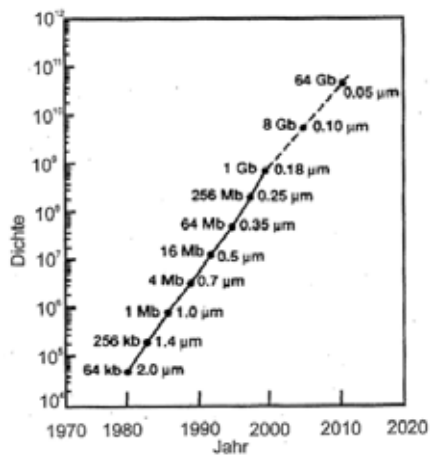
spricht man von einem *top-down* Verfahren.

Zunächst scheint es nahezu unmöglich, komplexe Strukturen oder auch Bauelemente chemisch zu synthetisieren. Jedoch findet in der Natur schon seit Jahrtausenden eine selbstständige Synthese von komplexesten „Nanomaschinen“ statt. Hier ist beispielsweise die Entstehung von Viren zu nennen. Diese bestehen in der Regel aus Tausenden von Proteinen, die nahezu fehlerfrei in Massenproduktion ohne menschliches Zutun zusammengesetzt werden [Har06, Seite 10]. Treten in der Entstehung von Viren Fehler auf, so werden diese in der Regel durch „Selbstheilungsprozesse“ wieder beseitigt.

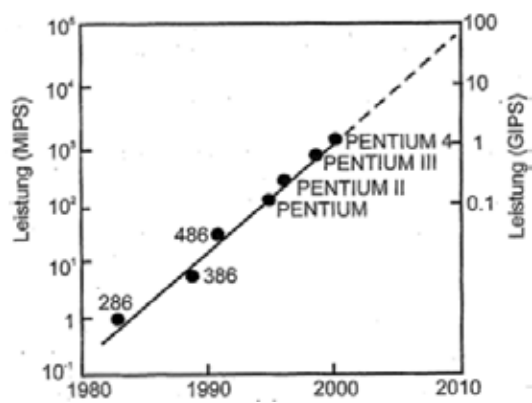
2.4 Das Mooresche Gesetz

Einer der signifikantesten Miniaturisierungsprozesse ist in der Elektrotechnik vorzufinden [Har06, Seite 20]. So zeigte sich, dass durch Verwendung von immer kleineren elektronischen Strukturen die Eigenschaften von Computern deutlich verbessert wurden. Die Entwicklung der Mikroelektronik scheint einem nach GORDON MOORE benannten empirischen Gesetz, dem sog. *Mooreschen Gesetz* zu folgen. 1965 äußerte Moore die Vermutung, dass sich die Leistungsfähigkeit von Computerchips alle 18 bis 24 Monaten verdoppeln würde. Diese Vermutung konnte bislang nicht widerlegt werden, was ein exponentielles Wachstum der Leistungsfähigkeit von Mikrochips wie etwa Mikroprozessoren zur Folge hätte. So hat „sich die Zahl der Transistoren, die auf einem Chip integriert sind, von 2250 beim ersten Mikroprozessor (Intel 4004 aus dem Jahr 1971) auf 125 Millionen beim Pentium Prescott im Jahr 2004 gesteigert“¹ [Wau03, Seite 4].

¹Das Mooresche Gesetz ist in Abbildung 2.3 auf der nächsten Seite für die Dichte von Bauelementen bei DRAM-Speicherbausteinen sowie Rechenleistungen von Mikroprozessoren vorzufinden.



(a) Dichte von Bauelementen bei DRAM-Speicherbausteinen



(b) Leistung von Mikroprozessoren

Abb. 2.3: Das Mooresche Gesetz am Beispiel von DRAM-Speicherbausteinen und Mikroprozessoren der Firma Intel [Har06, Abbildung 3.1, Seite 21]

Nanotechnologie für den Unterricht?

Im folgenden Kapitel soll zunächst der aktuelle Stand der Nanotechnologie innerhalb des bayerischen Lehrplans aufgezeigt werden. Anschließend erfolgt eine Vorstellung und knappe Beurteilung diverser Unterrichtsmaterialien, die teilweise auch im Natur und Technik- bzw. Physikunterricht Einzug halten könnten.

3.1 Nanotechnologie am bayerischen Gymnasium

In den Fachlehrplänen für das bayerische Gymnasium wird das Wort „Nanotechnologie“ kein einziges Mal explizit erwähnt [Baya], obwohl eigentlich „[g]rundlegende Ergebnisse der physikalischen Forschung [...] die Basis für den Physikunterricht“ [Bayb] bilden sollen. Die physikalische Bildung wird als wesentlicher Bestandteil der allgemeinen Bildung des Schülers angesehen [Bayb]. In diesem Zusammenhang sollen auch zentrale, gesellschaftlich relevante Themen Einzug in den Unterricht finden und „Bezüge zur Lebenswelt der Jugendlichen, zur Natur, zur Technik und zur Gesellschaft“ [Bayb] hergestellt werden.

Die Nanotechnologie spielt eine immer größere Rolle im täglichen Leben. Deshalb sollte es Aufgabe der Schule sein, die Schüler auch auf diesem Gebiet zu informieren. Dazu gehört unter anderem, den Schülern einen vernünftigen Umgang mit dem Thema Nanotechnologie nahezubringen. Denn es soll nicht der Eindruck entstehen, dass durch diese neue Technologie nur Gefahren für Gesundheit, Körper und Zusammenleben ausgingen. Dabei ist es besonders wichtig, dass die Schüler nicht nur auf einer phänomenologischen Ebene Einblick in dieses Thema bekommen, sondern dass ihnen anhand konkreter Beispiele gezeigt wird, welches immense, technologische Know-How hinter dieser Technologie steht. Das Thema Nanotechnologie darf in der Schule also keineswegs als triviales Thema abgetan

3 Nanotechnologie für den Unterricht?

werden, vielmehr muss den Schülern ein fundierter, nicht auf phänomenologischer Ebene beschränkter Einblick in die neuen Entwicklungen gegeben werden.

3.2 Unterrichtsmaterialien

Im folgenden Abschnitt sollen einige Unterrichtsmaterialien und Informationsquellen vorgestellt werden.

3.2.1 Die Nanobox vom VCI

Mit der Bereitstellung einer kostenfreien Nanobox bietet der Verband der Chemischen Industrie VCI einen Einstieg in das Thema Nanotechnologie¹.



Abb. 3.1: Die Nanobox des VCI [VCIa]

¹Die Nanobox kann unter der Internetadresse <http://fonds.vci.de/default2~rub~0~tma~0~cmd~shd~docnr~116505~nd~ond~snd~p~shmode~.htm> bestellt werden.

Inhalt

Die Nanobox enthält:

- Eine Broschüre mit einer Übersicht über zahlreiche Anwendungsbeispiele aus der Nanotechnologie sowie einen kurzen Umriss zur Sicherheit und wirtschaftlichen Bedeutung dieser neuen Technologieform.
- Folgende Versuchsutensilien:
 - ein CD-Rohling
 - eine Nanopigment-Folie
 - ein nanobeschichtetes Textil
- Eine CD mit folgendem Inhalt:
 - die Broschüre als pdf
 - Versuchsanleitungen
 - Arbeitsblätter
 - PowerPoint Präsentationen
- eine DVD mit einem Film über Nanotechnologie

Im folgenden sollen die auf der CD beiliegenden Versuche kurz erläutert werden:

1. Benetzung

Im ersten Versuch, der auf der CD beschrieben wird, geht es darum, Kenntnisse über hydrophile und hydrophobe Oberflächen sowie über den Lotuseffekt zu erlangen. Dazu betrachtet man das Verhalten von Wassertropfen auf verschiedenen Oberflächen (verschiedene Papiersorten, Pflanzen). Des Weiteren kann man mit Hilfe dieser Versuche erläutern, dass sich Schmutz viel besser von Flächen, die einen Lotuseffekt aufweisen, entfernen lässt. Schließlich kann der Lotuseffekt noch bei dem mitgelieferten Textil gezeigt und mit Hilfe von Aceton eine hydrophobe Oberfläche auf einer CD hergestellt werden.

2. Farbeffekte durch Nanoschichten

Mit Hilfe der mitgelieferten Nanopigment-Folie soll veranschaulicht werden, dass sich durch Drehen und Neigen der Folie deren Farbe ändert.

3. Herstellung magnetischer Flüssigkeiten (Ferrofluide)

Es befindet sich hier eine Anleitung, um ein Ferrofluid selbst herzustellen. Näheres hierzu ab Abschnitt 10.4.1 auf Seite 116.

4. Herstellung von Goldnanopartikeln in wässriger Dispersion

In diesem Versuch werden Trinatriumcitrat und Tetrachlorgoldsäure mit Wasser gelöst und erhitzt. Nach einiger Zeit färbt sich die Lösung langsam rot.

5. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Goldnanopartikel-Dispersion

In der letzten Versuchsanleitung, die dieser Box beiliegt, wird gezeigt, dass Goldnanopartikel im Vergleich zu makroskopischem Gold katalytisch wirken. So wird mit Hilfe der in Versuch 4 hergestellten Dispersion Wasserstoffperoxid deutlich schneller in Wasser und Sauerstoff zersetzt als ohne.

Die Präsentationen

Die Präsentationen bieten eine Einführung in das Thema Nanotechnologie. Dabei werden auf einigen Folien kurz folgende Themen angesprochen:

- Ein Größenvergleich von Dezimeter bis Pikometer
- Beispiele von Nanostrukturen
- Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen
- Verschiedene Einsatzgebiete von Nanomaterialien
- Das Transmissionselektronenmikroskop
- Die Herstellungsverfahren von Nanostrukturen
- Chancen und Risiken der Nanotechnologie

Die Film-DVD

Der Nanobox liegt auch ein etwa 20-minütiger Film bei, auf dem folgende nanotechnologischen Entwicklungen vorgestellt werden:

1. Antireflex-Glas für mehr Sonnenenergie

2. Nanowürfel - Powerspeicher der Zukunft
3. Energie sparen - mit Nanoschaum
4. Zahnschmelz adée - dank Nanotech
5. Nanodetektive spüren Viren auf
6. Nano-geklebt hält besser

Bewertung

Neben einer Reihe von physikalischen Phänomene werden auch viele chemische Versuche in der Nanobox erläutert. Die Box bietet zum Teil gutes und ausreichendes Material für eine Einführung in die Nanotechnologie auf rein phänomenologischer Ebene, da im Anschluss an die Versuchsbeschreibungen lediglich ein kleiner Absatz folgt, der erklärt, auf welches Phänomen der jeweilige Versuch zurückzuführen ist. Eine genauere, detailliertere Erklärung fehlt allerdings.

Aus diesem Grund empfiehlt es sich, die Nanobox im bayerischen Gymnasium in der Unterstufe einzusetzen. Hier eignen sich vor allem die Versuche zum Lotuseffekt, da zu diesem eine Vielzahl von Experimenten beschrieben werden. So ist es möglich, eine Brücke zwischen Physik, Chemie und Biologie zu schlagen. Denn man kann physikalisch kurz die Bedeutung und den Einfluss der Oberflächenspannungen verschiedener Materialien erklären, diese an Anwendungsbeispielen aus der Biologie veranschaulichen sowie mittels chemischer Verfahren eine solche Oberfläche herstellen. So können beispielsweise in der 5. Jahrgangsstufe im Rahmen des „Natur und Technik“-Unterrichts zum Lehrplanabschnitt „Naturwissenschaftliches Arbeiten“ Phänomene des Lotuseffektes beobachtet und von den Schülern dokumentiert und präsentiert werden. Dieser Effekt ist auch für 5. Klässer verständlich.

Von der Durchführung von Versuch 2 ist eher abzuraten, da der Effekt nicht deutlich zum Tragen kommt und auch wenig dazu erklärt wird.

Eine Erläuterung zu Versuch 3 befindet sich ab Abschnitt 10.4.1 auf Seite 116.

Versuche 4 und 5 sind von chemischer Natur und für den Physikunterricht im allgemeinen eher uninteressant.

Ergänzend finden sich unter folgender Website¹ noch zahlreiche Foliensätze zu verschiedenen Themen der Nanotechnologie. Diese Seite wird vom VCI ständig aktualisiert.

¹http://fonds.vci.de/Folien_Service/default2~cmd~shf~nd~snd~f~docnr~120013.htm

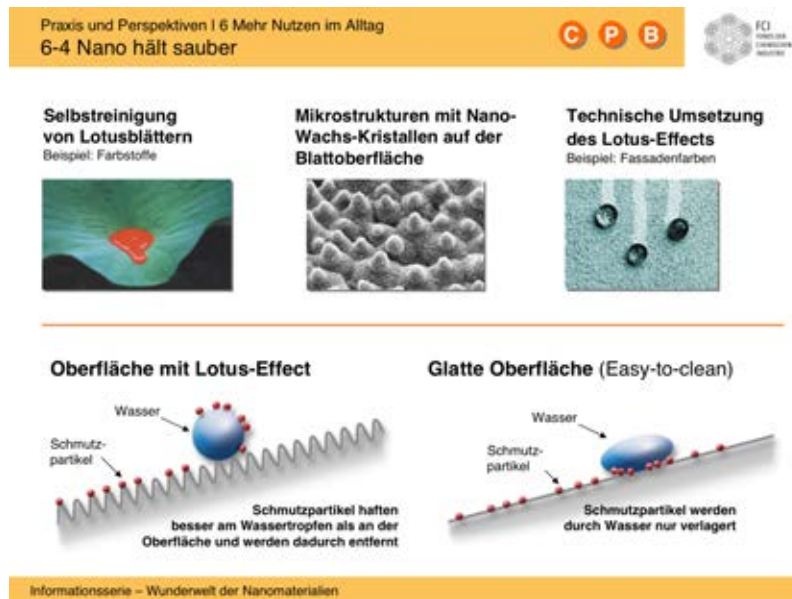


Abb. 3.2: Erklärungen zum Lotuseffekt [Folie der Präsentation Schulfolien_Kapitel_6_Farbe.pdf der beiliegenden CD der Nanobox]

3.2.2 Die NanoSchoolBox von NanoBioNet

Ein kommerzielles Set, um nanotechnologische Produkte im Schulunterricht zu präsentieren ist die NanoSchoolBox von NanoBioNet¹. Sie kann zu einem Preis von 260,25 € käuflich erworben werden.

Sie beinhaltet eine CD-Rom mit folgendem Inhalt:

- Eine PowerPoint Präsentation, in der die folgenden Themen kurz angesprochen werden:
 - Eine Einführung in die Nanotechnologie
 - Herstellungsverfahren von Nanostrukturen
 - Die historische Entwicklung des Rastertunnelmikroskops
 - Nanobranchen
 - Oberflächenbehandlungen (Lotus-Effekt, Antikratzbeschichtungen, Brandschutzlösungen, Erzeugung von leitfähigen Oberflächen auf Glas mit Indiumzinnoxid)

¹Die Box kann unter folgender Adresse bestellt werden: NanoBioNet e. V./cc-NanoChem e. V. | Science Park 1 | 66123 Saarbrücken | Tel: +49 681 68 57-364 | Fax: +49 681 68 57-795 | E-Mail: info@nanobionet.de



Abb. 3.3: Die Nanoschoolbox von NanoBioNet [Foto aus persönlicher Korrespondenz mit M. Monzel - NanoBioNet e.V.]

- Verwendung von Titandioxid in der Nanotechnologie (Flip-Flop Effekt, Fotokatalyse)
 - Ferrofluide
 - Nanoskalige Goldkolloide
 - Memory Metall
 - Vom Sand zum Chip - Siliziumwafer
 - Je kleiner die Partikel, desto größer die Wirkung - Bedeutung des Verhältnisses Oberfläche zu Volumen
- Ein pdf-Dokument von Uwe Hartmann über Nanobiotechnologie, in dem allgemein Nanotechnologie und Nanobiotechnologie samt Anwendungen sowie deren wirtschaftliche Bedeutung beschrieben werden.
 - Sämtliche Sicherheitsdatenblätter der in der NanoSchoolBox mitgelieferten Chemikalien
 - Eine elektronische Fassung der Begleitlektüre
 - Ein kurzer Film über Nanotechnologie im Saarland
 - Eine Imagebroschüre für die Eigenwerbung des NanoBioNet e.V.
 - Virtuelle interaktive Experimente zur Nanotechnologie¹

¹Offline-Kopie des NanoSimulators von <http://www.nano-world.org>

3 Nanotechnologie für den Unterricht?

Des Weiteren liegt der NanoSchoolBox eine Broschüre mit zahlreichen Versuchsbeschreibungen bei. Diese können mit Hilfe der mitgelieferten Chemikalien und Utensilien durchgeführt werden.



Abb. 3.4: Der Inhalt der Nanoschoolbox von NanoBioNet [Foto aus persönlicher Korrespondenz mit M. Monzel - NanoBioNet e.V.]

Dabei handelt es sich um folgende Versuche:

1. Vom Lotuseffekt zur technischen Anwendung von Nanoschichten

In dieser Versuchseinheit werden erst die Oberflächeneigenschaften von verschiedenen Papiersorten und Pflanzen untersucht. In einem weiteren Versuch kann man mit dem mitgelieferten Holz-/Steinbeschichtungsspray eine Lotusoberfläche auf Holz bzw. Steinen erzeugen. Schließlich ist mit der Sprühflasche „Textilienbeschichtung“ auch auf Textilien eine hydrophobe Oberfläche herstellbar. Mit der „Zaubertinte“ kann man auch auf einer Glasoberfläche eine hydrophile Oberfläche herstellen.

2. Funktionalität durch Nanotechnologie

In der NanoSchoolBox befinden sich drei MDF-Platten mit Holzdekor, die je zu einer Hälfte mit einer $10\ \mu\text{m}$ Schutzbeschichtung in der Nanopartikel eingearbeitet sind. Die behandelte Fläche ist resistent gegen eine mechanische Beanspruchung wie beispielsweise Abrieb durch Stahlwolle.

Beim Experiment „Brandschutz“ wird mit Hilfe der Sprühflasche „Brandschutz“ eine Flüssigkeit auf Papier aufgetragen. Bei Erwärmung des Papiers mit einer Flamme bildet sich Stickstoffgas, so dass das Papier nicht brennt.

Ein weiteres funktionelles Anwendungsgebiet von Nanotechnologie ist die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch Indiumzinnoxid. Die Durchführung dieses Versuches ist mit Hilfe des mitgelieferten Demoglasses mit dieser speziellen Beschichtung möglich. Durch Einbauen dieser Glasplatte in einen Stromkreis kann man einen Stromfluss messen.

3. Einsatz von Titandioxid in der Nanotechnologie

Hierzu findet man eine Halbkugel, die mit Titandioxid beschichtet ist. Man kann eine Änderung der Farbe der Kugel in Abhängigkeit des Betrachtungswinkels feststellen. Ein weiterer Versuch zeigt die Entfärbung eines Farbstoffes, der durch die Verwendung von Titandioxid beschleunigt wird.

4. Ferrofluide

Mit dem mitgelieferten Ferrofluid können die Rosensweig-Instabilitäten, die entstehen, wenn man ein externes magnetisches Feld an das Fluid annähert, demonstriert werden. Weiterhin kann die Änderung der „virtuellen Dichte“ des Ferrofluides bei Anlegen eines Magnetfelds veranschaulicht werden.

5. Nanoskalige Gold-Kolloide

Als Einführung wird ein Versuch zum Tyndall-Effekt, d.h. der Streuung von Licht an submikroskopischen Schwebeteilchen, gezeigt. Dieser kann zum Nachweis verwendet werden, dass sich in einer Lösung mikroskopisch kleine Teilchen der Größenordnung des sichtbaren Lichts befinden. In einem weiteren Versuch wird mit Hilfe der sog. Citratmethode nanoskaliges Gold hergestellt. Nach einer gewissen Zeit färbt sich die Goldlösung rubinrot. Beim Schwangerschaftstest macht man sich die lichtabsorbierende Eigenschaft von Goldnanopartikeln zum Nachweis von Biomolekülen zu Nutze.

6. Formgedächtnis-Effekt

Auch ist ein Versuch zum Formgedächtnis-Effekt mitgeliefert. Dieser funktioniert jedoch weder mit Nanopartikeln noch mit Nano-Schichten. Lediglich die Bewegung eines Memory-Metalls beruht auf einer Bewegung in der Nanometer-Ebene. So kann man eine Büroklammer aus NITINOL, eine Verbindung aus Nickel und Titan, beliebig verbiegen. Wenn man diese anschließend zeitnah erwärmt, springt der Draht wieder in seine ursprüngliche Form zurück.

7. Vom Sand zum Chip

In der Einheit „Vom Sand zum Chip“ wird der Entstehungsprozess von Siliziumwafern beschrieben. Der NanoSchoolBox liegen hierzu drei Demoobjekte (Quarzsand, Bergkristall sowie ein Siliziumwafer) bei, die lediglich den Schülern gezeigt werden können. Versuche zu diesem Thema sind nicht vorgesehen.

8. Je kleiner die Partikel, desto größer die Wirkung

In der letzten Versuchseinheit wird durch Feuerspucken von Bärlappsporen gezeigt, welchen Einfluss die Größe der Partikel auf die Reaktivität hat. Dazu werden ein Teil der Sporen in die mitgelieferte Pipette gegeben und mit einem kräftigen Luftstoß nach vorne durch eine brennende Flamme weggeblasen¹. Hierbei ist anzumerken, dass die Bärlappsporen jedoch nicht in Nanometergröße, sondern deutlich größer sind.

Bewertung

Im Vergleich zur Nanobox des VCI bietet die NanoSchoolBox von NanoBioNet eine größere Anzahl von Versuchen und Demoobjekten zur Nanotechnologie. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass keine zusätzlichen Chemikalien zur Durchführung einzelner Versuche angeschafft werden müssen. Die Box eignet sich sehr gut, um den Schülern nanotechnologische Entwicklungen zu präsentieren. Auch sind viele Versuche so konzipiert, dass sie diese selbst durchführen können. Jedoch ist es empfehlenswert, dass die Kinder mindestens 14 Jahre alt sind, da zum Teil mit Chemikalien gearbeitet werden muss.

Andererseits ist an der NanoSchoolBox zu kritisieren, dass sie einen rein phänomenologischen Zugang zum Thema bietet. Die Erklärungen der Phänomene sind äußerst dürftig, die physikalischen und chemischen Hintergründe werden nicht bzw. nur sehr knapp erläutert. Beispielsweise wird beim Thema Ferrofluide lediglich erläutert, dass sie die einzigen magnetischen Materialien in flüssiger Form und ein Kolloid aus kleinen Eisenpartikeln in Nanometergröße sind. Außerdem ist die Information zu finden, dass die Teilchen mit einer polymeren Oberfläche oder durch ionogene Gruppen an der Oberfläche stabilisiert werden. Es fehlt jedoch jegliche Hintergrundinformation, warum es beispielsweise erst durch Nanotechnologie möglich ist, dass Flüssigkeiten magnetisch sind. Warum diese nur einen Durchmesser von wenigen Nanometern haben dürfen, was für Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auftreten usw.

¹Zu beachten ist, dass Bärlappsporen allergische Reaktionen wie beispielsweise Asthma hervorrufen können. Asthmatiker sollten auf diesen Versuch also verzichten.

Ganz ähnliche Beobachtungen lassen sich auch mit den anderen Versuchen machen. Der Box liegt beispielsweise eine „Textilienbeschichtung“ bei. Man erfährt zwar, was diese bewirkt, aber weder deren genaue chemische Zusammensetzung, noch deren Herstellung und auch nicht, was genau passiert, wenn man einen Stoff mit dieser Flüssigkeit besprüht.

Aus diesen Gründen ist es zu empfehlen, die Nanobox in Form eines Projekttages in einzelne Stationen zu unterteilen. Schüler der 9. oder 10. Klasse sollten die Versuche zunächst durchführen und anschließend im Internet über die wissenschaftlichen Zusammenhänge recherchieren, um sie daraufhin im Klassenverbund vorzustellen.

Alternativ kann die NanoSchoolBox auch in der 5. Klasse im Rahmen des Natur und Technik Unterrichts eingesetzt werden, wenn man auf Versuche wie Fotokatalyse mit Titandioxid, auf Experimente mit dem Ferrofluid sowie auf die zum nanoskaligen Gold-Kolloid und Feuerspucken mit kleinen Partikeln verzichtet.

3.3 Schulbesuche durch externe Einrichtungen

Neben der Möglichkeit, Nanotechnologie anhand eigener Experimente zu zeigen, besteht auch die Möglichkeit, das Schulprogramm von Initiativen zu verwenden. Im folgenden seien zwei Ausstellungsfahrzeuge kurz vorgestellt:

3.3.1 Das Nanoshuttle

Die Nanoinitiative Bayern GmbH wurde im Rahmen der Cluster-Offensive der Allianz Bayern Innovativ der Bayerischen Staatsregierung Ende 2006 zum Ausbau und zur Stärkung einer Zusammenarbeit zwischen Unternehmen, Hochschulen, Forschungseinrichtungen, aber auch Dienstleistern und Geldgebern im Bereich Nanotechnologie gegründet. Zu den Zielen zählt auch, Jugendliche für die Nanotechnologie zu faszinieren und so für ein natur- und ingenieurwissenschaftliches Studium zu werben. In diesem Zusammenhang bietet die Initiative kostenlose Besuche an bayerischen Schulen mit einem eigens konzipierten Nanoshuttle sowie Lehrerfortbildungen an.

Neben einem einführenden Vortrag zum Thema Nanotechnologie wird den Schülern eine Messung einer Oberfläche mittels Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskop vorgestellt. Außerdem werden Aufnahmen mit einem Konfokalmikroskop gezeigt. Weiterhin gibt es ein Lichtstreuexperiment zur Bestimmung des Durchmessers von Nanoteilchen. Da die Messgeräte sehr teuer und empfindlich sind, dürfen die Schüler leider die Messungen nicht selbst

3 Nanotechnologie für den Unterricht?



Abb. 3.5: Das Nanoshuttle der Nanoinitiative Bayern e.V. [Nana]

durchführen, sondern lediglich am Beamer mitverfolgen.

Es werden aber auch kleine Experimente für die Schüler selbst angeboten. So können sie unter anderem mit Ferrofluiden, Nanotextilien und nanobeschichteten Linsen experimentieren. Jedoch erfolgen diese Experimente auch auf einer rein phänomenologischen Ebene.

Das Shuttle kann kostenlos gebucht¹ werden. Für weitere Rückfragen stehen die Mitarbeiter der Initiative² gerne zur Verfügung.

Zusätzlich zum Nanoshuttle bietet die Nanoinitiative auch Lehrerfortbildungen an. Außerdem gibt es einen jährlich stattfindenden Schulwettbewerb zum Thema Nanotechnologie. Dabei werden den jungen Teilnehmern keine Grenzen gesetzt. Ein Blick auf die Website lohnt sich, da dort einige Unterrichtsmaterialien bereitgestellt werden.

3.3.2 Der Nanotruck

Auch das Bundesministerium für Bildung und Forschung bietet mit dem Nanotruck ein Informationsprogramm für junge Leute an. Dieser birgt ein weitgefächertes Angebot von Filmvorführungen, Multimediapräsentationen, Lasershows und Experimentierfeldern [Nanb].

Dabei werden elf verschiedene Themenstationen mit zahlreichen „Hands-on Science“ Ex-

¹http://www.nanoinitiative-bayern.de/anfrage_schulbesuche.php

²Nanoinitiative Bayern GmbH | Oberer Kirschberg 2 | 97218 Gerbrunn | Tel: +49 931 / 3598 - 6501 | Fax: +49 931 / 4608 - 8469 | E-Mail: info@nanoinitiative-bayern.de | Internet: www.nanoinitiative-bayern.de

ponaten [Nanc] zu folgenden Themen angeboten [Nand]:

1. **Materialien** [Nane]

Hier werden verschiedene Exponate zu Kohlenstoffnanoröhrchen, Nanokeramikpulver, Ferrofluiden, kolloidalem Gold, Antibeschlagbeschichtungen uvm. gezeigt.

2. **Gesundheit** [Nanf]

Es werden Methoden der aktuellen Krebsbekämpfung mit Nanoteilchen sowie verschiedene neue Diagnosesysteme vorgestellt.

3. **Umweltschutz** [Nang]

Zum Thema Umweltschutz findet man Exponate, die auf die Anwendungen der Nanotechnologie in dieser Sparte verweisen. Dabei geht es beispielsweise darum, Schadstoffemissionen zu verringern, Schadstoffe besser nachweisen zu können oder auch die Entstehung schädlicher Stoffe zu unterbinden.

4. **Lichttechnik** [Nanh]

Es finden sich mehrere Exponate zum Thema LED und OLED¹.

5. **Energie** [Nani]

Hier werden Nanogelee zur Wärmeisolation sowie Solarzellen und deren Verbesserung mit Hilfe nanotechnologischer Forschungsbemühungen gezeigt.

6. **Mobilität und Energie** [Nanj]

In diesem Themenbereich werden Beispiele für den Einsatz von Nanotechnologie im Automobilssektor, wie etwa Nanopartikel zur Erhöhung der Lebensdauer von Reifen, Schadstoffreduktion, Kraftstoffverbrauchsreduktion sowie Anti-Verkratz-Lack vorgestellt.

7. **Information und Kommunikation** [Nank]

Der Nanotruck arbeitet hier den Einzug der Nanotechnologie in die Elektronik und Optik anhand der Anwendungsbereiche der Kommunikation und Telekommunikation auf.

8. **Textilien** [Nanl]

Hier werden Beispiele der Textilveredelung und Herstellung von Textilien mit bislang unbekanntem Eigenschaften veranschaulicht.

¹Organische LED

3 Nanotechnologie für den Unterricht?

9. Architektur und Bauwesen [Nanm]

Als Anwendungsbeispiel von Nanotechnik im Architektur- und Bauwesen werden Dämmstoffe aus Nanoporen, Entwicklungen für Hochleistungsbaustoffe, Brandschutz mit Nanotechnologie usw. vorgestellt.

10. Sicherheitstechnik [Nann]

Dass auch die Sicherheitstechnik maßgeblich mit Nanotechnologie verbessert werden kann, soll in der zehnten Station gezeigt werden. Es werden Materialien vorgestellt, die beispielsweise nur unter UV-Licht sichtbar sind, Nanofarbstoffe, usw.

11. Sport und Freizeit [Nano]

Auch im Bereich Sport und Freizeit hat die Nanotechnologie längst Einzug gehalten. So werden hier Themen wie Entwicklung leichter und besserer Sportgeräte, bessere Hygiene z. B. durch Nanosilber und Sonnenschutzcremes mit sehr hohem Lichtschutzfaktor vorgestellt.



Abb. 3.6: Der Nanotruck des BmfBF [Nanp]

Bei Interesse kann man den Nanotruck über ein Formular im Internet¹ anfragen. Dabei sollte der Nanotruck in eine größere Veranstaltungsreihe eingegliedert werden. Dazu werden Informationen über die Art der Veranstaltung, deren Inhalte bis hin zu Veranstaltungszielgruppe und der veranschlagten Teilnehmerzahl gefordert. Daher ist es schwierig, für eine

¹<http://www.nanotruck.de/die-tour/nanotruck-anfragen.html>

einzelne Schule den Nanotruck zu organisieren. Deshalb bietet es sich an, den Nanotruck zu besuchen und nicht umgekehrt. Wann er wo zu finden ist, ist im Internet¹ einsehbar.

Der Nanotruck ist in jedem Fall sehenswert, jedoch werden wieder nur phänomenologisch nanotechnologische Entwicklungen gezeigt. Mit Hilfe von gut aufbereiteten Hintergrundinformationen kann der Lehrer den Schülern allerdings vermitteln, wie gewisse Dinge funktionieren. Die genauen physikalischen Hintergründe und auch eine didaktische Vereinfachung hierzu bleiben jedoch wieder vorenthalten.

3.4 Internetangebote

Im Internet sind zahlreiche Websites zum Thema Nanotechnologie zu finden. Exemplarisch seien an dieser Stelle ein paar Seiten vorgestellt.

3.4.1 Swiss Nanocube

Eine sehr große und gute Informationsplattform zur Nanotechnologie bietet die von der Innovationsgesellschaft St. Gallen und dem Eidgenössischen Hochschulinstitut für Bildung und Lehrer (kurz: EHB) entwickelte Website <http://www.swissnanocube.ch>. Sie stellt zahlreiche Informationen zum Thema Nanotechnologie und auch gut ausgearbeitete Anleitungen zu einzelnen Experimenten zur Verfügung. Hierbei ist immer eine Lehrer- und eine Schülerversion der Anleitung sowie eine PowerPoint-Präsentation zu den einzelnen Themengebieten vorhanden. Teilweise findet man auch Videoanleitungen zu den einzelnen Versuchen. Vorteilhaft an diesem Angebot ist, dass zu einem gewissen Teil auch die physikalischen Hintergründe und Grundlagen erläutert werden.

3.4.2 Nanoreisen

Eine Reise in die Nanowelt bietet das von der VDI Technologiezentrum GmbH entwickelte Internetportal <http://www.nanoreisen.de>. In einer interaktiven Flash-Animation kann man hier in den Gebieten „Menschlicher Körper (Ego-Trip)“, „Elektrotechnik (Bit Land)“ und „optische Halbleiter (Licht-Blick)“ vom Makrokosmos in den Nanokosmos reisen. Unterhalb dieser Kosmosse treffen sich die drei Reisen und die Weiterreise führt bis in die subatomare Ebene. Die Seite eignet sich gut, um Schülern die Relation, von einem Nanometer zu anderen Maßen, zu verdeutlichen.

¹<http://www.nanotruck.de/die-tour/standorte.html>

3.4.3 Nanoyou

Das Nanoyou¹-Projekt ist unter der Website <http://www.nanoyou.eu> zu finden. Diese wird durch das 7. Rahmenprogramm der Europäischen Kommission unterstützt. Hierbei sollen grundlegende Kenntnisse zum Thema Nanotechnologie an Jugendliche vermittelt und ein grundlegender Dialog über die ethischen, rechtlichen und sozialen Aspekte (ERSA) der Nanotechnologie angeregt werden. Dazu werden auf der Website zahlreiche Aspekte zum Thema Nanotechnologie behandelt (zum Teil in englischer Sprache):

- Zahlreiche Interaktive Elemente zum Thema Nanotechnologie
- Eine Vielzahl an Videos (hierzu gibt es auch einen YouTube Channel² von Nanoyou)
- Mehrere Poster
- Ausgearbeitete Ablaufpläne für einen Nanoprojekttag an der Schule mit vielfältigen Experimenten

Insgesamt sind auf der Website sehr viele Materialien zu finden. Leider ist die Navigation stellenweise etwas umständlich und der ständige Wechsel zwischen Deutsch und Englisch recht störend.

¹Nano for Youth - Nano für die Jugend

²<http://www.youtube.com/user/NANOYOUproject>

Teil I

Das Rastertunnelmikroskop

„Die Oberfläche hat der Teufel erfunden“

Wolfgang Pauli

„Vielleicht, daß es in der Zukunft dem menschlichen Geist gelingt, sich noch Prozesse und Kräfte dienstbar zu machen, welche auf ganz anderen Wegen die Schranken überschreiten lassen, welche uns jetzt als unübersteiglich erscheinen müssen. Das ist auch mein Gedanke. Nur glaube ich, daß diejenigen Werkzeuge, welche dereinst vielleicht unsere Sinne in der Erforschung der letzten Elemente der Körperwelt wirksamer als die heutigen Mikroskope unterstützen, mit diesen kaum etwas anderes als den Namen gemeinsam haben werden.“

E. ABBE 1878 in „Die optischen Hilfsmittel der Mikroskopie“ [Ale97]

Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop

Der folgende Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Rastertunnelmikroskop. Motivation hierfür war, nach Möglichkeiten zu suchen, Nanostrukturen sichtbar zu machen. Da dies in der Schule meist nur theoretisch umsetzbar ist, wurde auf das am Lehrstuhl vorhandene, selbst gebaute Rastertunnelmikroskop zurückgegriffen. Hierfür wurden einige Komponenten modifiziert, um den Schülern einen Zugang zu diesem zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurde es als Resultat dieser Arbeit beispielsweise in das Schülerlabor von Christoph Lembach zum Thema Quantenphysik integriert.

Das folgende Kapitel soll eine thematische Einführung in das Thema Rastertunnelmikroskop bieten. Hierbei soll einerseits die historische Entwicklung des Rastertunnelmikroskops dargestellt, andererseits auch die physikalischen Hintergründe erläutert werden.

„Die Oberfläche hat der Teufel erfunden“.

Diese Behauptung stammt vom berühmten Physiker WOLFGANG PAULI [Bin81], der elementare Unterschiede zwischen Atomen, die sich in einem Festkörper und solchen, die sich an der Oberfläche eines Festkörpers befinden, festgestellt hat. Letztere können nur mit anderen Oberflächenatomen und Atomen, die gerade unter der Oberfläche liegen, wechselwirken. Um einen energetisch günstigeren Zustand anzunehmen, können sich beispielsweise die Atome auf der Oberfläche völlig anders anordnen als Atome im Inneren des Festkörpers.

Erst mit dem Rastertunnelmikroskop ist es jedoch möglich geworden, Oberflächenstrukturen sichtbar zu machen. Man kann damit Merkmale auflösen, die nur $1/100$ eines Atomdurchmessers betragen. Dies macht man sich heutzutage in der Chemie, Physik und Biologie zu Nutze.

4.1 Historisches

4.1.1 Ursprünge des optischen Mikroskops

Das Rastertunnelmikroskop ist das Ergebnis eines Jahrhunderte langen Forschungs- und Entwicklungsprozesses. Dieser Prozess begann ursprünglich bei optischen Instrumenten. Doch ist „[w]eder Zeitpunkt noch Urheberschaft der Erfindung des Mikroskops (...) genau belegbar“ [Bro06a, Seite 444]. Die Anfänge des Mikroskops sind in den Niederlanden im 15. Jahrhundert zu verzeichnen, als man die vergrößernde Wirkung von zwei Linsen als zusammengesetztes Instrument verwendete. 1590 veröffentlichte ZACHARIAS JANSSEN einen schematischen Aufbau eines *Lichtmikroskops*, das zu dieser Zeit verwendet wurde [Rub04, Seite 40 f.] (siehe Abbildung 4.1).

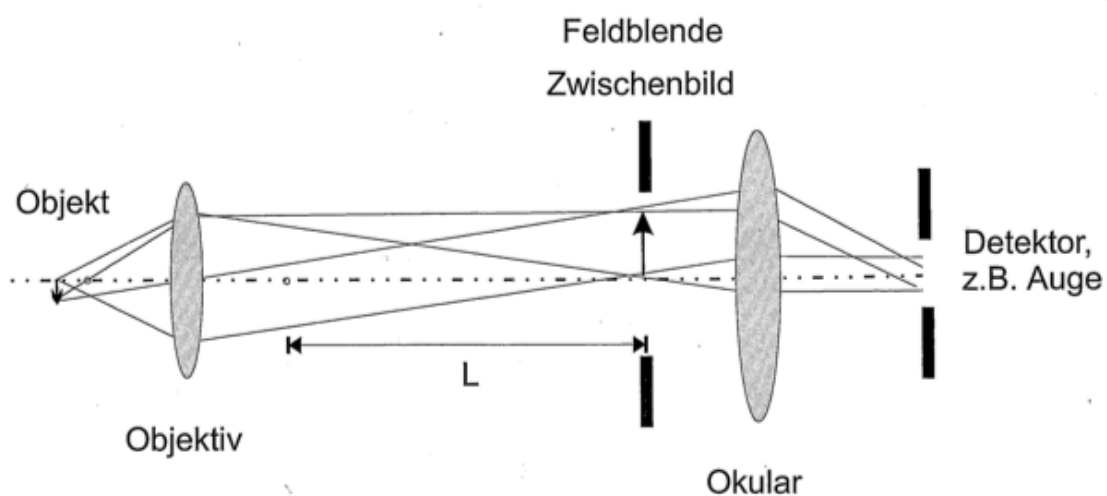


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau eines Lichtmikroskops [Rub04, Seite 41, Abb 4.1]

Im Laufe der Zeit wurden die Vergrößerungsfaktoren immer besser und so war es bereits im 17. Jahrhundert möglich, die Existenz von Zellen und Bakterien nachzuweisen. Im Zuge der weiteren Forschung stieß man jedoch an die Grenzen des optischen Lichtmikroskops - das *Auflösungsvermögen*.

4.1.2 Das Auflösungsvermögen

Betrachtung selbstleuchtender Objekte

1874 stellte HERMANN VON HELMHOLTZ seine Theorie zur Berechnung des Auflösungsvermögens eines Mikroskops vor. Sie setzt voraus, dass die zu betrachtenden Objekte selbst leuchten. Betrachtet man mit einem Mikroskop einen kleinen Lichtpunkt, so sieht man in Wirklichkeit „keinen idealen Lichtpunkt, sondern ein kleines Beugungsscheibchen endlicher Ausdehnung, das noch von einer Reihe dunkler und heller Ringe umgeben ist“ [Nie04, Seite 369]. Dies lässt sich aufgrund der Beugung von Lichtwellen an der Lochblende des Objektivs erklären. Bezeichnet man den Durchmesser der Blende mit $D = 2R$ und die Brennweite des Objektivs mit f , so kann eine Intensitätsverteilung der gebeugten Intensität $I(\gamma)$ in Abhängigkeit von der auf die Lochblende einfallenden Intensität I_0 angegeben werden [Ped05, Seite 472]:

$$I(\gamma) = I_0 \left(\frac{2J_1(\gamma)}{\gamma} \right)^2 \quad (4.1)$$

Hierbei ist γ der sog. Beugungsparameter:

$$\gamma = \frac{1}{2}kD \sin \alpha \quad (4.2)$$

mit $k = |\mathbf{k}| = \omega/c = 2\pi/\lambda$ der Betrag des Wellenvektors des sich ausbreitenden elektrischen Feldes des Lichtes und α der Winkel zwischen der optischen Achse und dem Beobachtungspunkt. $J_1(\gamma)$ ist die *Bessel-Funktion erster Ordnung*. Für die *Besselfunktion ν -ter Ordnung* gilt allgemein [Nol06, Seite 228]:

$$J_\nu(\gamma) = \left(\frac{\gamma}{2} \right)^\nu \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \Gamma(k + \nu + 1)} \left(\frac{\gamma}{2} \right)^{2k} \quad (4.3)$$

wobei Γ die *Gammafunktion* bezeichnet:

$$\Gamma(\nu + 1) = \int_0^{\infty} dt e^{-t} t^\nu$$

Für die Besselfunktion erster Ordnung gilt nun:

$$J_1(\gamma) = \frac{\gamma}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \Gamma(k + 2)} \left(\frac{\gamma}{2} \right)^{2k} \quad (4.4)$$

4 Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop

mit der folgenden Reihendarstellung:

$$J_1(\gamma) = \frac{\gamma}{2} - \frac{(\gamma/2)^3}{1! \cdot 2!} + \frac{(\gamma/2)^5}{2! \cdot 3!} - \dots \quad (4.5)$$

Für $\alpha = 0^\circ$ findet man das Hauptmaximum mit der Intensität I_0 , das Minimum erster Ordnung bei α_1 findet man bei der ersten Nullstelle der Besselfunktion $J_1(\gamma)$, das bei $\gamma_1 = 3,832$ ist. Setzt man dies in Gleichung (4.2) ein, so folgt nach Umstellung der Gleichung:

$$\sin \alpha_1 = \frac{2 \cdot \gamma}{k \cdot D} = \frac{2 \cdot 3,832}{k \cdot D} \quad (4.6)$$

Mit der Definition des Betrages des Wellenvektors k erhält man:

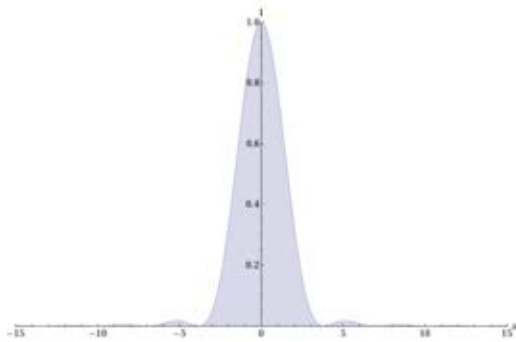
$$\sin \alpha_1 = \frac{2 \cdot 3,832}{k \cdot D} = \frac{2 \cdot 3,832}{2\pi/\lambda \cdot D} = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{D} \quad (4.7)$$

Aus den weiteren Nullstellen der Besselfunktion (bei $\gamma_2 = 7,016$; $\gamma_3 = 10,173$; $\gamma_3 = 13,324$; usw.) kann man die Winkel α_i , unter denen weitere Minima i zu finden sind, völlig analog bestimmen.

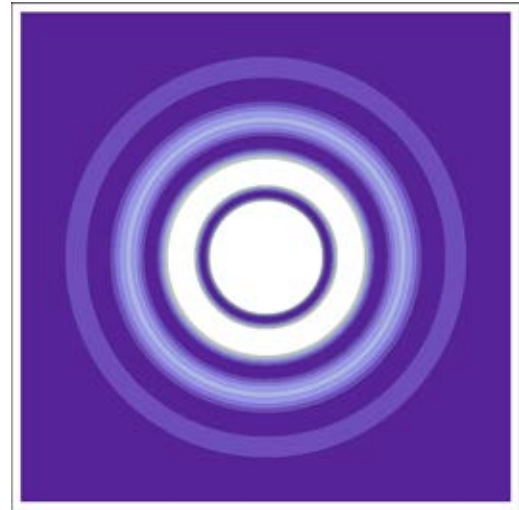
Im Vergleich zum Einzelspalt mit Spaltbreite b ist auffällig, dass das erste Minimum bei der Beugung an der Kreisblende unter einem größeren Winkel erscheint als bei einem Einzelspalt. Dessen erstes Minimum ist bei $\sin \alpha_1 = \lambda/b$ zu finden. Des Weiteren ist die Intensität des Maximums erster Ordnung beim Einzelspalt mit 4,7% der Intensität des Maximums 0. Ordnung höher als bei der Kreisblende, dessen Maximum erster Ordnung im Vergleich zum Maximum 0. Ordnung eine Intensität von 1,2% besitzt. Daraus kann man schließen, dass das zentrale Beugungsscheibchen (Maximum 0. Ordnung), das man übrigens *Airy-Scheibchen* nennt, fast die ganze Beugungsintensität beinhaltet [Ped05, Seite 472].

Betrachtet man nun, wie dies beim Mikroskop der Fall ist, mit einer Lupe das vom Objektiv erzeugte Zwischenbild, so liefert dies keine neuen Details, denn die Betrachtung mit der Lupe führt nur zu einer weiteren Vergrößerung des Zwischenbildes und nicht zu einer detaillierteren Aufnahme. Die maximale Auflösung ist einzig und alleine durch das primäre Bild des Objektivs festgelegt. So wird das Auflösungsvermögen des Mikroskops durch die unvermeidlichen Beugungserscheinungen an der Blende des Objektivs begrenzt. Man erhält anstelle eines Bildpunktes eine unter Umständen stark verschmierte Beugungsfigur, mit dem Airy-Scheibchen in der Mitte. Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite veranschaulicht die Intensitätsverteilung der Beugungsfigur.

