

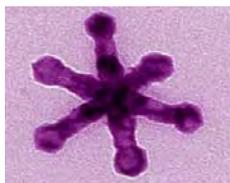
Forschungsnetzwerk  
**Nanostrukturierte  
Materialien**

Band 4

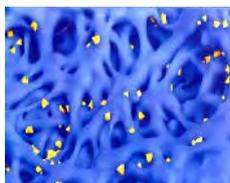
Evaluationsreport und  
strategische Perspektiven



## Captions of the cover figures



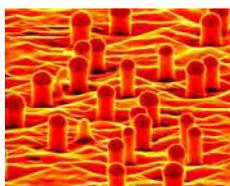
Single crystal manganese oxide multipods. The synthesis of hexapods (one example shown) is based on thermal decomposition of  $\text{Mn}(\text{oleate})_2$ . They are homogeneous in size. The single pods are smaller than 100nm.



Ni crystallites in porous glass taken by SEM. The Ni crystallites are yellow, the glass structure is blue. *Details: Inst. für Technische Chemie und Molekulare Chemie, Interdisziplin. Zentrum für Materialwissenschaften*



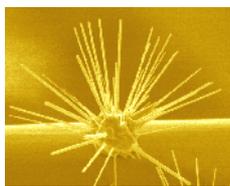
Polystyrene nanotubes (molecular weight 800000 g/mol) fabricated by wetting of porous templates. The nanotubes have wall thicknesses of 20 nm to 40 nm and lengths up to 100  $\mu\text{m}$ .



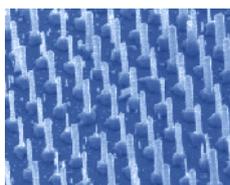
Silicon nanowires grown by molecular beam epitaxy. The growth is initiated by gold droplets (cf. caps). Typical diameters of the silicon nanowires are between 70 nm and 200 nm.



Magnetic cobalt nanodots on a reconstructed gold surface. The magnetic nanodots have a lateral separation of 7.4 nm, are 1 atom high and 4 nm in diameter. The hypothetical magnetic storage density is 10 Tbits / square inch.



ZnO nanowires grown from a gold-film-coated particle by vapor deposition. The coating of nanowires increases the surface area of the particle. The nanowires are 40 nm in diameter and 5  $\mu\text{m}$  in length.



Arrays of vertically aligned and hexagonally arranged ZnO nanowires. The growth is based on nanodot gold templates (100 nm). The ZnO wire diameters can be varied from 30 nm to 250 nm.



Flower-like ZnO nanowire structures grown radially from a  $\mu\text{m}$ -wide and mm-long core wire. They could be applicable for random lasing. Each of the nanowires has a diameter of  $\sim 30$  nm and a length of 10  $\mu\text{m}$ .



# Inhaltsverzeichnis (Band 4)

	Seite
1. Sprecher des Forschungsnetzwerkes .....	7
2. Koordination des Forschungsnetzwerkes .....	8
3. Wissenschaftlicher Beirat des Forschungsnetzwerkes .....	9
4. Zwischenbericht und strategische Perspektiven .....	10
4.1 Strukturmaßnahmen .....	12
4.2 Nachwuchsgruppen .....	12
4.2.1 Nachwuchsgruppe Nanodrähte .....	13
4.2.2 Nachwuchsgruppe Nanokristalle .....	15
4.2.3 Nachwuchsgruppe Flüssige Kristalle und Nanocomposite.....	16
4.3 Projektorientierte Förderung .....	18
4.3.1 Oxidische Nanostrukturen .....	19
4.3.2 Soft Matter Nanostrukturen.....	21
4.3.3 Photovoltaik .....	22
4.4 IMPRS .....	23
5. Zwischenberichte zu den vom 01.07.2005-30.06.2008 geförderten Projekten .....	26
5.1 Nanomagnetismus (MN) .....	26
MN1: Kritische Dynamik ferroelektrischer und ferromagnetischer Nanomaterialien..	27
MN2: Strukturierung metallpartikelhaltiger Gläser mittels starker elektrischer Felder	29
MN3: Strukturbestimmung organischer Ankergruppen auf Übergangsmetalloxiden mittels Elektronenbeugung .....	31
MN4: Manipulation von Spinpolarisation und Austauschwechselwirkung in Nanostrukturen durch Quantenkonfinement.....	33
MN5: Dynamik von Gasen und Flüssigkeiten in Nanoporen in mesoporösem Glas ..	35
MN6: Interface disorder and transport properties in tunnel junctions .....	37
5.2 Halbleitende Nanodrähte (NW) .....	40
NW1: Halbleiternanodrähte auf geordneten Nanotemplaten: Komponenten für eine nanoskalige Elektronik und Sensorik .....	41
NW2: Wachstum von Silizium-Germanium- Nanodrähten mittels Molekularstrahlepitaxie.....	45
NW3: Untersuchungen zum Wachstum von SiGe/ Si Dots aus der Flüssigphase.....	47
NW4: Nano-Röhren: Erzeugung und Applikation.....	49
NW5: Dreidimensionale Verzerrungszustände in Nanostrukturen: Experimentelle Vermessung und numerische Simulationen .....	51
NW6: Synthesis, characterization and optical properties of III-V semiconducting nanopowders synthesized by a new nonaqueous solgel approach .....	55

<b>5.3</b>	<b>Oxidische Nanostrukturen (ON)</b> .....	<b>57</b>
	ON1: Herstellung, Charakterisierung und Anwendung nanoskaliger Mischkristallpulver des Typs Ba(Ti,Sn)O <sub>3</sub> .....	58
	ON2: Einfluß von Dimensions- und Mikrostruktureffekten auf die nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften von nanoskaligen Ferroelektrika.....	60
	ON3: Struktur und Dynamik von Nanoteilchen in oxidischen Gläsern: EXAFS-Spektroskopie und Theorie .....	62
	ON4: Atomare Struktur und nanoskopische Strukturbildung ferroelektrischer Domänen in ultradünnen BaTiO <sub>3</sub> – Schichten.....	64
<b>5.4</b>	<b>Nanostrukturierte Template (NT)</b> .....	<b>66</b>
	NT1: Nanoporöse Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur .....	67
	NT2: Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsverhalten amorpher Arzneimittel in nanostrukturierten Wirtssystemen .....	69
	NT4: Struktur und elektrische Polarisierung von Nanoröhrchen und Nanostäben aus ferroelektrischen Polymeren .....	71
	NT5: Nanosphere Lithography geordneter Metall-Nanostrukturen .....	73
<b>5.5</b>	<b>Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)</b> .....	<b>75</b>
	SN1: Ultraschnelle Dynamik von inversen Mizellen in nanostrukturierten Flüssigkeiten nach laserinduziertem Temperatursprung.....	76
	SN2: Nanostrukturierte Flüssigkristallmaterialien und deren Strukturbildung in niederdimensionalen Systemen .....	78
	SN3: Physikalisch chemische Eigenschaften von Mikroemulsionen als Drug-Delivery Systeme .....	80
	SN4: Stimuliresponsive Hydrogele .....	84
	SN5: Strukturbildung und Dynamik hydrophobmodifizierter Hydroxyethylstärke in Wasser und an Grenzflächen .....	86
	SN6: Kettendynamik und Ordnung bei der Kristallisation in nanostrukturierten Blockcopolymeren .....	88
<b>5.6</b>	<b>Nanocomposite (NC)</b> .....	<b>90</b>
	NC1: Einfluss des Exfolierungsgrades auf mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von polymeren Nanocompositen .....	91
	NC2: Modifizierung von Polyethylenblends durch Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen .....	93
	NC3: Fabrikation und Eigenschaften einkomponentiger nanostrukturierter bzw. nanopartikelmodifizierter, kristallisationsfähiger Homopolymere .....	95



# 1. Sprecher des Forschungsnetzwerks

Mit der Berufung von Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn hat sich das Team der Sprecher des Netzwerkes geändert. Herr Kratzer wurde durch Herrn Wehrspohn ersetzt.

Prof. Dr. **Ingrid Mertig**  
Tel: 0345-5525430  
Fax: 0345-5525446  
Email: [ingrid.mertig@physik.uni-halle.de](mailto:ingrid.mertig@physik.uni-halle.de)

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Institut für Physik  
Fachgruppe Theoretische Physik  
Von-Seckendorff-Platz 1  
06120 Halle (Saale)

Prof. Dr. **Jörg Kreßler**  
Tel: 0345- 5525984  
Fax: 0345- 5527017  
Email: [joerg.kressler@chemie.uni-halle.de](mailto:joerg.kressler@chemie.uni-halle.de)

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Naturwissenschaftliche Fakultät II  
Institut für Chemie  
Hoher Weg 7  
06120 Halle (Saale)

Prof. Dr. **Ulrich Gösele**  
Tel: 0345-5582657  
Fax: 0345-5582557  
Email: [goesele@mpi-halle.de](mailto:goesele@mpi-halle.de)

Max-Planck-Institut  
für Mikrostrukturphysik  
Weinberg 2  
06120 Halle (Saale)

Prof. Dr. **Ralf B. Wehrspohn**  
Tel: 0345-5589100  
Fax: 0345-5589101  
Email: [ralf.wehrspohn@iwmh.fraunhofer.de](mailto:ralf.wehrspohn@iwmh.fraunhofer.de)

Fraunhofer-Institut für  
Werkstoffmechanik (IWM)  
Heideallee 19  
06120 Halle (Saale)

## 2. Koordination des Forschungsnetzwerkes

Seit dem 01.01.2008 ist Dipl.-Phys. Michael Strauch als Koordinator des Netzwerkes tätig. Die finanztechnische Betreuung wird von Frau Daniela Lemke ausgeführt.

Dipl.-Phys. **Michael Strauch**  
Tel: 0345-5525484  
Fax: 0345-5525446  
Email:  
michael.strauch@physik.uni-halle.de

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Institut für Physik  
Von-Seckendorff-Platz 1  
06120 Halle (Saale)

**Daniela Lemke** (Sekretariat)  
Tel: 0345- 5525457  
Fax: 0345- 5527017  
Email:  
daniela.lemke@physik.uni-halle.de

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Institut für Physik  
Von-Seckendorff-Platz 1  
06120 Halle (Saale)

### 3. Wissenschaftlicher Beirat des Forschungsnetzwerkes

Entsprechend der Auflage des Wissenschaftszentrums Wittenberg wurde die Zusammensetzung des wissenschaftlichen Beirats geändert. Im wissenschaftlichen Beirat sind gegenwärtig nur Wissenschaftler aus externen Einrichtungen tätig.

Prof. Dr. **Helmut Föll**  
Tel: 0431-880-6175  
Fax: 0431-880-6178  
Email: hf@tf.uni-kiel.de

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Technische Fakultät  
Institut Materialwissenschaft  
Kaiserstraße 2  
24143 Kiel

Prof. Dr. **Marius Grundmann**  
Tel: 0341-9732651  
Fax: 0341-9732668  
Email:  
grundmann@physik.uni-leipzig.de

Universität Leipzig  
Institut für Experimentelle Physik II  
Halbleiterphysik  
Linnéstraße 5  
04103 Leipzig

Prof. Dr. **Peter Gumbsch**  
Tel: 0761-5142100  
Fax: 0761-5142110  
Email:  
peter.gumbsch@iwm.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für  
Werkstoffmechanik (IWM)  
Wöhlerstraße 11  
79108 Freiburg

Prof. Dr. **Gert Strobl**  
Tel: 0761-2035857  
Fax: 0761-2035855  
Email: strobl@uni-freiburg.de

Albert-Ludwigs-Universität  
Physikalisches Institut  
Hermann-Herder-Straße 3  
79104 Freiburg

Prof. Dr. **Bernd Stühn**  
Tel: 06151-162783  
Fax: 06151-164883  
Email:  
stuehn@kp.physik.tu-darmstadt.de

Technische Universität Darmstadt  
Institut für Festkörperphysik  
Hochschulstraße 8  
64289 Darmstadt

Prof. Dr. **Dieter Weiss**  
Tel: 0941-9433198  
Fax: 0941-9433196  
Email:  
dieter.weiss@physik.uni-regensburg.de

Universität Regensburg  
Institut für Experimentelle und  
Angewandte Physik  
Universitätsstraße 31  
93040 Regensburg

Prof. Dr. **Hartmut Zabel**  
Tel: 0234-3223650  
Fax: 0234-3214173  
Email:  
hartmut.zabel@ruhr-uni-bochum.de

Ruhr-Universität Bochum  
Lehrstuhl für Experimentalphysik/  
Festkörperphysik  
44780 Bochum

## 4. Zwischenbericht und strategische Perspektiven

Das Land Sachsen-Anhalt fördert seit dem 01.08.2004 wissenschaftliche Schwerpunkte an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. Das Forschungsnetzwerk *Nanostrukturierte Materialien* bildet einen dieser Schwerpunkte an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Das Forschungsnetzwerk ist auf dem Gebiet der Grundlagenforschung angesiedelt und ist der Präparation, der Charakterisierung und der Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von nanostrukturierten Materialien gewidmet und umfasst damit eine Problematik, welche weit über den Kompetenzbereich einzelner naturwissenschaftlicher Fächer (Physik, Chemie, Biologie) hinausgeht und eine fachübergreifende Plattform für die Materialforschung schafft.

Ganz wesentlich wird das Forschungsnetzwerk von der Struktur der außeruniversitären Forschungslandschaft in Halle geprägt. Besonders hervorzuheben sind hierbei das Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik sowie das Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik. Abbildung 1.1 veranschaulicht eindrucksvoll, dass das Forschungsnetzwerk ein wissenschaftliches Ballungszentrum und ein offenes, sich rasch entwickelndes System ist.

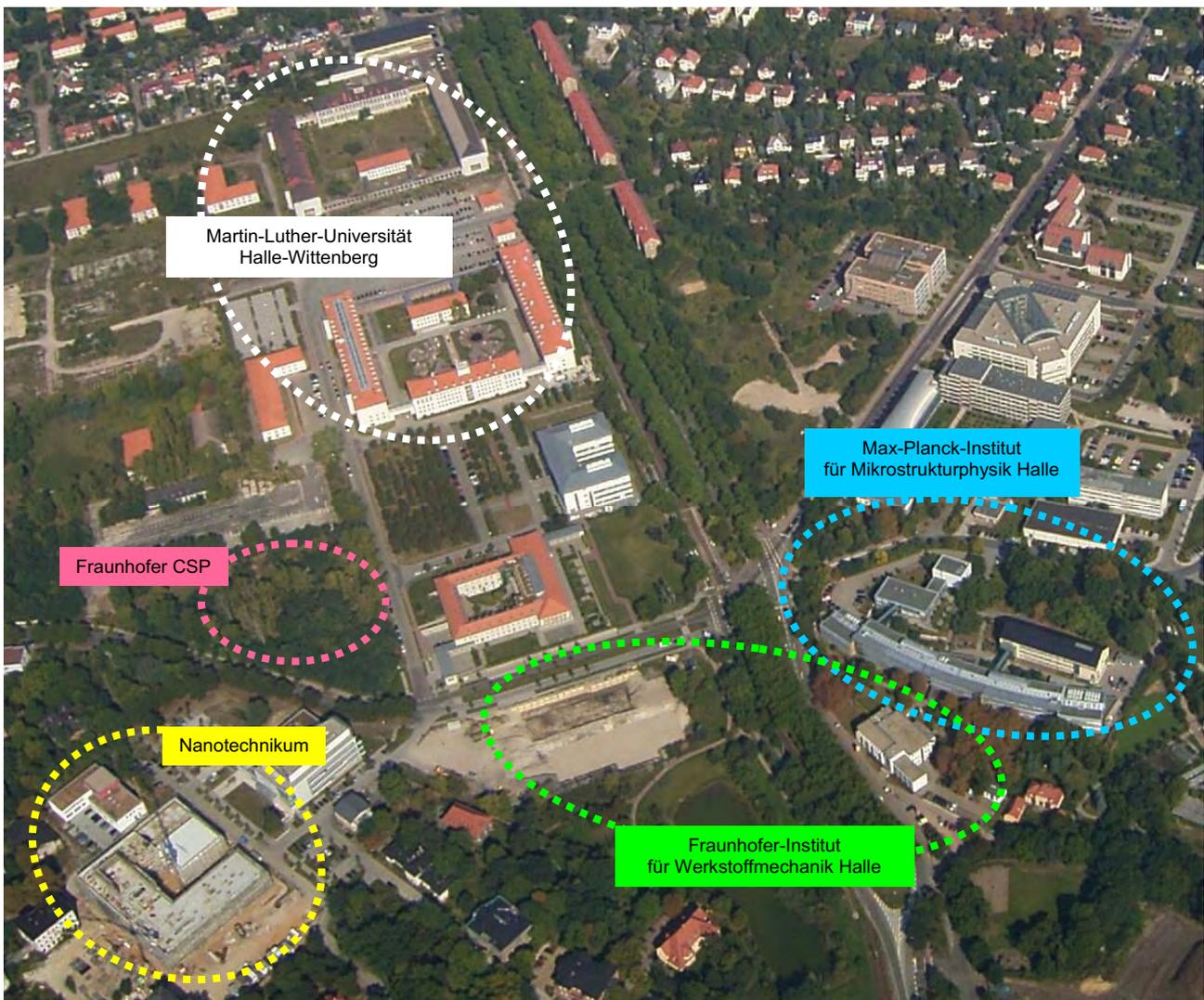


Abb. 1.1.: Lage der beteiligten Einrichtungen des Forschungsnetzwerkes

Markenzeichen des Forschungsnetzwerkes sind die bereits bewilligten Forschungsverbände wie der Sonderforschungsbereich 418 *Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, die ursprüngliche Forschergruppe 404 *Oxidische Grenzflächen*, der jetzige Sonderforschungsbereich 762 *Funktionalität oxidischer Grenzflächen*, das Fraunhofer-Zentrum für Photovoltaik (CSP), die durch die Max-Planck-Gesellschaft geförderte International Max Planck Research School *Science and Technology of Nanostructures* (IMPRS) sowie der von der Fraunhofer-Gesellschaft geförderte *Innovationscluster Polymermaterialien*. Die Attraktivität des Forschungsnetzwerkes wird durch die Existenz des neu errichteten Nanotechnikums wesentlich erhöht. Diese Verflechtung ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

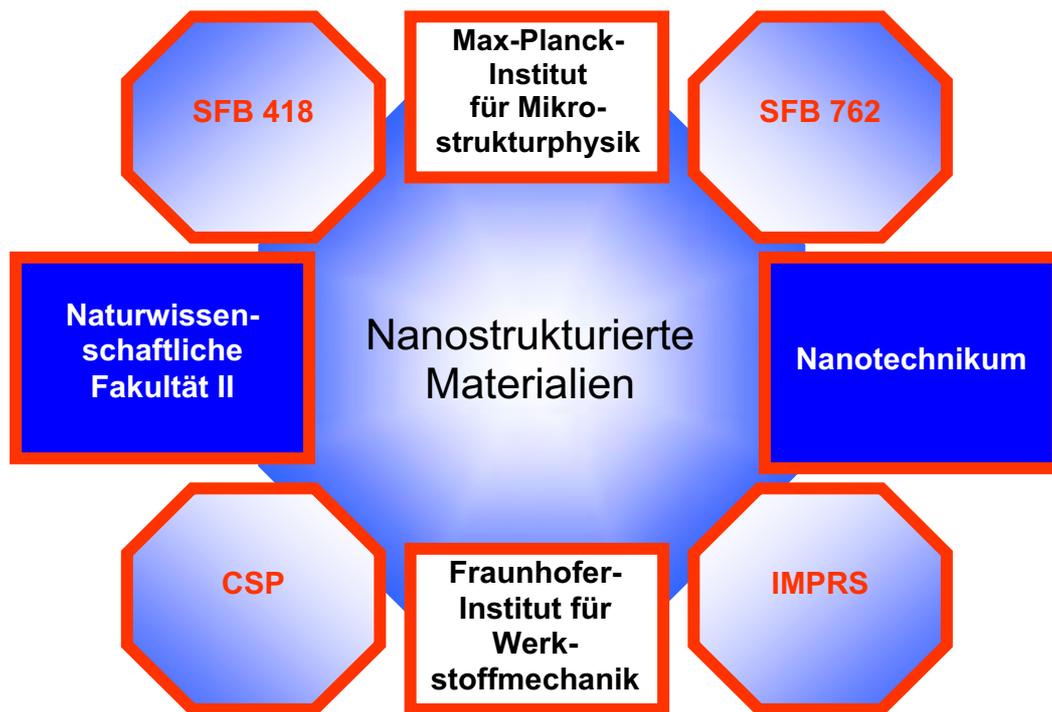


Abb. 1.2.: Beteiligte Einrichtungen und drittmittelgeförderte Forschungsverbände am Standort Halle

Anliegen des Netzwerkes ist es, die vorhandenen Ressourcen zu bündeln und auszubauen und damit die internationale Sichtbarkeit des Standortes Halle auf dem Gebiet der *Nanostrukturierten Materialien* zu erhöhen.

Die vorgelegte Dokumentation belegt die Entstehung und Entwicklung des Forschungsnetzwerkes und zeigt gleichzeitig die Dynamik des Systems. Aufbauend auf der ursprünglichen Planung (siehe Antrag zur Förderperiode 2004-2007) und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Begutachtung am 01./02.03.2006 ist die gegenwärtige Entwicklung durch einen Prozess der Schärfung des Forschungsprofils auf drei wissenschaftliche Schwerpunkte geprägt:

- Oxidische Nanostrukturen
- Nanostrukturierte Template in Verbindung mit weicher Materie
- Photovoltaik

Anliegen dieses Prozesses ist die Ausbildung von wissenschaftlichen Alleinstellungsmerkmalen für den Standort.

## 4.1 Strukturmaßnahmen

Die Landesfinanzierung ist dabei in erster Linie dazu gedacht, den Schwerpunkt durch gezielte Strukturmaßnahmen auszubauen. In diesem Sinne ist die Ausstattung bzw. die Vorfinanzierung folgender vorgezogener und regulärer Berufungen zu verstehen:

- W3: Mikrostrukturbasiertes Materialdesign (Prof. R. Wehrspohn hat den Ruf zum 01.06.2006 angenommen)
- W3: Quantenfeldtheorie von Vielelektronensystemen (Prof. J. Berakdar hat den Ruf zum 01.12.2006 angenommen)
- W3: Makromolekulare Chemie (Prof. W. Binder hat den Ruf am 01.01.2007 angenommen)
- W3: Anorganische Festkörperchemie (Prof. Ebbinghaus hat den Ruf zum 01.02.2008 angenommen)
- W3: Nanostrukturierte Materialien (Liste vom Fakultätsrat verabschiedet)
- W3: Funktionalität oxidischer Grenzflächen (Gutachten werden eingeholt)
- Stiftungsprofessur W3: Siliziumphotovoltaik (Gutachten werden eingeholt)
- W3: Mikro- und nanostrukturierte Polymerverbundwerkstoffe (gemeinsame Berufung mit Fraunhofer-Institut Halle, Vorstellungsvorträge abgeschlossen)
- W3: Theoretische Polymerphysik (Vorstellungsvorträge abgeschlossen)
- W3: Technische Chemie (Ausschreibung erfolgt)
- W3: Organische Chemie: Organische Photovoltaik (Ausschreibung in Vorbereitung)
- W2: Physikalische Chemie (Ausschreibung im Sommer 2008)

Die Bleibeverhandlungen von Herrn Prof. Thomas Thurn-Albrecht, der einen Ruf an die Universität Freiburg erhalten hatte, wurden erfolgreich abgeschlossen. Weiterhin wurden die Bleibeverhandlungen von Prof. Kay Saalwächter, der einen Ruf an die Universität Bayreuth erhalten hatte, erfolgreich abgeschlossen.

## 4.2 Nachwuchsgruppen

Ein weiteres Element der Förderung in unserem Forschungsnetzwerk ist die gezielte Arbeit mit Nachwuchsgruppen (NW):

NW I:	Nanodrähte	PD Dr. Silke Christiansen (besetzt vom 01.06.2005-30.11.2007)
NW II:	Nanokristalle	Dr. Nicola Pinna (besetzt vom 01.02.2005-28.02.2006)
NW III:	Flüssigkristalle	Dr. Jan Lagerwall (besetzt seit 01.07.2007)

Im Rahmen des HWP-Programmes wurde für die Zeit von 2003-2006 die Juniorprofessur **Computational Nanoscience** (Dr. Jan Kantelhardt) finanziert. Die Zwischenbegutachtung der wissenschaftlichen Tätigkeit von Herrn Dr. Jan Kantelhardt ist sehr positiv ausgefallen, sodass die Förderung für die Jahre 2007-2009 im Rahmen des Netzwerkes erfolgt.

Nachwuchsgruppen sind eine attraktive Möglichkeit, talentierten wissenschaftlichen Nachwuchs an den Standort Halle zu holen und somit das wissenschaftliche Spektrum zu erweitern. Das Hochschulgesetz Sachsen-Anhalt lässt keine Tenure-Track-Option zu. Es existiert bzw. existierte jedoch für alle Nachwuchsgruppenleiter eine Professur mit geeigneter Denomination, auf die sich die Nachwuchsgruppenleiter bewerben können. Das Hausberufungsverbot ist für die Nachwuchsgruppenleiter aufgehoben. Es zeigte sich jedoch, dass sowohl Dr. Silke Christiansen als auch Dr. Nicola Pinna schon während der fünfjährigen Förderperiode der Nachwuchsgruppe einem Ruf auf eine permanente Stelle gefolgt sind. Dr. S. Christiansen ist gegenwärtig am Institut für Photonische Technologien (früher: Institut für Physikalische Hochtechnologie) in Jena tätig, und Herr Dr. N. Pinna hat einen Ruf an das Laboratorium CICECO der Universität Aveiro, Portugal angenommen.

Da die Förderung unseres gesamten Forschungsnetzwerkes momentan auf die Zeit bis zum 30.06.2010 beschränkt ist, gestaltet sich die Wiederbesetzung der Nachwuchsgruppenleiterstellen zum gegenwärtigen Zeitpunkt problematisch. Die verbleibende Zeit von zwei Jahren ist zu kurz, als dass diese Förderung für junge Nachwuchswissenschaftler noch attraktiv sein könnte. Infolgedessen kann es gegenwärtig keine Neuausschreibungen für Nachwuchsgruppen geben, was die Kontinuität dieser Fördermaßnahme entscheidend beschränkt. In diesem Sinne wäre eine baldige Entscheidung über die weitere Förderung nach dem 30.06.2010 in höchstem Maße erforderlich.

#### **4.2.1 Nachwuchsgruppe Nanodrähte (PD Dr. Silke Christiansen)**

Elektronik-, Sensor- und Aktorsysteme und die dafür notwendigen High-Tech-Materialien mit speziellen elektrischen, magnetischen, dielektrischen und optischen Eigenschaften werden in den nächsten Jahren weiter an Bedeutung gewinnen. Denn in den verschiedensten Technologiebereichen und in zunehmendem Maße auch in natürlichen Systemen müssen Signale aufgenommen und so gewandelt werden, dass mit ihnen Prozesse erfasst, kontrolliert, beeinflusst und gesteuert werden können.

Die Herstellung und die Verarbeitung der entsprechenden Funktionswerkstoffe erfolgt mit speziellen Technologien, die nur wenig mit den bekannten Technologien für die traditionellen Konstruktionswerkstoffe gemein haben.

Sie erfordern spezielle Syntheseverfahren, die Herstellung extremer Stoffreinheiten, die Züchtung von grob- und insbesondere einkristallinen Werkstoffen, Beschichtungstechniken im Bereich von wenigen Nanometern bis Millimetern, spezielle Verbindungs- und Fügetechniken, komplexe Bauelementefertigung, wie sie in der Mikro- und Optoelektronik, der Mikrosystemtechnik und Sensorik bekannt sind.

Die Ausbildung von Physikern als Spezialisten für Werkstoffe moderner Querschnitts-, oft Nano-Technologien schließt die gesamte Breite der Funktionsmaterialien ein. Es soll in ausgewählten Bereichen Gegenstand der Ausbildung sein, Materialeigenschaften und deren technologische Beeinflussbarkeit, spezielle Werkstofftechnologien sowie Qualitätskontrolle und Werkstoffdiagnostik (Ermittlung von Festkörperstruktur und



PD Dr. S.H.  
Christiansen

-eigenschaften), die chemische Analytik in Nano- und Mikrobereichen mit höchster Empfindlichkeit sowie die funktionale Diagnostik von kompletten Werkstoffsystemen zu vermitteln.

Im Exzellenzcluster *Nanostrukturierte Materialien*, in dem Wissenschaftler aus mehreren Fakultäten interdisziplinär zusammenarbeiten, stehen gut ausgerüstete Laboratorien zur Verfügung für die Materialsynthese (z.B. Beschichtungstechnik mit chemischen und physikalischen Verfahren, Epitaxie) und Reinigung, die Charakterisierung physikalischer Eigenschaften (z.B. Strukturanalyse mit festkörperphysikalischen, z.B. röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Verfahren, elektrische und optische Charakterisierung) und chemische Analytik, sowie zur Nanostrukturierung mit modernen lithographischen Verfahren (z.B. Elektronenstrahlolithographie und Nanoimprintlithographie).

