

## NANOPHYSIK

# Röntgenblick in die Nanowelt

Um die Eigenschaften von Nanomaterialien zu bestimmen, gilt es, verschiedene Streumethoden zu kombinieren.

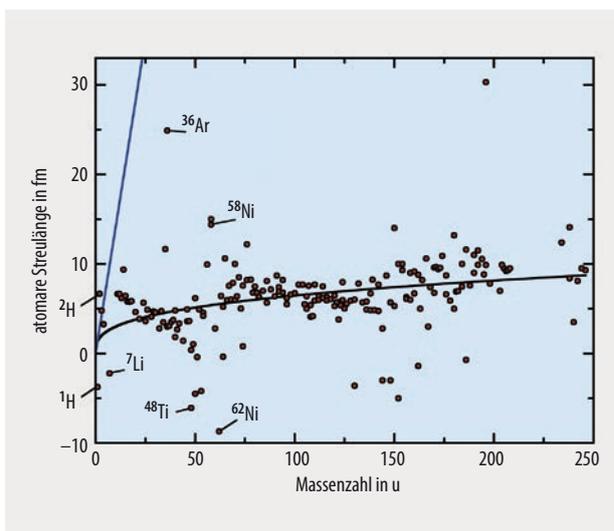
Tilo Schmutzler und Tobias Unruh

Nanostrukturierte Systeme lassen sich mittels Röntgen- und Neutronenreflektometrie, Streuung unter streifendem Einfall und Kleinwinkelstreuung charakterisieren. Aus der Kombination der Methoden ergeben sich nicht nur Größe und Form der Nanostrukturen, sondern auch deren relative Anordnung zueinander sowie die molekulare Struktur ihrer Grenzschicht zum umgebenden Medium.

**N**anostrukturen sind in modernen Materialien und Werkstoffen allgegenwärtig. Sie bestehen aus ein bis hundert Nanometer großen Bausteinen, die sich gezielt funktionalisieren lassen und es damit erlauben, durch Selbstorganisation hochkomplexe Strukturen mit sehr

flexiblen Materialeigenschaften aufzubauen. Eine detaillierte Charakterisierung von Struktur und Eigenschaften der Nanobausteine ist wichtig, um prädiktive Modelle für die gezielte Herstellung von Materialien mit besonderen Merkmalen zu entwickeln, zum Beispiel in den Bereichen druckbare Elektronik, Katalysatordesign, organische Solarzellen oder moderne Arzneimittel. Beispielsweise ließ sich aus der Struktur einfacher Nanotröpfchen des Co-Enzyms Q10 lernen, wie sich organische Nanodispersionen im Allgemeinen entwickeln. Q10 kommt in jeder Zelle des menschlichen Körpers vor und steckt beispielsweise in Nahrungsergänzungsmitteln.

Je kleiner die Nanopartikel, umso größer ihr Verhältnis von Oberfläche zu Volumen – daher kommen Nanopartikel



**Abb. 1** Die atomare Streulänge von Röntgenstrahlen für einen Streuwinkel  $2\theta = 0^\circ$  (blau) beträgt  $b_{\text{Röntgen}} = 2,81 \text{ fm} \cdot Z$ . Sie unterscheidet sich deutlich von der Streulänge thermischer Neutronen. Die Daten (rot, aus [6]) streuen dabei stark um den Verlauf unter der Annahme reiner Potentialstreuung am Atomkern (schwarz) mit  $b_{\text{n,pot}} = 1,39 \text{ fm} \cdot A^{1/3}$ .

aus Gold, Platin oder Palladium und hochporöse Materialien wie Zeolithe, Aktivkohle oder nanoporöse Metalle in der chemischen Katalyse häufig zum Einsatz [1]. Die Bioverfügbarkeit und Löslichkeit hydrophober Arzneistoffe vergrößert sich durch ihre Anwendung in nanodisperser Form signifikant [2]. Bei halbleitenden Nanopartikeln („quantum dots“) wie CdS und ZnO nimmt die Bandlücke mit abnehmender Teilchengröße zu [3]. Die Absorption von Licht hängt für metallische Nanopartikel aufgrund von Oberflächenplasmonen-Resonanzen stark von der Größe und Form ab. Flüssige Dispersionen von Gold-, Silber- oder Aluminiumpartikeln gibt es daher in allen Farben des sichtbaren Spektrums [4, 5].

Um die Bildung und das Wachstum dieser nanodispersen Systeme zu untersuchen, gibt es verschiedene Me-

thoden. Mikroskopie, Spektroskopie und Streumethoden erlauben es, die Größenverteilung, Morphologie und chemische Zusammensetzung als Funktion der Prozessparameter zu bestimmen. In den letzten Jahren haben neue hochbrillante Strahlungsquellen sowie leistungsfähigere Messinstrumente und Detektoren bei der Röntgen- und Neutronenstreuung die typischen Messzeiten stark reduziert. Das ermöglicht zeitaufgelöste In-situ- und Operando-Studien, beispielsweise zur Bildung und zum Wachstum von Nanostrukturen. Dabei können Ergebnisse einzelner Messmethoden schnell in die Irre führen. Daher lohnt es sich, Nanomaterialien und die Methoden für ihre Charakterisierung einmal genauer zu betrachten.

### Streuung von Photonen und Neutronen

Streumethoden nutzen die Welleneigenschaften von Sondenpartikeln wie Photonen, Neutronen oder Elektronen, um die innere Struktur einer Probe zu untersuchen. Photonen wechselwirken im Wesentlichen mit den Elektronen der Atomhülle, Neutronen bei nichtmagnetischen Materialien mit den Atomkernen. Die Streulänge  $b$  beschreibt jeweils die Stärke der Wechselwirkung und damit der Streuung. Sowohl Licht- als auch Materiewellen werden an den räumlichen und zeitlichen Fluktuationen der Streulängendichten in der Probe gestreut. Eine deutlich messbare Interferenz tritt auf, wenn die Wellenlänge der Strahlung etwa in der gleichen Größenordnung liegt wie die charakteristische Länge der Fluktuationen. Daher eignen sich Röntgen-Photonen und Neutronen mit Wellenlängen von etwa 0,2 bis 3 Å bzw. 0,1 bis 20 Å hervorragend, um atomare, molekulare und nanodisperse Strukturen zu untersuchen.

