

**Charakterisierung von Kobalt-Eisen-Clustern mittels  
Rasterkraftmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie**

**Bachelorarbeit  
von Lejla Jusufagic**

Ruhr-Universität Bochum

Fakultät für Chemie und Biochemie

Lehrstuhl für Physikalische Chemie I

Betreuer: Prof. Dr. Karina Morgenstern und Dr. Alexander Birkner

28. September 2017

**Abkürzungsverzeichnis**

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray
<b>HOPG</b>	Highly Ordered Pyrolytic Graphite
<b>PE</b>	Primärelektronenstrahl
<b>RE</b>	Rückstreuielektronen
<b>SE</b>	Sekundärelektronen
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy
<b>SPM</b>	Scanning Probe Microscopy

## Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Rastersondenmikroskops. ....</i>	<i>- 3 -</i>
<i>Abbildung 2: Aufbau des verwendeten Rasterkraftmikroskops „MultiMode SPM“ (links), schematischer Aufbau der Cantileverhalterung (in der Mitte) und ein lichtmikroskopisches Bild des Cantilevers auf einer Liniengitter-Probe (rechts). ....</i>	<i>- 5 -</i>
<i>Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (entnommen und modifiziert aus [4]. ....</i>	<i>- 7 -</i>
<i>Abbildung 4: Streuung der Elektronen an einer Probenoberfläche im Rasterelektronenmikroskop. [1] ....</i>	<i>- 9 -</i>
<i>Abbildung 5: (a) Schalenmodell nach Bohr und (b) Röntgenspektrum. ....</i>	<i>- 12 -</i>
<i>Abbildung 6: Schematische Darstellung des Graphitgitters in HOPG. ....</i>	<i>- 13 -</i>
<i>Abbildung 7: (a) AFM-Abbildung einer porösen Aluminiumoxid-Probe im Kontakt-Modus (nach Anwendung eines Median-Filters) und (b) Höhenprofil durch sechs Poren. ....</i>	<i>- 15 -</i>
<i>Abbildung 8: (a), (b) SEM-Abbildungen einer leeren Aluminiumoxidprobe und (c) das dazugehörige EDX-Spektrum zu (a). ....</i>	<i>- 17 -</i>
<i>Abbildung 9: (a), (b) SEM-Abbildungen einer mit CoFe-Clustern gefüllten Aluminiumoxidprobe und (c) das EDX-Spektrum zu (a). ....</i>	<i>- 19 -</i>
<i>Abbildung 10: (a), (b) SEM-Abbildungen einer mit CoFe-Clustern gefüllten Aluminiumoxidprobe. (a) und (b) zeigen verschiedene Füllmuster der Aluminiumoxidporen... -</i>	<i>20 -</i>
<i>Abbildung 11: (a) AFM-Abbildung einer HOPG-Probe mit Kobalt-Eisen-Clustern im Kontakt-Modus (nach Anwendung eines Median-Filters), (b) Bildausschnitt von (a) und (c) Höhenprofil der wurmartigen Kobalt-Eisen-Cluster entlang der weißen Linie in (b). ....</i>	<i>- 21 -</i>
<i>Abbildung 12: (a) und (b) AFM-Abbildungen einer Glaskohlenstoff-Probe mit Kobalt-Eisen-Clustern im Kontakt-Modus (nach Anwendung eines Median-Filters) und (c) Höhenprofil der Kobalt-Eisen-Cluster. ....</i>	<i>- 21 -</i>
<i>Abbildung 13: (a), (b) SEM-Abbildungen von CoFe-Clustern auf HOPG, (c) das EDX-Spektrum zu (a). Die aufgebrauchte Menge an CoFe-Clustern ist im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse und (d) statistische Verteilung der Partikelgröße für N=27 ausgewerteten Stellen aus (a) und (b). ....</i>	<i>- 23 -</i>
<i>Abbildung 14: (a), (b) SEM-Abbildungen von CoFe-Clustern auf Glaskohlenstoff und (c) das EDX-Spektrum zu (a). Die aufgebrauchte Menge an CoFe-Clustern ist im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse. ....</i>	<i>- 24 -</i>

Abbildungsverzeichnis

---

*Abbildung 15: Struktur der CoFe-Cluster nach Abscheidung auf unterschiedlichen Substraten. (a) Glaskohlenstoff und (b) HOPG. .... - 25 -*

*Abbildung 16: AFM-Abbildung einer mit Kobalt-Eisen-gefüllten Aluminiumoxidprobe im Kontakt-Modus..... - 27 -*

*Abbildung 17: SEM-Abbildung eines HOPG-Substrats mit Kobalt-Eisen-Clustern. (a) Zwei mit AFM geschriebene Fenster (Scanrate 5 Hz), die eine Größe von  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  (oben) und  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  (unten) haben und (b) Vergrößerung des schwarz umrandeten Fensters  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  in (a). .... - 29 -*

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>- 1 -</b>
<b>2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme</b> .....	<b>- 3 -</b>
2.1 Funktionsweise der verwendeten Rastersondenmikroskope .....	- 3 -
2.1.1 Rasterkraftmikroskopie .....	- 5 -
2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie.....	- 7 -
2.1.2.1 Elementanalyse mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse.....	- 11 -
2.2. Beschreibung der gemessenen Systeme.....	- 12 -
2.2.1 Kobalt-Eisen-Cluster.....	- 13 -
2.2.2 Kobalt-Eisen-Cluster auf Kohlenstoff-Substraten.....	- 13 -
2.2.3 Kobalt-Eisen-Cluster in porösen Aluminiumoxidporen.....	- 14 -
<b>3 Auswertung und Ergebnisse</b> .....	<b>- 15 -</b>
3.1. Untersuchungen von leeren und mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidporen .....	- 15 -
3.1.1. Aufklärung der Struktur mit dem Rasterkraftmikroskop.....	- 15 -
3.1.2 Aufklärung der Struktur mit dem Rasterelektronenmikroskop und die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse ....	- 16 -
3.2. Untersuchungen von HOPG- und Glaskohlenstoff-Oberflächen mit Kobalt-Eisen-Clustern .....	- 20 -
3.2.1 Aufklärung der Struktur mit dem Rasterkraftmikroskop.....	- 20 -
3.2.2 Aufklärung der Struktur mit dem Rasterelektronenmikroskop und die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse ....	- 22 -
3.3 Diskussion und Vergleich der AFM- und SEM-Abbildungen von Kobalt-Eisen-Clustern auf verschiedenen Substraten.....	- 26 -
3.3.1 Leere Aluminiumoxidporen.....	- 26 -
3.3.2 Mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllte Aluminiumoxidporen .....	- 27 -
3.3.3 Kobalt-Eisen-Cluster auf HOPG .....	- 28 -
3.3.4 Kobalt-Eisen-Cluster auf Glaskohlenstoff.....	- 29 -
3.4 Strukturunterschiede der Kobalt-Eisen-Cluster auf verschiedenen Substraten .....	- 29 -
<b>4 Zusammenfassung</b> .....	<b>- 31 -</b>
<b>Quellenverzeichnis</b> .....	<b>- 34 -</b>

## 1 Einleitung

Das Unsichtbare sichtbar machen.

*Johann Wolfgang von Goethe sagte schon „Freund, weil du sie [die Augen] offen hast, glaubst du, du siehst.“*

Die Besonderheit der Mikroskopie findet sich in den abgebildeten Objekten, deren Strukturen mit bloßem Auge nicht sichtbar sind. Es ist erstaunlich welche neuen Informationen erhalten werden, wenn sich die Betrachtung nicht nur auf das Makroskopische der Probe beschränkt, sondern auch eine nanoskopische bzw. mikroskopische Analyse erfolgt. Die Mikroskopie gehört deshalb zu den bahnbrechenden Entdeckungen in der Wissenschaft. Angefangen beim optischen Lichtmikroskop entwickelte sich durch den technischen Fortschritt das Rasterelektronenmikroskop und später das Rasterkraftmikroskop, welches nicht mit der Fokussierung eines Licht- oder Elektronenstrahls arbeitet, sondern die Probenoberfläche Punkt für Punkt abbildet und daraus reale Höheninformationen gewinnt [1]. Mit dem Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskop können Probenoberflächen im Nanometer- bis Mikrometerbereich abgebildet werden [2].

In dieser Arbeit gilt das Interesse Kobalt-Eisen-Clustern, welche elektrochemisch auf verschiedene Substrate aufgebracht werden. Zu den Substraten zählen die beiden Kohlenstoff-Substrate Graphit und Glaskohlenstoff sowie poröses Aluminiumoxid. Poröses Aluminiumoxid wird als Substrat verwendet, da es im Vergleich mit den glatten Kohlenstoff-Substraten Poren ausbildet. Die Kobalt-Eisen-Cluster füllen diese Aluminiumoxidporen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es eine Strukturabbildung der Kobalt-Eisen-Cluster mit Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie zu erhalten. Die elementare Charakterisierung erfolgt per energiedispersiver Röntgenmikroanalyse, welche im Rasterelektronenmikroskop als zusätzliches Analyseverfahren zur Verfügung steht. Erwartet wird, dass die Kobalt-Eisen-Cluster unterschiedliche Strukturen auf den verschiedenen Substraten ausbilden, da sich die elektrostatischen Wechselwirkungen auf Graphit-, Glaskohlenstoff- und Aluminiumoxid-Substrat unterscheiden.

Vor der Strukturaufklärung der Kobalt-Eisen-Cluster muss die Funktionsweise und die praktische Anwendung der Mikroskope verstanden werden, um eine gute Abbildung der Proben zu gewährleisten. Einerseits wird interessant sein, ob es qualitative Unterschiede in der

## 1 Einleitung

---

Abbildung der Probe geben wird, wenn man die beiden Mikroskope miteinander vergleicht. Andererseits ist es interessant zu sehen, welche Gesamtinformationen über die Kobalt-Eisen-Cluster erhalten werden, wenn man die Messdaten der beiden Mikroskope miteinander kombiniert.

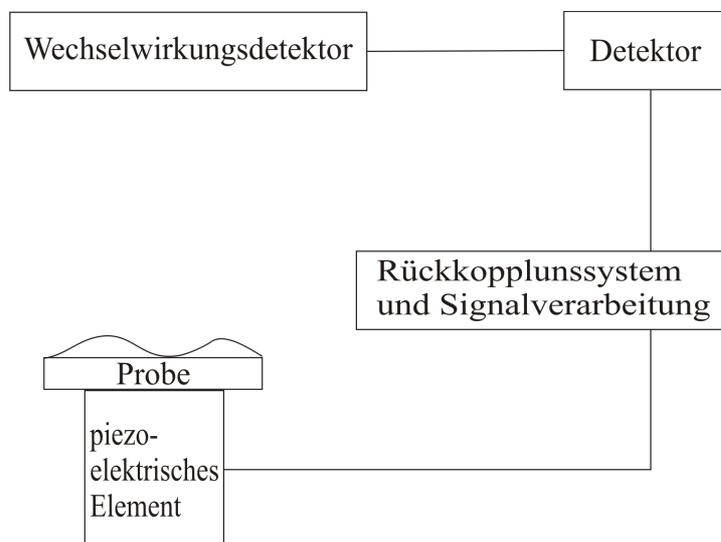
## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

Für die Charakterisierung der Kobalt-Eisen-Systeme auf verschiedenen Oberflächen wird die Rastersondenmikroskopie genutzt. Zum Einsatz kommen Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie, wodurch ein breites Informationsspektrum über die Probe und ihre chemische Zusammensetzung erhalten wird. Zur Elementaranalyse der Proben wird die energiedispersive Röntgenmikroanalyse verwendet.

Im folgendem Abschnitt wird die Funktionsweise der verschiedenen Rastersondenmikroskope dargelegt und auf die Probensysteme eingegangen.

### 2.1 Funktionsweise der verwendeten Rastersondenmikroskope

Die Rastersondenmikroskopie (engl. Scanning Probe Microscopy **SPM**) umfasst eine Vielzahl unterschiedlicher Oberflächen-Analysemethoden [3]. Das Auflösungsvermögen liegt dabei abhängig vom Messverfahren im Nano- bis Mikrometerbereich [3;4].



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau eines Rastersondenmikroskops.

Das Grundprinzip der Rastersondenmikroskopie ist es hochauflösende Oberflächeninformationen durch das Rastern einer Sonde über die Probenoberfläche zu erhalten. Das Rastern erfolgt auf einem quadratischen Bereich der Probenoberfläche [1]. Bei dem Rasterprozess finden verschiedene Wechselwirkungen zwischen Sonde und Probenoberfläche statt, was zu einer Vielfalt an verschiedenen Rastersondenmikroskopen führt

## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

---

[3;4]. Für diese Arbeit sind die Rastersondenmikroskope Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskop relevant. Neben den Informationen über die Topographie der Probenoberflächen, die Höhen- und Breiteninformationen beinhalten, können u.a. auch Elastizität, Adhäsion und Reibungskräfte analysiert werden [3].

Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau eines SPM bestehend aus Sonde bzw. Wechselwirkungsdetektor, piezoelektrischen Elementen, Rückkopplungssystem und Signalaufzeichnungselement (Detektor, Laser), sowie dem Probenhalter [3].

Bei dem Messsignal handelt es sich um ein lokal gemessenes Signal für jeden Punkt der Probenoberfläche, welches in ein reales Bildsignal umgewandelt wird [3]. Es ergibt sich aus der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche.

Aufgrund der stets wechselnden Topographie der Probe ist es notwendig die Sondenposition anzupassen, um eine genaue Abstandsmessung zu gewährleisten aber auch um sowohl Sonde als auch Probenoberfläche vor Schädigung durch direkten Kontakt zu schützen [3].

Einerseits kann die Sonde durch das konstant halten der vertikalen Position, was eine Änderung des Messsignals mit sich zieht, andererseits durch die Anpassung der vertikalen Sondenposition und konstantem Messsignal betrieben werden. Für die letztgenannte Betriebsart benutzt man ein Rückkopplungssystem [3].

Für die exakte Positionierung der Sonde auf der Probenoberfläche werden piezoelektrische Elemente verwendet. Die Positionierung erreicht Anpassung im Pikometerbereich. Die genaue Bewegung der piezoelektrischen Elemente ist auf den Piezoeffekt zurückzuführen, welcher elektrische und mechanische Signale zusammenführt [1]. Spezielle piezoelektrische Keramiken erzeugen bei mechanischer Verformung durch z.B. Kraft, Druck oder Dehnung eine elektrische Spannung oder können durch das Anlegen einer elektrischen Spannung verformt werden [1].