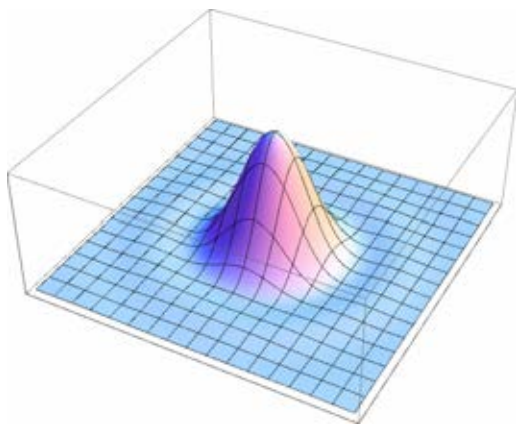
Man betrachte nun die von zwei Objektpunkten A und B ausgehenden Brennpunktstrahlen (siehe Abbildung 4.4 auf Seite 35). Den Winkel zwischen den beiden Strahlen bezeichne



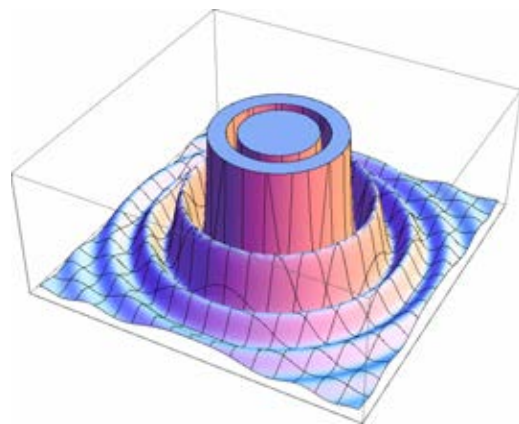
(a) 1-dimensionale Darstellung der Beugungsverteilung



(b) 2-dimensionale Darstellung der Beugungsverteilung



(c) 3-dimensionale Darstellung der Beugungsverteilung



(d) 3-dimensionale Darstellung der Beugungsverteilung - vergrößert

Abb. 4.2: Darstellung der Intensitätsverteilung bei Beugung an einer Kreisblende

4 Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop

man mit ω . Dieser Winkelabstand tritt auch zwischen den beiden Airy-Scheiben auf. Sind die beiden Objekte zu nahe beieinander, so überlappen sich die beiden Beugungsscheibchen. Man kann sie nicht mehr getrennt wahrnehmen. Das *Rayleigh-Jeans-Kriterium* gibt einen Mindest-Winkelabstand an, von dem aus man zwei Objekte getrennt wahrnehmen kann, die sogenannte *Auflösungsgrenze*. Das Kriterium besagt, dass der minimale Winkelabstand ω_{min} zwischen den beiden Beugungsscheibchen dem Beugungswinkel α_1 des ersten Beugungsminimums entspricht. Somit fällt das Maximum des einen Objekts mit dem Minimum des zweiten Objekts zusammen (siehe Abbildung 4.3). Nach Gleichung (4.7) gilt für den minimalen auflösbaren Winkelabstand:

$$\sin \omega_{min} = \sin \alpha_1 = 1,22 \frac{\lambda}{D} \quad (4.8)$$

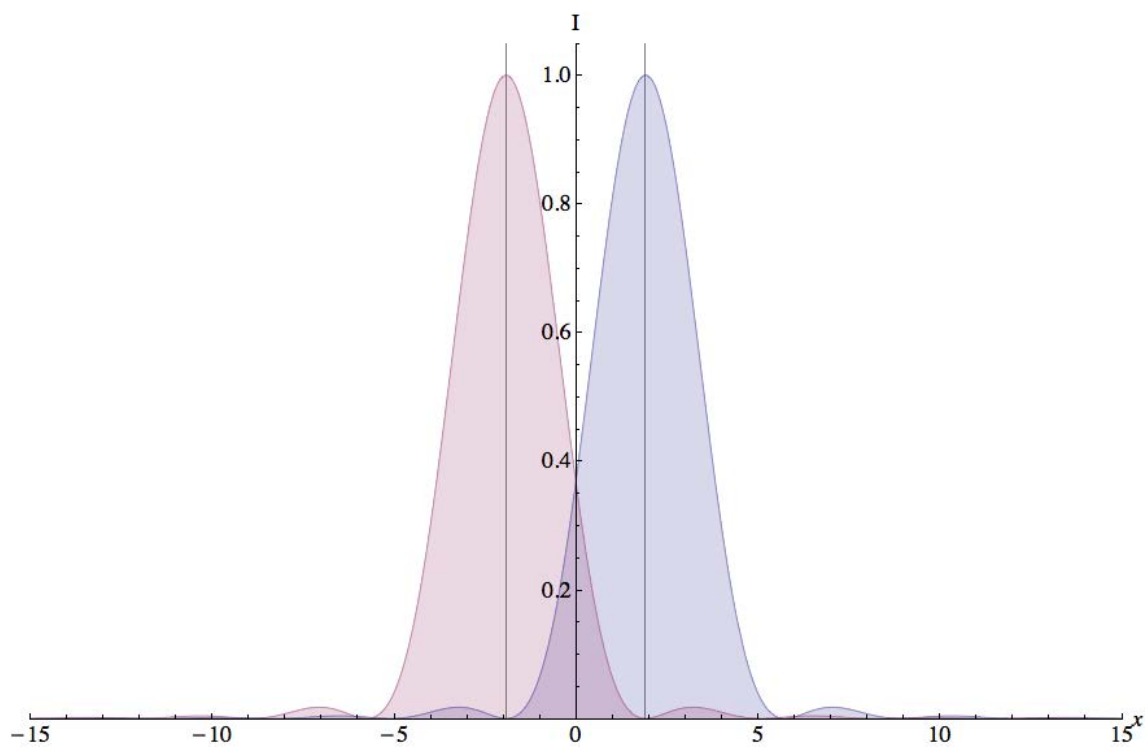


Abb. 4.3: Veranschaulichung des Rayleigh-Jeans Kriteriums

Da die Objekte im Vergleich zum Abstand Linse - Beobachter sehr nahe beieinander liegen, kann man die Kleinwinkelnäherung $\sin \phi \approx \phi$ anwenden und es gilt:

$$\omega_{min} \approx 1,22 \frac{\lambda}{D} \quad (4.9)$$

Man erkennt somit, dass man das Auflösungsvermögen durch Vergrößerung des Linsendurchmessers und Verringerung der Wellenlänge des verwendeten Lichtes erhöhen kann, da der Schwinkel minimiert wird.

Beim Mikroskop ist aber vor allem der minimale Abstand y_{min} zwischen zwei Objektpunkten, den man mit dem Mikroskop gerade noch auflösen kann, interessant. Hierbei muss man ein selbstleuchtendes Objekt betrachten, um die Forderung nach inkohärenten Wellen erfüllen zu können, da aufgrund der sehr kleinen Gegenstandsweite a ($a \approx \tilde{f}$) keine ebenen Wellen auf das Mikroskop fallen. Wegen der Umkehrbarkeit des Strahlenganges kann man nun mit Hilfe des minimalen Winkelabstands ω_{min} zwischen den beiden Beugungsscheibchen den minimalen Objektabstand y_{min} , der mit einem Mikroskop gerade noch auflösbar ist, berechnen.

Mit geometrischen Überlegungen nach Abbildung 4.4 gilt:

$$\tan(\omega_{min}/2) = \frac{y_{min}/2}{\tilde{f}} \quad (4.10)$$

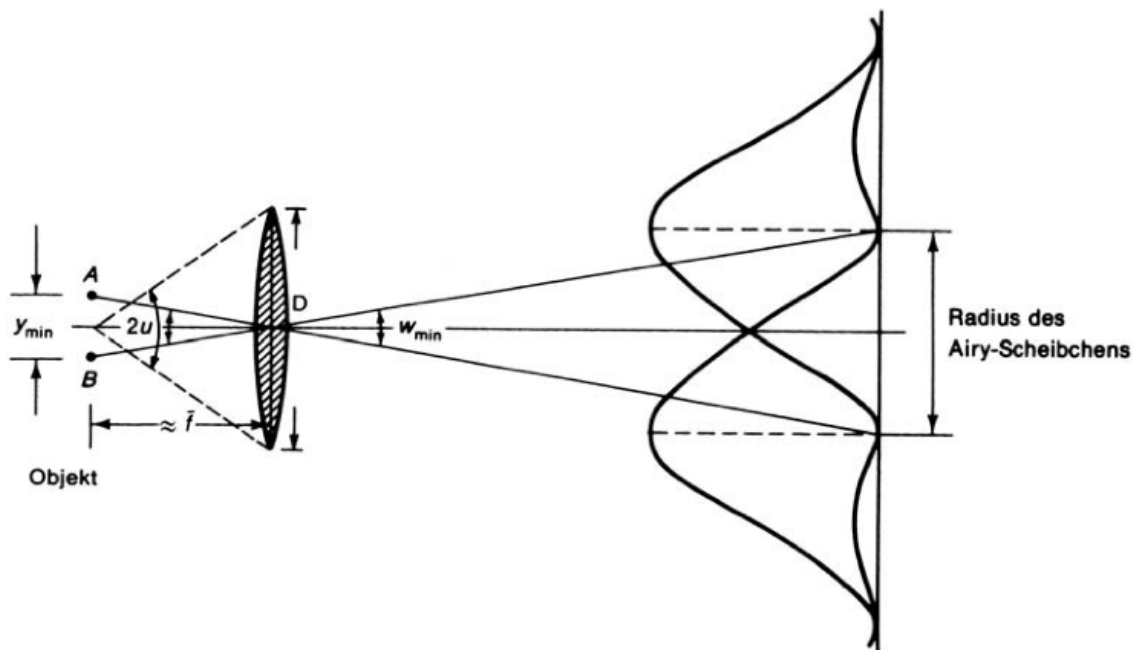


Abb. 4.4: Darstellung der minimalen Winkelauflösung ω_{min} und des minimal auflösbaren Punktabstands y_{min} eines Mikroskops. $2u$ ist der Öffnungswinkel des Strahlenbündels, das von einem Objekt ausgeht [Ped05, Seite 477, Abbildung 16.10].

Für kleine Winkel darf man folgende Näherung verwenden: $\tan \phi \approx \sin \phi \approx \phi$ und es folgt:

4 Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop

$$\omega_{min}/2 \approx \frac{y_{min}/2}{\tilde{f}} \iff y_{min} \approx \tilde{f} \cdot \omega_{min} \quad (4.11)$$

ω_{min} kann man durch die Beziehung aus Gleichung (4.9) auf Seite 34 ersetzen:

$$y_{min} \approx \tilde{f} \cdot 1,22 \frac{\lambda}{D} = 0,61 \frac{\lambda_0}{A_N} \quad (4.12)$$

$\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ bezeichnet dabei die Wellenlänge des Lichtes zwischen Linse und Objekt, welche durch Verwendung von optisch dichten Medien (Flüssigkeiten wie beispielsweise Immersionsöl) verringert werden kann. A_N ist die sogenannte *Numerische Apertur*, für die folgender Zusammenhang besteht:

$$A_N = n \sin u \approx n \frac{D/2}{\tilde{f}} \quad (4.13)$$

wobei $2u$ der Öffnungswinkel des Mikroskops ist.

Beleuchtete Objekte

In den meisten Fällen betrachtet man mit einem Mikroskop nicht selbstleuchtende Objekte, sondern beleuchtete. So untersuchte 1873 fast gleichzeitig zu HELMHOLTZ Entdeckungen ERNST ABBE den anderen Extremfall, nämlich die Abbildung von nicht-selbstleuchtenden Objekten. Er ging hierbei in der theoretischen Herleitung von einem Amplitudengitter aus, das mit kohärentem Licht beleuchtet wurde und an dem das Licht gebeugt wurde. Das Endergebnis unterscheidet sich nur im Vorfaktor von der Helmholtzschen Theorie. Es gilt:

$$y_{min} \approx \frac{\lambda_0}{A_N} \quad (4.14)$$

Außerdem ist das Auflösungsvermögen hier noch von der Form der Objekte abhängig [Ped05, Seite 477]

Zusammenfassung

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es eine natürliche Grenze für das Auflösungsvermögen gibt. Man kann mit Mikroskopen, die im sichtbaren Bereich arbeiten, maximal Strukturen auflösen, die in etwa im Bereich einer Wellenlänge des verwendeten Lichts liegen.

Durch andere Beleuchtungsvarianten ist es jedoch durchaus möglich, den Kontrast der zu untersuchenden Objekte zu erhöhen, wie etwa bei der *Dunkelfeldmikroskopie*. Weiter kann man den Kontrast auch durch die Verwendung von selbst fluoreszierende Objekten verbessern. Auf diese Weise sind charakteristische Strukturen von einigen hundert Nanometern beobachtbar. Die wirkliche Größe des Objektes lässt sich damit aber nicht bestimmen, hierfür benötigt man andere Mikroskopieverfahren [Rub02, Seite 57f.].

Es sei noch erwähnt, dass es zwar wegen der Auflösungsgrenze nach ABBE nicht möglich ist, zwei Objekte, die näher als $\lambda/2$ beieinander liegen, getrennt wahrzunehmen, allerdings kann man die Position von einem einzelnen, isolierten Objekt mit weit höherer Genauigkeit bestimmen.

4.1.3 Das Konfokalmikroskop

Ein wichtiger Schritt zur Erhöhung des Auflösungsvermögens war das zur Mitte des 20. Jahrhunderts entwickelte *Konfokalmikroskop* von MARVIN MINSKY [Min88]. Mit Hilfe dieses Mikroskops wurde es möglich, eine deutlich detailliertere Tiefeninformation der zu untersuchenden Probe zu erhalten. Hierbei beleuchtet man ein Objekt in Aufsicht durch eine Blende. Um für die Messung nur Lichtstrahlen, die aus der Fokusebene der Objektivlinse stammen, zu verwenden, befindet sich vor dem Photodetektor noch eine weitere Blende (siehe Abbildung 4.5 auf der nächsten Seite). Hiermit kann man Abbildungsfehler, die aufgrund der verwendeten Optik zustande kommen, deutlich reduzieren, in dem man die Blendengröße soweit verkleinert, bis nur Lichtstrahlen, die aus der Fokusebene des Mikroskops stammen, am Detektor ankommen.

4 Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop

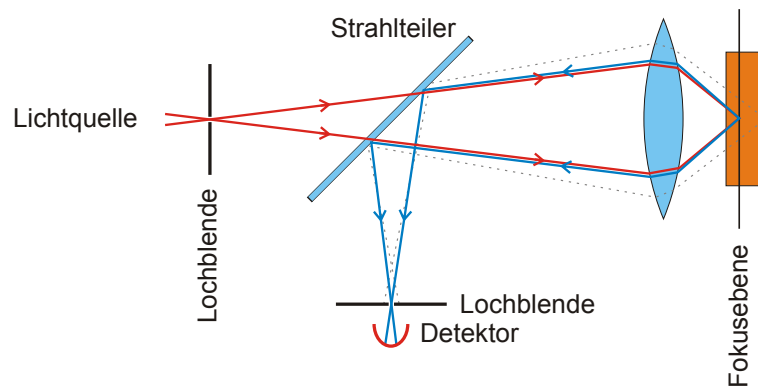


Abb. 4.5: Schematischer Aufbau eines Konfokalmikroskops. Der mit durchgezogenen Linien angedeutete Strahlenverlauf gilt für ein Objekt innerhalb, der mit gestrichelten Linien für ein Objekt außerhalb des Blendendurchmessers [Wika]

Das Auflösungsvermögen ist anhand von Abbildung 4.6 auf der nächsten Seite verdeutlicht [Rub04]. Hierbei wurden selbstleuchtende Kugeln mit einem Durchmesser von 100 nm untersucht. Da die fokale Auflösung um das drei- bis vierfache besser ist als die axiale Auflösung, sind die Kugeln verzerrt dargestellt. Um dies zu vermeiden kann man zusätzlich die Rückseite der Probe mit einem zur Vorderbeleuchtung kohärenten Licht bestrahlen. Man nennt dieses Mikroskopieverfahren 4π -Konfokal-Mikroskopie. Durch die zusätzliche Beleuchtung von hinten werden axiale Nebenmaxima in der Streufunktion stark reduziert und man erreicht so eine deutliche Verbesserung der axialen Auflösung. Könnte man das Objekt im 4π -Raumwinkel idealerweise vollständig beleuchten, würden die Nebenmaxima vollständig verschwinden. Man würde eine ideale axiale Auflösung erhalten. Dies ist aber aufgrund der Geometrie des Mikroskops (zwei Linsen endlicher Größe) nicht möglich. Man kann die ideale Beleuchtung aber durch nachträgliche Bild-Rekonstruktionen simulieren, um so auch axial eine Auflösung in der Größenordnung von 100 nm zu erhalten.

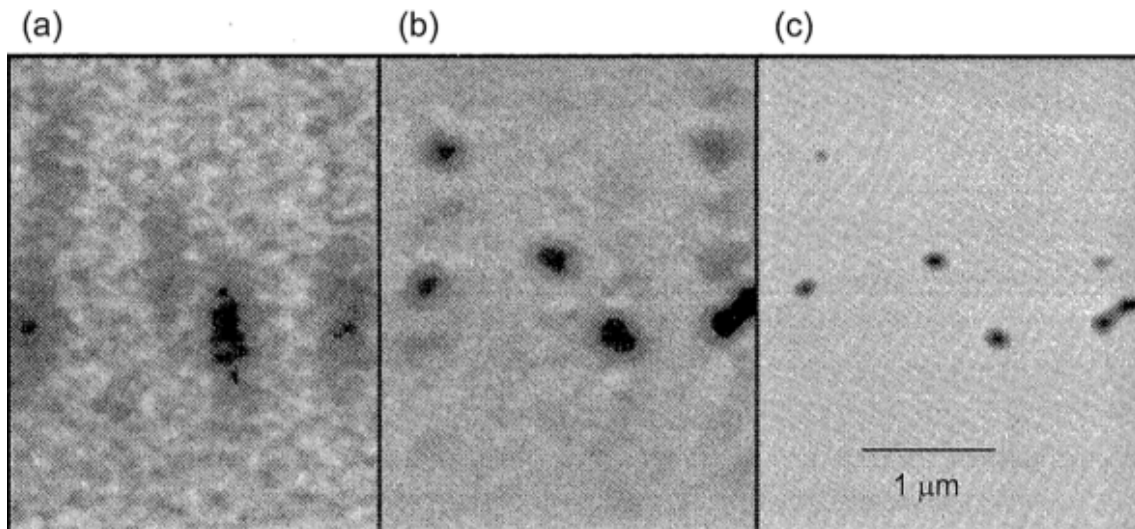


Abb. 4.6: Aufnahmen selbst fluoreszierender Kugeln mit einem Durchmesser von 110 nm mittels (a) normalem Konfokalmikroskop, (b) 4π -Konfokal-Mikroskop und (c) 4π -Konfokal-Mikroskop mit einer nachträglichen Abbildungsrestaurierung [Rub04, Abb. 4.10; Seite 49]

Eine deutlich höhere Auflösung erreicht man allerdings durch die Verwendung von kurzwelligerem „Licht“, was im folgenden Abschnitt dargestellt werden soll.

4.1.4 Die Entdeckung des Transmissions-Elektronenmikroskops

Da nach damaligem Forschungsstand klar geworden war, dass es eine physikalische Grenze für das Auflösungsvermögen der optischen Instrumente gibt, musste prinzipiell etwas an der Technik des Mikroskops geändert werden, um noch feinere Strukturen auflösen zu können. Schließlich war man vom Ziel, Atome sichtbar zu machen, noch weit entfernt. Man beachte nur, dass die durchschnittliche Wellenlänge des Lichts um den Faktor 2000 größer ist als der Durchmesser eines normalen Atoms, der etwa 3 Ångström beträgt. „Der Versuch, atomare Strukturen mit Lichtwellen zu untersuchen, kommt deshalb dem Versuch gleich, Haarrisse in einem Tennisplatz zu finden, indem man Tennisbälle gegen seine Oberfläche schlägt“ [Bin81].

Erst im Zuge der Entdeckung der Quantenmechanik und der Geburt der Idee des Welle-Teilchen-Dualismus wurde es möglich, auch Strukturen in Atomgröße aufzulösen. CLINTON J. DAVISSON und LESTER H. GERMER von den Bell Telephone-Laboratories in den Vereinigten Staaten bestätigten im Jahre 1927 Welleneigenschaften von Elektronen und

4 Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop

entdeckten, dass die zugesprochene Wellenlänge eines Elektrons umso kürzer ist, je höher dessen Energie ist. Es war nun möglich, Elektronen so stark zu beschleunigen, dass man ihnen eine Wellenlänge in der Größenordnung von einem Atomdurchmesser zuschreiben konnte. Mit dieser fundamentalen Erkenntnis wurde es möglich, das sog. *Elektronenmikroskop*, kurz: TEM, zu bauen. Somit konnte man nun in dünnen Kristallfilmen Projektionen von Atomreihen und sogar Atomorbitalen beobachten. Die Wellenlänge λ , mit der ein TEM arbeitet, ist abhängig von der Spannung U , mit der die abbildenden Elektronen beschleunigt werden. Diese lässt sich wie folgt bestimmen:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (4.15)$$

Mit der relativistischen Impulsbeziehung $p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}}$ gilt:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} \quad (4.16)$$

Jetzt ist es nur noch nötig, einen Ausdruck für $\frac{v}{c}$ in Abhängigkeit von U zu finden.

Dazu verwendet man einen Ansatz über die Energien:

$$E_{kin} = E - E_0 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}} - m_0 c^2 = m_0 c^2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}} - 1 \right) \quad (4.17)$$

Umstellen der Gleichung und Verwendung der Beziehung $E_{kin} = e \cdot U$ liefert:

$$\left(\frac{e \cdot U}{m_0 c^2} + 1 \right)^2 = \frac{1}{1 - (\frac{v}{c})^2}$$

Substituiert man $\chi := \left(\frac{e \cdot U}{m_0 c^2} + 1 \right)^2$ und stellt die vorige Gleichung um, so erhält man:

$$\frac{v^2}{c^2} = 1 - \frac{1}{\chi}$$

Beziehungsweise gilt für die Geschwindigkeit:

$$v = c \cdot \sqrt{1 - \frac{1}{\chi}}$$

Setzt man diese Beziehung nun in Gleichung (4.16) ein, so folgt schlussendlich:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{m_0 c \cdot \sqrt{1 - \frac{1}{\chi}}} \cdot \sqrt{1 - \left(1 - \frac{1}{\chi}\right)} \\ &= \frac{h}{m_0 c} \cdot \frac{1}{\sqrt{\chi - 1}}\end{aligned}$$

Für $U = 100 \text{ kV}$ ergibt sich beispielsweise ein $\chi = 1,4297$ und daraus eine Wellenlänge von $\lambda = 0,0037 \text{ nm}$. Diese Wellenlänge ist der hunderttausendste Teil der Wellenlänge von violettem Licht. Dementsprechend vergrößert sich auch das Auflösungsvermögen.

Jedoch ist das TEM nur mit Einschränkungen nutzbar. Es eignet sich hervorragend für die Beobachtung von Volumeneigenschaften von Festkörpern, jedoch sind Oberflächenstrukturen nur sehr bedingt auflösbar. Die für die Transmission notwendige Elektronenenergie nimmt aufgrund von Streuverlusten stark mit der Dicke der zu untersuchenden Probe zu. Man kann jedoch nur schwer mit Elektronen, die eine Energie über 100 keV haben, arbeiten. Aus diesem Grund ist die Transmissionmikroskopie nur auf sehr dünne Objekte anwendbar. Jedoch unterscheiden sich deren Eigenschaften signifikant von denen der Volumen-Materie. Außerdem kann ein Elektron mit geringer Energie sehr leicht von Ladungen sowie magnetischen Feldern innerhalb der zu untersuchenden Materie beeinflusst werden und so das Messergebnis deutlich verfälschen [Bin81],[Rub04, Seite 50].

Bereits 1956 war es möglich, einzelne atomare Netzebenen mit einem Abstand von $1,2 \text{ nm}$ in einigen 10 nm dicken einkristallinen Schichten aufzulösen [Rub04, Seite 50]. Heutzutage kann man mit dem TEM durchaus Abstände von weniger als $0,1 \text{ nm}$ auflösen.

4.1.5 Das Rastertunnelmikroskop

Diese genannten Nachteile versucht das Rastertunnelmikroskop zu kompensieren. Ein großer Unterschied zu allen bis dato bekannten Mikroskoptypen ist, dass keine freien Teilchen, seien es Photonen oder Elektronen, verwendet werden. Folglich sind keine Teilchenquellen und daher auch keine Linsen oder elektromagnetische Felder zur Fokussierung des Teilchenstrahls notwendig. Einzig die in der Probe befindlichen Elektronen werden als Oberflächeninformationsquelle verwendet.

Historische Entwicklung

1981 bekamen die Forscher GERD BINNIG und HEINRICH ROHRER vom IBM Zurich Research Laboratory, Rüschlikon, Schweiz, den Nobelpreis in Physik für die Entwicklung des

Rastertunnelmikroskops, kurz RTM. Die zweite Hälfte des Preises ging an den Physiker ERNST RUSKA vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, für die Entwicklung des ersten Elektronenmikroskops (siehe Abschnitt 4.1.4 auf Seite 39) [Nob].

4.2 Der Tunneleffekt

Ganz wesentlich für die Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops ist, wie der Name schon besagt, der quantenmechanische *Tunneleffekt*.

Um das Konzept des Tunnelns zu verstehen, kann folgende Beschreibung hilfreich sein (abgeändert nach [Bin81]):

Man betrachte das in einem See befindliche Wasser. Das Wasser, welches vom Ufer eingeschlossen ist soll hierbei die an der Oberfläche gebundenen Elektronen verdeutlichen. Im See versickert nun ein Teil des Wassers ins Grundwasser und tritt in einem weiter talwärts gelegenen See wieder aus. Ganz ähnlich geschieht dies auch mit den Elektronen, die aus der Oberfläche in die nähere Umgebung austreten können und eine Art Elektronenwolke um den Festkörper bilden. Nach der klassischen Anschauung in der Physik wäre dies nicht möglich. Elektronen könnten nicht am Rande des Festkörpers austreten, sie würden an der Grenzfläche ins Innere zurück reflektiert werden. Betrachtet man das Ganze aber im Zuge der Quantenmechanik, so verhält sich das Elektron wie eine Welle, sein tatsächlicher Aufenthaltsort ist „verschmiert“. So ist es möglich, dass sich Elektronen auch außerhalb des Festkörpers befinden können. Jedoch nimmt die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron außerhalb des Festkörpers zu finden, als Funktion vom steigenden Abstand vom Festkörper exponentiell ab (siehe dazu später Gleichung (4.46) auf Seite 57). Dieses Phänomen nennt man *Tunneleffekt*. Der Tunnelstrom entspricht dann dem Grundwasserfluss zwischen den beiden benachbarten Seen. Nachteilig an dieser Analogie ist jedoch, dass die beiden Seen auf unterschiedlichen Höhen liegen, d.h. der Tunnelprozess mit unterschiedlichen Ausgangs- und Endenergieniveaus dargestellt wird.

Erste Vermutungen zum Tunneleffekt wurden unter anderem bereits im Jahre 1896 von ANTONIE HENRI BECQUEREL im Zusammenhang mit den Untersuchungen des radioaktiven Zerfalls von Atomkernen geäußert [Nim04]. Ende der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde in verschiedenen Forschungseinrichtungen der quantenmechanische Tunneleffekt genauer untersucht. Darunter auch ULRICH HOPPE vom Forschungszentrum Jülich, der die Tunneleigenschaften von Supraleitern untersucht hat. Später sollte sich jedoch herausstellen, dass die erste Veröffentlichung zu Vakuumtunneln bereits 1966 in einem russischen

Wissenschaftsjournal von VILYA N. LUTSKII stattgefunden hatte. Dies blieb allerdings zunächst von der westlichen Welt unbemerkt [Bre09].

Im folgenden Kapitel soll der Tunneleffekt quantenmechanisch erklärt werden und die Wahrscheinlichkeit angegeben werden, dass ein Teilchen durch eine Potentialbarriere beliebiger Form tunnelt. Schließlich soll noch ein Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und dem Abstand der Spitze zur Probe bei einer bestimmten Spannung angegeben werden.

4.2.1 Das Tunneln von Elektronen durch eine Potentialbarriere

Um die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons durch einen Potentialwall zu bestimmen, sucht man eine Lösung der stationären Schrödingergleichung. Aus Übersichtlichkeits- und Verständnisgründen geht man hier von eindimensionalen Problemen aus. Damit kann man als Ansatz die *eindimensionale stationäre Schrödingergleichung*¹ verwenden:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + E_{pot} \Psi = E \Psi \quad (4.18)$$

Um eine mathematisch exakte Beschreibung des Tunnelprozesses durch eine Potentialbarriere zu erlangen, unterteilt man das x -Gebiet in drei Abschnitte. Abschnitt I bezeichnet den Bereich $x < 0$, Abschnitt II den Bereich zwischen $0 \leq x \leq a$ sowie Abschnitt III für $x > a$, wobei a die Breite der Potentialbarriere ist. Man wählt nun den Energienullpunkt so, dass $E_{pot} = 0$ für $x < 0$ und $x > a$. Somit bewegt sich das Teilchen, wegen $\mathbf{F} = -\mathbf{grad} E_{pot}$ in den Abschnitten I und III kräftefrei. Grafisch ist dies in Abbildung 4.7 auf der nächsten Seite dargestellt.

¹Für den dreidimensionalen Fall ist die zweifache partielle Ableitung nach x in der eindimensionalen Schrödingergleichung durch den Δ -Operator zu ersetzen.

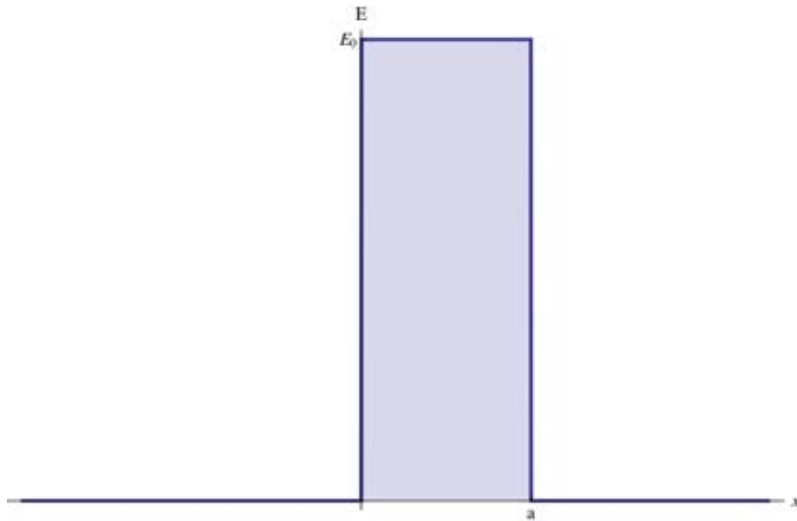


Abb. 4.7: Veranschaulichung der Potentialstufe der Höhe E_0 von 0 bis a

Abschnitt I: $E_{\text{pot I}} = 0$

Betrachtet man Abschnitt I, so folgt aus Gleichung (4.18):

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_{\text{I}}}{\partial x^2} = E \Psi_{\text{I}} \quad (4.19)$$

Für die Gesamtenergie E gilt, da $E_{\text{pot I}} = 0$:

$$E = E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m} \quad (4.20)$$

Mit der Definition des Impulses $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ lässt sich Gleichung (4.19) vereinfachen und es folgt:

$$\frac{\partial^2 \Psi_{\text{I}}}{\partial x^2} = -k^2 \Psi_{\text{I}} \quad (4.21)$$

Die einfachste Lösungsfunktion dieser Differentialgleichung ist:

$$\Psi_{\text{I}}(x) = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx} \quad (4.22)$$

Wobei A die Amplitude der in $+x$ -Richtung einlaufenden Welle, und B die Amplitude der in $-x$ -Richtung vom Potentialwall zurückreflektierten Welle bezeichnet. Durch verschiedene Randbedingungen lassen sich A und B bestimmen.

Abschnitt II: $E_{\text{potIII}} \neq 0$

Im Abschnitt II ist nun $E_{\text{potII}} = E_0 \neq 0$, da das Teilchen hier in ein Potential $\phi_0 > 0$ einlaufen soll. Dabei nimmt die potentielle Energie des Teilchens ΔE_{pot} um E_0 zu, da $E_{\text{potI}} = E_{\text{potIII}} = 0$ gesetzt wurde. Für die Schrödingergleichung in diesem Bereich gilt dann, wenn man Gleichung (4.18) auf Seite 43 umstellt:

$$\frac{\partial^2 \Psi_{\text{II}}}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0) \Psi_{\text{II}} = 0 \quad (4.23)$$

Substituiert man $\alpha := \sqrt{2m(E_0 - E)}/\hbar$, so erhält man:

$$\frac{\partial^2 \Psi_{\text{II}}}{\partial x^2} - \alpha^2 \Psi_{\text{II}} = 0 \quad (4.24)$$

Es ergibt sich folgende Lösungsfunktion für diese Differentialgleichung:

$$\Psi_{\text{II}} = C \cdot e^{+\alpha x} + D \cdot e^{-\alpha x} \quad (4.25)$$

Abschnitt III: $E_{\text{potIII}} = 0$

Analog zum Abschnitt I gilt auch für Abschnitt III, da hier ebenfalls $E_{\text{potIII}} = 0$ ist, der folgende Ansatz:

$$\Psi_{\text{III}}(x) = A' \cdot e^{ikx} + B' \cdot e^{-ikx} \quad (4.26)$$

Da es keine weitere Barriere für $x > a$ gibt, ist keine Stelle vorhanden, an der die in $+x$ -Richtung ausbreitende Welle zurückreflektiert werden kann. Deswegen muss $B' = 0$ sein. Also gilt:

$$\Psi_{\text{III}}(x) = A' \cdot e^{ikx} \quad (4.27)$$

Auswertung

Aufgrund von *Stetigkeits-* und *Randbedingungen* ergeben sich folgende Forderungen:

¹Man beachte, dass α reell ist, da $E_0 > E$

4 Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop

$$\begin{array}{llll}
 \text{I.} & \Psi_{\text{I}}(0) = \Psi_{\text{II}}(0) & \implies & A \cdot e^0 + B \cdot e^0 = C \cdot e^0 + D \cdot e^0 \\
 \text{II.} & \Psi_{\text{II}}(a) = \Psi_{\text{III}}(a) & \implies & C \cdot e^{\alpha a} + D \cdot e^{-\alpha a} = A' \cdot e^{ika} \\
 \text{III.} & \Psi'_{\text{I}}(0) = \Psi'_{\text{II}}(0) & \implies & ik \cdot A \cdot e^0 - ik \cdot B \cdot e^0 = \alpha \cdot C \cdot e^0 - \alpha \cdot D \cdot e^0 \\
 \text{IV.} & \Psi'_{\text{II}}(a) = \Psi'_{\text{III}}(a) & \implies & \alpha \cdot C \cdot e^{\alpha a} - \alpha \cdot D \cdot e^{-\alpha a} = ik \cdot A' \cdot e^{ika}
 \end{array}$$

Also vereinfacht noch einmal die folgenden Bedingungen:

$$\begin{array}{llll}
 \text{I.} & A + B & = & C + D \\
 \text{II.} & C \cdot e^{\alpha a} + D \cdot e^{-\alpha a} & = & A' e^{ika} \\
 \text{III.} & A - B & = & \frac{\alpha}{ik} (C - D) \\
 \text{IV.} & C \cdot e^{\alpha a} - D \cdot e^{-\alpha a} & = & \frac{ik}{\alpha} A' e^{ika}
 \end{array}$$

Addiert man nun Gleichung **II** mit Gleichung **IV**, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 2C e^{\alpha a} &= \left(\frac{ik}{\alpha} + 1 \right) A' e^{ika} \\
 \iff 2\alpha C e^{\alpha a} &= (ik + \alpha) A' e^{ika} \\
 \implies C &= \frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha a} (\alpha + ik) A' e^{ika} \tag{4.28}
 \end{aligned}$$

Subtrahiert man Gleichung **IV** von Gleichung **II**, so folgt:

$$\begin{aligned}
 2\alpha D e^{-\alpha a} &= (\alpha - ik) A' e^{ika} \\
 \implies D &= \frac{1}{2\alpha} e^{\alpha a} (\alpha - ik) A' e^{ika} \tag{4.29}
 \end{aligned}$$

Setzt man die errechneten Ausdrücke für C (Gleichung (4.28)) und D (Gleichung (4.29)) in Gleichung **III** ein, so ergibt sich:

$$ik(A - B) = \frac{1}{2} [e^{-\alpha a} (\alpha + ik) - e^{\alpha a} (\alpha - ik)] A' e^{ika}$$

Stellt man etwas um, so erhält man mit den Definitionen des Sinushyperbolicus¹ und des Kosinushyperbolicus²:

¹ $\sinh(x) = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$
² $\cosh(x) = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x})$

$$\begin{aligned}
 A - B &= \frac{1}{2ik} [ik(e^{-\alpha a} + e^{\alpha a}) + \alpha(e^{-\alpha a} - e^{\alpha a})] A' e^{ika} \\
 &= \left[\cosh(\alpha a) - \frac{\alpha}{ik} \sinh(\alpha a) \right] A' e^{ika}
 \end{aligned} \tag{4.30}$$

Setzt man die Ausdrücke für C (siehe Gleichung (4.28) auf der vorherigen Seite) und D (siehe Gleichung (4.29) auf der vorherigen Seite) in Gleichung **I** ein, so folgt:

$$\begin{aligned}
 A + B &= \frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha a} (\alpha + ik) A' e^{ika} + \frac{1}{2\alpha} e^{\alpha a} (\alpha - ik) A' e^{ika} \\
 &= \frac{1}{2\alpha} [e^{-\alpha a} (\alpha + ik) + e^{\alpha a} (\alpha - ik)] A' e^{ika} \\
 &= \frac{1}{2\alpha} [\alpha(e^{-\alpha a} + e^{\alpha a}) + ik(e^{-\alpha a} - e^{\alpha a})] A' e^{ika} \\
 &= \left[\cosh(\alpha a) - \frac{ik}{\alpha} \sinh(\alpha a) \right] A' e^{ika}
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

Addiert man nun das Ergebnis für $A - B$ (Gleichung (4.30)) mit dem Ergebnis für $A + B$ (Gleichung (4.31)), so erhält man:

$$\begin{aligned}
 2A &= A' e^{ika} \left\{ \left[\cosh(\alpha a) - \frac{ik}{\alpha} \sinh(\alpha a) \right] + \left[\cosh(\alpha a) - \frac{\alpha}{ik} \sinh(\alpha a) \right] \right\} \\
 &= A' e^{ika} \left[2 \cosh(\alpha a) - \left(\frac{ik}{\alpha} + \frac{\alpha}{ik} \right) \sinh(\alpha a) \right] \\
 &= A' e^{ika} \left[2 \cosh(\alpha a) + \frac{k^2 - \alpha^2}{i\alpha k} \sinh(\alpha a) \right]
 \end{aligned}$$

Damit folgt nun als Beziehung zwischen der Amplitude A der einlaufenden Welle und der Amplitude A' der transmittierten Welle:

$$2ik\alpha A = A' e^{ika} [2\alpha ik \cosh(\alpha a) + (k^2 - \alpha^2) \sinh(\alpha a)] \tag{4.32}$$

Mit dem Zusammenhang zwischen A, B, C, D sowie A' kann man den Realteil der Wellenfunktionen $\Psi_I, \Psi_{II}, \Psi_{III}$ in Abhängigkeit von x in Abbildung 4.8 auf der nächsten Seite auftragen.

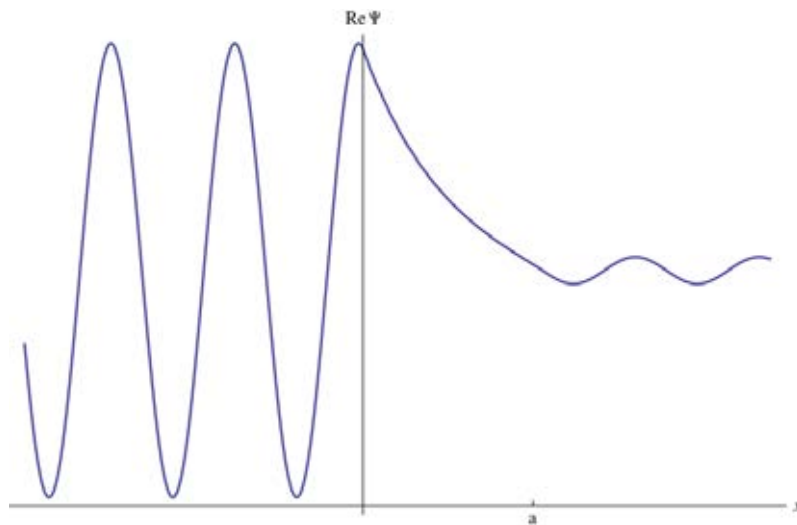


Abb. 4.8: Realteil der Wellenfunktionen beim Durchgang durch eine Potentialbarriere, die sich zwischen 0 und a befindet

Um den *Transmissionsfaktor* $T(E)$ zu bestimmen, muss man ganz allgemein die einlaufende Stromdichte \mathbf{j}_{ein} auf die Stromdichte \mathbf{j}_{aus} , die nach der Potentialbarriere ausläuft, normieren [Nol04, Seite 261ff.]:

$$\begin{aligned} T(E) &= \frac{|\mathbf{j}_{\text{aus}}|}{|\mathbf{j}_{\text{ein}}|} \\ &= \frac{|\Psi_{\text{aus}}|^2}{|\Psi_{\text{ein}}|^2} \cdot \frac{v_{\text{aus}}}{v_{\text{ein}}} \end{aligned} \quad (4.33)$$

Also konkret für diesen Fall ist die ursprünglich einlaufende Wellenfunktion $\Psi_{\text{ein}} = A \cdot e^{ikx}$ und die auslaufende $\Psi_{\text{aus}} = \Psi_{\text{III}}$. In den Abschnitten I und III ist die Wellengeschwindigkeit gleich, $v_{\text{ein}} = v_{\text{aus}}$, da sie ebenfalls, wie ihre korrespondierenden Wellenvektoren, das gleiche Potential erfahren. Somit folgt weiter:

$$\begin{aligned} T(E) &= \frac{|\Psi_{\text{III}}|^2}{|\Psi_{\text{ein}}|^2} \\ &= \frac{\Psi_{\text{III}} \Psi_{\text{III}}^*}{\Psi_{\text{ein}} \Psi_{\text{ein}}^*} \\ &= \frac{A' A'^*}{A A^*} \end{aligned} \quad (4.34)$$

Um dies bestimmen zu können, multipliziert man lediglich die jeweilige Seite der Gleichung (4.32) auf der vorherigen Seite mit dessen konjugiert Komplexen:

$$\begin{aligned}
 (2ik\alpha A) \cdot (-2ik\alpha A) &= A' e^{ika} [2\alpha ik \cosh(\alpha a) + (k^2 - \alpha^2) \sinh(\alpha a)] \\
 &\quad \cdot A' e^{-ika} [-2\alpha ik \cosh(\alpha a) + (k^2 - \alpha^2) \sinh(\alpha a)] \\
 4\alpha^2 k^2 A^2 &= A'^2 [4\alpha^2 k^2 \cosh^2(\alpha a) - 2\alpha ik (k^2 - \alpha^2) \sinh(\alpha a) \cosh(\alpha a) + \\
 &\quad + 2\alpha ik (k^2 - \alpha^2) \sinh(\alpha a) \cosh(\alpha a) + (k^2 - \alpha^2)^2 \sinh^2(\alpha a)]
 \end{aligned}$$

Mit der Verwendung des Zusammenhangs zwischen $\cosh(x)$ und $\sinh(x)$ gilt¹:

$$\begin{aligned}
 \implies 4\alpha^2 k^2 A^2 &= A'^2 [4\alpha^2 k^2 \cosh^2(\alpha a) + (k^2 - \alpha^2)^2 \sinh^2(\alpha a)] \\
 &= A'^2 [4\alpha^2 k^2 + 4\alpha^2 k^2 \sinh^2(\alpha a) + (k^4 - 2\alpha^2 k^2 + \alpha^4) \sinh^2(\alpha a)] \\
 &= A'^2 [4\alpha^2 k^2 + (\alpha^2 + k^2)^2 \sinh^2(\alpha a)]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \implies T(E) &= \frac{A'^2}{A^2} \\
 &= \frac{4\alpha^2 k^2}{4\alpha^2 k^2 + (\alpha^2 + k^2)^2 \sinh^2(\alpha a)} \\
 &= \left(1 + \frac{(\alpha^2 + k^2)^2}{4\alpha^2 k^2} \sinh^2(\alpha a) \right)^{-1}
 \end{aligned} \tag{4.35}$$

Resubstituiert man nun wieder α (siehe Seite 45) und ersetzt das Quadrat des Wellenvektors \mathbf{k} durch $k^2 = (2mE)/\hbar^2$, so folgt weiter²:

¹ $\cosh^2(x) = [0,5(e^x + e^{-x})]^2 = 0,25(e^{2x} + 2 + e^{-2x}) = 1 + 0,25(e^{2x} - 2 + e^{-2x}) = 1 + [0,5(e^x - e^{-x})]^2 = 1 + \sinh^2(x)$
² $\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k} \implies k^2 = p^2/\hbar^2$, mit dem Zusammenhang des Impulses mit der Energie des Teilchens $E = p^2/(2m)$ gilt schließlich $k^2 = (2mE)/\hbar^2$

$$\begin{aligned}
 T(E) &= \left(1 + \frac{(\alpha^2 + k^2)^2}{4\alpha^2 k^2} \sinh^2(\alpha a) \right)^{-1} \\
 &= \left(1 + \frac{\left(\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2m(E_0 - E)}{\hbar^2} \right)^2}{4 \cdot \frac{2m(E_0 - E)}{\hbar^2} \cdot \frac{2mE}{\hbar^2}} \sinh^2(\alpha a) \right)^{-1} \\
 &= \left(1 + \frac{(2mE_0)^2}{16m^2 E (E_0 - E)} \sinh^2(\alpha a) \right)^{-1} \\
 &= \boxed{\left(1 + \frac{E_0^2}{4E (E_0 - E)} \sinh^2(\alpha a) \right)^{-1}} \tag{4.36}
 \end{aligned}$$

An der Form des $\sinh(x)$ (siehe Abbildung 4.9) kann man erkennen, dass der Transmissionskoeffizient mit zunehmender Barrierenbreite a abnimmt.

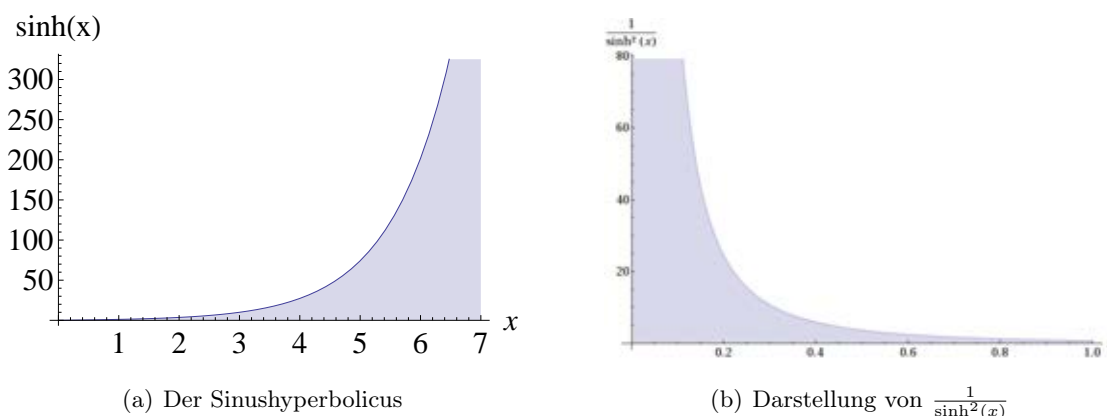


Abb. 4.9: Veranschaulichungen des Sinushyperbolicus

Hiermit lässt sich nun am **Beispiel** des **Kupfers** der Transmissionskoeffizient in Abhängigkeit von der Entfernung zweier Kupferplatten bestimmen. Die Fermienergie E_F für Kupfer beträgt $E_F = 7,03 \text{ eV}$ und die Austrittsarbeit E_A beträgt $E_A = 4,65 \text{ eV}$.