Bei den im Folgenden diskutierten Methoden wird ein einfallender, hochkollimierter, monoenergetischer Strahl an der Probe elastisch gestreut. Der einfallende Strahl mit Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}_i$  und Wellenlänge  $\lambda_i = 2\pi |\mathbf{k}_i|^{-1}$  legt die  $x$ -Richtung fest. Die Richtung des gestreuten Strahls ( $\mathbf{k}_f, \lambda_f$ ) ist durch den polaren Streuwinkel  $2\theta$  und den azimuthalen Winkel  $\varphi$  festgelegt. Messgröße ist die Anzahl der

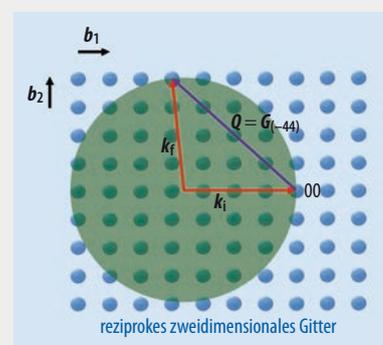
## Reziprokes Gitter und Ewald-Konstruktion

Die Vektoren  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_f$  geben die Ausbreitungsrichtung der einfallenden und auslaufenden Welle bei einer Streuung an. Streut eine ebene Welle der Wellenlänge  $\lambda$  an einer Probe elastisch, sind  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_f$  gleich lang. Haben beide Vektoren den gleichen Aufpunkt, so verbindet der Streuvektor  $\mathbf{Q}$  ihre Spitzen. Die drei Vektoren bilden für  $\mathbf{k}_i \neq \mathbf{k}_f$  ein Streudreieck.

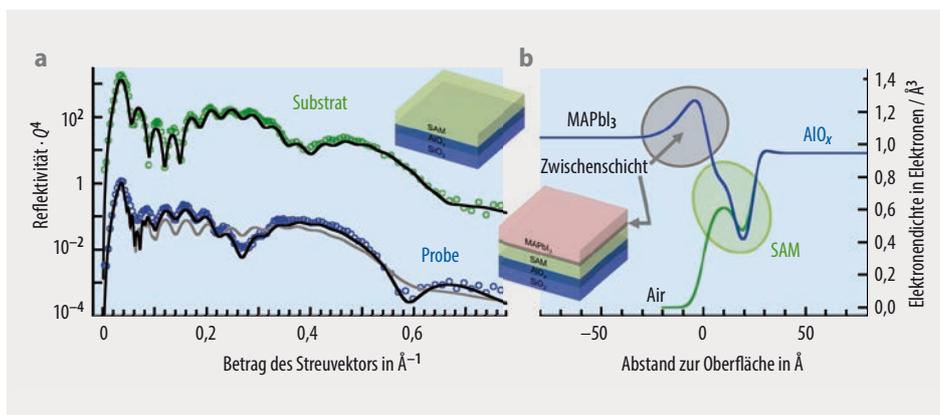
Die Spitzen aller möglichen Vektoren  $\mathbf{k}_f$  beschreiben eine Kugeloberfläche mit dem Radius  $2\pi\lambda^{-1}$ , die sogenannte Ewald-Kugel. Die **Ewald-Konstruktion** für die Streuung an einem Einkristall betrachtet nun das dreidimensionale reziproke Gitter eines Kristalls, dessen Nullpunkt im Aufpunkt von  $\mathbf{Q}$  liegt, und berücksichtigt seine Orientierung zum

einfallenden Strahl. Liegt ein Punkt des reziproken Gitters auf der Oberfläche der Ewald-Kugel, so gilt für den zugehörigen reziproken Gittervektor  $\mathbf{G} = \mathbf{Q}$ .

Da jeder reziproke Gittervektor auch eine Netzebenenschar des Kristallgitters im direkten Raum repräsentiert, ist  $\mathbf{G} = \mathbf{Q}$  eine kompakte Formulierung der Laue-Gleichungen für den Fall, dass diese erfüllt sind. Im Allgemeinen ist dann in Richtung von  $\mathbf{k}_f$  eine konstruktive Interferenz zu beobachten, ein Bragg-Reflex. Daher erlaubt es die Ewald-Konstruktion, die Bedingung für die Erfüllung der Laue-Gleichungen zu veranschaulichen und gleichzeitig die sich ergebende Streugeometrie zu visualisieren.



Hier liegt der reziproke Gitterpunkt  $(-4, 4)$  auf der Oberfläche der Ewald-Kugel (grün). Entsprechend ist in Richtung von  $\mathbf{k}_f$  ein Bragg-Reflex zu beobachten.



**Abb. 2** Aus der Röntgenreflektometrie zweier Multischichtsysteme (a) lassen sich die Elektronendichteprofile bestimmen (b). Die experimentellen Daten gehören zu einer SAM/ $\text{AlO}_x$ / $\text{SiO}_2$ -Multischicht (grün) bzw. zu einer  $\text{MAPbI}_3$ /Zwischenschicht/SAM/ $\text{AlO}_x$ / $\text{SiO}_2$ -Multischicht (blau) und stimmen gut mit Simulationen überein (schwarz). Ohne Zwischenschicht kommt es dagegen bei der Simulation zu Abweichungen (grau). Aufgetragen ist die mit  $Q^4$  multiplizierte Reflektivität als Funktion von  $Q$ .<sup>1)</sup>

Photonen bzw. Neutronen, die pro Zeit in das Raumwinkelelement  $d\Omega$  streuen. Sie wird meist durch den absolut normierten differentiellen Streuquerschnitt  $d\Sigma/d\Omega$  in der Einheit  $1/\text{cm}$  angegeben als Funktion des Streuvektors  $Q = |\mathbf{Q}| = (4\pi\sin\theta)\lambda^{-1}$  mit  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ . Wächst die Längenskala der zu beobachtenden Streulängendichtefluktuations, verkleinern sich die Beugungswinkel, wie es auch in der bekannten Bragg-Gleichung  $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$  mit dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  und den Millerschen Indizes  $hkl$  zum Ausdruck kommt.