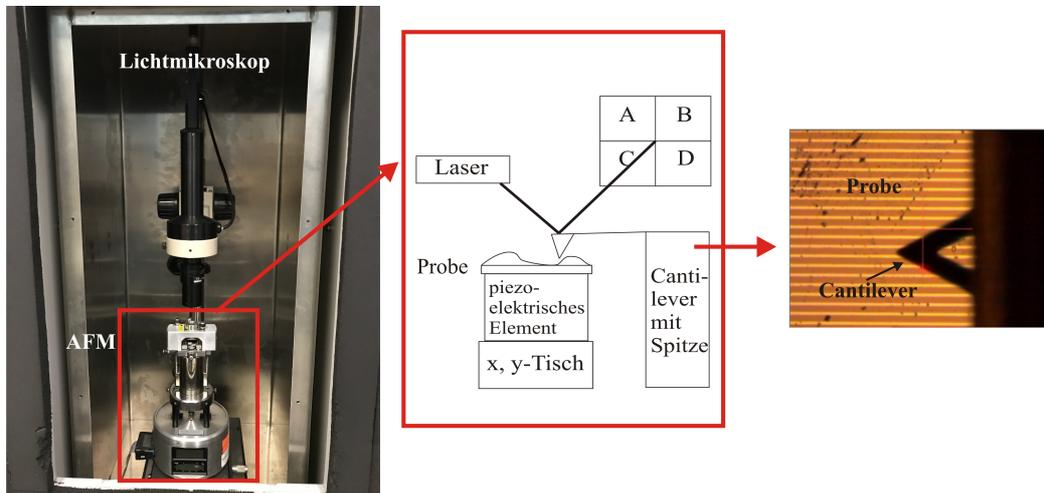
Beim Piezoeffekt unterscheidet man den direkten und den reziproken Piezoeffekt [5]. Der direkte Piezoeffekt beschreibt eine mechanische Einwirkung auf den Kristall, aus der eine Änderung der elektrischen Polarisation resultiert. Durch die Ladungsverschiebung wird eine elektrische Spannung erzeugt. Der reziproke Piezoeffekt beruht auf einer Kristallverformung durch eine von außen angelegte elektrische Spannung [1].

Als piezoelektrisches Material werden ferroelektrische, amorphe, mono- oder polykristalline Feststoffe wie z.B. Turmalin, Quarz oder Sinterkeramiken verwendet. Häufig werden synthetisch hergestellte piezoelektrische Keramiken verwendet. Die Form des piezoelektrischen Materials (z.B. Stapelform, Röhrenform, Ringform etc.) variiert [1].

## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

### 2.1.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl.: **A**tomic **F**orce **M**icroscopy **AFM**) verwendet zur Messung der Topographie der Probe eine Spitze, die an einem Federbalken, dem sogenannten Cantilever, befestigt ist. Der Aufbau eines AFMs ist in Abbildung 2 gezeigt.



**Abbildung 2:** Aufbau des verwendeten Rasterkraftmikroskops „MultiMode SPM“ (links), schematischer Aufbau der Cantileverhalterung (in der Mitte) und ein lichtmikroskopisches Bild des Cantilevers auf einer Liniengitterprobe (rechts).

Das Mikroskop steht auf einem verstellbaren x,y-Tisch, der horizontal zum Lichtmikroskop verschoben werden kann. Das Lichtmikroskop ist für die optische Orientierung auf der Probenoberfläche zuständig. Das AFM besteht aus Proben- und Cantileverhalterung. In der Probenhalterung befindet sich ein Magnet, auf dem die Probe bei der Messung befestigt wird, und ein piezoelektrisches Element für die Bewegung der Probe in x-, y- und z-Richtung. Die Cantileverhalterung wird auf die Probenhalterung gesetzt und enthält Cantilever, Laser und Vierquadrantenphotodiode. Laser und Vierquadrantenphotodiode werden für die Signalerfassung benötigt, welche am Computer zeitgleich in Form einer Abbildung dargestellt wird. Die Apparatur befindet sich in einem schalldichten Kasten, welcher die akustischen und elektromagnetischen Störungen der Umgebung dämmen soll.

Beim Rastervorgang befindet sich der Cantilever in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche und rastert eine quadratische Fläche ab. Als Messsignal dient die Auslenkung des Cantilevers, die aus der Krafteinwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche resultiert und nach dem Hooke'schen Gesetz proportional dazu ist (Gl. 1) [3].

$$(1) \quad F = -k \cdot D$$

Mit wirkender Kraft  $F$ , Auslenkung  $D$  und Kraftkonstante  $k$  des Cantilevers.

## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

Die Auslenkung des Cantilevers wird über die Ablenkung des Laserstrahls, der auf die Spitze des Cantilevers positioniert ist, gemessen. Die Ablenkung des Laserstrahls wird über die Vierquadrantenphotodiode detektiert, welche ein Differenzsignal misst. Höheninformationen ergeben sich aus der Laserablenkung in z-Richtung, die durch das Differenzsignal  $(A+B) - (C+D)$  erhalten wird. Die Torsion wird durch die Laserablenkung in x- und y-Richtung beschrieben. Daraus ergibt sich das Differenzsignal  $(A+C) - (B+D)$ , welches die Reibung zwischen Spitze und Probenoberfläche beschreibt (Abb. 2) [5].

Das Rasterkraftmikroskop wird in drei verschiedenen Betriebsarten verwendet:

- Kontakt-Modus (contact mode),
- Nicht-Kontakt-Modus (non-contact mode) und
- Intermittierender Modus (tapping mode).

Im Kontakt-Modus stehen Spitze und Probenoberfläche in direkten mechanischen Kontakt. Bei der Messung wird entweder bei konstanter Höhe (constant height mode) oder bei konstanter Kraft (constant force mode) gearbeitet. Bei konstanter Höhe verbiegt sich der Cantilever entsprechend der Probenoberfläche, wobei die Kraft mit größeren Unebenheiten zunimmt. Bei konstanter Kraft wird die Auslenkung des Cantilevers über die Bewegung der Probe, durch die piezoelektrischen Elemente, an den Ausgangswert angepasst. Sie wird bei einer Krafterhöhung zurückgezogen und bei einer Kraftverkleinerung vorgefahren [1].

Im Nicht-Kontakt-Modus wird der Cantilever bei seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Die Anregung erfolgt durch ein piezoelektrisches Element, welches auf dem der Cantilever befestigt ist. Die Krafteinwirkung wird über die Änderung der Schwingungsfrequenz, der Schwingungsamplitude oder der Phasenverschiebung ermittelt [1].

Auch im intermittierenden Modus wird der Cantilever bei seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Im Gegensatz zum Nicht-Kontakt-Modus findet ein kurzer Kontakt zwischen Spitze und Probenoberfläche statt, aus dem wie beim Nicht-Kontakt-Modus eine Änderung der Schwingungsfrequenz, der Schwingungsamplitude oder der Phasenverschiebung resultiert. Eine Abbildung der Probe ist z.B. durch das Konstanthalten der Schwingungsamplitude möglich [3].

Ein weiterer Unterschied zwischen Nicht-Kontakt- und intermittierendem Modus ist die Schwingungsamplitudenbereich. Der intermittierende Modus verwendet größere Schwingungsamplituden [6].

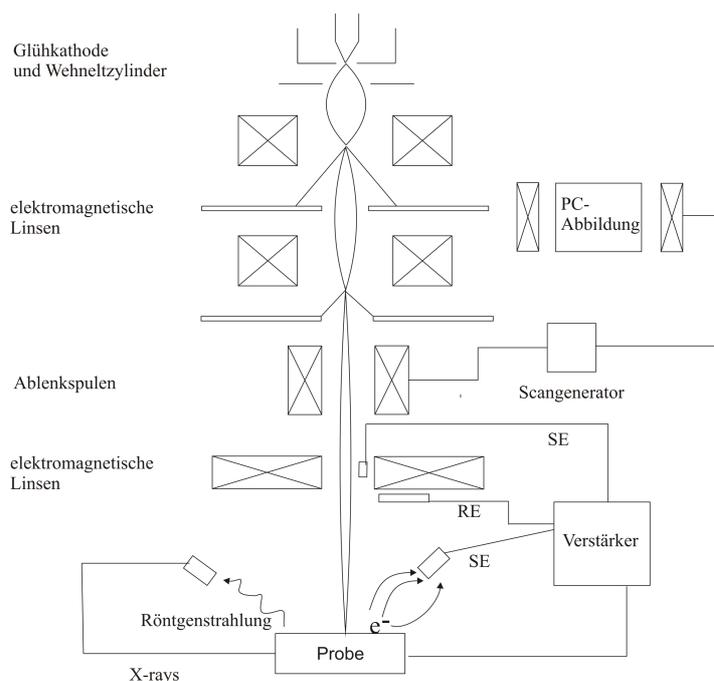
## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

Die Probenpräparation ist nicht kompliziert. Für die AFM-Messung ist ausschlaggebend, dass die Abbildung der Probe ohne Fehler erfolgt. Dies bedeutet, dass die Probe fest auf ein Substrat (siehe 2.2.2 bis 2.2.4) aufgetragen sein muss, das Substrat glatt und die Probenstruktur im Mikrometerbereich ist. Neben der Befestigung auf dem Substrat, ist es auch wichtig das Substrat mit der Probe im Probenhalter zu befestigen. Zur Fixierung des Probenhalters im Mikroskop dient der Magnet im AFM-Aufbau. Ein großer Vorteil bei der Probenpräparation ist, dass die Proben nicht leitfähig sein oder mit speziellen Beschichtungen versehen werden müssen, um vermessen zu werden.

Im Rahmen der Arbeit wurde das AFM nur im Kontakt- und intermittierendem Modus an Luft betrieben. AFM-Messungen in Flüssigkeiten und im Ultrahochvakuum sind aber auch möglich [1].

### 2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (engl.: Scanning Electron Microscopy; **SEM**) wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl untersucht. Der Aufbau des SEM besteht aus Elektronenquelle, Elektronenlinsen, Sekundärelektronendetektor, Rückstromelektronendetektor, Röntgenstrahldetektor, Probentisch mit x,y-Ablenkensystem und Computer (Abb. 3) [7].



**Abbildung 3:** Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

---

Die Elektronenquelle besteht aus Glühkathode, Wehneltzylinder und Anode. Der Primärelektronenstrahl wird durch die Glühkathode erzeugt und zur Anode hin beschleunigt, wo er durch den Wehneltzylinder gebündelt wird [7]. Bei der Glühkathode handelt es sich um einen Wolframdraht, welcher durch Erhitzen Elektronen erzeugt, die den Primärstrahl bilden. Die Elektronen des Primärstrahls werden in einem SEM üblicherweise mit Spannungen zwischen 5 kV und 30 kV beschleunigt [7].

Der Primärelektronenstrahl wird durch elektromagnetische bzw. Elektronenlinsen noch feiner fokussiert und in Richtung Probe gelenkt. Der Durchmesser des Primärelektronenstrahls soll so klein ( $< 1 \text{ nm}$  [8]) wie möglich sein, wenn er auf die Probe trifft [7].

Die Apparatur befindet sich unter Vakuum, um Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Molekülen aus der Luft auszuschließen. Das Vakuumsystem besteht bei den meisten Rasterelektronenmikroskopen aus einer mechanischen Vorvakuumpumpe und einer Öldiffusionspumpe (Hochvakuumpumpe).

Mit einem x,y-Ablensystem wird ein quadratischer Probenbereich abgerastert. Das Rastern erfolgt Punkt für Punkt für jede Zeile [7]. Das x,y-Ablensystem besteht aus elektromagnetischen Spulen, welche durch das Anlegen von geeigneten Spannungen eine Bewegung des Primärelektronenstrahls ermöglichen.

Das Bildsignal wird über die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie erhalten. Die Primärelektronen werden beim Auftreffen auf die Probe gestreut. Man unterscheidet zwischen den Streuprozessen elastisch und inelastisch [7].

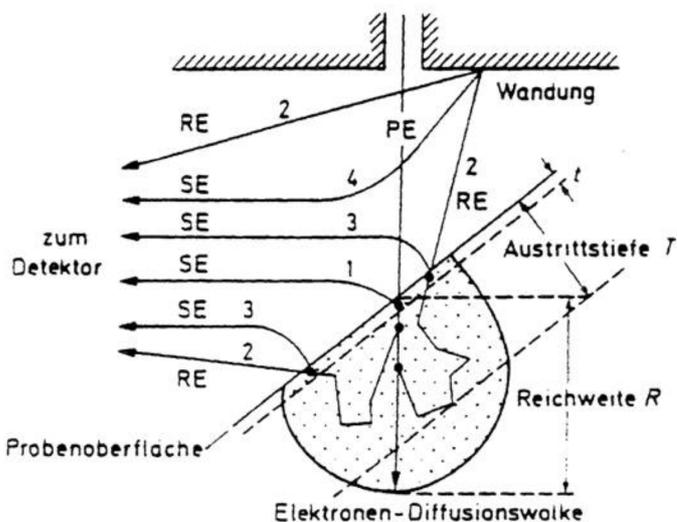
Die kinetische Energie bei elastischen Streuprozessen ändert sich nicht. Die elastische Streuung entspricht nur einer Ablenkung der Elektronen und einer Änderung der Bahn. Die gestreuten Elektronen werden Rückstreuelektronen (RE) genannt [7].

Bei inelastischer Streuung geht kinetische Energie verloren. Durch die Energieübertragung auf die Probe werden Elektronen, welche als Sekundärelektronen (SE) bezeichnet werden, aus der Probe gelöst [7]. Die niederenergetischen Sekundärelektronen ( $< 50 \text{ eV}$ ) eignen sich besser zur Oberflächenabbildung, da sie im Gegensatz zu den hochenergetischen Rückstreuelektronen eine Austrittstiefe von nur 0,1 bis 1 Nanometer haben [7].

Rückstreuelektronen sind stärker abhängig von der Kernladungszahl  $Z$  der Probe als Sekundärelektronen. Je höher die Kernladungszahl ist, desto wahrscheinlicher ist die Erzeugung von Rückstreuelektronen [7].

## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

Die detektierten Sekundär- und Rückstreuelektronen werden nicht nur durch Streuprozesse bei der Wechselwirkung des Primärstrahls mit der Probe erzeugt, sondern können auch durch Wechselwirkungen nach dem zuvor beschriebenen Streuprozess auf der Probe oder im Probenraum erzeugt werden. Dazu werden die Sekundär- und Rückstreuelektronen je nach Streuprozess in Gruppen eingeteilt [2]. In Abbildung 4 sind einige Streuprozesse bei der Wechselwirkung zwischen Primärelektronenstrahl (PE) und Probenoberfläche gezeigt.