### **Forschungsprofil basierend auf laufenden Projekten**

Schwerpunkte der Forschung lagen auf dem Gebiet der Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von ‚Advanced Materials‘ der Mikro- und Nanoelektronik, Optoelektronik, Photovoltaik und Sensorik:

#### **Schwerpunkte:**

- Halbleiterschichtsysteme mit Heteroepitaxie und direktem Wafer-bonding und Layer Transfer für verschiedene Gebiete der Elektronik und Sensorik (z.B. verspanntes Silizium (sSi) auf SOI, GaN/Saphir, GeOI, InP/Si, sSi/SiGe/Si, multikristallines Si/Glas, GaAs/Si, ZnO/Si u.a.)
- Nanolithographische Strukturierung (‚Next-Generation-Lithography‘ (NGL)) mit z.B. Elektronenstrahlolithographie (EBL), Nanoimprinttechniken und ‚Focussed Ion Beam‘ (FIB) (z.B. Herstellung von Metallnanotemplaten für das kontrollierte Wachstum von Halbleiternanodrähten) und reaktivem Ionenätzen bzw. selektive isotrope und anisotrope Ätzverfahren
- ‚Top-down‘ meets ‚Bottom-up‘: Kombination von lithographischen Verfahren und selbstorganisierter Synthese von Nanostrukturen (guided self-assembly)
- Integration neuer Materialsysteme und Nanostrukturen in neue Bauelementkonzepte (sSi in FINFETs, Halbleiternanodrähte in der Elektronik und Sensorik, z.B. als künstliche Nasen und künstliche Ohren)
- ‚Strain-Engineering‘ auf Waferlevel und in mikro- und nanostrukturierten Schichtsystemen: Elastische und plastische Relaxation; experimentelle Bestimmung und numerische Simulation von mechanischen Kenngrößen
- Interdisziplinäre Ansätze: Materialherstellung und -optimierung für Anwendungen z.B. in der biomedizinischen Sensorik

#### **Charakterisierungsmethoden:**

- Charakterisierung der Realstruktur von Schichtsystemen und Nanostrukturen mit elektronenmikroskopischen Verfahren [Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Hochauflösende TEM, Analytische TEM (Elektronenenergieverlustspektroskopie, Analyse energiedispersiver Röntgenstrahlung), Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit Orientierungsbestimmung durch Elektronenbeugung (EBSD)]
- Zusammensetzungsanalyse auf der Nanoskala mit elektronenmikroskopischen und röntgenographischen Verfahren
- Mechanische Eigenschaften und Festigkeit von Nanostrukturen: experimentelle Messungen und numerische Simulation mit der Finite-Elemente-Methode
- Elektrische und optische Eigenschaften von Halbleiter-Nanostrukturen
- Oberflächenanalytik bei Nanostrukturierung mit Rastersondenverfahren und REM

## Mitarbeiter

### Doktoranden:

Björn Eisenhower  
Ives Ritterhaus

### PostDocs:

Vladimir Sivakov  
Thomas Stelzner  
Rajendra Singh  
Cameliu Himchinschi  
Andreas Berger  
Michael Becker

### 4.2.2 Nachwuchsgruppe Nanokristalle (Dr. Nicola Pinna)

The synthesis of nanoparticles with control over particle size, shape, and crystalline structure has been one of the main objectives in nanochemistry, and yet, this is only the beginning towards the use of these materials in nanotechnology. In a next step, these nanoparticle building blocks have to be arranged into well-defined ensembles and superstructures leading to novel and unique properties that are not found in the individual components.

One of the most promising strategies for the fabrication of hierarchical structures is the use of self-assembly processes. In this context, the crucial step is the proper design of the individual components that organize themselves into desired patterns and functions.

In most cases, self-assembly requires that the building units are mobile and therefore it takes place in fluid phases or on smooth surfaces.

There is no doubt that adequately tailored surface properties are the fundamental parameter in the design of novel nanobuilding blocks. The surface properties determine the interactions among the components, as well as the solubility and agglomeration behavior in different solvents, and thus decide whether individual nanoparticles are suitable as nanobuilding blocks for the design of nanocomposites or for self-organizing nano devices.

The long term research goal is to develop general concepts for the fabrication of complex architectures, made up of nanocrystalline components that are hierarchically ordered by specific interactions between the nanoparticle building blocks. At the heart of this research is the high scientific and technological interest in general methodologies that make it possible to reproducibly synthesize and process metal oxide nanoparticles into 1-, 2- and 3-dimensional nanostructures over "all" length scales.

We are focusing on three main objectives:

- (1) Synthesis of crystalline metal oxide nanoparticles with appropriate surface functionality,
- (2) Assembly of these nanoscale building blocks into hierarchically organized superstructures and
- (3) Implementation of the expertise gained to fabricate nanodevices.



Dr. Nicola Pinna

We are synthesizing oxidic nanoparticles with good control over particle size, shape and crystallinity. This means that the particles are highly crystalline, uniform in shape, and exhibit a small particle size distribution. Furthermore, the surface of the particles will be functionalized with coordinating ligands, mainly by in-situ functionalization during the particle synthesis.

Since the potential applications of oxidic nanostructures are mainly expected in the fields of electrochemistry, electronics, sensing and catalysis, the nanobuilding blocks have to be chosen accordingly. Especially perovskites ( $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3,\dots$ ), conducting oxides ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3,\dots$ ) and oxides that were made conducting by the incorporation of dopants and defects ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3,\dots$ ) are promising precursor particles. The assembly of the nanoparticle building blocks into hierarchically ordered structures is performed by self-assembly of nanoparticles with specifically functionalized crystal surfaces. This concept is based on the adsorption of polydentate ligands to the surface of the nanoparticles in a crystallographically selective manner leading to differentially functionalized crystal faces. The surface functionalization controls the solubility as well as the assembly behavior and allows the controlled fabrication of highly complex architectures.

### **Mitarbeiter**

Guylhaine Clavel (PhD student)

Mohamed Karmaoui (PhD student)

Ankush Mane (PhD student)

### **4.2.3 Nachwuchsgruppe Flüssige Kristalle und Nanocomposite (Dr. Jan Lagerwall)**

While liquid crystals to the broad public are probably best known for their use in flat panel displays (LCDs), present-day academic liquid crystal research focuses very much also on totally different aspects of these fascinating ordered fluids. The common characteristic of all liquid crystal phases (more than a hundred have been identified to date) is the counter-intuitive combination of fluid-like molecular mobility and long-range order. Orientational order is always present and translational order often appears as well, the latter being of 1-, 2- or 3-dimensional type (in the 3D case the order is however only short-range in at least one of the three dimensions). Among the translationally ordered liquid crystals a rich subdivision of generic classes into different phases, with subtle differences in terms of molecular organization, leads to a broad spectrum of symmetries with important consequences for their physical properties. Chiral liquid crystals display a particularly rich morphology, with fascinating physical properties such as narrow band-gap reflection of circularly polarized light or ferro- and antiferroelectricity.

The materials forming liquid crystal phases range from the half-rigid, half-flexible organic molecules used in LCDs, to colloidal suspensions of disc- or rod-like nanoparticles (organic, e.g. viruses, or inorganic, e.g. clay or carbon nanotubes), to aqueous suspensions of amphiphilic molecules such as surfactants or phospholipids. A most important example of the latter class is encountered in our own bodies: the lamellar liquid crystal phase is the natural state of our phospholipid-based cell membranes. This is vital for the correct functioning of the cell, as it provides the membrane with just the right combination of rigidity and flexibility that life requires.

The structural features of the translationally ordered liquid crystal phases have characteristic length scales that vary from nanometers to micrometers, depending on if the features are only molecular (nanometer scale) – such as lamellar or columnar molecule arrangements – or if also supramolecular structures (micrometer scale), like the helical modulations that are characteristic of chiral liquid crystals, are present. The correlation length of orientational as well as translational order is typically on the order of hundreds of micrometers. Both types of order are a result of self-assembly: with the right temperature, pressure and composition (in many cases a single component is actually enough), the particular structure that is inherent of the phase in question will arise spontaneously. In addition, liquid crystals offer us, as described in the following, a great means of controlling the self-assembly process, which is dynamic and always on-going.

Being anisotropic fluids, liquid crystals easily and strongly respond to various types of external influence such as electric or magnetic fields or the presence of surfaces with particular properties. We can thus often extend the liquid crystalline order over macroscopic distances, and in many cases we can align the structure along directions of our choice. Moreover, since the structure appears in a liquid phase, it is generally possible to get the system to rearrange by simply applying a new external field, resulting in a change of the physical properties. The response can be as fast as microseconds and strong enough to be applicable in a whole range of applications. The best known example is of course the liquid crystal displays, where a small applied voltage rearranges the liquid crystal from the field-free state that the bounding substrates induce, thereby changing the optical properties of a display element. On removing the electric field, the liquid crystal relaxes back to the substrate-induced ground state. In the words of Nobel laureate Pierre Gilles de Gennes, the unique combination of self-assembled order and ease of dynamic external control gives liquid crystals a *giant response function*, making them prime examples of the materials class that today is referred to as soft matter.

Due to their rich structural variety, spanning very different length scales and symmetries, liquid crystals are today attracting great interest in diverse areas of nanotechnology and materials science. They are finding new uses e.g. as versatile and dynamic templates for synthesizing 3D-nanostructured materials that would be impossible to obtain with other methods, or for aligning anisometric nanoparticles such as carbon nanotubes. Efforts are devoted to exploiting the self-organized micron-scale superstructures of chiral liquid crystals for photonic crystals and tunable lasers. The giant response function of liquid crystals is also the basis for their proposed use in a variety of sensors – in particular biosensors – as well as in photo- or thermoresponsive actuators, where liquid crystalline elastomers constitute the material of choice. In the field of pharmaceutical and food research, liquid crystalline nanoparticles are today being commercialized as vehicles for delayed drug/nutrient delivery and in biology and biotechnology the liquid crystallinity of DNA is gaining an increasing interest, with impact even on prebiotic chemistry and the origin of life. These examples – far from exhaustive – serve to illustrate that liquid crystal research is an extremely rich research field, embracing chemistry, physics, biology and various aspects of modern technology. New fascinating fields are continuously being opened, in particular where liquid crystals meet colloid and polymer science or bio- and nanotechnology.

The physical chemistry of liquid crystals of different types is at the core of our research activities. In many cases, however, the systems that we study are only partially liquid crystalline. Indeed, the interface between liquid crystals and non-liquid crystalline phases, whether nanoparticles or droplets of isotropic fluid dispersed in a liquid crystal or non-liquid crystalline materials encapsulating the liquid crystal, is one of our main interests. Topics that currently attract our attention are for instance:

- carbon nanotube alignment and positioning using liquid crystalline templates,
- coaxial electrospinning of polymer nanofibers with liquid crystalline cores,
- the phase sequences of liquid crystal-forming phospholipid mixtures and the relation between phase type and aggregate morphology,
- colloidal suspensions with non-liquid crystalline particles/droplets in a liquid crystalline matrix, or vice versa,
- phase sequences and structural properties of polar thermotropic smectic liquid crystals.

**Mitarbeiter:**

Eva Enz (PhD student)

Stefan Schymura (PhD student)

### 4.3 Projektorientierte Förderung

Die dritte Komponente der Finanzierung ist die projektorientierte Förderung. Im Zeitraum vom 01.07.2005 – 30.06.2008 besteht diese Maßnahme in der Förderung von Einzelprojekten, die den ursprünglichen Forschungsschwerpunkten

- NM Nanomagnetismus
- NW Nanodrähte
- ON Oxidische Nanostrukturen
- NT Nanostrukturierte Template
- SN Selbstorganisierte Nanostrukturen
- NC Nanocomposite

thematisch zugeordnet sind. Dem Votum der Gutachter folgend sollten die „Themenschwerpunkte stärker herausgearbeitet“ und die Kohärenz der Forschungsaktivitäten erhöht werden. Die strategische Orientierung unseres Schwerpunktes wird sich in Zukunft auf drei Forschungsschwerpunkte konzentrieren:

- Oxidische Nanostrukturen
- Soft Matter Nanostrukturen
- Photovoltaik

An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Bereich *Oxidische Nanostrukturen* den Bereich *Nanomagnetismus* beinhaltet. Ebenso ist aus den ursprünglichen Bereichen *Nanostrukturierte Template* und *Selbstorganisierte Nanostrukturen* die neue Richtung *Soft Matter Nanostrukturen* hervorgegangen. Die *Photovoltaik* vereint in sich die Aktivitäten des Bereiches *Nanodrähte*. Der Bereich *Nanocomposite* wird nicht mehr gefördert.

Eine detaillierte Darstellung der inhaltlichen und strategischen Entwicklung der Forschungsschwerpunkte ist unter 4.3.1-4.3.3 zu finden. Schon an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die strategische Ausrichtung unseres Netzwerkes mit dem großen Erfolg bei der Einwerbung externer Drittmittel gekoppelt ist und sein wird.

Die Zwischenberichte zu den laufenden Projekten sind unter Punkt 5 abgelegt.

Die Begutachtung der laufenden Projekte fand im Rahmen eines Workshops im März 2006 statt. Eine wesentliche Auflage der Begutachtung war die Erhöhung der Kohärenz des Forschungsprofils. Den Hinweisen der Gutachter Folge leistend ist eine Änderung für die Weiterführung der projektorientierten Förderung im Forschungsnetzwerk *Nanostrukturierte Materialien* vorgesehen. Es wird nach dem 30.06.2008 keine Förderung von Einzelprojekten mehr geben. Es ist vorgesehen, diesen Anteil der Fördermittel auf bestehende und geplante drittmittelfinanzierte Forschungsprojekte umzulagern. Wir sprechen im Weiteren von einer **Bonusfinanzierung** erfolgreich eingeworbener Forschungsverbände beziehungsweise einer **Anschubfinanzierung** für geplante Forschungsverbände und einer Förderung **Flankierender Projekte**.

Was ist im Detail unter der **Bonusfinanzierung** zu verstehen? Für erfolgreich eingeworbene drittmittelgeförderte Forschungsverbände wird jede eingeworbene Wissenschaftlerstelle durch eine Doktorandenstelle (E13/2) aus Mitteln des Netzwerkes prämiert. Dieses Vorgehen gewährleistet zum einen die Einhaltung der Standards der Deutschen Forschungsgemeinschaft bei der Begutachtung auch für die Vergabe von Landesmitteln. Zum anderen stimuliert dieses Vorgehen generell die Forschung in koordinierten Programmen.

Die **Anschubfinanzierung** hat ein ähnliches Anliegen. Nach einem erfolgreichen Vorantrag für eine Forschergruppe, einen SFB oder ein Graduiertenkolleg bei der DFG wird jedes im Vorantrag geplante Projekt ebenfalls mit einer Doktorandenstelle (E13/2) gefördert. Die Förderung beginnt mit der Aufforderung der DFG, einen Antrag einzureichen, und läuft genau ein Jahr. Ein Jahr ist die übliche Zeit zwischen Vorantrag und Begutachtung des eigentlichen Antrags. Im Falle einer positiven Begutachtung und Bewilligung durch den Senatsausschuss der DFG geht die Anschubfinanzierung in eine Bonusfinanzierung über. Im Falle der Ablehnung wird die Anschubfinanzierung nach einem Jahr eingestellt. Auch dieses Fördererelement ist der leistungsorientierten Mittelvergabe gewidmet. Es soll der Bildung von Forschungsverbänden mit kohärentem Profil dienen.

In geringem Maße werden sogenannte **Flankierende Projekte** gefördert. **Flankierende Projekte** bieten die Möglichkeit, originelle Ideen im Umfeld der bestehenden Forschungsverbände separat zu fördern. **Flankierende Projekte** haben den Umfang eines Antrags im Normalverfahren bei der DFG und werden durch zwei unabhängige Gutachter beurteilt. Das Begutachtungsverfahren wird über das Wissenschaftszentrum Wittenberg durchgeführt.

#### 4.3.1 Oxidische Nanostrukturen

Dem Forschungsschwerpunkt **Oxidische Nanostrukturen** wurde bereits bei der Begutachtung 2006 gute internationale Sichtbarkeit und hohes Potential bescheinigt. Mit der Beantragung und Bewilligung des Sonderforschungsbereichs 762: *Funktionalität oxidischer Grenzflächen* (Sprecherin: Ingrid Mertig, Laufzeit: 01.01.2008-31.12.2019) sind wir der Aufforderung der Gutachter nach der Erweiterung und der Fokussierung nachgekommen. Die Aktivitäten des ursprünglichen Forschungsschwerpunkts **Nanomagnetismus** sind in den Bereich **Oxidische Nanostrukturen** integriert.

Im Mittelpunkt des seit 01.01.2008 geförderten SFB 762 steht die Herstellung und Charakterisierung von oxidischen Heterostrukturen mit Komponenten, die ferroelektrische, magnetische, halbleitende und isolierende Eigenschaften aufweisen und damit zusätzliche Freiheitsgrade für das Design von Funktionselementen bieten. Die untersuchten Materialien und Strukturen sind multifunktional, das heißt, neben magnetischen und ferroelektri-

schen Eigenschaften sind für die Funktionalität auch zusätzlich noch elektrische und/oder optische Eigenschaften von Bedeutung. An zentraler Stelle für die Funktionalität steht die Kopplung über die oxidischen Grenzflächen, deren atomare Struktur sowie deren Ladungs- und Spinordnung durch äußere elektrische und magnetische Felder beeinflusst werden kann und somit die jeweiligen funktionalen Effekte bewirkt. Die Kopplungen können verschiedener Natur sein wie beispielsweise elektro-optisch, elektrisch, piezoelektrisch, magnetoelastisch oder magnetoelektrisch.

Die Untersuchung der multiferroischen Grenzfläche zwischen ferroelektrischen und magnetischen dünnen Schichten steht im Zentrum unserer Aktivitäten. Ziel ist es, Heterostrukturen mit magnetoelektrischer Kopplung über die oxidische Grenzfläche herzustellen und die mikroskopischen Ursachen des Phänomens aufzuklären. Der Nachweis der magnetischen Response auf ein äußeres elektrisches Feld bzw. die Steuerung der elektrischen Eigenschaften durch ein äußeres magnetisches Feld steht im Mittelpunkt des Interesses. Unmittelbar verbunden mit dieser Fragestellung ist das Studium der wechselseitigen Beeinflussung von ferroelektrischen und magnetischen Domänen durch Kopplung über die oxidische Grenzfläche. Ein Fernziel der Arbeiten des SFB ist das Studium der Polarisationsdynamik auf der Pikosekundenebene im Wechselspiel mit der Magnetisierungsdynamik über die oxidische Grenzfläche.

Bei der Suche nach geeigneten magnetischen Komponenten für die oxidische Heterostruktur widmet sich der SFB dem Phänomen des defektinduzierten Magnetismus in der oxidischen Schicht. Unter diesem Begriff verbergen sich zwei Probleme, zum einen ist damit magnetische Ordnung in Oxiden gemeint, die durch Dotierung mit Übergangsmetallatomen entsteht. Zum anderen verbirgt sich darunter das Phänomen des  $d^0$ -Magnetismus in Oxiden. Anliegen des SFB ist die Klärung der Frage, ob sich der  $d^0$ -Magnetismus als stabiler, reproduzierbarer Effekt erweist und sich damit ein alternativer Mechanismus von Magnetismus ausbildet, dessen Koexistenz mit ferroelektrischer Ordnung in besonderer Weise verträglich ist.

Die Auswahl der ferroelektrischen und ferromagnetischen Oxide ist neben den Forderungen an epitaktisches Wachstum der Heterostruktur und Optimierung der grenzflächenbedingten funktionalen Eigenschaften auch in Anbetracht potentieller Anwendungen mit der Suche nach Systemen verbunden, deren ferroelektrischer bzw. magnetischer Ordnungszustand bei hohen Temperaturen stabil ist.

Der Erfolg unseres Konzeptes basiert auf der am Standort vorhandenen Expertise auf den Gebieten der Oberflächenphysik, des Magnetismus, der Halbleiterphysik, der Materialwissenschaft und der Theoretischen Physik. Es wird ein komplexes Spektrum an Methoden für das gezielte epitaktische Wachstum oxidischer Schichten und Heterostrukturen eingesetzt. Für die Charakterisierung der strukturellen, ferroelektrischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften stehen modernste Methoden der Oberflächenphysik und der theoretischen Physik zur Verfügung.

Die Methoden der Wahl für die theoretische Beschreibung sind materialspezifische ab-initio-Verfahren basierend auf der Dichtefunktionaltheorie. Neuland beschreiten wir dabei insbesondere bei der quantitativen Analyse von Austausch- und Korrelationseffekten in der oxidischen Schicht auch in Kombination mit den für ferroelektrische Schichten essentiellen strukturellen Relaxationen. Neben den Grundzustandseigenschaften werden die Eigenschaften auch für endliche Temperaturen und im Nichtgleichgewichtszustand bei Anwesenheit äußerer Felder studiert. Die Komplexität der Fragestellung macht eine Multi-Code-Behandlung erforderlich.

Langfristig werden die geplanten Arbeiten zu neuen Erkenntnissen über die mikroskopischen Wechselwirkungen an oxidischen Grenzflächen bringen, zum anderen wird

aber durch die Synthese oxidischer Heterostrukturen auch prototypisch die Funktionalität oxidischer Grenzflächen demonstriert, was Anwendungsrelevanz und ein hohes Innovationspotential für die Entwicklung neuer Konzepte in der Sensorik und Informationstechnologie besitzt.

#### 4.3.2 Soft Matter Nanostrukturen

Die Untersuchung von **Soft Matter Nanostrukturen** umfasst ein Spektrum von Polymeren bis hin zu polyphilen Molekülen. Die Aktivitäten in den Polymerwissenschaften zeichnen sich durch eine lange Tradition in Halle sowohl in der akademischen Forschung als auch im industriellen Bereich aus und haben in jüngster Zeit eine Neuformierung erfahren. Die Forschungsgruppen am Standort Halle umfassen alle Teilgebiete der Polymerforschung von der Synthese über die physikalische Chemie bis hin zu experimenteller und theoretischer Polymerphysik.

Der Forschungsschwerpunkt **Soft Matter Nanostrukturen** hat sich aus den ursprünglichen Schwerpunkten **Nanostrukturierte Template** und **Selbstorganisierte Nanostrukturen** formiert. Auch hier konzentrieren wir uns den Empfehlungen der Begutachtung vom 22.03.2006 folgend auf die Wechselwirkung von nanostrukturiertem Festkörper und weicher Materie. Die Förderung der Einzelprojekte im Forschungsnetzwerk *Nanostrukturierte Materialien* hat dabei insbesondere dazu geführt, dass sich zwei Initiativen herausgebildet haben. In den beiden oben erwähnten Forschungsschwerpunkten wurde eine Vielzahl von Ergebnissen erzielt, die in wissenschaftlich führenden Fachzeitschriften publiziert wurden.

Im Forschungsschwerpunkt **Nanostrukturierte Template** wurden besonders die Struktur- und die Dynamik von Soft Matter in anorganischen Materialien, wie z.B. Nanostrukturiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , untersucht. Als besonders erfolgreich erwies sich hierbei die Kooperation zwischen der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit ihrer Polymerkompetenz und dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik mit seiner Kompetenz in der Nanostrukturierung anorganischer Materialien. Dieses führte zur Beobachtung komplett neuer physikalischer Phänomene für Polymere, die sich innerhalb von Nanostrukturen organisieren. Es wurde beobachtet, dass viele Polymere ein Benetzungsverhalten in Nanostrukturen zeigen, das auf makroskopischen Längenskalen nicht beobachtet wird. Außerdem bilden Blockcopolymere andere Nanostrukturen als Blockcopolymere, die einer Phasenseparation im Volumen unterliegen. Somit erscheint die Kombination anorganischer, nanostrukturierter Materialien mit Soft Matter (vor allem Polymeren) als ein zukunftssträchtiges Arbeitsgebiet. Bei den Polymeren kann es sich auch um Biopolymere wie z.B. Proteine handeln, die sich auch innerhalb definierter Nanostrukturen anders organisieren und eine andere Dynamik zeigen als im Bulk. Eine Schlussfolgerung aus den bisherigen Aktivitäten ist, dass die Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg zusammen mit der Universität Leipzig plant, einen Antrag auf die Einrichtung eines Sonderforschungsbereiches bei der DFG zu stellen. Für die Koordination der Aktivitäten ist Herr Prof. Dr. Thurn-Albrecht zuständig. Das gegenwärtige Arbeitsthema lautet: „Polymers Restricted by Interactions: Structure, Dynamics and Function“.

Innerhalb des Forschungsschwerpunktes **Selbstorganisierte Nanostrukturen** werden vor allem Moleküle und Makromoleküle in Lösung bzw. in Schmelzen untersucht. Im Rahmen der Förderung durch das Netzwerk wurden auch hier Ergebnisse erzielt, die in international führenden Fachzeitschriften publiziert wurden. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten zur Selbstorganisation amphiphiler niedermolekularer Systeme und Polymere sowie die Untersuchungen zur Kettendynamik mit Hilfe NMR-spektroskopischer

Methoden. Hierbei wurden grundlegende Prinzipien der Selbstorganisation amphiphiler Materialien bis hin zur praktischen Anwendung als Drug-Delivery-Systeme erforscht. Dies führt neben den wissenschaftlichen Veröffentlichungen auch zu ersten Patentanmeldungen. Diese Arbeiten haben zu einem Vortragsantrag für die Einrichtung einer DFG-Forschergruppe zum Thema „Strukturbildung von synthetischen polyphilen Molekülen mit Lipidmembranen“ (FOR 1145) geführt. Antragsteller sind Prof. Dr. Blume und Prof. Dr. Kreßler.

### 4.3.3 Photovoltaik

Der dritte Forschungsschwerpunkt ist die **Photovoltaik**. Im Gutachterprotokoll vom 22.03.2008 wurde festgestellt, dass im Bereich **Nanodrähte** eine „zukunftssträchtige Konstellation zwischen MPI/FhG/Universität“ besteht, die sich durch hohes Potential im Bereich der Photovoltaik auszeichnet. Genau diesen Weg hat das Forschungsnetzwerk beschritten. Der Bereich **Nanodrähte** ist zum Bereich **Photovoltaik** angewachsen. Mit der Berufung von Prof. Dr. Ralf Wehrspohn als Direktor des Fraunhofer-Instituts für Werkstoffmechanik wurden dafür die besten Voraussetzungen geschaffen. Das Forschungsnetzwerk hat mit dieser Entwicklung neben der Grundlagenforschung beträchtliche Komponenten der anwendungsorientierten Forschung erhalten.

In Europa hat sich die Region Mitteldeutschland, bestehend aus den Bundesländern Sachsen-Anhalt, Sachsen und Thüringen, in den letzten fünf Jahren zu der Region mit der höchsten Dichte an Photovoltaikunternehmen entwickelt. Im Jahr 2006 wurden 80% der in Deutschland hergestellten Solarzellen hier gefertigt, welches einem Weltmarktanteil von 16% entspricht. Die Firma Q.Cells ist 2007 der weltweit größte Produzent von Solarzellen geworden und hat damit renommierte Firmen wie Sharp, BP Solar, Kyocera etc. überholt. Neben den traditionellen Industriezweigen der Chemie- und Kunststoffindustrie (Leuna, Bitterfeld), der Optik (Jena) und der Mikroelektronik (Dresden) hat sich die Solarindustrie nunmehr zu einem der wichtigsten Industriezweige in der Region entwickelt. Zum jetzigen Zeitpunkt sind bereits mehr als 5.000 Menschen in der Photovoltaik beschäftigt, der Umsatz der Unternehmen der Branche betrug mehr als 1,5 Mrd. €. Für das Jahr 2010 ist von mehr als 10.000 Beschäftigten bei einem Umsatz von mehr als 3 Mrd. € auszugehen. Die Wachstumsrate der Branche betrug in den letzten Jahren mehr als 40%. Ein ähnliches Wachstum mit nur leichter Abschwächung ist für die nächsten Jahre zu erwarten. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Industriezweigen befinden sich in den meisten Fällen die Konzernsitze und Forschungs- und Entwicklungsabteilungen in der Region Mitteldeutschland. Diese Situation ist für eine Industriebranche einmalig in den Neuen Bundesländern.

Diese ungeheure Dynamik hat auch den Forschungsstandort *weinberg campus* in Halle erfasst, da sich dort ein auch auf internationalem Maßstab beachtliches Forschungs- und Entwicklungspotential entwickelt, das eine ideale Voraussetzung für Photovoltaikforschung mit sich bringt.