Die atomare Streulänge  $b$  von Photonen ist proportional zur Elektronenzahl und damit zur Ordnungszahl  $Z$  der Atome (Abb. 1). Dagegen hängt sie für Neutronen unter anderem vom Isotop und von der relativen Orientierung von magnetischem Kernmoment und Neutronenspin ab. Im Mittel zeigt sich ein Verlauf, der zum Kernradius  $r$  und damit zu  $\sqrt[3]{A}$  proportional ist. Dieser klassischen Potentialstreuung ist ein erheblicher Anteil resonanter Streuung überlagert, der keine systematische Korrelation zu  $A$  und  $Z$  zeigt. Folglich dominiert bei der Röntgenstreuung das Streusignal schwerer Elemente, während die Neutronenstreuung für die meisten Elemente vergleichbar sensitiv ist. Elektronenreiche Materialien wie Gold- und Silbernanopartikel lassen sich daher exzellent durch Röntgenstrahlung, organische Verbindungen mit leichten Elementen wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff besonders gut mit Neutronenstreuung untersuchen.

Bei der Neutronenstreuung ist aufgrund der Isotopen- und spinabhängigen Streulängen der Streubeitrag eines Elements durch den Austausch des Isotops veränderbar. Deshalb lassen sich unterschiedliche Strukturen einer Probe durch eine Variation der Isotopenmischungen im Streubild selektiv unterdrücken oder herausheben, z. B. für Wasserstoff und Deuterium. Außerdem kann es zu Isotopen- und Spininkohärenz der Streuung kommen.

## Röntgenreflektometrie

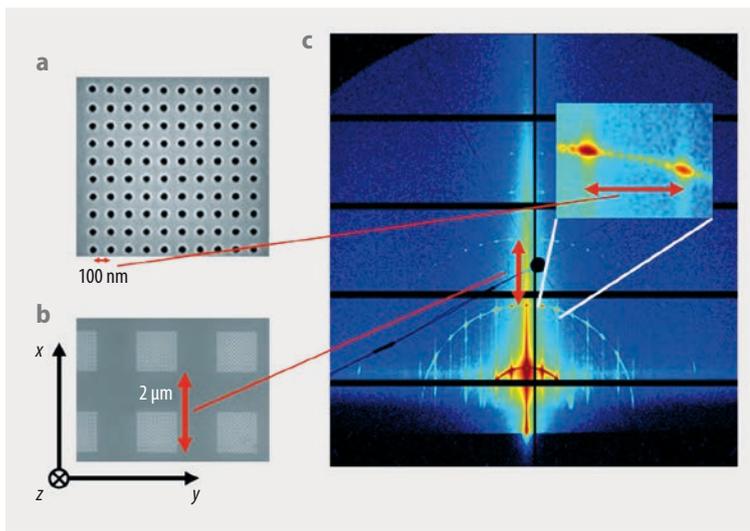
Solarenergie leistet schon heute einen wichtigen Beitrag zur Energiewende. Für die Herstellung effizienter Solarmodule ist es entscheidend, den Verbrauch von Energie und Ressourcen zu reduzieren. Druckbare Dünnschichtsolarzellen zeichnen sich durch schnelle, preiswerte und ressourcenschonende Herstellung, flexible Substrate und

großflächigen Einsatz aus. Die Dicke der aktiven Schicht beträgt lediglich wenige hundert Nanometer.

Die Röntgenreflektometrie (XRR) kann helfen, solche dünnen Schichten zu charakterisieren. Sie kommt unter anderem in der optischen und Halbleiterindustrie zum Einsatz, um LEDs, Solarzellen, optische Spiegel und Vergütungen zu untersuchen. Bei der spekulären Reflexion von Röntgenstrahlen (Einfallswinkel = Ausfallswinkel) an der flachen, ebenen Grenzfläche lässt sich das Streulängenprofil senkrecht zu dieser Fläche mit subatomarer Auflösung messen. Unter der Annahme diskreter Mehrfachschichten ergeben sich deren Dicken, Rauigkeiten und Elektronendichten, wie das Beispiel eines Mehrschichtsystems für eine Solarzelle zeigt (Abb. 2). Die Interferenz der Wellen, die an der Ober- bzw. Unterseite einer Schicht reflektiert werden, ruft die periodischen Intensitätsschwankungen hervor („Kiessingfringes“), wobei der Abstand der Minima von der Schichtdicke abhängt: je größer die Periodenlänge, desto kleiner die Schichtdicke. Aus der Dämpfung der Oszillationen leitet sich die Rauigkeit der Schicht ab, während der Streulängenkontrast der Schichten die Amplitude der Oszillation bestimmt. Mit einem Fit an die Daten lässt sich die Verteilung der Elektronendichte aus den XRR-Messungen unter Berücksichtigung von Schichtrauigkeiten als Funktion des Abstands  $z$  zur Substratoberfläche bestimmen.