**Abbildung 4:** Streuung der Elektronen an einer Probenoberfläche im Rasterelektronenmikroskop (Bild entnommen aus [1]).

Gruppe 1: Sekundärelektronen ( $E < 50 \text{ eV}$ ), die im Bereich des auf die Probe treffenden Primärelektronenstrahls aus einer Probenschichtdicke  $t$  von  $0,1 \text{ nm}$  bis  $1 \text{ nm}$  herausgelöst werden [2].

Gruppe 2: Rückstreuelektronen ( $E = 50 \text{ eV}$  bis  $E(\text{PE})$ ), die durch elastische und inelastische Streuprozesse durch die Atomkerne in der Probe abgelenkt werden und die Probe in einem größeren Bereich um den auftreffenden Primärelektronenstrahl verlassen [2].

Gruppe 3: Sekundärelektronen, die durch hochenergetische Rückstreuelektronen, die die Probenoberfläche verlassen, aus der Probe herausgelöst werden [2].

Gruppe 4: Sekundärelektronen, die durch die hochenergetischen Rückstreuelektronen aus der Probenkammer herausgelöst werden [2].

## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

---

Bei der Bildgewinnung durch Rasterelektronenmikroskopie werden entweder nur Rückstreuelektronen oder Rückstreuelektronen und Sekundärelektronen detektiert. Die Detektion erfolgt über einen Everhart-Thornley-Detektor, welcher aus einem Szintillator und einem Photomultiplier besteht [7]. Durch das Auftreffen der Elektronen auf den Szintillator werden Photonen erzeugt, die dann an einer Photokathode Elektronen erzeugen und im Photomultiplier verstärkt in eine Spannung umgewandelt werden. Ob nur Rückstreuelektronen oder sowohl Rückstreuelektronen sowie Sekundärelektronen detektiert werden, wird durch das angelegte Potential am Gitter bestimmt, welches den Everhart-Thornley-Detektor umschließt [7].

Die Abbildungen mittels Rasterelektronenmikroskopie werden häufig in Graustufen dargestellt. Ob die Probenoberfläche hell oder dunkel abgebildet wird, ist bei den Sekundärelektronen abhängig von dem Neigungswinkel der Probe zum Primärstrahl [7]. Je größer dieser ist, desto heller werden die Probenstellen abgebildet, da mehr Sekundärelektronen den Detektor erreichen. Deswegen ist die Probenhalterung zum Detektor hin verkippar. Neben der Abhängigkeit der Sekundärelektronen vom Neigungswinkel, spielen weitere Effekte eine Rolle in der Kontrastart der Abbildungen. Allgemein teilt man die bildgebenden Kontraste in topographischen Kontrast (Flächenneigungs-, Abschattungs- und Kantenkontrast) und Materialkontrast bzw. Potentialkontrast [2]. Der topographische Kontrast tritt immer dann ein, wenn die betrachtete Probenoberfläche Unebenheiten aufweist. Er ist abhängig von dem Neigungswinkel der Probenoberfläche zum Detektor und entspricht dem Winkel, der vom Primärelektronenstrahl und der Tangente, die durch den Auftreffpunkt des Primärstrahls auf der Probe eingeschlossen wird. Bei glatten Probenoberflächen fällt dieser weg und der Materialkontrast ist ausschlaggebend für die Bildgebung [2]. Der Materialkontrast ist abhängig von der Ausbeute der Rückstreuelektronen. Die Rückstreuelektronen werden vom Atomkern abgelenkt. Die Ablenkung ist je nach Kernladungszahl anders und deshalb materialabhängig [2].

Unter Potential-, Rauigkeits-/Kanten-, Abschattungs- und Materialkontrast wird folgendes verstanden:

1. Unter Potentialkontrast wird die positive oder negative Aufladung der Probenoberfläche verstanden. Die positive oder negative Aufladung entsteht durch Ladungen, die nicht abfließen können. Je weniger Sekundärelektronen den aufgeladenen Probenbereich verlassen können, desto dunkler erscheint er und ist negativer geladen [2, 7].

## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

---

2. Glatte Probenoberflächen erscheinen in einer SEM-Abbildung ebenfalls dunkel. Bei Kanten oder auf mikrorauen Probenoberflächen werden mehr Sekundärelektronen freigesetzt und diese Probenbereiche erscheinen in SEM-Abbildungen heller [2]. Dieser Kanteneffekt bzw. -kontrast hat damit zu tun, dass die Fläche aus der die Elektronen rausgelöst (Elektronen-Diffusionswolke, wie in Abb. 4) werden bei Kanten größer ist [2].
3. Der Abschattungskontrast tritt auf wenn die Probe Bereiche aufweist, die dem Detektor zu- oder abgewandt sind. Die abgewandten Bereiche werden dunkler dargestellt, da die Elektronen keinen direkten Weg zum Detektor haben, sondern absorbiert werden können. Demgegenüber werden die Sekundärelektronen aus einem dem Detektor zugewandten Bereich heller abgebildet [2].
4. Die Menge an Rückstreuelektronen ist stark abhängig von der Ordnungszahl  $Z$  der Atome der Probe [2]. Diese Eigenschaft bezeichnet man als Materialkontrast.

Die verwendeten Proben müssen leitfähig sein, um Aufladungen der Probe zu vermeiden und somit eine Abbildung mit dem SEM zu ermöglichen. Trotzdem können Isolatoren mit dem SEM analysiert werden, indem sie vorher mit einer Schicht Kohlenstoff oder Gold bedampft und dadurch leitfähig gemacht werden. Des Weiteren müssen die Proben im Vakuum stabil sein.

Für das Einschleusen der Proben, dient der ausfahrbare Probenstisch, in dem sich eine Probenhalterung befindet. Um die Kontaktierung zu verbessern, wird zur Befestigung der Probe auf der Probenhalterung ein Kohlenstoffkleber und auf dem Silicium-Wafer ein Silber-Kleber verwendet.

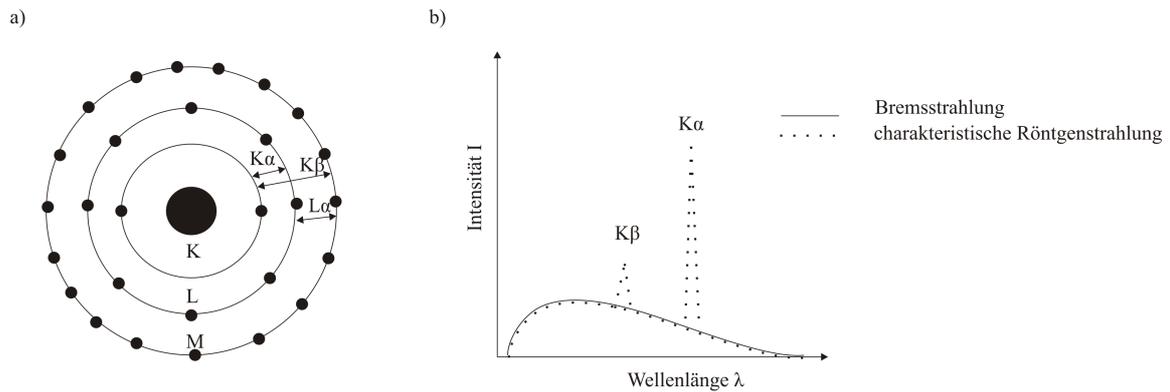
### 2.1.2.1 Elementanalyse mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse

Die energiedispersive Röntgenmikroanalyse, englisch **E**nergy **D**ispersive **X**-ray Analysis (**EDX**) ist eine elementarspezifische Analyse einer Probe mittels Elektronenstrahl. Sie stellt einen Zusatz zur Elektronenmikroskopie dar.

Die Funktionsweise des EDX-Verfahrens beruht auf demselben Prinzip wie es zuvor für das SEM beschrieben wird: Ein Primärelektronenstrahl trifft auf eine Probenoberfläche aus der Elektronen gelöst und über einen Detektor in ein Bildsignal umgewandelt werden. Im Gegensatz zum SEM werden weder Rückstreuelektronen noch Sekundärelektronen betrachtet, sondern die elementspezifische, charakteristische Röntgenstrahlung [8].

2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme
 

---



**Abbildung 5:** (a) Schalenmodell nach Bohr und (b) Röntgenspektrum.

Die elementspezifische Röntgenstrahlung entsteht auch durch die Anregung der Probe durch einen Primärelektronenstrahl. Dabei wird ein Elektron der Probe, welches sich in einer energetisch niedrigen Schale befindet, herausgelöst. Das entstandene Elektronen-Loch wird durch ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale ersetzt. Bei dem Übergang eines Elektrons einer energetisch höheren Schale in eine energetisch niedrigere Schale (Abb. 5 (a)) wird Energie ausgesendet, welche aufgrund der diskreten Energieniveaus für jedes Element charakteristisch ist [8]. Diese Energie wird in Form eines Röntgenquants abgegeben und kann mithilfe eines Halbleiterdetektors erfasst werden, welcher sich ebenfalls im SEM-Aufbau befindet [8].

Die Detektion mittels Halbleiterdetektor erfolgt über die Erzeugung von Energie-Loch-Paaren für die Energie der emittierten Röntgenstrahlung. Über eine Ausleseanode erfolgt die Umwandlung der Ladungen in Spannungsimpulse, welche in einem Vielanalysator gezählt werden [8].

Das Röntgenspektrum wird aus der Auftragung der Signalintensität gegen die Wellenlänge erhalten (Abb. 5 (b)). Die Nachweisempfindlichkeit des EDX-Verfahrens liegt bei ca. 0,1 wt% [9].

## 2.2. Beschreibung der gemessenen Systeme

Im Rahmen der Arbeit werden Kobalt-Eisen-Systeme untersucht, welche auf Graphit, Glaskohlenstoff und in Aluminiumoxidporen elektrochemisch abgeschieden werden.

Die elektrochemische Abscheidung der Kobalt-Eisen-Systeme auf Graphit und Glaskohlenstoff wurde von Leif Schwensow und Maximilian Ruschmeier in der Arbeitsgruppe von Frau Jun.-

## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

Prof. Dr. Christina Tschulik durchgeführt. Die Präparation der Aluminiumoxidporen wurde von Frau Dr. Tschulik durchgeführt.

### 2.2.1 Kobalt-Eisen-Cluster

Bei dem Kobalt-Eisen-System handelt es sich um eine Legierung, die aus Kobalt-Eisen-Clustern aufgebaut ist. Um Oberflächenuntersuchungen durchführen zu können, müssen die Kobalt-Eisen-Cluster auf Substrate aufgebracht werden. Die Substrate dienen zur Befestigung der Kobalt-Eisen-Cluster für die Untersuchung, sind inert und verändern die Probe nicht.

Da Kobalt-Eisen-Cluster zu der Klasse der Metallcluster gehören, gehen sie aufgrund ihrer nahezu beweglichen Elektronen elektrostatische Wechselwirkungen mit anderen Atomen bzw. Molekülen ein. Dies ist auch der Grund für die Haftung der Metallnanopartikel auf dem Substrat. Um die genauen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Metallnanopartikeln zu verstehen, wird im nachfolgenden Abschnitt auf die verwendeten Substrate eingegangen.

### 2.2.2 Kobalt-Eisen-Cluster auf Kohlenstoff-Substraten

HOPG (engl.: Highly Ordered Pyrolytic Graphite) und Glaskohlenstoff zählen zu Kohlenstoff-Substraten. Die Gemeinsamkeit der beiden Substrate liegt in der Kristallstruktur, die der des Graphits (Abb. 6) entspricht. Es besteht aus Kohlenstoffschichten, welche in der Netzebene kovalent über drei  $sp^2$ -Kohlenstoffatome gebunden sind. Benachbarte Netzebenen hingegen werden durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten [10].

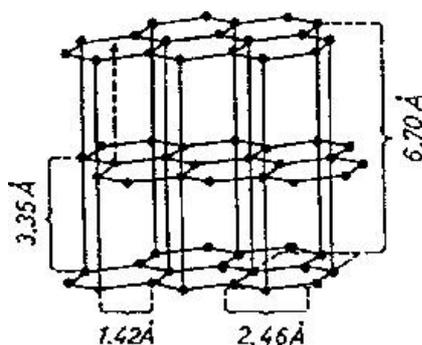


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Graphitgitters in HOPG (Bild entnommen aus [2]).

Der Vergleich der beiden Kohlenstoff-Substrate zeigt, dass sie sich in der Fernordnung des Kohlenstoffschichtsystems unterscheiden. HOPG weist eine hochgeordnete Graphitstruktur auf. Im Gegensatz zu HOPG, in dem die Netzebenen parallel zueinander liegen, weist Glaskohlenstoff eine ungeordnete Graphitstruktur auf. Die einzelnen Kohlenstoffschichten sind

## 2 Beschreibung der verwendeten Messverfahren und der Probensysteme

---

ineinander verschlungen. Durch diese Vernetzung der Netzebenen ist Glaskohlenstoff viel fester als HOPG, bei dem die einzelnen Netzebenen durch Klebestreifen abgezogen werden können [10]. Deswegen ist bei AFM-Messungen darauf zu achten, dass die ausgeübte Kraft des Cantilevers auf die Probe gering ist, um die Probe nicht zu verschieben.

Beide Substrate werden häufig für Oberflächenuntersuchungen eingesetzt, weil sie inert sind und die Proben nicht verändern. Zudem lassen sie sich einfach reinigen und damit wiederverwenden. Hinzu kommt, dass sie Halbmetalle sind und ohne zusätzlichen Aufwand als SEM-Proben verwendet werden können [11].

Die Kohlenstoff-Substrate werden durch elektrochemische Abscheidungsprozesse mit Kobalt-Eisen-Clustern beschichtet. Die elektrochemische Abscheidung dauert 7,5 s.

### 2.2.3 Kobalt-Eisen-Cluster in porösen Aluminiumoxidporen

Poröses Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird bei der elektrochemischen Oxidation von reinem Aluminium gewonnen. Dabei bildet sich auf der natürlichen Oxidschicht, eine zusätzliche Oxidschicht aus. Die Nanoporen bildet sich beim gleichzeitigen Lösen der Oxidschicht [12].