Somit ergibt sich für Gleichung (4.36) für E :

$$E = E_F = 7,03 \text{ eV}$$

und für E_0 :

$$E_0 = E_F + E_A = 11,68 \text{ eV}$$

Abbildung 4.10 veranschaulicht die Abhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit von der Barrierenbreite.

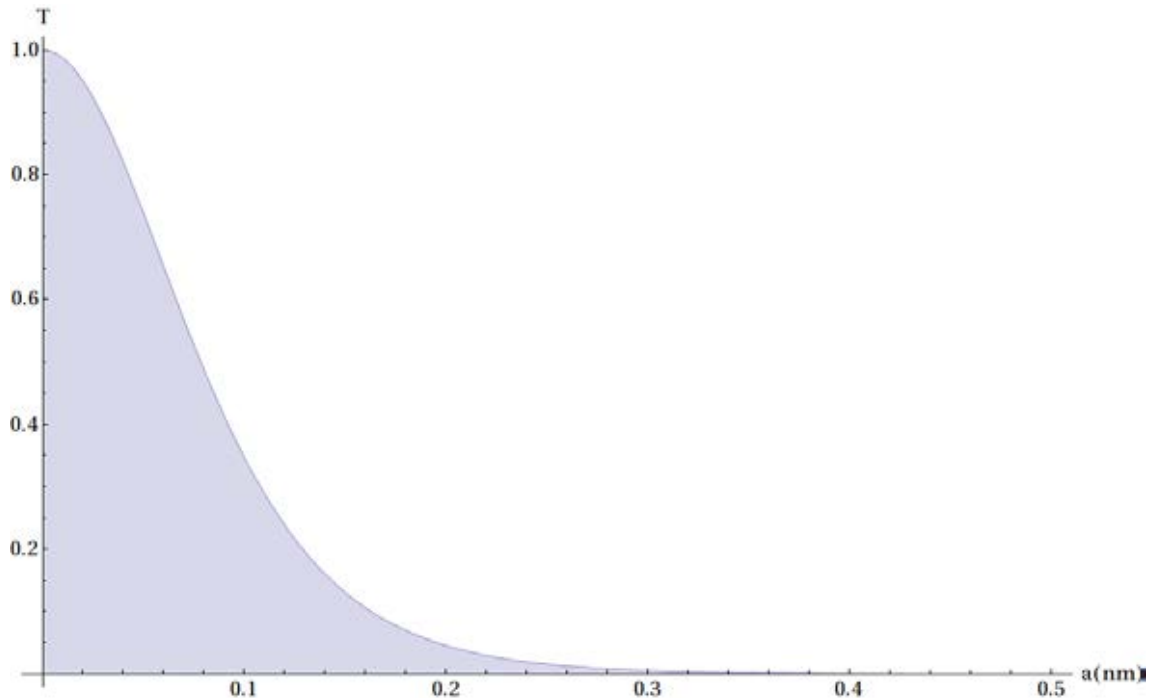


Abb. 4.10: Transmissionskoeffizient in Abhängigkeit von der Barrierenbreite a

Wählt man nun einen Abstand a von 0,5 nm, so kann man auch den Transmissionskoeffizienten in Abhängigkeit der Barrierenhöhe E_0 bestimmen, was Abbildung 4.11 auf der nächsten Seite zeigt.

Schließlich kann man auch die Energie der einlaufenden Welle E verändern, wobei man $a = 0,5$ nm und die Barrierenhöhe auf $E_0 = 11,68$ eV setzt. Dies ist in Abbildung 4.12 dargestellt.

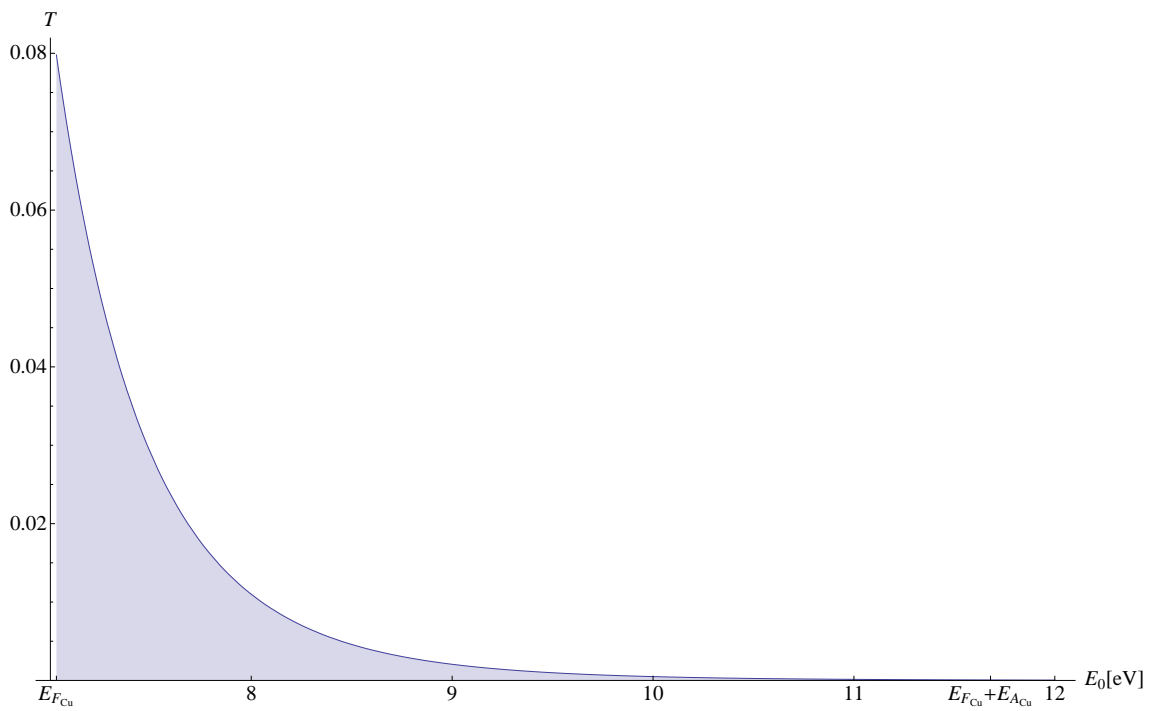


Abb. 4.11: Transmissionskoeffizient in Abhängigkeit von der Barrierenhöhe E_0

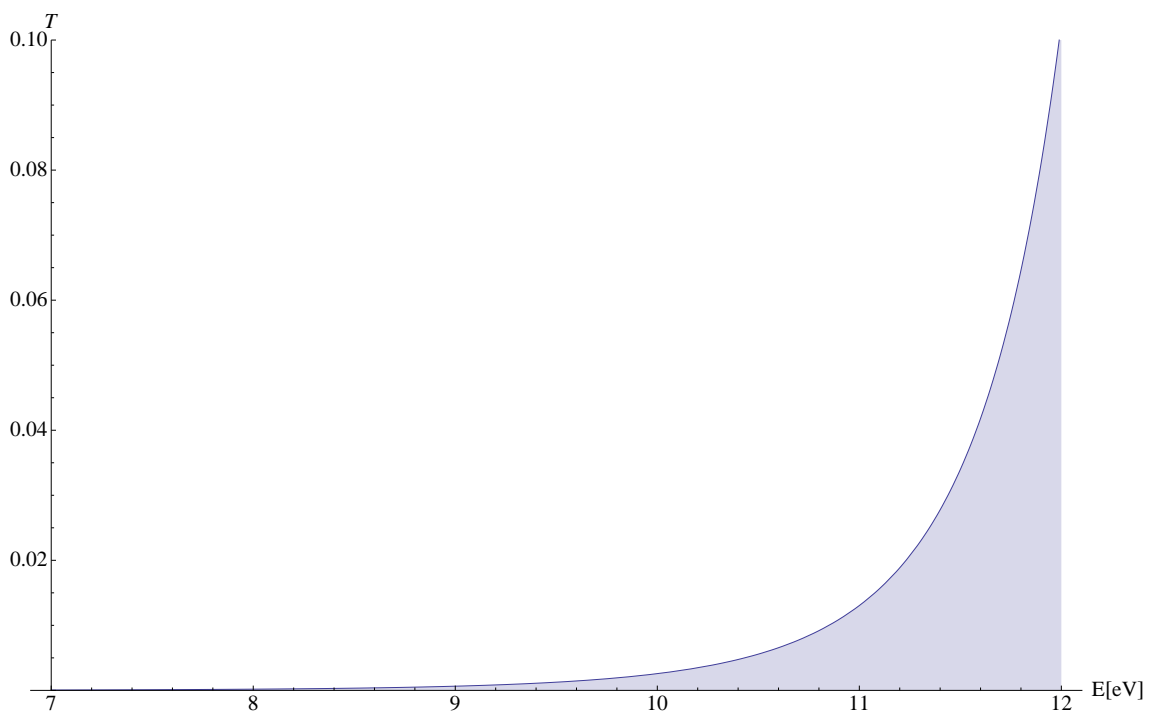


Abb. 4.12: Transmissionskoeffizient in Abhängigkeit von der Energie der einlaufenden Welle E

Bemerkung

Es soll nochmals der Transmissionskoeffizient in Abhängigkeit der Barrierenhöhe E_0 wie in Abbildung 4.11 auf der vorherigen Seite betrachtet werden. Hierbei wählt man jedoch der Anschaulichkeit halber eine Barrierenbreite a von 2,3 nm und erhöht sukzessive die Barrierenhöhe von $E_0 = 0 \text{ eV}$ bis $E_0 = 7,1 \text{ eV}$. Für $E_0 < 7,03 \text{ eV}$ erhält man einen Potentialtopf. Anschaulich ist dies in Abbildung 4.13 auf der nächsten Seite verdeutlicht.

Neben dem Transmissionskoeffizienten kann man auch den *Reflexionskoeffizienten* betrachten. Dieser ist genau $1 - T(E)$ und kann außerdem analog zum Ansatz des Transmissionskoeffizientens (vergleiche Gleichung (4.33) auf Seite 48) aus dem Verhältnis des Amplitudenquadrats der reflektierten zur einfallenden Welle errechnet werden. Aufgrund weiterer ausführlicher Rechnungen sei an dieser Stelle darauf verzichtet.

Im Falle $E_0 < 7,03 \text{ eV}$ kann man erkennen, dass der Transmissionskoeffizient ein oszillatorisches Verhalten zeigt. Bei bestimmten Energien wird dieser genau 1. Infolgedessen muss der Reflexionskoeffizient 0 werden. Dazu betrachtet man Gleichung (4.35) auf Seite 49. Für $E_0 < E$, was genau bei $E_0 < 7,03 \text{ eV}$ der Fall ist, wird das Argument des sinh komplex. Für diesen Fall gilt $\sinh(ix) = i \sin(x)$ bzw. $\sinh^2(ix) = -\sin^2(x)$. Bekanntermaßen liegen die Nullstellen des $\sin(x)$ bei $x = n \cdot \pi$ mit $n \in \mathbb{Z}$. Damit der Transmissionskoeffizient genau 1 wird, muss der Term $\sinh^2(\alpha a) = 0$ werden. Also:

$$\alpha \cdot a = \frac{\sqrt{2m(E - E_0)}}{\hbar} \cdot a \stackrel{!}{=} n \cdot \pi \quad (4.37)$$

Stellt man diese Gleichung um, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} &= E - E_{0n} \\ \iff E_{0n} &= E - \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Dies sind genau die Energien, bei denen eine *Resonanz* im Potentialtopf entsteht. In diesem Fall wird der Topf komplett durchlässig. Anschaulich kann man sich die Entstehung der Resonanzen durch destruktive Interferenz der einlaufenden Welle mit der am Ende des Potentialtopfs zurückreflektierten Welle erklären.

Betrachtet man allgemein die Beschreibung einer Wellenfunktion, so kann man den oszillierenden Anteil mit $\sin(kx)$ mit dem Wellenvektor k beschreiben. Mit der Definition des Wellenvektors $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ folgt, dass die Maxima für Transmission genau dann zu finden sind, wenn sich im Potentialtopf eine stehende Welle ausbildet:

$$\sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}a\right) = 0 \implies \frac{2\pi}{\lambda}a = n\pi \implies \lambda = \frac{2}{n}a \quad (4.39)$$

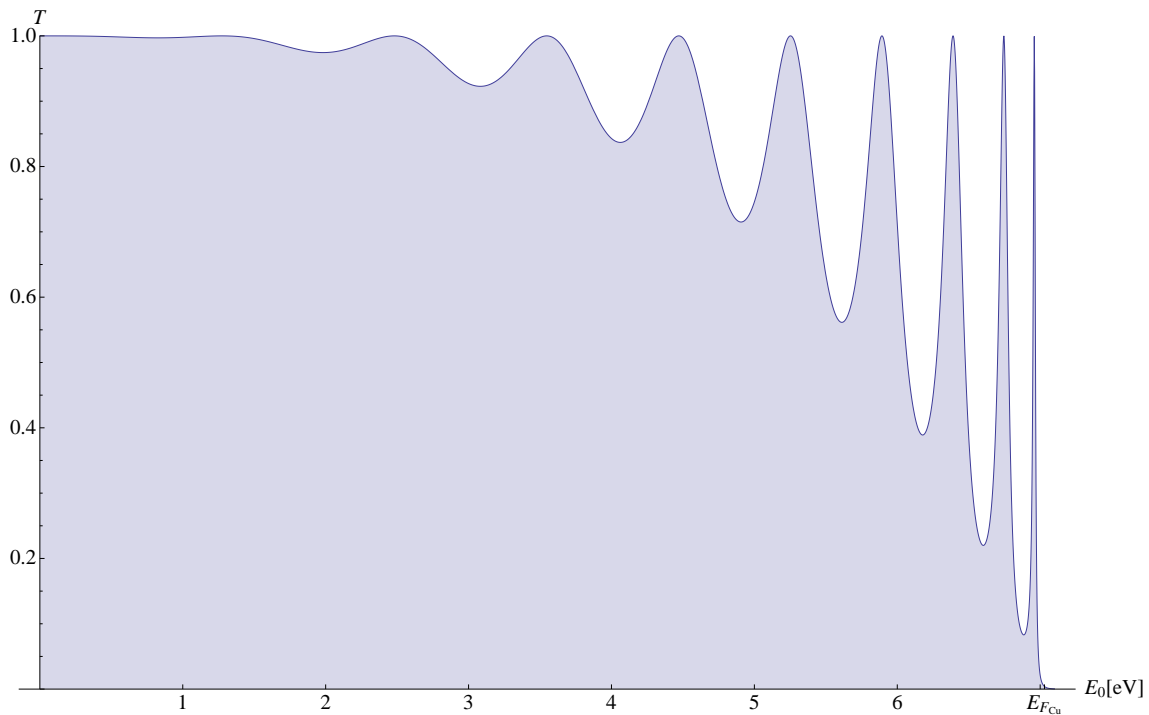


Abb. 4.13: Transmissionskoeffizient in Abhängigkeit von der Barrierenhöhe E_0

Näherungen

Für sehr große Werte des Produktes αa :

$$\alpha a = \frac{\sqrt{2m(E_0 - E)}}{\hbar} a \gg 1 \quad (4.40)$$

lässt sich die Transmissionswahrscheinlichkeit $T(E)$ weiter vereinfachen. Für große x gilt nämlich: $\sinh(x) = (e^x - e^{-x})/2 \approx e^x/2$. Hiermit vereinfacht sich Gleichung (4.35) von Seite 49 folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
 T(E) &= \frac{4\alpha^2 k^2}{4\alpha^2 k^2 + (\alpha^2 + k^2)^2 \sinh^2(\alpha a)} \\
 &\approx \frac{4\alpha^2 k^2}{4\alpha^2 k^2 + (\alpha^2 + k^2)^2 (e^{\alpha a}/2)^2} \\
 &= \frac{16\alpha^2 k^2}{16\alpha^2 k^2 + (\alpha^2 + k^2)^2 e^{2\alpha a}} \tag{4.41}
 \end{aligned}$$

α ist in etwa von der gleichen Größenordnung wie k . Somit kann man mit $e^{2\alpha a} \gg \alpha^2 k^2 \gg 1$ Gleichung (4.41) weiter abschätzen:

$$T(E) \approx \frac{16\alpha^2 k^2}{(\alpha^2 + k^2)^2 e^{2\alpha a}} \tag{4.42}$$

Ersetzt man nun wieder α (siehe Seite 45) und k (siehe Seite 49), so folgt schließlich:

$$\begin{aligned}
 T(E) &\approx \frac{16 \cdot \frac{2m(E_0 - E)}{\hbar^2} \cdot \frac{2mE}{\hbar^2}}{\left(\frac{2m(E_0 - E)}{\hbar^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\right)^2} e^{-2\alpha a} \\
 &= \frac{16 \cdot (E_0 - E) \cdot E}{(E_0 - E + E)^2} e^{-2\alpha a} \\
 &= \frac{16E(E_0 - E)}{E_0^2} e^{-2\alpha a} \tag{4.43}
 \end{aligned}$$

Resubstituiert man im Exponenten α , so folgt:

$$\boxed{T(E) \approx \frac{16E(E_0 - E)}{E_0^2} e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(E_0 - E)} a}} \tag{4.44}$$

Abbildung 4.14 auf der nächsten Seite zeigt die Abweichung des genäherten Transmissionskoeffizienten (siehe Gleichung (4.44)) vom exakt berechneten Transmissionskoeffizienten (siehe Gleichung (4.36) auf Seite 50).

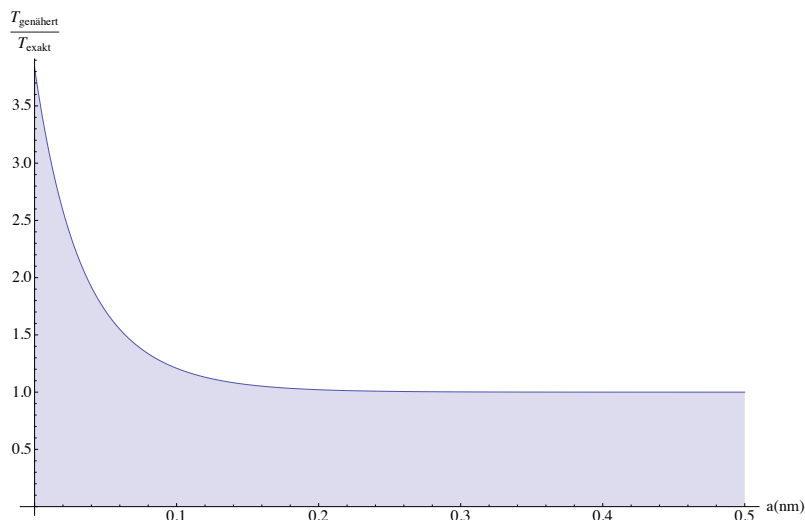


Abb. 4.14: Relativer Unterschied des genäherten Transmissionskoeffizienten Gleichung (4.44) auf der vorherigen Seite vom exakten Gleichung (4.36) auf Seite 50

4.2.2 $T(E)$ bei nichtkonstanter Potentialbarriere

Nun soll der allgemeinere Fall für eine nicht-konstante Potentialbarriere $E_{pot} = E_{II} \neq const.$ betrachtet werden. Zuvor soll allerdings noch der Transmissionskoeffizient weiter genähert werden.

Weitere Näherungen

Für den Transmissionskoeffizienten $T(E)$ gilt nach Gleichung (4.44) auf der vorherigen Seite:

$$T(E) \approx \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(E_0 - E)} a + \ln \left(\frac{16E(E_0 - E)}{E_0^2} \right) \right] \quad (4.45)$$

Im Folgenden kann man den zweiten Summanden im Exponenten vernachlässigen, da nach Grundlage für diese Näherung $\alpha a \gg 1$ (siehe Gleichung (4.40) auf Seite 54) bei Abständen von $a \approx 1\text{nm}$ der erste Summand etwa in der Größenordnung 10^{10} und der zweite Summand den Logarithmus von der Größenordnung 10^1 , also bei 10^1 liegt. Man kann deshalb weiter vereinfachen:

$$T(E) \approx \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(E_0 - E)} a \right] \quad (4.46)$$

Abbildung 4.15 verdeutlicht den absoluten Unterschied zwischen Gleichung (4.36) von Seite 50 und Gleichung (4.46).

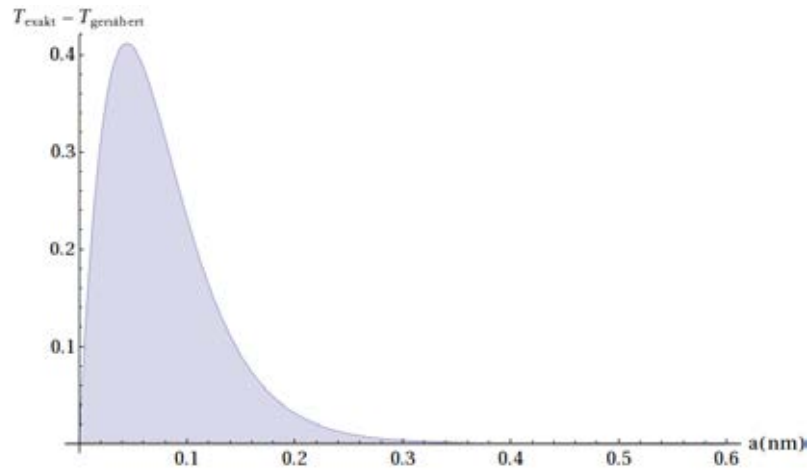


Abb. 4.15: Absolute Differenz des genäherten Transmissionskoeffizienten Gleichung (4.46) vom genauen Transmissionskoeffizienten nach Gleichung (4.36) auf Seite 50

Betrachtung nichtkonstanter Barrieren

Für eine beliebige nichtkonstante Potentialbarriere zerlegt man nun den Bereich, in dem das Barrierenpotential E_{pot} die kinetische Energie E_{kin} des Teilchens übersteigt, in N gleich große Rechtecke. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.16 gezeigt, wobei die Einteilung in Rechtecke erst zu dem Zeitpunkt beginnt, bei dem $E_{pot} > E_{kin}$.

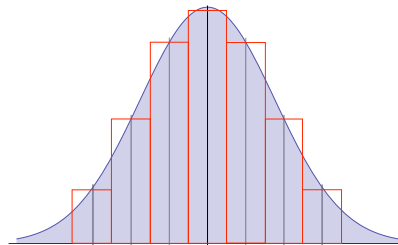


Abb. 4.16: Unterteilung der nicht konstanten Potentialbarriere

4 Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop

Der eigentliche Tunnelprozess durch den kontinuierlichen Potentialwall ersetzt man nun durch ein aufeinanderfolgendes Tunneln durch N rechteckige Potentialbarrieren. Für nicht allzu starke Transmission kann man die einzelnen Tunnelprozesse als stochastisch unabhängige Ereignisse betrachten. Somit gilt für den finalen Tunnelstrom, der alle N Barrieren durchlaufen hat:

$$j_d^{(N)} = T_N \cdot j_d^{(N-1)} = T_N \cdot T_{N-1} \cdot j_d^{(N-2)} = \dots = T_N \cdot T_{N-1} \cdot \dots \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot j_0 \quad (4.47)$$

Für den Transmissionskoeffizienten für das Durchdringen der ganzen Barriere gilt schließlich $T(E) = j_d^{(N)}/j_0$, welcher sich auch multiplikativ aus den Einzelbeiträgen zusammensetzt:

$$T(E) = T_1 \cdot T_2 \cdot \dots \cdot T_N \quad (4.48)$$

Zentriert man nun den i -ten Rechteckwall bei a_i mit einer symmetrischen Breite von jeweils $\frac{\Delta a_i}{2}$ um a_i (siehe Abbildung 4.17) so gilt mit Gleichung (4.46) auf der vorherigen Seite:

$$\begin{aligned} T(E) &\approx \prod_i \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(E_{pot}(a_i) - E)} \Delta a_i \right] \\ &= \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sum_i \sqrt{2m(E_{pot}(a_i) - E)} \Delta a_i \right] \end{aligned} \quad (4.49)$$

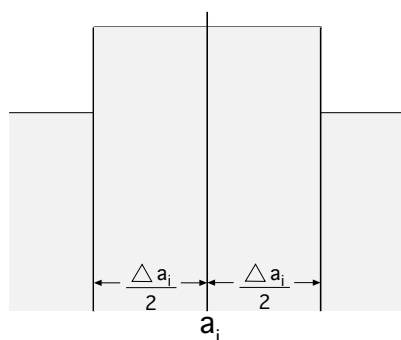


Abb. 4.17: Einteilung des i -ten Rechteckintervalls

Bildet man jetzt den Grenzwert zu unendlich kleinen Barrierebreiten, d.h. $\Delta a \rightarrow da$, so kann man die Summe durch ein Integral ersetzen und es gilt:

$$T(E) \approx \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_0^a \sqrt{2m (E_{pot}(a_i) - E)} da \right] \quad (4.50)$$

Man muss beachten, dass es sich hierbei insgesamt um eine sehr grobe Näherung handelt und auch die Voraussetzungen des Übergangs $\Delta a \rightarrow da$ mathematisch genauer betrachtet werden müssten. Insbesondere ist dieser Übergang für Rechtecke in der Nähe der Umkehrpunkte fragwürdig. Trotzdem liefert Gleichung (4.50) ein qualitativ korrektes Bild des Tunnelprozesses. Diese Gleichung lässt sich mit Hilfe der *WKB-Methode* (**W**entzel-**K**ramer-**B**rillouin) mathematisch fundierter begründen. Aufgrund einer sehr hohen Komplexität sei hierzu aber nur auf das Buch von Wolfgang Nolting [Nol06, Kapitel 7] und das Vorlesungsskript von Reinhard Schlickeiser von der Ruhruniversität Bochum [Sch05, Kapitel 4] verwiesen.

Anmerkungen

Folgendes sei noch anzumerken:

- In diesem Abschnitt wurden die Elektronen als untereinander nicht wechselwirkende und freie Teilchen beschrieben [Kub02].
- Das Tunneln in Oberflächenzuständen, die in z-Richtung lokalisiert sind, kann nicht erklärt werden.
- Es lässt sich kein Zusammenhang zwischen dem Tunnelstrom und der Zustandsdichte $\rho_S(E)$ der Oberfläche herleiten.
- Im Modell für freie Elektronen hängt der Transmissionskoeffizient T nur von E_z ab. Betrachtet man den dreidimensionalen Fall, erhält man das gleiche Ergebnis [Sim88].

4.2.3 Störungstheoretischer Ansatz

BARDEEN veröffentlichte 1961 eine realistische Beschreibung des Tunnelstroms unter Berücksichtigung der dreidimensionalen Geometrie von Spitze und Probe [Bar61]. Hierbei betrachtet man die beiden Elektroden als zwei schwach wechselwirkende Systeme. Der Tunnelstrom errechnet sich dann aus der Überlappung der Wellenfunktionen innerhalb der Potentialbarriere mit Hilfe zeitabhängiger Störungstheorie [Kub02].

4 Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop

Nach TERSOFF und HAMANN gilt nach *Fermis Goldener Regel* für den Tunnelstrom [Ter85] [Bar61]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\nu) [1 - f(E_\nu + eU)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (4.51)$$

Hierbei bezeichnet $f(E)$ die Fermi-Funktion, U die zwischen Probe und Spitze angelegte Spannung, $M_{\mu\nu}$ das Tunnel-Matrix-Element zwischen den Zuständen Ψ_μ der Probe und den Zuständen Ψ_ν der Oberfläche. E_μ beschreibt die Energie des ungestörten Zustandes Ψ_μ . Für den Fall geringer Spannungen (~ 10 meV bei Metall-Metall-Tunnelprozessen) und unter der Annahme von Temperaturen im Zimmertemperaturbereich kann man die Fermi-Funktion durch eine Stufenfunktion nähern. Gleichung (4.51) vereinfacht sich zu:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \cdot \delta(E_\mu - E_F) \quad (4.52)$$

Die Schwierigkeit besteht nun darin, das Matrixelement $M_{\mu\nu}$ zu berechnen. Dessen Betragsquadrat ist übrigens ein Maß für den in Gleichung (4.36) auf Seite 50 eingeführten Transmissionskoeffizienten. Für den Grenzfall, in dem man die Spitze durch eine punktförmige Spitze am Ort \mathbf{r}_0 ersetzen kann, wird die Probe von den quantenmechanischen Eigenschaften der Spitze nicht beeinflusst. Dieser Fall stellt das bestmögliche Auflösungsvermögen dar. Gleichung (4.52) vereinfacht sich zu:

$$I \propto |\Psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_\nu - E_F) = \rho_S(\mathbf{r}_0, E_F) \quad (4.53)$$

Man kann somit erkennen, dass der Tunnelstrom zur lokalen Zustandsdichte der Oberfläche (*Sample*) ρ_S am Fermi-Niveau am Ort der Spitze r_0 proportional ist. Da eine punktförmige Spitze kein sehr realistisches Modell darstellt, muss man Gleichung (4.52) allgemeiner behandeln. Nach BARDEEN gilt:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} \cdot \left(\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^* \right) \quad (4.54)$$

wobei das Integral über eine beliebige Fläche, die komplett innerhalb der Barriere, die Spitze und Probe voneinander trennt, liegt.

Nimmt man eine kugelförmige Spitze (siehe Abbildung 4.18 auf der nächsten Seite), mit *s*-artigen elektronischen Zuständen an, so folgt nach [Ter85]:

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 U (E - E_0)^2 \rho_T(E_F) R^2}{\hbar \alpha^4} e^{2\alpha R} \cdot \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (4.55)$$

Hierbei entspricht $E - E_0$ der Austrittsarbeit E_A der Elektronen, R dem Radius der Spitze, ρ_T der lokalen Zustandsdichte der Spitze (*Tip*) sowie \mathbf{r}_0 dem Mittelpunkt des Krümmungsradius der Spitze.

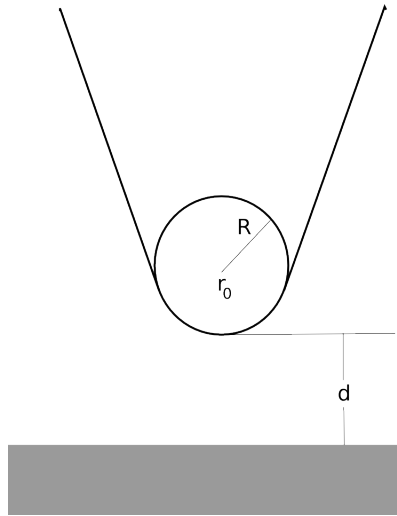


Abb. 4.18: Schematische Darstellung der Sondenspitze, wobei diese eine willkürliche Form haben kann. Lokal wird sie aber im Punkt des geringsten Abstands zur Probenoberfläche durch eine sphärische Kugel, mit Krümmungsradius R , Mittelpunkt am Ort \mathbf{r}_0 sowie Abstand a von der Oberfläche beschrieben.

Mit einer weiteren Bedingung kommt man auch für nicht-punktuelle Spitzen zum selben Resultat.

Die Summe über die Wellenfunktionen Ψ_{ν} der Probe entspricht der lokalen Zustandsdichte der Probe am Fermi-Niveau am Ort der Spitze \mathbf{r}_0 :

$$I \propto \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_{\nu} - E) = \rho_S(\mathbf{r}_0, E_F) \quad (4.56)$$

Der exponentielle Zusammenhang des Tunnelstroms vom Abstand a , wie man ihn aus Gleichung (4.44) auf Seite 55 kennt, ist hier im Abfallen der Wellenfunktion ins Vakuum verborgen:

$$|\Psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \propto e^{-2\alpha(R+a)} \quad (4.57)$$

Somit kann man letztlich aus Gleichung (4.55) auf der vorherigen Seite folgern:

$$I \propto U \cdot e^{-2\alpha a} \quad (4.58)$$

Schließlich ist erkennbar, dass Flächen konstanten Tunnelstroms nach Gleichung (4.55) auf der vorherigen Seite Flächen konstanter Zustandsdichte der Oberfläche am Fermi-niveau am Ort der Spitze sind.

Es folgt:

$$\boxed{I = \text{const.} \rightarrow \rho_S(\mathbf{r}_0, E_F) = \text{const.}} \quad (4.59)$$

unter Berücksichtigung der gesamten Näherungen und Annahmen, die im Zuge der Herleitung gemacht wurden:

- geringe Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze
- *s*-artige Spitzenzustände (Quantenzahl $l = 0$)
- kleine angelegte Spannungen zwischen Spitze und Probe $e \cdot U \ll E_A$
- gleiche Austrittsarbeiten für das Spitzen- sowie Probenmaterial
- Vernachlässigung des Elektronenspins \mathbf{s}

Bemerkungen zur Zustandsdichte

Wie man nun im vorangegangenen Abschnitt gesehen hat, hängt der Tunnelstrom im Allgemeinen von der lokalen Zustandsdichte und dem Abstand a der Spitze von der Probe ab. Folglich muss man bei der Interpretation des Tunnelstroms acht geben [Ric01]:

- Da bei **Metallen** ein freies Elektronengas vorliegt, in dem die Leitungselektronen frei verteilt sind, sind Metalle meist nur einheitliche Flächen gleichen Stroms. Benachbarte Atome kann man in einer Ebene kaum erkennen. Sehr gut kann man hingegen Stufenkanten auflösen.
- Im Vergleich hierzu kann man bei **Halbleitern** die an der Oberfläche ungesättigten Bindungen (*dangling bonds*), die stark lokalisiert sind, mit hohem Kontrast abbilden.

4.2.4 Spektroskopie der lokalen Zustandsdichte

Legt man jetzt statt anstelle einer sehr geringen Spannung eine höhere Spannung U zwischen Probe und Spitze an, so verschiebt man die relative Lage der Fermi-Niveaus der Spitze und der Probe zueinander. Der Gesamtstrom I errechnet sich nach einer Verallgemeinerung der Gleichung (4.55) von Seite 61 aus einer Faltung der beiden Zustandsdichten über das Energieintervall $[0; eU]$:

$$I \propto \int_0^{eU} \rho_S(\mathbf{r}_0, E_F + \varepsilon) \cdot \rho_T(E_F - eU + \varepsilon) d\varepsilon \quad (4.60)$$

Auch hier muss eine Temperatur von $T = 0$ K angenommen werden.

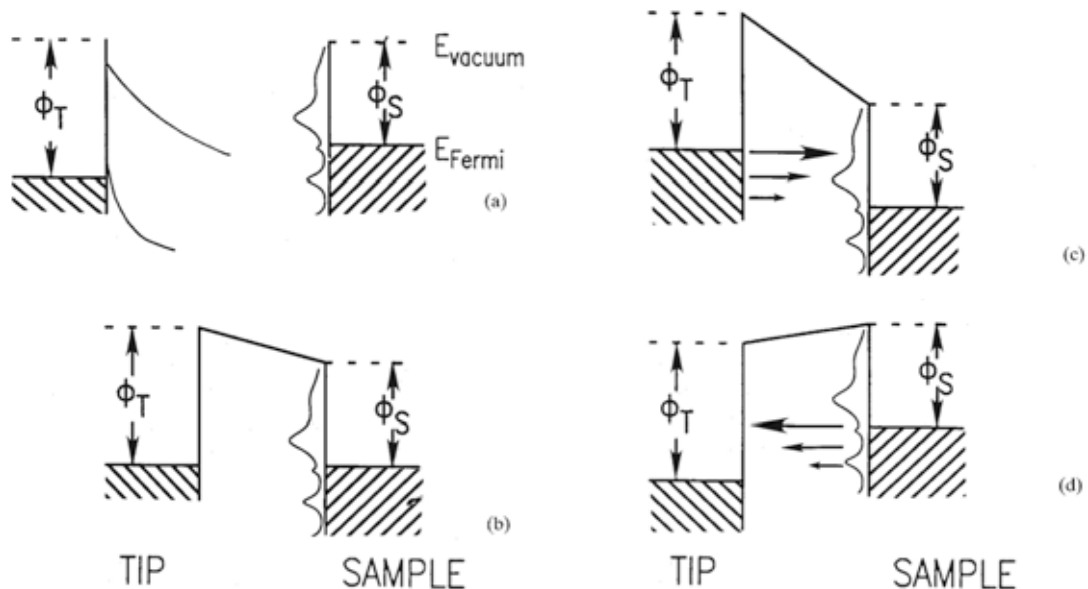


Abb. 4.19: Energiediagramm des Tunnelübergangs mit Energieniveaus von Spitze *tip* und Probe (*sample*) [Kub02, Seite 17]

In Abbildung 4.19 ist das Energiediagramm des Tunnelübergangs bei unterschiedlichen Energieniveaus und angelegten Spannungen U aufgezeigt. In Abbildung (a) besitzen Probe (*sample*) sowie Spitze (*tip*) das gleiche Vakuumniveau. Man erkennt die Zustandsdichte der Probe sowie den angedeuteten exponentiellen Abfall zweier Wellenfunktionen von der Spitze ins Vakuum, die von der Barrierenhöhe abhängt. Rückt man beide Proben näher zueinander (siehe Abbildung (b)), so befinden sich bei $U = 0$ V Spitze und Probe im thermischen Gleichgewicht, die beiden Fermi-niveaus sind angeglichen. Da hier in diesem Fall die Austrittsarbeit E_A der Spitze größer ist als die der Probe, ist die Potentialbarriere

nicht rechteckig, sondern fällt zur Probe hin ab. Legt man eine Spannung U zwischen Probe und Spitze an, so verschiebt dies die beiden Fermienergieebenen relativ zueinander. Für $U > 0$ (siehe Abbildung (c)) tunneln Elektronen elastisch von besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte der Probe. Für $U < 0$ geschieht dies umgekehrt (siehe Abbildung (d)).

4.3 Arbeitsweisen des Rastertunnelmikroskops

Nachdem nun der Tunneleffekt geklärt wurde, soll im folgenden Unterkapitel die konkrete Funktionsweise und technische Realisierung des RTMs behandelt werden.

Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop können auf unterschiedliche Art und Weise durchgeführt werden. Man unterscheidet die folgenden fünf Betriebsarten, die in zwei Kategorien geordnet sind [Die06]:

4.3.1 Topografische Betriebsart

Mit dem topografischen Betriebsmodus erreicht man eine Auflösung von leitfähigen Oberflächen im atomaren Bereich. Hierbei unterscheidet man wiederum zwei verschiedene Betriebsmodi, den *Konstant-Strom Modus* und den *Konstant-Höhen Modus*.

Konstant-Strom Modus

In diesem Modus wird die Probe so abgerastert, dass konstant der gleiche Tunnelstrom fließt. Die Steuerung und Nachregulation der Spitze erfolgt mit Hilfe eines Piezokristalls¹. Man gibt eine Spannung U_x und U_y am Piezo vor. Dies bewirkt, dass sich die Spitze in einer Position in der x -/ y -Ebene über der Probe positioniert. Befindet man sich nahe genug über der Oberfläche, fließt ein bestimmter Tunnelstrom I_0 . Eine Variation der am Piezokristall anliegenden Spannungen U_x bzw. U_y bewirkt ein Bewegen der Spitze in x - bzw. y - Richtung. Ändert sich die Topografie der Oberfläche, so ändert sich auch der Tunnelstrom I . Mit einer Nachregulation der Spannung U_z am Piezo, korrigiert man jetzt die Spitzenhöhe z über der Probe, bis wieder der ursprüngliche Tunnelstrom I_0 fließt. Die am Piezo anliegende Spannung U_z macht also eine direkte Aussage über die Topografie der Oberfläche. Nach dem Modell von TERSOFF und HAMANN versteht man unter Topografie die Hyperfläche konstanter Zustandsdichte.

¹Eine genauere Beschreibung der Funktionsweise des Kristalls findet man im Kapitel 4.4 auf Seite 67.

Allerdings ist diese Interpretation nur bedingt geeignet, da beispielsweise Kräfte zwischen Oberfläche und Spitze sowie auch sich lokal ändernde Barriereshöhen nicht berücksichtigt werden.

Konstant-Höhen Modus

Eine andere Betriebsart ist die des Konstant-Höhen Modus. Hierbei wird eine konstante Höhe über der Probe eingestellt und im Laufe der Messung (U_x und U_y am Piezo werden wieder variiert) konstant gehalten. Der Tunnelstrom I_0 und dessen Änderungen sind das alleinige Maß für die Veränderung der Oberfläche.

Diese Betriebsart funktioniert nur bei relativ glatten Proben, denn bei zu rauen Oberflächen besteht die Gefahr, dass die Spitze die Oberfläche berührt. Dadurch würde die Spitze zerstört werden und ein leitender Kontakt hergestellt. Aus diesen Gründen wird diese Methode in der Praxis kaum angewandt.

4.3.2 Tunnelspektroskopie

Eine detaillierte Information über die elektronischen Eigenschaften der Probe erreicht man mit Hilfe der *Rastertunnelspektroskopie* [Die06]. An einem festem Ort (x, y) über der Probe wird einer der Parameter I , U oder z variiert und ein anderer in Abhängigkeit dessen gemessen. Hierbei gewinnt man beispielsweise Informationen über die Zustandsdichte der Probe, die Barriereshöhe und vieles mehr.

In den folgenden Unterabschnitten werden die verschiedenen Spektroskopie-Modi vorgestellt und deren Messergebnisinterpretationen kurz angerissen. Zunächst soll die gängige Spektroskopiemethode, die *I-U Spektroskopie*, erklärt werden.

I-U Spektroskopie

Bei der I-U Spektroskopie fixiert man die Position der Spitze (x, y, z) . Man verändert lediglich die zwischen Probe und Spitze angelegte Tunnelspannung U und misst in Abhängigkeit derer den Tunnelstrom I . Dabei lassen sich die in Abschnitt 4.2.4 auf Seite 63 gemachten Feststellungen beobachten. „Nach dem Modell von TERSOFF und HAMANN ist die bei einer bestimmten Spannung gemessene Ableitung des Tunnelstroms proportional zur Zustandsdichte der Probe am Ort des Mittelpunkts der Spitze“ \mathbf{r}_0 [Die06]. Somit kann man lokal Informationen über die elektronische Zustandsdichte der Probe aus den $I(U)$ -

Messungen und deren Ableitung $dI(U)/dU$ gewinnen. Die Interpretation der Messergebnisse als lokale Zustandsdichte ist aber schwierig, da die elektronische Struktur der Spitze ρ_T sowie die Spannungsabhängigkeit des Transmissionskoeffizienten beim Tunnelprozess unbekannt sind. Erstere sollte konstant sein und somit nur einen Untergrundbeitrag leisten. Ist diese Voraussetzung gegeben, so kann man aus dem lokalen Tunnelspektrum die lokale Zustandsdichte der Probe erhalten (siehe Abbildung 4.19 auf Seite 63). Diese Annahme ist berechtigt, wenn man mit verschiedenen Spitzen an verschiedenen Stellen der Probe misst und die Messergebnisse untereinander vergleicht. In manchen Fällen kann man die Spannungsabhängigkeit des Transmissionskoeffizienten durch Normierung der Daten $dI(U)$, dU , (I/U) auf die angelegte Spannung U erhalten.

Durch diese Messmethode erreicht man eine deutlich höhere Auflösung der elektronischen Zustandsdichte der Probe. Neben dieser Bestimmung kann man mit Hilfe dieser Methode auch den Einfluss der strukturellen Eigenschaften der Probe auf die Zustandsdichte untersuchen.

I-z Spektroskopie

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Tunnelstrom I in Abhängigkeit der Höhe a der Spitze über der Probe zu detektieren. Dabei kann man sich die Vorteile dieser Methode an einem eindimensionalen Modell verdeutlichen. Der Tunnelstrom I hängt exponentiell von der Höhe a ab und ist folgendermaßen charakterisiert (nach Gleichung (4.58) auf Seite 62):

$$I(z) = A \cdot e^{\frac{\sqrt{2mE_A}}{\hbar} a} \quad (4.61)$$

mit einer Barrierenhöhe E_A und einer Konstanten A . E_A ist eine materialabhängige Größe und kann Rückschlüsse auf verschiedene chemische Elemente der Probe geben. Somit kann mit Hilfe dieser Methode die Verteilung von verschiedenen chemischen Elementen an der Probenoberfläche sichtbar gemacht werden. Dazu moduliert man die U_z -Spannung des Piezos leicht. Dies führt zu einer Änderung des Tunnelstromes dI . Diese Änderung wird anschließend in dem fließenden Tunnelstrom detektiert, sodass man bei bekannter Modulationsamplitude auf die lokale Verteilung der Barrierenhöhe schließen kann.

z-U Spektroskopie

Als letzte Möglichkeit ist noch die Messung der Veränderung des Abstandes z zwischen Spitze und Probe bei konstantem Tunnelstrom in Abhängigkeit der angelegten Tunnel-

spannung U gegeben. Die Größe $U \frac{\partial z}{\partial U}$ gibt ein Maß der relativen Zustandsdichte $\rho_T(U)$ der Probe an.

Ein Vorteil dieser Messmethode liegt darin, dass der normalerweise durch die Dynamik des Tunnelstroms begrenzt zur Verfügung stehende Spannungs- bzw. Energiebereich deutlich erhöht werden kann.

4.4 Spitzensteuerung

Nachdem nun die allgemeinen Arbeitsweisen des RTMs behandelt wurden, soll der kommende Abschnitt die Funktionsweise des eigentlichen Herzstückes des Rastertunnelmikroskops, des *Piezokristalls*, mit dem die Spitze gesteuert wird, erklärt werden.

Das Wort *piezo* geht auf griechisch *pielein* (zu Deutsch ‘drücken’, ‘auf Druck beruhend’) zurück [Hes09, Seite 193f.]. Bei Einwirkung einer mechanischen Kraft auf bestimmte Materialien, wie beispielsweise Quarz, Turmalin oder Bariumtitanat, „entsteht eine elektrische Ladung unterschiedlicher Polarität an bestimmten gegenüberliegenden Flächen“ [Hes09, Seite 193]. Erstmals wurde dieser Effekt 1880 von den Gebrütern PIERRE und JACQUES CURIE an Quarzkristallen (SiO_2) entdeckt [Che08, Seite 245].

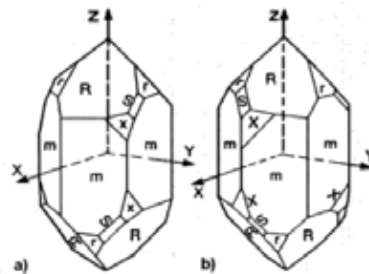


Abb. 4.20: Piezokristall mit Kristallachsen nach [Hes09, Seite 194] (a) Rechtsquarz;
(b) Linksquarz

Der Piezoeffekt tritt nur bei nicht-zentrosymmetrischen Kristallen auf [Spr04]. Dies sind Kristalle, die in mindestens einer Ebene nicht spiegelsymmetrisch sind. Abbildung 4.20 zeigt beispielsweise die beiden Formen des Quarzkristalls. Dabei zeigt dieser in Richtung der optischen Achse z keine elektrischen Eigenschaften bei Ausübung mechanischer Kräfte entlang dieser Richtung. Dies ist genau die Senkrechte auf einer im Kristall vorhandenen Symmetrieebene. Hier werden bei einer Spiegelung an der Symmetrieebene alle mechanischen Größen ineinander übergeführt. Die elektrischen Eigenschaften ändern jedoch ihr

4 Allgemeines zum Rastertunnelmikroskop

Vorzeichen, die sich aufgrund der Symmetrie genau aufheben. Die an der Oberfläche gebildete Ladung Q kann man folgendermaßen bestimmen:

$$Q = k \cdot A \cdot p \quad (4.62)$$

wobei p der Druck auf die Fläche A ist. k ist ein piezoelektrischer Koeffizient.

Diese Oberflächenladung entsteht durch gegenseitige Verschiebung der Atome und somit der Ladungen in Kristall, sobald auf diesen eine Kraft F ausgeübt wird.