Bei den untersuchten Mehrfachschichten handelt es sich um ein unbeschichtetes und ein mit Methylammoniumbleiiodid ( $\text{MAPbI}_3$ , MAPI) beschichtetes Substrat [7]. Aus dünnen Lagen kristalliner Perovskite wie MAPI lassen sich einfach aktive Schichten für hocheffiziente Solarzellen herstellen. Eine selbstorganisierende Monoschicht („self-assembled monolayer“, SAM) unter der Perovskitschicht steigert die Effizienz. In der Monoschicht ist die Elektronendichte kompliziert verteilt. Nur unter Annahme einer 0,9 nm dicken Zwischenschicht mit erhöhter Elektronendichte lassen sich die experimentellen Daten des beschichteten Substrats sinnvoll modellieren. Diese nimmt etwa den Wert der Elektronendichte von  $\text{PbI}_2$  an ( $1,5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ). Offensichtlich bildet sich also zwischen der Monoschicht und dem Perovskit eine Schicht aus, die mit  $\text{PbI}_2$  angereichert ist, was die Effizienz der Solarzelle maßgeblich steigert.

1) Diese Darstellung gleicht den zu  $Q^{-4}$  proportionalen Abfall der Fresnel-Reflektivität  $R_F$  aus.



**Abb. 3** Die Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop (a) zeigt ein Feld aus  $10 \times 10$  Löchern auf der Oberfläche eines Siliziumwafers. Die Löcher sind jeweils 100 nm voneinander entfernt; jedes Loch ist 100 nm tief und hat einen Durchmesser von 30 nm. Diese Felder sind wiederum mit einer Gitterkonstanten von  $2 \mu\text{m}$  angeordnet (b). Die Aufnahme mittels Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (c) entstand an der Röntgenquelle BESSY II des Helmholtzzentrum Berlin an der Strahllinie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt. Die verschiedenen Strukturen sind gut zu unterscheiden.

Tatsächlich zeigt sich das umgekehrte Verhalten, wenn die Monoschicht entfällt: Eine mit Methylammoniumiodid angereicherte Schicht reduziert dann die Effizienz.

### Streuung unter streifendem Einfall

Kolloidale photonische Kristalle sorgen in der Natur für prachtvoll schillernde Farben, beispielsweise bei Edelpalen, Schmetterlingsflügeln, Muscheln und Käfern. Technologisch kommen hoch geordnete nano- und mikrostrukturierte kolloidale Kristalle unter anderem als Sensoren, für lichteoptische Anwendungen und in polychromatischen Displays zum Einsatz. Dabei sind die kolloidalen Strukturen häufig in dünnen Schichten angeordnet und können sehr unterschiedlich lang sein. So gibt es hexagonale Anordnungen mit Gitterkonstanten von ein bis zwei Mikrometern aus zylindrischen Nanopartikeln, die wenige Nanometer hoch sind und einen Durchmesser von wenigen hundert Nanometern besitzen. Um solche Systeme strukturell zu untersuchen, muss eine Methode Längenskalen von 0,1 bis 10 000 Nanometer möglichst in einer einzelnen Messung erfassen.

Dies gelingt mit einem Röntgen- oder Neutronenstrahl, der streifend auf die Probe fällt, also unter einem sehr kleinen Winkel  $\alpha_i$  relativ zur Oberfläche. Je nach Streuwinkelbereich spricht man von Klein- oder Weitwinkelstreuung unter streifendem Einfall.<sup>2)</sup> Diese Methoden kommen heute üblicherweise zum Einsatz, um dünne Schichten zu untersuchen, die in gedruckter Elektronik, organischen

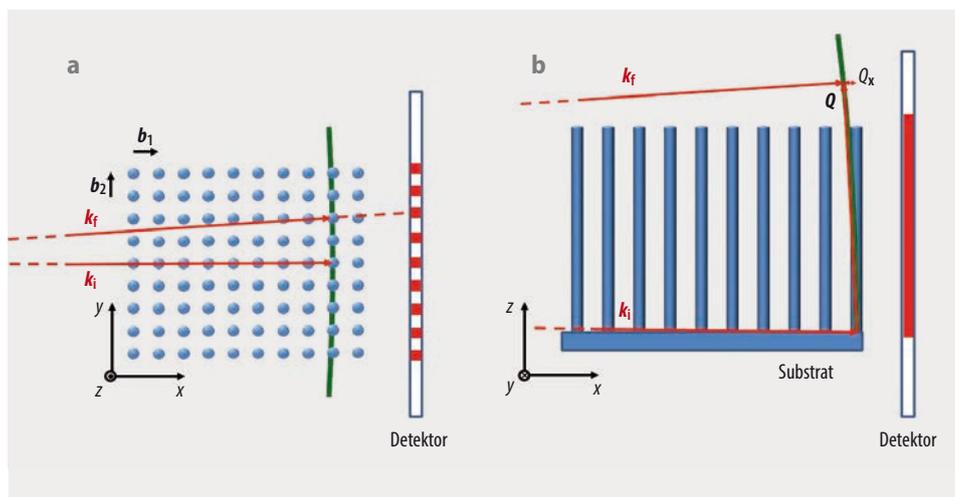
Solarzellen, Katalyse und Sensorik vorkommen. Ist der Winkel  $\alpha_i$  kleiner als der Totalreflexionswinkel  $\alpha_c$ , dringt die evaneszente Welle lediglich wenige Nanometer in die Probenoberfläche ein und kann an den dort vorhandenen Strukturen gestreut werden. Da der streifend einfallende Strahl einen großen Probenbereich erfasst und für Austrittswinkel  $\alpha_f \approx \alpha_c$  das Streusignal deutlich überhört ist, ist diese Methode für oberflächennahe Strukturen äußerst sensitiv. Messungen liefern je nach Kohärenzbedingung die Interferenz bzw. die additive Intensitätsüberlagerung der Streuung an den vorhandenen Strukturen.