Die Ordnung der Domänenstruktur nimmt mit steigendem Porenwachstum zu [12]. Es bilden sich unterschiedlich orientierte Domänen aus Porenkanälen aus. Die Porendomänen ordnen sich zu einer hexagonalen Struktur an [12]. Die Porenkanäle eignen sich zur Befüllung mit Kobalt-Eisen-Clustern. Die Kobalt-Eisen-Legierung wird elektrochemisch abgeschieden und lagert sich in den Poren an.

Poröses Aluminiumoxid ist ein hartes Material und ist deshalb für die AFM-Messung geeignet. Für die Oberflächenanalyse im SEM ist eine Bedampfung mit Kohlenstoff nötig, da Aluminiumoxid ein Isolator ist und sich ohne leitende Kohlenstoffschicht aufladen würde.

In dieser Arbeit gilt das Interesse den gefüllten Aluminiumoxidporen, um die Struktur der Kobalt-Eisen-Cluster in einer geordneten Struktur zu analysieren.

### 3 Auswertung und Ergebnisse

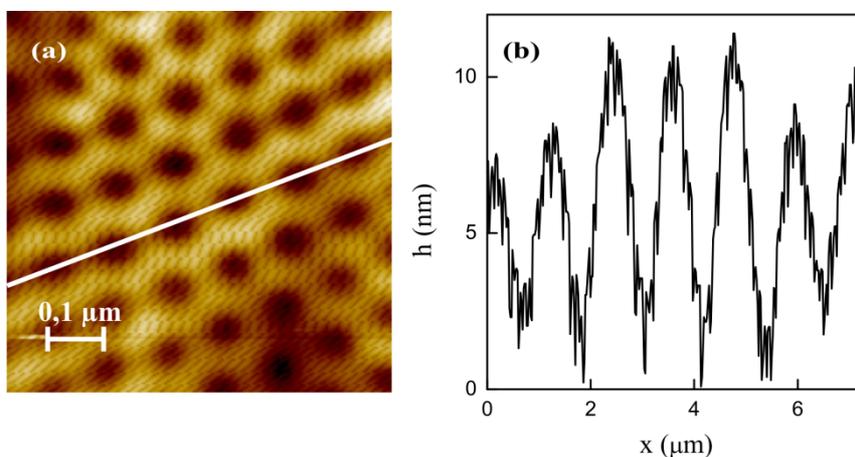
In diesem Abschnitt geht es um die Ergebnisse aus den Messungen mittels Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie, sowie energiedispersiver Röntgenmikroanalyse. Für den Überblick werden die Ergebnisse der verschiedenen Mikroskopie-Verfahren erst einzeln betrachtet und im Anschluss miteinander verglichen.

#### 3.1. Untersuchungen von leeren und mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidporen

Der erste Teil des Kapitels wird sich mit der Strukturaufklärung der leeren und mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidporen mittels Rasterkraftmikroskop und Rasterelektronenmikroskop beschäftigen.

##### 3.1.1. Aufklärung der Struktur mit dem Rasterkraftmikroskop

###### 3.1.1.1 Leere Aluminiumoxidporen



**Abbildung 7:** (a) AFM-Abbildung einer porösen Aluminiumoxid-Probe im Kontakt-Modus (nach Anwendung eines Median-Filters) und (b) Höhenprofil durch sechs Poren.

Abbildung 7 (a) zeigt eine AFM-Abbildung einer porösen Aluminiumoxid-Probe. Zu beobachten ist die Wabenstruktur der Poren. Sie bildet eine geordnete Struktur, die in Abbildung 7 (b) durch ein Höhenprofil untersucht wird. Die Tiefe der Poren wurde von der Arbeitsgruppe von Frau Tschulik zu 26 µm bestimmt. Das Höhenprofil entlang der weißen Linie in Abbildung 7 (a) zeigt eine deutlich geringere Tiefe von durchschnittlich  $(10 \pm 4)$  nm.

### 3 Auswertung und Ergebnisse

---

Die hohe Abweichung ist auf die AFM-Messung zurückzuführen, da die Vertiefungen im Höhenprofil (Abb. 7 (b)) nicht die reale Porentiefe widerspiegelt. Die Spitze ist nicht lang genug, um die Poren richtig abzubilden, deswegen laufen die Poren zum Ende hin spitz zu (Abb. 7 (a)). Aufgrund der pyramidal geformten Spitze entsteht das Zick-Zack-Muster im Höhenprofil (Abb. 7 (a)). Die Pyramidenform der Spitze verhindert eine Abbildung der geraden Porenwände. Als Abstand zwischen den Poren ergibt sich bei AFM-Messungen  $(0,1 \pm 0,02) \mu\text{m}$ .

#### **3.1.1.2 Mit CoFe-Clustern gefüllte Aluminiumoxidporen**

Die Strukturaufklärung der mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidporen mittels AFM konnte nicht durchgeführt werden, da eine Abbildung nicht möglich war. Es wurden verschiedenen AFM-Betriebsarten angewandt, die jedoch keine Ergebnisse lieferten. Daher beschränkt sich die Strukturaufklärung der mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidporen auf die SEM-Analyse in Abschnitt 3.1.2.2.

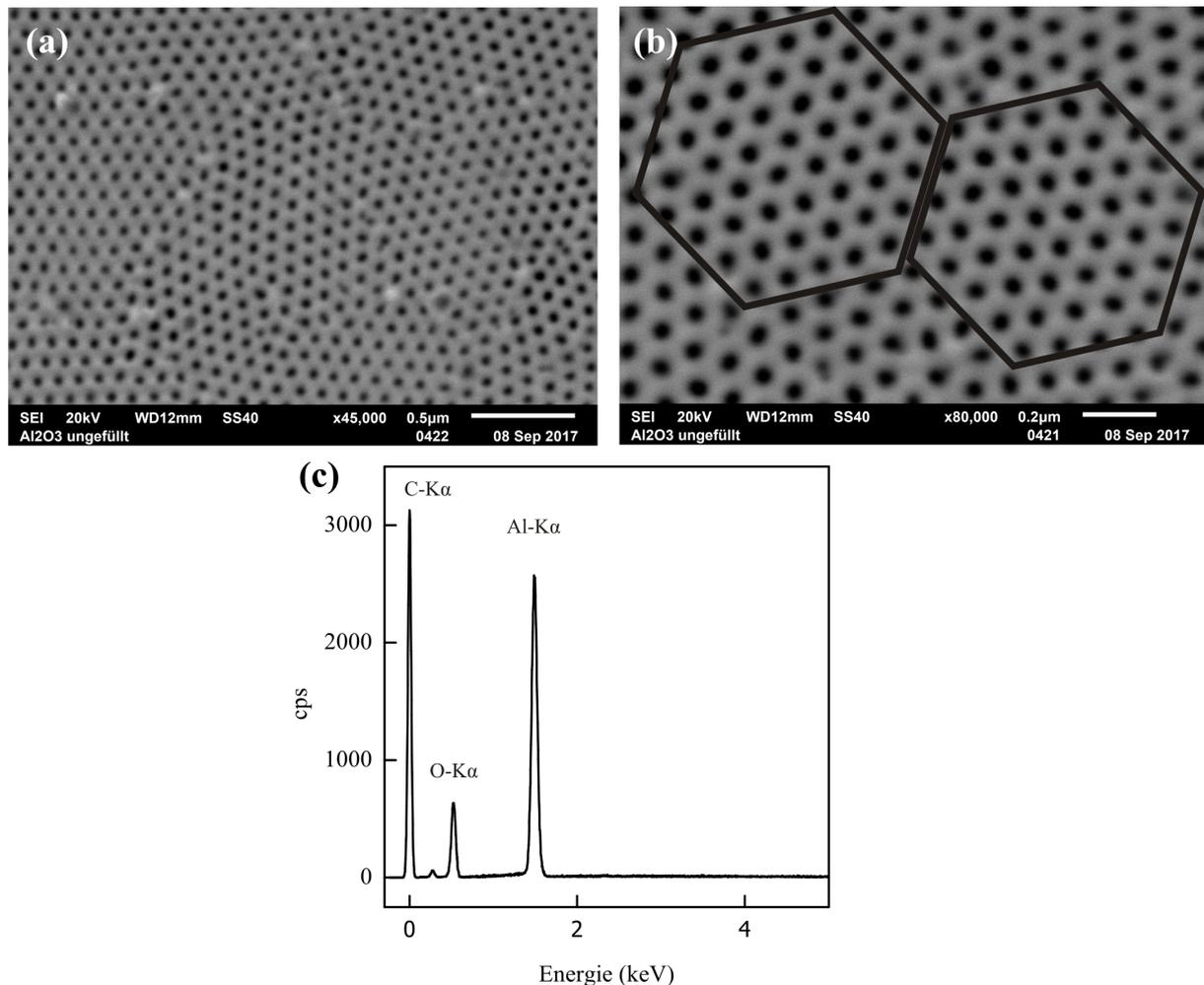
### **3.1.2 Aufklärung der Struktur mit dem Rasterelektronenmikroskop und die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse**

#### **3.1.2.1 Leere Aluminiumoxidporen**

Die SEM-Abbildungen der leeren Aluminiumoxidporen sind in Abbildung 8 (a) und (b) gezeigt. In der Übersichtsaufnahme der Aluminiumoxidporen (Abb. 8 (a)) ist die Wabenstruktur zu erkennen. Das Aluminiumoxid wird in Abbildung 8 heller dargestellt als die Porenvertiefungen, da die Sekundärelektronen der Porenvertiefungen keinen direkten Weg zum Detektor haben. Das führt dazu, dass weniger Sekundärelektronen aus dem Bereich detektiert und diese dunkler abgebildet werden.

Zudem erkennt man unterschiedlich orientierte Domänen mit hexagonal angeordneten Poren. In diesen Bereichen sind die Aluminiumoxidporen periodisch angeordnet. Die Größe der hexagonalen Domänen variiert. Die Betrachtung der einzelnen Domänen zeigt, dass sie verschieden orientiert sind und die Periodizität der gesamten Probe unterbrechen (Abb. 8 (a)). Neben den hexagonalen Domänen gibt es auch ungeordnete Bereiche, die meistens an den Grenzen zwischen den Domänen liegen.

## 3 Auswertung und Ergebnisse



**Abbildung 8:** (a), (b) SEM-Abbildungen einer leeren Aluminiumoxidprobe und (c) das dazugehörige EDX-Spektrum zu (a).

Die Periodizität der Aluminiumoxid-Probe wird auch durch größere Abstände zwischen einzelnen Poren unterbrochen. Sehr viel größere Abstände werden in Abbildung 8 (a) in Form der hellen Punkte dargestellt. Im Vergleich zu den dunkleren Porenvertiefungen und –wänden ist diese Aluminiumoxidfläche groß, wodurch mehr Elektronen herausgelöst werden. Die Porenabstände betragen  $(120 \pm 10)$  nm. Der höher vergrößerte Bildausschnitt der Anordnung der Aluminiumoxidporen in Abbildung 8 (b) zeigt im Vergleich zu Abbildung 8 (a) eine periodische Struktur ohne viele Fehler. Dies unterstreicht, dass nur kleinere Bereiche der Aluminiumoxidporen hochgeordnet sind.

Die Elementaranalyse erfolgte durch die energiedispersive Röntgenmikroanalyse. Im EDX-Spektrum (Abb. 8 (c)) ist die Zählrate, counts per second (cps), gegen die Energie der Röntgenquanten aufgetragen. Das Spektrum zeigt den Energieübergang K $\alpha$  der Elemente Aluminium (Al-K $\alpha$ ), Kohlenstoff (C-K $\alpha$ ) und Sauerstoff (O-K $\alpha$ ). Die Peaks Al-K $\alpha$  und O-K $\alpha$  belegen, dass die Probe wie erwartet Aluminium und Sauerstoff enthält. Der C-K $\alpha$ -Peak ist

### 3 Auswertung und Ergebnisse

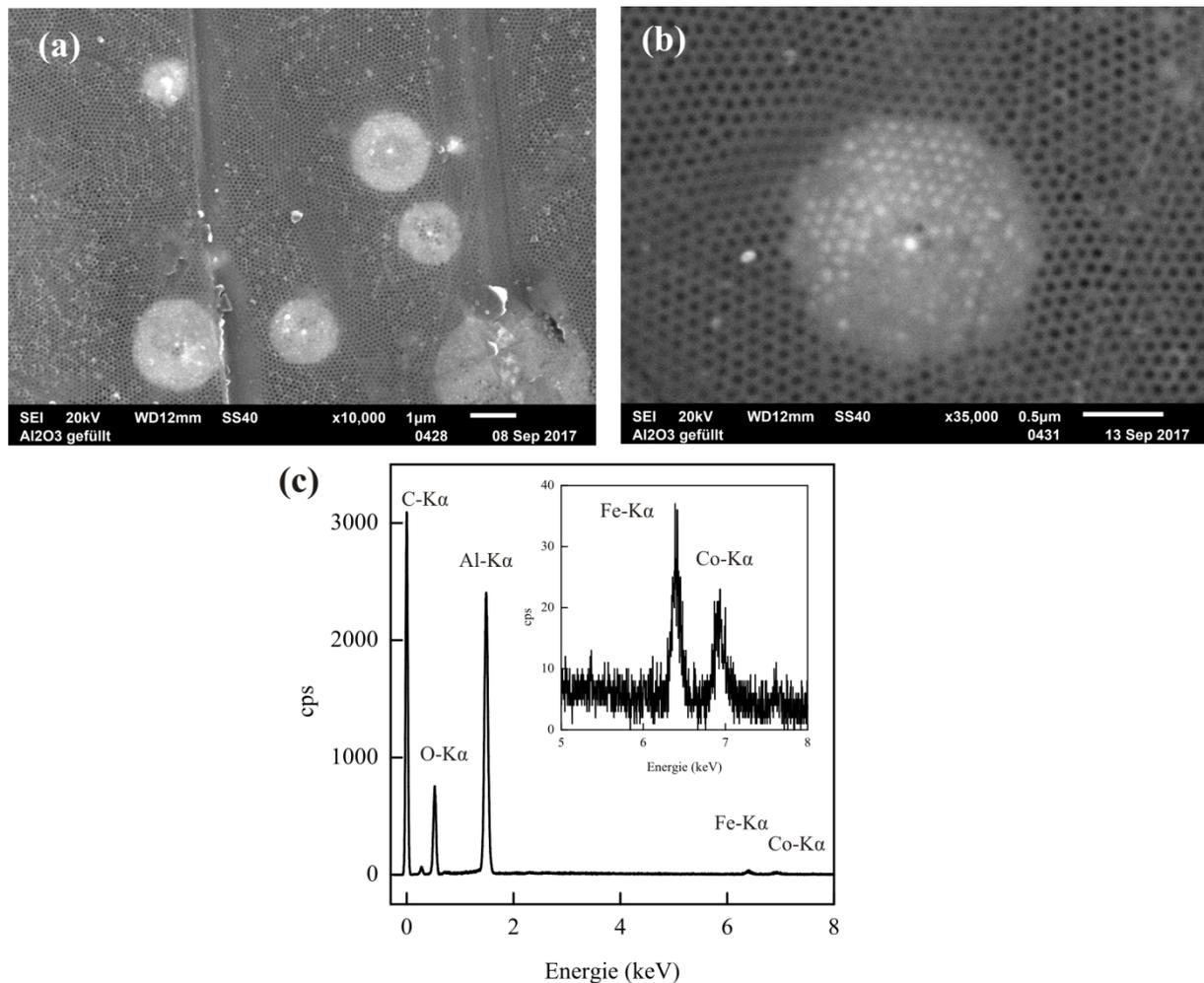
---

auch zu erwarten, da vor der SEM-Analyse Kohlestoff aufgedampft wurde, um die nicht-leitenden Aluminiumoxidporen leitend zu machen. Die im Verhältnis zu den anderen Peaks hohe Intensität des C-K $\alpha$ -Peaks kommt nicht nur durch die Kohlenstoff-Bedampfung zustande, sondern ist auch auf die Kohlenstoff-Kontamination durch die SEM-Messung zurückzuführen. Die Kohlenstoff-Kontamination der Probe kommt durch Kracken von Kohlenstoffverbindungen durch den Elektronenstrahl zustande, welche über das Pumpensystem oder aus der Umgebung beim Einschleusen der Probe in den Probenraum gelangen. Sie lagern sich auf der Probenoberfläche an und können das Messsignal für den C-K $\alpha$ -Peak verfälschen und diesen erhöhen.