Die Lage der Druckachse zur polaren Achse des Kristalls spielt eine maßgebliche Rolle. In diesem Zuge unterscheidet man zwischen einem longitudinalen und transversalen Effekt (siehe Abbildung 4.21).

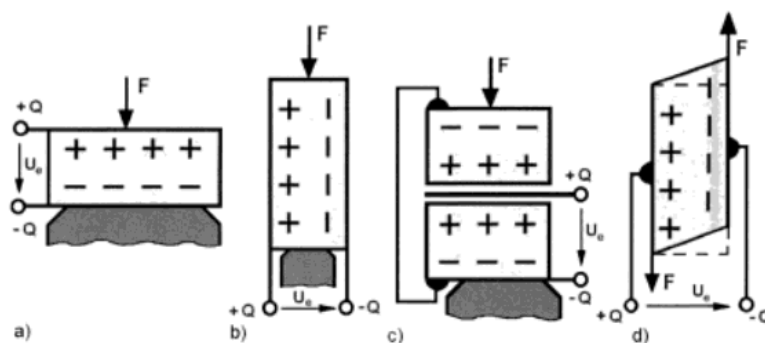


Abb. 4.21: Piezoelektrischer Effekt in longitudinaler (a) und transversaler Richtung (b). (c) zeigt eine Anordnung mit erhöhter Empfindlichkeit und (d) einen Schubeffekt [Hes09, Seite 194]

Analog hierzu sagte LIPPMANN einen *reziproken piezoelektrischen Effekt* voraus [Che08]: Durch das Anlegen einer Spannung an einen Piezokristall sollte in diesem eine Ladungstrennung erfolgen, was wiederum dazu führt, dass sich der Kristall deformiert. Dies wurde bald darauf von den Brüdern CURIE experimentell bestätigt. Abbildung 4.22 auf der nächsten Seite verdeutlicht die Änderung eines Piezokristalls in Abhängigkeit der angelegten Spannung.

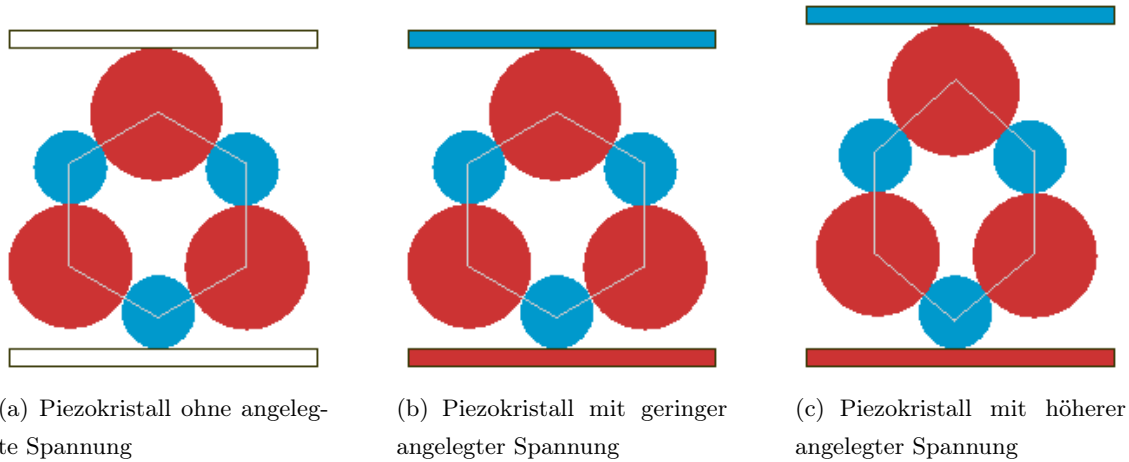


Abb. 4.22: Veränderung des Piezokristalls bei Anlegen einer Spannung [Fin]

Steuerung der Spitze

Auf der Website <http://www.weltderphysik.de> findet man ein Video, das die Steuerung der Spitze eines Rastertunnelmikroskops verdeutlicht. Abbildung 4.23 zeigt einige Screenshots dieses Videos. [Deu]

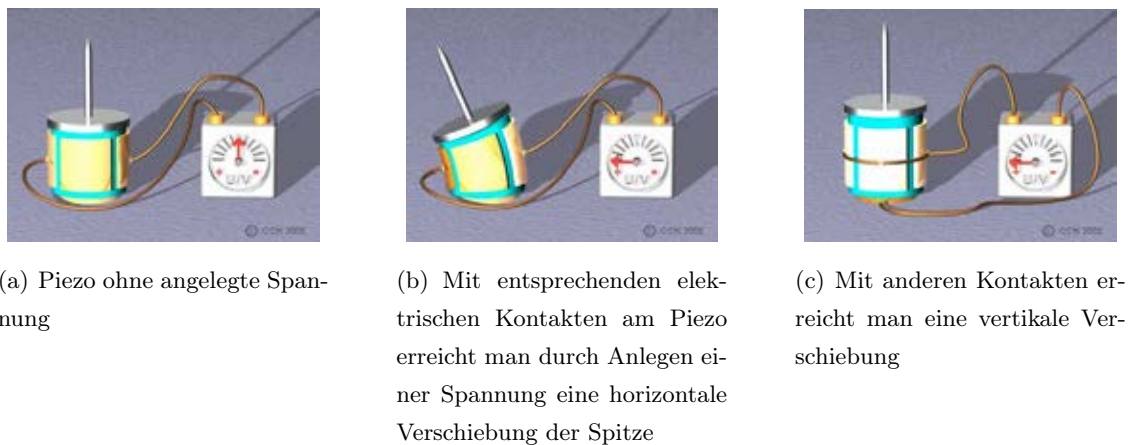


Abb. 4.23: Steuerung der Messspitze mit einem Piezokristall, Screenshots eines Videos nach [Deu]

Spitzenpräparation

Neben der Steuerung der Spitze spielt auch die Spitze selbst für den Messprozess und das Messergebnis eine entscheidende Rolle. Ziel ist es nämlich, eine möglichst dünne Spitze herzustellen. Im nun folgenden Kapitel sollen zwei unterschiedliche Methoden für die Herstellung von Messspitzen für das Rastertunnelmikroskop vorgestellt werden.

5.1 Schneide- bzw. Abreißmethode

Häufig ist eine Spitzenherstellung durch Abschneiden bzw. Abreißen eines Platin-Iridium Drahtes ausreichend. Pt-Ir zeichnet sich dadurch aus, dass es wenig reaktiv ist und an Luft nicht oxidiert [Web05]. Dadurch eignet sich dieser Draht sehr gut für den Betrieb eines Rastertunnelmikroskops an Luft. Dabei genügt es, den Draht mit einem schräg angesetzten Seitenschneider abzureißen. Allerdings ist zu beachten, dass der Draht in seiner Anschaffung relativ teuer ist und man durch das Abreißen keinerlei Aussagen über die Qualität der Spitzen treffen kann. Außerdem sind die Spitzen sehr schlecht reproduzierbar.

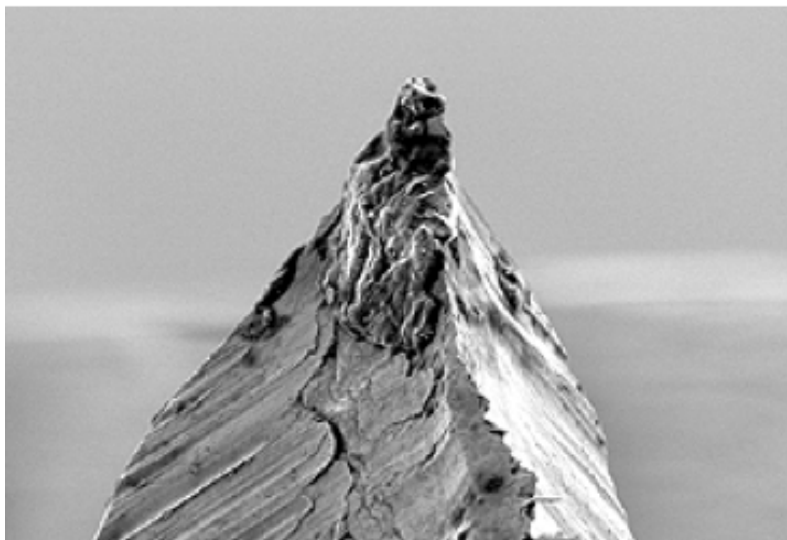
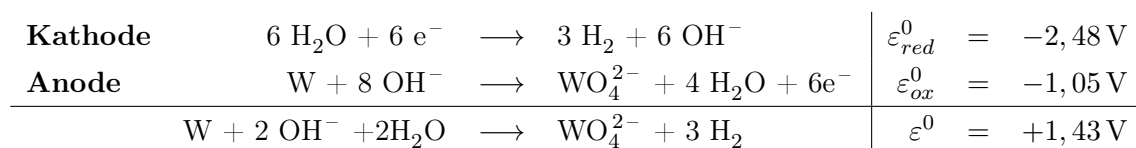


Abb. 5.1: Rasterelektronenaufnahme einer geschnittenen Spitze [Ric01]

5.2 Ätzmethode

Eine deutlich günstigere und bessere Variante, Spitzen für das Rastertunnelmikroskop herzustellen ist das elektrochemische Ätzen. Hierbei verwendet man meist einen Draht aus Wolfram. Jedoch oxidiert Wolfram sehr schnell an Luft. Aus diesem Grund sollte vor jeder Spitzenherstellung der Draht beispielsweise mit einem feinen Schleifpapier „gereinigt“ werden. Anschließend wird der Draht in einer 20%-igen NaOH-Lösung geätzt. Diese Methode wurde auch im Rahmen dieser Zulassungsarbeit angewandt. Bei Spannungen größer als +1,43 V setzt an der Kathode folgende Reaktion ein [Sch97]:



Die Ätzgeschwindigkeit ist am Übergang Luft-Lauge am größten [Sch97]. Folglich nimmt der Draht an dieser Stelle am schnellsten ab bis er irgendwann unter seinem Eigengewicht abreißt. In diesem Moment ist der Ätzprozess zu stoppen, da ansonsten die Spitze weiter abgeätzt und wieder runder würde. Dies erreicht man mit einer geschickten Regelelektronik (siehe Abschnitt 6.2.2 auf Seite 77). Findet der Abschaltvorgang im richtigen Moment statt, kann man davon ausgehen, dass man eine nahezu ideale Spitze erhält.

Verwendung des vorhandenen RTM

Im folgenden Kapitel sollen nun Arbeiten, die mit dem am Lehrstuhl vorhandenen Rastertunnelmikroskop durchgeführt wurden, beschrieben werden.

6.1 Hintergründe

JONAS DITTMANN¹ hat im Rahmen seiner Facharbeit im Fach Physik beim Lehrer und Lehrstuhlmitarbeiter DR. STEPHAN LÜCK² am Franken-Landschulheim Schloss Gaibach ein eigenes Rastertunnelmikroskop gebaut [Dit06]. Dabei verwendete er die Anleitung des SXM-Projektes der Universität Münster unter der Leitung von CHRISTOPHER ZAUM [Fuc10] als Grundlage. Aus finanziellen Gründen wurde das RTM aber nicht original nachgebaut, sondern selbst logisch und nach Rücksprache mit den Betreuern aus Münster abgeändert. Dabei wurde bewusst auf die *I/O-Karte PC20TR* verzichtet und stattdessen ein multifunktionales Datenerfassungssystem *DAQ* der Firma National Instruments³ verwendet. Deshalb war auch die beim SXM-Projekt angebotene Software unbrauchbar und so wurde auch eine neue Messsoftware mit LabView⁴ von National Instruments entwickelt. Verbesserungen zu dieser Software erfolgten dann im Rahmen einer Tätigkeit als studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Physik und ihre Didaktik der Universität Würzburg.

Zu der Bedienungsweise und den Einstellungen des Mikroskops sei auf die Facharbeit von JONAS DITTMANN [Dit06] verwiesen.

¹jdittmann@physik.uni-wuerzburg.de

²slueck@physik.uni-wuerzburg.de

³<http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/de/nid/209145>

⁴<http://www.ni.com/labview/d/>

6.2 Spitzenpräparation

In diesem Kapitel soll nun die Konstruktion einer Ätzeinrichtung zur Herstellung von Messspitzen für das Rastertunnelmikroskop beschrieben werden.

6.2.1 Konstruktion des Ätzeinrichtungsgehäuse

Prinzipielle Überlegungen

Ein solches Gehäuse soll diversen Anforderungen genügen, wobei an erster Stelle eine schülergerechte Bedienung gewährleistet sein sollte. Hierbei ist ein möglichst risikoarmer Umgang mit der hochkonzentrierten Lauge zentral, weshalb die Ätzeinrichtung bewusst so konstruiert ist, dass die Lauge nicht einfach verschüttet werden kann. Ebenso ist die Verwendung eines austauschbaren Becherglases hinsichtlich der Reaktion der Lauge mit der Oberfläche des Behältnisses am unbedenklichsten, zudem hält es auch sicher über längere Zeit dicht.

Damit das Becherglas mit der Lauge sicher steht, wird es von einem Ring gehalten. Um die Standfestigkeit zu erhöhen, wird die Elektronik in einem Gehäuse direkt auf eine Platte mit dem Haltering montiert. Ein möglichst kleines Gehäuse garantiert dabei einen problemlosen Transport der gesamten Einrichtung. Außerdem ist die Ätzeinrichtung ohne viel Zusatzmaterial, wie verschiedene Kabel o.ä., nutzbar, wobei durch den Verzicht auf ein eigenes Stromkabel das Gerät leichter zu verstauen ist. Deshalb benötigt man zum Betrieb der Ätzeinrichtung lediglich ein Versorgungsstromkabel mit Kaltgerätestecker. Eine integrierte LED zeigt den Betrieb der Anlage an.

Des Weiteren ist ein Panel zur Anzeige des Ätzstroms eingebaut. So sollen die Schüler während des doch recht langen Ätzprozesses einerseits einen Fortschritt und andererseits ein kontinuierliches Abnehmen des Ätzstroms beobachten. Außerdem ist das Potentiometer zum Einstellen der Schwellspannung an die Außenseite des Gehäuses gelegt. Eine Erklärung der Funktionsweisen findet man in Abschnitt 6.2.2 auf Seite 77.

Die Spitze wird in eine Schraubkonstruktion mit Kerbe eingespannt. Hierbei setzt man den Draht in die Kerbe ein und schraubt zur Fixierung ein kleines Metallplättchen dagegen.

Da nach dem Ätzprozess die Spitze möglichst schnell und sicher aus der Lauge entfernt werden soll, ist eine Hebelkonstruktion angebracht. Dabei ist ein Ausgleichsmassenstück so anzubringen, dass bei ausgeschalteter Ätzanlage der Wippenteil, an dem der eingeschraubte, zu ätzende Draht angebracht ist, aus der Lauge herausragt und oben steht. Drückt

man auf dieser Seite den Hebelarm nach unten, sollte sich der zu ätzende Draht, wenn der Hebel am Gehäuse aufsitzt, in der Lauge befinden. Ein Anschalten der Einrichtung aktiviert gleichzeitig einen Elektromagneten, der den Hebelarm hält. Schaltet die Anlage ab, so öffnet sich der Elektromagnet und der Hebel mit dem eingespannten Draht geht aufgrund der Hebelwirkung des Massenstücks auf der anderen Seite wieder nach oben.

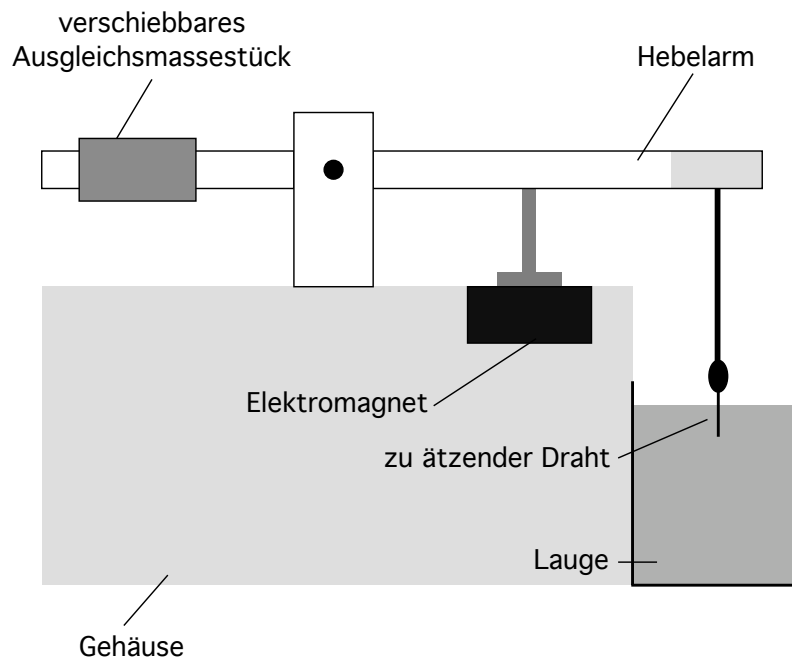


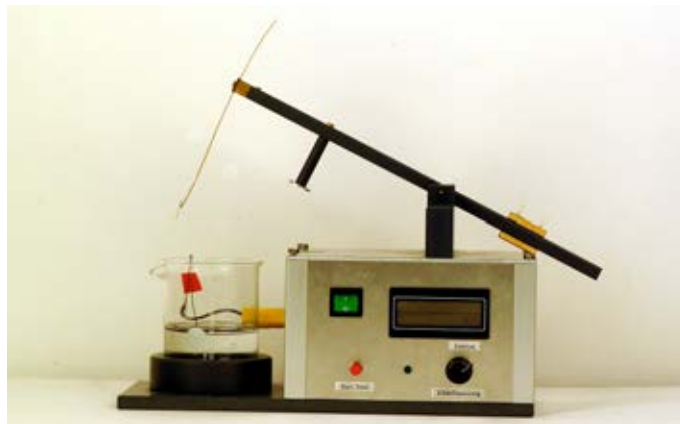
Abb. 6.1: Schematischer Aufbau der Hebelkonstruktion.

Konstruktion und Bau

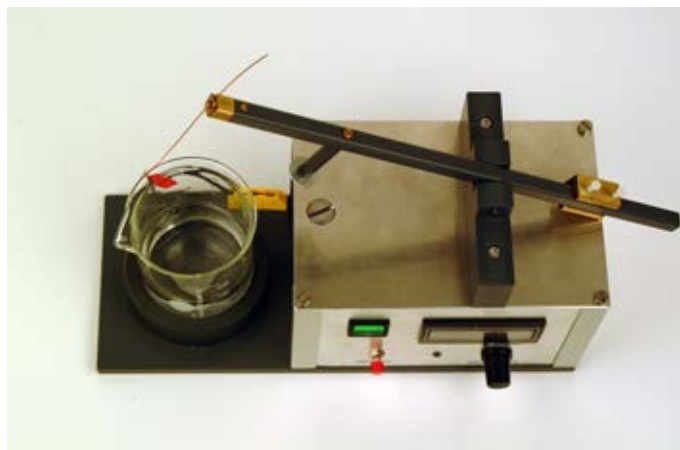
Im Anhang unter Abschnitt A.1.2 auf Seite 165 findet man die handgezeichneten Baupläne für die Ätzeinrichtung. Prinzipielle Ideen Anregungen kamen hierbei von RAINER BRAUNER, dem Leiter der Mechanikwerkstatt der wissenschaftlichen Werkstatt, sowie von verschiedenen Mitarbeitern aus dem Lehrstuhl.

Die Abbildung 6.2 auf der nächsten Seite zeigt die anschließend von der Mechanikwerkstatt gebaute Ätzeinrichtung. Die elektronischen Teile wurden schließlich selbst eingebaut.

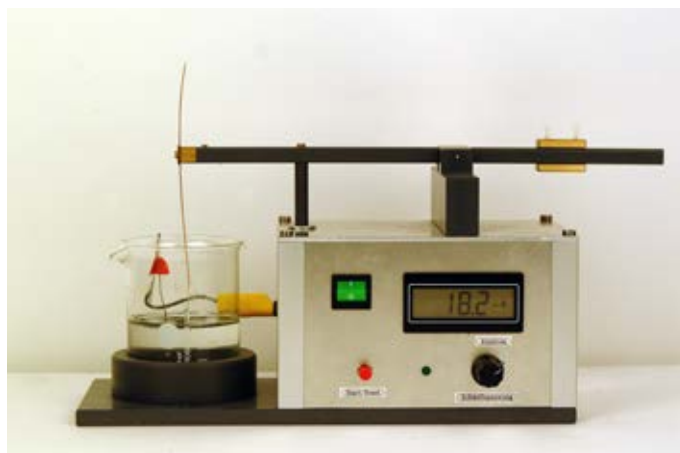
6 Verwendung des vorhandenen RTM



(a) Selbst konstruierte Ätzeinrichtung - Vorderansicht



(b) Selbst konstruierte Ätzeinrichtung - Vogelperspektive



(c) Selbst konstruierte Ätzeinrichtung - In Betrieb

Abb. 6.2: Die selbstkonstruierte Ätzeinrichtung

6.2.2 Ätzelektronik

Im folgenden Kapitel sollen Arbeiten in Zusammenhang mit der bereits vorhandenen Ätzelektronik beschrieben werden. In der Funktion als wissenschaftliche Hilfskraft hat JONAS DITTMANN hier am Lehrstuhl eine Abschalt elektronik für den Ätzprozess gebaut. Diese wurde im Rahmen dieser Zulassungsarbeit weiter modifiziert und in das Gehäuse integriert.

Beweggründe

Ziel der Ätzelektronik ist, den Ätzstrom zu dem Zeitpunkt, an dem der Draht unter seinem Eigengewicht abreißt, zu unterbrechen, damit der Draht nicht weiter geätzt wird und somit eine runde Spitze bekommt. Da der Draht während des Ätzprozesses immer dünner wird, ändert sich dessen Widerstand R :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (6.1)$$

wobei ρ der spezifische Widerstand von Wolfram, l die Länge des Drahtes und A die Querschnittsfläche des Drahtes ist. Mit der allgemeinen Definition des elektrischen Widerstandes:

$$R = \frac{U}{I} \quad (6.2)$$

erkennt man, dass bei einer festen Spannung U der Strom abnehmen muss, wenn der Widerstand größer wird. Dieser nimmt kontinuierlich zu, da im Zuge des Ätzprozesses der Draht immer dünner wird und folglich die Querschnittsfläche kleiner. Ebenso ist der spezifische Widerstand ρ der Lauge deutlich größer als der spezifische Widerstand des metallischen Drahtes. Zu dem Zeitpunkt, an dem der Draht reißt, ändert sich sprunghaft der spezifische Widerstand des zu ätzenden Drahtes, da dieser seine Länge l verkürzt. Genau in diesem Moment soll die Ätzeinrichtung abschalten.

6.2.3 Erklärung des Schaltplans

An dieser Stelle soll die Funktionsweise der elektrischen Schaltung erklärt werden. Den passenden Schaltplan hierzu findet man im Anhang unter Abschnitt A.1.1 auf Seite 161.

Startet man den Ätzprozess über den Reset-Schalter am Flip-Flop, so schließt sich das Relais. Über den 100Ω Widerstand fließt der Strom ab. Parallel dazu greift man mittels Differenzierglied die Änderung der Spannung, die an diesem Widerstand abfällt, ab. Diese

wird durch den Operationsverstärker um den Faktor 10 verstärkt. Man kann dies an der Relation des vor den OP geschalteten Widerstands ($1\text{ k}\Omega$) zu dem zum OP parallel geschalteten Widerstand von $10\text{ k}\Omega$ erkennen. Das ausgegebene Spannungssignal wird am Komparator mit einer voreingestellten Schwellenspannung verglichen. Die Größe der Schwellenspannung wird mit Hilfe des Drehpotentiometers, das an der Außenseite des Gehäuses liegt, vorgegeben. Übersteigt das vom Operationsverstärker ausgegebene Spannungssignal die vorgegebene Schwellenspannung, so gibt der Komparator ein Signal von 5 V , d.h. genau die Betriebsspannung, aus. Ansonsten gibt er 0 V aus. Dieses Signal wird an den S-Eingang eines NAND-FlipFlops weitergegeben. Der FlipFlop dient zur Speicherung der Signale, die der Operationsverstärker nur kurzfristig ausgibt. Standardmäßig ist der R-Eingang des FlipFlops auf 0 V gesetzt. Kommt nun vom Operationsverstärker ein Spannungspuls, der größer als die am Komparator anliegende Schwellenspannung ist, so gibt der \overline{Q} -Ausgang 0 V aus. Der danach geschaltete Transistor verstärkt den Strom, damit das anschließende Relais schaltet. Der Ätzstromkreislauf wird somit unterbrochen und der Ätzprozess ist beendet. Fällt der S-Eingang wieder auf 0 V zurück, so speichert der FlipFlop den Zustand und es wird weiter eine Spannung von 0 V ausgegeben. Betätigt man jetzt den Reset-Schalter, wird der R-Eingang des FlipFlops auf 5 V gesetzt. Damit springt der \overline{Q} -Ausgang wieder auf 5 V und das Relais wird wieder geschlossen - der Ätzprozess beginnt. Dieser Vorstand ist wieder gespeichert, wenn der R-Eingang erneut auf 0 V zurückfällt. Parallel zu dem Relais wurde noch eine LED geschaltet, um sehen zu können, wann der Stromkreis geschlossen bzw. geöffnet ist. Zusätzlich wurde noch nach der Ätzeinrichtung in den Stromkreis ein Strommessgerät mit digitaler Anzeige und parallel zu dem Relais ein weiteres Relais, das den Elektromagneten zur Steuerung der Wippe steuert, eingebaut.

6.2.4 Vorbereitungen des zu ätzenden Drahtes

Für den eigentlichen Ätzprozess muss zuerst der Draht, der in die Ätzeinrichtung eingespannt wird, präpariert werden. Dazu schneidet man ein kleines Stück Wolframdraht (ca. $1,0$ bis $1,5\text{ cm}$) ab. Anschließend lötet man an einen Kupferdraht einen Tropfen Lötzinn. Dieser Lötzinn wird hierauf wieder erhitzt und der abgeschnittene Wolframdraht so lange hinein gehalten bis der Zinn wieder erkaltet ist. Man prüft nun mit einer Zange, ob der Wolframdraht auch wirklich fest sitzt. Ist dies der Fall, kann dieser Draht nun in die Ätzeinrichtung eingespannt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass der Wolframdraht circa 5 mm in die Lauge eintaucht.

6.2.5 Hinweise zum Betrieb der Ätzeinrichtung

Da der Spannungspuls, der beim Abreißen des Drahtes entsteht, sehr gering ist, muss die gesamte Schaltung sehr empfindlich eingestellt sein. Deshalb kann es beim Zu- bzw. Abschalten von anderen Verbrauchern am Stromnetz zu einem geringfügigen Spannungspuls kommen, was zum Abschalten der Ätzeinrichtung führen kann. Der Ätzprozess ist erneut zu starten. Alternativ ist eine Spannungsversorgung der Ätzeinrichtung über das Labornetz *LN* der Universität zu wählen. Hier ist das Spannungssignal stabilisiert und zeigt deutlich weniger Schwankungen als das Normalnetz *NN*.

Endet der Ätzprozess nicht zu dem Zeitpunkt, an dem die Spitze abreißt, sondern früher oder später, so ist die Spitze unbrauchbar. Die Schwellspannung muss durch das Potentiometer korrigiert werden und eine neue Spitze geätzt werden.



(a) Festgelöteter Wolframdraht



(b) Eine unvollständig geätzte Spitze



(c) Eine korrekt geätzte Spitze

Abb. 6.3: Selbst geätzte Spitze

6.3 Messergebnisse

Im Folgenden sollen nun noch einmal eine Aufnahme eines DVD-Rohlings sowie der 3D-Plot der gemessenen Oberfläche gezeigt werden:

Die Abbildung 6.4 auf der nächsten Seite stellt eine typische Messaufnahme mit dem selbstgebauten Rastertunnelmikroskop dar. Hierbei ist erkennbar, dass die Messung viergeteilt ist, was an der Arbeitsweise der Software liegt. So startet die Messung an einer festen Po-

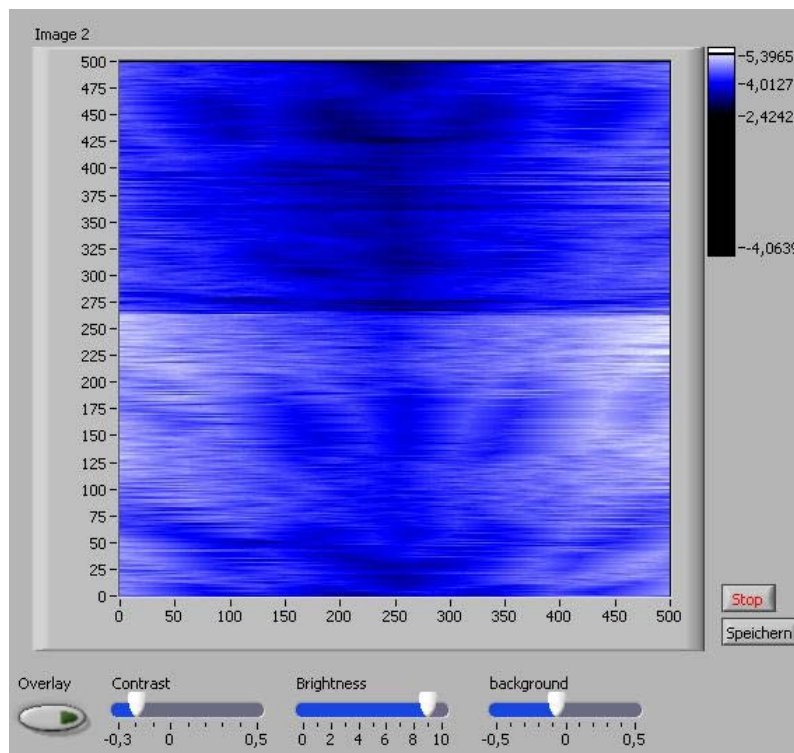


Abb. 6.4: Eigene Aufnahme eines DVD-Rohlings mittels Messprogramm

sition und die Spitze fährt nach links. Sobald sie das linke Ende des Messbereiches erreicht hat, fährt sie wieder nach rechts. Das Messergebnis wird aber nicht in eine neue Zeile über die vorherige Messreihe geschrieben, sondern fortlaufend nebenan. Deshalb sollte das Messergebnis zur vertikalen Mittelachse des Messergebnisses spiegelsymmetrisch sein. Ist mit der Spitze der vorgegebene Bereich abgefahren worden, fährt die Spitze auf gleichem Wege wieder zurück zu ihrer Ausgangsposition. Diese Messungen werden aber nicht zwischen die bisherigen Messzeilen geschrieben oder mit diesen verrechnet, sondern weiter nach oben im Messbild angezeigt. Dies erklärt auch die Symmetrie zur horizontalen Bildmitte¹.

Ein 3-D Plot des DVD-Rohlings mit ImageJ² ist in Abbildung 6.5 auf der nächsten Seite zu sehen.

¹Die Darstellung des Messergebnisses auf eine andere Art und Weise wäre in der Messprogramm-entwicklung deutlich komplexer gewesen. Außerdem hat die gewählte Darstellung den Vorteil, dass der Temperaturdrift des Piezo so beim Messergebnis deutlich weniger ins Gewicht fällt.

²Download unter <http://imagej.nih.gov/ij/download.html>

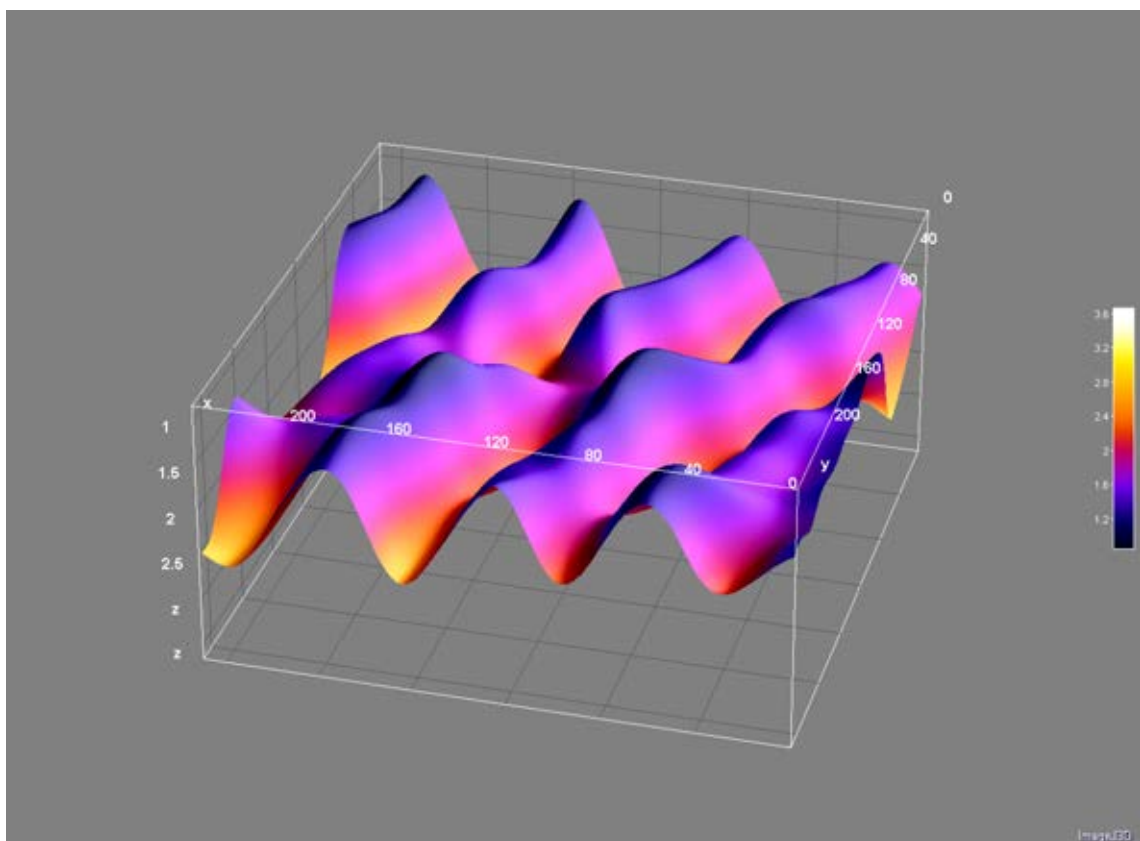


Abb. 6.5: 3-D Plot des Messergebnisses mit ImageJ. Man kann deutlich die diagonal verlaufenden Spuren der DVD erkennen.

Im Rahmen des *ersten unterfränkischen Ferienseminars für besonders begabte und interessierte Schülerinnen und Schüler* hatten Mädchen und Jungen der 11. und 12. Jahrgangsstufe aus unterfränkischen Gymnasien die Möglichkeit, am 04. August 2010 einen Tag im physikalischen Institut der Universität Würzburg zu verbringen. Hierzu wurden vom Lehrstuhl drei verschiedene Versuchsstationen mit dem Themen Physik und Musik, Windkanal und Rastertunnelmikroskop angeboten. Alle Schüler, die sich an diesem Tag für die Physik entschieden hatten, durchliefen diese Stationen jeweils 90 Minuten lang. Trotz der Möglichkeit, an diesem Tag ein alternatives Programm in der Biologie zu absolvieren, lag der Anteil der Schülerinnen bei etwa 30 %.

7.1 Grundlegende Konzeption

Da man davon ausgehen kann, dass die Schüler zu den Themen Tunneleffekt und Rastertunnelmikroskopie noch über keinerlei Vorwissen verfügen, wurde die Entscheidung getroffen, von der bisher am Lehrstuhl gängigen Vorgehensweise für die Erstellung und Durchführung einer Schülerlaborstation abzuweichen. Es wurde ein Handout erstellt, das einen relativ langen Theorieteil enthält (siehe im Anhang Kapitel A.2 auf Seite 175). Dieser Teil dient lediglich dazu, das für den Versuch notwendige Wissen zu schaffen. Hierbei wurde zuerst die historische Entwicklung des Rastertunnelmikroskops kurz dargestellt und es wurde erläutert, warum ein solches Mikroskop nötig ist. Anschließend wurde kurz der Aufbau des gesamten Mikroskops skizziert. In einem weiteren Teil sollten die Schüler die Idee des Welle-Teilchen Dualismus kennen lernen. Letztendlich wurde auf dieser Wissensbasis der quantenmechanische Tunneleffekt erläutert. In diesem Zuge wurde kurz die Funktion

des Piezokristalls, mit dessen Hilfe die Spitze des RTMs über die Probe gesteuert wird, erklärt. Abschließend sollten noch die zwei unterschiedlichen Arbeitsweisen des Mikroskops verdeutlicht werden. An dieser Stelle war es Aufgabe der Schüler, die Vor- und Nachteile der jeweiligen Arbeitsweisen aufzuzeigen und sie sollten sich Gedanken machen, wann man ein Rastertunnelmikroskop einsetzen kann und was beim Betrieb zu beachten ist.

Im zweiten Teil der Anleitung sollte die Herstellung der Messspitze erläutert werden. Dabei sollten die Schüler zwei unterschiedliche Herstellungsvarianten sowie deren Vor- bzw. Nachteilen kennen lernen. Sie sollten auch erkennen, dass makroskopisch spitze Spitzen mikroskopisch gar nicht spitz sein müssen. Des Weiteren sollten die Schüler darüber diskutieren, warum während des Ätzprozesses der Ätzstrom kontinuierlich abnimmt.

Letztendlich war es Aufgabe der Schüler, die Spurbreite einer DVD auszumessen. Mit dem Hintergrundwissen der vorangegangenen Abschnitte und einer knappen Anleitung sollten sie die Messspitze in das Gerät einbauen und eine Messung durchführen. Die Erläuterung der Software erfolgte direkt am Arbeitsplatz durch den Betreuer, da dies einfacher und unkomplizierter war als lange Anleitungen durchzulesen. Zum Schluss sollte noch eine Diskussion der Messung erfolgen und ein abschließender 3-D Plot der gemessenen Oberfläche, den die Schüler dann mit nach Hause nehmen konnten, erstellt werden.

Falls noch etwas Zeit vorhanden war, durften die Schüler noch einige Versuche aus der nanoschool-Box näher kennenlernen.

7.2 Praktische Durchführung

Wie in der Konzeption angenommen, besaßen die Schüler bezüglich Rastertunnelmikroskopie und Tunneleffekt keinerlei Vorwissen. Allerdings waren alle Schüler sehr wissbegierig, interessiert und konzentriert. Anstatt den Schülern das Handout selbstständig durchlesen zu lassen, wurde die Theorie in einem Vortrag erläutert und an passenden Stellen auf das Hand-Out verwiesen. Dazu wurden zwischendurch immer wieder Verständnisfragen an die Schüler gestellt. Aufgrund des starken Interesses der Schüler entwickelte sich erfreulicherweise eine rege Diskussion in nahezu allen Versuchsgruppen. So war es für die Schüler gut möglich, die physikalischen Zusammenhänge, die hinter einem Rastertunnelmikroskop stehen, zu verstehen.

Nach dem Vortrag durfte ein Schüler ein Stück Wolframdraht an einen Kupferdraht löten. Dies war, wie aus eigener Erfahrung bekannt, etwas kompliziert, aber angesichts mangelnder Alternative nicht anders möglich. Im Anschluss wurde dieser Draht in die Ätzeinrich-

tung eingespannt und der Ätzprozess gestartet. Während des Ätzprozesses, der generell etwas länger dauert, wurde den Schülern eine fertig und eine unvollständig geätzte Spitze unter einem Lichtmikroskop gezeigt und die Schüler sollten das Annähern der Spitze an die Oberfläche üben. Dabei war stets darauf zu achten, dass die Spitze nicht die Probe berührte, da sonst die Spitze zerstört würde. Aus diesem Grund wurde dies zu Beginn zunächst mit einer kaputten Spitze geübt. Auch wurde den Schülern die prinzipielle Funktionsweise der Messsoftware erläutert. In der Zwischenzeit war auch das Ätzen der richtigen Spitze abgeschlossen und es konnte mit dieser die Messung begonnen werden. Nach dieser Messung wurde das Ergebnis aus dem LabView Programm als Textbild exportiert. Dies wurde in das Programm ImageJ importiert und mittels 3-D Plugin wurde die Messung dreidimensional geplottet. Hier bestand noch die Möglichkeit, die Grafik zu glätten und mögliches Messrauschen heraus zu mitteln.



Abb. 7.1: Schüler beim Experimentieren [Foto: Christoph Lembach]

Teil II

Herstellung und Versuche mit Ferrofluiden

Ferrofluide, Magnetismus und Curie-Temperatur

8.1 Einleitung

Im folgenden Abschnitt soll ein erstaunliches Anwendungsbeispiel der Nanotechnologie beschrieben werden. Es handelt sich hierbei um die Möglichkeit, magnetische Flüssigkeiten, sog. *Ferrofluide*, herzustellen.

Theoretisch sollte es möglich sein, dass eine homogene Flüssigkeit ferromagnetische Eigenschaften aufweist. Die Praxis zeigt aber, dass alle ferromagnetischen Stoffe ihre ferromagnetischen Eigenschaften ab einer gewissen Temperatur, der *Curie-Temperatur*, verlieren und paramagnetisch werden. Diese Temperatur liegt jedoch deutlich unter der Schmelztemperatur der jeweiligen Stoffe.

Ferrofluide schaffen es allerdings, zwei physikalische Eigenschaften, die in dieser Form in der Natur nicht vorkommen, zu vereinen [Hei10]. Sie sind einerseits bei Raumtemperatur flüssig und zeigen gleichzeitig magnetische Eigenschaften. Dies funktioniert jedoch nur, wenn man kleine Partikel aus ferromagnetischen Materialien, wie beispielsweise Magnetit Fe_3O_4 , in einer Flüssigkeit fein verteilt. Diese Mischung nennt man *Kolloid*. Kolloidale Suspensionen zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht sedimentieren, d.h. dass sich die feste und die flüssige Phase nicht voneinander trennen. Die Durchmesser der Partikel in diesen Lösungen sind typischerweise in der Größenordnung einiger Nanometern bis einiger Mikrometer.

Bei der Herstellung von Ferrofluiden kommen prinzipiell zwei Möglichkeiten in Frage. Zum Einen können mit Hilfe von *Bottom-Up*-Verfahren durch chemische Reaktionen aus einzelnen Eisenionen größere Magnetitpartikel hergestellt werden. Andererseits können die Partikel aus größeren Komplexen durch Zermahlen zerkleinert werden. Dieses Vorgehen

wird *Top-Down*-Verfahren genannt.

Aufgrund der magnetischen Eigenschaften ergibt sich ein breites Anwendungsspektrum des Ferrofluids. So findet es beispielsweise bei reibungsarmer Lagerung von sich drehenden Wellen, in Lautsprechern zur Wärmeableitung, aber auch im medizinischen Bereich Verwendung. Dies ist in Kapitel 11 auf Seite 125 genauer erläutert.

Im folgenden Kapitel sollen zunächst kurz die Themen Magnetismus, Curietemperatur und das bei ferromagnetischen Stoffen auftretende Phänomen der Hysterese behandelt werden.

8.2 Magnetismus

Magnetische Stoffe lassen sich in *paramagnetische*, wie beispielsweise Aluminium, Magnesium oder Titan, *diamagnetische*, wie etwa Kupfer, Quecksilber und Silber sowie *ferromagnetische Stoffe* unterteilen [Tip09, Seite 1069]. Zu letzteren gehören unter anderem Materialien wie Eisen, Cobalt und Nickel, aber auch chemische Verbindungen mit diesen Elementen, wie etwa Magnetit Fe_3O_4 , aus dem sehr häufig Ferrofluide hergestellt werden.

Ähnlich wie beim elektrischen Feld kann man auch im magnetischen Feld *magnetische Dipole* betrachten. Diese werden mit Hilfe des *magnetischen Dipolmoments* \mathbf{m} , der kleinsten Einheit des Magnetismus, charakterisiert. Um eine Aussage über die Stärke eines Magnets treffen zu können, betrachtet man als charakteristische Messgröße die *Magnetisierung* \mathbf{M} [Dem06, Seite 107f.]:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_V \mathbf{m} \quad (8.1)$$

Im Folgenden soll ein Zylinder aus einem magnetischen Material mit einer homogenen Magnetisierung \mathbf{M} parallel zu seiner Symmetrie-Achse betrachtet werden [Tip09, Seite 1070f.]. In diesem Zylinder fließen atomare Ringströme, die sich bis auf die an der Oberfläche verlaufenden Ströme gegenseitig aufheben (siehe Abbildung 8.1 auf der nächsten Seite).

Dieser Strom ist mit einem durch eine dicht gewickelte Zylinderspule fließenden Strom vergleichbar. Hierbei kann man mit Hilfe des bekannten Stroms I durch jede einzelne Spulenwindung den Strom pro Längeneinheit $(n/l)I$ angeben, wenn die Anzahl der Windungen n und die Länge l der Spule bekannt sind. Dieser Stromfluss induziert im Inneren des Zylinders ein Magnetfeld \mathbf{B}_{mag} :

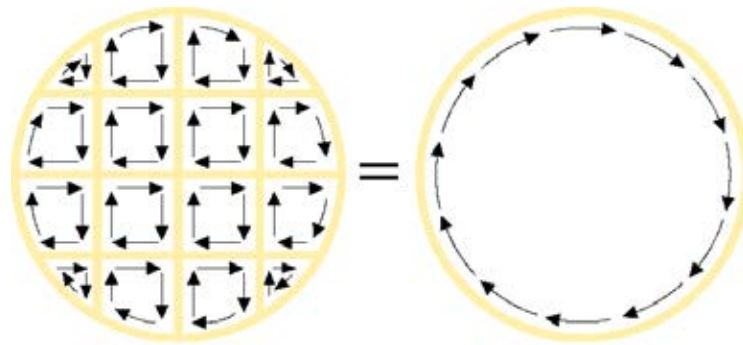


Abb. 8.1: Erklärung der Entstehung von Magnetismus durch Ringströme. Hierbei heben sich im Inneren die Ströme gegenseitig auf, nur der äußere Strom bleibt erhalten [Tip09, Abbildung 27.39, Seite 1070]

$$\mathbf{B}_{\text{mag}} = \mu_0 \mathbf{M} \quad (8.2)$$

wobei $(n/l)I$ durch \mathbf{M} ersetzt wurde. $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{H}}{\text{m}} = 12,566370614 \dots \cdot 10^{-7} \frac{\text{H}}{\text{m}}$ bezeichnet hierbei die magnetische Feldkonstante.

Bringt man einen Voll-Zylinder aus einem magnetischen Material in das Innere einer langen, stromdurchflossenen Spule, so wird durch das Magnetfeld \mathbf{B}_{aus} im Inneren dieser Spule der Zylinder mit Magnetisierung \mathbf{M} magnetisiert. Im Spuleninneren ist das resultierende Magnetfeld \mathbf{B} die Summe des Feldes der Spule und des Feldes des magnetisierten Materials:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_{\text{aus}} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (8.3)$$

Für diamagnetische Stoffe sind \mathbf{B}_{aus} und \mathbf{M} antiparallel zueinander, während sie für ferro- und paramagnetische Stoffe parallel ausgerichtet sind. D.h. bei diamagnetischen Stoffen ist $B < B_{\text{aus}}$, während bei ferro- und paramagnetischen Stoffen $B > B_{\text{aus}}$ ist.