Das MPI hat seit Jahren Aktivitäten auf dem Gebiet der Photovoltaik und war oder ist in zahlreiche Bundes- und EU-Projekte eingebunden. Mit der Entwicklung der Solarindustrie in Sachsen-Anhalt hat sich im Laufe der letzten Jahre auch eine entsprechende Zusammenarbeit mit regionalen Firmen etabliert. Die weitere regionale Verzahnung wird durch die kürzlich erfolgte Genehmigung des InnoProfile-Projekts *SiThinSolar* des IWMH dokumentiert, in den Forschungsthemen der regionalen Unternehmen (z. B. Q.Cells, EverQ, CSG, Galxyo) integriert sind. Dieses Projekt basiert auf bereits aufgebauten industriellen Kooperationen und den im Vorfeld entwickelten Kompetenzen im Bereich der

hochauflösenden physikalischen Fehleranalyse in der Halbleitertechnologie und im Bereich der Festigkeitseigenschaften dünner Siliziumwafer. Zur Unterstützung und auch zur Sicherung der Photovoltaik-Unternehmen in der Region hat das Land Sachsen-Anhalt die Fraunhofer-Gesellschaft (FhG) im Jahr 2007 beauftragt, ein führendes Photovoltaikforschungszentrum im Bereich der angewandten Forschung zu etablieren. So wurde am Standort Halle am 01.07.2007 das Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik (CSP), eine gemeinsame Forschungseinrichtung der Fraunhofer-Institute für Solare Energiesysteme (ISE) und für Werkstoffmechanik (IWM), gegründet. Die Errichtung wird mit 60 Mio. € vom Land Sachsen-Anhalt und der FhG gefördert und hat die Themenschwerpunkte Kristallisation, Qualitätssicherung und Module.

Das Institut für Physik der MLU hat sich im Rahmen der Landes-Exzellenzinitiative auf den Forschungsschwerpunkt Materialwissenschaften und kürzlich auch stärker auf den Bereich Photovoltaik konzentriert. Im Bereich der Photovoltaik hat Prof. Wehrspohn das Photonenmanagement in Solarzellen entscheidend wissenschaftlich stimuliert. So leitet er aktuell einen DFG-Paketantrag (PAK88 *NanoSun*) und einen BMBF-Vernetzungsfonds *NanoVolt* zu diesem Thema, in den auch Prof. Graener involviert ist. Besonders hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass am 23.04.2008 das Zentrum für Innovationskompetenz Sili-nano erfolgreich verteidigt wurde. Dieses Zentrum ist wie alle unsere Aktivitäten getragen von der Kollaboration zwischen der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, dem Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle und dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle (Prof. H. Graener, Prof. R. Wehrspohn, Prof. U. Gösele).

Weitere Verstärkung wird das Thema Photovoltaik schon im Laufe des Jahres 2008 durch eine weitere Professur am Institut für Physik bekommen, die von der Q.Cells AG als Stiftungsprofessur für zunächst fünf Jahre mitfinanziert wird. Hier zeichnen sich thematisch entweder nanostrukturierte Solarzellen oder transparente oxidische Materialien als Zukunftsthemen ab, die sehr dicht mit den Schwerpunkten der Landesexzellenzinitiative (oxidische Grenzflächen, Nanostäbe) verwoben sind. Am Institut für Chemie werden zwei weitere wieder zu besetzende Professuren thematisch auf die Photovoltaik ausgerichtet ausgeschrieben werden.

In den letzten Monaten waren mehrere Arbeiten zu Silizium-Nanostäben und Photovoltaik in hochrangigen Journalen zu finden (z.B. Science). In diesem Bereich der Photovoltaikforschung, welcher der dritten Generation zugeordnet wird (neben den Siliziumwafern, welche als 1. Generation, und der Dünnschichttechnologie, welche als 2. Generation bezeichnet wird), bestehen an allen drei Institutionen (MLU, IWM, MPI) exzellente Vorarbeiten und auf der kürzlich durchgeführten Gründerinnenakademie NEnA in Halle wurde dieses Thema als Siegerteam von einer internationalen Jury prämiert.

Als weitere Ziele des Forschungsnetzwerkes, Forschungsschwerpunkt Photovoltaik ist Folgendes angestrebt:

- erfolgreiche Beantragung des Spitzenclusters Solarvalley (Verteidigung Anfang September 2008)
- Bewerbung um ein KIC im European Institute of Innovation and Technology – Cluster Solarvalley.

#### **4.4 IMPRS**

Die vierte Komponente der Forschungsförderung ist die *International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures* (Nano-IMPRS). Die Nano-IMPRS besteht seit April 2005 als Kooperation der Martin-Luther-Universität (insbesondere dem

Institut für Physik), des MPI für Mikrostrukturphysik und des Fraunhofer-Instituts für Werkstoffmechanik. Sprecher ist Prof. Jürgen Kirschner, Direktor am MPI. Die Finanzierung setzt sich zusammen aus speziellen Mitteln der MPG für die Nano-IMPRS, aus hierfür zur Verfügung gestellten Mitteln des Forschungsnetzwerkes *Nanostrukturierte Materialien* sowie aus Haushalts- und Drittmittelstellen der teilnehmenden Gruppen. Die Research School wurde zunächst für sechs Jahre von der MPG genehmigt. Nach vier Jahren findet eine Evaluation statt, deren positiver Verlauf Voraussetzung für einen Fortsetzungsantrag auf eine weitere sechsjährige Laufzeit ist.

Gegenwärtig nehmen 31 Doktoranden mit 10 verschiedenen Nationalitäten an den angebotenen Veranstaltungen teil, davon 13 Deutsche (Stand Mai 2007). Die Doktoranden haben Studienabschlüsse in Physik, Chemie, Material- und Ingenieurwissenschaften, sowie in angrenzenden oder Querschnitts-Fächern.

Neben ihrer Forschungstätigkeit nehmen die Doktoranden an einem breit gefächerten Lehrprogramm teil. Dieses besteht im ersten Jahr aus einführenden Veranstaltungen, die den unterschiedlichen fachlichen Hintergrund der Doktoranden ausgleichen sollen. Im zweiten und dritten Jahr besuchen die Teilnehmer vertiefende Veranstaltungen zu unterschiedlichen Themen im Bereich „Science and Technology of Nanostructures“. Dabei wird darauf Wert gelegt, dass nicht nur das eigene Fachgebiet vertieft wird, sondern auch Kenntnisse in benachbarten Bereichen erworben werden. Weiterhin halten die Doktoranden regelmäßig kurze Vorträge in einem eigenen Seminar. Seminare über *soft skills* (z.B. *Scientific Presenting* oder *Scientific Publishing*) ergänzen das Programm. Alle Veranstaltungen finden in englischer Sprache statt. Für die ausländischen Doktoranden werden Deutschkurse angeboten.

Während ihres Aufenthalts in Halle werden die Doktoranden nicht nur von ihrem/ihrer eigentlichen Promotionsbetreuer/in begleitet, sondern von einem weiteren Wissenschaftler, dem Mentor. Gemeinsam mit dem direkten Betreuer soll dieser wissenschaftliche und/oder persönliche Probleme, die einen Erfolg der Dissertation in Frage stellen könnten, frühzeitig erkennen. Einmal jährlich schreiben die Doktoranden außerdem einen kurzen Bericht über ihre Fortschritte, der gleichzeitig auch eine gute Übung für die Zusammenstellung der Dissertation ist.

Wesentlich für den Erfolg der Research School sind hohe Qualitätsanforderungen an die Doktoranden. Dies wird bereits durch ein mehrstufiges Bewerbungs- und Auswahlverfahren sichergestellt: Die offenen Stellen werden international ausgeschrieben (u.a. Nature online, PhysicsWeb). Nach ausführlichen schriftlichen Bewerbungen werden über aussichtsreiche Kandidaten Gutachten eingeholt. Die besten Bewerber werden anschließend nach Halle eingeladen, sich mit einem Vortrag und in persönlichen Interviews vorzustellen. Neben einer guten wissenschaftlichen Ausbildung müssen erfolgreiche Kandidaten auch gute Englischkenntnisse nachweisen.

Die Bündelung der Graduiertenausbildung in der IMPRS fordert höchstes Niveau von den Doktoranden und bietet exzellente Möglichkeiten für die wissenschaftliche Qualifizierung. Die Aufnahme als Mitglied der Nano-IMPRS ist jedoch kein Automatismus, sondern erfordert die erfolgreiche Absolvierung des Auswahlverfahrens, um das Qualitätsniveau der IMPRS zu gewährleisten. Dies wirkte sich bisher sehr motivierend auf die Doktoranden aus.

Die Kofinanzierung der IMPRS durch das Forschungsnetzwerk *Nanostrukturierte Materialien* besteht in der Gewährung von 6 Doktorandenstellen. Diese Doktorandenstellen sind inhaltlich mit den unten aufgeführten Themen im Wesentlichen im Bereich Nanomagnetismus angesiedelt.

- MN1 Kritische Dynamik ferroelektrischer und ferromagnetischer Nanomaterialien
- MN2 Strukturierung metallpartikelhaltiger Gläser mittels starker elektrischer Felder
- MN3 Strukturbestimmung organischer Ankergruppen auf Übergangsmetalloxiden mittels Elektronenbeugung
- MN4 Manipulation von Spinpolarisation und Austauschwechselwirkung in Nanostrukturen durch Quantenkonfinement
- MN5 Dynamik von Gasen und Flüssigkeiten in Nanoporen in mesoporösem Glas
- MN6 Interface disorder and transport properties in tunnel junctions

Die Zwischenberichte der einzelnen Projekte sind unter Punkt 5 des Evaluationsreports abgelegt.

## **5. Zwischenberichte zu den vom 01.07.2005-30.06.2008 geförderten Projekten**

### **5.1 Nanomagnetismus (MN)**

- MN1 Kritische Dynamik ferroelektrischer und ferromagnetischer Nanomaterialien
- MN2 Strukturierung metallpartikelhaltiger Gläser mittels starker elektrischer Felder
- MN3 Strukturbestimmung organischer Ankergruppen auf Übergangsmetalloxiden mittels Elektronenbeugung
- MN4 Manipulation von Spinpolarisation und Austauschwechselwirkung in Nanostrukturen durch Quantenkonfinement
- MN5 Dynamik von Gasen und Flüssigkeiten in Nanoporen in mesoporösem Glas
- MN6 Interface disorder and transport properties in tunnel junctions

# Kritische Dynamik von dünnen ferroelektrischen Schichten

Projekt: MN1  
 Projektleiter: Steffen Trimper (Physik)  
 Projektbearbeiter: Thomas Michael (Physik)

## Einleitung

Wenngleich ferroelektrische Materialien seit langer Zeit untersucht werden, sind sie in den letzten Jahren erneut in den Fokus der aktuellen Forschung gelangt. Ursache ist Umschaltbarkeit solcher Stoffe durch elektrische Felder und das Auffinden neuartiger multiferroischer Stoffe, die magnetische und dielektrische Eigenschaften vereinen. Die Herausforderung ergibt sich aus zunehmenden Miniaturisierung möglicher nichtflüchtiger Festkörperspeicher aus ferroelektrischen Substanzen im Nanometerbereich. Damit geht es um das fundamentale Verständnis ferroelektrischer Eigenschaften auf der Nanometerskala, um möglichst dünne Filme mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu erhalten. Ein wesentliches Rolle spielt dabei der Phasenübergang aus einer paraelektrischen in eine ferroelektrischen Phase, der meist mit strukturellen Abänderungen in der Kristallstruktur verbunden ist. Eine der wichtigen Fragen ist, ob Ferroelektrizität beim Verkleinern der Dimension überlebt. Häufig sind die Materialien sehr gut experimentell charakterisiert, aber eine theoretische Beschreibung der Eigenschaften basierend auf mikroskopischen Modellen ist weit weniger verstanden. Die Ziele des Projektes sind daher in einer statistischen und quantenmechanischen Beschreibung zu suchen.

## Modell

Ferroelektrika werden häufig durch die beiden Grenzfälle (i) Ferroelektrika vom Verschiebungstyp oder (ii) Ordnungs-Unordnungs-Ferroelektrika beschrieben. Während in (i) die kontinuierliche räumliche Verschiebung bestimmter Atome im Rahmen gitterdynamischer Modelle als auslösendes Moment für die Ferroelektrizität angesehen wird, sind es in (ii) die Umordnung von Protonen (Wasserstoffbrücken) oder anderer Atomgruppen. Als Prototyp gilt das Ising Modell im transversalen Feld (TIM), welches durch den Hamiltonoperator

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_i \Omega_i S_i^x, \quad (1)$$

gegeben ist. Hierbei charakterisieren die Eigenwerte von  $S^z$  die beiden Positionen in einem Doppelmuldenpotential während  $S^x$  die Möglichkeit des Tunnelprozesses durch die Potentialbarriere beschreibt. Dieses Modell hat sich zur Beschreibung von Bulk-Eigenschaften bestens bewährt, so dass eine Modifizierung des Modells unter Einschluss von Grenz- und Oberflächen, Defekten, Schichtsystemen und Nanopartikel nahe lag. Dies geschieht durch die Wahl der Kopplungsparameter  $J$  und  $\Omega$ .

## Schichtsysteme

In [1] wurde die transversale Green'sche Funktion

$$\langle\langle S_i^+(t); S_j^-(0) \rangle\rangle$$

untersucht, deren komplexe Pole die Anregungsenergie  $\omega$  und deren Dämpfung ergeben. Die Anregungsenergie ist zur Bestimmung der spontanen Polarisation der n-ten Schicht erforderlich

$$\sigma_n = \left( \frac{\sigma_n J_n}{2N} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} \frac{1 - 0.5 \sin^2 \theta_n \gamma(\mathbf{k}_{\parallel})}{\omega_n} \coth \frac{\omega_n}{2T} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Die Dämpfung der Elementaranregungen für Schichtsysteme wurde in unserer Arbeit erstmalig berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der Dämpfung ist in Abb. 1 dargestellt. Die Dämpfung steht in Beziehung zur Halbwertsbreite von Raman-Streudaten. In der Abbildung sind neben Oberflächen auch Defekte einbezogen, die die Dämpfung merkbar beeinflussen.

## Nanoteilchen: Koerzitivfeldstärke und Hysterese

Eine Ausweitung des Modells Gl. (1) auf Nanopartikel wurde in [2] betrachtet, wobei der Aufbau der Nanoteilchen in Abb. 2 skizziert

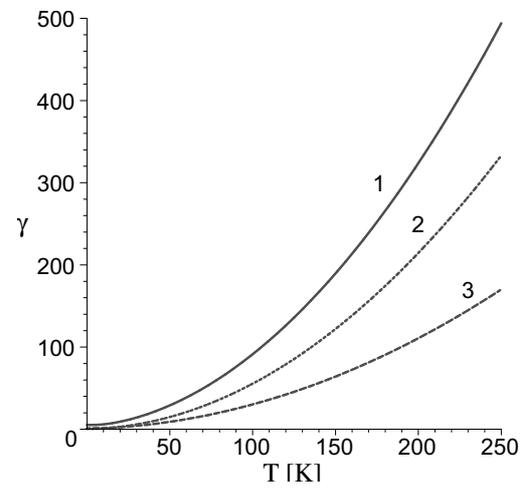


Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit der Dämpfung  $\gamma$  dünner Filme mit Defekten unterschiedlicher Stärke (1):  $J_d = 300$  K; (2): 1000 K; (3): 495 K.

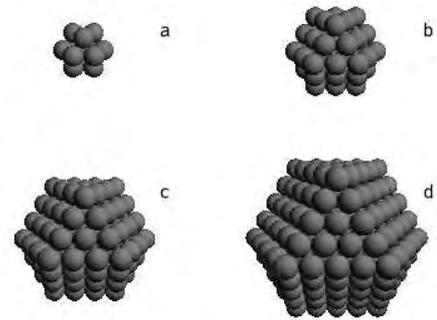


Abbildung 2: Nanoteilchen aufgebaut aus verschiedenen Schalen.

ist. In der Arbeit wurde beispielsweise die Hysterese der ferroelektrischen Nanoteilchen berechnet, siehe Abb. 3 und daraus die Koerzitivfeldstärke ermittelt, die in Abb. 4 in Abhängigkeit von der Zahl der Defektschichten angegeben ist. In Abhängigkeit von

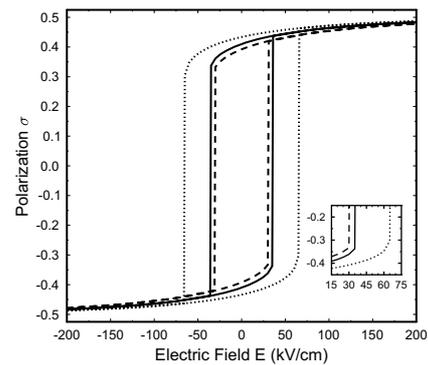


Abbildung 3: Einfluss der Oberflächenkopplung auf die Hysterese und verschiedenen Nanoteilchen:  $N = 8$ :  $J_s = 150$  K (durchgezogene Kurve),  $J_s = 350$  K  $>$   $J_b$  (gepunktete Kurve),  $J_s = 50$  K  $<$   $J_b$  (strichlierte Kurve)

den variierenden Kopplungsparametern kann man den Einfluss von Defekten [3] und Oberflächen untersuchen.

## Dynamische Eigenschaften von Nanoteilchen

Neben den statischen Eigenschaften wie der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke lassen sich im Rahmen des TIM auch

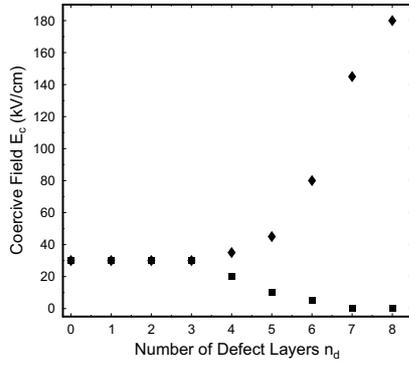


Abbildung 4: Koerzitivfeldstärke  $E_c$  in Abhängigkeit von der Zahl der Defektlagen  $n_d$  und verschiedenen Kopplungen  $J_d$ :  $J_d = 25$  (squares) und  $J_d = 400$  K (diamonds) .

dynamische Eigenschaften von Nanomaterialien wie die Energie von Elementaranregungen und deren Dämpfung ermitteln. Das Problem besteht darin, dass man wegen der fehlenden Translationsinvarianz die Energien nicht mehr im  $q$ -Raum bekommt sondern im Ortsraum. Dies erschwert die Auswertung beträchtlich. In [4] haben wir durch Berechnung der Green'schen Funktion die Polarisation, die kritische Temperatur (Abb. 5), die Temperaturabhängigkeit der Anregungsenergie (Abb. 6) und die Dämpfung berechnet. Die Ergebnisse sind

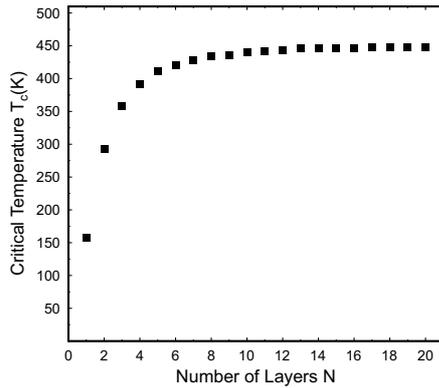


Abbildung 5: Kritische Temperatur  $T_c$  in Abhängigkeit von der Zahl der Schalen.

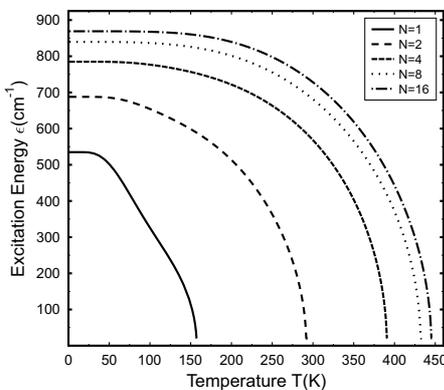


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit der Anregungsenergie für verschiedene Schalen  $N$  mit  $J_b = 150$  K,  $J_s = 50$  K.

in guter Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten.

## Weiche Moden und deren Dämpfung

Bedingt durch die großen Erfolge eines *multiscale approach* bei magnetischen Nanopartikeln haben wir die Landau-Lifshitz-Gleichung für Ferromagnetika auf der mesoskopischen Skala auf die Untersuchung ferroelektrischer Systeme übertragen. Aus sehr allgemeinen Überlegungen über das Verhalten bei Zeitinversion haben wir in [5] eine Gleichung der Form

$$\frac{\partial \vec{S}}{\partial t} = \vec{h} \times \vec{S} - \frac{1}{\tau_1} \vec{h} - \frac{1}{\tau_2} \vec{S} \times (\vec{S} \times \vec{h}) \quad (3)$$

abgeleitet, die forminvariant zur entsprechenden Evolutionsgleichung im isotropen Ferromagnetikum ist, allerdings durch die vollständig andere Symmetrie des TIM ein anderes effektives inneres Feld  $\vec{h}$  aufweist. Mittels Gl. (3) konnte die weiche Mode der ferroelektrischen Anregung gefunden und die Dämpfung oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur berechnet werden. Die Modellierung im Rahmen der mesoskopischen Modells ist insofern viel versprechend, weil sie Erweiterung in verschiedene Richtungen erlaubt.

## Weiterführung

In Weiterführung der begonnenen Arbeiten werden neben den bereits untersuchten kugelförmigen Nanoteilchen solche mit einer zylindrischen Form untersucht. Wie experimentelle Untersuchungen zeigen, hängen Polarisation und Hysterese von der Form der Teilchen ab, zumindest bei magnetischen Nanopartikeln. Weiterhin wurde eine Arbeit zu multiferroischen Materialien begonnen. Ausgangspunkt ist das transversale Ising Modell aus Gl. (1) für die ferroelektrischen Bestandteile. Die magnetischen Anteile werden durch das Heisenberg-Modell repräsentiert. Daneben gibt es eine Kopplung zwischen magnetischen und ferroelektrischen Freiheitsgraden, die stark von der Symmetrie (orthorhombisch oder tetragonal) der Bestandteile abhängt. Mittels der Green'schen Funktion wird das nunmehr gekoppelte Anregungsspektrum  $E(k)$  berechnet und daraus die dielektrische Funktion  $G^{zz}(k, E)$  bestimmt. Diese sollte zwei typische Peaks bei  $T_c$  und  $T_N$  aufweisen, so wie es experimentell gefunden wurde. Alternativ wird die Landau-Theorie für derartige Multiferroika verallgemeinert, besonders um den Einfluss der Fluktuationen zu studieren. In Analogie zu [5] ist eine mesoskopische Theorie der Elementaranregungen in multiferroischen Materialien formuliert worden, die noch weiter ausgewertet werden muss. Ein solches Modell könnte auch in Kooperation mit Projekten aus dem SFB 762 weiter verfolgt werden. Schliesslich wird die experimentell beobachtbare Wärmekapazität für ferroelektrische Systeme im Rahmen des TIM berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Der Einschluss zusätzlicher Freiheitsgrade, wie die von Phononen, wird im Rahmen des TIM angestrebt. Hierdurch lassen sich die elastischen Eigenschaften ferroelektrischer Systeme analysieren.

## Literatur

- [1] J. M. Wesselinowa, Th. Michael, S. Trimper, and K. Zabrocki. **Influence of layer defects on the damping in ferroelectric thin films** Phys. Lett. A **348**, 397- 404, **2006**.
- [2] Th. Michael, S. Trimper, and J. M. Wesselinowa. **Size and doping effects on the coercive field of ferroelectric nanoparticles: A microscopic approach**, Phys. Rev. B **74**, 214113-1-214113-6, **2006**.
- [3] Th. Michael, S. Trimper and J. M. Wesselinowa **Impact of defects on the properties of ferroelectric nanoparticles**, Accepted by Ferroelectrics **2008**.
- [4] Th. Michael, S. Trimper, and J. M. Wesselinowa. **Size effects on static and dynamic properties of ferroelectric nanoparticles**, Phys. Rev. B **76**, 214113-1-214113-6, **2007**.
- [5] Steffen Trimper, Thomas Michael, and Julia. M. Wesselinowa. **Ferroelectric soft modes and Gilbert damping**, Phys. Rev. B **76**, 094108-1-094108-7, **2007**.

## Femtosekunden Ladungsträgerdynamik in ZnO und BTO/ZnO Schichtsystemen

Projekt: MN2  
 Projektleiter: Heinrich Graener  
 Projektbearbeiter: Sumdeda Chouthu

### Einführung

Die Kopplung in Heterostrukturen aus pyroelektrischen und ferroelektrischen Schichten durch Polarisations-Austauschwechselwirkung und die damit verbundenen elektro-optischen Effekte sollen mittels linearen und nicht-linearen, cw und zeitaufgelösten optischen Methoden untersucht werden. Insbesondere soll der Einfluss von Grenzflächen, elastischen Spannungen und Ladungsträgern untersucht und modellmäßig beschrieben werden. Dazu sollen u.a. zeitaufgelöste, zumeist nichtlineare optische Experimente durchgeführt werden. Es werden fs-Pump-Probe-Experimente mit spektral breitbandigen Abfrageimpulsen gezeigt, aus denen Informationen über z.B. die Ladungsträgerdynamik oder die Lebensdauer der Exzitonen und anderer Anregungszustände gewonnen wird. Die detaillierte Auswertung der Ultrakurzzeit-Experimente werden Ergebnisse aus der Ellipsometrie gewonnenen dielektrischen Funktionen der untersuchten Schichten (in Zusammenarbeit mit der U. Leipzig) unbedingt notwendig; umgekehrt kann die Bedingung der Selbstkonsistenz der so gewonnenen modellmäßigen Beschreibung diese entweder bestätigen oder Hilfe zu deren Verfeinerung sein. Insgesamt wird nur durch die Kombination aller Methoden eine eindeutige Zuordnung der beobachteten ultraschnellen Dynamik zu einzelnen physikalischen Prozessen zu gewährleisten sein.

### Experimenteller Teil

**Materialien.** Die untersuchten Proben sind ZnO, BTO, und ZnO/BTO Schichtsysteme mit unterschiedlichen Dicken auf einem Saphir Substrat. Diese Proben wurden der Arbeitsgruppe Lorenz der Uni Leipzig hergestellt

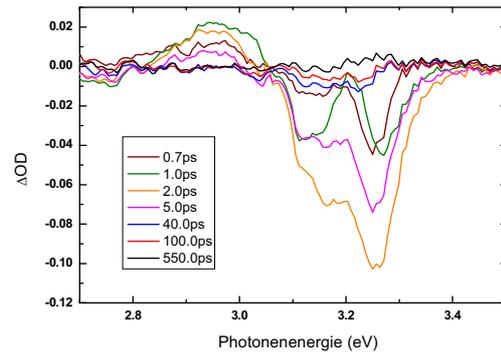
#### Femtosekunden Weißlichtspektroskopie.

Die frequenzverdoppelten Impulse eines Titan:Saphir Lasersystems der Fa. Spectra Physics (Tsunami fs-Oszillator mit Millennia Pumpplaser; Spitfire Verstärker mit Merlin Pumpplaser; Impulsdauer 150 fs, Wellenlänge 800nm, Impulsenergie max. 1mJ, Repetitionsrate max. 1 kHz), werden aufgeteilt. Ein Teil dient als Anregungsimpuls; der zweite Teil dient als Eingangsimpuls des Weißlichtspektrometers, das vor wenigen Jahren in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Niko Ernsting (HU Berlin) aufgebaut und verbessert wurde. Mit Hilfe dieses Spektrometers können Transmissionsänderungen (meistens reskaliert als Änderungen der optische Dichte  $\Delta OD$ ), die durch den Anregungsimpuls induziert werden, gemessen werden. Die beiden Impulse können zeitlich gegeneinander verzögert werden, so es möglich ist, die zeitliche Entwicklung der optischen Dichte zu sehen. Hieraus lassen sich dann die gesuchten Informationen zur Ladungsträgedynamik gewinnen.

### Ergebnisse und Diskussion

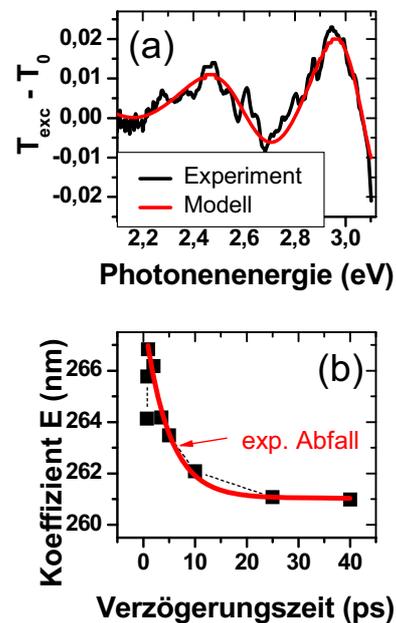
Abbildung zeigt Änderungen der optischen Dichte, die zu verschiedenen Zeiten nach einem Anregungsimpuls (Wellenlänge 400 nm) registriert wurden. Deutlich sieht ein Ausbleichen (negatives  $\Delta OD$ ) im Energiebereich von 3.2 eV und eine Absorptionserhöhung im Bereich von 3 eV. Eine genaue Analyse zeigt, dass im Bereich

des Ausbleichens mehrere Spektrale Komponenten beitragen. Eine von ihnen ist dem ursprünglich angeregten Exziton zuzuordnen.



**Abbildung 1.** Femtosekunden-Weißlichtspektren einer 500 nm dicken ZnO-Schicht für verschiedene Verzögerungszeiten nach einem Anregungsimpuls bei 400 nm Wellenlänge.

Erstaunlich sind die niederenergetischen Transmissionsänderungen, da die ZnO schicht hier eigentlich transparent ist. Berücksichtigt man, dass man eine dünne Schicht untersucht, lassen sich diese Änderungen als Brechungsindexänderungen der ZnO Schicht, die durch den Pumpimpuls induziert werden beschreiben. Mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Sellmeiergleichung, in der dann ein einziger Parameter zeitabhängig gemacht werden muss, lassen sich dann diese niederenergetische Transmissionsänderungen modellieren.