#### 3.1.2.2 Mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidporen

Die mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidporen sind in Abbildung 9 (a) und (b) zu sehen. Auf der Wabenstruktur der Aluminiumoxidporen sind hellere, kreisförmige Bereiche sowie einzelne, kleinere Partikel zu sehen (Abb. 9 (a) und (b)). Es handelt sich dabei um Kobalt-Eisen-Cluster, die aufgrund ihrer hohen Elektronenanzahl so hell abgebildet werden. Daraus folgt eigentlich die Annahme, dass nur die Aluminiumoxidporen der hellen, kreisförmigen Bereiche (Abb. 9 (a) und (b)) mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllt sind. Die EDX-Spektren, welche sowohl in den hellen, kreisförmigen Bereichen sowie in den dunklen, „freien“ Bereichen aufgenommen wurden, sprechen dagegen. Sie sind an jeder Stelle gleich und entsprechen dem EDX-Spektrum in Abbildung 9 (c), welches K $\alpha$ -Übergänge für die Elemente Aluminium (Al-K $\alpha$ ), Eisen (Fe-K $\alpha$ ), Kobalt (Co-K $\alpha$ ), Kohlenstoff (C-K $\alpha$ ) und Sauerstoff (O-K $\alpha$ ) zeigt. Die Peaks Fe-K $\alpha$  und Co-K $\alpha$  haben im Vergleich zu den anderen eine geringe Intensität (Abb. 9 (c)). Die Intensitätsverteilung basiert, wie in Abschnitt 3.1.2.1 für die leeren Aluminiumoxidporen beschrieben, auf Kohlenstoff-Kontamination. Von der geringen Intensität der Fe-K $\alpha$ - und Co-K $\alpha$ -Peaks ist darauf zu schließen, dass sich eine geringe Menge an Kobalt-Eisen-Clustern in den Aluminiumoxidporen befindet. Es stellt sich die Frage, warum die anderen Bereiche dunkler erscheinen, obwohl überall Kobalt-Eisen-Cluster in den Aluminiumoxidporen vorzufinden sind. Die Antwort auf diese Fragestellung ergibt sich aus der Betrachtung der Befüllung der Aluminiumoxidporen. Bei der elektrochemischen Abscheidung werden die Poren von unten nach oben gefüllt, was bedeutet, dass die hellen, kreisförmigen Bereiche in Abbildung 9 (a) und (b) schneller oder mehr befüllt wurden als die dunklen Bereiche. Die gleichmäßige Abscheidung ist von vielen Faktoren abhängig, z.B. wie die Probe in der Versuchsanordnung eingebaut ist oder ob die Probenoberfläche eben oder uneben ist.

## 3 Auswertung und Ergebnisse

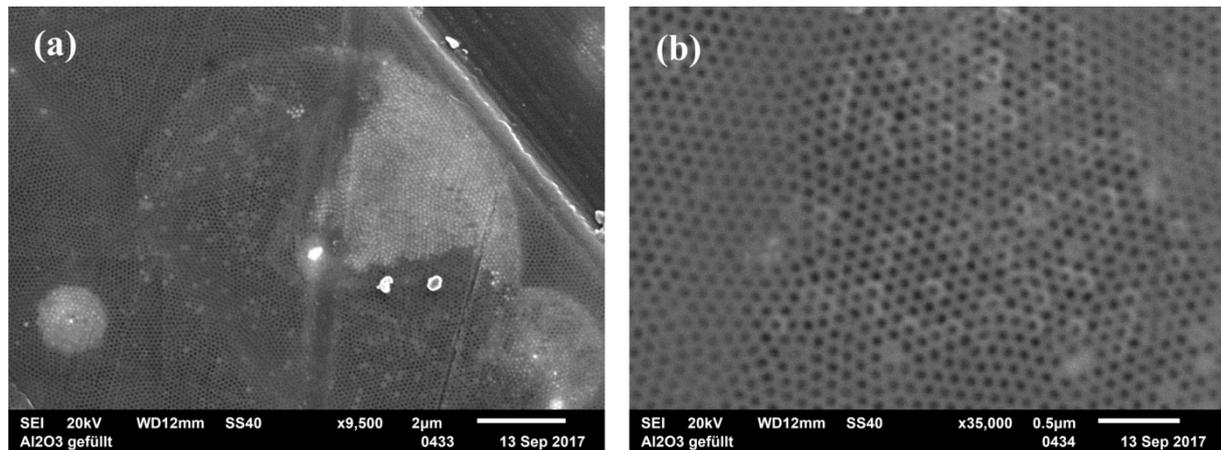


**Abbildung 9:** (a), (b) SEM-Abbildungen einer mit CoFe-Clustern gefüllten Aluminiumoxidprobe und (c) das EDX-Spektrum zu (a).

Da die Probenpräparation nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, kann diesen Einflussfaktoren nicht nachgegangen werden. Eine Möglichkeit wäre es gewesen die Ebenheit der Probe mittels AFM zu analysieren, dies funktioniert aber nicht. Deswegen können nur Vermutungen aufgestellt werden, warum sich die kreisförmigen Bereiche ausbilden

Die hellen, kreisförmigen Bereiche sind zwischen  $(890 \pm 10)$  nm und  $(2160 \pm 10)$  nm groß. Aus der Großaufnahme eines hellen, kreisförmigen Bereiches in Abbildung 9 (b) ist zu erkennen, dass sich in der Mitte des Kreises ein hellerer Punkt befindet. Dies lässt vermuten, dass das Wachstum in diesem Punkt beginnt.

### 3 Auswertung und Ergebnisse



**Abbildung 10:** (a), (b) SEM-Abbildungen einer mit CoFe-Clustern gefüllten Aluminiumoxidprobe. (a) und (b) zeigen verschiedene Füllmuster der Aluminiumoxidporen.

Bei der Betrachtung weiterer Bereiche der gefüllten Aluminiumoxidporen wurden Bereiche gefunden, die sich von dem in Abbildung 9 gezeigten Muster unterscheiden. Weitere Muster sind in Abbildung 10 (a) und (b) gezeigt. Abbildung 10 (a) zeigt z.B. einen Bereich, der den hellen, kreisförmigen Bereichen in Abbildung 9 (a) sehr ähnlich sieht. Man erkennt einen Kreisumriss um einen hellen Punkt, der in der Mitte von Abbildung 10 (a) liegt. Zu sehen ist aber auch, dass der Kreis nur teilweise gefüllt ist. In Abbildung 10 (b) ist ein weiteres Muster zu erkennen, es scheint so als wären einige Aluminiumoxidporen umrandet. Sie sind ebenfalls hell und kreisförmig. Sie entsprechen der Größe einer Aluminiumoxidpore, die einen Durchmesser von etwa  $0,1 \mu\text{m}$  besitzt (3.1.1. und 3.1.2.).

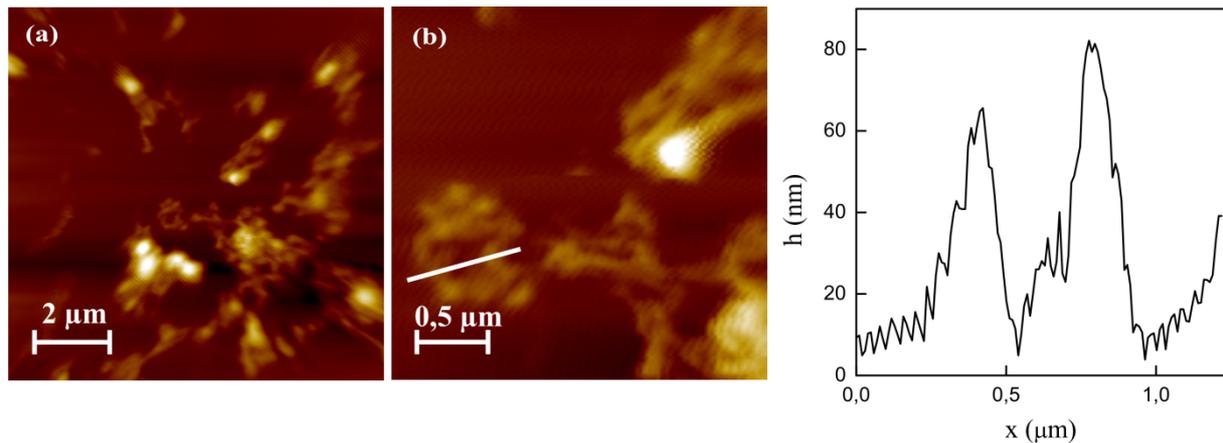
### 3.2. Untersuchungen von HOPG- und Glaskohlenstoff-Oberflächen mit Kobalt-Eisen-Clustern

Der zweite Teil des Kapitels wird sich mit der Strukturaufklärung der mit Kobalt-Eisen-Clustern beschichteten HOPG und Glaskohlenstoff-Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskop und Rasterelektronenmikroskop beschäftigen.

#### 3.2.1 Aufklärung der Struktur mit dem Rasterkraftmikroskop

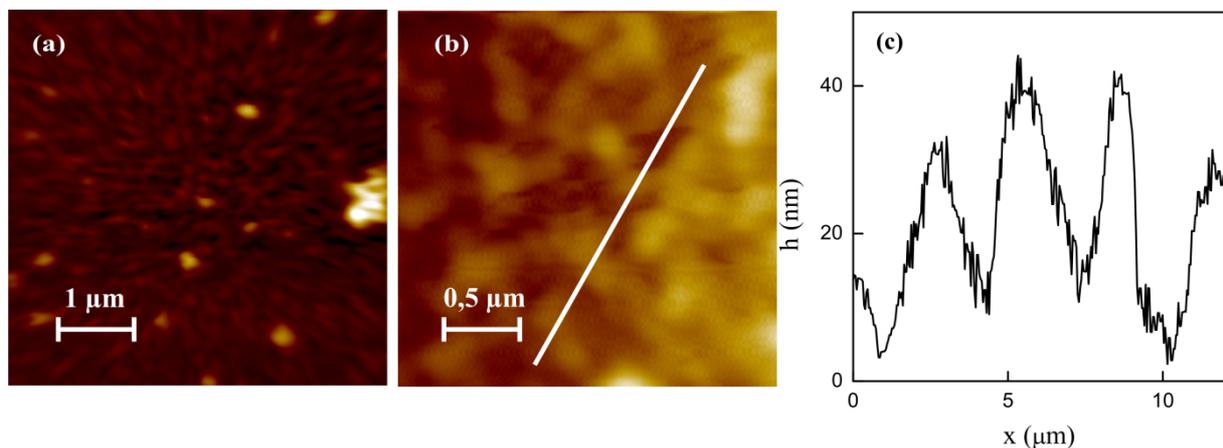
In Abbildung 11 (a) und (b) ist eine HOPG-Probe mit Kobalt-Eisen-Clustern zu sehen. Die Kobalt-Eisen-Cluster nehmen auf HOPG unterschiedliche Strukturen ein. Sie treten einerseits in Form von runden Partikeln auf, die zum Rest des Bildes heller erscheinen und andererseits in Form einer Wurmstruktur. Es sind längliche verzweigte Partikel zu beobachten, die im Höhenprofil in Abbildung 11 (c) entlang der weißen Linie in Abbildung 11 (b) eine Höhe von circa  $65 \text{ nm}$  bis  $80 \text{ nm}$  besitzen.

### 3 Auswertung und Ergebnisse



**Abbildung 11:** (a) AFM-Abbildung einer HOPG-Probe mit Kobalt-Eisen-Clustern im Kontakt-Modus (nach Anwendung eines Median-Filters), (b) Bildausschnitt von (a) und (c) Höhenprofil der wurmartigen Kobalt-Eisen-Cluster entlang der weißen Linie in (b).

Zudem kann Abbildung 11 (a) entnommen werden, dass die Kobalt-Eisen-Cluster keine geordnete Struktur auf HOPG ausbilden. Die runden und wurmartigen Partikel sind willkürlich verteilt. Und treten sowohl einzeln als auch zusammen auf. Im Bereich der weißen Linie des Höhenprofils (Abb. 11 (b)) ist eine Anhäufung mehrerer Wurmstrukturen der Kobalt-Eisen-Cluster zu erkennen. Bei der Betrachtung desselben Bildes, erkennt man die Wurmstruktur um einen einzelnen runden Partikel.



**Abbildung 12:** (a) und (b) AFM-Abbildungen einer Glaskohlenstoff-Probe mit Kobalt-Eisen-Clustern im Kontakt-Modus (nach Anwendung eines Median-Filters) und (c) Höhenprofil der Kobalt-Eisen-Cluster.