Die Messung an einem Siliziumwafer mit strukturierter Oberfläche zeigt als Beispiel auf, wie gut die Strukturbestimmung mittels Röntgenstreuung unter streifendem Einfall funktioniert (**Abb. 3**): Jeweils  $10 \times 10$  zylindrische Löcher mit 30 Nanometern Durchmesser bilden mit Abständen von 100 Nanometern ein Feld. Die Felder sind mit einer Gitterkonstanten von zwei Mikrometern quadratisch angeordnet, um die typischen Längenskalen aus Anwendungen nachzubilden. Die Probe entstand am Max-Planck-Institut für die Physik des Lichts in Erlangen mittels Elektronenstrahlithografie. Die zweidimensionale Struktur der Oberfläche ist deutlich im Streumuster der Aufnahme zu sehen. Die Periodizität von 100 Nanometern zeigt sich anhand von intensiven Reflexen in horizontaler Richtung ( $y$ -Achse), während die zwei Mikrometer in vertikaler Richtung ( $x$ -Achse) als Abstand von Halbkreisen zu erkennen sind. In der Vergrößerung gibt das Detektorbild die intensiven Interferenzmaxima aus dem Abstand der einzelnen Felder wieder; die dazwischen liegenden acht Nebenmaxima passen zu der Beugung an einem Gitter mit zehn Löchern.

Die Interpretation der Aufnahme erfordert es, das Koordinatensystem und die gesamte Geometrie des Experiments zu verstehen (**Abb. 4**). Die Normale der Probenoberfläche zeigt in  $z$ -Richtung, die Detektionsfläche befindet sich dahinter in der  $y$ - $z$ -Ebene. Da für die Basisvektoren  $\mathbf{b}_j$  des reziproken Gitters  $|\mathbf{k}_i| \gg |\mathbf{b}_j|$  gilt, übersteigt der Radius der Ewald-Kugel (**Infokasten**) den durch  $\mathbf{b}_j$  gegebenen minimalen Abstand im reziproken zweidimensionalen Gitter der Struktur im direkten Raum um viele Größenordnungen. In  $z$ -Richtung sind die Punkte des reziproken Gitters in der  $x$ - $y$ -Ebene aufgrund einer fehlenden Periodizität im direkten Raum zu einer stäbchenförmigen Struktur ausgedehnt („truncation rods“). Schneidet diese Struktur die Ewald-Kugel, beobachtet man ausgehend von den Schnittbereichen eine entsprechend gestreute Intensität entlang  $\mathbf{k}_f$  (**Abb. 3c**). Das reziproke Gitter, das zum Abstand der zylindrischen Löcher im direkten Raum gehört, besitzt recht große Abstände und lässt sich gut in  $y$ -Richtung im Detektorbild auflösen (**Abb. 4a**). Dagegen liegt das reziproke Gitter der Felder, die im direkten Raum weit auseinander liegen, sehr viel enger und erzeugt intensive Reflexe, die halbkreisförmig in der Detektorebene angeordnet sind (**Abb. 3c**). Sie stammen von den Schnittpunkten der entsprechenden „truncation rods“ mit der Ewald-Kugel für die erste, zweite, dritte, ... Gitterebene in  $(-x)$ -Richtung gezählt (**Abb. 4b**).

Die Streuung unter streifendem Einfall erlaubt es also, Periodizitäten von wenigen Nanometern bis zu mehr als

2) Die Abkürzungen GISAS und GIWAS stammen von den englischen Bezeichnungen „grazing incidence small (wide) angle scattering“. Die Ergänzung X oder N gibt an, ob Röntgenstrahlen oder Neutronen genutzt wurden, z. B. GIWAXS oder GISANS.



**Abb. 4** Die Geometrie des Streuexperimentes unter streifendem Einfall der Röntgenstrahlung ist in der Aufsicht (a) und Seitenansicht (b) dargestellt. Das reziproke Gitter (blau) des Lochgitters im direkten Raum erscheint in der x-y-Ebene als Punktgitter und in der x-z-Ebene als eindimensionales Gitter ausgedehnter „truncation rods“. Trifft ein „truncation rod“ die Ewald-Kugel (grün), beobachtet man auf dem Detektor eine Intensität (rot), die von diesem Bereich in Richtung von  $k_f$  ausgeht.

zehn Mikrometern mit einer Messung zu erfassen. Im Zusammenspiel mit einer simultan bestimmten diffusen (Kleinwinkel-)Streuung ergeben sich Informationen über die Strukturen mit fehlerhafter, geringer oder fehlender Fernordnung. Die Methode erlaubt es, auch dreidimensionale Strukturen zu beobachten. Das belegen zahlreiche Anwendungen [8] und In-situ-Studien [9]. Um das Potenzial voll zu nutzen, wird weltweit daran gearbeitet, die Auswertemethoden und -programme zu erweitern und zu optimieren.

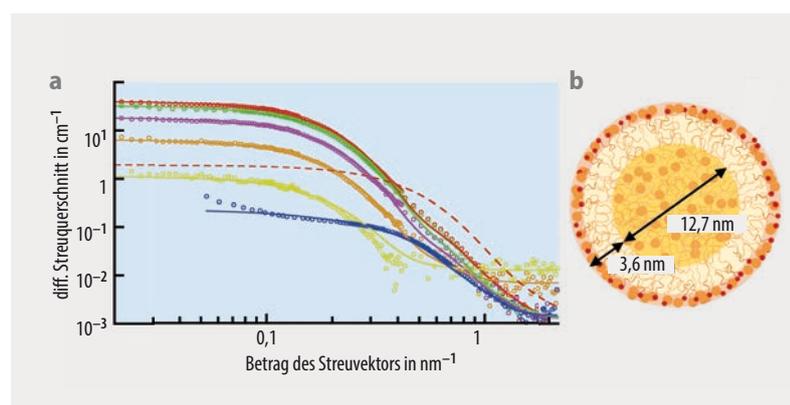
### Kleinwinkelstreuung

Bei der Kleinwinkelstreuung durchstrahlen Photonen und Neutronen die Probe. Ein Detektor befindet sich dabei in Richtung des einfallenden Strahls weit entfernt hinter der Probe und weist die Intensität der Strahlung nach, die zu kleinen Winkeln  $2\theta$  streut. Die Röntgen-Kleinwinkelstreuung ist eine Standardmethode in der chemischen und pharmazeutischen Industrie, den Lebenswissenschaften sowie der Partikeltechnologie.