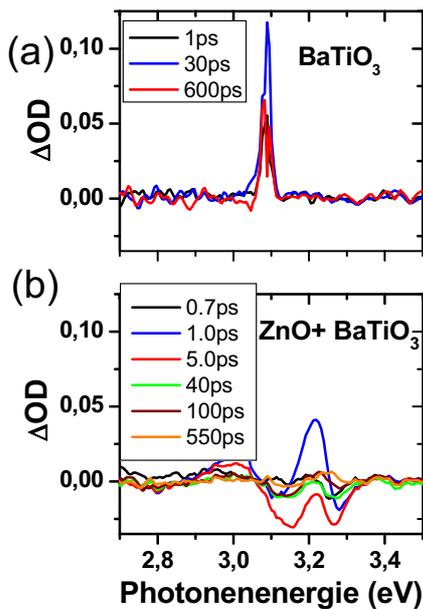
**Abbildung 2.** (a) Ausschnitt aus einem transienten Weißlichtspektrum. Die rote (glatte) Kurve stellt die Simulation der beobachteten Oszillation dar (Sellmeier-Gleichung). (b) Abhängigkeit des Sellmeier-Koeffizienten E von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpulsen.

Abb. 2a zeigt eine solche Modellbeschreibung. Dazu wurde der Parameter E, der eine Resonanzwellenlänge darstellt geändert. Wendet man dann die Beschreibung auf die anderen Messungen

an, kann man die Zeitabhängigkeit dieses Parameters E bestimmen. Abb. 2b zeigt das Ergebnis: Diese Resonanzwellenlänge verschiebt sich innerhalb von 10ps um ca. 6 nm.

Führt man nun vergleichbare Experimente an BTO Schichten durch erhält man ein völlig anderes Bild. Abb. 3a zeigt, dass man nur eine sehr schmalbandige Absorptionserhöhung bei ca. 3.1 eV beobachtet.

Um nun mögliche Kopplungseffekte an der Grenzfläche zu untersuchen, wurden Femtosekunden-Weißlichtspektren an einer 500 nm dicken ZnO-Probe, die mit einer 100 nm dicken BTO-Schicht bedeckt ist, aufgenommen (Abb. 3b). Man erkennt sofort, dass dieses Spektrum nicht die einfache Überlagerung transienter ZnO- (Abb.1) und BTO- (Abb. 3a) Spektren ist – es gibt keine deutliche Absorptionserhöhung im Bereich von 3,1 eV, die man der BTO-Deckschicht zuordnen könnte. Stattdessen fällt sofort die Absorptionserhöhung bei 3,2 eV ins Auge. Dies deutet auf einen Einfluss der ZnO/BTO-Grenzschicht hin. Die Stichhaltigkeit dieser Erklärung soll im Detail im Rahmen dieses Projektes untersucht werden. Die spektralen Oszillationen zwischen 2,07 eV und 3,1 eV sind zu denen der reinen ZnO Schicht vergleichbar, die analytische Beschreibung ist aufgrund des komplizierteren Aufbaus der Heterostruktur jedoch schwieriger. Im Unterschied zu den Einzelschichten, bei denen an zwei Grenzflächen reflektierte Lichtstrahlen miteinander interferieren, sind es bei diesen Heterostrukturen die Teilstrahlen von 3 verschiedenen Grenz- / Oberflächen.

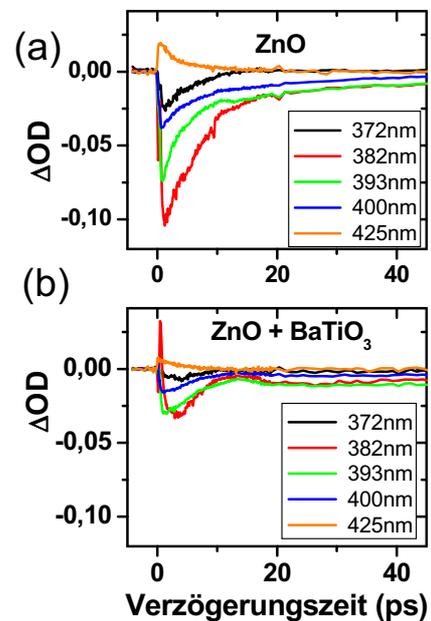


**Abbildung 3.** Transiente Weißlichtspektren nach Anregungsimpuls mit einer Photonenenergie von 3,1 eV von einer BTO-Einzelschicht (a) und einer ZnO-BTO-Heterostruktur (b).

Weitere Hinweise auf die Kopplung an der Grenzfläche ergeben sich aus Abb. 4, die den Vergleich der zeitlichen Entwicklungen von  $\Delta OD$  bei verschiedenen Wellenlängen für eine ZnO-Schicht und eine ZnO-BTO-Heterostruktur zeigt. Es gibt eine Reihe augenfälliger Unterschiede: Das  $\Delta OD$  der mit BTO bedeckten Probe zeigt im Spektralbereich um 3,24 es eine ausgeprägte Spitze mit positiven Werten. Eine ähnlich schnelle Komponente wurde zwar auch bei einer reinen Btx-Schicht beobachtet (vgl. Abb. 7a), jedoch bei einer deutlich anderen Photonenenergie. Die reine Zoo-

Schicht wiederum zeigt ein deutliches Ausbleichen mit Abklingzeiten im Bereich von einigen Pikosekunden und kann somit auch nicht allein für das Auftreten des Peaks im  $\Delta OD$  der Heterostruktur verantwortlich sein. Ganz offensichtlich beeinflussen sich also die ZnO- und die BTO-Schicht gegenseitig.

Ein letztes Indiz für diese in der ultraschnellen Dynamik zu beobachtenden Grenzflächeneffekte findet sich im Unterschied der Zeitabhängigkeiten zwischen den transienten spektralen Änderungen der ZnO-Schicht und der ZnO-BTO-Heterostruktur im Zeitbereich zwischen 10 ps und 20 ps: während an der reinen ZnO-Schicht für alle Wellenlängen im wesentlichen nur der biexponentielle Abfall der positiven oder negativen Absorptionsänderungen zu beobachten ist, tritt für die Doppelschicht deutlich erkennbar ein zusätzlicher Beitrag auf. Die zusätzliche Dynamik in  $\Delta OD$  weist klare Ähnlichkeiten zu der am reinen BTO beobachteten auf, jedoch bei ganz anderen Photonenenergien. Dieser Effekt dürfte demzufolge ebenfalls ein Hinweis auf die Wechselwirkung zwischen den Schichten (evtl. Beeinflussung der Ladungsträger im ZnO durch laserinduzierte Modifikation der ferroelektrischen Polarisation im BTO) sein.



**Abbildung 4.** Zeitliche Entwicklung der beobachteten Transmissionsänderungen an verschiedenen Wellenlängen für (a) eine ZnO-Schicht und (b) eine ZnO-BTO-Heterostruktur.

### Weiterführung

Die ersten Ergebnisse der Untersuchungen an ZnO, BTO und ZnO/BTO Schichtsystemen, die hier vorgestellt wurden, zeigen hoch interessante Ergebnisse. Die vertiefte Interpretation erfordert genaue Kenntnisse der Dielektrischen Funktion, die im Augenblick in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Von Prof. M. Grundmann in Leipzig erarbeitet. Viele dieser Untersuchungen werden im SFB 762 eine wichtige Rolle spielen.

## Strukturbestimmung auf Übergangsmetalloxiden mittels Elektronenbeugung

Projekt: MN3  
 Projektleiter: W. Widdra (Physik),  
 K.-M. Schindler (Physik)  
 Projektbearbeiter: M. Huth

### Einführung

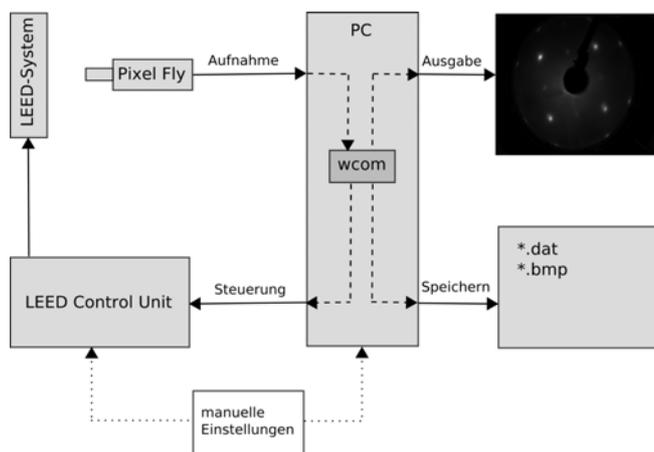
Bei nanostrukturierten Systemen, in denen organische Moleküle über Ankergruppen auf Oxidoberflächen immobilisiert sind, stellt sich die Frage nach der geometrischen Struktur von Ankergruppe und Oxidoberfläche. Eine übliche Annahme für das Oxid ist, dass die geometrische Anordnung der Atome im Oxid der in Volumenmaterial entspricht. Dabei wird aber der Einfluss von Oberflächen und Grenzflächen vernachlässigt, insbesondere die Spannungen, die das Resultat der unterschiedlichen Gitterkonstanten sind, wenn das Oxid als ultradünne Schicht auf einem Substrat hergestellt wird. Die bisher erfolgreichste Methode zur Bestimmung von Strukturen an Oberflächen ist die quantitative Analyse so genannter LEED-I(V)-Kurven, die das Resultat der Beugung niederenergetischer Elektronen an oberflächennahen Atomen sind. Eine Voraussetzung der Methode ist allerdings, dass die Oberfläche des Systems insgesamt einheitlich ist und innerhalb einer Reichweite von ca. 10 nm wohl geordnet ist. Für eine Strukturbestimmung ist es folglich notwendig, entsprechende Modellsysteme zu präparieren, die Qualität der experimentelle LEED-I(V)-Kurven zu verbessern und Programme für Vielfachstreurechnungen zu installieren, mit denen LEED-I(V)-Kurven simuliert werden. Aus dem Vergleich von simulierten und experimentellen Kurven erhält man durch Variation des geometrischen Modells in der Simulation die Struktur der Oberfläche.

### Experimenteller Teil

**Apparaturen.** Die Untersuchungen wurden in einer Ultrahochvakuumapparatur durchgeführt. Für diese Untersuchungen zentrale Teile der Apparatur sind ein Metallverdampfer und eine LEED-Optik, von der die Rohdaten für die I(V)-Kurven mittels einer hoch empfindlichen Videokamera aufgenommen werden. Für weitere Details der Apparatur wird auf die Publikationen der Arbeitsgruppe verwiesen. Eine saubere und wohl geordnete Oberfläche des einkristallinen Silbersubstrats mit (001)-Orientierung wurde durch Zyklen von Argon-Ionen-Beschuss und Tempern hergestellt. Ultradünne Schichten des Übergangsmetalloxids wurden durch reaktives Verdampfen des Metalls in einer Sauerstoffatmosphäre von typischerweise  $10^{-5}$  Pa auf dem Silbersubstrat hergestellt.

### Experimentelle Entwicklungen

**Aufnahme der LEED-Beugungsmuster.** Die bisher verwendete 8-Bit Videokamera wurde durch eine 12-Bit Kamera ersetzt. Dadurch verbesserte sich zum einen die Auflösung in den Graustufen, zum anderen auch das Dunkelrauschen in den aufgenommenen Beugungsmustern. Zu diesem Zweck wurde eine neue Aufnahme-Software für die synchrone Ansteuerung der LEED-Optik und der Videokamera in C erstellt, weil die alte Software die neue Kamera nicht ansteuern konnte. Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung des neuen Video-LEED-Systems [1].



**Abbildung 1.** Schema des neuen Video-LEED-Systems mit neuer Kamera (Pixelfly, PCO Imaging, Donaupark) und Program (wcom, programmiert in C) zur Ansteuerung der LEED-Elektronik und der Videokamera und zur Aufzeichnung der Daten.

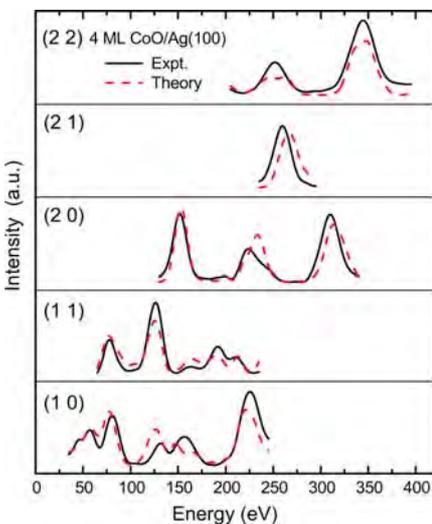
**Analyse der LEED-Beugungsmuster, Gewinnung der I(V)-Kurven.** Für die Ermittlung der Struktur muss die Intensität der Reflexe in den LEED-Beugungsmustern als Funktion der Elektronenenergie ermittelt werden. Dazu muss die Position des Reflexes verfolgt werden, die mit der Elektronenenergie vom Rand des Beugungsmusters zum Zentrum wandert. Außerdem muss der Untergrund aus der Umgebung des Reflexes ermittelt und abgezogen werden. Die bisher verwendete Software verwendete hierzu sehr einfache Algorithmen, weil die Analyse der Beugungsmuster während der Datenaufnahme in Echtzeit erfolgen musste, um nicht die ganzen Beugungsmuster, sondern nur die Intensitäten der Reflexe speichern zu müssen. Die heute zur Verfügung stehenden Kapazitäten an Festplatten machen es aber möglich, Datenaufnahme und Datenanalyse in zwei Schritten aufzuteilen, also zuerst die kompletten Beugungsmuster speichern und dann Positionen und Intensitäten der Reflexe bestimmen. Dies hat den Vorteil, dass erheblich aufwendigere Algorithmen für die Verfolgung der Reflexposition und für die Bestimmung von Intensität und Untergrund verwendet werden können. Auch die Beschränkung in der Anzahl der Reflexe, deren Intensität bestimmt wird, kann damit aufgehoben werden. In Verbindung mit der besseren Qualität der Ausgangsdaten führte die Entwicklung und Anwendung dieser Algorithmen zu größeren Energiebereichen für die I(V)-Kurven und deutlich besserem Signal/Rauschverhältnis. War es bisher notwendig, die experimentellen Kurven vor dem Vergleich mit simulierten Kurven numerisch zu glätten, war dies mit den neuen I(V)-Kurven nicht mehr oder nur in deutlich geringem Maße notwendig. Als direkte Folge traten in den I(V)-Kurven zusätzliche Strukturen hervor, die bei der bisherigen Glättung weg gemittelt wurden und beim Vergleich zu unbefriedigenden Resultaten führten. Der erweiterte Energiebereich und die erhöhte Auflösung ist eine Voraussetzung, um die Genauigkeit der Strukturbestimmung mittels LEED-I(V)-Kurven. Als Testsystem für das neue Videosystem und die neue Bestimmung der Reflexintensitäten diente die (001)-Oberfläche von Silber. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sind weiter unten aufgeführt.

### Ergebnisse

**Präparation von MnO-Schichten auf Ag(001).** Bei der Herstellung von Manganoxid-Schichten durch reaktives Verdampfen von metallischem Mn in einer Sauerstoffatmosphäre wurde der Sauerstoffdruck bestimmt, bei dem das Oxid MnO und keine höheren Oxide entstehen. Als Charakterisierungsmethode wurde hoch

aufgelöste Rumpfelektronenspektroskopie (XPS) mit Synchrotronstrahlung verwendet. Es stellte sich heraus, dass die Aufspaltung der Mn 3s Photoemissionslinie am empfindlichsten und damit am besten für die Identifikation geeignet ist. Darüber hinaus wurde die Schicht durch ihr NEXAFS-Spektrum über einen Vergleich mit Spektren aus der Literatur als MnO identifiziert. Ebenfalls aufgenommene Photoelektronenbeugungskurven weisen darauf hin, dass die Länge der Einheitszelle in der Schicht bei 4,35 Å beträgt und zwischen den Werten von Ag (4,09 Å) und MnO (4,45 Å) liegt [2]. Noch konnte nicht geklärt werden, ob die Einheitszelle kubisch ist oder eine tetragonale Verzerrung vorliegt, wie sie bei ultradünnen Schichten von CoO (siehe weiter unten) und NiO gefunden wurde.

**Die (001)-Oberfläche von Silber.** Als Testsystem für das neue Aufnahmesystem von LEED-Mustern und das neue Programm für die Bestimmung der LEED-I(V)-Kurven wurde die (001)-Oberfläche von Silber ausgewählt. Es liegen jahrelange Erfahrungen über ihre Präparation in der Arbeitsgruppe vor. Insbesondere durch Rastertunnelmikroskopie kann die Qualität der Oberfläche empfindlich überprüft werden. Die Oberfläche hat sich auch als geeignetes Substrat für das Wachstum von NiO- und CoO-Schichten erwiesen. In der Literatur liegen bereits experimentelle Strukturbestimmungen mittels LEED und Röntgenbeugung vor, womit man erstens von einer gesicherten Struktur ausgehen kann und zweitens die eigenen I(V)-Kurven mit publizierten vergleichen kann. Der tatsächlich durchgeführte Vergleich belegt die Richtigkeit der Messung und der Analyse. Darüber hinaus wurden die Experimente mit eigenen Simulationen verglichen und das theoretische Strukturmodell optimiert. Es stellte sich heraus, dass durch die bessere Qualität der experimentellen Daten die Empfindlichkeit des Vergleichs soweit gesteigert wurde, dass im Gegensatz zu den bisherigen Publikationen die theoretisch vorhergesagte Relaxation der obersten Lage von Silberatomen auch experimentell nachgewiesen werden konnte [1]. Eine entsprechende Publikation ist in Vorbereitung [3].

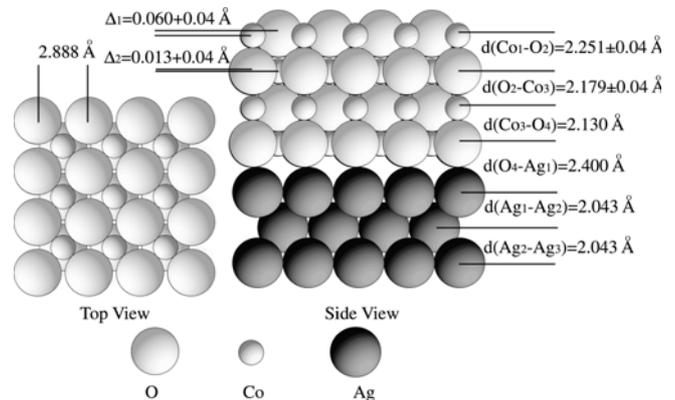


**Abbildung 2.** Experimentelle und simulierte LEED-I(V)-Kurven eines 4-Lagen dicken Films aus CoO auf einem Ag(001) Substrat.

**CoO Film auf Ag(001).** Die Struktur eines ultradünnen Films aus 4 Lagen CoO auf einem Ag(001)-Substrat wurde mittels LEED-I(V)-Kurven bestimmt. Abbildung 2 zeigt die experimentellen und simulierten

LEED-I(V)-Kurven, Abbildung 3 die gefundene Struktur. Das zentrale Ergebnis der Strukturbestimmung ist, dass der Film im Gegensatz zur Oberfläche eines Einkristalls Relaxationen der Lagenabstände und ein „Rumpling“ zwischen den Cobalt- und Sauerstoffatomen der obersten Lage aufweist. Die plausible Ursache dafür ist die laterale Kompression im Film als Folge des pseudomorphen Wachstums auf Ag(001). Die gefundenen Relaxationen weichen allerdings deutlich von den Werten ab, die man auf der Basis von makroskopisch elastischem Verhalten, z.B. aus der Poissonzahl erhält. Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist der Abstand von

2,4 Å an der vergrabenen Grenzfläche zwischen Ag-Substrat und CoO-Film. Ähnliche Werte wurden auch bei NiO gefunden und weisen auf eine vergleichsweise schwache Wechselwirkung zwischen Substrat und Film hin. Dies ist ein wichtiges Detail im Verständnis, wieso an Stufenkanten des Substrats ein Wachstum des Films im „carpet-mode“ beobachtet wird [4].



**Abbildung 3.** Geometrische Struktur eines 4-Lagen dicken Films aus CoO auf einem Ag(001) Substrat. Besonderheiten sind das „rumpling“ von 0,06 Å zwischen den O- und Co-Atomen der obersten Lage, die Relaxationen der beiden obersten Lagen vom Volumenwert 2,13 Å auf 2,25 und 2,18 Å und der große Abstand zwischen Ag-Substrat und CoO-Film von 2,4 Å.

### Weiterführung

Eine Herausforderung bei den experimentellen Entwicklungen ist die Bestimmung von Reflexintensitäten, bei Reflexen mit geringen Abständen, die vorkommen, sobald Oxidfilme mit ihrer Volumeneinheitszelle wachsen. Dies wird in Kürze abgeschlossen sein. Der nächste Schritt ist die Adsorption von Modellmolekülen wie Carbonsäuren und Aminen auf den Oxidfilmen, ihre Charakterisierung zum Beispiel mit XPS und qualitativem LEED und letztlich die Strukturbestimmung mittels LEED bei geordneten Systemen.

### Literatur

- [1] W. Münchgesang: **“Strukturbestimmung mittels niederenergetischer Elektronenbeugung an Adsorbaten und dünnen Filmen”**, Diplomarbeit, Naturwissenschaftliche Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007
- [2] K.-M. Schindler, M. Huth, A. Chassé, Ch. Langheinrich, Ch. Hagendorf, Stefan Großer, Steffen Sachert, W. Widdra, D. Sayago, E. Kröger: **“Photoelectron Diffraction on Transition Metal Oxide Ultrathin Films”** *Bessy - Annual Report*, 323-324, 2005
- [3] K.-M. Schindler, M. Huth, W. Münchgesang, W. Widdra: **“Revisiting the surface relaxation of Ag(001)”** in Vorbereitung.
- [4] K.-M. Schindler, J. Wang, A. Chassé, H. Neddermeyer, W. Widdra: **“Low-Energy Electron Diffraction Structure Determination of an Ultrathin CoO Film on Ag(001)”** *Surface Science*, eingereicht.

# Manipulation von Spinpolarisation und Austauschwechselwirkung in Nanostrukturen durch Quantenkonfinement

Projekt: MN 4  
Projektleiter: W. Hergert (Physik)  
V.S. Stepanyuk (MPI)  
Projektbearbeiter: H. Hashemi

## Einführung

Die Spinpolarisation von Oberflächenzuständen und die Austauschwechselwirkung von magnetischen Adatomen kann durch Quantenkonfinement gezielt beeinflusst werden. Mittels Rastertunnelmikroskopie erzielte Ergebnisse zeigen, wie Quantenkäfige (corrals) zur Erzeugung von Quantentrugbildern (mirages) verwendet werden können. Weitere Experimente haben die Existenz von durch Adatomen lokalisierten Oberflächenzuständen nachgewiesen. Die Beschreibung solcher Effekte auf dem *ab initio* Niveau befindet sich am Anfang. Eigene Vorarbeiten weisen nach, wie solche Effekte mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie behandelt werden können. So wurde gezeigt, dass es möglich ist durch die Veränderung des corrals zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Wechselwirkung umzuschalten. Das "engineering" solcher Effekte ist von großer Bedeutung für Gebiete wie Spintronik und Quantencomputing.

## Theoretische Methoden

Mit Hilfe der Korringa-Kohn-Rostoker Methode (KKR) können die elektronischen Eigenschaften metallischer Nanostrukturen im Rahmen des Vielfachstreuformalismus auf *ab initio*-Niveau sehr genau berechnet werden. Voraussetzung dabei ist jedoch, dass die Realstruktur des Systems bekannt sein muss, da die Bestimmung der Realstruktur mittels KKR-Methode für größere Systeme zu aufwendig ist. Im Rahmen einer "multi code" Behandlung des Problems werden zur Bestimmung der Realstruktur im Projekt Pseudopotentialmethoden verwendet. Hauptsächlich wird auf das Programmpaket VASP (Vienna ab initio simulation package) zurückgegriffen. Dieses Programmpaket erlaubt die Berechnung struktureller und elektronischer Eigenschaften von freien Nanostrukturen (Nanodrähte) und von metallischen Nanostrukturen auf Oberflächen.

## Ergebnisse und Diskussion

Zuerst wurden Cu(001) und Cu(111)-Oberflächen sowie 3d-Übergangsmetalladatom auf diesen Flächen betrachtet. Strukturell sind die Relaxationen solcher Oberflächen interessant. Befinden sich Adatome auf diesen Oberflächen hat man die Relaxationen in der Nähe der Adatome zu untersuchen. Die mit VASP gewonnenen Werte stimmen gut mit anderen theoretischen Rechnungen und experimentellen Werten überein. Die

magnetischen Momente einzelner Adatome sowie die Diffusionsbarrieren der Adatome auf der Cu(001)-Oberfläche konnten mit Werten, die durch uns bereits mit Hilfe der KKR-Methode und Molekular-dynamik-Methoden gewonnen wurden, verglichen werden. Auch hier ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Weiterhin wurde die Struktur und die Energetik freier Fe-Nanodrähte untersucht. Hierbei konnten die in der Arbeitsgruppe Hafner erzielten Resultate reproduziert werden. Abb.1 zeigt die Zustandsdichte eines ferromagnetischen dimerisierten Fe-Nanodrahtes. Die bisherigen

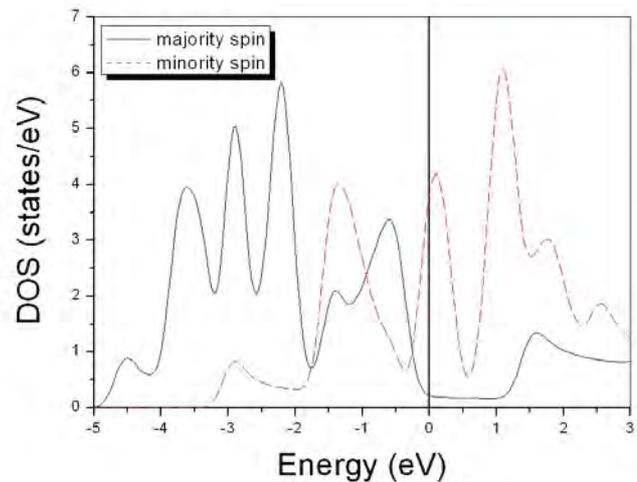


Abbildung 1: Zustandsdichte eines dimerisierten Fe Nanodrahtes. Die Fermi-Energie definiert den Energie-Nullpunkt der Energieskala

Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass Pseudopotentialmethoden, insbesondere die Implementation in VASP, geeignete Methoden für unseren Untersuchungsgegenstand bereitstellen.

## Weiterführung

Ausgehend von den bisherigen Erfahrungen soll die Formierung von Fe-Nanodrähten auf vicinalen Cu(111)-Oberflächen näher untersucht werden. Diese Betrachtungen stehen in engem Zusammenhang mit experimentellen Arbeiten die in der Arbeitsgruppe von Prof. Kirschner am MPI für Mikrostrukturphysik durchgeführt worden sind. Es wurde gefunden, dass sich Fe-Streifen (mehrere Atome breite lineare Strukturen) auf der Cu(111)-Oberfläche auf der **oberen** Terrasse an den Stufen der Oberfläche bilden. (Shen et al. PRB **56**, 2340 (1997)). Die Dynamik dieses Prozesses ist bisher nicht genau verstanden. Weiterhin liegen experimentelle Ergebnisse zur Struktur monoatomarer Fe-Ketten auf Cu(111) vor (Guo et al. PRB **73**, 193405 (2006)) Auch in dieser Arbeit wird gefunden, dass sich diese Fe-Ketten in der oberen Terrasse einbetten.

Ziel unserer theoretischen Arbeiten ist es nun, die elektronische Struktur solcher Ketten, deren magnetische Eigenschaften sowie die Natur der magnetischen

Kopplung zwischen solchen Ketten zu bestimmen. Aus den elektronischen Eigenschaften können Daten für statistische Modelle extrahiert werden. Das Studium von Ising oder Heisenberg-Modellen mit Monte Carlo-Methoden erlaubt es dann, die Übergangstemperatur zum paramagnetischen Zustand zu bestimmen.

## Gase und Flüssigkeiten in Nanoporen

Projekt: MN5  
 Projektleiter: R. Krause-Rehberg (Physik)  
 D. Enke (Chemie)  
 Projektbearbeiter: S. Thränert

### Einführung

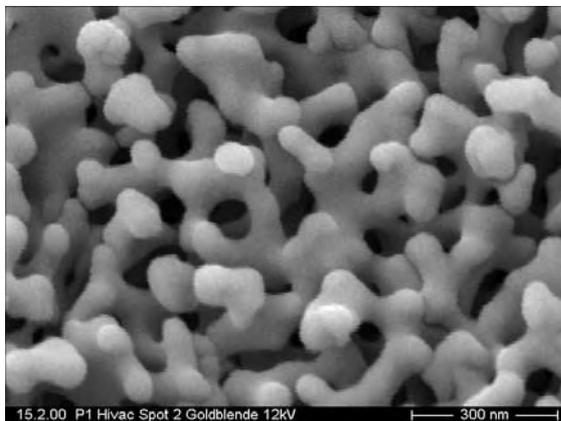
Poröse Gläser, die Extraktionsprodukte phasengetrennter Alkaliborosilikatgläser, erfahren eine vielfältige Anwendung in Industrie und Forschung als molekulare Filter, als Katalysator oder als low-K Film in der Mikroelektronik. Die in dieser Arbeit verwendeten CPG Proben (Controlled Pore Glass) wurden in der technischen Chemie der Martin-Luther-Universität nach einem patentierten Verfahren hergestellt. Vorteil dieser Synthese ist die frei einstellbare Porengröße der Proben. Die Klassifizierung der Poren erfolgt nach dem Porendurchmesser. Man unterscheidet hierbei zwischen Mikroporen ( $D_p < 2$  nm), Mesoporen ( $D_p = 2 - 50$  nm) und Makroporen ( $D_p > 50$  nm).