Mit Hilfe der dimensionslosen Materialkonstanten χ_{mag} , der sog. *magnetischen Suszeptibilität*, gilt bei dia- und paramagnetischen Stoffen für die Magnetisierung \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \chi_{\text{mag}} \frac{\mathbf{B}_{\text{aus}}}{\mu_0} \quad (8.4)$$

Hiermit folgt für Gleichung (8.3):

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_{\text{aus}} + \mu_0 \mathbf{M} = \mathbf{B}_{\text{aus}} (1 + \chi_{\text{mag}}) = \mu_{\text{rel}} \mathbf{B}_{\text{aus}} \quad (8.5)$$

mit der *relativen Permeabilität* μ_{rel} :

$$\mu_{\text{rel}} = 1 + \chi_{\text{mag}} \quad (8.6)$$

Die Suszeptibilität ist hierbei entscheidend für die magnetische Eigenschaft des Stoffes. So besitzen diamagnetische Stoffe eine kleine negative Suszeptibilität. Paramagnetische Stoffe hingegen besitzen eine kleine positive Suszeptibilität, die jedoch im Unterschied zu den diamagnetischen temperaturabhängig ist. Der Betrag der Größenordnung liegt bei beiden etwa im Bereich von 10^{-5} .

Etwas komplexer sind ferromagnetische Materialien. Sie besitzen im Vergleich zu den paramagnetischen Stoffen eine sehr große positive Suszeptibilität χ_{mag} . Bereits schwache Magnetfelder genügen, um bei einem solchen Material eine weitgehend gleiche Ausrichtung der atomaren magnetischen Dipolmomente zu bewirken. μ_{rel} , das sich nach Gleichung (8.5) auf der vorherigen Seite aus dem Verhältnis von B zu B_{aus} errechnet, ist hier jedoch nicht konstant. Für Eisen liegt sie beispielsweise im Bereich von 5000 bis 100 000. Bei manchen Materialien bleibt die Ausrichtung der Dipolmomente nach Entfernen des Magnetfeldes erhalten und man erhält einen Permanentmagnet. Hier ist jedoch μ_{rel} nicht definiert, da diese Stoffe auch ohne externe Magnetfelder magnetisch sind. Eine genauere Behandlung der ferromagnetischen Stoffe findet man in Kapitel 8.4 auf der nächsten Seite.

8.3 Curie-Temperatur

In ferromagnetischen Materialien lässt sich eine starke Wechselwirkung von benachbarten magnetischen Dipolen feststellen. So richten sich in mikroskopisch kleinen Raumbereichen die magnetischen Momente aneinander aus. Dies geschieht auch ohne externes Magnetfeld. Diese Bereiche werden *magnetische Domänen* bzw. *Weißsche Bezirke* genannt. Allerdings ist die Richtung der Magnetisierung in jedem Bereich verschieden. Deswegen ist das resultierende magnetische Moment der gesamten Probe gleich null. Abbildung 8.2 auf der nächsten Seite veranschaulicht die Ausrichtung der magnetischen Dipolmomente in kleinen Raumbereichen bei ferromagnetischen Materialien.

Ab einer gewissen Temperatur des Materials ist die thermische Bewegung der Dipole so stark, dass diese die gleiche Orientierung der magnetischen Momente innerhalb eines Bezirkes aufhebt. Das Material wird paramagnetisch. Man nennt diese Temperatur die *Curie-Temperatur* T_C .

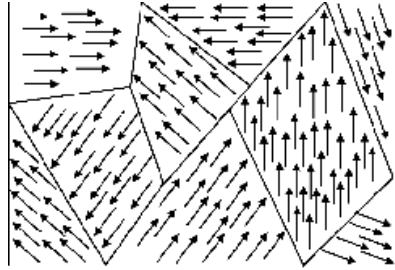


Abb. 8.2: Ausrichtung der magnetischen Dipolmomente bei ferromagnetischen Stoffen in einem Raumbereich [Wikib]

In Tabelle 8.1 sind für einige ferromagnetische Materialien die Curie-Temperatur T_C und deren Schmelztemperatur T_{schm} dargestellt [Dem06, Tabelle 3.3, Seite 112].

Material	T_C/K	T_{schm}/K	T_C/T_{schm}
Kobalt	1395	1767	0,789
Eisen	1033	1807	0,572
Nickel	627	1727	0,363
Europiumoxid	70	1145	0,061

Tab. 8.1: Curie- und Schmelztemperatur von verschiedenen Metallen

In den folgenden Kapiteln soll aufgezeigt werden, dass es mit Hilfe der Nanotechnologie möglich ist, trotzdem eine magnetische Flüssigkeit herzustellen.

8.4 Hysterese

Man betrachte wie in Kapitel 8.2 auf Seite 90 einen langen Eisenstab, der in das innere einer stromdurchflossenen Zylinderspule gebracht wird [Tip09, Seite 1076 f.]. Der Strom durch die Spule soll dabei sukzessive erhöht werden. Dementsprechend steigt \mathbf{B}_{aus} . Da es sich um einen ferromagnetischen Stoff handelt, sind \mathbf{B}_{aus} und \mathbf{M} gleichgerichtet.

Es gilt nach Gleichung (8.5) auf Seite 91:

$$B = B_{\text{aus}} + \mu_0 M = \mu_0(n/l)I + \mu_0 M \quad (8.7)$$

wobei der zweite Summand bei ferromagnetischen Stoffen oft um den Faktor 10^3 größer ist als der erste Summand.

8 Ferrofluide, Magnetismus und Curie-Temperatur

Misst man nun das Magnetfeld B in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld B_{aus} der Zylinderspule, ergibt sich ein Zusammenhang, der in Abbildung 8.3 dargestellt ist:

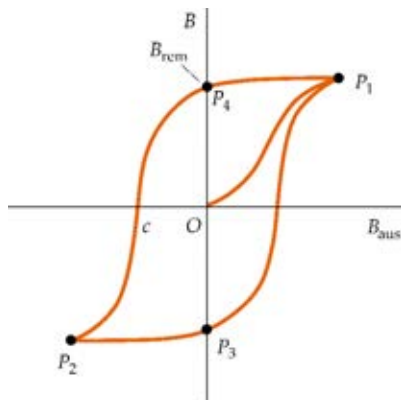


Abb. 8.3: Das Magnetfeld B in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld B_{aus} [Tip09, Abbildung 27.44, Seite 1077]

Ein „jungfräuliches“, ferromagnetisches Material wie beispielsweise Eisen startet im Nullpunkt. Das Magnetfeld B nimmt als Funktion vom externen Magnetfeld zu, bis es sich bei P_1 einem Sättigungswert annähert. Dieser entsteht dadurch, dass alle magnetischen Momente in dem Eisenzylinder parallel zueinander ausgerichtet sind. Oberhalb der Sättigung nimmt B nur noch durch das Ansteigen von B_{aus} zu. Verringert man anschließend wieder das externe Magnetfeld, so geht das Magnetfeld des Zylinders nicht wieder auf null zurück, sondern nimmt einen *Remanenzwert* B_{rem} an. Man erhält auf diese Weise einen Permanentmagneten, da dieser auch nach Entfernen des äußeren Magnetfeldes erhalten bleibt.

Ganz ähnlich erreicht man auch einen Sättigungswert, indem man das äußere Magnetfeld durch Umpolen des Spulenstroms umkehrt (P_2).

Diese Tatsache, dass die Magnetisierung von ferromagnetischem Material nach Ausschalten des externen Magnetfeldes nicht verschwindet, also ein Teil der Weißschen Bezirke eine bevorzugte Richtung aufweisen, stellt einen für ferromagnetische Materialien markanten Effekt dar, den man *Hysterese* nennt. Wie man aus Gleichung (8.5) auf Seite 91 und Abbildung 8.3 erkennen kann, ist μ_{rel} bei ferromagnetischen Stoffen nicht konstant.

Die Fläche, die sich innerhalb der Hysteresekurve befindet, ist proportional zu der Energie, die während eines vollständigen Ummagnetisierungsprozesses in Wärme umgewandelt wird. Für kleine Flächen, also bei geringem Energieverlust bezeichnet man das Material als *magnetisch weich*. Das Remanenzfeld B_{rem} ist in diesem Fall sehr klein. Man erhält einen

schwächeren Permanentmagneten als bei *magnetisch hartem Material*, welches sich durch hohe Energieverluste beim vollständigen Durchlaufen der Hystereseschleife auszeichnet. Magnetisch weiches Material findet so vor allem in Transformatoren Verwendung, wohingegen magnetisch hartes Material hauptsächlich für Permanentmagnete verwendet wird.

8.5 Sonderstellung von Ferrofluiden

Ferrofluide zeigen, obwohl ihre festen Bestandteile, wie beispielsweise Magnetit, ferromagnetische Stoffe sind, gesonderte magnetische Eigenschaften. Die magnetischen Partikel liegen in sehr kleinen magnetischen Einzeldomänen vor und tragen ein permanentes magnetisches Moment \mathbf{m} . Da alle im Fluid existierenden Momente statistisch verteilt sind, ergibt sich für das gesamte Fluid kein resultierendes magnetisches Moment.

Außerdem kann man bei der Vermessung der Magnetisierungskurve keine Hysterese feststellen, obwohl die einzelnen Partikel durchaus ferromagnetisch sind. Man nennt dieses Phänomen, das bei ferromagnetischen Einzeldomänenpartikeln auftritt und bei dem diese Teilchen im Kollektiv als Fluid paramagnetisches Verhalten zeigen, *Superparamagnetismus* [Hei10, Seite 10].

8.6 Magnetisierung

Nach Gleichung (8.1) auf Seite 90 besitzt jedes magnetische Partikel¹ in Folge einer spontanen Magnetisierung M_0 ein magnetisches Moment m :

$$m = M \cdot V = M \cdot \frac{4}{3}r^3\pi = M \cdot \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot \pi = M_0 \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \quad (8.8)$$

Die Gesamtmagnetisierung des Ferrofluids ergibt sich einerseits aus dem magnetischen Moment der Partikel und deren Konzentration im Fluid [AK09, Seite 35f.]. Andererseits steht die thermische Energie der Teilchen, die eine möglichst gleiche Verteilung der magnetischen Momente im Fluid anstrebt, in Konkurrenz zu dem im Fluid herrschenden Magnetfeld, das eine gleiche Ausrichtung aller Momente verfolgt. Wenn alle magnetischen Momente der Partikel gleichgerichtet sind, erreicht man die Sättigungsmagnetisierung M_S . Unter der Annahme, dass die Teilchen keine Wechselwirkung erzeugen, folgt aus der *Langevin-Gleichung*:

¹Im Folgenden sei angenommen, dass die Partikel kugelförmig sind und einen Radius $r = d/2$ besitzen.

$$M = M_S \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (8.9)$$

mit

$$\alpha = \frac{\mu_0 m}{k_B T} \cdot H \quad (8.10)$$

und

$$M_S = \Phi \cdot M_0 \quad (8.11)$$

wobei M_0 die spontane Magnetisierung der Partikel sowie Φ der Volumenanteil der Partikel im Fluid ist. $k_B = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ist die *Boltzmann Konstante* sowie T die absolute Temperatur des Teilchens.

8.7 Rosensweig Instabilitäten

Mit Hilfe einer Navier-Stokes Gleichung mit einem magnetischen Anteil kann man das zeitliche und örtliche Verhalten eines deformierbaren Flüssigkeitselements beschreiben [AK09]. Hiermit kann man das Verhalten der magnetischen Flüssigkeit bei Anlegen eines externen Magnetfeldes charakterisieren. Die mathematische Beschreibung ist sehr komplex, weshalb an dieser Stelle auf ein Standardwerk über Ferrofluide [Ros97] verwiesen sei.

In Abbildung 8.4 ist eine schematische Darstellung der Entstehung der Instabilitäten, die in Form von Stacheln sichtbar werden, zu sehen. Diese Instabilitäten kommen aufgrund von Feldinhomogenitäten zustande.

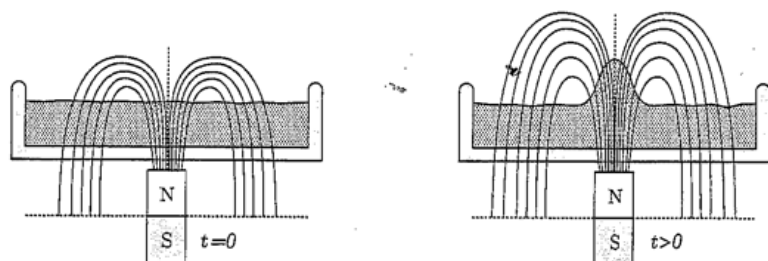


Abb. 8.4: Ausbildung von Rosensweig-Instabilitäten [AK09, Abbildung 3.2; Seite 40]

In Abbildung 8.5 sieht ist die Entstehung der Rosensweig-Instabilitäten bei steigendem Magnetfeld dargestellt. Hierbei ist der Gradient des Magnetfeldes maßgeblich für die Ausbildung der Stacheln verantwortlich.

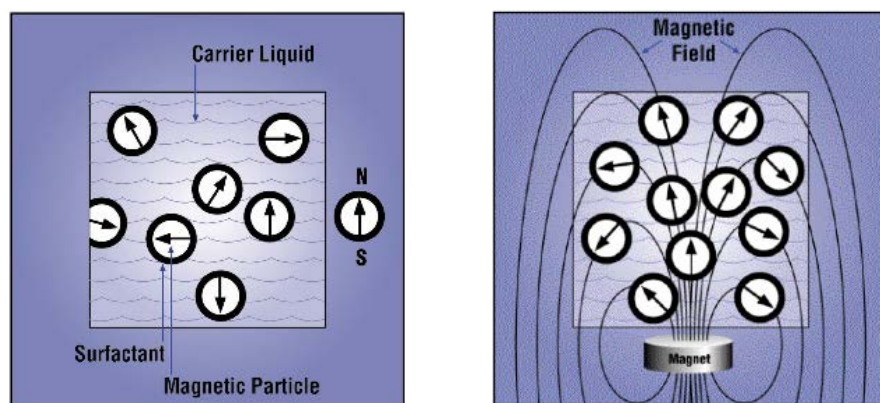


Abb. 8.5: Entstehung der Rosensweig-Instabilitäten mit steigendem Magnetfeld
[AK09, Abbildung 3.3; Seite 40]

Vereinfacht kann die Entstehung der Instabilitäten bei Anlegen eines externen Magnetfeldes an ein Ferrofluid folgendermaßen erklärt werden [Fer09]:

Die einzelnen magnetischen Momente der Partikel des Ferrofluids sind ohne externes Magnetfeld statistisch in der Flüssigkeit verteilt. Nach außen ist keine Magnetisierung feststellbar. Durchsetzt man jedoch die Flüssigkeit mit einem Magnetfeld, so reagieren die Magnetitteilchen darauf. Sie richten sich dabei in Richtung der magnetischen Feldlinien aus (siehe Abbildung 8.6 auf der nächsten Seite). An der Stelle, an der das Magnetfeld am größten ist, sammelt sich das Fluid. Aufgrund der Oberflächenspannung und der Schwerkraft teilt sich das Fluid letztendlich in Stacheln auf. Zusätzlich bewegen sich so auch einzelne Ferrofluidpartikel aufgrund der magnetischen Kraft entgegen der Schwerkraft nach oben.

Dieses Phänomen tritt ab einer bestimmten Magnetisierung des Fluids auf.



(a) Unangeordnete magnetische Momente in einem Ferrofluid

(b) Ausrichten der magnetischen Momente bei Anlegen eines externen Magnetfeldes

Abb. 8.6: Verhalten der magnetischen Momente in einem Ferrofluid [Fer09]

8.8 Modellvorstellung zum Magnetismus

H. WIESNER, E. HERAN-DÖRR ET AL. haben ein „Eisen-Magnet-Modell“ für den Anfangsunterricht modelliert [Rac09]. Hierbei wird erklärt, dass sich Magnete aus einzelnen Elementarmagneten zusammensetzen, die mit Hilfe von Pfeilen visualisiert werden. So können auch die Weißschen Bezirke erklärt werden, wobei die „Richtungen“ der Elementarmagnete in unmagnetisiertem Eisen statistisch in alle Raumrichtungen verteilt sind. Permanentmagnete weisen zu dem eine bevorzugte Richtung auf.

Unter Rückgriff auf dieses Konzept konnten die Autoren selbst bei Grundschulern ein sehr gutes Verständnis für das Thema Magnetismus feststellen. Dabei ist es jedoch wichtig, dass das Unterrichtsgespräch nicht auf den Lehrer zentriert ist.

Mit Hilfe des „Eisen-Magnet-Modells“ können folgende Phänomene erklärt werden:

1. Magnete haben immer zwei Pole.
2. Beim Durchtrennen eines Magneten sind beide Hälften wieder Magnete. Süd- und Nordpol lassen sich nicht voneinander trennen.
3. Magnetisierung eines Eisenstücks
4. Durch Erschütterung wird ein Magnet bzw. ein magnetisches Eisenstück entmagnetisiert.

5. Das Eisenstück als Kern in der Spule eines Elektromagneten verstärkt den Elektromagnet.

Physikalische Anforderungen an ein Ferrofluid

Im folgenden Abschnitt sollen physikalische Anforderungen an die Magnetitpartikel, die nötig sind, damit ein Ferrofluid stabil bleibt, beschrieben werden.

9.1 Bedingungen an die Partikelgröße

Damit die Suspension aus Magnetitpartikeln in einer Trägerflüssigkeit erhalten bleibt, dürfen die Teilchen aufgrund des Schwerefeldes und eines extern angelegten Magnetfeldes eine gewisse Größe nicht überschreiten. Diese Forderungen sollen im Folgenden erläutert werden:

9.1.1 Bedingung aufgrund des Schwerefeldes

Damit die Suspension im Schwerefeld der Erde nicht sedimentiert, dürfen die Magnetitpartikel nicht beliebig groß sein. Mit Hilfe eines einfachen energetischen Ansatzes kann man zeigen, dass für Partikel mit einem Durchmesser von etwa 10 nm bei Zimmertemperatur deren thermische Energie ausreicht, damit sich diese nicht absetzen [Ode01]. Dieser Ansatz gilt auch für nicht-magnetische Teilchen und ist infolgedessen nicht speziell nur für Ferrofluide relevant. Damit die Teilchen nicht sedimentieren, muss deren thermische Energie größer als deren potentielle Energie sein.

Bekanntlich wirkt auf ein Eisenteilchen mit einem Volumen V_T die folgende Gewichtskraft:

$$\mathbf{F}_G = m_T \cdot \mathbf{g} = \rho_T \cdot V_T \cdot \mathbf{g} \quad (9.1)$$

hierbei bezeichnet ρ_T die Dichte des Materials des Teilchens sowie $\mathbf{g} = 9,81 \text{ N/kg}$ die

9 Physikalische Anforderungen an ein Ferrofluid

Erdbeschleunigung.

In einer Flüssigkeit mit der Dichte ρ_{F1} besitzt dieses Teilchen eine Auftriebskraft \mathbf{F}_A , die der Gewichtskraft \mathbf{F}_G entgegengesetzt ist:

$$\mathbf{F}_A = -\rho_{F1} \cdot V_T \cdot \mathbf{g} \quad (9.2)$$

Somit gilt für die resultierende Kraft auf ein Teilchen, das kugelförmig mit Durchmesser d angenommen wird:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= (\rho_T - \rho_{F1}) \cdot V_T \cdot \mathbf{g} \\ &= \Delta\rho \cdot \frac{4}{3} r^3 \pi \cdot \mathbf{g} \\ &= \Delta\rho \cdot \frac{4}{3} \frac{d^3}{2^3} \pi \cdot \mathbf{g} \\ &= \boxed{\Delta\rho \cdot \frac{d^3}{6} \pi \cdot \mathbf{g}} \end{aligned} \quad (9.3)$$

wobei $\Delta\rho$ der Dichteunterschied zwischen der Dichte der Trägerflüssigkeit und der Teilchen ist.

In einem Gefäß mit der Füllstandhöhe h kann ein in einer Flüssigkeit gelöstes Teilchen durch Sedimentation maximal die folgende Energie gewinnen:

$$\begin{aligned} E_{pot_{max}} &= |\mathbf{F} \cdot \mathbf{h}| \\ &= |(\rho_T - \rho_{F1}) \cdot \frac{d^3}{6} \pi \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{h}| \\ &= (\rho_{F1} - \rho_T) \cdot \frac{d^3}{6} \pi \cdot g \cdot h \end{aligned} \quad (9.4)$$

$$(9.5)$$

Bei einer Temperatur T besitzt das Teilchen die folgende kinetische Energie:

$$E_{th} = k_B \cdot T \quad (9.6)$$

Damit keine Sedimentation stattfindet, muss die thermische Energie des Teilchens größer als dessen Energiegewinn durch Sedimentation sein, da ansonsten ein Teilchen, das sich am Boden des Becherglases befindet, nie wieder die Füllstandshöhe h erreichen könnte:

$$E_{th} > E_{pot} \quad (9.7)$$

$$k_B \cdot T > \Delta\rho \cdot \frac{d^3}{6} \pi \cdot g \cdot h \quad (9.8)$$

beziehungsweise im Grenzfall gilt, wenn man Gleichung (9.8) nach d auflöst:

$$d_{\max} = \sqrt[3]{\frac{6k_B T}{\Delta\rho \cdot g \cdot h \cdot \pi}} \quad (9.9)$$

Beispiel

Im Folgenden soll nun der maximale Teilchendurchmesser d_{\max} von Magnetit-Teilchen Fe_3O_4 bei einer Dispergierung mit Ölsäure¹ $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ berechnet werden. Diese Teilchen werden schließlich in Decan $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ gelöst. In diesem Beispiel geht man von der Zimmertemperatur ($20^\circ\text{C} \cong 293\text{K}$) aus. Die Dichten der verschiedenen Bestandteile sind in Tabelle 9.1 aufgelistet:

Name	Strukturformel	Dichte in $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	Quelle
Magnetit	Fe_3O_4	5,2	[Okr09, Seite 84]
Ölsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	0,9	[Mera]
Decan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0,7	[Merb]

Tab. 9.1: Dichten der Bestandteile eines Ferrofluids

Da die Magnetitteilchen im Fluid von Ölsäureketten umgeben sind, ist davon auszugehen, dass diese in Decan suspendierten Teilchen eine geringere Dichte als $5,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ besitzen. Für die Rechnung wird angenommen, dass die Dichte dieser Teilchen etwa bei $4,7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ liegt.

Damit ergibt sich für den Dichteunterschied $\Delta\rho$ zwischen den Teilchen und der Ölsäure:

$$\Delta\rho = \rho_T - \rho_{\text{Fl}} = 4,7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} - 0,7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 4,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \quad (9.10)$$

¹Damit Ferrofluide stabil bleiben und nicht agglomerieren, können die Magnetitteilchen, bevor sie in einer Flüssigkeit gelöst werden, beispielsweise mit langkettigen Molekülen umgeben werden (vergleiche Abschnitt 9.3.1 auf Seite 108).

9 Physikalische Anforderungen an ein Ferrofluid

Somit folgt für den maximalen Durchmesser eines Teilchens, das sich in der Flüssigkeit nicht absetzen soll, nach Gleichung (9.9) auf der vorherigen Seite in einem Becherglas mit einer Füllstandhöhe h von 10 cm:

$$\begin{aligned}d_{\max} &= \sqrt[3]{\frac{6 \cdot k_B T}{\Delta \rho \cdot g \cdot h \cdot \pi}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{6 \cdot k_B \cdot 293 \text{ K}}{4,0 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot g \cdot 0,10 \text{ m} \cdot \pi}} \\ &= 12,5 \text{ nm}\end{aligned}\tag{9.11}$$

9.1.2 Bedingung aufgrund des externen Magnetfeldes

Die magnetische Separation ist neben der gravitationsbedingten Sedimentation ein weiteres Kriterium für die Stabilität der Ferrofluide. Hierzu sind die Teilchen einzeln zu betrachten. Bei Partikeln, wie sie in Ferrofluiden vorkommen, handelt es sich um sog. *Einzelodomänenpartikel* [AK09, Seite 35]. Sie besitzen eine konstante spontane Magnetisierung M_0 , die von Null verschieden ist. Infolgedessen besitzt jedes Ferro-Teilchen mit Volumen V ein *magnetisches Moment* m :

$$m = M_0 \cdot V\tag{9.12}$$

Unter der Annahme kugelförmiger Partikel mit Durchmesser $d = 2r$ folgt:

$$\begin{aligned}m &= M_0 \cdot V \\ &= M_0 \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{d^3}{2^3} \pi \\ &= M_0 \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3\end{aligned}\tag{9.13}$$

Das Teilchen wird aufgrund des magnetischen Moments in einem magnetischen Feld in Richtung dessen Gradientens beschleunigt [AK09, Seite 58]. In einem magnetischen Feld H führt dies im Vergleich zu einem Nullfeld zu einem Energiegewinn des Teilchens von:

$$E_{\text{mag}} = \mu_0 \cdot m \cdot H\tag{9.14}$$

Mit Gleichung (9.13) folgt:

$$E_{\text{mag}} = \mu_0 \cdot M_0 \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot H \quad (9.15)$$

Um die magnetische Separation der Teilchen zu verhindern, muss diese Energie geringer sein als die thermische Energie $k_B \cdot T$ des Teilchens. Somit folgt für den maximalen Teilchendurchmesser d_{max} :

$$d_{\text{max}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot k_B \cdot T}{\mu_0 \cdot \pi \cdot M_0 \cdot H}} \quad (9.16)$$

Beispiel

Nimmt man beispielsweise als Wert für die magnetische Feldstärke H einen Bereich von $1 \dots 10 \cdot 10^4 \frac{\text{A}}{\text{m}}$, eine spontane Magnetisierung von Magnetit von $M_0 = 4,5 \cdot 10^5 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ und für die Temperatur wie in dem Beispiel aus Abschnitt 9.1.1 auf Seite 101 wieder $T = 20^\circ\text{C} \hat{=} 293 \text{ K}$ an, so erhält man für den maximal zulässigen Teilchendurchmesser d_{max} :

$$\begin{aligned} d_{\text{max}} &= \sqrt[3]{\frac{6 \cdot k_B \cdot 293 \text{ K}}{\mu_0 \cdot \pi \cdot 4,5 \cdot 10^5 \frac{\text{A}}{\text{m}} \cdot (1 \dots 10 \cdot 10^4 \frac{\text{A}}{\text{m}})}} \\ &= 11 \dots 5 \text{ nm} \end{aligned} \quad (9.17)$$

Somit liefern Sedimentation wie auch Separation eine kritische Partikelgröße von etwa 10 nm.

9.2 Attraktive Wechselwirkungen

Neben den Bedingungen an die Größe der Partikel müssen auch die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander berücksichtigt werden, damit es zu keiner Agglomeration der Teilchen kommt. Denn im Falle einer Agglomeration würden diese in ihrer Größe so stark anwachsen, dass sie die vorigen Größenbedingungen nicht mehr erfüllen könnten. Es käme zu einer unerwünschten Sedimentation.

Prinzipiell wirken zwischen Partikeln die unterschiedlichsten Kräfte. Abhängig vom Abstand zweier Teilchen kann die Summe der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte zu einer gegenseitigen Abstoßung, aber auch Anziehung führen. Dies lässt sich mit Hilfe eines abstandsabhängigen Potentialverlaufs verdeutlichen.

9 Physikalische Anforderungen an ein Ferrofluid

Ist bei Partikelabstand Null ein globales Minimum sowie global kein lokales Maximum im Potentialverlauf vorhanden (siehe Abbildung 9.1(a)), werden die Partikel agglomerieren, da sich dieser Zustand als energetisch am günstigsten erweist. Infolgedessen kommt es zu einer Sedimentation.

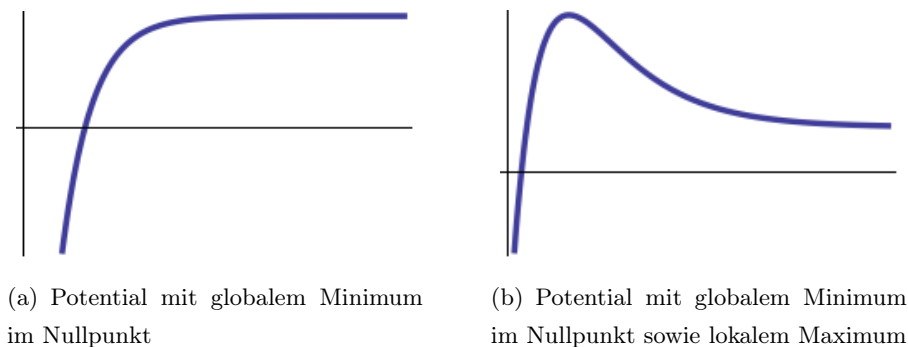


Abb. 9.1: Der Potentialverlauf der Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln ist entscheidend für deren Agglomeration.

Besitzt der Potentialverlauf hingegen ein lokales Maximum (siehe Abbildung 9.1(b)), so ist es von der Höhe dieses Maximums abhängig, ob die Teilchen agglomerieren oder nicht. Schaffen es die Teilchen aufgrund ihrer thermischen Energie, die Barriere zu überwinden, werden sie agglomerieren. Gelingt die Überwindung der Potentialbarriere nicht, sind sie sedimentationsstabil.

Im Folgenden sollen nun die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln beschrieben werden.

9.2.1 Van der Waals – Wechselwirkung

Die *van der Waals – Wechselwirkung* ist eine stets auftretende Bindung zwischen Teilchen [Ros97, Seite 37]. Hierbei ist die magnetische Eigenschaft der Teilchen nicht von Bedeutung, denn die van der Waals-Wechselwirkung entsteht durch Ladungsfluktuationen in den Atomen, welche fluktuierende elektrische Dipole erzeugen [Iba09, Seite 15]. Ein so erzeugter Dipol induziert seinerseits wieder ein elektrisches Feld, woraufhin an einem benachbarten Teilchen ein Dipol induziert wird. Das Potential ist folgendermaßen definiert [AK09, Seite 56]:

$$E_{v.d.W.} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right] \quad (9.18)$$

A ist die sog. *Hamaker Konstante*. Sie ist materialabhängig und beträgt bei Magnetit in Wasser etwa 10^{-19} Nm. l errechnet sich aus dem Quotienten des doppelten Oberflächenabstands s zwischen den wechselwirkenden Teilchen und des Durchmesser d , also $l = (2s)/d$. Für geringer werdenden Oberflächenabstand s konvergiert das van der Waals - Potential gegen $-\infty$, was man in Abbildung 9.2 erkennen kann.

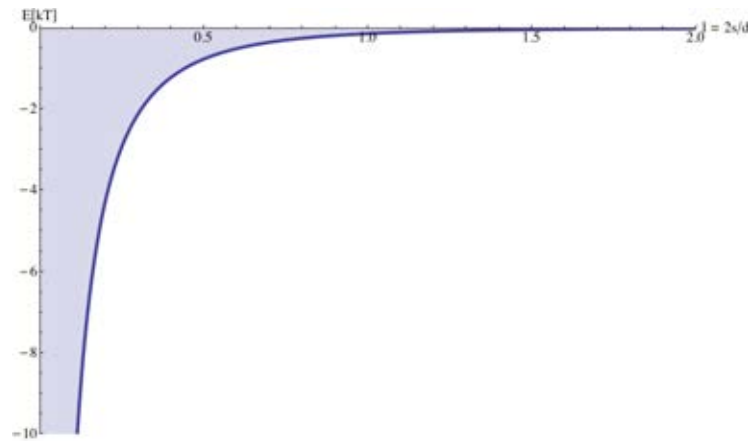


Abb. 9.2: Anziehendes van der Waals – Potential zwischen zwei Ferrofluidpartikeln

Folglich ist ein minimaler Teilchenabstand energetisch am günstigsten. Die zwei wechselwirkenden Teilchen würden agglomerieren. Um dies zu verhindern, ist es notwendig, beispielsweise einen emulgierenden Stoff einzusetzen, der diese Agglomeration verhindert (siehe Kapitel 9.3 auf der nächsten Seite).

9.2.2 Dipol-Dipol – Wechselwirkung

Neben den van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln spielen in Ferrofluiden auch die magnetischen Wechselwirkungen eine große Rolle. Nach Gleichung (9.12) auf Seite 104 besitzt jedes Teilchen ein magnetisches Moment m . Infolgedessen kommt es zu einer magnetischen *Dipol-Dipol – Wechselwirkung*, deren Energie durch folgende Gleichung beschrieben wird [Ros97, Seite 36]:

$$E_{dd} = \frac{\pi \mu_0 M^2 d^3}{9 (l + 2)^3} \quad (9.19)$$

Man kann an Abbildung 9.3 auf der nächsten Seite erkennen, dass diese Art der Wechselwirkung deutlich geringer ist als die van der Waals – Wechselwirkung. Sind die beiden Teilchen in Kontakt, verringert sich die Dipolenergie (siehe Gleichung (9.19) mit $l=0$) auf

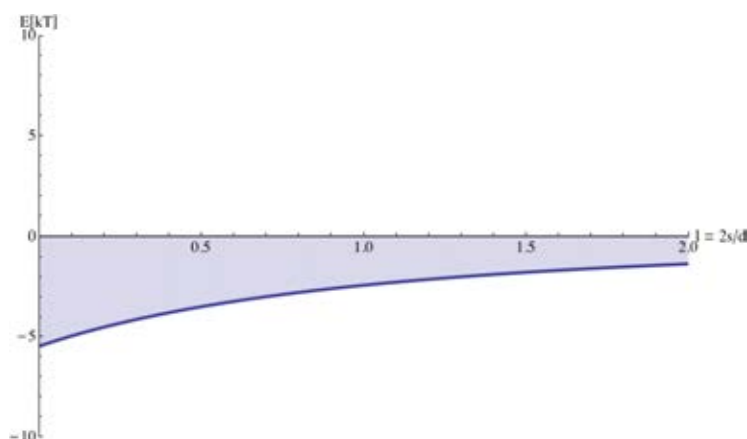


Abb. 9.3: Anziehendes Dipol-Dipol-Potential zwischen zwei Ferrofluidpartikeln

einen konstanten Wert:

$$\begin{aligned}
 E_{dd} &= \frac{\pi}{9} \frac{\mu_0 M^2 d^3}{2^3} \\
 &= \frac{1}{12} \mu_0 M^2 V
 \end{aligned}
 \tag{9.20}$$

Bei dieser Gleichung wird angenommen, dass sich die magnetischen Momente der Teilchen aneinander ausrichten, was durch Anlegen eines externen Magnetfeldes geschieht. Ohne das Magnetfeld wäre dies aufgrund thermischer Bewegung der Teilchen unwahrscheinlich. Unter Umständen kann ein Ferrofluid somit beim Anlegen eines Magnetfeldes agglomerieren, auch wenn es andernfalls, d.h. ohne externes Magnetfeld, stabil wäre [AK09, Seite 58].

9.3 Repulsive Wechselwirkungen

Um zu verhindern, dass die Teilchen aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen agglomerieren ist es notwendig, ein abstoßendes Potential zu erzeugen. Dies kann auf unterschiedliche Art und Weise geschehen, was nun aufgezeigt werden soll:

9.3.1 Sterisch-stabilisierte Ferrofluide

Eine Möglichkeit besteht darin, der Suspension aus Ferropartikeln und Trägerflüssigkeit noch eine weitere Art von Molekülen, sog. *Surfactantmoleküle*, zuzufügen [Hei10]. Diese sollen die Magnetiteilchen chemisch umschließen, um das Agglomerieren der Teilchen untereinander zu unterbinden. Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Molekülen, die hierfür

geeignet sind, da der Teil der Moleküle, der nicht an die Ferropartikel andockt, entweder wasser- oder in Kohlenwasserstoffen löslich ist. Je nachdem erhält man ein Ferrofluid auf *Wasserbasis* oder auf *Petroleumbasis*, wobei letzteres nun genauer charakterisiert werden soll. Um das abstoßende Potential zwischen den wechselwirkenden Magnetitpartikeln herzustellen, verwendet man hierbei möglichst langkettige Moleküle mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Ende, wie beispielsweise Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Das hydrophobe Ende „dockt“ an die Magnetitteilchen an, so dass man mit einer passenden Trägerflüssigkeit die neuen Teilchen lösen kann.

Für das abstoßende Potential gilt:

$$E_{\text{steric}} = \frac{k_b T \pi d^2 \zeta}{2} \left[2 - \frac{2+l}{t} \cdot \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right] \quad (9.21)$$

ζ bezeichnet die Oberflächenkonzentration der Surfactantmoleküle, t das Verhältnis zwischen dem Durchmesser der Ferropartikel d zu dessen Molekülhüllendicke δ . Es gilt $t = \frac{2\delta}{d}$.

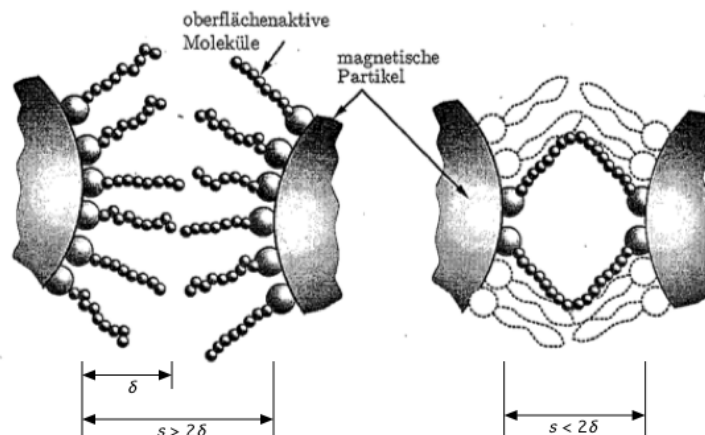


Abb. 9.4: Funktionsprinzip der sterischen Abstoßung [AK09, Abbildung 3.13, Seite 57]

Die Abbildung 9.4 zeigt ein Ferrofluid, bei dem die Magnetit-Teilchen mittels Surfactat-Molekülen isoliert wurden, damit sie nicht agglomerieren. Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es möglich, eine Nanoteilchen-Konzentration in der Flüssigkeit von bis zu 10% zu erreichen.

In Abbildung 9.5 auf der nächsten Seite sind alle Wechselwirkungen der Ferrofluidteilchen zusammenfassend dargestellt. Hierbei wurde für das sterische abstoßende Potential eine Oberflächenkonzentration $\zeta = 10^{18} \frac{\text{Moleküle}}{\text{m}^2}$ und ein Partikeldurchmesser $d = 10 \text{ nm}$ gewählt. Man kann erkennen, dass eine Dicke der Surfactantmolekülschicht von $\delta = 0,5 \text{ nm}$

nicht ausreicht, um ein insgesamt abstoßendes Potential herzustellen. Die Teilchen würden nach wie vor agglomerieren. Anders verhält sich dies bei einer Schichtdicke von 2 nm.

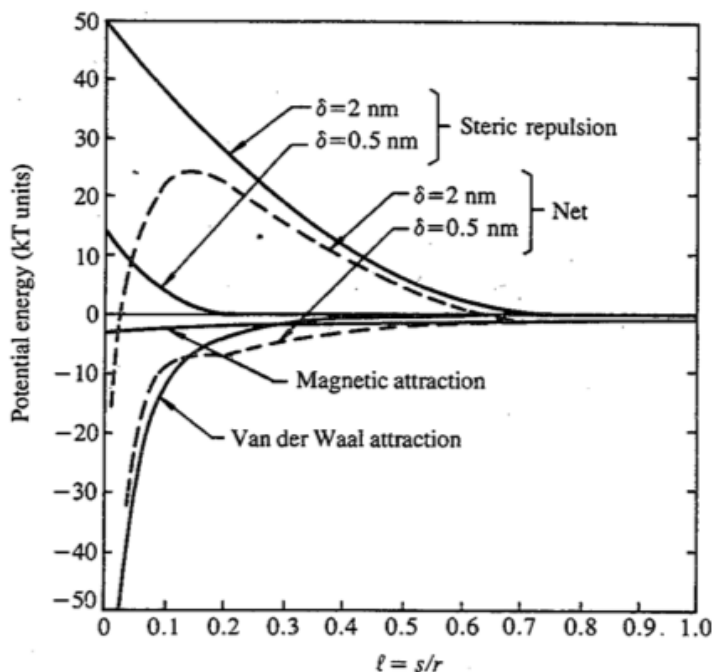


Abb. 9.5: Veranschaulichung der wechselwirkenden Potentiale [Ros97, Abbildung 2.7, Seite 49]. Hierbei wurde ein Teilchendurchmesser von 10 nm gewählt sowie für die sterische Abstoßung eine Schichtdicke von $\delta = 0,5$ nm und $\delta = 2$ nm. Das Gesamtpotential ist in Form von gestrichelten Linien dargestellt.

Mit steigender Temperatur der Teilchen steigt auch deren thermische Energie. So kann bei entsprechender Temperatur auch der Potentialwall, der sich für $\delta = 2$ nm ergibt, überwunden werden. Die Teilchen würden auch hier agglomerieren.

9.3.2 Elektrostatische Abstoßung

Anstelle die Teilchen mit Stabilisierungsmolekülen zu bedecken, besteht eine andere Möglichkeit zur Erzeugung eines repulsiven Potentials darin, die Eisenpartikel alle gleichnamig elektrostatisch aufzuladen. Das Potential zwischen den Teilchen ist wie folgt als *Coulomb-Potential* definiert:

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{s} \quad (9.22)$$

mit q_1, q_2 Ladung der Teilchen und s deren Abstand voneinander. Dies ist in Abbildung 9.6 für zwei Magnetitpartikel, die je eine Elementarladung e tragen aufgezeichnet.

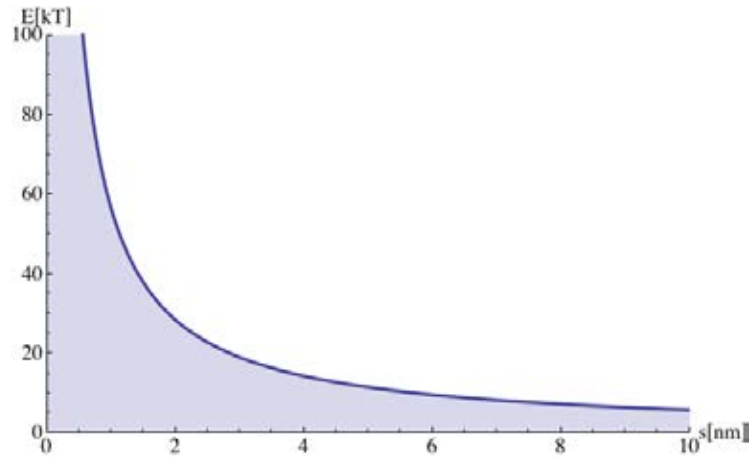


Abb. 9.6: Coulombpotential zweier Magnetitpartikel der Ladung $1,6 \text{ C}$ in Abhängigkeit von deren Entfernung s untereinander

Die Ladung der Magnetitpartikel erfolgt durch chemische Prozesse [Hei10, Seite 8f.]. Hierbei werden die Teilchen positiv aufgeladen, wenn die umgebende Flüssigkeit sauer ist. Für Basen werden die Teilchen negativ geladen.

Aufgrund der thermischen Bewegung haben die Partikel bei dieser Isolierungsmethode im Vergleich zur sterischen Methode eher die Möglichkeit, sich anzunähern. Bei entsprechenden Temperaturen können die Partikel ihre elektrostatische Abstoßung überwinden und aufgrund der magnetischen Wechselwirkung agglomerieren. Folglich sind bei der elektrostatischen Isolation nur Ferrofluide mit einer Konzentration von maximal 1 vol.% stabil.

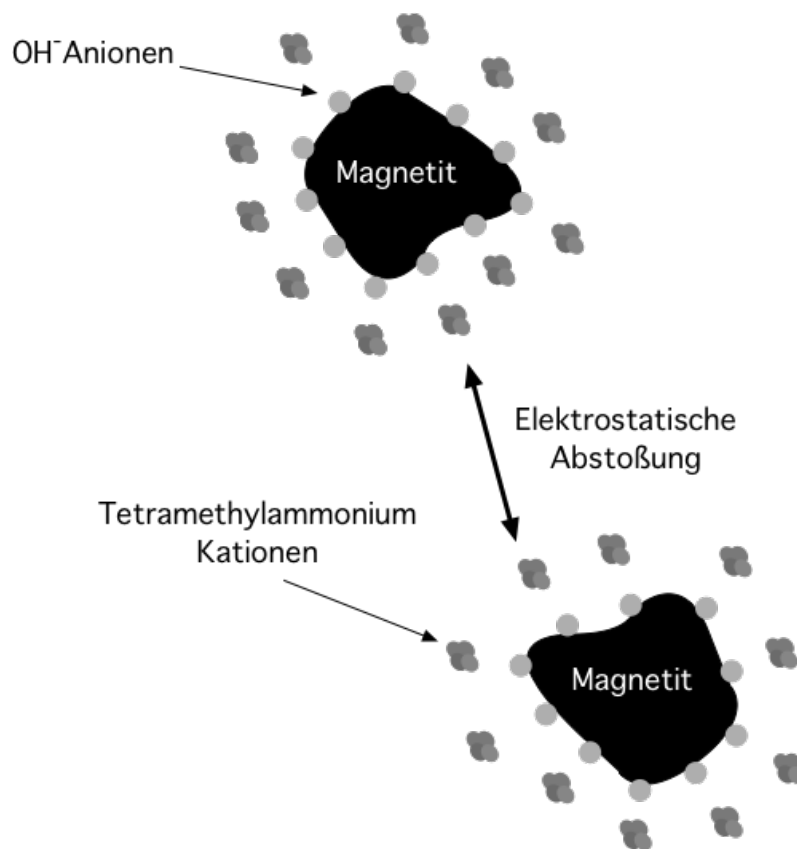


Abb. 9.7: Elektrostatisch stabilisiertes Ferrofluid

Herstellungsmethoden von Ferrofluiden

In diesem Kapitel sollen verschiedene Herstellungsvarianten von Ferrofluiden erläutert werden. Anschließend werden auch die selbst durchgeführten Herstellungsversuche sowie deren Vor- und Nachteilen vorgestellt.

10.1 Historische Entwicklung

In der Entwicklungsgeschichte der magnetischen Flüssigkeiten versuchte man zunächst, kleine Eisenpartikel in Schwefelsäure zu suspendieren [Hei10]. Jedoch fielen diese nach einiger Zeit aus, die Haltbarkeit des Fluids war also sehr eingeschränkt. In den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts gelang es W. C. ELMORE eine chemische Methode zu entwickeln, um magnetische Flüssigkeiten herstellen zu können, die jedoch auch noch nicht sedimentationsstabil war [AK09, Seite 10]. Etwa 30 Jahre später gelang es Forschern, stabile kolloidale Lösungen auf Nanopartikelbasis zu entwickeln. Die Teilchen in diesen Flüssigkeiten waren um etwa zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die von ELMORE hergestellten Partikel. So reichte beispielsweise SOLOMON STEPHEN PAPELL von der *National Aeronautics and Space Administration* (kurz: NASA) 1965 ein Patent einer magnetischen Flüssigkeit als Raketentreibstoff ein [Pap65], der jedoch nie verwendet wurde. Trotzdem war dies einer der Grundsteine für die weitere Entwicklung von zahlreichen Ferrofluiden und für deren weitgefächerte Anwendung in vielen Bereichen.

Im folgenden sollen die zwei prinzipiellen Herstellungsmethoden von Ferrofluiden, die Mühl- und die Niederschlagsmethode, vorgestellt werden:

10.2 Mühlmethode

SOLOMON STEPHEN PAPELL schlug 1965 in seinem Patent [Pap65] vor, mit Hilfe einer *Mühlmethode* Ferrofluide herzustellen. Hierfür sind prinzipiell unterschiedliche magnetische Stoffe wie Nickel, Cobalt, Eisen oder verschiedene Eisenoxide geeignet, wobei Papell sich letztendlich für Magnetit Fe_3O_4 entschied, was seiner Meinung nach am Besten für seine Verwendungszwecke geeignet war.