Zum Vergleich mit dem HOPG-Substrat wurden die Kobalt-Eisen-Cluster auch nach Abscheidung auf Glaskohlenstoff untersucht (Abb. 12 (a)). Die Abbildung erfolgte ebenfalls mit dem AFM im Kontakt-Modus. In Abbildung 12 (a) ist eine dichte Verteilung der Kobalt-Eisen-Cluster zu beobachten. Die wurmartige Struktur ist im Vergleich zum HOPG-Substrat

### 3 Auswertung und Ergebnisse

---

(Abb. 11) viel ausgeprägter. Abbildung 12 (b) zeigt daher einen kleineren Bereich der Probe, der ebenfalls eine dichte Wurmstruktur zeigt. Entlang der eingezeichneten weißen Linie (Abb. 12 (b)) wurde ein Höhenprofil herausgearbeitet, welches in Abbildung 12 (c) gezeigt ist. Daraus geht hervor, dass die Wurmstrukturen eine Höhe von etwa 30 nm bis 40 nm mit einem Fehler von  $\pm 10$  nm haben, also niedriger sind als auf dem HOPG-Substrat.

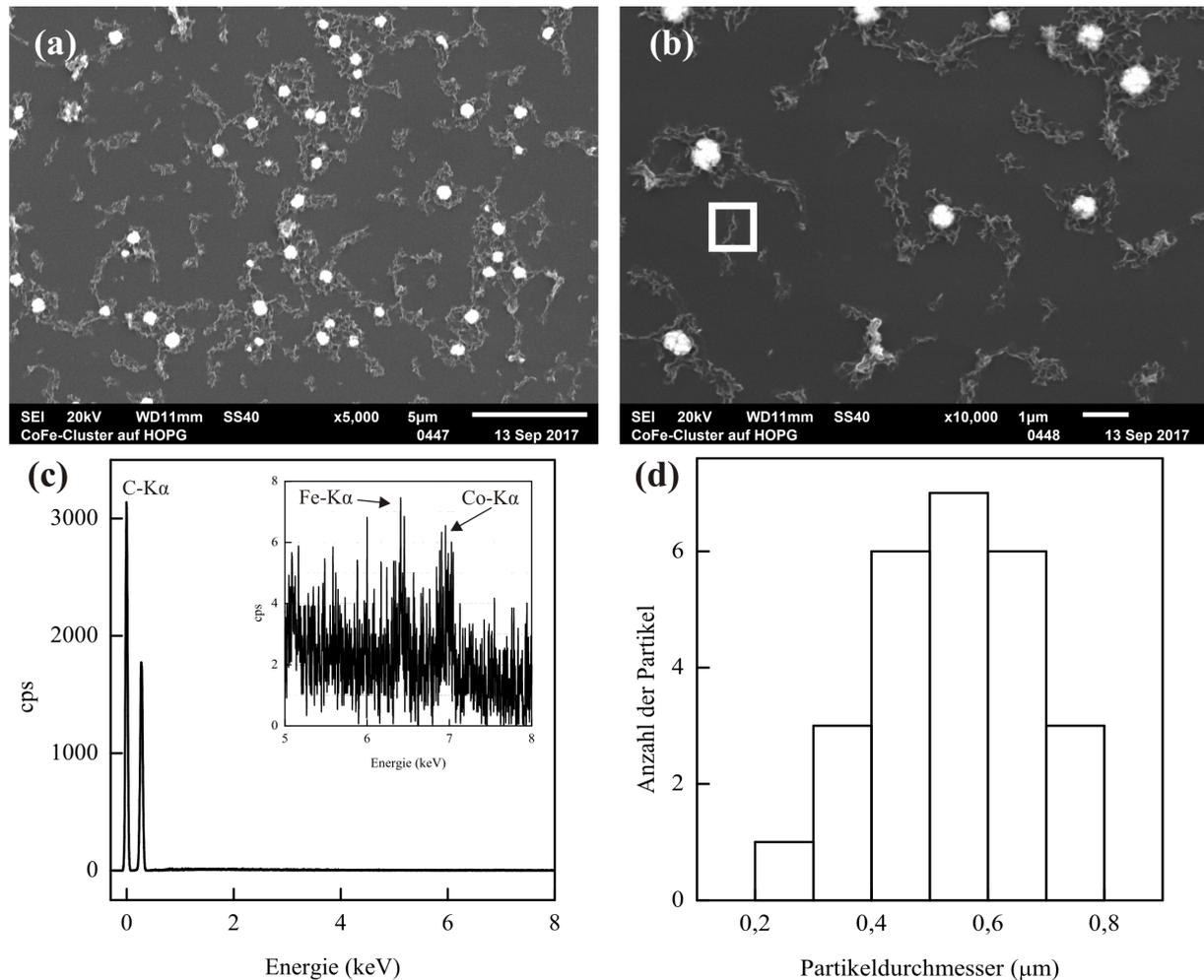
#### **3.2.2 Aufklärung der Struktur mit dem Rasterelektronenmikroskop und die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse**

In den SEM-Abbildungen sind die Kobalt-Eisen-Cluster auf HOPG (Abb. 13 (a) und (b)) in Form von Punkten und wurmartigen Strukturen zu beobachten. Die Punkte sind immer von den wurmartigen Strukturen umgeben. Die wurmartigen Strukturen hingegen treten auch ohne die Punkte auf. Die Punkte bestehen auch aus den Wurmstrukturen, welche sich zu einem größeren „Knäuel“ anhäufen. Dies ist in Abbildung 13 (b) in der oberen, rechten Bildecke zu sehen. Die Punkte sind nicht gleichmäßig hell, sondern werden teilweise durch etwas dunklere Stellen unterbrochen. Dieser Bildkontrast kann durch die Rauigkeit der Kobalt-Eisen-Cluster an dieser Probestelle erklärt werden. Lagern sich mehrere Kobalt-Eisen-Cluster oder wurmartige Strukturen übereinander, wird diese Probestelle rau. Durch den Kanteneffekt (2.2.1) werden mehr Sekundärelektronen aus dieser Probestelle herausgelöst und deshalb erscheint sie heller als glatte Oberflächen. Weiterhin können die hellen Punkte durch eine höhere Menge an Kobalt-Eisen-Clustern als an den dunklen Probestellen erklärt werden.

Die Punkte haben einen Durchmesser von durchschnittlich  $(550 \pm 10)$  nm (Abb. 13 (d)). Einzelne Wurmstrukturen, wie in Abbildung 13 (b) im weißen Kästchen markiert, haben Längen von  $(340 \pm 10)$  nm bis zu  $(900 \pm 10)$  nm.

Außerdem ist in den Abbildungen 13 (a) und (b) zu erkennen, dass die Fläche des HOPG-Substrats nicht vollständig benetzt ist, sondern freie Flächen ausweist. Aus dieser Erkenntnis folgt, dass die Kobalt-Eisen-Cluster nur an bestimmten Stellen auf der HOPG-Oberfläche anfangen zu wachsen, jedoch einer willkürlichen Verteilung folgen, da sie keine periodische Struktur ausbilden (Abb. 13 (a)).

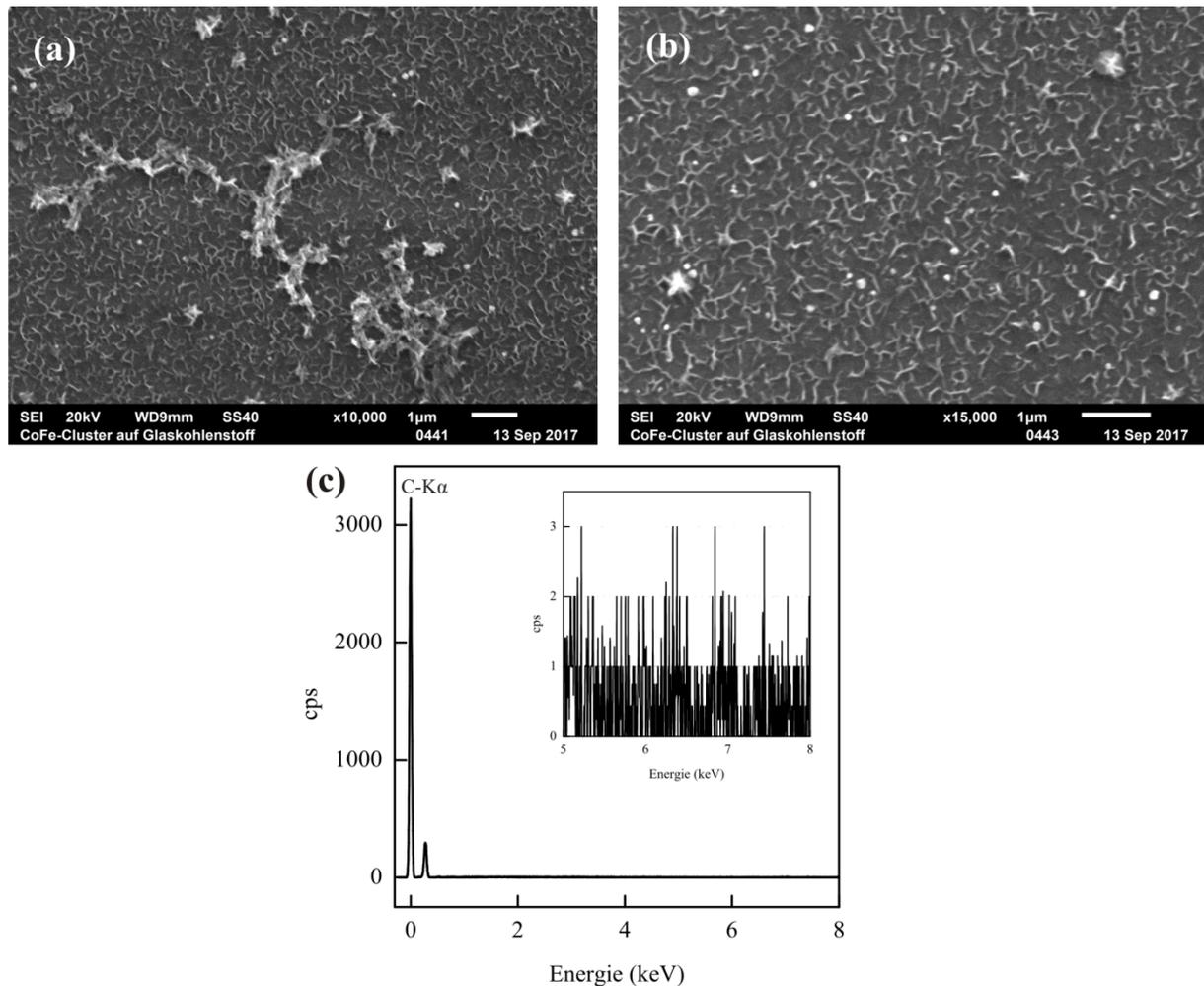
## 3 Auswertung und Ergebnisse



**Abbildung 13:** (a), (b) SEM-Abbildungen von CoFe-Clustern auf HOPG, (c) das EDX-Spektrum zu (a). Die aufgebrauchte Menge an CoFe-Clustern ist im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse und (d) statistische Verteilung der Partikelgröße für N=27 ausgewertete Stellen aus (a) und (b).

In Abbildung 13 (a) ist weiterhin ein EDX-Spektrum der Probe gezeigt, welches auf den ersten Blick keine Peaks für Kobalt (Co-K $\alpha$  ca. 6,9 keV [10]) und Eisen (Fe-K $\alpha$  ca. 6,4 keV [13]) zeigt. Die fehlenden Peaks sind auf die Intensitätsverhältnisse zum Kohlenstoff-Peak (C-K $\alpha$ ) zurückzuführen, da sie bei der Betrachtung des Energiebereichs zwischen 5 keV und 8 keV (Abb. 13 (c)) zu sehen sind. Ein weiterer Einflussfaktor für die geringe Intensität des Co-K $\alpha$ - und Fe-K $\alpha$ -Peaks ist auf die kurze elektrochemische Abscheidung zurückzuführen. Sie erfolgte nur 7,5 s und deutet auf eine zu geringe Menge an Kobalt und Eisen auf HOPG hin. Die geringe Probenmenge liegt im Bereich der Nachweisgrenze des EDX-Verfahrens und deswegen sind die Peaks nicht deutlich ausgebildet. Die Nachweisempfindlichkeit des EDX-Verfahrens liegt bei ca. 0,1 wt% [9].

## 3 Auswertung und Ergebnisse



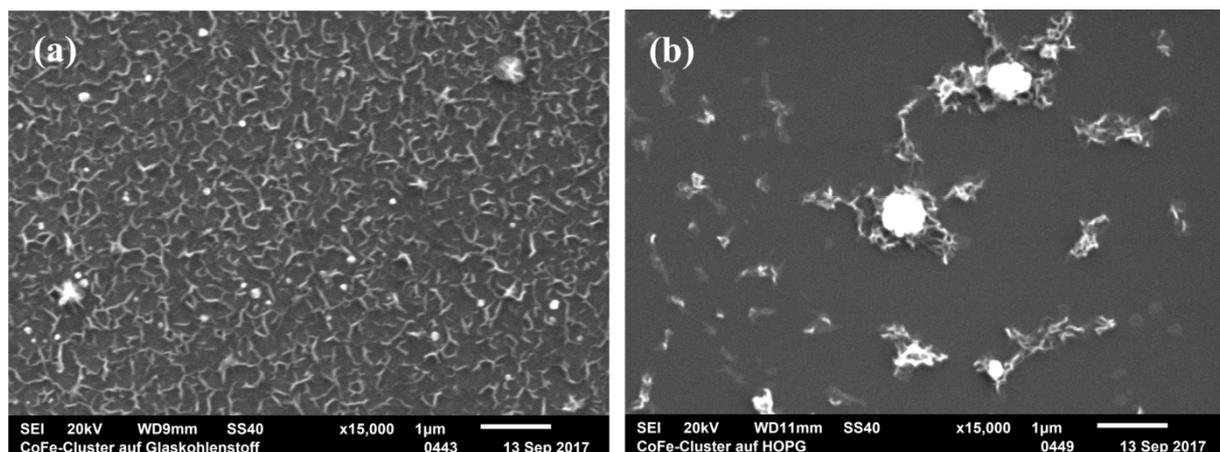
**Abbildung 14:** (a), (b) SEM-Abbildungen von CoFe-Clustern auf Glaskohlenstoff und (c) das EDX-Spektrum zu (a). Die aufgebrachte Menge an CoFe-Clustern ist im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse.