Eine einzelne Messung liefert jedoch nur begrenzte Informationen. Insbesondere lassen sich für polydisperse Systeme aus dem mit zunehmendem Streuvektor  $Q$  typischerweise abfallenden Streuquerschnitt meist nur wenige Parameter bestimmen wie die mittlere Teilchengröße und die Breite der Teilchengrößen-Verteilungsfunktion. Um weitere Parameter wie Form, mittleren Abstand und inneren Aufbau der Teilchen zu ermitteln, braucht es komplementäre Methoden. Der Informationsgehalt von Kleinwinkelmessungen lässt sich durch Variation des Streukontrasts einzelner Strukturelemente derselben Probe deutlich vergrößern. Das gelingt zum Beispiel durch die Nutzung von Röntgen- und Neutronenstrahlen. Ist die Probe zeitlich nicht völlig stabil oder gilt es, einen Vorgang in einer Probe zu beobachten, müssen die Messungen zur besseren Vergleichbarkeit simultan erfolgen.

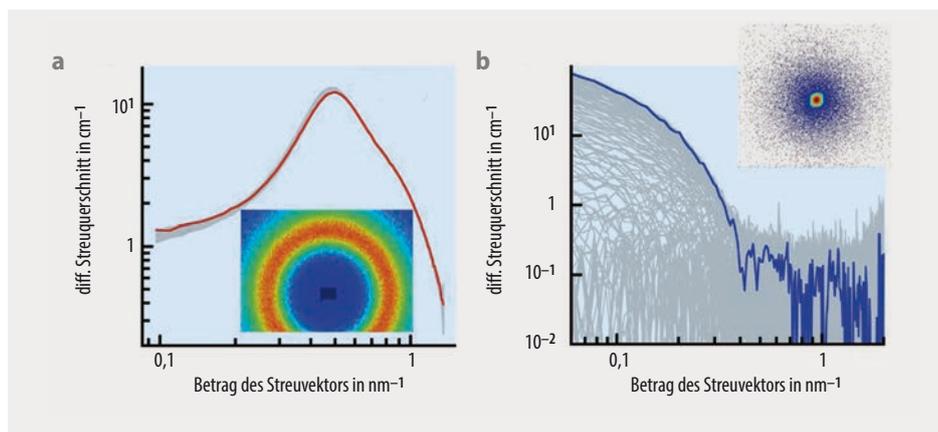
So war es nur durch eine kombinierte Kleinwinkelstreuung von Photonen und Neutronen möglich, den inneren Aufbau von Q10-Nanotropfchen in einer wässrigen Dispersion zu bestimmen (Abb. 5) [10]. Die Partikel liegen

als unterkühlte Schmelze vor. Ein Kugelmodell mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 6,5 nm (Lageparameter) einer anzahlgewichteten logarithmischen Normalverteilung reproduzierte die Daten der Röntgenstreuung sehr gut (Abb. 5a, blau). Photonenkorrelationsspektroskopie lieferte aber etwa 20 nm als Durchmesser, was gut zu den Ergebnissen der Kryoelektronenmikroskopie passte. Dieses Ergebnis zeigt, dass es nicht unbedingt eindeutig ist, von Streudaten auf eine Struktur im direkten Raum zu schließen. Denn die Röntgenstreuung allein weist lediglich die Intensität nach, die proportional zum Quadrat der Amplitude ist, nicht aber die Phase der gestreuten Welle. Die Phase lässt sich aus Messungen bei unterschiedlichen Streukontrasten bestimmen, also zum Beispiel aus einer Kombination von Röntgen- und Neutronenstreuung. Diese Kombination zeigte, dass die kugelförmigen Teilchen offenbar eine innere Struktur besitzen (Abb. 5b): Ein zentraler Teil mit einem Durchmesser von 12,7 nm besteht aus flüssigem



**Abb. 5** Bei der Kleinwinkelstreuung an einer Q10-Nanoemulsion (a) diente protoniertes (rot) und deuteriertes (grün) Natrium-Laurylsulfat als Stabilisator. Die Daten der Röntgenstreuung (blau) lassen sich gut mit einem Kugelmodell (blaue Linie) beschreiben. Übertragen auf die Neutronenstreuung (rot gestrichelt) passt das Modell nicht zu den Daten (rot). Der Fit gelingt erst, wenn die kugelförmigen Teilchen aus einem zentralen Anteil aus flüssigem Q10 und einer Doppelschale aus Q10-Molekülen (b, orange) und Stabilisatormolekülen (rot) bestehen. Das gilt für verschiedene Konzentrationen von  $H_2O$  im  $H_2O/D_2O$ -Gemisch des Dispersionsmediums: 0 Volumen-% (rot, grün), 20 Volumen-% (lila), 40 Volumen-% (orange) und 60 Volumen-% (gelb).

**Abb. 6** Die Synthese von Goldnanopartikeln lässt sich simultan mit Neutronen- (a) und Röntgen-Kleinwinkelstreuung (b) beobachten. Insgesamt fanden jeweils 180 Messungen (grau) statt. Für die letzten Einzelmessungen sind jeweils die azimutal gemittelten Kurven (rot bzw. blau) und die zwei-dimensionalen Aufnahmen der Detektoren gezeigt.



Q10. Dieser ist von einer 3,6 nm dünnen Doppelschale umgeben. Darin zeigen die Kopfgruppen der Q10- und der Stabilisatormoleküle nach außen (äußere Schale) und ihre Kohlenwasserstoffketten nach innen (innere Schale). Damit stimmen die kombinierten Ergebnisse aus Röntgen- und Neutronenstreuung mit den Werten aus Spektroskopie und Mikroskopie überein. Der nun detailliert bekannte innere Aufbau der Teilchen ist unverzichtbar, um ihre Eigenschaften zu verstehen.