Obwohl ihm verschiedene Herstellungsmethoden bekannt waren, entschied er sich für das Zermahlen von natürlich vorkommendem Magnetit mit Hilfe von *Kugelmühen* (siehe Abbildung 10.1), da dies in diesem Fall die einfachste und geeignetste Möglichkeit war.

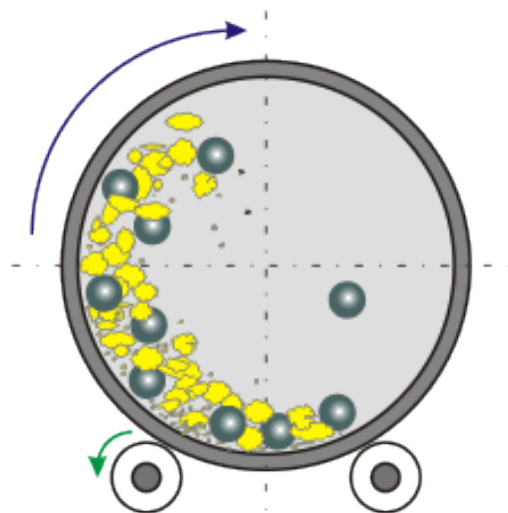


Abb. 10.1: Schematischer Aufbau einer Kugelmühle [Sha]

In die Mühle gab Papell neben Stahlkugeln und 200 g pulverförmigem Magnetit auch 30 g Ölsäure, die verhindern sollte, dass die Teilchen agglomerierten. Zusätzlich befand sich in der Mühle noch 300 ml Heptan als Trägermedium der Partikel. Die Teilchen wurden nun 19 Tage lang gemahlen. Schließlich ließ man die Mischung ruhen, sodass sich eine Art Schlamm absetzen konnte. 200 ml Flüssigkeit wurden daraufhin aus der Mühle abdekantiert¹. In einem weiteren Schritt wurden zu der übriggebliebenen Masse erneut eine 200 ml Mischung aus Heptan sowie Ölsäure hinzugegeben und der Mühlprozess nochmals für 6 Tage fortgesetzt. Nach Verstreichen dieser Zeit wurde die Lösung abermals abdekantiert und nochmals eine solche Mischung aus Trägerflüssigkeit und Dispergierungsmittel hinzugegeben und weitergemahlen. Das letztendlich nochmals abdekantierte Kollodid hatte Teilchen

¹Unter dem Begriff *dekantieren* versteht man das Abtrennen eines ungelösten Sediments aus einer Flüssigkeit durch Abschütten dieser Flüssigkeit.

in der Größe von 60 bis 240 nm, mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 135 nm. Aufgrund dieser Partikelgröße konnte PAPPEL davon ausgehen, dass es sich um eine kolloidale Lösung handelte.

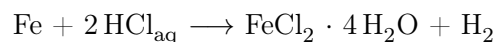
Das Zermahlen von Magnetit zur Herstellung eines Ferrofluids ist ein typisches Beispiel für einen *top-down* Herstellungsprozess von Nanoteilchen, d.h. ausgehend von großen Teilchen werden die Nanopartikel durch sukzessive Verkleinerung erzeugt.

10.3 Niederschlagsmethode

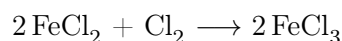
Ebenfalls ist es möglich, ein Ferrofluid über ein *bottom-up* Verfahren herzustellen. Hierbei lässt man kleine Magnetitpartikel, die chemisch hergestellt wurden, erst bis zu einer gewissen Größe anwachsen und dann ausfallen. Diese Methode wurde beispielsweise bereits 1938 von W. C. ELMORE vorgeschlagen [Elm38]. Ausgangsstoffe sind hierbei Eisen(II)chlorid FeCl_2 und Eisen(III)chlorid FeCl_3 .

Herstellung der Eisensalze

Das Eisen(II)chlorid erhält man durch Reaktion von Eisen mit Salzsäure HCl:



Eisen(III)chlorid entsteht durch Einleiten von Chlorgas in eine Eisen(II)chlorid Lösung:



Durch Eindampfen der Lösungen erhält man schließlich die Eisensalze.

Herstellung nach Elmore

Im folgenden Abschnitt soll die Originalanleitung nach ELMORE beschrieben werden [Elm38]:

Dazu werden 2 Gramm $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 5,4 Gramm $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 300 ml heißem Wasser gelöst. Unter ständigem Rühren wird 5 Gramm NaOH-Salz, das in 50 ml Wasser gelöst wurde, hinzugegeben. Es findet folgende Reaktion statt:



10 Herstellungsmethoden von Ferrofluiden

Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag Fe_3O_4 , das heißt das gewünschte Magnetit.

Das Reaktionsprodukt wird gefiltert, um Salze und überschüssiges Natriumchlorid zu entfernen. Schließlich wird der Niederschlag mehrere Male mit Wasser und am Ende nochmals mit einer HCl-Lösung mit einer Konzentration von 0,01 mol/l gewaschen. Abschließend mischt man den Niederschlag mit einer 0,5 %-igen Seifenlösung und kocht ihn für eine kurze Zeit auf. Der Niederschlag ist nun, bis auf eine kleine Menge an undispergierten Oxiden, welche durch einen erneuten Filterprozess der heißen Flüssigkeit entfernt werden, vollkommen kolloidal.

In diesem vorgestellten Beispiel handelt es sich um ein Ferrofluid auf Wasserbasis, da das Dispergierungsmittel in diesem Fall eine wässrige Lösung ist.

10.4 Eigene Herstellungsversuche

Ein Ziel dieser Arbeit war es, selbst ein Ferrofluid herzustellen, das die gewünschten *Rossensweig Instabilitäten* zeigt. Dabei sollte der Herstellungsprozess so einfach wie möglich sein, damit auch Schüler selbst ein solches Fluid herstellen könnten. Versuche hierzu sollen im nun folgenden Abschnitt erläutert werden:

Die ersten Versuche, ein Ferrofluid selbst herzustellen erfolgten nach einer Anleitung, die sich auf der CD-Rom *Wunderwelt der Nanomaterialien* des Verbandes der chemischen Industrie VCI befindet und die der Nanobox des Verbandes beiliegt [VCIb].

10.4.1 Anleitung aus der Nanobox des VCI

Benötigte Chemikalien und Utensilien:

Chemikalien	Behälter	Sonstiges
5,43 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3 Bechergläser à 50 ml	Waage (Max. Fehler $\pm 0,01$ g)
2,00 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1 Becherglas à 100 ml	Spatel
8,0 g NaOH	1 Becherglas à 400 ml	Heizplatte mit Magnetrührer
2,8 g Ölsäure		Thermometer
25 ml n-Decan		pH-Papier
destilliertes Wasser		feiner Papierfilter
		Trockenschrank

Zu Beginn wird das Eisen(III)chlorid in 20 bzw. das Eisen(II)chlorid in 30 ml destilliertem

Wasser in je einem 50 ml-Becherglas mit einem Magnetrührer gelöst und anschließend in dem 100 ml-Glas zusammengemischt.



Abb. 10.2: In Wasser gelöstes Eisen(II)chlorid (grün) und Eisen(III)chlorid (braun)

Im 400 ml-Becherglas werden 8 g NaOH in 200 ml Wasser gelöst. In diese Lauge wird unter starkem Rühren die Eisensalzlösung zügig hinzugegeben, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildet. Diese Suspension wird weitere 15 Minuten gerührt.

Im Anschluss lässt man die Magnetitpartikel sedimentieren. Es bilden sich zwei Phasen, eine klare Lösung und ein schwarzer Schlamm. Erstere wird abdekantiert. Dem übriggebliebenen Niederschlag werden 200 ml Wasser hinzugegeben, das ganze Gemisch aufgerührt und schließlich wieder in Ruhe stehen gelassen, bis man erneut die klare Flüssigkeit abschütten kann. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis der pH-Wert der klaren, abdekantierten Flüssigkeit 10 beträgt.

Dem Niederschlag werden erneut 200 ml H_2O hinzugegeben und das Ganze wird unter kräftigem Rühren auf etwa $80^\circ C$ erhitzt. Hat die Mischung diese Temperatur erreicht, gibt man anschließend 2,8 g Ölsäure hinzu. Nach weiteren 15 Minuten Rühren hat sich eine zähe Paste gebildet, die sich vom Wasser trennt.

Die überstehende Flüssigkeit wird nun von der Paste abgeschüttet und die Paste ein weiteres Mal mit Wasser gewaschen. Nun soll das Wasser so gut wie möglich von der Paste entfernt werden. Dazu sollte diese bei maximal $55^\circ C$ in einem Trockenschrank getrocknet werden. Die wasserfreie Paste wird nun in 25 ml n-Decan dispergiert, was bei 15-minütigem Rühren geschieht. Das so entstandene Fluid wird letztendlich noch durch einen Papierfilter filtriert.

Sollte kein Trockenschrank zur Verfügung stehen, muss man darauf achten, dass möglichst wenig Wasser an der Paste hängen bleibt. Denn wenn die Trocknung nicht vollständig

ist, bilden sich beim finalen Ferrofluid zwei Phasen, wobei die eine das gewünschte Fluid, die andere eine wässrige Flüssigkeit ist. Die beiden Phasen müssten dann in diesem Fall nachträglich voneinander getrennt werden.

Im Gegensatz zum Ferrofluid nach Elmore erfolgt hier die Dispergierung in einer nicht-wässrigen Lösung. Man nennt deshalb dieses Fluid ein Ferrofluid auf Petroleum-Basis.

10.4.2 Modifikationen der Anleitung aus der Nanobox des VCI

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, ein Ferrofluid nach der eben beschriebenen Anleitung herzustellen. Da kein Trockenschrank zur Verfügung stand, wurde versucht, die Paste möglichst gut vom Wasser zu trennen. Das erste Ergebnis war aber nicht zufriedenstellend. Die hergestellte Flüssigkeit zeigte nur schwaches magnetisches Verhalten und die gewünschten Rosensweig-Instabilitäten waren auch bei Verwendung von starken Neodym-Magneten nicht feststellbar.

Deshalb wurde dieser Herstellungsprozess mehrmals wiederholt. Hierbei wurde versucht, sich noch exakter an die Vorgaben aus der Anleitung zu halten. Auch die pH-Wert Messung mittels pH-Indikatorpapier wurde durch die Verwendung eines elektronischen pH-Messgerätes ersetzt. Jedoch war keine Verbesserung des Ferrofluids erkennbar.

Im weiteren Verlauf wurde deshalb der Herstellungsprozess variiert. Dies geschah unter anderem auch nach Rücksprache mit DR. NORBERT BUSKE¹ von der Firma MagneticFluids aus Berlin. Dabei wurde die Herstellungsanleitung folgendermaßen modifiziert:

- Es lag die Vermutung nahe, dass der Magnetrührfisch die Herstellung des Magnetits beeinflusste. Aus diesem Grunde wurden eigene Rührer aus Aluminium gebaut und die Flüssigkeiten mit einer Bohrmaschine gerührt.
- Durch weitere Waschversuche wurde versucht, den pH-Wert auf etwa 9 zu reduzieren, da ein zu hoher pH-Wert die Verbindung der Magnetit-Partikel mit den Ölsäuremolekülen hemmt.
- Beim Dispergierungsprozess wurde die Niederschlag-Decan Mischung auf ca. 110 °C erhitzt, um weiteres Restwasser zu entfernen.
- Zudem war eine zu schwache Konzentration des Fluids möglich, dass das Ferrofluid

¹Dr. Norbert Buske | MagneticFluids | Köpenicker Landstraße 203 | 12437 Berlin | Telefon: +49 (0)30 53007805 | E-Mail n.buske@magneticfluids.de

zu schwach konzentriert war. Deshalb wurde die Menge der beiden Eisenchloriden und der Natronlauge bei gleichbleibender Menge n-Decan verdoppelt.

Bei der letzten Modifikation zeigte sich eine bessere Magnetisierung des Fluids, jedoch waren trotz aller Veränderungen im Herstellungsprozess im Edukt nicht die gewünschten Rosensweig-Instabilitäten zu sehen. Aus diesen Gründen wurde die Praktikabilität des Rezeptes angezweifelt und nach anderen Herstellungsvarianten gesucht. Zwei US-Patente von SANAA E. KHALAFALLA ET AL. [Kha80] und [Kha74] waren hierbei sehr hilfreich. Diese beiden Patente wurden teilweise vom Englischen ins Deutsche übersetzt, um genauere Kenntnisse über Herstellungsprozesse sowie Bedeutung der verwendeten Chemikalien zu erlangen (siehe Anhang Kapitel B ab Seite 185).

10.4.3 Eigene Herstellungsvariante

In Anlehnung an die beiden Patente wurde nun versucht, ein hochwertigeres Ferrofluid herzustellen, das auch die Rosensweig-Instabilitäten zeigen sollte. Dazu wurden als Ausgangsstoffe wie zuvor die beiden Eisenchloride verwendet. Dabei wählte man ein molares Verhältnis von Eisen(II)chlorid zu Eisen(III)chlorid von 2 zu 3, d.h. beispielsweise 0,06 mol $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, was 11,93 g entspricht, und 0,09 mol $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, was 24,33 g entspricht. Die beiden Chloride wurden jeweils getrennt voneinander in Wasser gelöst (in diesem Beispiel jeweils etwa 50 ml¹) und schließlich zusammengemischt. Anstelle einer Natronlauge wurde für den Ausfällungsprozess 28%-iges Ammoniumhydroxid (auch Ammoniakwasser genannt) verwendet. Hierbei ist es wichtig, dass dies sehr langsam tröpfchenweise in die Eisensalzlösung hinzugegeben und dabei kräftig gerührt wird:



Die Verwendung von Ammoniumhydroxid anstelle von Natronlauge hat den Vorteil, dass als Edukt unter anderem eine Säure gebildet wird. Denn die Viskosität des Ferrofluids nimmt bei Verwendung von NaOH aufgrund von Seifenbildung zu. Hierbei wurde, im Vergleich zu den rechnerisch benötigten Menge, ein Überschuss der NH_4OH -Moleküle von etwa 70 % gewählt. Dies entspricht im genannten Beispiel etwa der Menge von 50 ml der 28%-igen Ammoniumhydroxid-Lösung. Im Anschluss wurde der Niederschlag mehrere Male mit Wasser ausgewaschen.

¹Die exakte Wassermenge ist nicht von allzugroßer Bedeutung. Es sollte aber mindestens so viel Wasser hinzugegeben werden, dass sich die Salze vollständig lösen. Die Löslichkeit von Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat beträgt etwa 1600 g/l [Merc], die von Eisen(III)chlorid-Hexahydrat beträgt 920 g/l [Merd].

10 Herstellungsmethoden von Ferrofluiden

Schließlich wurde der Niederschlag erneut mit Wasser aufgeschwämmt und auf etwa 90 °C erhitzt und eine Mischung von einem Teil Ölsäure und 10 Teilen n-Decan tröpfchenweise hinzugegeben. In diesem Fall 5 ml Ölsäure und 50 ml Decan. Es erfolgte eine Trennung zwischen einer organischen und einer wässrigen Phase, letztere mit Hilfe einer Pipette soweit wie möglich entfernt wurde. Anschließend wurde der schwarze Niederschlag auf etwa 130 °C erhitzt, um Restwasser zu tilgen.

Im Anschluss daran wurde der Niederschlag abgekühlt und nach und nach noch etwas Decan hinzugegeben. Dabei wurde immer wieder mittels Magnet geprüft, ob sich Instabilitäten bildeten. Dies war bereits nach einer geringen Zugabe von Decan der Fall.

10.4.4 Vereinfachte Herstellungsvariante

Die vorige Methode funktioniert und liefert ein gutes Ergebnis, jedoch ist die Herstellung relativ zeitintensiv. Da es Ziel dieser Arbeit war, eine Herstellungsvariante zu finden, die sich auch im Schulgebrauch anwenden lässt, wurde nach einer Variante mit überschaubarem Arbeitsaufwand und mit möglichst wenig benötigten Gerätschaften gesucht. Außerdem sollte die Herstellung kostengünstig sein.

Aus diesem Grund wurde nach anderen Herstellungsmöglichkeiten gesucht. In diesem Zusammenhang kam unter anderem eine Anleitung zur Herstellung eines Ferrofluids auf wässriger Basis von DORIS CHAN ET AL. [Chu05] zur Anwendung:

Benötigte Utensilien und Chemikalien:

Chemikalien	Utensilien
5,4065 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Waage
1,9881 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	3 Bechergläser
8,3335 ml NH_4OH (29%ig)	Spatel
2,8 g Ölsäure	Magnetrührer
5 ml Tetramethylammoniumhydroxid (25%-ig)	Bürette
destilliertes Wasser	

Zu Beginn werden wieder das Eisen(III)chlorid in 20 ml und das Eisen(II)chlorid in 5 ml Wasser gelöst. Anschließend werden die beiden Flüssigkeiten zusammengegeben und unter Rühren wird mit einer Bürette tropfenweise das mit 250 ml Wasser verdünnte Ammoniumhydroxid hinzugegeben (siehe Abbildung 10.3 auf der nächsten Seite).

Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag, das Magnetit. Nun lässt man die Lösung sedimen-



Abb. 10.3: Die tröpfchenweise Zugabe von verdünntem Ammoniumhydroxid führt zur Ausfällung von Magnetit.

tieren, bis sich das Magnetit abgesetzt hat. Um dies zu beschleunigen, kann ein Magnet zur Hilfe genommen werden. Anschließend wird die klare Flüssigkeit abdekantiert. Der Schlamm wird mit Wasser aufgeschwemmt und die Flüssigkeit erneut nach einiger Wartezeit abdekantiert. Diesen Prozess wiederholt man zwei weitere Male, um überschüssiges Ammoniumhydroxid zu entfernen (siehe Abbildung 10.4).



Abb. 10.4: Nach vollständiger Zugabe von Ammoniumhydroxid lässt man den Niederschlag absetzen. Die klare Flüssigkeit wird mehrmals abdekantiert.

Anschließend wird soviel Wasser abdekantiert, bis man ein zähflüssiges Fluid bekommt.

10 Herstellungsmethoden von Ferrofluiden

Man erkennt dies daran, dass das Fluid nur sehr langsam fließt, wenn man das Becherglas seitlich leicht kippt. Dazu müssen auch Teile des tiefschwarzen Niederschlags abgegossen werden. Das Fluid muss deshalb so zähflüssig sein, da es später ein vernünftiges Ferrofluid ergeben soll.

Nun wird diesem Rest eine kleine Menge (etwa 5 ml) der 25%-igen Tetramethylammonium-Hydroxid-Lösung hinzugegeben und das Ferrofluid wird nochmals 2 Minuten aufgeschwemmt. Hält man nun einen Permanentmagneten an die Flüssigkeit, so kann man die gewünschten Rosensweig Instabilitäten erkennen (siehe Abbildung 10.5).



Abb. 10.5: Nach Zugabe der 25%-igen Tetramethylammonium-Hydroxid-Lösung erhält man das Ferrofluid.

Bemerkungen

Zu diesem Herstellungsprozess ist noch einiges anzumerken:

- Bei dieser Herstellungsvariante war bereits der erste Versuch erfolgreich. Auch die beanspruchte Zeit und der Herstellungsaufwand waren im Vergleich zu den bisher vorgestellten Herstellungsmöglichkeiten deutlich geringer. Ebenso ist das Ergebnis auch deutlich einfacher reproduzierbar. Auch die mehrmalige Herstellung durch einen Schüler war erfolgreich.
- Allerdings waren die magnetischen Eigenschaften nicht ganz so gut wie bei den zuvor hergestellten Fluiden. Auch war das Ferrofluid bereits nach einigen Tagen nicht mehr brauchbar, da das enthaltene Wasser relativ schnell verdunstet und die Teilchen unter anderem aufgrund der schlechteren Coulomb-Abstoßung schneller verklumpen.

Mittelfristig kann man das Fluid durch Zugabe eines Kohlenwasserstoffes wie beispielsweise n-Decan in einem luftdicht verschlossenen Reagenzglas konservieren.

- Löst man die Eisenchloride nicht in Wasser, sondern in der entsprechenden Menge 2-molarer Salzsäure, verhindert man die Bildung von Eisen-Wasser-Komplexen, was letztendlich die Bildung von Magnetit begünstigt.
- Tauscht man das Tetramethylammonium-Hydroxid durch Tetra-*n*-Butylammonium Hydroxid, so kann die Qualität des Ferrofluids nochmals verbessert werden [Ber99]. Aus Kostengründen wurde aber auf eine eigene Herstellung mit Hilfe dieser Chemikalie verzichtet.
- Falls der Niederschlag nach Zugeben der Ammoniumhydroxid-Lösung noch nicht tiefschwarz ist, ist sukzessive eine weitere Menge an verdünntem Ammoniumhydroxid zuzugeben.

Insgesamt ist für die Schule die vereinfachte Herstellungsvariante aus Abschnitt 10.4.4 ab Seite 120 zu empfehlen. Aus diesem Grund wird diese Variante in leicht modifizierter Form in Kapitel 12 ab Seite 133 auch noch einmal angesichts der speziellen Umstände einer Anwendung im Schulunterricht konkretisiert. Ein besseres magnetisches Fluid, welches zudem länger haltbar ist, erhält man jedoch mit der Herstellungsvariante aus Abschnitt 10.4.3 ab 119.

Anwendungsbereiche von Ferrofluiden

Da Ferrofluiden in den letzten Jahrzehnten wissenschaftlich eine große Bedeutung beigegeben wurde, forschte man bereits sehr viel über die mechanischen sowie thermo- und hydrodynamischen Eigenschaften dieser Fluide [Ode02, Seite 26 ff.]. Als Resultat dieser Forschungsbemühungen haben Ferrofluide heutzutage ein weites Anwendungsfeld.

11.1 Mechanische Anwendungen

Ihre bekannteste Anwendungsform finden Ferrofluide beim Abdichten rotierender Wellen und Lager (siehe Abbildung 11.1 auf der nächsten Seite) [Ode02, Seite 26 f.]. Hierbei ist das Ziel, diese möglichst reibungsarm abzudichten. Dazu lagert man eine Welle, die aus einem Material mit hoher Permeabilität gefertigt ist, in einem Permanentmagneten. In dem kleinen Zwischenraum zwischen Welle und Permanentmagnet ist es auf diese Weise möglich ein magnetisches Feld bis in die Größenordnung von 1 T anzubringen. Außerhalb dieses Spalts kann das magnetische Feld vernachlässigt werden, sodass man einen sehr hohen Feldgradienten im Spalt vorfindet. Fügt man nun in diesen ein Ferrofluid, so kann dieses sehr leicht von den magnetischen Kräften der Magnete gehalten werden. Die Lagerung durch das Ferrofluid ermöglicht sogar, dass eine Druckdifferenz von bis zu 1 bar zwischen den beiden Seiten der Dichtung bestehen darf. Dieses Vorgehen findet beispielsweise bei Übertragungen von Rotationsbewegungen in eine Vakuumkammer Verwendung (siehe Abbildung 11.1 auf der nächsten Seite).

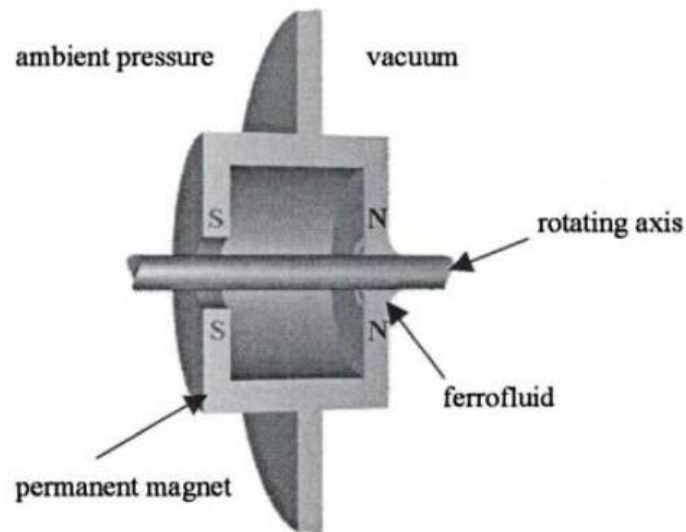


Abb. 11.1: Abdichtung einer rotierenden Achse mit Hilfe eines Ferrofluids [Ode02, Abb. 2.13, Seite 27]

11.2 Thermische Anwendungen

Kommerziell am meisten verbreitet ist die Nutzung des Fluids als Wärmeleitmedium [Ode02, Seite 27 f.]. Hierbei wird das Ferrofluid meist dazu verwendet, Lautsprecher abzukühlen, was eine Erhöhung der Nennleistung ohne Änderungen des geometrischen Aufbaus des Lautsprechersystems ermöglicht.

Das Problem von Lautsprechern besteht darin, dass die durch den ohmschen Widerstand der Induktivität entstandene Hitze an das Gehäuse abgeführt werden muss. Da sich diese allerdings frei bewegen muss, ist es nicht möglich, sie über eine starre Verbindung abzuführen. Deshalb ist bei den konventionellen Lautsprechern die Wärmeabfuhr durch die Wärmeleitfähigkeit der Luft beschränkt. Normale nicht-magnetische Flüssigkeiten können zum Wärmeabtransport nicht verwendet werden, da sie nicht zuverlässig an einem Ort gehalten werden können. Ein Ferrofluid hingegen kann selbst bei großen Schwingungsamplituden durch ein starkes magnetisches Feld in der Lücke fixiert werden. Da die Wärmeleitfähigkeit hier bis zu acht Mal besser ist als bei Luft, kann das Leistungsvermögen eines Lautsprechers bei gleicher Geometrie deutlich erhöht werden (siehe Abbildung 11.2 auf der nächsten Seite).

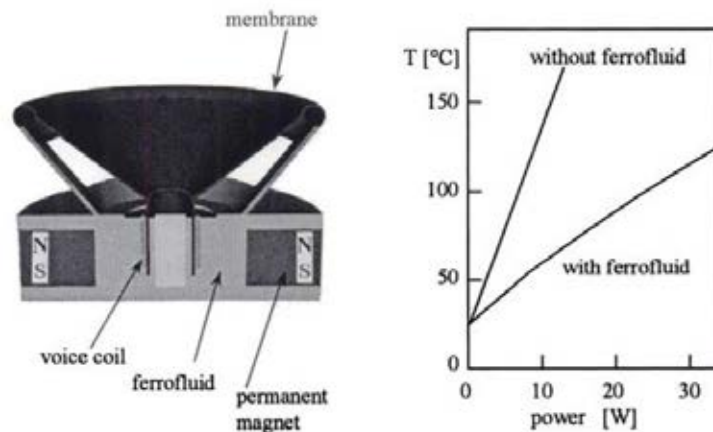


Abb. 11.2: Schematischer Aufbau eines Lautsprechers mit Wärmeabführung mit Hilfe von Ferrofluiden. Rechts daneben der Temperaturverlauf der Induktivität in Abhängigkeit von der zugeführten Leistung [Ode02, Abbildung 2.14, Seite 28].

11.3 Anwendungen im medizinischen Bereich

Eine sehr große wissenschaftliche Bedeutung wird den Ferrofluiden in der medizinischen Anwendung v.a. zur Krebsbekämpfung zugesprochen. Dazu sollen aktuelle Behandlungsmethoden und Probleme, die dabei auftreten können, kurz dargestellt werden. Schließlich sollen neue Therapiemöglichkeiten unter Verwendung von Ferrofluiden vorgestellt und anhand einer Studie genauer erläutert werden.

Aktuelle Krebsbehandlungsmethoden

In der aktuellen Krebstherapie gibt es zwei prinzipielle Behandlungsmethoden:

- Bei der *Strahlentherapie* soll durch gezieltes Einstrahlen von hochenergetischen elektromagnetischen Wellen auf einen Tumor dieser so stark geschädigt werden, dass er sich letztendlich zurückbildet [Bom]. Hierbei kann die zerstörerische Wirkung der Strahlen mittlerweile aufgrund einer äußerst genauen Dosierung der Strahlenintensität genau bemessen werden. Dennoch wird gesundes Gewebe, das sich zwischen der Außenhaut und dem Tumor des Patienten befindet, beträchtlich geschädigt.
- Eine andere Möglichkeit der Tumorbekämpfung ist die *Chemotherapie* [Bom]. Hierbei ist jedoch eine sehr hohe Dosierung an nebenwirkungsreichen Medikamenten nötig.

Ein großer Nachteil dieser Therapie ist, dass auch gesundes Gewebe geschädigt wird. Es tritt eine Vielzahl von unerwünschten Nebenwirkungen auf, wie beispielsweise Störungen der Funktion von Leber- und Niere, Haarausfall, Übelkeit usw. [Ale10]. Dies sind Schäden, die zusätzlich zur eigentlichen Erkrankung die Lebensqualität von Tumorpatienten oftmals stark beeinträchtigen. Deshalb ist es ein vorrangiges Ziel aktueller Forschungsanstrengungen, die Dosierung der Chemotherapeutika möglichst weit zu minimieren, um unerwünschte Wirkungen im Organismus zu reduzieren.

Magnetisches Drug Targeting

Im Zuge der Nanotechnologie eröffnen sich mit den Ferrofluiden völlig neue Behandlungsmethoden. Ein Beispiel ist das *magnetische Drug Targeting*. Hierbei werden Eisenpartikel mit einem Durchmesser von etwa 10 – 15 nm mit einer Stärkehülle umgeben [Ale04], wodurch die Partikelgröße auf ca. 100 nm anwächst. Diese Partikel werden nun ionisch mit einem Chemotherapeutikum gekoppelt und anschließend in den Körper injiziert. Mit Hilfe eines statischen Magnetfeldes können die Teilchen nun in bestimmten Körperteilen (beispielsweise im Tumor) konzentriert werden. Nach einer gewissen Zeit trennen sich dann Ferrofluid und Medikament [Bom], sodass das Medikament seine Wirkung in der betroffenen Körperregion entfalten kann.

Im Folgenden soll eine Studie zur Behandlung von Tumoren bei Kaninchen vorgestellt werden [Ale04]. Diesen Tieren wurde im Bereich des medialen Oberschenkels ein VX2-Plattenepithelkarzinom implantiert. Daraufhin entstand ein Tumor, der bis zu einer Größe von 3500 mm³ anwuchs [Ale04]. In die Arterie, die zum Tumor führt, wurden nun verschiedene Medikamente gespritzt. So wurde einigen Tieren Ferrofluide mit einer systematischen Mitoxantron Dosis von 20 % bzw. 50 % injiziert. Anderen Tieren wurde Mitoxantron in 75 %-iger und reiner Form ohne Kopplung mit einem Ferrofluid zugeführt. Eine dritte Gruppe von Kaninchen erhielt lediglich das Ferrofluid ohne Wirkstoff. Zusätzlich gab es eine Kontrollgruppe, bei der keine Therapie stattfand. Die Tiere, die mittels magnetischem Drug Targeting behandelt wurden (d.h. 20 bzw. 50 %-ige systematische Mitoxantron-Dosis) zeigten in einem Zeitraum von 3 Monaten eine dauerhafte Reduktion der Tumorgöße ohne Anzeichen von Nebenwirkungen. Die Tiere, die mit dem Wirkstoff ohne Kopplung an ein Ferrofluid behandelt wurden, zeigten ebenso eine Tumorremission, jedoch unter starken Nebenwirkungen der Medikamente. Die Tiere, denen nur ein Ferrofluid injiziert worden war, zeigten keinen Rückgang der Krankheitssymptome, selbst wenn man ein magnetisches Feld zur Lokalisierung angelegt hatte. Auch der Tumor der Kontrollgruppe wuchs

weiter an und es bildeten sich Metastasen.

Somit ist medizinisch belegt, dass die Verwendung von Ferrofluiden im Zusammenhang mit dem Drug Targeting Verfahren eine vollständige Tumorremission nach einmaliger Injektion nach sich zieht.

In den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde auch dem Menschen eine gute Verträglichkeit von Ferrofluiden attestiert. Die Eisenpartikel werden in den Organen wie körpereigenes Eisen abgebaut. Somit liegt der aktuelle Forschungsschwerpunkt bei dem Versuch, diese Methode auf die menschliche Krebsbehandlung zu übertragen.

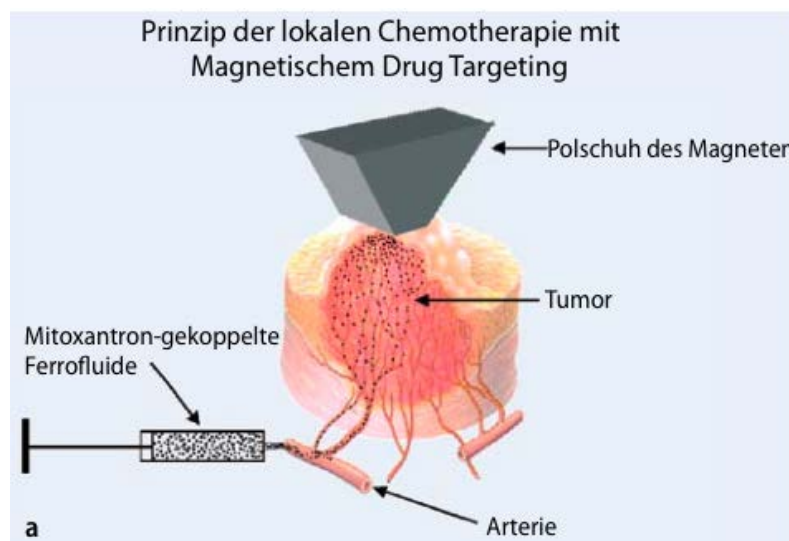


Abb. 11.3: Prinzip der lokalen Chemotherapie mittels magnetischem Drug Targeting [Ale10].

Thermoablation und Hyperthermie

Eine andere Möglichkeit der Krebsbekämpfung mit Hilfe von Ferrofluiden besteht in der *Thermoablation* bzw. *Hyperthermie*. Hierbei werden in einem Zellgewebe wie beim magnetischen Drug Targeting Ferrofluid-Partikel angereichert. Jedoch werden anschließend die magnetischen Teilchen durch ein externes magnetisches Wechselfeld zu Schwingungen angeregt. Dadurch entsteht Wärme, die Zellen im Zielgewebe zerstören kann [Ove09]. Die hierbei üblichen Frequenzen des Magnetfeldes liegen bei 100 bis 400 kHz.

Die für den Tumor zerstörerische Wärme der Nanopartikel stammt aus zwei Prozessen. Zum einen entsteht Wärme durch den sog. *Néel-Mechanismus*, bei dem der Magnetisierungsvektor der Partikel ständig gedreht wird. Zum anderen durch den *Brown-Mechanismus*, da

11 Anwendungsbereiche von Ferrofluiden

die durch das externe Feld angeregten Partikel auch in Rotation versetzt werden. Bei frei beweglichen Partikeln spielt die Bewegung der Teilchen eine große Rolle, wohingegen bei räumlich fixierten Partikeln die Wärme hauptsächlich durch den Néel-Mechanismus entsteht. Bei Ferrofluiden kommen beide Effekte vor, wobei letzterer dominiert. Um mit der Behandlung beginnen zu können, werden die Teilchen mit Hilfe eines bildgebenden Verfahrens wie Röntgen, CT oder MRT lokalisiert.

Man spricht von einer *Thermoablation* wenn im Zielgewebe eine Temperatur von über $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorliegt und die Behandlungsdauer vier bis fünf Minuten beträgt [Ale10]. Wenn die Zieltemperatur im Gewebe $47\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht überschreitet und die Behandlungsdauer mindestens 30 Minuten beträgt, spricht man von *Hyperthermie*. Letztere Methode alleine angewandt kann jedoch noch kein Tumorgewebe zerstören, weshalb sie im Zusammenhang mit einer Chemo- oder Strahlentherapie eingesetzt wird. In Tierstudien wurde bereits eine prinzipielle Machbarkeit der Therapie mittels magnetischer Thermoablation attestiert.

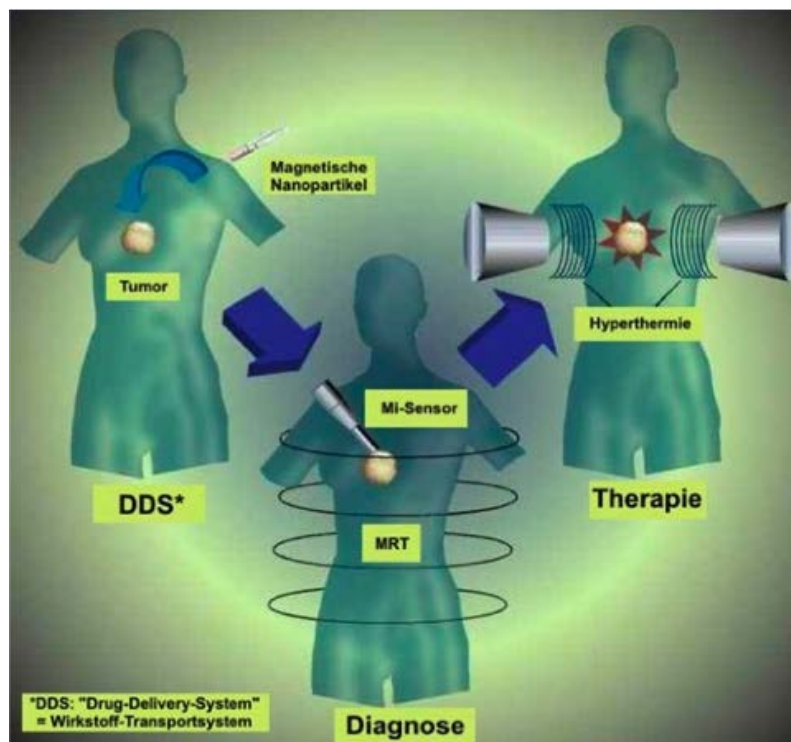


Abb. 11.4: Hyperthermie mit magnetischen Nanopartikeln [Bar04] nach [Ale10]

Vorteile des Einsatzes von Nanopartikeln

Im Gegensatz zu einer reinen Chemotherapie oder einer Strahlenbehandlung werden bei der Krebsbekämpfung mit Unterstützung von Ferrofluiden die Nebenwirkungen deutlich minimiert. Auch schwer zugängliche Tumore sind mit Hilfe dieser Verfahren gut therapierbar, zumal der Einfluss des magnetischen Feldes auf gesundes Gewebe bei den typisch verwendeten Feldstärken vernachlässigbar ist [Ove09]. Jedoch müssen für eine großflächige Anwendung dieser Verfahren noch kontrollierte Studien zur Verträglichkeit und Effizienz durchgeführt werden [Ale10].

Ferrofluide im Schulunterricht

Im folgenden Kapitel sollen Möglichkeiten dargestellt werden, an welcher Stelle man das Thema *Ferrofluide* im Schulunterricht behandeln kann.

12.1 Einordnung in den bayerischen G8 Lehrplan

Da das Thema *Nanotechnologie* im Allgemeinen und *Ferrofluide* im Speziellen im bayerischen Lehrplan [Baya] keine Erwähnung finden, wurde nach anderen Möglichkeiten gesucht, das Thema Nanotechnologie sinnvoll in den Unterricht zu integrieren. Trotz ihrer chemischen Herstellung können Ferrofluide an vielen Stellen in den Physikunterricht eingebaut werden.

- Bereits in der 7. Jahrgangsstufe soll im Rahmen des Natur und Technik-Unterrichts in der Einheit NT 7.1.1 das Thema *Magnetismus* behandelt werden. Hierbei sollen kurz phänomenologisch Dauer- und Elektromagnete vorgestellt werden. In diesem Rahmen bietet sich die Möglichkeit an, den Schülern Ferrofluide zu zeigen und damit zu verdeutlichen, dass es auch andere magnetische Materialien gibt, die sie bis dahin vielleicht noch nicht kannten. Man kann in diesem Zuge auch kurz erwähnen, dass in der Flüssigkeit kleine Elementarmagnete gelöst sind.
- In der 8. Klasse lernen die Schüler die potentielle Energie kennen. Im weiteren Verlauf des Schuljahres tauchen außerdem der Aufbau der Materie sowie Teile der Wärmelehre im Unterricht auf. Somit können in diesem Zuge auch kolloidale Lösungen erwähnt werden, denn am Beispiel des Ferrofluids kann gezeigt werden, dass auch Feststoffe dauerhaft in Flüssigkeiten gelöst bleiben, wenn die Partikel nur klein genug sind. Im

Profilbereich des naturwissenschaftlich-technologischen Gymnasiums NTG können zum Thema „Druck in Flüssigkeiten“ sogar Auftrieb und Auftriebskraft behandelt werden. Hier kann das Ferrofluid als ein Anwendungsbeispiel des Auftriebprinzips in der aktuellen Forschung genannt werden.

- In der 9. Klasse bietet sich die beste Möglichkeit, Ferrofluide im Unterricht anzusprechen, da man auf nützliches Wissen der Schüler aus der 8. Jahrgangsstufe zurückgreifen kann. Da sie außerdem zu Beginn der 9. Jahrgangsstufe das Modell der Feldlinien kennengelernt haben, ist auch die Entstehung der Rosensweig-Instabilitäten durch Ausrichtung der Magnetitpartikel entlang dieser Linien erklärbar.
- Weiterhin erscheint es sinnvoll, Ferrofluide in der 11. Jahrgangsstufe anzusprechen. Hierbei kann im Zuge des Unterrichts zum statischen magnetischen Feld das Thema Weiß'sche Bezirke und Curie-Temperatur behandelt werden, woraufhin die Herstellung von Ferrofluiden motiviert werden kann. Besonders gut eignet sich hier das W-Seminar, um Ferrofluide im Zusammenhang mit den allgemeineren Themengebieten Nanotechnologie, Fluide oder beispielsweise Neue Technologien zu behandeln.

Ferrofluide im fächerübergreifenden Kontext

Unabhängig vom Lehrplan eignet sich die Herstellung von Ferrofluiden hervorragend als fächerübergreifender Unterricht zwischen Chemie und Physik. Einerseits kann man mit den Schülern im Rahmen des Chemieunterrichts das Ferrofluid herstellen und auf die zwischenmolekularen Kräfte verweisen, andererseits ist es möglich im Physikunterricht die Größenbedingungen aufgrund des Schwerefeldes, die magnetischen Eigenschaften sowie mögliche Anwendungen zu besprechen.

Da von den Schülern hier ein gewisses Maß an Vernunft im Umgang mit Chemikalien gefordert ist und außerdem die nötigen physikalischen und chemischen Grundlagen vorhanden sein sollten, empfiehlt es sich, im naturwissenschaftlich-technologischen Gymnasium das Thema Ferrofluide gegen Ende der 9. und in den anderen Zweigen der gymnasialen Ausbildung (betrifft sprachliches, wirtschafts- und sozialwissenschaftliches sowie musikalisches Gymnasium) erst zu Beginn der 10. Klasse zu behandeln.

12.2 Mögliche Schulversuche

Im folgenden Kapitel sollen mögliche Schulversuche zum Thema Ferrofluide vorgestellt werden.

12.2.1 Herstellung von Ferrofluiden

Wie bereits erwähnt bietet sich die Möglichkeit, ein Ferrofluid im Rahmen des Physik- oder Chemieunterrichts in der 9. oder 10. Jahrgangsstufe herzustellen. Aufgrund der Komplexität und des großen Bedarfs an Gerätschaften ist die Herstellung eines Ferrofluids auf Wasserbasis in Anlehnung an Abschnitt 10.4.4 auf Seite 120 zu empfehlen. Auch die folgenden Empfehlungen beruhen auf diesem Rezept. Weiter ist es sinnvoll die Schüler in Arbeitsgruppen von 2-5 Schülern einzuteilen.

Benötigte Materialien pro Schülergruppe:

Name	Menge
Salzsäure (37%ig)	7 ml
Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat	3,976 g
Eisen(III)chlorid-Hexahydrat	6,758 g
Ammoniumhydroxid (25%-ig)	30 ml
Tetramethylammonium Hydroxid	5 ml
Destilliertes Wasser	800 ml

Benötigte Utensilien pro Schülergruppe:

- Spatel
- 1 Becherglas à 50 ml
- 2 Bechergläser à 500 ml
- Spritzwasserflasche
- Magnetrührer mit Magnetfisch bzw. Glasstab zum Rühren
- Tiegelfzange
- Einweg-Plastikschale, -Teller oder -Becher
- Neodym-Magnet

- Pipette bzw. Bürette
- Schutzbrillen
- Kittel bzw. alte Kleidung
- Einweg-Schutzhandschuhe

Sonstige Utensilien:

- Waage (max. Fehler $\pm 0,01$ g)
- Citronensäure bzw. beliebige andere Säure zum Neutralisieren der abdekantierten Lösungen
- pH-Indikatorpapier

Zur Vorbereitung sollte vom Lehrer unter einem Abzug die Salzsäure mit 35 ml und das Ammoniumhydroxid mit 170 ml Wasser verdünnt werden, da die Schüler nicht mit den hochkonzentrierten Stoffen arbeiten sollten.

Zur Durchführung sollen die Schüler zuerst die Salze abwiegen. Anschließend wird das Eisen(II)chlorid in 10 ml und das Eisen(III)chlorid in 25 ml der verdünnten Salzsäure in getrennten Bechergläsern gelöst. Dies erfolgt jeweils mit Hilfe des Magnetrührers. Sollte kein Magnetrührer für jede Schülergruppe vorhanden sein, so kann man auch mit einem Glasstab rühren. Anschließend werden die beiden gelösten Salze zusammengemischt und unter Rühren wird langsam tropfenweise die verdünnte Ammoniumhydroxid-Lösung hinzugegeben. Wichtig hierbei ist, dass die Zugabe langsam erfolgt, denn sonst bilden sich zu große Magnetitpartikel. Die Lösung wird nach und nach immer dunkler, bis sie pechschwarz ist. Sollte die Lösung nach Zugabe der veranschlagten Ammoniumhydroxidmenge noch nicht diese Farbe erreicht haben, so ist sukzessive weiter langsam verdünntes Ammoniumhydroxid zuzugeben. Nun lässt man die Suspension stehen, so dass sich die Magnetitteilchen absetzen. Dieser Prozess kann mit Hilfe eines Magneten am unteren Rand des Becherglases beschleunigt werden. Die klare Lösung wird nun in ein anderes Becherglas abdekantiert. Hierbei fixiert der Magnet am Boden des auszugießenden Glases das Magnetit. Der übriggebliebene schwarze Schlamm wird nun zwei weitere Male mit etwa 200 ml Wasser aufgeschwämmt und nach einiger Wartezeit wieder abdekantiert. Der nun gewaschene und wieder abdekantierte Niederschlag wird hierauf in eine Plastikschaale o.ä. gegossen. Der Teil, der im Becherglas zurückbleibt, wird mit ein wenig Wasser aufgeschwämmt und ebenfalls in die Schale gegossen, wobei es wichtig ist, dass das komplette Magnetit aus

dem Becherglas entfernt wird. Anschließend wird die schwarze Masse aus der Plastikschale erneut abdekantiert, dieses Mal aber auch ein Teil des schwarzen Niederschlags, bis nur noch eine zähe Paste übrigbleibt. Dies kann unter Umständen eine sehr geringe Menge sein. Dieser Paste gibt man dann ein paar Tropfen Tetramethylammonium Hydroxid hinzu und rührt das Gemisch zwei Minuten mit einem Glasstab. Die Menge der zugegebenen Base wird solange erhöht, bis das Fluid eine Viskosität von zähflüssigem Öl hat. Hält man nun einen Magneten an den Boden des Bechers und variiert dessen Abstand, so kann man die gewünschten Rosensweig-Instabilitäten beobachten. Das Ferrofluid lässt sich beispielsweise mit n-Decan in einem Reagenzglas konservieren.

Zum Entsorgen der abdekantierten Flüssigkeiten sind diese mit einer beliebigen Säure (beispielsweise Citronensäure) zu neutralisieren.