Abbildung 14 (a) und (b) zeigen Kobalt-Eisen-Cluster auf Glaskohlenstoff. Die Kobalt-Eisen-Cluster benetzen die gesamte Glaskohlenstoff-Oberfläche und sind an ihrer wurmartigen Struktur zu erkennen (Abb. 14 (a) und (b)). In Abbildung 14 (a) ist zu beobachten, dass sowohl einzelne Wurmstrukturen, als auch Anhäufungen von den Wurmstrukturen existieren. Die Anhäufungen von einzelnen Wurmstrukturen sind heller abgebildet, da dort mehr an Kobalt und Eisen vorhanden ist oder es durch die höhere Rauigkeit der Oberfläche zu dem Kanteneffekt mit größerer Sekundärelektronenemission führt.

Das EDX-Spektrum dieser Probe (Abb. 14 (c)) zeigt nur einen Kohlenstoff-Peak (C-K $\alpha$ ) für den K $\alpha$ -Energieübergang, die Peaks für Kobalt und Eisen sind nicht vorzufinden. Neben dem gezeigten EDX-Spektrum wurden weitere aufgenommen und auch verschiedene Probestellen untersucht, die jedoch kein anderes Ergebnis lieferten. Da auch keine anderen Peaks zu sehen sind, die auf andere Elemente deuten könnten und auf der Glaskohlenstoff-Oberfläche etwas zu

### 3 Auswertung und Ergebnisse

sehen ist (vgl. Abb. 14 (a) und (b)), kann eine zu geringe Menge an Kobalt und Eisen ein Grund für die fehlenden Kobalt- und Eisen-Peaks sein. Die elektrochemische Abscheidung auf Glaskohlenstoff entspricht ebenfalls 7,5 s und ist vermutlich zu kurz für die Analyse mittels EDX. Eine weitere Vermutung wäre, dass es sich bei den Strukturen um Kohlenstoffstrukturen handelt, die durch die Kontamination aber auch durch Glaskohlenstoff selbst zu einem so hohen C-K $\alpha$ -Peak (Abb. 14 (c)) führen. Die Bildkontraste sind dann auf die Rauigkeit des Substrates zurückzuführen. Bei der Kohlenstoff-Kontamination kommt es nach und nach zu Anlagerungen von gekrackten Kohlenstoffverbindungen auf der Probenoberfläche. Die Anlagerungen von Kohlenstoff führen zu Unebenheiten und die hellen Bildstrukturen werden durch den Kanteneffekt ausgelöst. Durch den Kanteneffekt wird die nur mit Kohlenstoff beschichtete Oberfläche in verschiedenen Kontrasten abgebildet, obwohl es sich überall um Kohlenstoff handelt, was irreführend ist.



**Abbildung 15:** Struktur der CoFe-Cluster nach Abscheidung auf unterschiedlichen Substraten. (a) Glaskohlenstoff und (b) HOPG.

Die Strukturen der Kobalt-Eisen-Cluster auf den Kohlenstoff-Substraten HOPG und Glaskohlenstoff unterscheiden sich. In Abbildung 15 sind daher beide Substrate mit Kobalt-Eisen-Clustern abgebildet. Die Glaskohlenstoff-Oberfläche (Abb. 15 (a)) ist deutlich dichter besetzt als die HOPG-Oberfläche (Abb. 15 (b)).

Weiterhin ist zu erkennen, dass die Wurmstruktur, die sich auf den beiden Substraten ausbildet, sich in der Größe aber auch in ihrer Form voneinander unterscheidet. Auf Glaskohlenstoff folgt die Wurmstruktur überwiegend einer Vernetzung auf dem kompletten Substrat. Wohingegen sich die Wurmstruktur auf dem HOPG-Substrat eher zu Vernetzungen in Form von einzelnen

### 3 Auswertung und Ergebnisse

---

Inseln ausgebildet. Zudem sind die Ansammlungen der Wurmstrukturen zu punktförmigen Strukturen aus Kobalt und Eisen auf HOPG viel deutlicher zu erkennen.

Aus dem Vergleich von HOPG mit Glaskohlenstoff folgt, dass die Kobalt-Eisen-Cluster auf HOPG eher Anhäufungen aus einzelnen Wurmstrukturen bilden, wohingegen sie auf Glaskohlenstoff eher einzelne, verteilte Wurmstrukturen bevorzugt ausbilden. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Kobalt-Eisen-Clustern sind auf Glaskohlenstoff höher als auf HOPG [12], daher weist Glaskohlenstoff eine so dichte Vernetzung auf. Auf HOPG sind die Kobalt-Eisen-Cluster mobil, da die elektrostatischen Wechselwirkungen so gering sind. Weist HOPG jedoch defekte Stellen auf, werden die elektrostatischen Wechselwirkungen an dieser Stelle erhöht und führen vermutlich zu der Ansammlung von Wurmstrukturen an bestimmten Substratstellen, wohingegen die Stellen ohne Defekte leer bleiben.

### **3.3 Diskussion und Vergleich der AFM- und SEM-Abbildungen von Kobalt-Eisen-Clustern auf verschiedenen Substraten**

In diesem Abschnitt werden die Messergebnisse aus den Abschnitt 3.1 und 3.2 diskutiert und miteinander verglichen.

Die Messverfahren AFM und SEM wurden zur Strukturanalyse der Kobalt-Eisen-Cluster verwendet. Bislang lag das Interesse auf den Strukturen der Kobalt-Eisen-Cluster auf HOPG, Glaskohlenstoff und in Aluminiumoxidporen, sowie der Benetzung der Substratoberfläche. Nun geht es um die Qualität der Abbildungen. Der Vergleich der AFM-Abbildungen mit den SEM-Abbildungen soll Aufschluss darüber geben.

#### **3.3.1 Leere Aluminiumoxidporen**

Die Wabenstruktur der porösen Aluminiumoxidporen ist sowohl in den AFM-Abbildungen (Abb. 7 (a)) sowie in den SEM-Abbildungen (Abb. 8 (a) und (b)) deutlich zu erkennen. Sie unterscheiden sich nicht, wenn man beide Abbildungen miteinander vergleicht. Die gemessenen Porenabstände von  $(100 \pm 20)$  nm im AFM und  $(120 \pm 10)$  nm im SEM weichen um  $\pm 10$  nm voneinander ab.

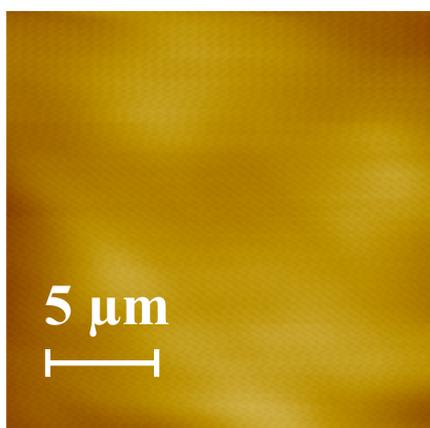
Im SEM können wie in Abbildung 8 (a) Probenbereiche von ca.  $2 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  betrachtet werden und die Struktur der Aluminiumoxidporen ist deutlich zu erkennen. Die Abbildung der Aluminiumoxidporen im AFM (Abb. 7 (a)) hingegen erreicht erst eine Strukturabbildung in einem Scanbereich von  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . Deswegen sind nur viel kleinere Bereiche der

### 3 Auswertung und Ergebnisse

Aluminiumoxidporen zu beobachten. Diese kleinen Bereiche erscheinen hochgeordnet und können bei der Betrachtung nur der AFM-Abbildungen zu falschen Schlüssen führen. Den SEM-Bildern (Abb. 8 (a) und (b)) sind zusätzlich zu der Wabenstruktur z.B. die hexagonalen angeordneten Domänen aus hochgeordneten Aluminiumoxidporen zu entnehmen, sowie ungeordnete Bereiche. Auch die Orientierung der Domänen ist in Abbildung 8 (a) zu sehen. Diese Informationen können aus dem AFM nicht erhalten werden. Aus den SEM-Bildern (Abb. 8 (a) und (b)) sind trotz alledem keine quantitativen Informationen über die Tiefe der Aluminiumoxidporen zu erhalten. Das AFM sollte Höheninformation liefern, da die Spitzengeometrie des Cantilevers nicht zu den Aluminiumoxidporen passt, obwohl es sich um extra spitze Cantilever handelt, wurde keine reale Porentiefe abgebildet bzw. gemessen (Abb. 7 (c)).

#### 3.3.2 Mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllte Aluminiumoxidporen

Bei der Strukturabbildung der mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidprobe lag das SEM klar im Vorteil, da über das AFM keine Aufnahmen erhalten wurden. Abbildung 16 zeigt eine AFM-Abbildung der gefüllten Aluminiumoxidporen. Es sind nur kleine Farbunterschiede auf dem Bild zu sehen, die weder eine Porenstruktur, noch eine kreisförmige Struktur wie in den SEM-Abbildungen (z.B. Abb. 9) zeigen. Der Grund dafür liegt entweder darin, dass alle Aluminiumoxidporen bis zum Ende gefüllt sind und eine nahezu glatte Oberfläche bilden oder die Probe ist so rau, dass der Cantilever nicht schnell und präzise genug die Oberfläche abbilden kann.



**Abbildung 16:** AFM-Abbildung einer mit Kobalt-Eisen-gefüllten Aluminiumoxidprobe im Kontakt-Modus.

### 3 Auswertung und Ergebnisse

---

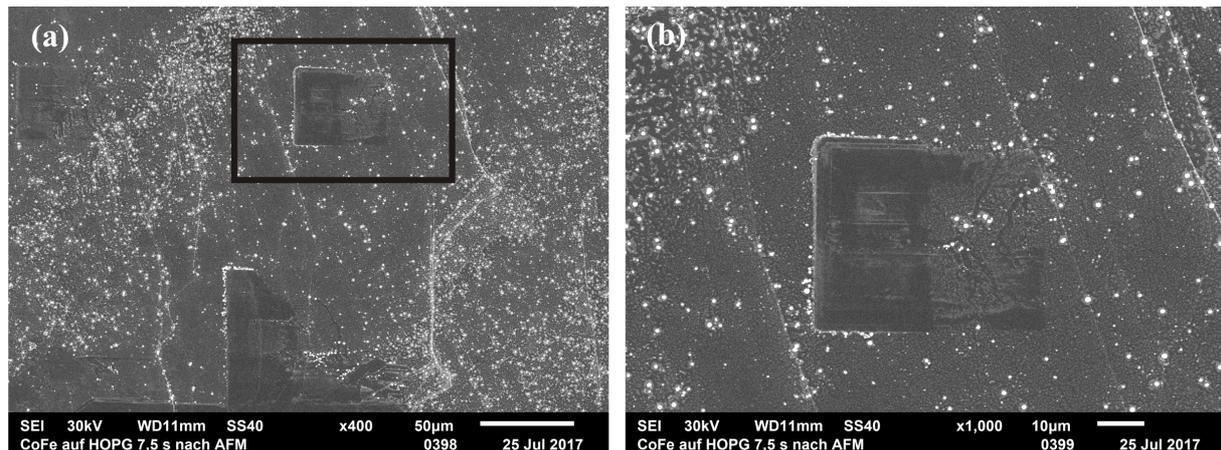
Die SEM-Abbildungen lieferten gute Übersichtsbilder (Abb. 9 (a) und (b); Abb. 10). Damit konnten verschiedenen Strukturen der gefüllten Aluminiumoxidporen beobachtet und analysiert werden. Ein Nachteil des SEM-Verfahren bei dieser Probe stellt die Austrittstiefe der detektierten Sekundärelektronen von 0,1 nm bis 1 nm dar, da nur die Bereiche der bis zum oberen Rand gefüllten Aluminiumoxidporen deutlich zu sehen waren. Alle anderen Bereiche, die „leer“ aussehen, sind trotz Füllung, dunkler angezeigt worden (Abb. 10). Die Betrachtung ausschließlich der SEM-Bilder ohne die EDX-Spektren zu messen, hätte zu falschen Ergebnissen geführt.

#### 3.3.3 Kobalt-Eisen-Cluster auf HOPG

Die AFM-Abbildungen (Abb. 11 (a) und (b)) und die SEM-Abbildungen (Abb. 13 (a) und (b)) des HOPG-Substrats sind im Hinblick zu den Abbildungen der leeren und gefüllten Aluminiumoxidporen viel besser gelungen. Die oben erwähnten punkt- und wurmartigen Strukturen sind in beiden Messmethoden zu erkennen. Auch die Partikeldurchmesser der punktartigen Strukturen auf HOPG entsprechen sowohl im AFM als auch im SEM etwa  $(550 \pm 10)$  nm. In den AFM-Abbildungen (Abb. 11) sind die punktartigen Strukturen aber nicht so deutlich ausgebildet wie in den SEM-Abbildungen (Abb. 13). Im SEM kann man die punktartige Struktur sogar als Ansammlung einzelner Wurmstrukturen beobachten. Auch die Wurmstrukturen sind im SEM besser zu erkennen und konnten vermessen werden. Ihre Länge beträgt zwischen  $(340 \pm 10)$  nm und  $(900 \pm 10)$  nm. Mit dem AFM konnten aber trotz schlechtere Bildauflösung die Höhen der einzelnen Wurmstrukturen zu 65 nm bis 80 nm ermittelt und zu den SEM-Ergebnissen ergänzt werden.

Neben den Vorteilen, dass HOPG ein sehr glattes, leicht zu präparierendes und inertes Substrat ist, wirkt sich letzteres nachteilig auf die Verwendung von HOPG aus. HOPG ist inert, da es zwischen den Kohlenstoff-Schichten durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten wird. Außerhalb der Kohlenstoff-Schichten fallen diese weg. Die Kobalt-Eisen-Cluster gehen elektrostatische Wechselwirkungen mit dem HOPG-Substrat ein [12]. Abbildung 17 zeigt zwei rechteckige Fenster auf der HOPG-Oberfläche, welche durch das sogenannte „windowing“ bzw. „Fensterschreiben“ im AFM geschrieben wurden. Die geringen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Kobalt-Eisen-Clustern und der HOPG-Oberfläche führen dazu, dass die Kobalt-Eisen-Cluster auf der HOPG-Oberfläche verschiebbar sind.

### 3 Auswertung und Ergebnisse



**Abbildung 17:** SEM-Abbildung eines HOPG-Substrats mit Kobalt-Eisen-Clustern. (a) Zwei mit AFM geschriebene Fenster (Scanrate 5 Hz), die eine Größe von  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  (oben) und  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  (unten) haben und (b) Vergrößerung des schwarz umrandeten Fensters  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  in (a).