Die porösen Gläser wurden zerstörungsfrei mittels PALS (Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie) untersucht. An der Oberfläche der Poren kommt es zur Bildung von Positronium. Die Vakuumlebensdauer des o-Ps (ortho-Positronium) von 142 ns kann durch Kollision mit der Porenwand (pick-off Annihilation) deutlich gesenkt werden. Somit ist die mittlere Lebensdauer des o-Ps eine Funktion der Porengröße. Aufgrund der frei wählbaren Porengrößen der CPG Proben konnte unter Zuhilfenahme des ETE Modells (Extended Tao-Eldrup) eine Eichkurve für den Zusammenhang von o-Ps Lebensdauer und Porengröße bei Raumtemperatur ermittelt werden.

Weiterhin wurden erste Experimente zur Kondensation von Gasen in „Nanoporen“ durchgeführt.

### Experimenteller Teil

**Materialien.** Es wurden poröse Mikroglaskugeln und poröse Membrane untersucht. Erste Aussagen zur Porengröße wurden mittels Quecksilberintrusion bzw. Stickstoffadsorptionsmessungen getroffen. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer porösen Mikroglaskugel findet sich in Abb. 1.



**Abbildung 1.** Elektronenmikroskopische Aufnahme einer porösen Mikroglaskugel. Die mittlere Porengröße beträgt 50 nm.

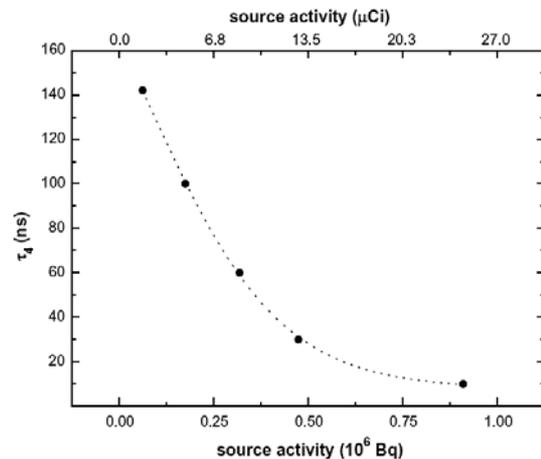
**PALS.** Zur Charakterisierung der Porengröße wurden an verschiedenen CPG Proben Lebensdauerexperimente durchgeführt. Als Positronenquelle wurde das künstliche Isotop  $^{22}\text{Na}$  genutzt. Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit der o-Ps Lebensdauer an ausgewählten Proben im Bereich von 50 K bis 500 K untersucht.

**Kondensationsverhalten.** Erste Messungen zum Kondensationsverhalten von Kohlenstoffdioxid in Mesoporen wurden angefertigt. Die Lebensdauer des o-Ps wurde in Abhängigkeit des  $\text{CO}_2$  Partialdrucks bei einer konstanten Temperatur von 180 K gemessen.

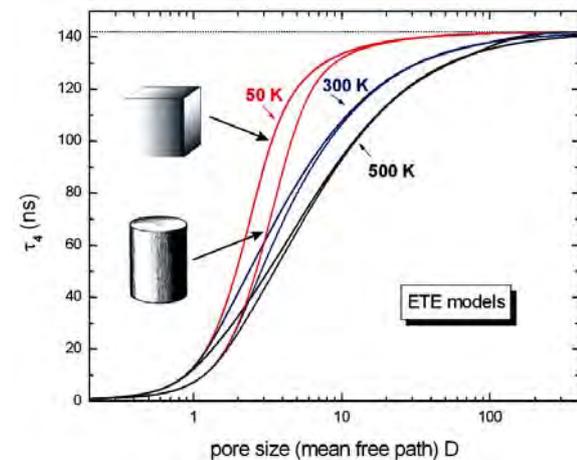
### Ergebnisse und Diskussion

Bevor die Lebensdauerexperimente durchgeführt wurden, wurde der Einfluss der Quellstärke auf eine saubere Analyse der Lebensdauer (Fehler  $< 1\%$ ) des o-Ps untersucht [1].

Abbildung 2 zeigt eine Empfehlung für die Wahl der Quellstärke in Abhängigkeit der zu erwartenden Lebensdauer.

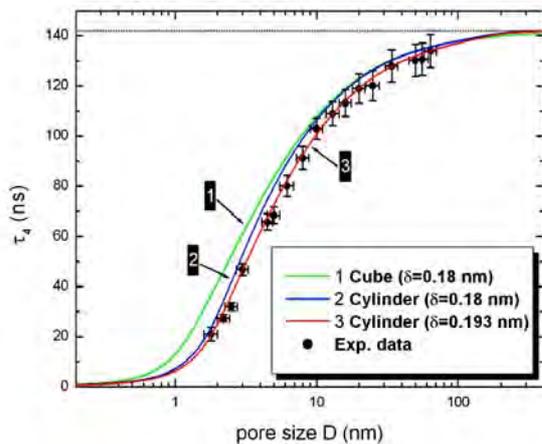


**Abbildung 2.** Maximal verwendbare Quellstärke in Abhängigkeit der zu erwartenden o-Ps Lebensdauer [1].



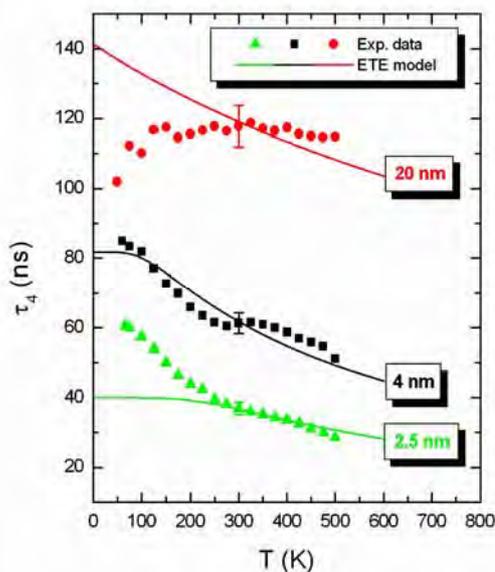
**Abbildung 3.** Modellrechnungen für den Zusammenhang von Lebensdauer und Porengröße für kubische und zylindrische Porengeometrie bei verschiedenen Temperaturen.

Der Zusammenhang von o-Ps Lebensdauer und Porengröße wurde in der Literatur für verschiedene Geometrien berechnet. Abbildung 3 zeigt Modellrechnungen für eine kubische und eine zylindrische Erweiterung des Tao-Eldrup Modells. Im Vergleich zwischen Messung und Theorie, Abb. 4, zeigt sich die beste Übereinstimmung für zylindrische Geometrie bei einem Fitparameter  $\delta = 0.193$  nm. Dieser Parameter beschreibt die Eindringtiefe der o-Ps Wellenfunktion in die Porenwand.



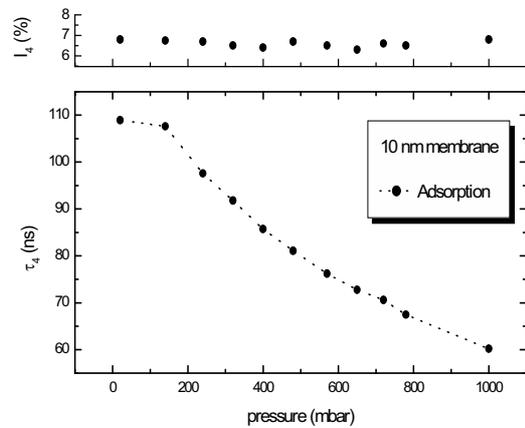
**Abbildung 4.** Vergleich von Theorie und Experiment. Kurve 3 lässt sich als Referenzkurve für den Zusammenhang von o-Ps Lebensdauer und Porengröße der CPG Proben verwenden [3].

Zur Prüfung der Universalität des Modells wurden an ausgewählten Proben temperaturabhängige Messungen der o-Ps Lebensdauer durchgeführt [2]. Wie aus Abb. 5 ersichtlich konnte diese Abhängigkeit nur für eine Porengröße bestätigt werden [3].



**Abbildung 5.** Der Vergleich von Messdaten zur Temperaturabhängigkeit der o-Ps Lebensdauer und theoretischer Daten zeigt nur eine Übereinstimmung für  $D = 4$  nm [3].

Abbildung 6 zeigt erste Ergebnisse zur Phasenumwandlung von Gasen in „Nanoporen“. Es ist ersichtlich dass die Poren nicht vollständig gefüllt werden.



**Abbildung 6.** Verhalten der o-Ps Lebensdauer in Abhängigkeit des  $\text{CO}_2$  Druckes in der Messkammer. Ein vollständiges Füllen der Poren kann nicht beobachtet werden. Die Porengröße verringert sich auf einen Porendurchmesser von etwa  $D = 4$  nm.

#### Weiterführung

Das Kondensationsverhalten wird in Abhängigkeit der Porengröße untersucht. Des Weiteren werden Experimente mit anderen Gasen durchgeführt. Ziel ist es ein Phasendiagramm von beispielsweise Stickstoff in Mesoporen zu erhalten.

#### Literatur

- [1] S. Thraenert, E.M. Hassan, R. Krause-Rehberg: **Ortho-positronium lifetime measurement – positron source activity and statistics** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 248, 336–339, **2006**
- [2] S. Thraenert, E.M. Hassan, D. Enke, D. Fuerst, R. Krause-Rehberg: **Verifying the RTE Model. Ortho-positronium lifetime measurement on controlled pore glasses** *Physica Status Solidi c* 4, No. 10, 3819-3822, **2007**
- [3] S. Thraenert, G. Dlubek, D. Enke, R. Krause-Rehberg: **Characterization of Controlled Pore Glass by positron lifetime spectroscopy to be published in Phys Rev B**

## Tunneling through Single Atoms

Projekt: MN6  
 Projektleiter: Ingrid Mertig  
 Projektbearbeiter: Martyna Polok

### Introduction

Scanning Tunneling Microscope (STM) experiments are important examples of the electronic transport over single atoms. We try to develop a general understanding of the transport phenomena in complex structures through a case study of the STM setup. In our *ab initio* calculation we consider an STM tip approaching a surface decorated with a single Co or Cu adatom. Depending on the chemical and geometrical structure of the constriction, different channels contribute to the total conductance. The main concept of this work is to demonstrate the interplay between geometrical structure and electronic transport properties.

### Method

**Electronic structure calculations.** The ground state electronic structure of the system is determined by means of density functional theory (DFT) combined with the Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green's function method. To treat systems with a broken translational symmetry the KKR formalism must take an advantage of the so-called screening transformations, which allows finally to decouple the tunneling region from the rest of the universe. Within the screened KKR method both, a constriction region and the leads are treated on the same footing. The self-consistent electronic structure calculations of complicated systems are performed in a step-like manner. First, using the concept of principal layers together with the decimation technique, the Green's function structural constants of the auxiliary system consisting of two semi-infinite leads separated by a vacuum barrier  $\hat{G}_{LL''}^{nn''}(E)$  is calculated (Figure

1, left), where  $n$  is the atomic site,  $L = (l, m)$  – the angular momentum index.

In the next step a cluster of impurity atoms with perturbed potentials is embedded into the auxiliary system (Figure 1, right). This is achieved by a Dyson equation, which takes advantage of the Green's functions hierarchy.

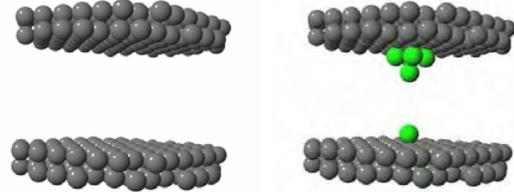


Figure 1: A stepwise treatment of the self-consistent electronic structure calculations. At first the Green's function structural constants of the auxiliary system are calculated. Then a cluster of the impurity atoms with perturbed potentials is embedded into the foregoing structure.

The scheme allows us to find the Green's function structural constants of the contact in the following representation

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = \hat{G}_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{n''L''} \hat{G}_{LL''}^{nn''}(E) \Delta t_{L''}^{n''}(E) G_{L''L'}^{n''n'}(E) \quad (1)$$

where  $\Delta t$  stands for a single scattering t-matrix. Due to the effective screening of perturbation, the algebraic Dyson equation for the Green's function structural constants is solved in the real space. A substantial attention must be paid to the representation of the effective potential.

**Transport.** The system under consideration consists of two perfect crystalline leads attached to the slab which is regarded as the region of interactions. Electronic transport in this system is calculated using the Kubo linear response theory in the Baranger and Stone formalism. One can show that this description is equivalent to the Landauer language, where conductance is understood as a sum over all transport

contributions through individual conductive modes (eigenchannels). The conductance  $g$  at the Fermi level  $E_F$  for zero temperature is evaluated between two planes (perpendicular to the transport direction) laying in the left and right lead:

$$g = \frac{e^2 h^3}{8\pi M^2} \sum_{n,n'} \sum_{L',L''} \sum_L (J_{LL''}^n - J_{L''L}^{*n}) \quad (2)$$

$$G_{LL'}^{nn'}(E) \sum_{L''} (J_{L'L''}^{n'} - J_{L''L'}^{*n'}) G_{L''L''}^{*nn'}(E)$$

where the sum over  $n$  and  $n'$  runs over all atoms which belong to the left and right plane, respectively.

The atomic planes should be chosen far enough within the leads so that all localised states have already decayed and only propagating Bloch states exist.

The current matrix elements  $J_{LL''}^n$

$$J_{LL''}^n = \frac{1}{\Delta} \int_{WZ} d^3 \mathbf{r} R_L^n(\mathbf{r}) \partial_z R_{L''}^{*n}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

are averaged over the distance  $\Delta$  between two nearest neighbour atomic layers in the transport direction ( $z$ ). The integration is performed over the  $n$ th Wigner-Seitz cell.

## Results

**Tunneling regime.** The system of main interest is the STM tip approaching a single Co or Cu atom adsorbed on the Cu(001) surface (Figure 1, right). Four specific distances were selected for the conductance calculations. The results for Cu and Co adatoms are presented in Table 1. The structures depicted on Figure 2 (top) correspond to the conductance values over a Co adatom on the graph below (Figure 2, bottom). For both elements (a Cu or Co atom) decorating the Cu(001) surface the exponential decay of the conductance with increasing tip-adatom distance was confirmed [1]. On this stage no relaxations effects have been taken into account.

distance [Å]	Conductance [ $e^2/h$ ]	
	Cu adatom	Co adatom
3.61	0.916	1.152
7.22	$0.877 \times 10^{-3}$	$1.142 \times 10^{-3}$
10.83	$3.394 \times 10^{-7}$	$4.235 \times 10^{-7}$
14.44	$1.196 \times 10^{-10}$	$1.463 \times 10^{-10}$

Table 1: Conductance values for different positions of the STM tip over a Cu (left column) and a Co (right column) adatom. The adatoms are placed in the hollow sites of the Cu(001) surface in the way following the morphology of the surface.

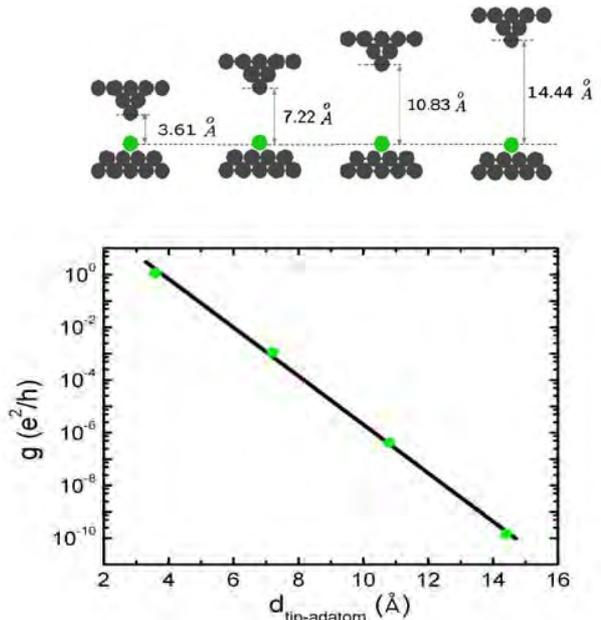


Figure 2: Structures under consideration: STM tip over a Co atom decorating Cu(001) surface for four different tip-adatom distances (top) and the corresponding conductance values (below). The exponential decay of conductance with the increasing tip-adatom distance is confirmed. No relaxation effects are taken into account.

**Focusing by adatom.** We performed calculations of the conductance between a Cu tip and a clean Cu (001) surface. For a tip-surface distance of 16.30Å the obtained total conductance is  $g_{total} = 1.11 \times 10^{-11} e^2/h$ . We compared this result with a value of conductance of our model system, *i.e.* Cu tip interacting with Cu atom decorating the Cu (001) surface. In the second case the tunneling distance is reduced comparing to the system with clean surface to 14.44Å. This leads to an increase of conductance up to  $g_{total} = 1.17 \times 10^{-10} e^2/h$ . Except of this quantitative change of conductance value one more effect occurs. The current distribution in the lower integration plane (Figure 3) exhibits different qualitative behavior depending on the surface structure [2]. In case of a decorated surface all current contributions are focused around the adsorbed atom position (Figure 3, right), whereas for the clean surface case (Figure 3, left) the current distribution is much broader. This behaviour indicates a strong current focusing effect by an adsorbed atom.

**Symmetry analysis.** In the next step we introduced a Co atom to the STM tip structure in order to simulate a realistic situation of a tip impured with

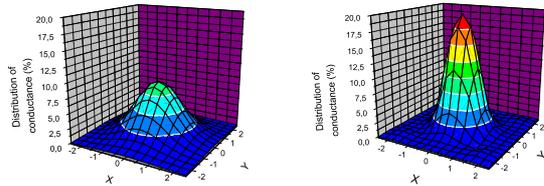


Figure 3: Current distribution in the lower integration plane for clean Cu (001) surface and a surface decorated with Cu atom. Focusing by adatom.

the deposited material. In this case we can see a clear difference between two different spin channels [3]. Based on the current distribution in  $xy$  plane (perpendicular to the transport direction) for a distance of  $2.56\text{\AA}$  between the Co tip atom and the adsorbed Co atom, we can distinguish different open eigenchannels for different spin currents. This enable us to classify the open eigenchannels according to the symmetry of different angular momentum contributions, *i.e.* the type of valence orbitals available at the Fermi energy.

For the majority spin channel (Figure 4, left) we see that transport is dominated by electrons with spherically symmetric orbitals in  $xy$  plane. This is related to the electrons with  $s$ ,  $p_z$ ,  $d_z^2$  orbitals.

For the minority spin channel (Figure 4, right) electrons with asymmetric orbitals dominate at the Fermi energy:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ .

To check the magnetic interaction between two Co atoms involved in the transport phenomena we consider a system bith antiparallel magnetization of both atoms (Figure 5). A comparison of Figure 4 and Figure 5 brings us to the conclusion, that at this distance there is still no interaction between two magnetic atoms.

### Posters and publications

[1] M. Polok, D. V. Fedorov, M. Czerner, and I. Mertig. *Tunneling through single atoms*. 71st Annual Meeting 2007 and DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter, March 26th-30th, 2007, Regensburg.

[2] M. Polok, D. V. Fedorov, M. Czerner, and I. Mertig. *Tunneling through single atoms*. Summer School “Career Development and Research Trends”, June 1st-6th, 2007, Coma-ruga, Tarragona.

[3] M. Polok, D. V. Fedorov, P. Zahn, M. Czerner, and I. Mertig. *Tunneling through single atoms*. 2nd Interdisciplinary Max Planck Phdnet workshop: Communication, July 26th-28th, Frankfurt/Main.

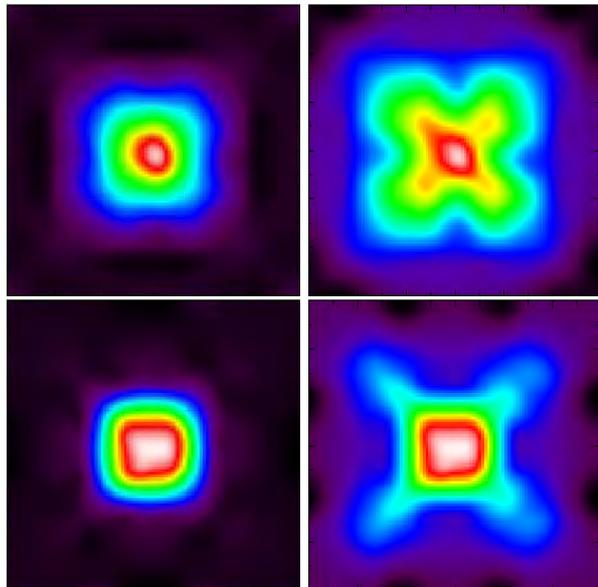


Figure 4: Current distribution in the upper and lower integration plane for the majority (left) and minority (right) spin channel for the parallel orientation of Co atoms magnetization.

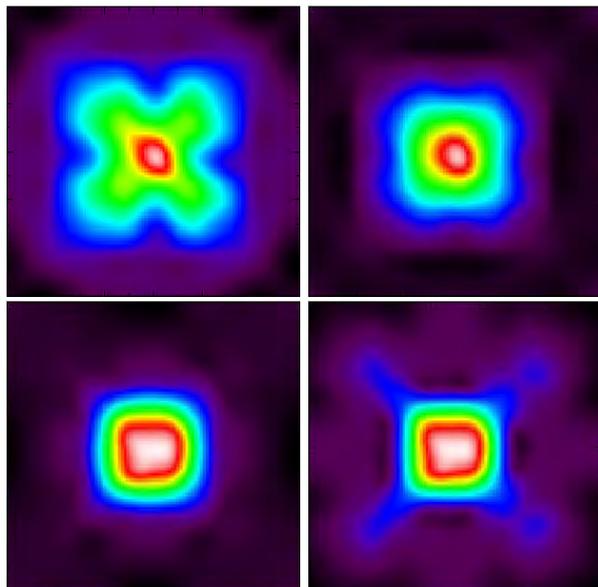


Figure 5: Current distribution in the upper and lower integration plane for the majority (left) and minority (right) spin channel for the antiparallel orientation of Co atoms magnetization.

## 5.2 Halbleitende Nanodrähte (NW)

- NW1 Halbleiternanodrähte auf geordneten Nanotemplaten: Komponenten für eine nanoskalige Elektronik und Sensorik
- NW2 Wachstum von Silizium-Germanium- Nanodrähten mittels Molekularstrahlepitaxie
- NW3 Untersuchungen zum Wachstum von SiGe/ Si Dots aus der Flüssigphase
- NW4 Nano-Röhren: Erzeugung und Applikation
- NW5 Dreidimensionale Verzerrungszustände in Nanostrukturen: Experimentelle Vermessung und numerische Simulationen
- NW6 Synthesis, characterization and optical properties of III-V semiconducting nanopowders synthesized by a new nonaqueous solgel approach

## Nanodrähte für Ramanspektroskopie-Nanomanipulation mit nie gekannter Präzision und mit perfekten Spitzen inneren Spannungen auf der Spur

Projekt: NW1

Projektleiter: S. Christiansen

Projektbearbeiter:

M. Becker, A. Berger, V. Sivakov, Th. Stelzner

### Einführung:

Wir erwarten sie so selbstverständlich wie Sonne im Sommer: Von Jahr zu Jahr leistungsfähigere Computer, Mobiltelefone mit noch mehr Funktionen, kleinere MP3-Player. Im Herzen der Hightech sitzen Siliziumchips mit winzig kleinen Schaltkreisen. Um die mechanischen Spannungsverhältnisse in diesen Chips zu überprüfen, kommen optische Methoden wie die Ramanspektroskopie zum Einsatz.

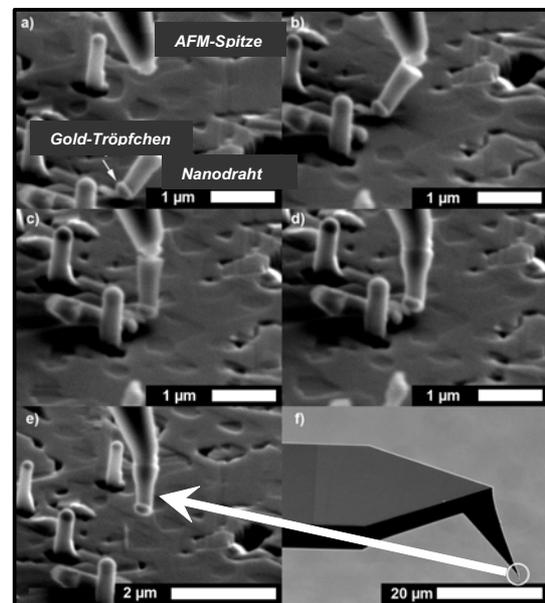
Eine bedeutende Verbesserung der Raman-Spektroskopie-Technik gelang mit der Konstruktion einer rasterkraftmikroskopischen (atomic force microscopy, AFM) Spitze aus Silizium-Nanodrähten mit Goldtropfen am äussersten Ende der Spitze, welche die Methode, bei Ausnutzung des sogenannten spitzenverstärkten Raman-effektes (englisch: Tip-Enhanced-Raman Spectroscopy, TERS) um bis zu 100-mal präziser macht. Und dies nicht nur für die Spektroskopie am Silizium-Chip sondern auch für eine höchst sensitive Spektroskopie von Gasen, einzelnen Biomolekülen, komplexen Gebilden wie DNA, Viren oder Zellbestandteilen.

Bei diesem TERS Verfahren wird ein Laserstrahl auf den Goldtropfen der Spitze fokussiert, regt dort im Goldtropfen Plasmonen an von denen ein effektiver Energieübertrag auf die Probenoberfläche erfolgt, dort wo der Goldtropfen die Oberfläche berührt. Dort wird der darunterliegende Festkörper zu Gitterschwingungen angeregt oder das darunterliegende Molekül zu charakteristischen Molekülschwingungen. Die charakteristischen Gitter- oder Molekülschwingungen sind ihr optischer Fingerabdruck und können als ramangestreutes Signal wieder detektiert werden. Daraus kann man zum einen ableiten, woraus die Probe besteht; zum anderen, ob, im Falle des kristallinen Festkörpers, mechanische Spannungen im Kristallgitter vorliegen, die eine Verschiebung des charakteristischen Ramansignals erwirken. Bislang gab es das Problem bei der Ramanspektroskopie dass die Lasersonde nicht  $<1\mu\text{m}$  Durchmesser betrug, was die laterale Auflösung des Verfahrens bedingte.

Mit der Goldtropfensonde die einige wenige 10nm im Durchmesser ist ist damit ein entscheidender Schritt in Sachen laterale Auflösung genommen und Nano-Spektroskopie ist erstmalig möglich. Die Goldtropfensonde fiel als Nebenprodukt bei der Erforschung von Siliziumnanodrähten ab. Die Goldtropfensonde wird wie folgt hergestellt: Auf einer Siliziumplatte züchten wir Silizium-Nanodrähte mit Goldtropfen als Köpfchen nach dem sogenannten Vapor-Liquid-Solid (VLS) Mechanismus [1,2]. Die Nanodrähte

wachsen wie die Grashalme eines Rasens. Im Unterschied zu Gras sind sie jedoch nur einige Mikrometer lang, mit Durchmessern von wahlweise 25 bis 500 Nanometern. Das Wichtigste: Alle Drähte haben eine identische, perfekt halbkugelige Goldspitze ungeachtet des Verfahrens mit dem wir sie herstellen, das da sein kann chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [3,4] oder physikalische Gasphasenabscheidung z.B. mit Elektronenstrahlverdampfung (EBE) [5,6].

Im Rasterelektronenmikroskop wird dann ein Nanodraht auf eine konventionelle AFM-Spitze geschweisst [7,8] (siehe Abbildung 1). Dabei sehen wir die Drähte und können genau steuern, wo wir sie absetzen und montieren, Per Joystick fahren wir den Halter mit AFM-Spitze an einen der Nanodrähte heran. Bei Berührung klebt der Draht durch Adhäsion an der Spitze. Mit einem Elektronenstrahl wird er festgeschweisst, was durch den Kohlenstoff im Restgas des Mikroskopes möglich ist, es bilden sich unter dem Elektronenstrahl feste Kohlenstoffschichten.