12.2.2 Das Adventure Science Kit von Ferrotec

Neben der Möglichkeit, ein Ferrofluid selbst herzustellen, kann man beispielsweise bei der Firma Ferrotec Europe¹ ein Demoset für die Schule zu einem Preis von 89,25 € käuflich erwerben. Das Set beinhaltet eine Flasche mit 50 ml Ferrofluid, ein Glasröhrchen mit Ferrofluid und klarer Flüssigkeit, zwei Permanentmagnete, eine Spritze, Pipetten, Schälchen aus Aluminium, ein Paar Latexhandschuhe, einen magnetischen Buchstaben sowie Sicherheitsdatenblätter. Versuche mit diesem Kit befinden sich im mitgelieferten englischsprachigen Handbuch oder in Kapitel 12.3 ab Seite 138.



Abb. 12.1: Das Science Adventure Kit der Firma Ferrotec [Fer]

¹Ferrotec GmbH | Seerosenstraße 1 | 72669 Unterensingen | Tel.: +49 7022 9270 0 |
Fax: +49 7022 9270 10 | E-Mail: info@de.ferrotec.com

12.2.3 Das NanoSchoolKit 5 von NanoBioNet

Auch der Nanobionet e.V.¹ vertreibt ein Schulset mit Ferrofluiden zu einem Preis von 26,04 €. Dieses beinhaltet 30 ml Ferrofluid sowie 30 ml Tensidlösung, zwei Rollrandgläser, einen Magnet, zehn Pipetten sowie drei Petrischalen. Mögliche Versuche mit dem Fluid finden sich in Kapitel 12.3 ab Seite 138.



Abb. 12.2: Das NanoSchoolKit 5: Experimente mit Ferrofluiden [Foto aus persönlicher Korrespondenz mit M. Monzel - NanoBioNet e.V.]

12.3 Versuche mit Ferrofluiden

Neben der Möglichkeit, ein Ferrofluid im Rahmen des Schulunterrichts selbst herzustellen, gibt es auch zahlreiche Demonstrationsversuche mit Ferrofluiden. Hierbei kann man sowohl ein selbst hergestelltes Fluid wie auch ein käuflich erworbenes Fluid verwenden.

12.3.1 Verlauf von magnetischen Feldlinien

Mit Hilfe von Ferrofluiden kann man den Verlauf von magnetischen B-Feldlinien veranschaulichen. Sie verlaufen vom magnetischen Nord- zum Südpol:

¹NanoBioNet e. V./cc-NanoChem e. V. | Science Park 1 | 66123 Saarbrücken | Tel: +49 681 68 57-364
| Fax: +49 681 68 57-795 | E-Mail: info@nanobionet.de

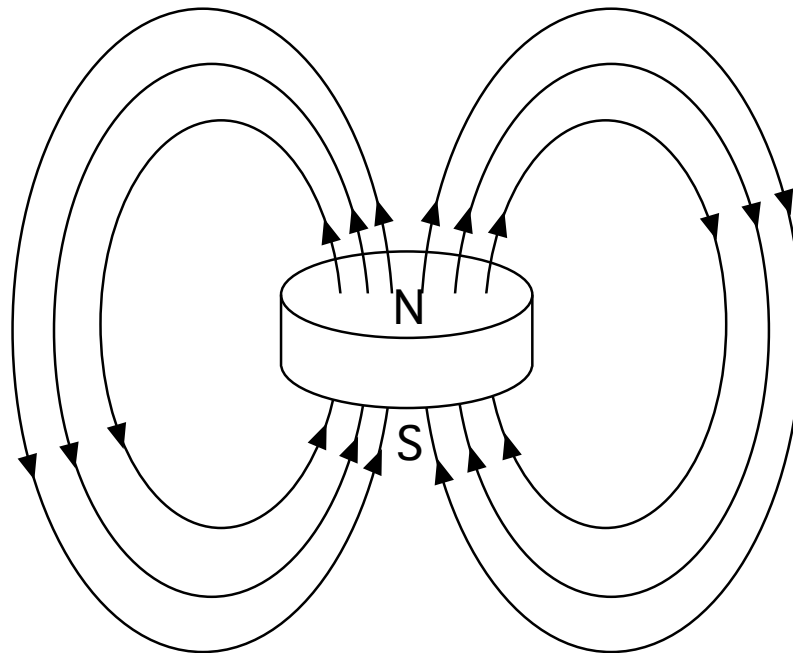


Abb. 12.3: Verlauf der magnetischen B-Feldlinien bei einem kreisförmigen Permanentmagneten

Die Ferrofluid-Partikel folgen den magnetischen Feldlinien. Hierbei entstehen auf Grund der Oberflächenspannung der Flüssigkeit die sog. Rosensweig-Instabilitäten (vergleiche Kapitel 8.7 auf Seite 96).

Dies kann man ganz einfach mit einer kleinen Menge Ferrofluid und verschiedenen Permanentmagneten darstellen.



Abb. 12.4: Ausbildung von Rosensweig-Instabilitäten, wenn die magnetischen Feldlinien des Permanentmagnetens senkrecht auf die Oberfläche der Flüssigkeit treffen.



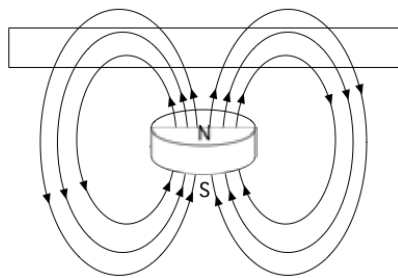
Abb. 12.5: Wenn die Magnetfeldlinien parallel zur Oberfläche der Flüssigkeit verlaufen, bilden sich keine Instabilitäten.

Wahlweise kann man auch den Verlauf der magnetischen Feldlinien bei Elektromagneten visualisieren.

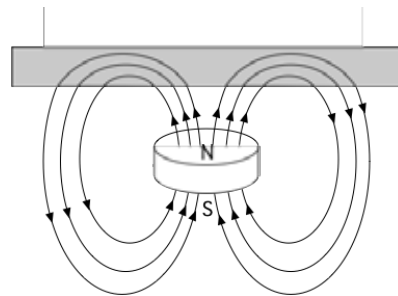
12.3.2 Veränderung des magnetischen Feldes

Neben der Darstellung von magnetischen Kraftwirkungen auf kleine Partikel, kann man mit Ferrofluiden auch das Verhalten von verschiedenen Stoffen im magnetischen Feld veranschaulichen. Dabei hängt die Durchlässigkeit von Materie für magnetische Felder von der magnetischen Permeabilität μ (auch magnetische Leitfähigkeit genannt) ab.

Bei Verwendung von verschiedenen Materialien folgen die Magnetfeldlinien dem Weg des geringsten Widerstandes, der bei Materialien mit hoher Permeabilität in deren Inneren verläuft. Hingegen werden die Magnetfeldlinien bei Materialien mit geringer Permeabilität kaum beeinflusst.



(a) Verlauf der B-Magnetfeldlinien in nicht-magnetischen Materialien (geringe Permeabilität)



(b) Verlauf der B-Magnetfeldlinien in magnetischen Materialien (hohe Permeabilität)



(c) Visualisierung mit Ferrofluid (geringe Permeabilität)



(d) Visualisierung mit Ferrofluid (hohe Permeabilität)

Abb. 12.6: Die Permeabilität der Materialien verändert den Verlauf von Magnetfeldlinien

12.3.3 Kraftwirkung der Fluidpartikel

Die folgenden beiden Versuche sollen die Kraftwirkung eines externen Magnetfeldes auf die Fluidpartikel verdeutlichen. Aus ihnen geht hervor, dass die magnetische Kraft auf die einzelnen Fluidpartikel größer als deren Schwerkraft ist. Dies kann man sehr schön mit dem Schauglas der Firma Ferrotec demonstrieren.



(a) ohne Magnetfeld



(b) mit Magnetfeld

Abb. 12.7: Aufhebung der Schwerkraft

Dass diese Kraftwirkung aber sogar noch bedeutend stärker ist, kann man mit Hilfe eines nichtmagnetischen Materials zeigen, dessen Dichte größer ist als die des Fluids. Beispielsweise geht eine 10 Cent Münze ohne externes Magnetfeld in einem Ferrofluid unter, wohingegen sie, wenn man ein Feld anlegt, die Münze an der Oberfläche erscheint. Man kann davor sprechen, dass sich die „virtuelle Dichte“ des Ferrofluids bei anlegen eines Magnetfelds vergrößert.



(a) Versuchsutensilien



(b) Die 10 Cent Münze geht im Ferrofluid unter.



(c) Bei Anlegen eines externen Magnetfelds kommt die Münze wieder zum Vorschein.

Abb. 12.8: Änderung der virtuellen Dichte

Schlussbemerkung

Aus den vorangegangenen Erläuterungen sollte deutlich geworden sein, dass es am Beispiel der *Ferrofluide* durchaus möglich ist, ein aktuelles Forschungsthema der Nanotechnologie auch mit fundierten Erklärungen und Hintergrundwissen im Unterricht zu behandeln.

Generell besteht die Notwendigkeit, das Thema *Nanotechnologie* in den Lehrplan zu integrieren, da diese neue Technologie in den letzten Jahren in Forschung, Wirtschaft und auch in unserem Alltag eine immer größere Rolle spielt. Aus diesem Grund ist eine umfassende Aufklärung zu diesem Thema notwendig, die selbstverständlich in der Schule ihren Ausgang nehmen muss. Momentan ist dies im Physikunterricht jedoch nur auf Umwegen möglich, wie beispielsweise die Behandlung von Ferrofluiden als Erweiterung zum Thema Magnetismus. Eine fundiertere Auseinandersetzung mit verschiedenen Phänomenen, die auf Nanotechnologie zurückzuführen sind, wie beispielsweise Lotuseffekt, Farbänderung von kolloidialen Goldlösungen in Abhängigkeit von der Partikelgröße, Graphen oder auch Kohlenstoffnanoröhrchen, setzt allerdings eine feste Verankerung im Lehrplan voraus. Gerade diese Bereiche erfreuen sich intensiver Forschungsbemühungen an den Universitäten, sodass dort in naher Zukunft dringender Bedarf an Nachwuchsforschern besteht.

Um diesem Bedarf entgegen zu kommen und die Einführung des Themas im Schulunterricht zu erleichtern entstanden in jüngster Vergangenheit – unter finanzieller Unterstützung aus öffentlichen Mitteln sowie aus der Industrie – zahlreiche Informationsplattformen, deren Nutzen jedoch aufgrund der rein phänomenologischen Betrachtung nicht überschätzt werden sollte. Da somit auf diesem Gebiet unbedingt Nachholbedarf besteht, war es das Ziel dieser Arbeit einerseits bestehende Angebote zu lokalisieren und andererseits nach neuartigen Methoden zu suchen, um die Nanotechnologie im Unterricht zu integrieren. Letzteres betrifft vor allem die Verwendung des Rastertunnelmikroskops, dessen besonde-

13 Schlussbemerkung

re Eigenschaften es ermöglichen, Nanostrukturen sichtbar zu machen. Um auch bei der Behandlung des Themas Ferrofluide über die phänomenologische Ebene hinaus zu gehen, wurden verschiedene Kenntnisse aus Physik und Chemie herangezogen und vereint. Somit eignet sich die Nanotechnologie hervorragend, um einen modernen, aktuellen, fächerübergreifenden sowie motivierenden Unterricht zu gewähren, was selbstverständlich im Sinne der Schüler ist.

Literaturverzeichnis

- [AK09] ABEL-KEILHACK, CHRISTOF: *Magnetische Flüssigkeiten als Medium in hydrostatischen Lagern*.
2009.
Technische Universität Carolo.Wilhelmina zu Braunschweig, Dissertation.
- [Ale97] ALEXANDER, HELMUT: *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*.
Teubner Verlag, Stuttgart, 1997.
- [Ale04] ALEXIOU, C.; JURGONS, R.; SCHMID-R.; ERHARDT W.; PARAK F.; BERGEMANN C.; IRO H.: *Magnetisches Drug Targeting - ein neuer Ansatz in der lokoregionären Tumorthherapie mit Chemotherapeutika*.
HNO, 53:618–622, 2004.
- [Ale10] ALEXIOU, C.; TIETZE, R.; SCHREIBER-E.; LYER S.: *Pharmakotherapie mittels Nanomedizin*.
Bundesgesundheitsblatt, 53(8):839—845, 2010.
- [Bar61] BARDEEN, J.: *Tunneling from a many-particle point of view*.
Physical Review Letters, 6(2):57f., Januar 1961.
- [Bar04] BARAKAT, NAHLA S.: *Magnetically modulated nanosystems: a unique drug-delivery platform*.
Nanomedicine, 4(7):799–812, October 2004.
- [Baya] BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR UNTERRICHT UND KULTUS.
<http://www.isb-gym8-lehrplan.de/contentserv/3.1.neu/g8.de/index.php?StoryID=26418>.
Lehrpläne G8 Bayern, zuletzt abgerufen am 01.12.2010.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Bayb] BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR UNTERRICHT UND KULTUS.
<http://www.isb-gym8-lehrplan.de/contentserv/3.1.neu/g8.de/index.php?StoryID=26382>.
Fachprofil Physik G8 Bayern, zuletzt abgerufen am 10.12.2010.
- [Ber99] BERGER, PATRICIA; ADELMAN, NICHOLAS; BECKMAN-KATIE; CAMPBELL DEAN; LISENSKY GEORGE: *Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid*.
Journal of Chemical Education, 76(7):943–948, July 1999.
- [Bin81] BINNIG, GERD; ROHRER, HEINRICH: *Das Raster-Tunnelmikroskop*.
Spektrum der Wissenschaft, Oktober:62–68, 1981.
- [BMB] <http://www.bmbf.de/de/nanotechnologie.php>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 21.12.2010.
- [Bom] BOMMER, LARS: *Ferrofluide - Grundlagen und Anwendungen*.
http://www.uni-saarland.de/fak7/wagner/uploads/media/bommer_ferrofluide.pdf.
Vortragsausarbeitung, zuletzt abgerufen am 09.11.2010.
- [Bre09] BREITSAMETER, FLORIAN; HAUSER, BIRTE; HAUSER-WALTER; KAMPSCHULTE LORENZ: *Nano- und Biotechnologie im Zentrum Neue Technologien*.
Deutsches Museum München, München, 1. Auflage, 2009.
- [Bro06a] *Brockhaus Enzyklopädie*.
F.A. Brockhaus GmbH Verlag, Mannheim, 2006.
Band 18.
- [Bro06b] BROOKER, RICHARD; BOYSEN, EARL: *Nanotechnologie für Dummies*.
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1. Auflage, 2006.
- [Che08] CHEN, C. JULIAN: *Introduction to scanning tunneling microscopy*.
Oxford University Press, Oxford, New York, 2. Auflage, 2008.
- [Chu05] CHUN, DORIS; KARLEN, STEVEN; KOLODZIEJ-CHRIS; JOST BOB; VIRJI SHABNAM; WEINBERGER MICHELLE: *Syntheses of an Aqueous Ferrofluid - Version 3.0*.
2005.
Anleitung zur Herstellung eines Ferrofluids auf Wasserbasis, http://voh.chem.ucla.edu/classes/Magnetic_fluids/pdf/Ferrofluid%20Teacher%20Manual%202005.pdf, zuletzt abgerufen am 30.11.2010.
- [Dem06] DEMTRÖDER, WOLFGANG: *Experimentalphysik 2*.

- Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 4. Auflage, 2006.
- [Deu] DEUTSCHE PHYSIKALISCHE GESELLSCHAFT.
http://www.weltderphysik.de/_media/scanner_320c.mpg.
 zuletzt aufgerufen am 18.10.2010.
- [Die06] DIETRICH, CHRISTOF: *Rastertunnelmikroskopische Charakterisierung von Tunnelkontakten zur Herstellung Coulomb-blockierter Systeme bei Raumtemperatur*.
 2006.
 Universität Ulm, Dissertation.
- [Dit06] DITTMANN, JONAS: *Bau eines Rastertunnelmikroskops*.
 2006.
 Franken-Landschulheim Schloss Gaibach, Facharbeit.
- [Elm38] ELMORE, W. C.: *Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures*.
 Physical Review, 54:309–310, 1938.
- [Enc] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/962484/nanotechnology>.
 Internetseite, zuletzt abgerufen am 20.12.2010.
- [Fer] http://www.ferrotec-europe.de/images/educ_kit.jpg.
 Foto des Ferrotec Schulungs-Kits, zuletzt abgerufen am 22.12.2010.
- [Fer09] FERROTEC: *Instruction booklet and experiment guide*, 2009.
 Beilage des Ferrofluidic Adventure Science Kit von Ferrotec.
- [Fin] FINCKH, UNI; LEITNER, ERNST; FRITSCH-FRANK: *Animation Piezokristall*.
http://www.leifiphysik.de/web_ph12/umwelt_technik/10rtm/piezoani.gif.
 zuletzt abgerufen am 18.10.2010.
- [Fuc10] FUCHS, AG PROF.: *Das Rastersondenmikroskop zum Nachbauen*.
 Website, 2010.
- [Fut] http://www.futureforall.org/images/nano_size.jpg.
 Internetseite, zuletzt abgerufen am 22.12.2010.
- [Har06] HARTMANN, UWE: *Faszination Nanotechnologie*.
 Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1. Auflage, 2006.
- [Hei10] HEINRICH, DIRK: *Strukturbildung in Ferrofluiden unter Einfluss magnetischer Felder*.
 2010.
 Technische Universität Berlin, Dissertation.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Hes09] HESSE, STEFAN; SCHNELL, GERHARD: *Sensoren für die Prozess- und Fabrikautomation*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 4. Auflage, 2009.
- [Iba09] IBACH, HARALD; LÜTH, HANS: *Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 7. Auflage, 2009.
- [Kha74] KHALAFALLA, SANAA; REIMERS, GEORGE: *Production of magnetic fluids by peptization techniques*. United States Patent, 3,843,540, October 1974.
- [Kha80] KHALAFALLA, SANAA; REIMERS, GEORGE; RHOLL-STEPHEN: *Dilution stable water based magnetic fluids*. United States Patent, 4,208,294, June 1980.
- [Kub02] KUBETZKA, ANDRÉ: *Spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie an magnetischen Nanostrukturen: Fe/W(110)*. 2002. Universität Hamburg, Dissertation.
- [Mera] MERCK.
http://www.merck-chemicals.com/germany/oelsaeure-pflanzlich/MDA_CHEM-100471/p_uuid?WFSimpleSearch_NameOrID=Ölsäure&BackButtonText=search+results.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 15.11.2010.
- [Merb] MERCK.
http://www.merck-chemicals.com/germany/n-decan/MDA_CHEM-820383/p_Xkyb.s1LSXUAAAEW8OefVhTl.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 15.11.2010.
- [Merc] MERCK.
<http://chemdat.merck.de/documents/sds/emd/deu/de/1038/103860.pdf>.
Sicherheitsdatenblatt zu $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, zuletzt abgerufen am 01.12.2010.
- [Merd] MERCK.
<http://chemdat.merck.de/documents/sds/emd/deu/de/1039/103943.pdf>.
Sicherheitsdatenblatt zu $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zuletzt abgerufen am 01.12.2010.
- [Mes06] MESCHÉDE, DIETER: *Gerthsen Physik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 23. Auflage, 2006.
- [Min88] MINSKY, MARVIN: *Memoir on Inventing the Confocal Scanning Microscope*.

Scanning, 10:128–138, 1988.

- [Nana] http://www.nanoinitiative-bayern.de/grafik/inhalt/nanoshuttle_detail.jpg.
Foto vom Nanoshuttle, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nanb] http://www.nanotruck.de/uploads/media/PM_Ausstellungsportraet.pdf.
Foto vom Nanoshuttle, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nanc] http://www.nanotruck.de/uploads/media/PM_Fahrzeugportraet.pdf.
Pressemitteilung, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nand] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nane] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/materialien.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nanf] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/gesundheit.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nang] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/umweltschutz.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nanh] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/lichttechnik.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nani] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/energie.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nanj] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/mobilitaet-verkehr.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nank] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/information-kommunikation.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nanl] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/textilien.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nanm] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/architektur-bauwesen.html>.

- Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nann] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/sicherheitstechnik.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nano] <http://www.nanotruck.de/hightech-aus-dem-nanokosmos/themen/sportfreizeit.html>.
Internetseite, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nanp] <http://www.nanotruck.de/typo3temp/pics/df00775363.jpg>.
Foto vom Nanotruck, zuletzt abgerufen am 09.12.2010.
- [Nie04] NIEDRIG, LUDWIG: *Bergmann Schäfer - Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 3 Optik*.
Walter de Gruyter, Berlin, New York, 10. Auflage, 2004.
- [Nim04] NIMTZ, GÜNTER; HAIBEL, ASTRID: *Tunneleffekt - Räume ohne Zeit*.
Wiley-Vch Verlag, Weinheim, 1. Auflage, 2004.
- [Nob] *The nobel prize in physics 1986*.
http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/.
zuletzt abgerufen am 06.09.2010.
- [Nol04] NOLTING, WOLFGANG: *Grundkurs Theoretische Physik 5/1*.
Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 6. Auflage, 2004.
- [Nol06] NOLTING, WOLFGANG: *Grundkurs Theoretische Physik 5/2*.
Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 6. Auflage, 2006.
- [Ode01] ODENBACH, STEFAN: *Ferrofluide - ihre Grundlagen und Anwendungen*.
Physik in unserer Zeit, 32(3):122–127, 2001.
- [Ode02] ODENBACH, STEFAN: *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids*.
Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1. Auflage, 2002.
- [Okr09] OKRUSCH, MARTIN; MATTHES, SIEGFRIED: *Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 8. Auflage, 2009.
- [Ove09] OVERSOHL, JESSICA: *Magnetische Thermoablation mit Ferrofluiden: Einfluss von Gewebeart und Applikationsweg auf den thermischen Effekt*.
2009.
Technische Hochschule Aachen, Dissertation.

- [Pap65] PAPELL, SOLOMON STEPHEN: *Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles.*
United States Patent, 3,215,572, November 1965.
- [Ped05] PEDROTTI, FRANK; PEDROTTI, LENO; BAUSCH-WERNER; SCHMIDT HARTMUT:
Optik für Ingenieure - Grundlagen.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Auflage, 2005.
- [Rac09] RACHEL, A.; WIESNER, H.; HERAN-DÖRR E.; WALTNER CH.: *Was tun Physiker? Das „Eisen-Magnet-Modell“ im Anfangsunterricht.*
Praxis der Naturwissenschaften - Physik, 58(8):9ff., 2009.
- [Ric01] RICHTER, MIRJA; SPANIER, FELIX: *F-Praktikum Physik: 508 STM.*
<http://homepage.rub.de/Felix.Spanier/studium/praktika/fpraktikum/fp508.pdf>,
2001.
F-Praktikumsanleitung zum STM der Ruhr-Universität Bochum, zuletzt abgerufen am 21.10.2010.
- [Ros97] ROSENSWEIG, RONALD E.: *Ferrohydrodynamics.*
Cambridge University Press, Berlin, Heidelberg, New York, Dover Auflage, 1997.
- [Rub02] RUBAHN, HORST-GÜNTER: *Nanophysik und Nanotechnologie.*
Teubner Verlag, Stuttgart Leipzig Wiesbaden, 1. Auflage, 2002.
- [Rub04] RUBAHN, HORST-GÜNTER: *Nanophysik und Nanotechnologie.*
Teubner Verlag, Stuttgart Leipzig Wiesbaden, 2. Auflage, 2004.
- [Sch97] SCHAFFHÖFER, MARCO: *Untersuchung an Silberclustern in Nanograben mittels Rastertunnelmikroskopie.*
1997.
Universität Dortmund, Dissertation.
- [Sch05] SCHLICKEISER, RICHARD: *Vorlesung Theoretische Physik III (Quantenmechanik).*
<http://www.tp4.rub.de/local/vorlesungen/ws04/qm.pdf>, 2005.
zuletzt abgerufen am 29.09.2010.
- [Sha] SHANGHAI ZENITH COMPANY.
http://www.impact-crushers.com/pic/ball_mill.gif.
Internetgrafik, zuletzt abgerufen am 24.11.2010.
- [Sim88] SIMMONS, JOHN G.: *Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film.*
Journal of applied physics, 34(9):2581–2590, September 1988.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Spr04] SPRICK, NADINE: *Physik im Auto: Sensoren*.
2004.
Universität Mainz, Staatsexamensarbeit.
- [Ter85] TERSOFF, J.; HAMANN, D. R.: *Theory of scanning tunneling microscope*.
Physical Review B, 31(2):805ff., Januar 1985.
- [Tip09] TIPLER, PAUL; MOSCA, GENE: *Physik - Für Wissenschaftler und Ingenieure*.
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 6. Auflage, 2009.
- [VCIa] <http://www.vci.de/binaries/ResponseBinary.aspx?DokNr=116505&ImageName=02000001.jpg>.
Foto der Nanobox, zuletzt abgerufen am 08.12.2010.
- [VCIb] Nanobox des Verbands der chemischen Industrie, zu Bestellen unter <http://fonds.vci.de/default2~rub~0~tma~0~cmd~shd~docnr~116505~nd~~ond~~snd~p~shmode~.htm>.
- [Wau03] WAUTELET, MICHAEL ET AL.: *Nanotechnologie*.
Oldenburg Verlag, München, 1. Auflage, 2003.
- [Web05] *F-Praktikum Physik: 422 Rastertunnelmikroskopie*.
<http://pi.physik.uni-bonn.de/~fprakt/422d.pdf>, 2005.
F-Praktikumsanleitung zum STM der Universität Bonn, zuletzt abgerufen am 21.10.2010.
- [Wika] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9b/Konfokal_microskop_prinzip.svg.
Grafik aus der Wikimedia, zuletzt abgerufen am 02.11.2010.
- [Wikb] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/6a/Dominios.png/660px-Dominios.png>.
Grafik aus der Wikimedia, zuletzt abgerufen am 27.11.2010.

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bei allen Beteiligten, die mich bei der Realisierung und Umsetzung dieser Arbeit unterstützt haben, bedanken.

Ein besonderer Dank gilt hierbei meinem Betreuer und Prüfer AR Dr. Thomas Wilhelm, der sich bereit erklärt hat, eine Zulassungsarbeit zu diesem Thema zu vergeben. Hierbei stand er mir sehr oft und zu jeder Zeit mit zahlreichen Infos, Tipps und Anregungen zur Seite. Seine Unterstützung ging weit über das selbstverständliche Maß hinaus.

Ein ebenbürtiger Dank gilt auch meinem zweiten Betreuer LAss Dr. Stephan Lück. Auch er stand mit sehr oft mit Rat und Tat zur Seite, sei es mit fachlichen Gedankenanstöße zur Theorie, praktischen Tipps bei Konstruktion der Ätzeinrichtung, beim Löten der Schaltung, der Herstellung von Ferrofluiden oder aber didaktischen Hinweisen. Durch ihn ergab sich auch die Möglichkeit, am vorhandenen Rastertunnelmikroskop weiterzuarbeiten. Stephan, vielen vielen Dank!

Des Weiteren möchte ich mich bei Professor Dr. Thomas Trefzger bedanken, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit am Lehrstuhl durchführen zu können. Für die Bereitstellung finanzieller Mittel für den Erwerb etlicher Chemikalien sowie der Nanoschoolbox und des FerroTec Demokits, wie auch für die Bereitstellung eines eigenen Büroarbeitsplatzes sei gedankt.

Außerdem möchte ich mich bei den Lehrstuhlmitarbeitern Uwe Nickel und Christoph Stolzenberger bedanken, die mir fachlich und auch im Umgang mit Mathematica und Latex oft helfend zur Seite standen. Ebenso sei mein Dank an Marina Nahm, Astrid Kudzus und Kathrin Löffler aus der Physiksammlung ausgesprochen. Auch bei meinen Kommilitonen Anja Deuerling, Simon Englert, Uwe Lachmann sowie Jonas Dittmann möchte ich mich bedanken.

14 Danksagung

Auch möchte ich mich noch bei meinen Eltern Klaus und Martina Reuß für die Unterstützung während meines gesamten Studiums bedanken.

Zuletzt gilt mein Dank auch meiner Freundin Simone, die mit viel Mühe und Engagement dieser Arbeit den letzten Schliff gegeben hat.

Herzlichen Dank!

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit „Nanotechnologie im Schulunterricht“ selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Abbildungen sind, sofern nicht anders angegeben, selbst angefertigt.

Würzburg, den 20. Januar 2011

Sebastian Reuß

Teil III

Anhang



Das Rastertunnelmikroskop

A.1 Baupläne der Ätzeinrichtung

A.1.1 Schaltplan

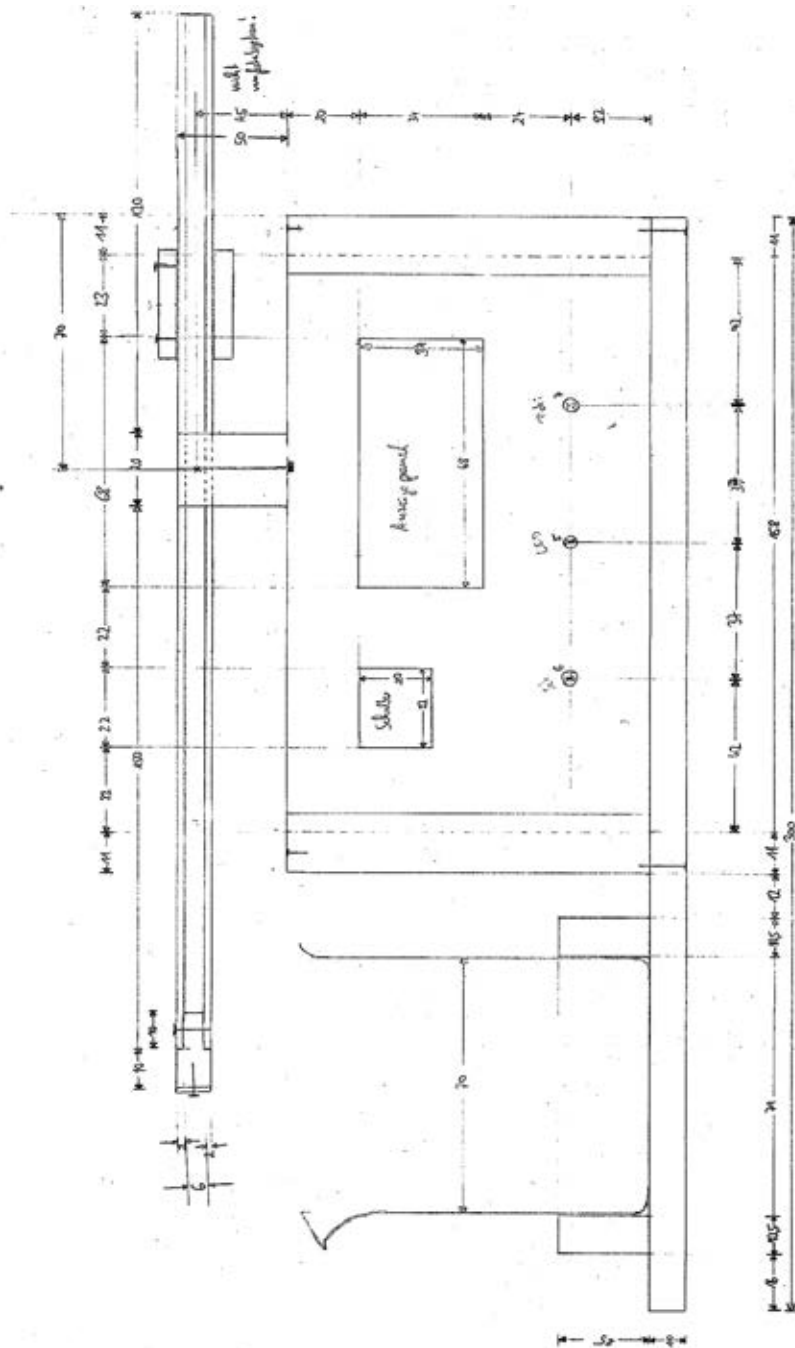
Auf der folgenden Seite ist der Schaltplan der Ätzelektronik eingefügt.

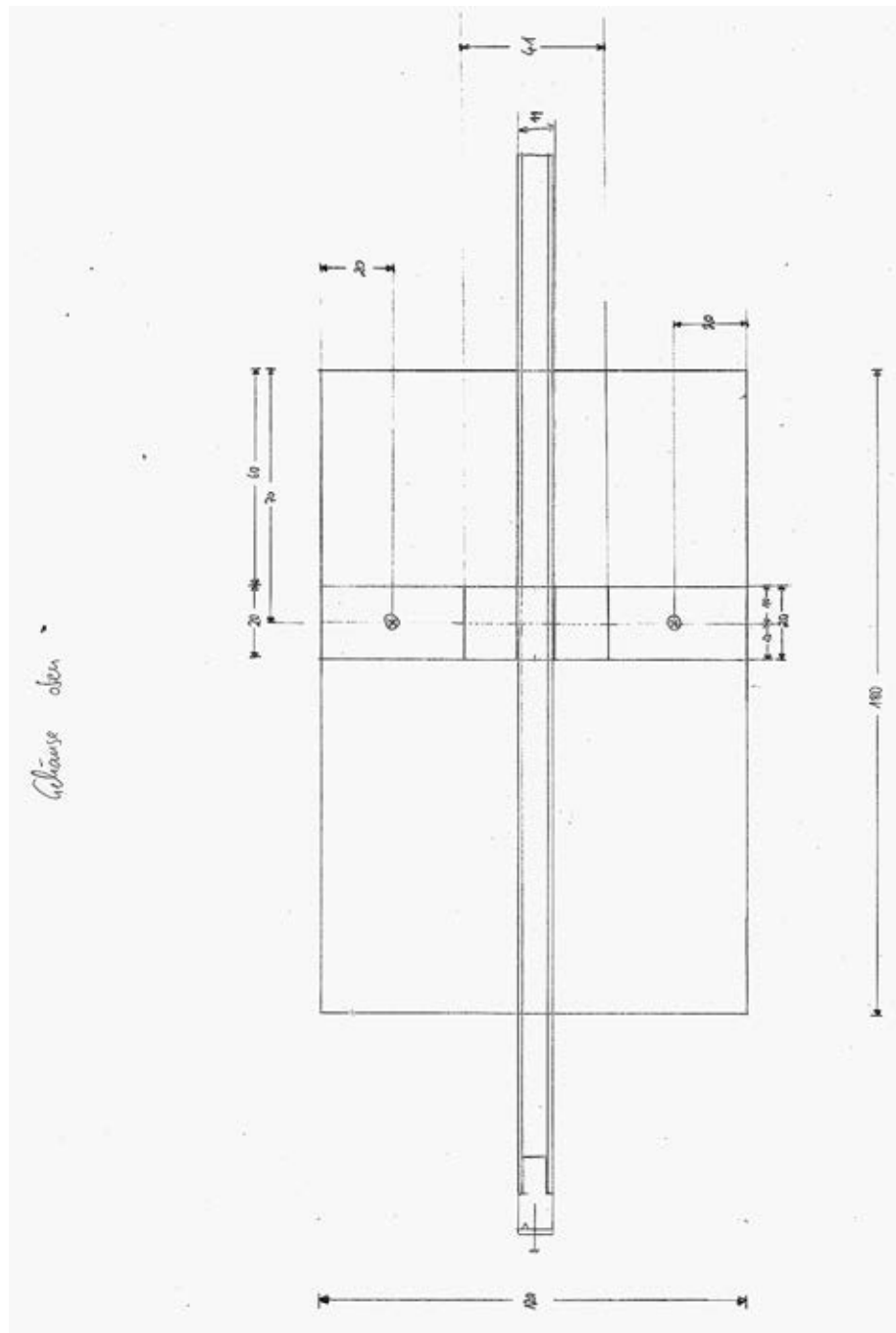
A.1.2 Konstruktionszeichnungen des Gehäuses

Auf den folgenden Seiten sind Kopien der Konstruktionszeichnungen angefügt, mit Hilfe derer die Mitarbeiter der wissenschaftlichen Werkstatt das Gehäuse gebaut haben. Im Vergleich zur Originalzeichnung wurden die Pläne verkleinert beigefügt, da sonst entscheidende Teile nach der Bindung dieser Arbeit nicht mehr einsehbar wären.

A Das Rastertunnelmikroskop

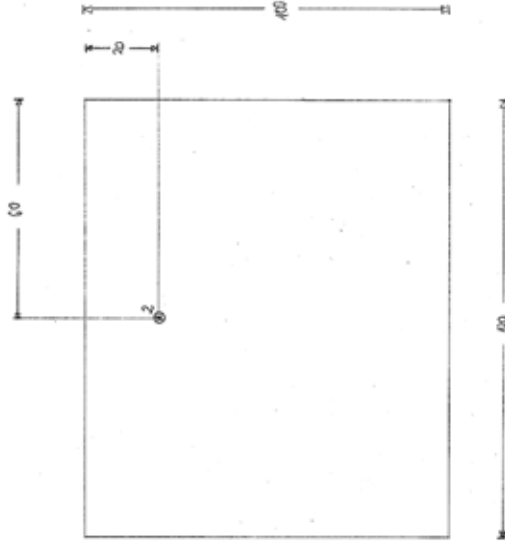
Seitenansicht
und Vorderansicht
Genäue



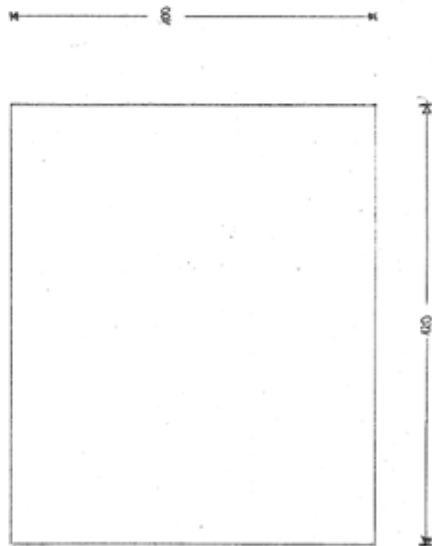


A.1 Baupläne der Ätzeinrichtung

Gegebene Seite (Bemerkung)



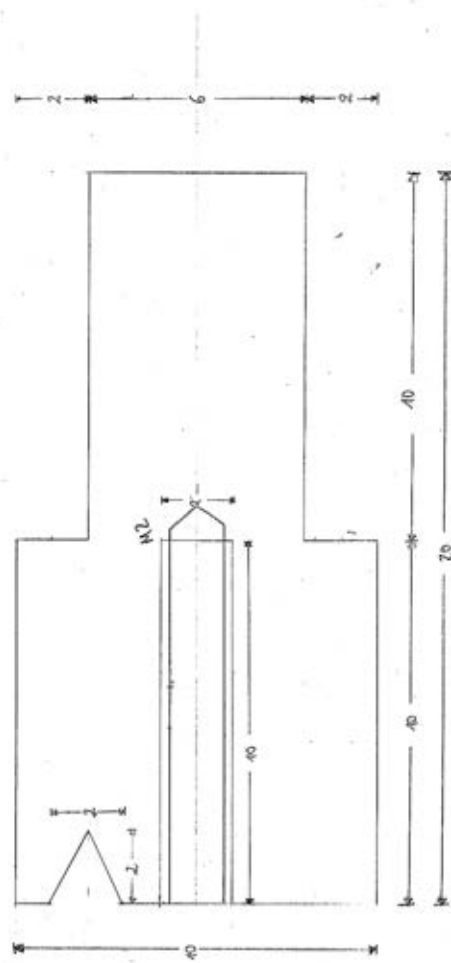
auf rechte Seite
Gibweise



1:10

Kleine
vorul
ofer

Messing



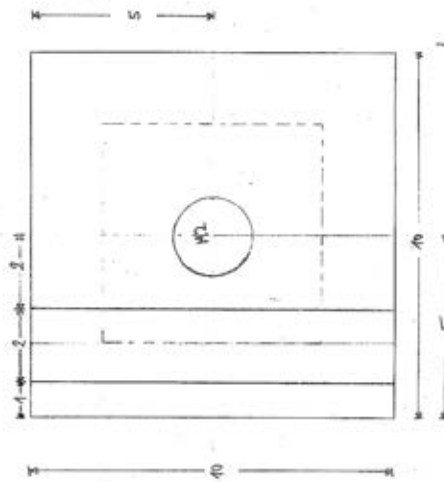
M 1:10

A Das Rastertunnelmikroskop

Kleinsie
Vorteil
Vorteil

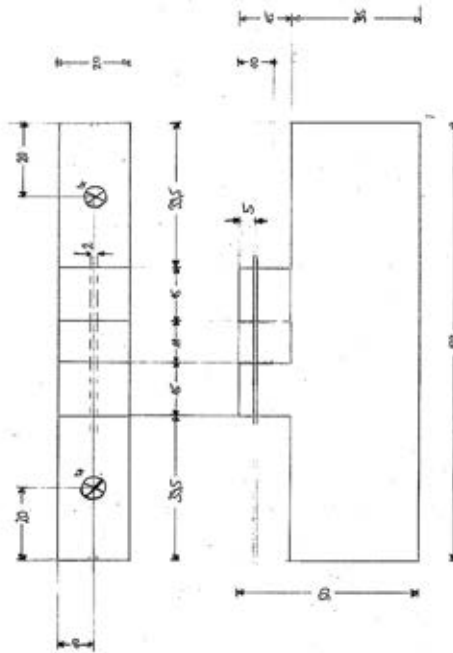
1:10

Memory



H 1:10

Hebelkonstruktion



A.2 Handout für das Ferienseminar

Auf den folgenden Seiten befindet sich das Handout, das die Schüler im Rahmen des *ersten unterfränkischen Ferienseminars für besonders begabte und interessierte Schülerinnen und Schüler* bekommen haben.



Ferienseminar

Lehr-Lern-Labore Physik

„Physik und Musik“

„Windkanal“

„Rastertunnelmikroskop“

Ausgearbeitet und betreut von

Simon Englert, Uwe Lachmann, Sebastian Reuß

4. August 2010

Name: _____

Lageplan

- ❶ Physik und Musik (E071)
- ❷ Windkanal (A012)
- ❸ Rastertunnelmikroskop (C069a)



Wir wünschen viel Erfolg und gute Erkenntnisse bei der Durchführung!



DAS RASTERTUNNELMIKROSKOP

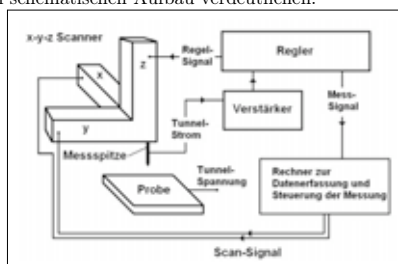
1 Was ist ein Rastertunnelmikroskop

1.1 Grundlagen

Das Rastertunnelmikroskop¹ (kurz: RTM) wurde 1981 von Gerhard Binnig und Heinrich Rohrer am IBM-Forschungszentrum Rüschlikon in der Schweiz erfunden. Der Vorteil dieses Mikroskopes ist, dass man eine deutlich bessere Auflösung als mit herkömmlichen optischen Mikroskopen erreichen, man also viel feinere Strukturen sichtbar machen kann. Bei optischen Instrumenten ist die Auflösungsgrenze von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, sowie der Brennweite und dem Durchmesser der verwendeten Linsen abhängig. Man kann bei bestmöglicher Kombination dieser Parameter zwei Punkte nur getrennt wahrnehmen, wenn diese mehr als eine halbe Wellenlänge des verwendeten Lichtes auseinanderliegen. Mit violettem Licht $\lambda = 380\text{nm}$ kann man also noch zwei Punkte auf einem Objekt als getrennt wahrnehmen, wenn diese mehr als 190nm auseinanderliegen. Mit einem guten Rastertunnelmikroskop kann man hingegen Strukturen bis zu $0,1\text{nm}$ auflösen. Somit kann man sogar einzelne Atome sichtbar machen.

1.2 Aufbau

Das in diesem Versuch vorhandene Rastertunnelmikroskop wurde selbst gebaut. Es besteht aus einem alten Schlauch aus einem Reifen, einer schweren Steinplatte sowie dem eigentlichen Mikroskop. Zusätzlich gibt es eine Spannungsquelle, eine Einheit zum Verstärken des Tunnelstroms sowie eine Interface-Box als Schnittstelle zum Computer. Anbei ein Foto und eine Grafik, die den schematischen Aufbau verdeutlichen:



1.3 Hintergründe

Wichtig für die Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops ist, wie der Name schon sagt, der quantenmechanische Tunneleffekt.

1.3.1 Die Wellenfunktion

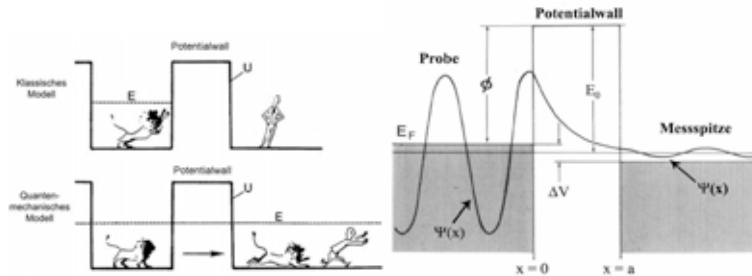
1923 kam Louis de Broglie auf die Idee, bekannten Teilchen, wie Atomen und Elektronen, Welleneigenschaften zuzusprechen. Eine experimentelle Untermauerung dieser Idee lieferte beispielsweise der Versuch zur Elektronenbeugung an einem Doppelspalt: Schießt man einen Elektronenstrahl auf einen Doppelspalt, so kann man hinter dem Spalt ein typisches Interferenzmuster, wie man es bei dem Versuch der Beugung und Interferenz von Wasserwellen beobachten kann, feststellen. Man kann den Teilchen mathematisch eine Wellenfunktion $\Psi(x)$ zuordnen.

1.3.2 Der Tunneleffekt

Man stelle sich nun vor, dass sich nach klassischer Modellvorstellung ein Elektron mit einer bestimmten kinetischen Energie $E_{kin} > 0$ auf eine Potentialbarriere mit einer Energie $E_{pot} > E_{kin}$ zubewegt. Dies entspricht etwa einer Kugel mit einer bestimmten Bewegungsenergie E_{kin} , die über einen Berg rollen soll. Allerdings reicht deren kinetischen Energie nicht aus, um den Berg bzw. die Barriere zu überwinden, und man würde kein Elektron/keine Kugel auf der anderen Seite erwarten. Alle Elektronen werden von dem Berg „zurückreflektiert“.

Experimentell hat man jedoch festgestellt, dass etliche Elektronen einen solchen „Berg“ überwinden, „sie tunnelt gewissermaßen durch den Berg, den sie klassisch nicht überwinden könnten“.

¹Englisch: scanning tunneling microscope (kurz: STM)



Dieses Prinzip nutzt man nun beim Rastertunnelmikroskop. Ein Elektron kann sehr leicht bis zur Messspitze gelangen, da diese aus leitfähigem Material besteht. Der anschließende Luftspalt zwischen Spitze und Probe stellt die Potentialbarriere, den „klassisch nicht überwindbaren Berg“ dar. In diesem Bereich klingt die Wellenfunktion exponentiell ab, doch sie bleibt trotz dieser Barriere in jedoch geringerer Amplitude erhalten. Es fließt ein messbarer Strom, der sog. Tunnelstrom.

1.3.3 Der Piezokristall

Beim Betrieb eines Rastertunnelmikroskop wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe schrittweise abgerastert. Dies bedeutet, dass eine Spitze über die Oberfläche fährt und den Tunnelstrom misst. Gesteuert wird die Spitze des Rastertunnelmikroskops mit einem Piezokristall. Dies ist ein Kristall, der seine Größe in Abhängigkeit von der angelegten Spannung variiert. Legt man von außen eine Spannung an, so werden die einzelnen Atome im Kristallgitter jeweils unterschiedlich angezogen, der Kristall bewegt sich.