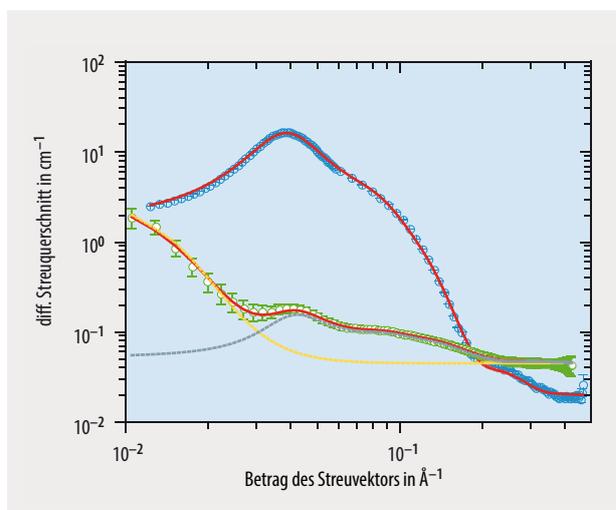
Obwohl die Kombination von Röntgen- und Neutronenstreuung wesentlich dazu beiträgt, die Struktur von Materialien zu bestimmen, existierten bisher keine Instrumente für simultane Messungen. Unsere Arbeitsgruppe hat in enger Kooperation mit dem Institut Laue-Langevin in Grenoble, Frankreich, und dem Team um Lionel Porcar ein solches Gerät aufgebaut (Abb. auf S. 33). Es ist am Messplatz D22 für Neutronen-Kleinwinkelstreuung in Betrieb [11]. Dabei verlaufen Röntgen- und Neutronenstrahl senkrecht zueinander, und in ihrem Schnittpunkt befindet sich die Probe. Der zweidimensionale Detektor für die Photonen

ist etwa zwei Meter von der Probe entfernt, der Neutronendetektor bis zu 20 Meter. Die erste simultane Messung zielte darauf ab, die Bildung von Goldnanopartikeln zu untersuchen (Abb. 6). Die Bildungsreaktion dauerte drei Stunden, wobei in jeder Minute eine simultane Messung stattfand. Bei diesem Vorgang sorgt der hohe Streuquerschnitt der Goldpartikel dafür, dass die Intensität bei der Röntgenstreuung deutlich ansteigt. Für die Neutronenstreuung dominiert dagegen die Mizellstruktur des organischen Stabilisators (hier: Cety-Trimethyl-Ammoniumbromid,  $C_{19}H_{42}BrN$ , CTAB), sodass im Verlauf der Reaktion nur leichte, aber systematische Veränderungen auftreten. Die Auswertung der Daten ist noch nicht abgeschlossen.

### Stabilisierung von Goldnanopartikeln

Der Einsatz von CTAB hält Dispersionen mit Goldnanopartikeln über einen Zeitraum von wenigen Tagen stabil, was allerdings nicht für alle Anwendungen ausreicht. Die etwa 2 bis 4 nm großen Goldpartikel sind durch Adsorption von Bromidionen negativ geladen [12], sodass sie an die positiv geladenen CTAB-Mizellen binden. Die Neutronenstreuung liefert die detaillierte Struktur der CTAB-Mizellen; die Goldpartikel dominieren das Streusignal der Röntgenstrahlung. Aus dem simultanen Anpassen der Parameter eines Strukturmodells an beide Datensätze folgen Form und Größe der Mizellen und der Nanopartikel (Abb. 7). Die CTAB-Mizellen besitzen einen rotationselliptischen Kern mit den Halbachsen  $a = 3,3$  nm und  $b = c = 1,8$  nm, in dem sich die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der CTAB-Moleküle befinden. Die hydrophilen Kopfgruppen bilden eine Schicht mit 0,7 nm Dicke um den Kern [13]. Der Einbau von *n*-Hexanol in die Mizellen vergrößert gezielt die Länge der Halbachse  $a$  [13]. Die sphärischen Goldpartikel sind je nach Herstellung zwischen 2 und 4 nm groß.

Ein stoßkinetisches Modell beschreibt die Koaleszenzkinetik der Nanoteilchen mit diesen Größen und Formen gut. Je seltener die Goldpartikel einander berühren, desto stabiler sollten sie in der Dispersion sein. Dabei steigert die Adsorption einer einzigen CTAB-Mizelle aus geometrischen Gründen die Stabilität bereits erheblich im Vergleich zu „freien“ Nanopartikeln [14]. Die Streckung der CTAB-Mizellen bei Zugabe von *n*-Hexanol erhöht die Stabilität



**Abb. 7** Ein simultaner Fit (rot) beschreibt sehr gut das experimentell bestimmte Streuvermögen von Neutronen (blau) und Röntgenstrahlung (grün) an einer Dispersion aus CTAB-Mizellen und Goldnanoteilchen. Die Anteile der Mizellen (grau) und der Goldpartikel (gelb) am Röntgenstreusignal lassen sich ebenfalls bestimmen.

weiter. Mit zunehmender Anisotropie der Mizellen wird es unwahrscheinlicher, dass zwei an jeweils eine Mizelle gebundene Goldnanopartikel kollidieren, sodass diese einige Monate lang stabil bleiben können [14].

Die Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuung besitzt in der aktuellen Nanomaterialforschung eine besondere Bedeutung. Komplementäre Messmethoden helfen, die Struktur, Stabilität und Wirkungsweise von Nanomaterialien zweifelsfrei zu charakterisieren. Simultane In-situ- und Operando-Studien ermöglichen detaillierte Einblicke in die Zusammenhänge von Materialstruktur und -funktion während der Materialbildung und der Umwandlung. Es zeigt sich, dass ein privilegierter Zugang zur neuesten Analytik im Labor und an Großforschungszentren eine Schlüsselfunktion für die Spitzenforschung im Bereich neuer Materialien und Prozesse einnimmt. Gerade diese neuen Materialien werden benötigt, um die großen Herausforderungen unserer Gesellschaft in den Bereichen Kommunikation, Energie, Transport und Gesundheit zu lösen.