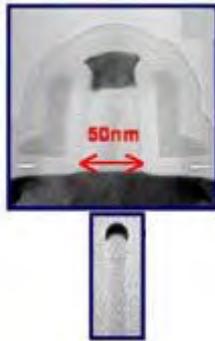
**Abbildung 1:** Anschweißen eines Nanodrahts an eine AFM-Spitze.

- Mit der AFM-Spitze werden zunächst einige Nanodrähte abgebrochen.
- Die AFM-Spitze wird an den auf dem Substrat liegenden Nanodraht herangeführt und
- in eine geeignete Position gebracht.
- Wird der Elektronenstrahl auf die Nahtstelle zwischen Nanodraht und AFM-Spitze fokussiert so bildet sich dort eine feste Kohlenstoffschicht dank der organischen Restmoleküle im REMs. Nanodraht und AFM-Spitze werden auf diese Weise miteinander verschweisst.
- Die AFM-Spitze mit dem Nanodraht wird zurückgefahren und kann als TERS-Spitze außerhalb des REMs verwendet werden
- Cantilever mit der Nanodraht TERS-Spitze.

Eine so erzeugte Spitze kann für die Ramanspektroskopie eingesetzt werden. Wie empfindlich die neue Methode misst, zeigt der Test bei dem die Spitze über eine molekulare Schicht von Malachitgrün, einem Farbstoffmolekül gefahren wird [7,8,9]. Obwohl nur einzelne Farbstoffmoleküle auf dem Träger liegen, liefern sie ein eindeutiges Raman-Signal bei Kontakt mit dem Goldtropfen der

Spitze. Ohne Kontakt zum Goldtropfen reichen einzelne Farbstoffmoleküle nicht aus um ein charakteristisches Ramansignal des Moleküls zu erzeugen.

Mit diesen Spitzen ist die Auflösung hoch genug, um zum Beispiel Veränderungen der inneren mechanischen Spannungen in Halbleiterbauelementen zu messen, z.B. in multikristallinen Solarzellen [10] oder Transistoren [7] (siehe Abbildung 2) das Potential der Methode ist gezeigt die festkörperspektroskopischen Messungen sind derzeit in Bearbeitung.



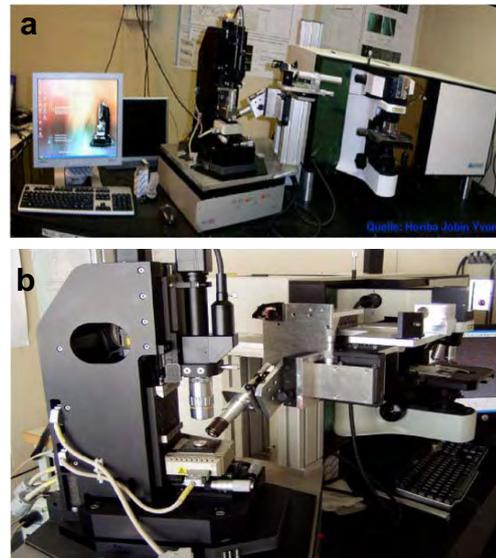
**Abbildung 2:** a) CMOS-Transistor. b) Si-Nanodraht mit Goldtröpfchen von ca. 20nm Durchmesser an der Spitze. Mittels einer daraus hergestellten Nanodraht TERS-Spitze sollen mechanische Spannungen in Mikroelektronik Bauteilen auf einer Skala von einigen 10 nm in Zukunft gemessen werden.

Möchte man Einsatzgebiet der Nanospitzen erweitern, dann kann man sich beispielsweise in der chemischen Analytik betätigen. So könnten etwa Kriminalistik oder Krankenhaushygiene vom Potenzial der Nanomanipulation profitieren, wenn in Zukunft ein einzelnes Kokainmolekül auf der Jacke den Verdächtigen überführt, oder ein einzelnes todbringendes Bakterium die lebensrettende Quarantäne auslöst.

### Experimenteller Teil

Um TERS-Messungen durchzuführen muß lediglich ein konventionelles Raman Spektrometer und ein AFM optisch miteinander gekoppelt werden. Den Prototyp eines solchen Aufbaus der Firma HORIBA Jobin Yvon zeigt Abbildung 3. In der rechten Bildhälfte ist das Ramanspektrometer (LabRam HR 800) zu sehen. Links befindet sich das AFM (PSIA).

An diesem Prototyp werden wir in Zukunft weiterhin Messungen durchführen und diesen Aufbau in Zusammenarbeit mit den beiden Herstellern verbessern und optimieren.



**Abbildung 3:** a) Messaufbau für TERS. Rechts ist das Ramanspektrometer LabRam HR800 der Firma HORIBA Jobin Yvon zu sehen. Links befindet sich das AFM. b) Nahaufnahme des AFMs und des Objektivs (linkes Objektiv; Schrägstellung) zum Positionieren und Fokussieren des Laserstrahls zum Erzeugen der TERS-Signale.

### Referenzen:

- [1] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett. 4, 89 (1964)
- [2] E.I. Givargizov, J. Cryst. Growth 31, 20 (1975)
- [3] Th. Stelzner, G. Andrae, E. Wendler, W. Wesch, R. Scholz, U. Gösele, S.H. Christiansen, Vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on gold-implanted silicon wafers, Nanotechnology 17, 2895 (2006)
- [4] S.H. Christiansen, R. Singh, R. Scholz, U. Gösele, Th. Stelzner, G. Andrae, E. Wendler, Vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires by chemical vapor deposition on implanted templates, J. Appl. Phys. 100, 084323 (2006)
- [5] V. Sivakov, G. Andrä, C. Himcinschi, U. Gösele, S.H. Christiansen, Appl. Phys. A, 85, 311 (2006)
- [6] V. Sivakov, G. Andrä, U. Gösele, S.H. Christiansen, phys. stat. sol. (a), 203, 3692 (2006)
- [7] V. Sivakov, F. Heyroth, F. Falk, G. Andrä, S. Christiansen, J. Cryst. Growth 300, 288 (2007)

# Silicon Nanowires and their Oxidation Behaviour – an analytical study by Transmission Electron Microscopy (TEM)

Projekt: NW1

Projektleiter: S. Christiansen

Projektbearbeiter:

A. Berger, S. Christiansen, Th. Stelzner, V.

Sivakov, G. Andrä

## Introduction:

Silicon nanowires (Si NWs) on Si(111) substrates consisting of a silicon wire and a gold droplet atop form, following the vapour liquid solid (VLS) growth mechanism according to Ellis und Wagner [1] and Givargizov [2] using gold from evaporated and annealed gold films as the NW growth catalyst [3,4]. By oxidizing these Si NWs in air (experiments are carried out but not documented in this report) or oxygen, Si NW core / SiO<sub>2</sub> shell type of NWs can be realized with the SiO<sub>2</sub> shell wrapping around the Si NW cores that are continuously consumed by the oxidation process. The gold droplet resides atop the Si NW core. When removing the gold droplet prior to oxidation, the Si NWs are just consumed by the forming SiO<sub>2</sub> until they are entirely SiO<sub>2</sub>. When keeping the gold droplet atop the NW, choosing appropriate oxidation conditions, a consumption of the Si NW by the SiO<sub>2</sub> can be obtained and the gold droplet is pushed back to the substrate surface by the oxidation process leaving as a result spherical gold particles in the forming SiO<sub>2</sub>.

## Experimental:

Silicon nanowires (SiNWs) were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) according to the vapor-liquid-solid (VLS) growth mechanism. As substrate a Si(111)-wafer was used. After RCA cleaning and HF treatment to remove the native oxide a thin (2-4nm) gold layer was sputtered. During annealing above the eutectic temperature of Au-Si this layer decays into small gold droplets, which catalyze the growth of the nanowires. Subsequently, the NW samples were annealed for 15 min to 5h at a temperature of 900°C in flowing oxygen.

## Investigations:

Microstructural phenomena were revealed by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM); analytical investigations were performed by means of electron energy loss spectroscopy (EELS), esp. energy-loss near-edge structures (ELNES) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS). A Philips CM 20 FEG field emission electron microscope (TEM/STEM) operated at 200 kV, equipped with a Gatan Imaging Filter (GIF 200), mounted below the microscope column, was used. To characterize the oxidized Si-nanowires the elemental distribution of silicon, oxygen and gold has been studied depending on the annealing conditions. For the transmission electron

microscopy investigations samples were prepared by stripping off the nanowires from the Si-substrate in pure alcohol using an ultrasonic generator and pipetting a drop of this dispersion on a copper mesh covered with a holey Formvar film.

## Results:

The TEM-BF images (Fig.1) show the microstructure of the Si-nanowires before and after oxidation at a temperature of 900°C. Clearly the change in the core-shell structure from the non-annealed Si-nanowire with a just a few nanometer thick oxidized layer to a core-shell structure with a 20nm thick amorphous shell after 15min to a totally amorphous structure after 5h of annealing can be seen. The EEL spectra measured across Si-nanowires annealed for various times (Fig. 2a and Fig. 3a, respectively) indicate the elemental distribution of silicon and oxygen within the nanowires but do not give information about bonding. With the energy-loss near-edge structure of the Si-L<sub>2,3</sub>-edges (Fig. 2b and Fig. 3b, respectively), however, information about the bonding state of the silicon within the nanowires is given.

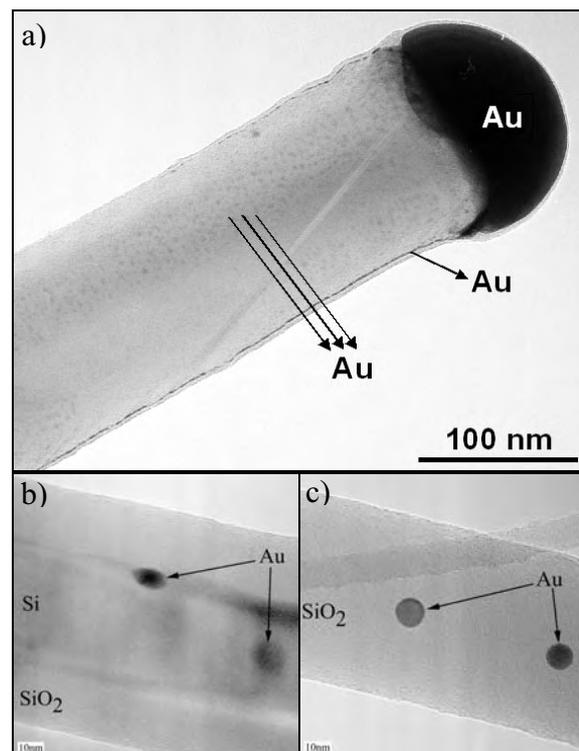


Fig. 1: TEM-BF images of typical Si-nanowire; a) as grown, showing gold nano-particles at the NW surface; annealed at 900°C for b) 15min and c) 5h.

These ELNES spectra indicate a change from a silicon nanowire (with a thin oxidized layer) over a Si-core/SiO<sub>2</sub>-shell structure (after 15min of annealing) to an amorphous SiO<sub>2</sub>-nanowire (5h of annealing).

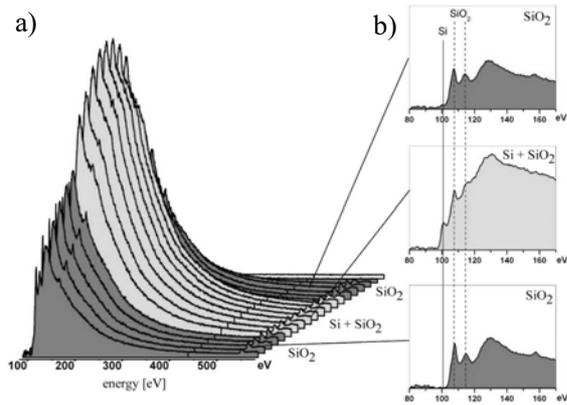


Fig. 2: a) EEL spectra and b) ELNES of selected Si-L<sub>2,3</sub> edges of a nanowire annealed for 15min at 900°C.

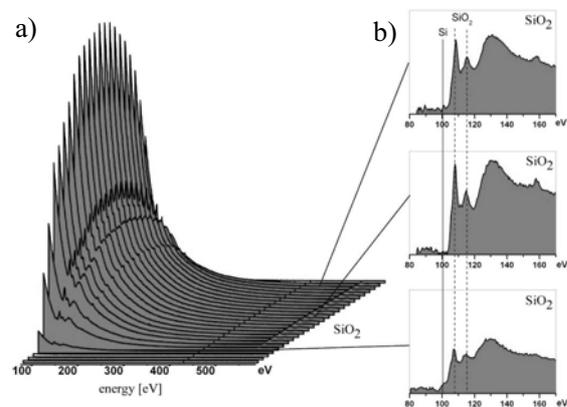


Fig. 3: a) EEL spectra and b) ELNES of selected Si-L<sub>2,3</sub> edges of a nanowire annealed for 5h at 900°C.

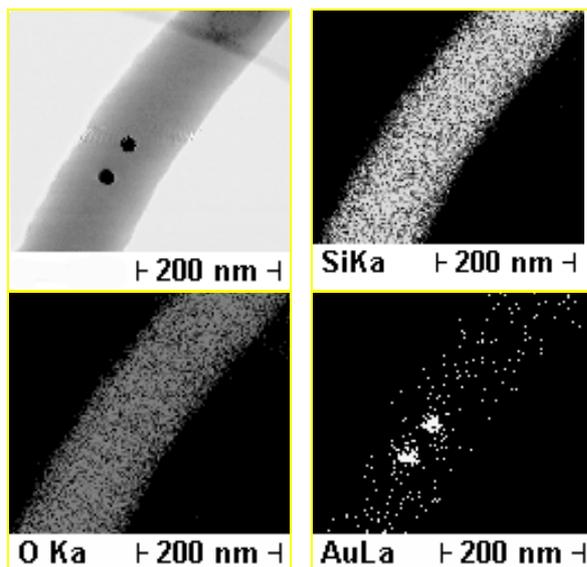


Fig. 4: Si nanowire annealed for 5h at 900°C, a) STEM image and corresponding EDXS element mappings of the b) Si-K , c) O-K , and d) Au-L line.

The distribution of gold to just be deduced from the TEM-BF (Fig. 1) and STEM (Fig. 4) images was proven by EDXS elemental mappings of the Au-L<sub>α</sub> line (e.g. Fig. 4). The gold spread quite evenly on the surface of the non-annealed Si-nanowire and agglomerates to form gold nano-particles on top of the Si-core after 15min of annealing. In the fully oxidized nanowires, after 5h of annealing, the gold is precipitated inform of spherical particles in the centre of the SiO<sub>2</sub>-nanowires. These results suggest that the gold always stays on top of the silicon during the oxidation process.

## Outlook

Semiconductor nanowires (NW) grown by the vapour liquid solid (VLS) process from gold catalyst droplets have been subject of intense research due to their potential applications in electronic, optoelectronic and sensor devices. In particular silicon nanowires (Si NWs) are potential candidates as active device channels in future microelectronics technology generations, light absorbing (solar cells) and light emitting devices due to their properties that differ from those of bulk silicon.

Amorphous SiO<sub>2</sub> NWs have shown to be strong light emitters in the visible blue and can be utilized as waveguides.

For all these devices, the surface and interfacial properties of the Si NWs and the Si NWs wrapped by SiO<sub>2</sub> are of importance essentially with respect to the question of where does the Au of the VLS growth catalyst go during any kind of annealing processes.

## References:

- [1] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett. 4, 89 (1964)
- [2] E.I. Givargizov, J. Cryst. Growth 31, 20 (1975)
- [3] Th. Stelzner, G. Andrae, E. Wendler, W. Wesch, R. Scholz, U. Gösele, S.H. Christiansen, Vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on gold-implanted silicon wafers, Nanotechnology 17, 2895 (2006)
- [4] S.H. Christiansen, R. Singh, R. Scholz, U. Gösele, Th. Stelzner, G. Andrae, E. Wendler, Vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires by chemical vapor deposition on implanted templates, J. Appl. Phys. 100, 084323 (2006)

## Wachstum von Silizium-Germanium-Nanodrähten mittels Molekularstrahlepitaxie

Projekt: NW 2  
 Projektleiter: P. Werner, H. Leipner  
 Projektbearbeiter: H. Blumtritt, N. Geyer, C. Büttner  
 A. Milenin, A. Wolfsteller

### Einführung

In diesem Teilprojekt soll mittels der Molekularstrahlepitaxie (MBE) sogen. Nanodrähte (ND) aus Silizium hergestellt werden mit Längen im Bereich von etwa 1  $\mu\text{m}$  und Durchmessern von etwa 50 ... 100 Nanometern. Das Wachstum basiert auf dem im Projektantrag beschriebenen VLS Mechanismus (*vapor-liquid-solid*), bei dem das Wachstum der ND durch entsprechend kleine Metallcluster (Au) auf der Substratoberfläche initiiert wird. Ein Ziel des Projekts ist zum einen ein besseres Verständnis dieses VLS-Mechanismus bzw. dessen Weiterentwicklung für Heterostrukturen, um eine Optimierung der NDs in ihrer Anordnung, Größe, Zusammensetzung zu erreichen. Zum anderen sollen alternative Ätztechniken zur Herstellung von ND-Arrays untersucht werden. Angestrebt sind neben der relativ einfach zu realisierenden  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung der ND auch Lösungsansätze für die Herstellung von  $\langle 100 \rangle$ -orientierten ND.

Die experimentellen Arbeiten wurden in drei Schwerpunkte gegliedert: i) das Wachstum von Si- und SiGe-ND mittels MBE, ii) die geometrisch geordnete Initiierung der Bildung von Drähten (*kontrollierte Selbstorganisation*) mittels lithographischer Methoden und Ionenätztechniken, iii) die Strukturcharakterisierung der ND-Arrays mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Röntgenbeugungstechniken und Analysen der chemischen Zusammensetzung im Nanometer-Bereich.

### Experimenteller Teil

#### 1. MBE-Wachstum von Si-ND:

Das Wachstum der Nanodrähte erfolgt mittels MBE unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen [1-3]. Gezüchtet wurden Si- und SiGe-ND Schichtstrukturen mit lateraler und radialer Anordnung [4,5]. Angestrebt werden dabei möglichst großflächige Arrays gleichartiger ND auf  $\langle 111 \rangle$ - und  $\langle 001 \rangle$ -orientierten Siliziumsubstraten.

#### 2. „Nanosphere Lithography“ (NSL)

Bei der NSL werden monodisperse Partikel aus Polystyrol(PS) (Durchmesser  $< 1 \mu\text{m}$ ) als hexagonal dicht gepackte Mono- oder Bi-Schicht auf einem Si-Wafer angeordnet. Dazu wurden 10wt%ige Suspensionen von PS-Partikeln mit Durchmessern von 488, 508, 780 bzw. 1300nm auf die Si-Substrate aufgebracht. Die Weiterverwendung der Masken zur Nanodrahtherstellung mittels MBE-Wachstum erfolgte gemäß der in Abb.1 dargestellten Prozessfolge [6 – 8].

#### 3. Elektronenstrahlolithographie (EBL) und Reaktives Ionenätzen (RIE).

#### 4. Ätzen mittels perforiertem Metall-Film

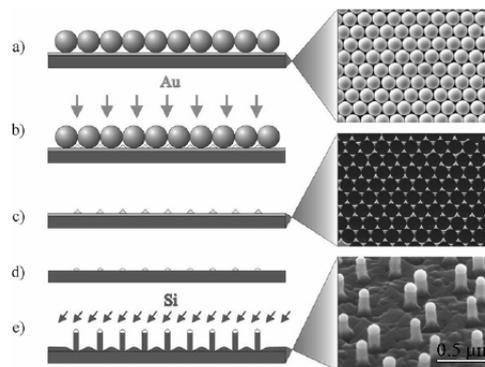
Zur Herstellung von Nanodrähten mittels katalytischen Ätzens wurden zunächst auf RCA-I gereinigte Si $\langle 111 \rangle$ - bzw. Si $\langle 100 \rangle$ -Substrate NSL-Masken aufgebracht, mittels Ionenstrahlätzen abgedünnt. Die so erhaltenen einzeln stehenden, hexagonal angeordneten Partikel dienten im Weiteren als Maske für das nachfolgende Aufdampfen von Silberschichten unterschiedlicher Dicke.

5. Zur Verringerung der Durchmesser der ND ( $d < 100 \text{ nm}$ ) wurden Oxidationsexperimente durchgeführt. Hierbei wurde der Effekt der „Metall-beschleunigten Oxidation“ von Nanodrähten qualitativ untersucht und in [9, 10] diskutiert.

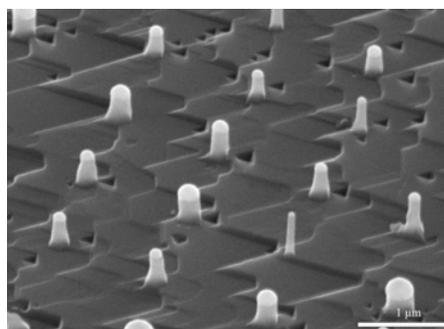
6. Als Untersuchungsverfahren zur Morphologie/Struktur der ND wurden folgende Methoden verwendet: TEM am MPI, SEM an der MLU, Röntgenbeugung an der MLU u. ECL Grenoble.

### Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der Kooperation mit dem Projekt NT5 ist es gelungen, mittels „spin coating“ polykristalline, sowohl Einfach- als auch Doppelschichten enthaltende NSL-Masken auf Substraten von Größen bis zu 5“ herzustellen [2 – 4]. Als zweites Verfahren zur Herstellung von geordneten Feldern von ND wurde eine Technik entwickelt, bei der die Substratoberfläche mittels des „Reaktiven Ionenätzens“ (RIE) modifiziert wurde. Dabei bedienten wir uns der experimentellen



**Abbildung 1.** Nanosphere lithography: a) Aufbringen einer Schicht von PS Nanokugeln auf einem  $\langle 111 \rangle$  Si-Substrat. b) thermisches Aufdampfen einer dünnen Goldschicht. c) Entfernen der Kugeln, d) Säubern der Substratoberfläche, e) Aufdampfen von Si und Wachstum der ND. Rechte Bildhälfte: SEM-Aufnahmen der einzelnen Arbeitsschritte [1].



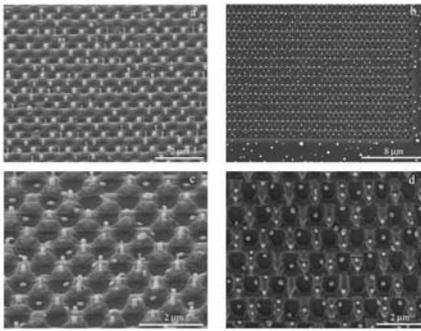
**Abbildung 2.** SEM Aufnahme einer ND-Annordnung, die mittels der NSL-Technik erzeugt wurde. Die ND haben hierbei eine  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung. Im speziellen Fall wurde eine Doppelschicht von Nanokugeln als Maske verwendet.

Beobachtung, dass sich die wachstums-initiiierenden Au-Tröpfchen zumeist auf Erhebungen/Hügeln der Substratoberfläche bilden. Abb. 3 zeigt SEM-Aufnahmen von unterschiedlich strukturierten Si ( $111$ )-Oberflächen. Zuerst wurden mittels Lithographie und RIE regelmäßig angeordnete Hügel und Gruben erzeugt (Periode im Bereich 1  $\mu\text{m}$ ). Beim anschließenden Bedampfen mit Au bildeten sich Tröpfchen fast ausschließlich auf den Erhebungen. In Abb.3 b) und d) sind die Au-Tröpfchen als helle Punkte zu erkennen. Abb.3 a) und c) zeigen in schräger Ansicht die später gewachsenen Si-ND. Mit dieser Technik lassen sich geometrische Muster

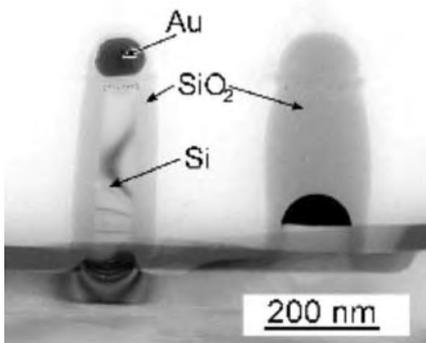
Darüber hinaus lassen sich Nanodrähte durch katalytisches Ätzen von Siliziumwafern erzeugen. Diese Technik basiert auf einer lokalen Oxidation des Si durch Elektronenübergang vom Si in das Metall. Das lokal entstehende  $\text{SiO}_2$  wird durch HF in leicht lösliches  $\text{SiF}_6^{2-}$  umgesetzt. Die Morphologie der Oberfläche nach dem Ätzen hängt von der Dicke der Silberschicht ab. Offenporige Schichten (Dicke unter 10nm) führen zum Wachstum von, unabhängig von der Substratorientierung, senkrecht stehenden Nanodrähten mit Durchmessern unter 100nm. Bei Schichtdicken bis 20nm erhält man geschlossene Silberschichten, wodurch in den zu ätzenden Bereichen keine Drähte mehr entstehen. Man erhält entsprechend der Vorstrukturierung der Silberschicht mittels NSL geordnete Nanodrähte (s. Abb.5).

### Weiterführung

Die Wachstumsexperimente mittels NSL sollen wie folgt fortgesetzt und dabei optimiert werden. Im Einzelnen betrifft dies die mittels NSL hergestellten Gold-Template für das MBE-Wachstum.



**Abbildung 3.** SEM-Abbildungen von geordneten ND-Feldern auf RIE-behandelten <111> Si-Waferoberflächen. Die ND bilden sich bevorzugt auf den geätzten Hügeln und Wälle Oberflächenstrukturen < 0,5 μm: a) Wafer geneigt, b) Draufsicht von a). Oberflächenstrukturen ≈1 μm: c) Wafer geneigt, d) Draufsicht von c).



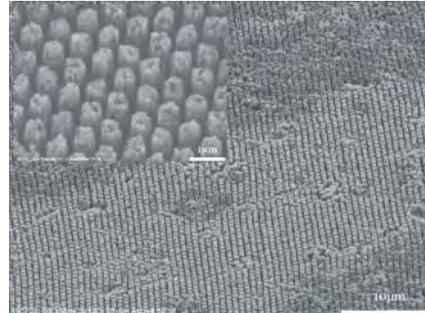
**Abbildung 4.** TEM-Aufnahme der beobachteten zwei unterschiedlichen Typen des Oxidationsverhaltens von Si NDs. Die „trockene Oxidation“ erfolgte bei 1000°C und 120 min. Links: normales Oxidationsverhalten, bei dem sich der Durchmesser des NDs verringert und eine SiO<sub>2</sub>-Schale entsteht. Rechts: ein direkter Kontakt zwischen Si-ND und Au-Kappe führt zu einer beschleunigten Oxidation entlang der ND-Längsrichtung.

Um einen direkten Kontakt zwischen regelmäßig angeordneten Goldpartikel und der Si-Oberfläche zu erreichen, sollen zunächst Goldschichten im UHV direkt auf Si, ohne Oxidschicht, aufgedampft und anschließend mittels einer modifizierten NSL-Technik strukturiert werden. Dazu soll zunächst eine ODT-SAM und anschließend eine Partikelmaske auf die Goldschicht aufgebracht werden. Im Anschluss soll mittels Ätzen im Sauerstoffplasma und nasschemischem Ätzen regelmäßig angeordnete Goldinseln mit direktem Kontakt zur Si-Oberfläche erhalten werden, die dann für MBE-Wachstumsexperimente verwendet werden können. Diese Mehrschritt-Technik ist zwar aufwendig, ist aber aussichtsreich für die Herstellung homogener ND-Anordnungen.

Die ersten Experimente zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens von Si-NDs erbrachten folgende Resultate. Zum einen wird ein konventionelles Oxidieren der ND beobachtet (siehe Abb. 4, linker ND), wodurch sich die ND-Durchmesser auf < 50 nm verringern lassen. Zum anderen kommt es zu einer beschleunigten Oxidation in ND-Längsrichtung, wenn zwischen Au-Kappe und dem Si-ND ein direkter Kontakt besteht (Abb. 4, rechter ND). Diese Reaktion läuft auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ab (bei „Feucht-Oxidation“ bis 250°C). Eine ausführliche Darstellung findet sich in [10].

Da der Versuch, <100>-orientierte ND mittels MBE-Wachstums herzustellen, kein befriedigendes Ergebnis gebracht hat, sollen alternative Techniken auf ihre Anwendbarkeit untersucht werden. Hierzu zählt vor allem das oben beschriebene

katalytische Ätzverfahren (siehe Abb.5). Hier sollen neben Silber auch Gold als Katalysatorschicht sowie weitere, z.B. HF/Fe<sup>3+</sup> enthaltende Ätzbäder untersucht werden. Weiterhin soll geprüft werden, ob, dem Ziel des Projektes folgend, das katalytische Ätzverfahren auch zur Herstellung von Nanodrähten aus epitaktischen Hetero-Schichtstrukturen, z.B. Si/Ge anwendbar ist. In einem Fortsetzungsprojekt soll die technologische Verwendung solcher ND-Heterostrukturen für LEDs und thermoelektrische Elemente untersucht werden.



**Abbildung 5.** Mittels katalytischem Ätzen auf Si <100> hergestellte geordnete Si Nanodrähte (Durchmesser 480nm, Länge 2,8μm).