Somit kann man auch die Spitze des Tunnelmikroskops steuern:



1.4 Arbeitsweise

Man unterscheidet zwei verschiedene Betriebsarten:

- **constant height mode:** Bei dieser Betriebsart wird die Spitze mit konstanter Höhe über die Probe gefahren und der Tunnelstrom gemessen, der exponentiell von der Entfernung der Spitze zur Probe abhängt.



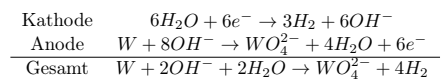
- **constant current mode:** Hier wird der Tunnelstrom immer konstant gehalten und die Höhe der Spitze mit Hilfe des Piezokristalls simultan nachreguliert.



Versuche, die Vor- und Nachteile der jeweiligen Betriebsarten herauszufinden.
Benenne Gründe, die für bzw. gegen eine Verwendung eines RTMs sprechen.
Was sollte man beim Betrieb eines RTMs beachten?

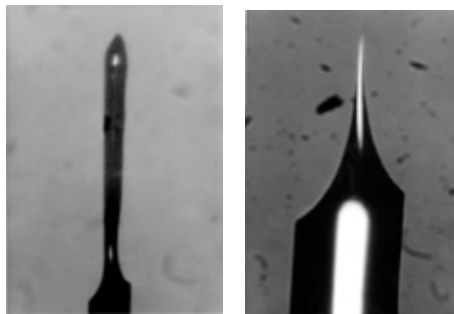
2 Spitzenpräparation

Um möglichst gute Aufnahmen zu erhalten ist es wichtig, eine sehr dünne Spitze zu verwenden. Idealerweise besteht die Spitze aus nur einem einzelnen Atom. Die Spitzen kann man auf unterschiedliche Art und Weise herstellen. Beispielsweise kann man einen dünnen Platin-Iridium Draht einfach auseinanderreißen. An der Rissstelle erhält man eine brauchbare Spitze. Jedoch ist die Anschaffung dieses Drahtes relativ teuer. Wesentlich billiger hingegen ist ein Wolfram-Draht, den auch wir verwenden. Hier wird der Draht abgeätzt. Dabei läuft der folgende chemische Elektrolysevorgang in Kalilauge ab²:



An der Oberfläche der Kalilauge nimmt der Draht am schnellsten ab, weshalb der Draht irgendwann unter seinem Eigengewicht abreißt. In diesem Moment kommt es zu einem sehr schnellen Stromabfall und der bisher abgelaufene Ätzprozess wird beendet, da ein weiteres Ätzen die Spitze nur wieder abrunden würde.

Die beiden folgenden Fotos zeigen eine Lichtmikroskopaufnahme einer erst unvollständig geätzten Spitze und schließlich einer guten Spitze:



FRAGE: Warum nimmt der Strom beim Ätzprozess permanent ab?

²Quelle: http://el.physik.uni-dortmund.de/hovel/hovel-Dateien/schaffhoefer_diplom.pdf

3 Messung der Spurbreite einer DVD

Im Folgenden soll nun die Spurbreite einer DVD sichtbar gemacht werden. Dazu nimmt man eine geätzte Spitze und schraubt diese in den Piezoscanner des RTMs.



Anschließend wird mit Hilfe der Grobjustierung die Spitze langsam Richtung Probe abgesenkt. Dabei ist sehr genau darauf zu achten, dass unter keinen Umständen die Spitze auf die Probe fährt, da diese sonst zerstört würde. Eine Feinjustierung kann mit Hilfe der Mikrometerschraube am hinteren Ende der Platte, auf der das RTM montiert ist, erfolgen.

Man senkt soweit ab, bis man auf dem Oszilloskop schließlich eine Änderung des fließenden Stromes bemerkt. Man regelt so lange nach, bis Potential Null anliegt. Man kann nun die Messung starten. Am Computer folgt dann auch noch eine Diskussion der Messung und schließlich ein 3D-Plot der Oberfläche.

Anbei noch eine Abbildung mit den exakten Daten eines DVD-Rohlings.



B.1 Massenangaben

In der folgenden Tabelle sind die Massenangaben der einzelnen Bestandteile aufgelistet [Mes06, Umschlaginnenseite]:

Name	Summenformel	Molare Masse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$
Eisen	Fe	55,85
Chlor	Cl	35,45
Wasserstoff	H	1,01
Sauerstoff	O	16,00
Kohlenstoff	C	12,01
Natrium	Na	23,00
Stickstoff	N	14,01
Wasser	H ₂ O	18,02
Eisen(II)chlorid (wasserfrei)	FeCl ₂	126,75
Eisen(II)chlorid (Tetrahydrat)	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	198,83
Eisen(III)chlorid (wasserfrei)	FeCl ₃	162,20
Eisen(III)chlorid (Hexahydrat)	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	270,32
Natriumhydroxid	NaOH	40,01
Ammoniumhydroxid	NH ₄ OH	35,06
Ölsäure	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,52
n-Decan	C ₁₀ H ₂₂	142,32
Tetramethylammoniumhydroxid	(CH ₄) ₄ NOH	91,18

B.2 Dilution stable water based magnetic fluids - United States Patent nach Khalafalla et al.

Im folgenden findet sich eine sinngemäße Übersetzung von Ausschnitten des United States Patents 4208294.

DILUTION STABLE WATER BASED MAGNETIC FLUIDS

B.2.1 Hintergrund der Erfindung

Die hier vorliegende Erfindung beschäftigt sich mit magnetischen Flüssigkeiten. Magnetische Flüssigkeiten sind Newtonsche Flüssigkeiten, die ihr Fließvermögen in Anwesenheit eines externen Magnetfelds behalten. Diese Flüssigkeiten setzen sich aus stabilen kolloidalen Suspensionen bestehend aus magnetischen Partikeln, die in Trägerflüssigkeiten wie Kohlenwasserstoffe (Kerosin, Heptan, etc.), Silikone, Wasser oder Fluorcarbone suspendiert sind, zusammen.

Während der Name „Ferrofluid“ dazu verwendet wurde, ein magnetisches Kolloid, in dem ein magnetisches, eisenhaltiges Material in gelöster Form vorliegt, zu kennzeichnen, wird [in diesem Dokument] der allgemeinere Name „Magnetisches Fluid“ bevorzugt, da solche Fluide auch aus anderen ferromagnetischen Partikeln außer Eisen, wie beispielsweise Nickel, Gadolinium und Dysprosium, bestehen können. Sie können auch andere ferrimagnetische Substanzen außer Magnetit Fe_3O_4 oder Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ enthalten. Beispiele hierfür sind die magnetischen Ferrite von Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer und Magnesium. Eine überdies hinausgehende Beschreibung von magnetischen Fluiden kann man in einem Artikel von S.E. KHALAFALLA, veröffentlicht in *Chemical Technology*, Volume 5, September 1975, auf den Seiten 540-546 und im dort enthaltenden Literaturverzeichnis finden.

Wenn man Magnetit für die Verwendung in magnetischen Fluiden herstellt, beginnt man üblicherweise mit einer Lösung von Eisen(II)- und Eisen(III)salzen in Wasser, aus der Magnetiteilchen ausgefällt werden. Dementsprechend ist die Herstellung eines wasser-basierten magnetischen Fluids wünschenswert. Verschiedene Methoden für die Herstellung von solchen wasserbasierten Systemen wurden vorgeschlagen. Bei einer Herstellungsmethode verwendet man beispielsweise Dodecylamat als Dispersionsmittel. Man kann dieses Material zwar zur Herstellung eines wasserbasierten magnetischen Fluides heranziehen, jedoch

ist dieses Fluid nicht lösungsstabil. Es würde eine Ausfällung stattfinden. Obwohl diese lösungsempfindlichen Fluide für einige Anwendungen nützlich sind, sind sie für andere Anwendungen, wie etwa Mineral-Erzaufbereitung, bei denen eine Auflösung stattfindet, unbrauchbar. Ein anderes wasserbasiertes System, das Petroleum-Sulfonate als Lösungsmittel verwendet ist im US Patent No. 4,019,994 beschrieben. Jedoch ist auch dieses Fluid nicht lösungsstabil.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, lösungsstabile, wasserbasierte magnetische Fluide zu liefern und weiter eine Methode zur Herstellung eines solchen anzubieten.

B.2.2 Kurze Zusammenfassung der Erfindung

(...)

B.2.3 Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

(...) Hierbei wird Magnetit - Fe_3O_4 - als magnetisches Material bevorzugt. Die Partikel sind von kolloidaler Größenordnung liegen, aber gewöhnlich unter 300 und vorzugsweise im Bereich von 80 bis 100 Å. Magnetit wird durch Ausfällung einer Lösung aus Eisen(II)- und Eisen(III)chlorid mit einem molaren Massenverhältnis von Eisen(II)- zu Eisen(III)chlorid von 1:2 gewonnen. Jedoch oxidiert in der Praxis Eisen(II)chlorid während der Herstellung, sodass man Eisen(II)chlorid in einem Überschussverhältnis zu dem ursprünglichen Verhältnis hinzugeben muss. So empfiehlt es sich, ein Verhältnis von Eisen(II)- zu Eisen(III)chlorid von mindestens 1,2:1 und vorzugsweise von 1,4:1 bis 1,6:1 zu verwenden.

Die Säuren, die für diese Erfindung nützlich sind, sind gerade, monocarbene Fettsäuren, die 10-15 Kohlenstoffatome besitzen. Laurinsäure (C_{12}) und Ficocerylsäure (C_{13}) ergeben das lösungsstabilste magnetische Fluid und werden daher bevorzugt. Perlagonsäure (C_9) und Fettsäuren, die acht oder weniger Kohlenstoffe besitzen, sowie Palmitinsäure (C_{16}) und Fettsäuren die 17 und mehr Kohlenstoffe besitzen, eignen sich nicht mehr, um ein stabiles magnetisches Fluid zu bilden.

Die magnetischen Partikel werden in Wasser mit dem sauren Dispersionsmittel dispergiert, um ein magnetisches Fluid in Übereinstimmung mit der Erfindung herzustellen. Die Menge der magnetischen Partikel, die man als Sättigungsmagnetisierung messen kann, kann stark variieren. Beispielsweise von etwa 80 bis 900 Gauss. Üblicherweise liegt sie im Bereich von 100 bis 400 Gauss. Die Dispergierung der magnetischen Partikel kann durch Erhitzen verbessert werden. Zum Beispiel ist bei Verwendung von Magnetit-Partikel und Dodecansäure

eine Erwärmung auf 150–200 °F (65–93 °C) für eine bis eineinhalb Minuten sinnvoll. Man verwendet die Säure in ausreichender Menge, um die magnetischen Partikel zu bedecken, da man so eine lösungsstabile Dispersion erhält. Während die Menge natürlich ein wenig von der verwendeten Säure und den magnetischen Partikeln abhängt, kann man generell sagen, dass mindestens 25 Gewichts% der Masse der magnetischen Partikel als Säuremenge angemessen sind. Zugabemengen über 80 Gewichts% sind normalerweise nicht nötig. In den meisten Fällen erhält man gute Resultate bei Zugabe von etwa 50 Gewichts%. Deshalb wird ein Wertebereich von etwa 30-70 Gewichts% empfohlen.

Wie zuvor erwähnt, sind die Magnetitpartikel vorzugsweise von der Ausfällung einer wässrigen Lösung entstanden. Diese Fällung sollte mit Ammoniumhydroxid durchgeführt werden. Auch andere Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, können verwendet werden, jedoch nimmt die Viskosität des Fluides auf Grund von Seifenbildung zu. Wegen der generell schlechten Wasser-Lösbarkeit des sauren Dispergierungsmittels wird ein Fällungsmittel, wie etwa Ammoniumhydroxid, zur Fällung der Eisensalze in einer wässrigen Lösung verwendet. Dabei wird die Lauge in einem Überschuss zu der theoretisch benötigten Menge hinzugegeben. (...) Zum Beispiel ist bei der Verwendung von Dodecansäure und Magnetitpartikeln ein Überschuss an Ammoniumhydroxid von mindestens 73% im Vergleich zur theoretischen Fällungsmittelmenge optimal.

Nach der Fällung wird der magnetische Niederschlag mit wässrigem Ammoniumhydroxid gewaschen. Es wird empfohlen, den Niederschlag ausreichend oft zu waschen, um einen beträchtlichen Anteil des Chlorids zu entfernen, da ein hoher Chlorid-Ionen Gehalt zu einem qualitativ schlechten magnetischen Fluid führt.

Die Erfindung wird an den nun folgenden Beispielen illustriert.

Beispiel 1

Ein wasser-basiertes magnetisches Fluid, das mit Dodecylamin stabilisiert wird, kann mit folgender Methode hergestellt werden. Die Eisensalze $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12 g) und $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (24 g) werden je in 50 ml Wasser gelöst. Diese Lösungen werden dann in einem 600 ml Becher vermischt und unter Rühren wird 50 ml Ammoniumhydroxid (spezifische Dichte von 0,9) hinzugegeben. Der Becher mit dem (...) resultierenden Niederschlag wird anschließend auf einen Permanentmagneten gestellt, um die Sedimentierung zu beschleunigen. Nach einer Verweildauer von 5 Minuten wird die klare Salzlösung abdekantiert. Der Niederschlag wird dann mit einer Lösung aus 5 ml Ammoniumhydroxid und 95 ml Wasser gewaschen. Diese Mischung wird dann ebenfalls wieder für 5 Minuten auf einen Perma-

B Ferrofluid

nentmagneten gestellt, bevor die entstandene klare Lösung erneut abdekantiert wird. Dem Niederschlag wird hierauf 4 g Dodecylamin hinzugefügt und die Suspension für 4 Minuten unter ständigem Rühren erhitzt. Zum Erhitzen der Lösung verwendet man eine 750 Watt Labor-Heizplatte bei voller Leistung. Anschließend füllt man den Niederschlag mit Wasser auf 50 ml Endvolumen auf. Das resultierende magnetische Fluid hat eine Sättigungsmagnetisierung von 200 Gauss.

Die Verdünnung des Fluides mit der 25-fachen Menge seines Volumens mit Wasser führt zur Ausfällung. Vor diesem Ausfällungspunkt nimmt die Sättigungsmagnetisierung als lineare Funktion vom Verdünnungsgrad ab. Obwohl dieser Ausflockungsprozess mit Hilfe einer Dispersionsflüssigkeit reduziert werden kann, sind Anstrengungen, das ausgeflockte Magnetit zu redispergieren, erfolglos.

Beispiel 2

Diese Herstellungsvariante folgt der Methode aus Beispiel 1, außer, dass man Dodecylamin durch Laurinsäure ersetzt. Eisen(II)chlorid $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (12 g) und Eisen(III)chlorid $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (24 g) werden je in 50 ml Wasser gelöst und dann in einem 600 ml Becher vermischt. Damit sich ein Niederschlag bildet, wird konzentriertes Ammoniumhydroxid (50 ml) unter ständigem Rühren der Eisensalzlösung hinzugefügt. Der Becher wird dann für 5 Minuten auf einen Permanentmagneten gestellt und die klare Salzlösung wird abdekantiert. Der Niederschlag wird schließlich unter Verwendung einer Lösung aus Ammoniumhydroxid (5 ml) und Wasser (95 ml) ausgewaschen. Dieses Gemisch wird dann wieder für 5 Minuten auf den Magneten gestellt und die klare Lösung abdekantiert. Man gibt dem Niederschlag Dodecansäure (4,8 g) hinzu, woraufhin das Ganze wieder auf eine 750 Watt Laborheizplatte unter maximaler Last für 1,5 Minuten gestellt wird. Anschließend wird erneut Wasser zugegeben, bis man ein Endvolumen von 50 ml erreicht hat. Dieses Herstellungsverfahren liefert ein magnetisches Fluid auf Wasserbasis mit einer Sättigungsmagnetisierung von 200 Gauss. Dieses magnetische Fluid kann in Wasser bis zu einem Verhältnis von 50:1 verdünnt werden, ohne dass eine Ausflockung stattfindet.

Beispiel 3

Bei Beispiel 3 verfolgt man ebenso die Herstellungsweise von Beispiel 2, jedoch wird die in 2 verwendete Säure durch die in der Tabelle veranschaulichten Säuren ersetzt. In einer weiteren Spalte sind die Resultate festgehalten.

B.2 Dilution stable water based magnetic fluids - United States Patent nach Khalafalla et al.

Länge	Formel	Resultat
C_n		
C_9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	magnetisches Fluid wird nicht geformt
C_{10}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	lösungsstabil
C_{11}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	lösungsstabiler
C_{12}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	am lösungsstabilsten
C_{13}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	am lösungsstabilsten
C_{14}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	lösungsstabiler
C_{15}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	lösungsstabil
C_{16}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	magnetisches Fluid wird nicht geformt

Tab. B.1: Einfluss der Länge der Säure (gekürzt im Vgl. zum Original)

Beispiel 4

(...)

[In diesem Beispiel wird in einer ganzen Versuchsreihe die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Erwärmungszeit ausgemessen. Der restliche Herstellungsprozess erfolgt analog zu Beispiel 2.]

Versuch	Erwärmungszeit [min]	Sättigungsmagnetisierung [Gauss]
A	0,5	120
B	1,0	175
C	1,5	200
D	2,0	190
E	2,5	170

Tab. B.2: Einfluss der Erwärmungszeit

Aus den Daten ist ersichtlich, dass Erwärmung die Zersetzung der Dodecan-Säure fördert. Erwärmt man weniger wird die Flüssigkeit schlammförmig und hat eine relativ hohe Viskosität sowie einen geringen Magnetisierungsgrad. Langwierige Erwärmungsprozesse lassen Schaum entstehen, der eine entgegengesetzte Auswirkung auf die Magnetisierung hat. Die besten Resultate erhält man, wenn die Erwärmung so förderlich ist, dass man eine maximale Lösbarkeit des sauren Dispersionsmediums erhält, ohne dabei überschüssigen Schaum

B Ferrofluid

zu verursachen.

Nach einer sehr langen Erwärmungszeit lässt das Schäumen nach und ein kaugummiähnlicher Festkörper entsteht, der letztendlich aus der Suspension ausfällt. Diese Feststoffe können durch Hinzufügen von 5%iger Ammonium-Lösung und Erwärmen redispergiert werden. Es entsteht also ein „instant“-magnetisches Fluid. Diese Einfachheit der Herstellung eines instant-magnetischen Fluids ist eine der Hauptfortschritte die auf die Verwendung der aktuellen sauren Lösungsmittel zurückzuführen ist.

Beispiel 5

Wie oben erwähnt, ist ein Dispersionsmedium wie Dodecansäure nur sehr schlecht in Wasser lösbar. Dementsprechend wird das Fällungsmittel in einem Überschuss zur theoretisch errechneten Menge hinzugegeben, um mit dem Dispersionsmedium ein lösbares Salz zu formen. Dies wird im folgenden Beispiel gezeigt, das sich an Beispiel 2 unter der Verwendung von Dodecansäure und einer festen Erwärmungszeit von 1,5 Minuten orientiert.

Versuch	Menge des hinzugegebenen Ammoniumhydroxid [ml]	Sättigungsmagnetisierung [Gauss]
A	35	15
B	40	110
C	45	190
D	50	200
E	55	190
F	60	185

Tab. B.3: Einfluss der Ammoniumhydroxidmenge

Die benötigte stöchiometrische Menge wäre 26 ml. Die Daten zeigen aber, dass die Magnetisierung steil ansteigt, wenn die Menge des Fällungsmittels einen Überschuss von 70% zum stöchiometrischen Verhältnis beträgt und sich danach nicht mehr dramatisch ändert.

Beispiel 6

Es wird eine weitere Versuchsreihe, wie in Beispiel 2 mit Dodecansäure, 1,5 Minuten Erwärmung und 50 ml Ammoniumhydroxid durchgeführt. Der Niederschlag wird jedoch mit

B.2 Dilution stable water based magnetic fluids - United States Patent nach Khalafalla et al.

unterschiedlichen Mengen Wasser mit 5 Volumen% konzentriertem Ammoniumhydroxid gewaschen. Der Waschprozess ist wichtig, um die Cl^- -Ionen zu entfernen, die in das System durch Auflösen der Eisenchlorid-Salze hinzugefügt wurden, da die störenden Chlorid-Ionen zu einer schwächeren Qualität des magnetischen Fluides führen würden. Die vorliegenden Daten zeigen in diesem Beispiel, dass der Einfluss der Chloridionen ab Verwendung eines Waschungsvolumens von 75 ml wesentlich abnimmt.

Versuchsnummer	Menge der Waschflüssigkeit [ml]	Sättigungsmagnetisierung [Gauss]
A	50	165
B	75	190
C	100	200
D	125	195
E	150	200

Tab. B.4: Einfluss der Menge der Waschflüssigkeit

Im Gegensatz zu dem Beispiel, in dem Dodecylamin verwendet wurde, wird deutlich, dass die Anwesenheit von Chlorid-Ionen nicht unerlässlich, um gute magnetische Fluiddispersionen unter Verwendung der aktuellen Säuren herzustellen.

Beispiel 7

Es wird eine Testreihe durchgeführt, um die optimale Menge von Dodecansäure zu bestimmen, die benötigt wird, um 11,5 g Magnetit zu dispergieren und um so 50 ml magnetisches Fluid auf Wasserbasis zu bekommen. Die Menge der Dodecan-Säure wird während der Erwärmungszeit von 3,5 bis 5,5 g variiert, während die Menge von Ammoniumhydroxid und das Volumen der Waschflüssigkeit so konstant gehalten werden, dass sie zu maximaler Sättigungsmagnetisierung (wie aus den Beispielen 4, 5 und 6 bekannt) führen. Folgende Resultate kamen zum Vorschein:

Es ist offensichtlich, dass die minimale Menge mit den anderen Säuren auf diese Weise bestimmt werden kann und dass die optimalen Parameter für andere Säuren analog zu den Beispielen 4, 5 und 6 ausgemessen werden können.

(...)

Versuchsnummer	Menge der Säure [g]	Sättigungsmagnetisierung [Gauss]
A	3,5	25
B	4,0	150
C	4,5	180
D	4,75	190
E	5,0	185
F	5,5	190

Tab. B.5: Einfluss der Säuremenge

B.3 Production of magnetic fluids by peptization techniques - United States Patent nach Reimers et al.

Im folgenden findet sich eine sinngemäße Übersetzung von Ausschnitten des United States Patents 3843540.

...

B.3.1 Hintergrund der Erfindung

...

B.3.2 Zusammenfassung der Erfindung

Hier werden magnetische Flüssigkeiten durch Fällung von ferromagnetischen Eisenoxid-Partikeln hergestellt, die mit einer adsorbierten Schicht eines Dispergierungsmittels überzogen werden und in einer nicht-wässrigen Flüssigkeit gelöst werden. Während sich die Teilchen in einer wässrigen Lösung befinden, werden sie mit einem wasserlöslichen Dispergierungsmittel bedeckt, das durch Wärme in eine nicht-wasserlösliche Form zersetzt werden kann. Nachdem die Partikel bedeckt wurden, wird die Temperatur der wässrigen Lösung erhöht, um das Dispergierungsmittel so in seine nicht-wasserlösliche Form zu zersetzen. Dies verursacht eine Eindickung der mit Dispergierungsmittel eingehüllten magnetischen Teilchen zu einer kaugummiähnlichen Masse. Diese Paste kann dann von Wasser getrennt und mit jeder nicht-wässrigen Flüssigkeit, die in einem Dispersionsmittel in seiner nicht-wasser löslichen Form lösbar ist, dispergiert werden. Die erhaltene magnetische Flüssigkeit ist eine stabile, kolloidale Suspension aus ferromagnetischen Partikeln.

Alternativ kann das nicht-wässrige Medium, also die Trägerflüssigkeit, auch in die wässrige Suspension entweder zusammen mit dem Dispergierungsmittel oder nach dessen Zuführung hinzugegeben werden, um direkt ein magnetisches Fluid zu bilden. Die magnetische Flüssigkeit kann dann von der wässrigen Phase abdekantiert werden. Zusätzlich wird sie noch erhitzt, um eingeschlossenes Wasser zu verdampfen. Bevorzugte Dispersionsmittel sind langkettige Fettsäuren. Diese Säuren sind zwar als Ammonium-Salze wasserlöslich, zersetzen sich aber bei mittelmäßigen Temperaturen zu einer Säureform, die nicht mehr

wasserlöslich ist. Bevorzugte Trägerflüssigkeiten beinhalten generell Kohlenwasserstoffe, bzw. genauer gesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem mittleren Siedetemperaturbereich. (...)

B.3.3 Detaillierte Beschreibung

Die spezielle Beschreibung erfolgt mit Verweis auf die folgenden Grafiken, bei denen

- **Abb. 1** die Magnetisierungskurve, die typisch für unsere Fluide ist, zeigt.
- **Abb. 2** die Hystereseurve einer flüssigen Suspension von Magnetteilchen darstellt.
- **Abb. 3** ein Ablaufschemata zur Herstellung von magnetischen Flüssigkeiten zeigt.
- **Abb. 4** ein anderes Ausführungsschema zeigt
- **Bild 5** den Ausführungsprozess, bei dem magnetische Paste, oder ein Konzentrat einer magnetischen Flüssigkeit entsteht, veranschaulicht

Traditionellerweise wurden Ferrofluide durch langwierige Mühlprozesse von kleinstmöglichem Magnetit hergestellt. Um diese kleinsten Teilchen herzustellen, gehen wir jedoch umgekehrt vor. Anstatt große Teilchen kleinzumahlen, beginnen wir auf molekularer Größenebene und lassen die Partikel bis zur gewünschten Kolloidgröße anwachsen. Es ist bekannt, dass hydratisierte Eisenoxid-Partikel kolloidaler Größenordnung geformt werden können, wenn wässrige Lösungen aus Eisensalzen schnell mit Basen wie etwa Natrium oder Ammoniumhydroxid neutralisiert werden. In der Literatur zur anorganischen Chemie finden sich viele Beiträge, die Wachstum und Festwerden von kolloidalen Niederschlägen, die am Ende aus Flüssigkeiten ohne Verluste abgefiltert werden können, thematisieren. In unserem Prozess verfolgen wir völlig andere Ziele: Wir halten den „*Status quo*“, also den Ist-Zustand, der kolloidalen Partikel solange aufrecht, bis sie im gewünschten Dispersionsmedium gelöst werden.

Bei der gravimetrischen Bestimmung von Eisen, versucht der analytische Chemiker die Bildung eines Kolloides zu verhindern. Deshalb trifft er Vorsichtsmaßnahmen, wie etwa die Dispergierung langsam zu beginnen, um sicher zu gehen, dass sich nicht zu viele Kolloidteilchen bilden. Auf diese Art kann jeder Partikelkern relativ groß werden, und so einen kristallinen Niederschlag bilden, welcher sich leicht filtern lässt. Die Geschwindigkeit der Kristallisation und folglich die Anzahl der Partikel, die in einem gegebenen System geformt werden können, kann auf bestimmte Weise, nämlich abhängig von der Art wie die

B.3 Production of magnetic fluids by peptization techniques - United States Patent nach Reimers et al.

Reaktanten gemischt werden, kontrolliert werden. Die Anzahl der Teilchen, die gebildet werden, ist eine Funktion der Menge, bei der die Eisenkonzentration in einer Lösung den Gleichgewichtswert zum Zeitpunkt der Niederfällung überschreiten. Wenn die Niederfällung so gestaltet ist, dass sie sehr langsam abläuft, ist es zumindest theoretisch möglich, einen einzigen Kristall zu erhalten.

Hier arbeiten wir aber absichtlich konträr zu den Ratschlägen, die von den analytischen Chemikern gegeben werden. Wir fällen die Eisenhydroxide schnell, unter deutlich überhöhter Übersättigung und bevorzugt bei Zimmertemperatur oder darunter. Auch vermeiden wir die Agglomeration der kolloidalen Partikel, die eine gelantineartige Masse oder Gel bilden würden, sodass die einzelnen Partikel kolloidaler Größenordnung in eine stabile kolloide Suspension in ein Trägermedium übergeführt werden können.

Ähnlich wie bei magnetischen Flüssigkeiten, die durch Mühlprozesse entstanden sind, besteht unser magnetisches Fluid aus drei Basiskomponenten: aus Magnetitpartikeln von kolloidaler Größenordnung, einem Dispersionsmittel, das die einzelnen Magnetitpartikel bedeckt, und einer Trägerflüssigkeit, die mit dem Dispersionsmedium kompatibel ist. Unsere Herstellungsmethode beinhaltet die folgenden Stufen:

1. Ausfällung einer wässrigen Suspension von Eisen(II)-Eisen(III)-Oxid Partikeln kolloidaler Größe durch eine schnelle Neutralisation der gemischten Eisen(II)-Eisen(III)-Salzlösung durch Hinzufügen einer relativ starken Base
2. Bedeckung der ausgefallenen Eisen(II)-Eisen(III)-Oxid Partikel mit einem Dispersionsmedium in einer wässrigen Phase
3. Extrahierung der mit dem Dispersionsmittel bedeckten Oxidpartikel aus der wässrigen Phase in eine andere Flüssigkeit, mit dem Ziel eine peptisierte, stabile kolloidale Suspension von Magnetitpartikel in einem flüssigen Trägermedium zu bilden.

Der erste Schritt ist sehr gut bekannt. Die Niederfällung kann durch Verwendung einer beliebigen starken Base erfolgen, jedoch ist Ammoniumhydroxid sehr empfehlenswert. Brauchbare Dispersionsmittel, die bei Schritt 2 nützlich sind, müssen verschiedene Kriterien erfüllen: Sie müssen eine adsorbierende Bedeckung auf der Oberfläche jeden Magnetit-Partikels bilden, die ausreicht, um die Anziehungskräfte zwischen den Partikeln zu überwinden, andernfalls würden diese zusammenflocken; sie müssen weiterhin mit einem Kation reagieren, um ein wasserlösliches Salz oder eine wasserlösliche Seife zu bilden. Das Dispersionsmittel muss sich außerdem bei relativ moderaten Temperaturen zersetzen, um eine wasserunlösliche Überdeckung jedes Magnetit-Teilchens zu erhalten.

All diese Kriterien werden durch eine Vielzahl von organischen Präparaten, die eine Carboxyl-Gruppe COOH besitzen, erfüllt. Eine bevorzugte Gruppe dieser Dispergierungsmittel sind Fettsäuren. Es wird eine Auswahl aus Fettsäuren mit ungefähr 18 Kohlenstoffatomen empfohlen. Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure liefern beispielsweise exzellente Ergebnisse und sind ausreichend sowie kostengünstig verfügbar. Es ist nicht notwendig, reine Präparate zu verwenden. Mischungen aus Fettsäuren und anderen Präparaten, die die Carboxylgruppe enthalten, sind schon in Form von Tall-Ölen, die durch einen Kraft-Papier Prozess hergestellt werden, verfügbar. Die Abfallprodukte dieser Öle können - manchmal sogar bevorzugterweise - als Dispersionsmittel in unserem Prozess verwendet werden.

Fettsäuren und ähnliche Präparate sind wasserunlöslich. Jedoch formen diese ein Salz oder eine Seife, mit etwa Ammonium oder Natrium, die hingegen wasserlöslich sind. Natrium-Salze oder Seifen sind relativ temperaturstabil und generell nutzlos für unsere Zwecke. Ammonium-Salze oder Seifen haben hingegen eine viel schlechtere Temperaturstabilität und werden deshalb stark bevorzugt. Ammonium Oleat (Salz der Ölsäure) zersetzt sich beispielsweise schon bei rund 78 °C durch Freisetzung von gasförmigem Ammoniak.

Nach der Ausfällung der kolloidalen Suspension der Eisenpartikel wird unter Erwärmung ein Dispersionsmittel zugefügt. Es wird geraten, das Dispersionsmittel der wässrigen Phase bei einer Temperatur von über 70 °C zuzuführen. Das Dispersionsmittel muss zu diesem Produktionsschritt in Form von wasserlöslichem Ammoniumsalz vorliegen. Wenn die Niederfällung mit einem Überschuss an Ammoniumhydroxid durchgeführt wird, was wir empfehlen, wird das Dispersionsmittel durch Reaktion mit dem Überschuss an Ammoniumhydroxid, das in der Lösung enthalten ist, ein korrespondierendes Ammoniumsalz bilden. Falls man jedoch eine andere Base, wie etwa Natriumhydroxid für den Niederfällungsprozess verwendet, muss die überschüssige Base vom Schlamm aus den niedergefallten Eisenoxiden entfernt werden und das Ammoniumhydroxid muss vor oder gleichzeitig mit dem Dispergierungsmittel hinzugegeben werden. Alternativ kann man auch das Dispergierungsmittel in ammonisierter Form hinzugeben, wie beispielsweise als Ammoniumoleat. Jedoch wird bei diesem Herstellungsschritt vorzugsweise mit einem Überschuss an Ammonium-Ionen in der Lösung gearbeitet.

Das ammonisierte Dispersionsmittel wird von der Oberfläche der Oxidpartikel adsorbiert, voraussichtlich als eine monomolekulare Schicht. Es folgt eine Erwärmung des Reaktionsgemisches auf einen Temperaturbereich, der höher als die Zersetzungstemperatur des ammonisierten Dispergierungsmittels ist. Bei diesen Temperaturen, die generell im Bereich von 70 °C bis 100 °C liegen, entsteht durch die Zersetzung des ammonisierten Disper-

B.3 Production of magnetic fluids by peptization techniques - United States Patent nach Reimers et al.

gierungsmittels Ammoniak, welches gasförmig aus der der Lösung entweicht und so die Zersetzungsreaktion vollständig ablaufen lässt. Es ergibt sich eine Suspension von Eisenoxidteilchen, die einzeln mit einer Schicht aus Dispergierungsmittel bedeckt sind. Wenn man beispielsweise Ölsäure als Dispergierungsmittel verwendet, entsteht in einer Reaktion mit Ammoniumhydroxid Ammoniumoleat, das in dem niedergefallenen Eisenoxidschlamm enthalten ist. Die Eisenoxidteilchen werden mit Ammoniumoleat bedeckt und bei weiterer Erwärmung zersetzt sich das Ammoniumoleat unter Freisetzung von Ammoniakgas, was die Teilchenbedeckung in eine Ölsäureschicht transformiert.

Wenn sich das Dispergierungsmittel zersetzt, findet eine Gerinnung der einzelnen überdeckten Partikel statt und es bildet sich eine wachsähnliche Paste, welche dazu neigt, sich von Wasser zu trennen. Diese wachsähnliche Masse [...] ist ein Konzentrat eines magnetischen Fluids, welches, nach Entfernung des Restwassers, unter Beimischung eines nicht-wässrigen flüssigen Trägers, der jedoch Löslichkeit in dem Dispergierungsmittel zeigt, ein magnetisches Fluid bildet. Eine große Vielfalt an flüssigen Trägern oder magnetischen, flüssigen Medien kann verwendet werden. Diese schließt die Gruppe der [...] Kohlenwasserstoffe, Silikonöle, viele Fluorkohlenstoffe und ähnliche Präparate mit ein. Kohlenwasserstoffe werden aber generell als Trägerflüssigkeit bevorzugt, da sie die Eigenschaften Dispersionsmittel-Kompatibilität, Wasserunvermischbarkeit, geringe Viskosität und gute Wirtschaftlichkeit, die wichtig für die meisten Anwendungen von magnetischen Flüssigkeiten sind, vereinen. Mitten unter den Kohlenwasserstoffen, sind Flüssigkeiten mit mittlerem Siedepunktbereich, wie beispielsweise Kerosin und Brennstofföle, welche als Trägerflüssigkeiten für magnetische Fluide in Abscheidungsprozessen besonders passend sind.

Statt ein Dispergierungsmittel alleinig zu der Eisenoxidsuspension zu geben, kann das Dispergierungsmittel auch in einer Mischung mit dem flüssigen Trägermedium hinzugefügt werden. Bei dieser Durchführungsform werden die Eisenoxidpartikel von der wässrigen Phase in eine Trägerflüssigkeitsphase extrahiert, wenn sich das ammonisierte Dispergierungsmittel zersetzt. Wenn die Zersetzung komplett ist, bildet sich ein zwei-Phasen-System; eine wässrige Phase, die Ammoniumsalze der verwendeten Eisenverbindungen enthält, sowie eine nichtwässrige magnetische Phase. Diese zwei Phasen können dann durch Absetzung und Dekantierung getrennt werden, um das magnetische Fluid zu erhalten.

Die Eisensalze, die als unbehandelte Materialien für unseren Prozess verwendet werden, müssen wasserlöslich sein. Bevorzugte Salze sind wegen ihrer Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit Chloride und Sulfate. Die Anwesenheit anderer Metallionen, wie Mangan, Chrom, Nickel und Kupfer ist nicht schädlich, wenn sie in relativ geringer Anzahl vorliegen. (...)

Die Konzentration der magnetischen Eisenoxide in den magnetischen Flüssigkeiten kann je nach gewünschtem Verwendungszweck variiert werden. Wenn die Magnetitkonzentration zunimmt, nehmen folglich auch die Sättigungsmagnetisierung, Viskosität und spezifische Dichte zu. Für die meisten Verwendungszwecke sind magnetische Flüssigkeiten mit einer Magnetitkonzentration von 5 bis etwa 50 g Magnetit auf 100 ml Flüssigkeit befriedigend. Ein magnetisches Fluid, das beispielsweise 5 g Magnetit auf 100 ml Flüssigkeit enthält, zeigt eine Sättigungsmagnetisierung von etwa 40 bis 45 Gauss, während ein Fluid mit 50 g Magnetit auf 100 ml Flüssigkeit eine Sättigungsmagnetisierung von etwa 425 Gauss aufweist. Die Viskosität und die spezifische Dichte können in eingeschränktem Maße auch unabhängig von der Magnetitkonzentration durch geeignete Wahl von Trägerflüssigkeiten oder Medien variiert werden.

Die Menge des Dispergierungsmittels, die benötigt wird, ist nicht sensitiv, solange so viel hinzugegeben wird, dass alle magnetischen Partikel bedeckt sind, um ein Verklumpen zu verhindern. Überschüssiges Dispersionsmittel löst sich lediglich in der Trägerflüssigkeit, ein großer Überschuss ist jedoch unerwünscht, da dadurch die Viskosität des erzeugten magnetischen Fluides zunimmt. Auch ein Verklumpen der magnetischen Teilchen kann durch einen solchen Überschuss zustande kommen. Gewichtsmäßig ist ein Dispersionsmittel im Bereich von 0,05 bis 0,75 Gramm pro Gramm Magnetit ausreichend. In den meisten Fällen bevorzugen wir ein magnetisches Fluid, das etwa 0,1 bis 0,5 Gramm Dispersionsmittel pro Gramm Magnetit besitzt.

(...)

Das Ablaufdiagramm Bild 3 zeigt eine Herstellungsvariante für ein magnetisches Fluid. Ein Becherglas 10, vorzugsweise mit einem Rührer ausgestattet 11 wird dazu verwendet, um eine schnell ablaufende Fällungsreaktion zu erhalten. Eisen(II)Salz 12 und Eisen(III)salz 13, beide in gelöster Form und in einem molaren Verhältnis von etwa 1:2, werden in das Becherglas 10 gegeben, wo sie in einem Überschuss von Ammoniumhydroxid, das eingeleitet wurde 14, niedergefällt werden. Diese Ausfällung muss schnell in einem Überschuss aus Ammoniumhydroxid durchgeführt werden, um ein Maximum an hydratisierten Eisenoxidpartikeln von kolloidaler Größenordnung zu erhalten. Vorzugsweise findet diese Reaktion maximal bei Zimmertemperatur statt, um ein Festwerden oder zu starkes Anwachsen der Partikel zu vermeiden.

Der Schlamm aus sehr feinen zerteilten Oxidpartikeln wird dann mit einer Leitung 15 in ein zweites Becherglas 16 transferiert, das ebenfalls mit einem Rührer ausgestattet ist 17. Ein Dispersionmedium 18, wie etwa Ölsäure und ein Lösungsmittel 19, wie etwa Kerosin,

B.3 Production of magnetic fluids by peptization techniques - United States Patent nach Reimers et al.

werden in das Becherglas *16* hinzugegeben und mit dem wässrigen Schlamm *15* vermischt. Es ist wichtig zu beachten, dass der Schlamm oder die Suspension *15* ausreichend Ammoniumhydroxid enthält, um vollständig mit dem Dispergierungsmittel *18* reagieren zu können und so eine Ammoniak-Seife zu formen. Alternativ kann das Dispersionsmittel *18* mit Ammoniumhydroxid vorreagieren. Dann kann in diesem Fall der Ammoniumhydroxidgehalt des Schlammes *15* soweit reduziert werden, dass er nur knapp über dem stöchiometrischen Verhältnis liegt, das für die Niederfällung der gemischten Eisensalze notwendig ist.

Das Dispergierungsmittel hat die Funktion, die einzelnen Eisenoxidpartikel zu bedecken und so weitere Verklumpung und weiteres Anwachsen der Partikel zu verhindern. Da das ammonisierte Dispersionsmittel wasserlöslich ist, findet die Bedeckung erstrangig in der wässrigen Phase statt. Die kombinierten Reaktanten im Becherglas *16* werden, vorzugsweise sehr schnell auf eine Temperatur, die über der Zersetzungstemperatur des ammonisierten Dispergierungsmittels liegt, erhitzt. Generell liegt diese Temperatur über 75°C . Beispielsweise zersetzt sich Ammoniumoleat bei einer Temperatur von 78°C , bzw. wenn man Ölsäure als Dispersionsmittel verwendet, muss das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von mind. 80°C erwärmt werden, besser sogar auf 90°C . Das Erwärmen zersetzt das ammonisierte Dispersionsmittel und setzt Ammoniak frei, welches aus der Lösung, die immer noch mit Ammoniak im Schlamm *15* übersättigt ist, entweicht, und dann vom Becherglas *16* abgezogen wird *20*. Das Ammoniak kann durch Einleiten in Wasser zurückgewonnen werden.

Die Zersetzung des ammonisierten Dispergierungsmittels hat drastische Auswirkungen auf seine Lösungseigenschaften. Denn das Dispergierungsmittel ist nicht mehr wasserlöslich, aber löslich in Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Flüssigkeiten. Daher findet ein Transfer von dispersionsmittelbedeckten Eisenoxidpartikeln von der wässrigen Phase in die Lösungsmittelphase statt. (...)

Zu diesem Zeitpunkt enthält das im Becherglas *16* befindliche Reaktionsgemisch eine Suspension von dispersionsmittelbedeckten Magnetitpartikeln kolloidaler Größenordnung in einer löslichen Phase und wässrige Salzlösung wie im zweiten Schritt. Die gemischten Phasen werden über eine Leitung *21* in ein Separationsbecherglas *22* gegeben, wo sich die Phasen trennen dürfen. Die obere Phase *23* enthält normalerweise die Magnetitsuspension in einem Lösungsmittel, da die meisten Lösungsmittel, die wir verwenden, eine Dichte von kleiner als 1 haben. Die untere Phase *24* enthält eine wässrige Salzlösung, die abgesondert werden kann *25* oder zur Wiedergewinnung des beinhalteten Salz verdampft werden kann. Über eine Leitung *26* wird die obere Phase zu einem Erwärmer geleitet *27*, wo die

Temperatur der magnetischen Flüssigkeit, die immer noch kleine Mengen an eingeschlossenem und gelöstem Salz und Wasser enthält, erhöht wird um die finale Dehydrierung zu erleichtern. Diese erwärmte Mixtur wird dann 28 zu einem magnetischen Dekantierer 29 gegeben. Ein lokal beschränktes magnetisches Feld wird an einer Seite des Dekantierers 29 mit Hilfe eines Permanent-oder Elektromagnets 30 angebracht. (...)Das Wasser und das Salz werden vom Dekantierer abgeschüttet 33.

Beispiel 1

Es wurde eine Herstellungsvariante für die Herstellung von kleinen Mengen an magnetischen Fluiden mit reproduzierbaren Eigenschaften entwickelt. Folgend ein „Rezept“, das durch einfache Apparaturen und offene Glasbecher durchgeführt werden kann.

Löse 0,09 mol Eisen(III)chlorid und 0,06 mol Eisen(II)chlorid in 50 ml destilliertem Wasser. Beachte, dass das molare Verhältnis von Eisen(III) zu Eisen(II)ionen (3 zu 2) geringer ist als das Verhältnis in Magnetit (2 zu 1). Dies liegt daran, dass während der Reaktion einige Eisen(II)ionen zu Eisen(III)ionen oxidieren, wenn die Reaktion in offenen Bechergläsern abläuft. Füge dann langsam unter Rühren 50 ml konzentriertes Ammoniumhydroxid (28%) hinzu, um einen Niederschlag von Eisenhydroxiden zu bekommen. Erwärme die Mixtur auf 95 °C und füge unter heftigem Rühren 50 ml Fisher geruchlos Kerosin und 5 ml Mallinkrodt U.S.P. Ölsäure hinzu. Wenn man die Erwärmung weiter fort setzt, wird eine deutliche Phasentrennung zwischen der wässrigen und organischen Phase auftreten.

Die wässrige Phase wird mit einer Pipette entfernt. Dies reduziert die Erwärmungszeit, die nötig wäre, um Restwasser zu entfernen, und auch so wird der größte Teil des Ammoniumchloridrestes entfernt. Man erwärmt nun so lange, bis das Wasser verdampft ist, wobei die organische Phase bis zu 130 °C erwärmt werden kann.

Nun wird das Fluid auf Zimmertemperatur abgekühlt und umgefüllt. Es wird nun Kerosin hinzugefügt, bis man ein finales Volumen von 55 ml erhält. Dies kompensiert den Kerosinverlust, der durch den Erwärmungsprozess entstanden ist. Anschließend wird das Fluid mit dem Whatman No. 31 Filterpapier vakuumgefiltert, zu große Partikel (falls vorhanden) werden von dem Fluid mit einem Magneten entfernt.

Ein Fluid, das auf diese Weise hergestellt wurde, hat die folgenden Eigenschaften:

1. eine Sättigungsmagnetisierung von 140 Gauss bei einem angelegten Feld von 7000 Oersteds ($= \frac{\text{A}}{\text{m}}$)

B.3 Production of magnetic fluids by peptization techniques - United States Patent nach Reimers et al.

2. eine spezifische Dichte von $0,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
3. eine Viskosität von $0,223 \text{ Poise} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}\cdot\text{s}}\right)$, gemessen mit einem Kapillarviskosimeter vom Typ Ostwald bei 25°C

...

Beispiel 4

In diesem Beispiel werden $0,2 \text{ mol FeCl}_3 \bullet 6 \text{ H}_2\text{O}$ und $0,1 \text{ mol FeCl}_2 \bullet 4 \text{ H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst und mit einem Überschuss an Ammoniumhydroxid niedergefällt. Es wird soweit Wasser abdekantiert, bis das Volumen des wässrigen Niederschlags 200 ml beträgt. In einem Edelstahlbecher werden nun 200 ml Kerosin mit 2% Ölsäure auf 110°C erwärmt. Das Becherglas wird mit einer Kanüle ausgestattet, um die Entfernung von Wasser zu vereinfachen.

In diesem Beispiel wird die wässrige magnetische Suspension einfach in kleinen Mengen in das erhitzte Kerosin gegeben. Die Niederfällung des magnetischen Materials erfolgt wie in Beispiel 2. Da das Restwasser, das nicht verdampft wurde, schwerer ist als das kerosinhalige Trägerfluid, lässt man es auf den Boden des Becherglases absetzen und lässt dieses dann ab.

Nachdem das gesamte magnetische Material hinzugegeben wurde, wird die Flüssigkeit auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein großer Permanentmagnet wird verwendet, um die Niederfällung der größeren Partikel zu beschleunigen und das Fluid wird mit einer Pipette abgezapft. Das Fluid wird dann unter einer Argonatmosphäre, um eine Entzündung zu verhindern, auf 110°C erhitzt und schließlich auf 50 ml reduziert. Das erhaltene magnetische Fluid hat eine spezifische Dichte von $0,95 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.