### Literatur

- [1] R. Schlögl und S. B. Abd Hamid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1628 (2004)
- [2] G. Tiwari et al., *IJPI* **2**, 2 (2012)
- [3] M. Holzinger et al., *Front. Chem.* **2**, 63 (2014)
- [4] U. Kreibitz et al., *Phys. Status Solidi A* **175**, 351 (1999)
- [5] C. N. R. Rao et al., *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2006)
- [6] V. F. Sears, *Neutron News* **3**, 26 (1992)
- [7] J. Will et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 5511 (2018)
- [8] D.-M. Smilgies, GISAXS and GIWAXS (2019) [www.classe.cornell.edu/~dms79/gisaxs/GISAXS.html](http://www.classe.cornell.edu/~dms79/gisaxs/GISAXS.html)
- [9] M. Berlinghof et al., *J. Synchrotron Rad.* **25**, 1664 (2018)
- [10] I. Schuldes et al., *Langmuir* **35**, 13578 (2019)
- [11] E. Metwalli et al., *J. Appl. Cryst.* **53**, 722 (2020)
- [12] S. K. Meena et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 13246 (2016)
- [13] T. Schmutzler et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 495001 (2018)
- [14] T. Schmutzler et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 3206 (2019)

## Die Autoren

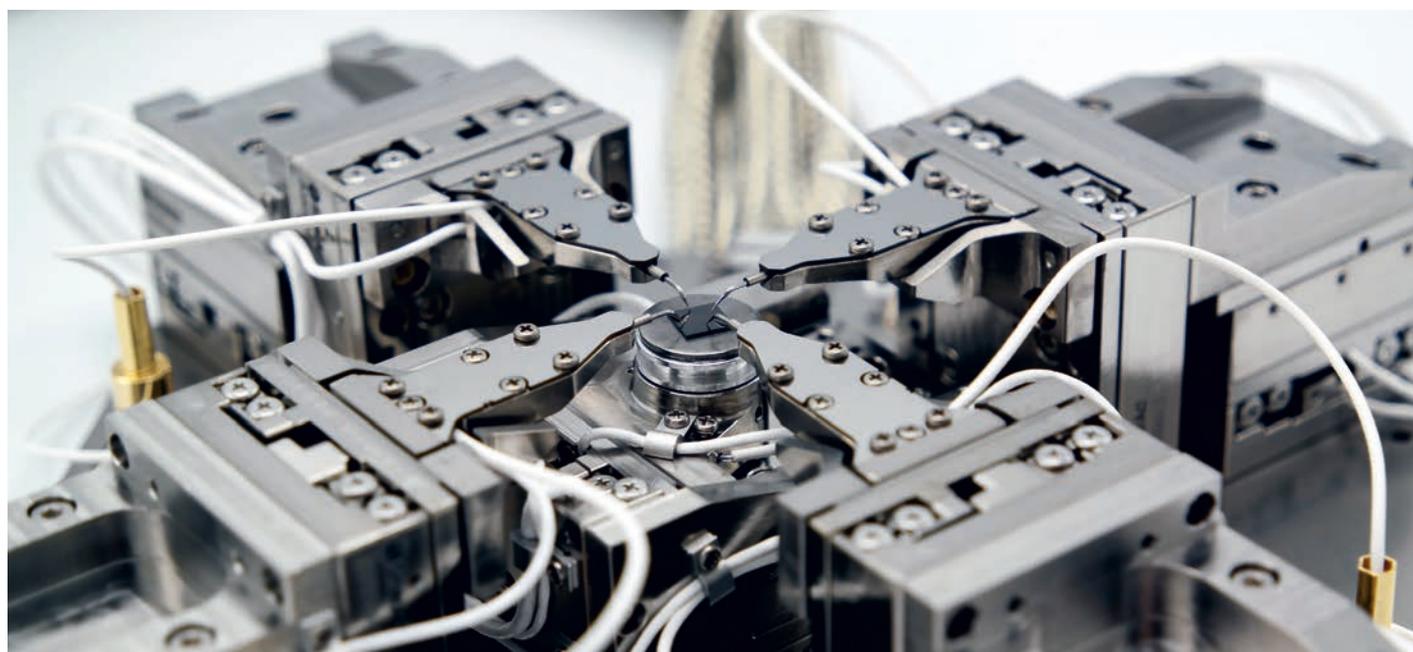


**Tilo Schmutzler** (FV Kristalline Festkörper und deren Mikrostruktur) hat 2020 an der FAU Erlangen-Nürnberg über die Bildung von Goldnanopartikeln sowie die Struktur von Mizellen promoviert. Heute arbeitet er als Spezialist für photo-optische Partikelmesstechnik bei der SOPAT GmbH.

**Tobias Unruh** (FV Biologische Physik, FV Dynamik und Statistische Physik) ist seit 2010 Professor für Nanomaterialcharakterisierung an der FAU Erlangen-Nürnberg. Er nutzt Streumethoden, um die molekulare Dynamik und Struktur von Grenzflächen, Flüssigkeiten und Nanomaterialien zu untersuchen.



**Dr. Tilo Schmutzler**, SOPAT GmbH, Ordensmeisterstraße 15, 12099 Berlin und **Prof. Dr. Tobias Unruh**, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Department Physik, Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik (ICSP), Staudtstraße 3, 91058 Erlangen



## SMARPROBE Nanoprober System

The **SMARPROBE LX** nanoprober is based on SmarAct's most advanced motion system, ready for the most demanding nanoprobing tasks. Reliable and easy-to-use due to closed loop control.