#### Literatur

- [1] P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, L. Schubert, and U. Gösele: “On the formation of Si nanowires by molecular beam epitaxy” *Int. J. Mat. Res.*, 97, 1008 – 1015, 2006
- [2] P. Werner, A.P. Milenin, N.D. Zakharov, and U. Gösele: “Growth of Si nanowires and nanowire arrays by molecular beam epitaxy” MRS Fall Meeting, Boston, 2006
- [3] N.D. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov, and U. Gösele: “Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si (111) by molecular beam epitaxy” *J. Cryst. Growth*, 290, 6-10, 2006
- [4] P. Werner “Growth and properties of silicon nanowires for low-dimensional devices” in “*Gettering and Defects Engineering in Semiconductor Technology*”, Trans Tech Publications pp. 535 - 540, , Zürich, 2007
- [5] N. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov, and U. Gösele: “Growth Phenomena of Si and Si/Ge Nanowires on Si (111) by MBE” MRS Spring Meeting, San Francisco, 2006
- [6] B. Fuhrmann, H. S. Leipner, H.-R. Höche, L. Schubert, P. Werner, and U. Gösele: “Ordered Arrays of Silicon Nanowires Produced by Nanosphere Lithography and MBE” *Nano Lett.* 5, pp 2524 – 2527, 2005
- [7] B. Fuhrmann, H. Leipner, H.-R. Hoeche, P. Werner, U. Gösele: “Template fabrication for the ordered growth of semiconductor nanowires”, MRS Fall Meeting, Boston, 2005
- [8] B. Fuhrmann, L. Schubert, P. Werner, H.S. Leipner: “The structure of silicon nanowire arrays prepared by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy”, Internat. Conf. on Extended Defects in Semiconductors, Halle, 2006
- [9] P. Werner, C. C. Büttner, L. Schubert, G. Gerth, N. D. Zakarov, and U. Gösele: “Gold-enhanced oxidation of silicon nanowires” *Internat. J. Mat. Res.* 98, 1066 – 1071, 2007
- [10] C.C. Büttner, E. Pippel, N.D. Zakharov, U. Gösele, P. Werner: “Gold-Enhanced Oxidation of MBE-Grown Silicon Nanowires” *Semicond. Science & Technology* 23 in press, 2008

## Wachstum von SiGe/Si Dots

Projekt: NW3  
Projektleiter: M. Hanke  
Projektbearbeiter: Dipl.-Phys. S.Deiter, Dr. A.-K.Gerlitzke

### Einführung

An selbstorganisierten Nanostrukturen besteht aufgrund ihrer vielversprechenden Eigenschaften in der aktuellen Forschung ein großes Interesse. Neben einer *ex-situ* Analytik erscheint jedoch insbesondere die *in-situ* Beobachtung einzelner Wachstumsschritte für ein genaueres Verständnis wünschenswert. Neben MBE und CVD ist die Züchtung mittels Flüssigphasenepitaxie (LPE) ein günstiges Herstellungsverfahren, da durch die Nähe zum thermodynamischen Gleichgewicht besonders regelmäßige Inselstrukturen erzeugt werden können. Ziel des Projektes ist die *in-situ* Röntgenuntersuchung des Kristallwachstums nano-skaliger Inseln während der Flüssigphasenepitaxie. Aus den Röntgenmessungen kann man u.a. Informationen über Inselgröße, Inselform und Anordnung sowie über die chemische Zusammensetzung gewinnen. Das Materialsystem SiGe auf Silizium ist dafür ein geeignetes Modellsystem. Aufgrund des intensitätsschwachen Signals bei der Röntgenstreuung ist hochbrillante Synchrotronstrahlung nötig. Für diese Untersuchungen wurde ein apparativer Aufbau entwickelt, der die Züchtung mittels Flüssigphasenepitaxie an einer Synchrotronstrahlungsquelle ermöglicht.

### Experimenteller Teil

**Probenmaterial.** Da sich bei der Flüssigphasenepitaxie auf dem Substrat eine metallische Schmelze befindet sind Röntgenstreuexperimente mit einer üblichen LPE Anlage kaum möglich. Um Röntgenstreuexperimente an einem Synchrotron durchzuführen, wurden spezielle „sandwichartige“ Proben entwickelt. Diese bestehen aus einem Graphittiegelchen, in welchem sich die vorpräparierte Schmelze befindet. Auf der Schmelze liegt ein sehr dünnes etwa 20µm dickes Siliziumsubstrat. In einem Züchtungsexperiment schwimmt dann das Siliziumsubstrat auf der Schmelze. Wird nun ein definiertes Temperaturprofil verwendet, bilden sich an der Unterseite des Substrates SiGe Inseln (Stranski-Krastanov-Wachstum). Das Inselwachstum kann dann mittels Röntgenstreuung von der Oberseite durch das dünne Substrat hindurch beobachtet werden. Durch diesen speziellen Probenaufbau ist es möglich, unter Stickstoffatmosphäre zu arbeiten, während in einem herkömmlichen LPE Wasserstoff verwendet wird.

**Versuchsaufbau.** Da man aus technischen Gründen keine Standard-LPE mit typischen, an Synchrotronmessplätzen vorhandenen Diffraktometern kombinieren kann, wurde zunächst eine spezielle Untersuchungskammer entwickelt (Abbildung 1). Die zuvor beschriebene Sandwich-Probe befindet sich hier zwischen zwei pyrolytischen Graphitheizelementen, wobei die obere Heizplatte für den einfallenden und gebeugten Strahl geteilt ist. Die Heizplatten sind weiterhin mit einem Siliziumkristall bedeckt, um eine gleichmäßige Wärmeabgabe zu realisieren. In den Siliziumkristallen sind mehrere Thermolemente eingebettet. Die Probe sowie die Heizplatten sind in einer Keramik gekapselt. Die Kammer ist mit einem Beryllium-Dom abgeschlossen, um das Spülen mit Stickstoff zu ermöglichen. Im unteren Teil der Kammer werden die Anschlüsse für Mess- und Versorgungsleitungen über 4 Flansche nach außen geführt.

Da für die Untersuchungskammer eine hohe örtliche und zeitliche Temperaturhomogenität wichtig ist, wurden thermische Simulationen durchgeführt. Abbildung 2 zeigt ein Beispiel für eine Simulation mit einer Zieltemperatur von 600°C. Hiermit wurde unter

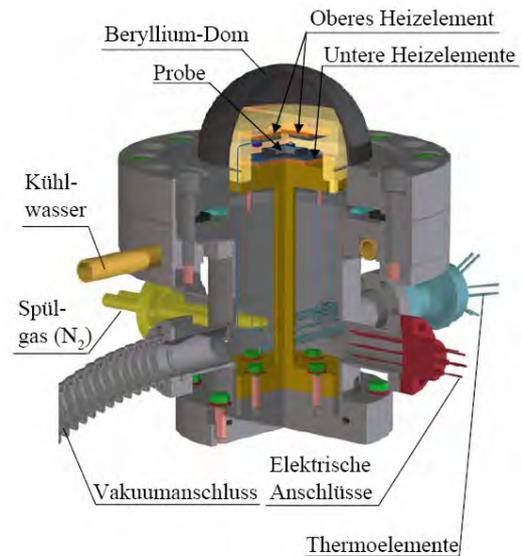


Abbildung 1. 3D – Ansicht der Untersuchungskammer

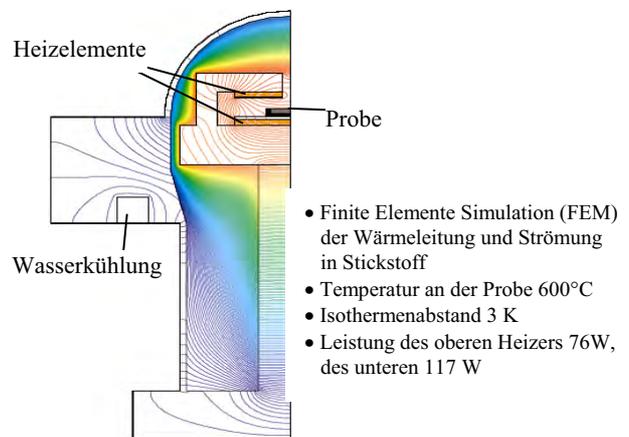


Abbildung 2. Thermische Modellierung des Heizersystems mittels der Methode der Finiten Elemente.

anderem ein optimales Verhältnis der Heizleistungen vom geteilten oberen Heizer zum unteren Heizer ermittelt.

Da die Richtung der primären Röntgenstrahlung stets (durch den Synchrotronorbit vorgegeben) horizontal verläuft, wird in einem konventionellen Experiment die Probe gedreht, um den Einfallswinkel auf die Probe zu variieren. Das ist für dieses Experiment aber nicht möglich, da die Probe auf einer flüssigen Schmelze schwimmt. Deshalb wurde eine Strahlablenkung entwickelt, die den Röntgenstrahl mit dem erforderlichen Winkel auf die Probe lenkt. Diese Röntgenoptik besteht aus zwei Einkristallen, die sich motorisiert justieren lassen. Für verschiedene Reflexe (z.B. 004, 113 und 404) wurden in Abhängigkeit von der verwendeten Strahlenergie geeignete Kristallpaare gefunden. Die Wahl der Strahlenergie erweist sich als Kompromiss zwischen der Absorption (an Luft und dem dünnen Si-Substrat), dem benötigten Einfallswinkel und dem am Synchrotron wählbaren Energiebereich.

### Ergebnisse und Diskussion

Nachdem die Konstruktionsphase der Untersuchungskammer abgeschlossen war, wurden zunächst Testmessungen für die Temperatursteuerung durchgeführt. Weitere wichtige Voruntersuchungen waren Züchtungsversuche und deren Untersuchung *ex-situ* auf

dicken Substraten, da sich diese leichter handhaben lassen. Abbildung 3 zeigt ein Beispiel für SiGe/Si Inseln, die mit der Untersuchungskammer und den Sandwichproben hergestellt wurden. Die SiGe/Si Inseln haben die Form eines Pyramidenstumpfes mit einer (001)-Deckfacette und {111} Seitenfacetten.

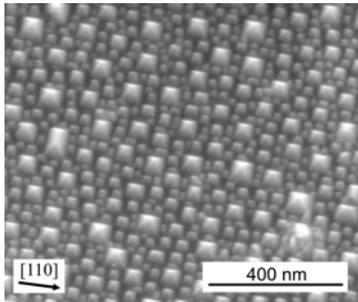


Abbildung 3. SEM – Aufnahme von SiGe Inseln (30 -50 nm)

In einer ersten Messzeit wurde am HASYLAB (Strahlrohr BW2) die Funktion der Röntgenoptik untersucht. Für eine wohl definierte Probe mit SiGe/Si Inseln wurde dazu die diffuse Streuung in der Nähe des reziproken Gitterpunktes 004 aufgenommen, zum einen mit und ohne Ablenkoptik. Der Vergleich der beiden Intensitätsverteilungen zeigt, dass sich die Optik für Untersuchungen von Inselstrukturen eignet. Weiterhin wurde das Durchstrahlen des dünnen Siliziumsubstrates getestet. Dafür wurde auf eine Probe mit SiGe/Si Inseln ein 20 µm dünnes Substrat positioniert und von diesen beiden die Intensitätsverteilung aufgenommen. Abbildung 4 zeigt die diffuse Streuung in der Nähe des 004 Reflexes.

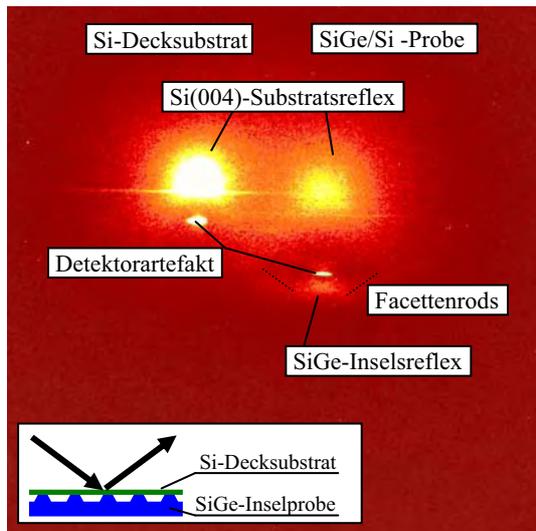


Abbildung 4. CCD Frame der Intensitätsverteilung in der Nähe des 004 Gitterpunktes für eine Testmessung mit einer bekannten Probe mit SiGe-Inseln

Für die Strahlenergie wurde  $E=10,97$  keV gewählt. Es gibt zwei Intensitätspeaks von den Siliziumsubstraten (001) (links das 20µm Deckssubstrat und rechts das die Inseln tragende Siliziumsubstrat). Unter dem Si-Substratreflex der SiGe-Probe (bei kleinerem  $q_{vert}$ ) befindet sich (aufgrund des vertikal aufgeweiteten Gitters in den Inseln) ein durch die SiGe/Si Inseln verursachtes Feature in der diffusen Streuung. Weiterhin sichtbar sind die durch den Abbrucheffect an den Inselfacetten hervorgerufenen Intensitätsstreaks, die sogenannten Facettenrods.

Für die ersten in-situ Experimente wurden dann Sandwich-Proben mit einem Germaniumgehalt von 30-40% verwendet. Abbildung 5

zeigt exemplarisch drei CCD Frames einer kürzlich im September 2007 durchgeführten Strahlzeit. Die Proben wurden zuerst auf eine Temperatur von 580°C erhitzt und dann eine Stunde homogenisiert. Dann wurde durch langsames Abkühlen mit 0.5 K/min das Inselwachstum initiiert. Dabei wurde alle 2 min ein CCD Bild aufgenommen. Abbildung 5 zeigt in Bild (a) die diffuse Streuung bei 550°C. Die Intensitätsverteilung am oberen Bildrand wird durch den Substratpeak hervorgerufen, der oberhalb dieser Kameraposition liegt. Das Inselnsignal wird unter dem Substratpeak erwartet. Abbildung 5(b) wurde bei einer Temperatur von 510°C aufgenommen und zeigt bereits ein deutliches Intensitätssignal, das vom Inselensemble hervorgerufen wurde. Diese Intensitätsverteilung zeigt bei weiterer Abkühlung auf 494°C eine Aufspaltung der seitlichen Intensitätsstreaks.

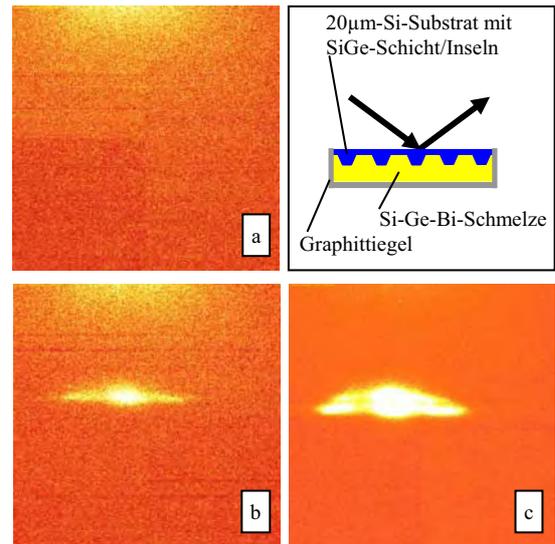


Abbildung 5. In-situ Experiment: CCD-Frame der Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Züchtungstemperatur (entsprechend subsequenter Wachstumsstadien) (a: T =550°C, b: T= 510°C, c: T= 494°C)

### Weiterführung

Nachdem der experimentelle Aufbau erfolgreich getestet wurde, liegen nun bereits konkrete Hinweise auf während des Wachstums entstehende Inseln vor. So sind in einer nächsten Strahlzeit weitere *in-situ* Versuche mit z.B. geänderten Temperaturprofilen geplant. Mit Hilfe von Streusimulationen sollen zudem Morphologieänderungen bei der Entstehung der Inselstrukturen genauer charakterisiert werden. Darüber hinaus werden auch die *ex-situ* Arbeiten vorangetrieben. So soll u.a. durch schrittweises nasschemisches Ätzen die Entstehung von plastisch relaxierten Inseln über ein Versetzungsmodell untersucht werden.

### Literatur (zur SiGe/Si Thematik)

- T. Teubner et al., Jour. Cryst. Growth (2008) to be published
- S. Deiter et al., HASYLAB Jahresbericht (2007) [http://hasyweb.desy.de/science/annual\\_reports/2007\\_report/](http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2007_report/)
- M.Schade et al., Appl. Phys. Lett. **90**, 263101 (2007)
- M.Hanke et al., Phys. Rev. B **75**, 161303 (R) (2007)
- S. Deiter et al., HASYLAB Jahresbericht (2006) [http://hasyweb.desy.de/science/annual\\_reports/2006\\_report/](http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2006_report/)
- M.Hanke et al., Appl. Phys. Lett. **88**, 173106 (2006)
- M.Hanke et al., Appl. Phys. Lett. **88**, 063119 (2006)
- M.Hanke et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 223109 (2005)
- M.Hanke et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 142101 (2005)

## Nano-Röhren: Erzeugung und Applikation

Projekt: NW4  
Projektleiter: J. Ulrich (ZIW), M. J. Jones (ZIW)  
Projektbearbeiter: E. Römbach (S. S. Dette, T. Stelzer)

### Einführung

In der Literatur werden einige Beispiele für Phasentransformationen aufgezeigt, die oft zu einem nadelähnlichen Kristallwachstum führen [1-8]. In einigen Arbeiten wird der Nachweis der Erzeugbarkeit von kristallinen Röhren aus Lösungen aufgezeigt [1-8]. Das Ziel dieses Projektes ist das kontrollierte, reproduzierbare und einstellbare Erzeugen von Nano-Röhren (Innendurchmesser < 100 nm) bzw. von „Nanocontainern“ (mit verschlossenen Enden). Diese Röhren/Container sollen aus unterschiedlichem jedoch kristallinem Material bestehen und jeweils mit gewünschten Substanzen wie z.B. pharmazeutischen Wirkstoffen befüllt werden. Der Gedanke Nano-Röhren zu erzeugen baut auf dem Nachweis auf, dass bei der Umwandlung von Hydraten in niedrigere Hydratstufen bzw. die wasserfreie Phase von Kristallen in bestimmten Fällen Nadeln aus den ursprünglichen Kristallen „schießen“ (sehr schnell wachsen) [1-3]. Zunächst wurden Parameterstudien (Wassergehalt, Temperatur, und Lösungsmittel) anhand der Modellsubstanz Natrium-2-Ketogulonsäure Monohydrat ( $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) durchgeführt.

### Experimenteller Teil

**Materialien.** Hydrate: Natrium-2-Ketogulonsäure und Glucose Monohydrat, Bariumchlorid und Calciumchlorid Dihydrat, Kupfersulfat Pentahydrat, Natriumsulfat und Natriumborat Dekahydrat und Natriumhydrogenphosphat Dodekahydrat. Lösungsmittel: Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Triethylglycol, Ethylenglycol, Glycerin, Pyridin (nahezu wasserfrei) wurden verwendet um die Dehydratation von  $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu untersuchen.

**Konfokales Fluoreszenzmikroskop.** Die Nadeln der verschiedenen dehydratisierten Hydrate wurden mit einem Leica confocal Fluoreszenzmikroskop untersucht.

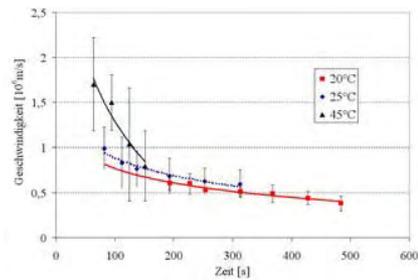
**Karl Fischer Titration.** Der Wassergehalt wurde mit einem Karl Fischer Titrator (Mettler KFT DL 35) bei 25 °C vermessen.

**Rasterelektronenmikroskop (REM).** Die Anhydrat Nadeln der Natrium-2-Ketogulonsäure wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM Philips XL 30 ESEM FEG) untersucht.

### Ergebnisse und Diskussion

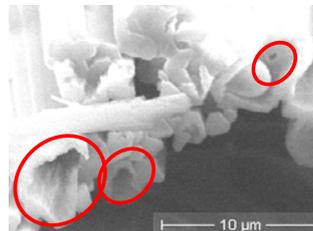
**Lösungsmittelmischung:** Die Dehydratation von  $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde zunächst nur in Methanol (Lösungsmittel) untersucht. Für diese Parameterstudie wurde der Startwassergehalt des Methanols variiert. Es konnte gezeigt werden, dass der äquivalente Innendurchmesser mit steigendem Wassergehalt sinkt. Zu Beginn des Projektes konnten nur Nadeln im Mikrobereich erzeugt werden, aber mit dem gezielten Erhöhen des Wassergehaltes im Lösungsmittel Methanol kann nun der Durchmesser zielgerecht in den Nanobereich gelenkt werden [4-6].

**Temperatur:** Wie zu erwarten war, konnten die Wachstumsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur (20, 25 und 45 °C) erhöht werden (siehe Abbildung 1). Dieses Erkenntnis ist einfach mit dem Prinzip des kleinsten Zwanges zu beschreiben, eine Temperaturerhöhung begünstigt die Dehydratation. Die Untersuchungen bezüglich des Durchmessers (Außen- und Innendurchmesser) befinden sich z.Z. in Arbeit. Es kann bisher nur eine vorläufige Aussage, zur Tendenz für den Außendurchmesser, getroffen werden. Dieser wird mit steigender Temperatur kleiner. Der Effekt stellt eine weitere Verbesserungsmöglichkeit, den Innendurchmesser in den Bereich < 100 nm positiv zu beeinflussen, dar.



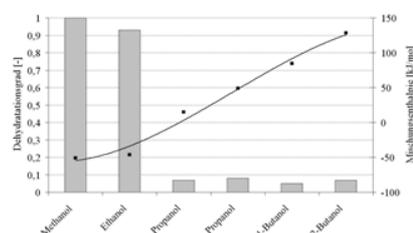
**Abbildung 1:** Temperatureinfluss auf die Dehydratation von  $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in getrocknetem Methanol.

**Unterschiedliche Lösungsmittel:** Die Dehydratation von  $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde mit unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht, da erwartet wurde, dass nicht nur Methanol zur Bildung von Nano-Röhren geeignet ist, sondern auch noch andere Lösungsmittel (spezielle Alkohole wie z.B. Ethylenglycol) einen solchen Effekt bewirken (siehe Abbildung 2) können [5-6].



**Abbildung 2:** REM Aufnahme nach der Suspendierung von  $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Ethylenglycol.

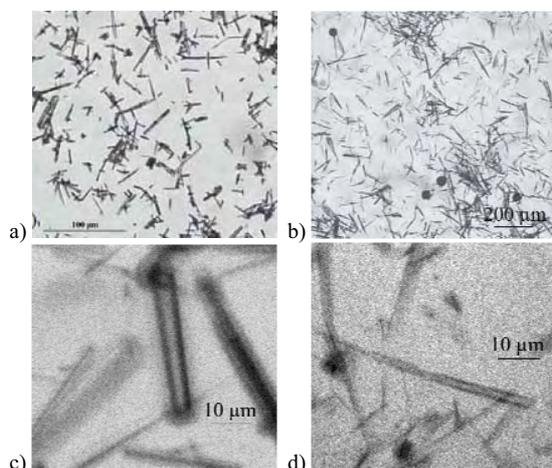
**Modellierung:** Zunächst wurde eine physikalische Größe gesucht, die mit dem Dehydratationsgrad korreliert. Dies ist notwendig, um die Dehydratation und auch die Kinetik besser verstehen und erklären zu können. In Abbildung 3 wurde der Dehydratationsgrad, von  $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  in verschiedenen Lösungsmitteln, der Mischungsenthalpie der einzelnen Lösungsmittel (Alkohole) gegenübergestellt. Wenn die Daten der einwertigen Alkohole miteinander verglichen werden, ergibt sich ein erster Trend. Je kleiner die Mischungsenthalpie des Lösungsmittels ist, desto mehr wird die Dehydratation für  $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  begünstigt [5]. Zu einigen anderen Lösungsmitteln (andere Stoffgruppen, wie z.B. Zweiwertige Alkohole, Aromate, Ketone oder Nitrile) wurden bereits Dehydratationsuntersuchungen begonnen, sind jedoch noch nicht beendet. Zum jetzigen Zeitpunkt deutet sich aber für diese Stoffgruppen ein ähnlicher Trend an.



**Abbildung 3:** Zusammenhang zwischen dem Dehydratationsgrad (Balken) von  $\text{NaKGA} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und der Mischungsenthalpie (Vierecke) von einwertigen Alkoholen.

Der Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf die Wachstumsgeschwindigkeit wird z.Z. noch untersucht, so kann hierzu noch keine endgültige Aussage getroffen werden. Es ist jedoch deutlich, dass die Dehydratationskinetik von den Lösungsmitteln (einwertige Alkohole) mit niedriger Mischungsenthalpie begünstigt wird.

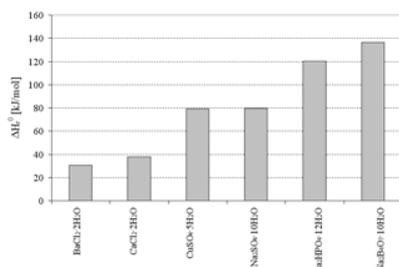
**Andere Materialien:** Röhren, aus anderen Materialien, wurden durch die Dehydratation von verschiedenen Hydraten in getrocknetem Methanol (500 ppm) erzeugt. Es wurde gezeigt, dass der Wachstumsmechanismus, der für NaKGA Anhydratnadeln gefunden wurde, stoffunabhängig ist [4-5]. In Abbildung 4 sind andere Hydrate gezeigt (Bariumchlorid Dihydrat, oder Kupfersulfat Pentahydrat), die ebenso in Methanol dehydratisieren und während der Phasentransformation Nadeln (hohle Nadeln (siehe Abbildung 4)) bilden.



**Abbildung 4:** a+b) Lichtmikroskopbilder vom dehydratisierten (a) Bariumchlorid Dihydrat und (b) Kupfersulfat Pentahydrat, aufgezeichnet nach der Zugabe der jeweiligen Hydrate in getrocknetes Methanol. c+d) Nadeln von (a) Bariumchlorid und (b) Kupfersulfat in Methanol in Anwesenheit von Rhodamin 6G unter einem Konfokalen Fluoreszenzmikroskop. Die Röhre im Inneren der Nadel ist eindeutig zu erkennen.

Es stellte sich die Frage: Woran liegt es, dass einige Hydrate eine schnellere und andere eine langsamere Dehydrationskinetik haben? Eine erste Hypothese wurde unter Nutzung der Dehydrationsenthalpie aufgestellt. So zeigen die Hydrate mit einer kleinen Dehydrationsenthalpie Nadelwachstum und wenn diese Enthalpie ansteigt wird das Wachstum der Nadeln langsamer (von  $10^{-5}$  m/s bis  $10^{-10}$  m/s) (siehe Abbildung 5). Weiterhin spielt die Art der Wassereinlagerung offenbar auch eine Rolle. So ist bei den in Abbildung 5 dargestellten Hydraten eine kanalförmige Wassereinlagerung gegeben.

Es bleiben die Fragen offen: Was ist, wenn das Hydratwasser in Schichten oder punktförmig im Kristallgitter eingelagert ist? Was für einen Einfluss hat dies auf die Dehydrationskinetik und die Wachstumsgeschwindigkeit?



**Abbildung 5:** Korrelation zwischen der Dehydrationsenthalpie und dem Nadelwachstum von dehydratisierten Hydraten in Methanol, von links nach rechts wird die Wachstumsgeschwindigkeit langsamer (von  $10^{-5}$  m/s bis  $10^{-10}$  m/s).

## Weiterführung

Die Temperaturuntersuchungen zu den einzelnen Lösungsmitteln, sowie zu den verschiedenen Hydraten sind fast vollständig abgeschlossen. Wenige Experimente müssen noch zur Dehydratation von NaKGA·H<sub>2</sub>O in anderen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Zur Dehydratation von anderen Hydraten in getrocknetem Methanol und in anderen Lösungsmitteln verbleiben ebenso noch Restuntersuchungen.

Für die Applikation der Nanocontainer, die größte noch anstehende Aufgabe (z.Z. Hauptarbeitsfeld), könnte Glucose Monohydrat als Modellsubstanz verwendet werden. Diese Substanz bildet in getrocknetem Methanol hohle Nadeln [4-6]. Die Nadeln verschließen („kristallines verkappen an den Enden“) sich, wenn sie aus dem Methanol entnommen und getrocknet werden. Das konnte bereits mit REM-Aufnahmen bestätigt werden. Der endgültige Beweis, mit Hilfe von anderen Techniken, befindet sich zum jetzigen Zeitpunkt noch in Arbeit. Weiter ist offen, wie diese Nadeln („Container“) mit einem pharmazeutischen Wirkstoff befüllt werden können.