#### 3.3.4 Kobalt-Eisen-Cluster auf Glaskohlenstoff

Auch die Kobalt-Eisen-Cluster auf Glaskohlenstoff konnten im Vergleich zu den leeren und gefüllten Aluminiumoxidporen mit AFM (Abb. 12 (a) und (b)) und SEM (Abb. 14 (a) und (b)) gut abgebildet werden. Die Höhe der wurmartigen Kobalt-Eisen-Cluster konnte aus der AFM-Abbildung (Abb. 12 (b)) zu 30 nm bis 40 nm ermittelt werden. In den SEM-Abbildungen (Abb. 14 (a) und (b)) konnte die Länge der wurmartigen Struktur nicht vermessen werden, da sie die Substratoberfläche dicht benetzt hat und keine einzelnen Wurmstrukturen zu erkennen sind. Trotz dessen ist die wurmartige Strukturauflösung viel deutlicher im SEM als im AFM zu erkennen.

Auch auf dem Glaskohlenstoff-Substrat wurde „windowing“ ausprobiert, führte jedoch nicht zu einer Verschiebung der Kobalt-Eisen-Cluster, was auch zu erwarten war, da die elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Glaskohlenstoff-Substrat höher sind im Vergleich zum HOPG-Substrat. Denn die Kohlenstoff-Schichten in Glaskohlenstoff sind nicht ineinander verschlungen und bilden deswegen nicht nur van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Netzebenen, sondern auch zu den Kobalt-Eisen-Clustern aus (2.2.2) [12].

#### 3.4 Strukturunterschiede der Kobalt-Eisen-Cluster auf verschiedenen Substraten

Es konnte festgestellt werden, dass die Kobalt-Eisen-Cluster auf den unterschiedlichen Substraten: poröses Aluminiumoxid, HOPG und Glaskohlenstoff verschiedene Strukturen ausbilden. Die Strukturen unterscheiden sich in den Aluminiumoxidporen gravierend von den Kohlenstoff-Substraten HOPG und Glaskohlenstoff. Auf HOPG und Glaskohlenstoff ähneln

### 3 Auswertung und Ergebnisse

---

sich die Strukturen, sind aber auf Glaskohlenstoff in kleineren Größen und dichter aneinander gereiht zu beobachten. Zudem ist die elementare Charakterisierung durch das EDX-Verfahren nicht eindeutig. Auf HOPG bilden die Kobalt-Eisen-Cluster zudem noch punktartige Ansammlungen aus den Wurmstrukturen und unterscheiden sich in der Hinsicht von dem Glaskohlenstoff-Substrat, welches auch Ansammlungen der Wurmstrukturen ausbildet, diese jedoch ungeordnete Strukturen annehmen.

Im Vergleich zu den Kohlenstoff-Substraten wurde auch das poröse Aluminiumoxid betrachtet. Dabei stellte sich heraus, dass die Aluminiumoxidporen mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllt werden. Es wurden keine speziellen Strukturen der Kobalt-Eisen-Cluster entdeckt, wie z.B. die Wurmstrukturen auf HOPG und Glaskohlenstoff. Die Strukturen, die beobachtet werden konnten, entsprachen eher den Füllmustern der Aluminiumoxidporen.

#### 4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist es gelungen die Kobalt-Eisen-Cluster auf den Kohlenstoff-Substraten HOPG und Glaskohlenstoff, sowie in Aluminiumoxidporen zu charakterisieren. Für die Charakterisierung der Strukturen dienten Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie. Die Charakterisierung der Elementzusammensetzung aus Kobalt und Eisen erfolgte durch die energiedispersive Röntgenmikroanalyse.

Die Probenpräparation erfolgte elektrochemisch. Dabei wurden Kobalt-Eisen-Cluster auf die verschiedenen Substrate abgeschieden. Für die SEM-Messung der Aluminiumoxidporen musste noch eine Kohlenstoff-Bedampfung erfolgen, um sie leitend zu machen.

Die Kobalt-Eisen-Cluster wurden in den Abschnitten 3.1.1. und 3.2.1. mit dem AFM, welches im Kontakt-Modus betrieben wurde, analysiert. Die Abbildung der leeren Aluminiumoxidporen erfolgte problemlos im Vergleich zu den mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidporen. Die erwartete geordnete Porenstruktur war deutlich zu erkennen. Aus dem Höhenprofil wurde aber auch deutlich, dass trotz guter bildlicher Darstellung der Poren, die Porentiefe nicht richtig abgebildet wird. Je tiefer die AFM-Spitze bei dem Rastervorgang in die Pore eindringt, desto schmaler wird der Porendurchmesser im Höhenprofil. Theoretisch sollten die Poren den gleichen Porendurchmesser am Anfang und am Ende der Pore haben. Der Fehler im Höhenprofil kommt durch die pyramidale Form der AFM-Spitze zustande, weil diese durch die geraden Porenwände und ihre Länge nur eine begrenzte Form und Tiefe abbilden kann. Aus demselben Grund wird der Anfang der Pore realistisch abgebildet und die Porenabstände von  $(0,1 \pm 0,02) \mu\text{m}$  können dem Höhenprofil entnommen werden. Die Abbildung der gefüllten Aluminiumoxidporen war mit dem AFM nicht möglich.

Die Strukturen auf den Kohlenstoff-Substraten konnten nicht deutlich abgebildet werden, was auf die unregelmäßige Form der Kobalt-Eisen-Cluster zurückzuführen ist. Auf HOPG konnten z.B. die punkt- und wurmartigen Strukturen nicht scharf genug abgebildet werden und auf Glaskohlenstoff war die Benetzung mit Kobalt-Eisen-Clustern so dicht, dass keine deutlichen Höhenunterschiede zwischen den Strukturen zu ermitteln waren.

Nach der Untersuchung der Kobalt-Eisen-Cluster mit dem AFM folgte die Untersuchung mit dem SEM in den Abschnitten 3.1.2 und 3.2.2. Den SEM-Abbildungen konnten viele Struktureigenschaften der Kobalt-Eisen-Cluster entnommen werden. Sie waren qualitativ

#### 4 Zusammenfassung

---

besser als die AFM-Abbildungen, da sie durch die hohe Schärfentiefe des SEM auch die feinen Strukturdetails der Kobalt-Eisen-Cluster ermöglicht haben.

Die leeren Aluminiumoxidporen ergaben in der SEM-Untersuchung ein Wabenmuster und zeigten zusätzlich noch eine periodische Anordnung der Aluminiumoxidporen in hexagonalen Domänen. Weiterhin konnte analysiert werden, dass sich die hexagonalen Domänen, in denen die Aluminiumoxidporen hochgeordnet sind, in verschiedene Richtungen orientieren. Und zwischen den hexagonalen Domänen auch ungeordnete Bereiche zu finden sind. Die Porenabstände betragen  $(120 \pm 10)$  nm.

Die SEM-Abbildungen der mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidporen zeigten, dass die Poren in kreisförmigen Mustern gefüllt werden. Das Füllmuster der Aluminiumoxidporen folgt aber keiner periodischen Ordnung, da auch freie Probenbereiche zu sehen waren, die den leeren Aluminiumoxid-Abbildungen im SEM entsprachen. Außerdem hatten die kreisförmigen Muster unterschiedliche Größen.

Gleichzeitig zur SEM-Analyse wurde eine EDX-Analyse vorgenommen, welche zur elementaren Charakterisierung der Proben diente. Aus den EDX-Spektren für die leeren und gefüllten Aluminiumoxidporen ging wie erwartet hervor, dass es sich um die Elemente Aluminium und Sauerstoff, sowie im Fall der gefüllten Poren auch um Kobalt und Eisen handelt. Interessant war aber, dass die gefüllten Aluminiumoxidporen auch in den freien Bereichen, wo keine kreisförmigen Muster zu erkennen waren, im EDX-Spektrum Kobalt und Eisen anzeigten. Dies führte zur Schlussfolgerung, dass die Aluminiumoxidporen überall mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllt sind und nicht wie angenommen nur in den kreisförmigen Strukturen.

Die Kohlenstoff-Substrate ergaben im SEM auf HOPG punktförmige und wurmartige Strukturen, auf Glaskohlenstoff nur wurmartige Strukturen. Die punktförmigen Strukturen auf HOPG konnten bei weiteren Untersuchungen im SEM als Anlagerungen von mehreren Wurmstrukturen klassifiziert werden. Die Anlagerungen haben Durchmesser von etwa  $(550 \pm 10)$  nm. Die SEM-Abbildungen des Glaskohlenstoff-Substrats zeigten deutlich, dass die komplette Glaskohlenstoff-Oberfläche mit Kobalt-Eisen-Clustern beschichtet ist und dass es sich um eine Vernetzung aus wurmartigen Strukturen handelt, welche kleiner sind als auf HOPG.

Die EDX-Spektren der Kohlenstoff-Substrate mit Kobalt-Eisen-Clustern zeigten auch wie erwartet einen hohen Kohlenstoff-Peak, jedoch fehlten die Peaks für Kobalt und Eisen. Dies konnte im Nachhinein damit erklärt werden, dass die Menge an Kobalt und Eisen im Bereich

#### 4 Zusammenfassung

---

der Nachweisgrenze des EDX-Verfahrens liegt. Möglich wäre es aber auch, dass es sich bei den ausgebildeten Strukturen nur um Kohlenstoff handelt, der durch Kracken von Kohlenstoff-Verbindungen aus dem Restgas in der Probenkammer die Probe kontaminiert.

Aus dem Vergleich der AFM- und SEM-Analyse in Abschnitt 3.3 ging hervor, dass die SEM-Abbildungen besser sind als die AFM-Abbildungen. Der direkte Vergleich der AFM- und SEM-Abbildungen zeigt, dass beide dieselben Strukturen wie z.B. die Wabenstruktur der Aluminiumoxidporen oder die punktförmigen Strukturen der Kobalt-Eisen-Cluster auf HOPG zeigen, dass das SEM durch seine hohe Schärfentiefe aber auch die feinen Strukturdetails der Kobalt-Eisen-Cluster sichtbar macht. Weitere Strukturdetails, die im AFM nicht sichtbar waren, sind die Domänen mit hexagonaler Anordnung der Aluminiumoxidporen oder auch die ungeordneten Bereiche. Vergleicht man die Porenabstände, weichen diese  $\pm 10$  nm voneinander ab. Zudem war die AFM-Abbildung der mit Kobalt-Eisen-Clustern gefüllten Aluminiumoxidporen gar nicht möglich.

Zum Abschluss des Abschnittes wurde noch gezeigt, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen HOPG und Kobalt-Eisen-Clustern so gering sind, dass sie auf dem Substrat verschiebbar sind. Auch die Strukturunterschiede in Abschnitt 3.4 zwischen den Substraten konnten auf die verschiedenen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Kobalt-Eisen-Clustern und Substrat zurückgeführt werden.

Mit dem SEM wurden zwar feine Strukturen der Kobalt-Eisen-Cluster auf HOPG, Glaskohlenstoff und in Aluminiumoxidporen dargestellt, es konnten aber keine Höheninformationen gewonnen werden. Die Betrachtung der Kobalt-Eisen-Cluster ausschließlich mit einem der Mikroskope ist nicht ausreichend. Aus der Kombination der Untersuchungen mit beiden Rastermikroskopen konnte eine bessere Information der Kobalt-Eisen-Strukturen gewonnen werden.

## Quellenverzeichnis

### Literatur:

- [1] P. Eaton, P. West, Atomic Force Microscopy, Auflage 1, Oxford, New York, 2010
- [2] L. Reimer, G. Pfefferkorn, Raster-Elektronenmikroskopie, Auflage 2, Springer-Verlag, Berlin, 16-56 und 109-164
- [3] G. Friedbacher, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **115** (2003) 5804–5820
- [4] H. Fuchs, *Phys. Bl.* **50** (1994) 837-843
- [5] U. D. Schwarz, H. Hölscher, *Phys. Bl.* **54** (1998) 1127-1130
- [6] D. Krüger, B. Anczykowski, H. Fuchs, *Ann. Physik* **6** (1997) 341-363
- [7] R. H. Lange, J. Blödmern, Das Elektronenmikroskop TEM+REM, Auflage 1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1981
- [8] J. Bauch, R. Rosenkranz, EDX - Energiedispersive Röntgenspektroskopie. In: Physikalische Werkstoffdiagnostik, Springer Vieweg, Berlin, 2017
- [9] S. Hasse, Gefüge Der Gusseisenlegierungen, Fachverlag Schiele & Schoen, 2007, 35
- [10] A. Krüger, Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung, Auflage 1, Teubner, Wiesbaden, 2007
- [11] H. A. Böder, *Die angewandte Makromolekulare Chemie* **109/110** (1982) 125-138
- [12] K. Nielsch, aus Dissertation: *Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles* (2002) 4-16

### Bildquellen:

- [1] L. Reimer, G. Pfefferkorn, Raster-Elektronenmikroskopie, Auflage 2, Springer-Verlag, Berlin
- [2] F. Hund et al. (eds), *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften*, Springer, Berlin 1939 229

### **Erklärung der Selbstständigkeit**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt habe.

Die Stellen der Arbeit, die anderen Quellen im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind durch Angabe der Herkunft kenntlich gemacht. Dies gilt auch für Zeichnungen, Skizzen, bildliche Darstellungen sowie für Quellen aus dem Internet.

Oberhausen, den 28.09.2017

Lejla Jusufagic

## Danksagung

---

### **Danksagung**

*An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die mich bei meiner Bachelorarbeit unterstützt haben. Ein großer Dank gilt Frau Dr. Morgenstern, die mir ermöglicht hat die Bachelorarbeit an ihrem Lehrstuhl für Physikalische Chemie I zu schreiben. Ihrer Arbeitsgruppe möchte ich auch danken. Bei Fragen und Problemen hatte ich immer einen Ansprechpartner.*

*Ein besonderer Dank geht an meinen Betreuer Herr Dr. Birkner, ohne den diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Von Herrn Dr. Birkner konnte ich eine Menge lernen und das von ihm vermittelte Wissen hat mir in der praktischen und schriftlichen Fertigstellung dieser Arbeit sehr geholfen. Ohne ihn wäre ich wohl aufgeschmissen gewesen.*

*Ich möchte auch meiner wundervollen Familie danken. Für all das, was nicht in Worte zu fassen ist.*

*Mein letzter, aber größter Dank geht an Mirnes.*