## Zusammenfassung

Es wurde erreicht:

- Kontrollierte Erzeugen von Nanoröhren
- Verschließen der Röhrenenden, für das Bsp. Glucose
- Dehydratation von NaKGA·H<sub>2</sub>O in verschiedenen Lösungsmitteln
- Dehydratation von verschiedenen Stoffen (Hydraten) in Methanol

## Literatur

- [1] S. S. Dette, J. Ulrich: **Hollow crystalline needles - tubes for nano technology** -. in ISIC 16 Ed. J. Ulrich, VDI Verlag, Düsseldorf, 523-528, **2005**
- [2] S. S. Dette, J. Ulrich: **Smaller dimensioning of crystallization equipment as a consequence of very fast crystallization processes**. in BIWIC 12 Eds. M. Jones and J. Ulrich, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 295-302, **2005**
- [3] M. J. Jones, S. S. Dette, J. Ulrich: **Rapid crystal growth without inherent supersaturation induced by nanoscale fluid flows?** *Cryst. Res. Technol.*, 41, 5-9, **2006**
- [4] S. S. Dette, T. Stelzer, E. Römbach, J. M. Jones, J. Ulrich: **Controlling the internal diameter of nanotubes by changing the concentrations of the antisolvent**. *Cryst. Growth Des.* 7(9) (2007) 1615-1617
- [5] S. S. Dette, T. Stelzer, M. J. Jones, J. Ulrich: **Ist das Erzeugen von hohlen kristallinen Nadeln aus allen Solvaten möglich?** Vortrag ProcessNet-Fachausschuss, Halle, **März 2008**
- [6] S. S. Dette, T. Stelzer, M. J. Jones, L. Renou, G. Coquerel, J. Ulrich: **Tube diameter modification by variation of temperature**. in ISIC 17, Angenommen zur Veröffentlichung (**Sept. 2008**)
- [7] N. Pachulski, E. Römbach, S. S. Dette, M. J. Jones, J. Ulrich: **Technische Kristallisation**. *CIT Plus* 10 (1/2) (2007) 42-43
- [8] N. Pachulski, E. Römbach, S. S. Dette, M. J. Jones, J. Ulrich: **Technische Kristallisation**. *GIT Labor Fachzeitschrift* 5 (2007) 410-411

## Vorträge/Poster zum Projekt

- Vortrag beim VDI-Fachausschuss Kristallisation in Boppard, 2005
- Poster bei der BIWIC 12 in Halle, 2005
- Poster bei der ISIC 16 in Dresden, 2005
- Vortrag bei der CGOM 7 in Rouen, 2006

## Eingeworbene Projekte

- DFG UL 90/50-1

## Messung von Eigenspannungszuständen mittels Elektronen-Rückstreubeugung (EBSD)

Projekt: NW5  
Projektleiter: F. Altmann, S. Christiansen  
Projektbearbeiter: M. Krause

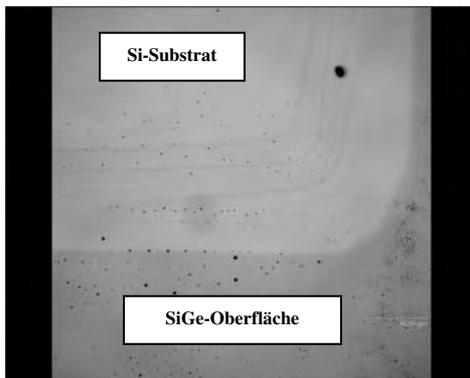
### Einführung

Die Untersuchung kristalliner Festkörper mittels Elektronen-Rückstreubeugung (EBSD) im Rasterelektronenmikroskop findet auf Grund ihrer großen Flexibilität und Leistungsfähigkeit zusehens an Bedeutung. Ursprünglich zur automatisierten Analyse von Texturen und Korngrößenverteilungen polykristalliner Werkstoffe entwickelt, bietet EBSD durch unmittelbare Abbildung der lokalen Gitterstruktur die Möglichkeit, deren Verzerrung in Folge intrinsischer Spannungen zu analysieren. Die Attraktivität der Methode im Vergleich zu TEM-basierten Methoden beruht dabei auf der einfacheren Probenpräparation, der Möglichkeit einer direkten Kopplung mit der FIB-Zielpräparation, sowie der direkten Korrelation mit der Gefügestruktur des untersuchten Materials. Auch die hohe Ortsauflösung ( $\sim 50$  nm) und die gute Oberflächensensitivität (Informationstiefe  $\sim 20$  nm) machen EBSD zu einer vielseitigen Technik zur Analyse mechanischer Spannungen in kleinsten Volumina. Da die Analyse der aufgenommenen EBSD-Beugungsbilder (EBSP) hinsichtlich vorhandener Eigenspannungen die Entwicklung neuer Auswerterroutinen notwendig macht, wurden diese im Rahmen der durchgeführten Arbeiten konzipiert und umgesetzt.

### Experimenteller Teil

#### Materialien

Die Evaluierung der Einsatzmöglichkeiten des EBSD zur Analyse von Gitterverzerrungen erfolgte anhand von hochverspannten, heteroepitaktischen Si (001)/SiGe-Dünnschichtsystemen. Die zur Analyse gemäß dem angewandten Vorgehen notwendige, unverspannte Referenzstelle im Si-Substrat wurde durch Sputtern mit Sauerstoff erzeugt (Abb.1).



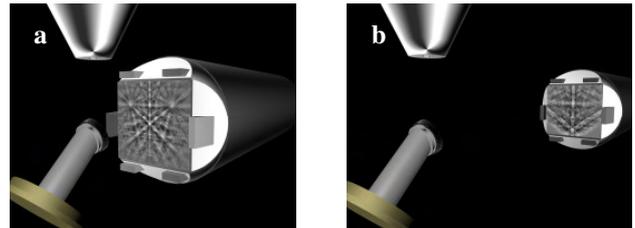
**Abbildung 1.** Lichtmikroskopische Aufnahme (konfokal) der gesputterten Probenoberfläche des Si/SiGe Schichtsystems zur Analyse der verpannten und unverspannten Probenposition

Der Schaffung einer Referenzstelle auf der Probenoberfläche kommt eine besondere Bedeutung zu, da diese keine signifikanten

Störungen der vorliegenden Kristallstruktur aufweisen darf, um das Aufzeichnen von Elektronen-Rückstreubildern mit bestmöglicher Patternqualität zu ermöglichen.

### Experimentelle Durchführung

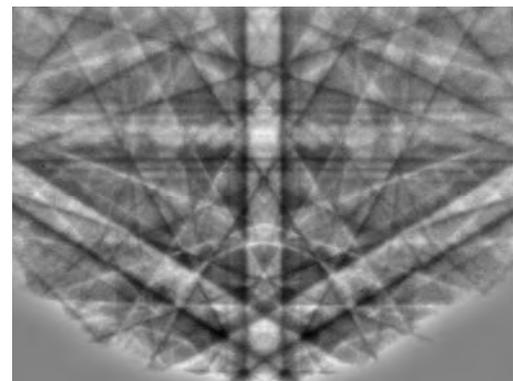
Alle Untersuchungen wurden unter Verwendung einer Zeiss CB NVision 40, ausgestattet mit einem HKL Channel 5 EBSD-System, durchgeführt. Im Gegensatz zur Texturanalyse wurde für die Eigenspannungsmessungen ein größerer Probe-Detektor-Abstand gewählt, um durch den daraus resultierenden, kleineren Akzeptanzwinkel die Winkelauflösung zu erhöhen (Abb.2).



**Abbildung 2.** Darstellung der Detektorposition für a) Texturanalyse und b) Eigenspannungsmessung

Die Analyse von Gitterverzerrungen mittels EBSD beruht auf der Analyse von Verschiebungen der Zonenachsen und Kikuchibänder an identischen Positionen des CCD-Chips für unverspannte und verspannte Probenpositionen [1][2]. Hierfür werden zunächst Pattern mit bestmöglicher Qualität und Auflösung generiert. Anschließend werden Bildausschnitte um sinnvolle Zonenachsen und Bänder extrahiert und deren Verschiebung relativ zueinander mit sub-pixel Genauigkeit bestimmt (Abb. 4).

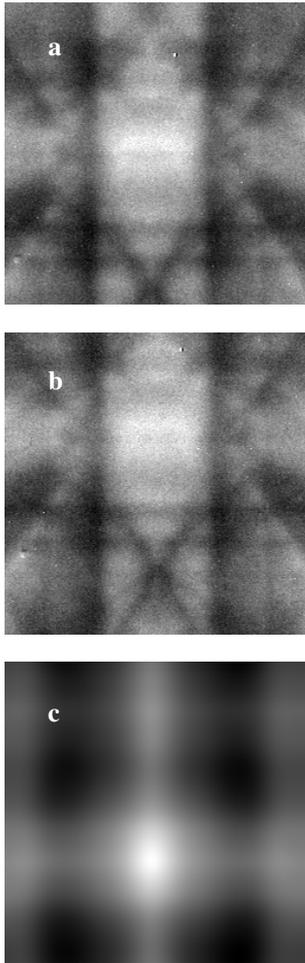
### Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.** EBSP einer verspannten SiGe-Schicht auf Si (001) bei zurückgezogenem EBSD-Detektor

In Folge der Gitterfehlpassung bei der heteroepitaktischen Abscheidung von SiGe auf Si (001) ergibt sich für das Adsorbat eine tetragonale Gitterverzerrung, in deren Folge sich der Winkel zwischen der [100] und [111] Gitterebene verringert. Dies ist gleichbedeutend mit einer Positionsverschiebung von Zonenachsen und Kikuchibändern entlang des vertikal verlaufenden (02-2) Kikuchibandes. Abbildung 4 zeigt beispielhaft 256 x 256 Pixel Aus-

schnitte der (211)-Zonenachse, deren Verschiebung mittels Kreuzkorrelation detektiert wurde (Abb. 4c).



**Abbildung 4.** 256 x 256 pixel Ausschnitte von EBSP um den (211)-Pol von a) der unverspannten Probenposition b) der verspannten Probenposition c) resultierende Kreuzkorrelation

Ausgehend von der erhaltenen lateralen Verschiebung der ausgewerteten Bildausschnitte, lassen sich diese durch Vergleich mit der Bandbreite des horizontal verlaufenden (4-2-2) Kikuchibandes in resultierende Winkeländerungen umrechnen. Somit ist es nach [3] unter Verwendung von

$$\delta = \frac{3}{2} \left( \frac{\cos(\gamma')}{\cos(\gamma)} - 1 \right)$$

möglich, die elastische Verzerrung des Adsorbats zu bestimmen. Hierbei ist  $\gamma'$  der Winkel zwischen der [100] und [111] Gitterebene in verspanntem SiGe, wohingegen  $\gamma$  der Winkel zwischen der [100] und [111] Gitterebene für unverspanntes Silizium ist. Für  $\text{Si}_{0,68}\text{Ge}_{0,32}$  konnte somit eine Verzerrung von  $\delta = 1,9 \%$  ermittelt werden [4].

### Weiterführung

In Fortführung der bislang durchgeführten Untersuchungen sind die für die Eigenspannungsanalyse erreichbaren Grenzen der Ortsauflösung zu ermitteln. Des Weiteren sind die erreichbare Dehnungssensitivität und Tiefenauflösung abzuschätzen. Die angewandten Auswerterroutinen sind auf komplexere Kristallstrukturen und kompliziertere Verzerrungszustände zu erweitern. Hierbei bedarf es besonderer Kenntnis der jeweiligen Kristallstruktur und im Falle der Analyse metallischer Oberflächen verbesserter Routinen bei der Probenpräparation zur Minimierung oberflächennaher Kristalldefekte zur Gewährleistung optimaler Patternqualität.

### Literatur

- [1] A. J. Wilkinson, G. Meaden, D. J. Dingley, "High-resolution elastic strain measurement from electron backscatter diffraction patterns: New level of sensitivity", Ultramicroscopy 106, 2006
- [2] A. J. Wilkinson, "High resolution measurements of strain and tilt distributions in SiGe mesas using electron backscatter diffraction", Appl. Phys. Lett. 89, 2006
- [3] K. Z. Troost, P. van der Sluis, D. J. Gravesteyn, "Microscale elastic-strain determination by backscatter Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope", Appl. Phys. Lett. 62, 1993
- [4] M. Krause, A. Graff, F. Altmann, "Determination of residual stress in Silicon using electron backscatter diffraction", MicroNanoReliability Conference, Berlin, 2007

## Mechanical stress fields in solar-silicon optically evaluated by micro-Raman spectroscopy

Projekt: NW5

Projektleiter: S. Christiansen, F. Altmann

Projektbearbeiter:

M. Becker, G. Sarau, A. Berger, K. Erhold, F. Heyroth

### Introduction:

Micro( $\mu$ )-Raman spectroscopy is a method that is used recently in solid state physics to investigate mechanical stresses in semiconductor materials [1,2].  $\mu$ -Raman spectroscopy detects strains and stresses in crystals via an inelastic interaction of laser light with lattice vibrations (phonons). The method probes the material of interest non-destructively without requiring any complex sample preparations.  $\mu$ -Raman spectroscopy allows for a lateral resolution of the order of  $\sim 300\text{nm}$ – $1.5\mu\text{m}$  (depending on the wavelength of the exciting laser light) when focusing the incident light beam through optical elements (lenses) on the sample surface. Raman signals can be mapped and respective stress mappings can be determined [3]. Meanwhile, the determination of several stress-tensor components in crystals with diamond structure have already been shown [4,5]. But the stress/strain analysis has been carried out only for monocrystalline samples with known orientation. Similar stress-tensor determinations have not been carried out up to now for polycrystalline materials with diamond structure, e.g., polycrystalline silicon wafers for solar cells or thin film transistors [6] (TFTs) due to the fact that grain orientation variations make stress measurements increasingly difficult.

In our report we show that it is possible to measure several stress-tensor components with  $\mu$ -Raman spectroscopy in polycrystalline silicon within grains of arbitrary orientations with sufficient accuracy. A single measurement cycle provides the local determination of orientation and stress/strain tensor components when making use of polarized incident light and detection of the polarization of the scattered light. Examples of practical interest of polycrystalline photovoltaic silicon material are given. Stress measurements on polycrystalline solar cell material are of technological importance since mechanical stresses and electro-optical performance are interrelated as well as fracture of polycrystalline solar cells is already a problem in practice. This is true, especially since the thickness of the multicrystalline solar cell wafers will further shrink in future and thus the material will tend to be increasingly prone to fracture. This report shows how mechanical stresses in solar silicon can be detected by  $\mu$ -Raman spectroscopy and gives some recent results that are technologically important.

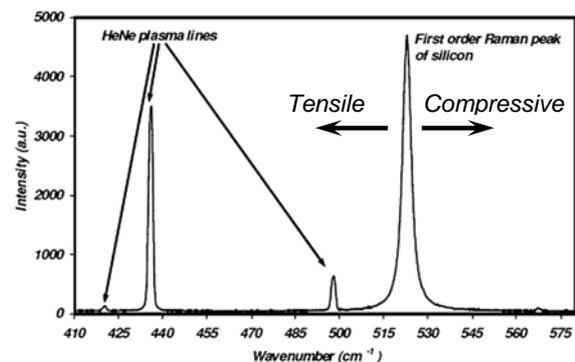
### Experiment:

#### $\mu$ -Raman spectroscopy setup

For the  $\mu$ -Raman spectroscopy measurements, a setup from *Jobin Yvon (LabRam HR 800)* equipped with a HeNe-laser (633 nm wavelength), an  $\text{Ar}^+$ -ion-Laser (514 nm and 488 nm) and a HeCd-Laser (325

nm) is used. The  $\lambda/2$ -plate and the analyzer are used to adjust the polarization direction of the incident- and Raman scattered light. Precise orientation- and stress measurements are possible with polarization dependent measurements. With a 1800 gr/mm and a 2400 gr/mm optical grating we are able to obtain a shift of Raman-bands of  $\sim 0.05\text{ cm}^{-1}$  (relative wavenumber).

A typical Raman-spectrum of silicon is shown in Figure 1. If stress is present in the sample, the silicon Raman peak changes position. Tensile stress results in a peak shift towards lower phonon frequencies (lower relative wavenumbers) whereas compressive stress results in a peak shift towards higher phonon frequencies (higher relative wavenumbers). The additional peaks are plasma lines from the respective laser. They are used as accurate references for the phonon frequency shift determination.

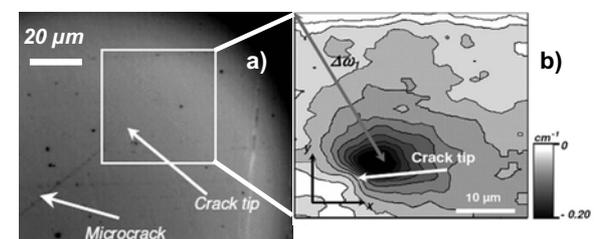


**Fig. 1:** Raman spectrum of silicon. In addition to the silicon Raman peak, the plasma lines of the HeNe laser are visible. The (physically defined) plasma line at  $\sim 433\text{ cm}^{-1}$  is used as a reference for accurate frequency shift measurements of the silicon peak.

### Examples:

#### The stress state at the tip of a microcrack

Figure 2a shows an optical micrograph of the surface of an arbitrarily oriented grain of a polycrystalline solar silicon wafer close to an edge. The grain contains a microcrack. The stress field at the tip of the micro crack is made visible by  $\mu$ -Raman spectroscopy (Figure 2b) and the stress tensor components can be calculated by the shift of the silicon Raman bands [7].

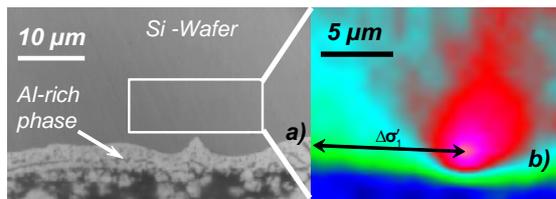


**Fig. 2:** a) Micrograph of the surface of a silicon grain containing a microcrack. b) Mapping of the Raman frequency shifts of one phonon mode close to the crack tip. From a detailed frequency shift analysis we obtain the stress tensor close to the crack tip (see grey arrow; stress state at the upper left corner is used as a reference). According to theory, the stresses close to the crack tip are tensile (positive sign):

$$\Delta\sigma = \begin{pmatrix} 57 \pm 12 & -7 \pm 3 & 0 \\ -7 \pm 3 & 54 \pm 11 & 0 \\ 0 & 0 & 19 \pm 4 \end{pmatrix} \text{ MPa}$$

### Stresses at the backsurface of solar cells

Silicon solar cells are provided with a highly p-doped layer ( $\sim 5 \mu\text{m}$  thick) at the backsurface to avoid surface recombination of charge carriers. This so called back surface field (BSF) increases the relative efficiency of a solar cell by  $\sim 10\%$ . The BSF is produced by alloying the Silicon at the backsurface with Aluminum. The resulting two phases consist of: 1) a Si-rich phase with  $\sim 0.1\%$  Al content that is necessary for the high p-doping. 2) an Al-rich phase underneath the Si-rich phase. Unfortunately, the interface between the two phases is rough on the  $\mu\text{m}$  scale (Figure 3a) and during the alloying process high stresses locally occur at protrusions (Figure 3b). Mechanical instabilities of the solar cells arise due to these stress fields.

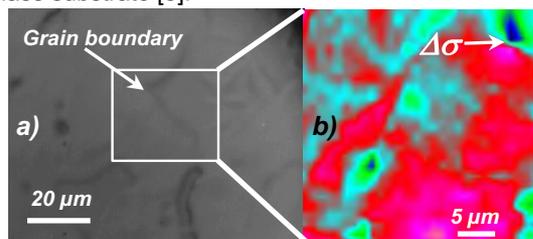


**Fig. 3:** a) Micrograph of the backsurface of a silicon solar cell (cross section). The Al-rich phase is visible as a bright stripe of inhomogeneous shape underneath the silicon wafer. b) Mapping of the Raman frequency shifts of one phonon mode close to a protrusion (white rectangle in a). Compressive stresses in the Si-wafer occur close to this protrusion:

$$\Delta\sigma = \begin{pmatrix} -46 \pm 9 & -11 \pm 3 & 0 \\ -11 \pm 3 & -65 \pm 12 & 0 \\ 0 & 0 & -28 \pm 5 \end{pmatrix} \text{MPa}$$

### Stresses in silicon-thin film solar cells

Silicon-thin film solar cells on glass substrates have a thickness of a few micrometers (compared to a few  $100\mu\text{m}$  for bulk wafer solar cells). The costs for the material are therefore much lower than for standard wafer based silicon solar cells. However, silicon-thin film solar cells have some disadvantages. On the one hand, they are less efficient than the wafer based cells. On the other hand they are much more prone to fracture of the silicon layer due to their reduced thickness. As the thin multi crystalline silicon layer already possesses locations where high internal stresses, or stress-gradients, occur, the silicon layer might easily break if additional external load (mechanical or chemical) is applied to the cell. The locations of high internal stresses can be detected and analyzed by  $\mu$ -Raman spectroscopy. Figure 4 shows an example of such a stress analysis. In this case, the thin multicrystalline silicon layer was produced by laser crystallization of an amorphous silicon layer that was deposited on a glass substrate [8].



**Fig. 4:** a) Micrograph of the surface of a laser crystallized thin film silicon solar cell. Some grain boundaries are visible. b) Mapping of the Raman frequency shifts of one

phonon mode within the marked area in a) (white rectangle). The Raman mapping reveals a region with a stress gradient of  $\Delta\sigma \sim 800 \text{MPa}$  (averaged) within less than  $5 \mu\text{m}$ .

### Conclusions and Outlook:

$\mu$ -Raman spectroscopy serves as an extremely valuable fast and non-destructive tool for the analysis of solar silicon material.  $\mu$ -Raman provides information about the material, such as the *mechanical stress state, grain orientations or dopant concentrations in highly doped regions* (not discussed in this report) using just one measurement cycle.

However, there is still need for some improvements and further developments. One direction of improvement is targeted towards even faster acquisition times for large stress mappings that are needed for routine industrial applicability. With new and fast CCDs as well as parallel instead of serial signal detection, the acquisition of a large stress map with good spatial resolution might be possible within 1 Minute. Together with HORIBA Jobin Yvon and some of global players (e.g. Q-cells, CSG Solar AG, SchottSolar, Solar World and some more) in the silicon solar cell business we try to reach this goal making Raman spectroscopy ready for industrial application. The funding is given by the BMU in the framework of the SOLARFOCUS project and will be given by the EU in the framework of the HIGH-EF project that has been selected for a 3Years funding starting in 01/2008.

Improving the lateral resolution of Raman spectroscopy (from several hundred nanometers today towards less than  $50 \text{nm}$  in future) is another task that has to be addressed, to apply Raman spectroscopy also in the microelectronic industry as a reliable measurement tool. One approach to achieve a lateral resolution on the nm-scale is Tip-Enhanced-Raman-Spectroscopy (TERS), where the electric field enhancement close to a sharp ( $\sim 10 \text{nm}$  tip radii) metal coated tip is used to generate Raman signals in the sample underneath. Collaborations with companies and institutes such as QUIMONDA and the EMPA (Thun, Switzerland) already exist to optimize TERS for solid state spectroscopy.

### References:

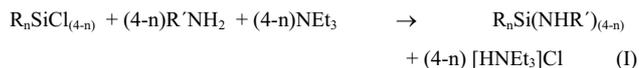
- [1] I. De Wolf, H. E. Maes, and S. K. Jones, J. Appl. Phys. **79**, 7148 (1996)
- [2] I. De Wolf, J. Raman Spectrosc. **30**, 877 (1999)
- [3] B. Dietrich and K. F. Dombrowski, J. Raman Spectrosc. **30**, 893 (1999)
- [4] E. Bonera, M. Fanciulli, and D. N. Batchelder, J. Appl. Phys. **94**, 2729 (2003)
- [5] P. Puech, S. Pinel, R. G. Jasinevicius, and P. S. Pizani, J. Appl. Phys. **88**, 4582 (2000)
- [6] S. D. Brotherton, J. R. Ayres, M. J. Edwards, C. A. Fisher, C. Glaister, J. P. Gowers, D. J. McCulloch, and M. Trainor, Thin Solid Films **337**, 188 (1999)
- [7] M. Becker, H. Scheel, S. Christiansen, H. P. Strunk, J. Appl. Phys. **101**, 063531 (2007)
- [8] G. Andr a, A. Bochmann, F. Falk, A. Gawlik, E. Ose, J. Plentz, 21st Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf., 972 (2006)

## Synthesis, characterization and optical properties of III-V nitride semi-conducting nanopowders synthesized by a new non-aqueous sol-gel approach

Projekt: NW6  
 Projektleiter: K. Merzweiler  
 Projektbearbeiter: A. Mane

### Einführung

Ziel des vorliegenden Projektes ist die Synthese von nanodispersen III-V-Halbleitern ausgehend von molekularen Precursor-Verbindungen. Den Schwerpunkt der gegenwärtigen Arbeiten bilden Gallium- und Indiumderivate, die di- und trifunktionelle Silylamide als Bausteine enthalten. Derivate der Silylamide sind von Interesse, da Silicium-Stickstoff-Bindungen im Vergleich zu Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen schwächer und dadurch thermisch leichter zu spalten sind. Dies könnte dazu führen, dass die von entsprechenden Silylamiden abgeleiteten Gallium- und Indiumverbindungen bereits bei relativ niedrigen Temperaturen zu GaN und InN abgebaut werden könnten. Die für die Synthese der Precursor-Verbindungen erforderlichen Silylamino Liganden  $R_2Si(NR')_2$  und  $RSi(NHR')_3$  erfolgt nach Standardverfahren durch die Umsetzung entsprechender Dichlorsilane  $R_2SiCl_2$  bzw. Trichlorsilane  $RSiCl_3$  mit primären Aminen  $R'NH_2$  in Gegenwart von Triethylamin oder mit Lithiumamiden  $R'NHLi$ .



Im nachfolgenden Schritt werden die Aminosilane mit n-BuLi in die entsprechenden Amide überführt und anschließend mit  $GaCl_3$  bzw.  $InCl_3$  umgesetzt.



### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.  $Me_2Si(NHPh)_2$  und  $PhSi(NHPh)_3$  wurden nach Standardverfahren synthetisiert.

Die Einkristallstrukturuntersuchungen wurden mit einem STOE IPDS-Flächendetektorsystem bei 220 K durchgeführt.

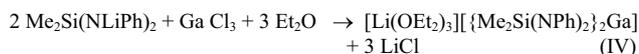
### Ergebnisse und Diskussion

Für die Umsetzung der nach Gl. (III) dargestellten Silylamide mit  $ECl_3$  ( $E = Ga, In$ ) ist eine sorgfältige Optimierung der Reaktionsbedingungen erforderlich um gut isolierbare Produkte zu erhalten.

Als zweckmäßig erweist sich die Umsetzungen der Reaktionspartner in einem n-Hexan/Diethylether-Gemisch bei  $-40^\circ C$ . Unter diesen Umständen fallen die Produkte zusammen mit dem als Nebenprodukt gebildeten LiCl aus und lassen sich anschließend vom LiCl durch Extraktion mit Toluol abtrennen.

Im Einzelnen konnten bisher folgende Ergebnisse erzielt werden:

1. Durch Umsetzung von  $GaCl_3$  mit  $Me_2Si(NLiPh)_2$  im Molverhältnis 1:2 (in n-Hexan/Diethylether als Lösungsmittel) entsteht  $[Li(OEt_2)_3][\{Me_2Si(NPh)_2\}_2Ga]$  **1** unter Eliminierung von LiCl.



**1** ist ionisch aufgebaut und besteht aus  $[Li(OEt_2)_3]^+$ -Kationen und  $[\{Me_2Si(NPh)_2\}_2Ga]^-$ -Anionen. In den  $[\{Me_2Si(NPh)_2\}_2Ga]^-$ -Anionen (Abb. 1) wird das Galliumatom chelatisierend von zwei  $Me_2Si(NPh)_2$ -Einheiten koordiniert. Das Galliumatom wird so durch vier Stickstoffatome verzerrt tetraedrisch koordiniert und bildet das Zentrum eines spirocyclischen  $GaN_4Si_2$ -Gerüsts.

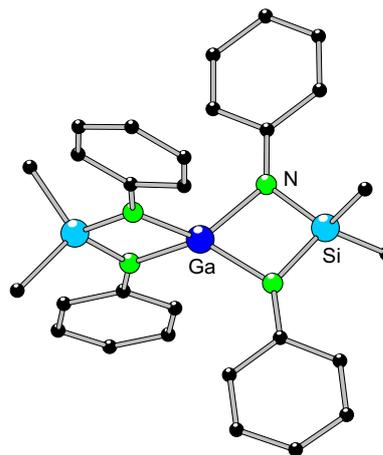
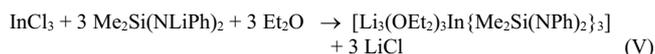


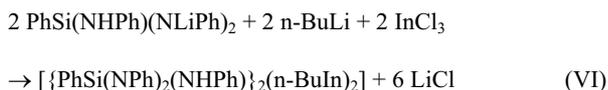
Abbildung 1. Struktur des  $[\{Me_2Si(NPh)_2\}_2Ga]^-$ -Anions im Kristall (ohne H-Atome).

2. Analog zur Synthese von **1** kann auch  $InCl_3$  mit  $Me_2Si(NLiPh)_2$  in einem n-Hexan/Diethylether-Gemisch umgesetzt werden.  $InCl_3$  reagiert dabei mit drei Äquivalenten  $Me_2Si(NLiPh)_2$  zu  $[Li_3(OEt_2)_3In\{Me_2Si(NPh)_2\}_3]$  (**2**).

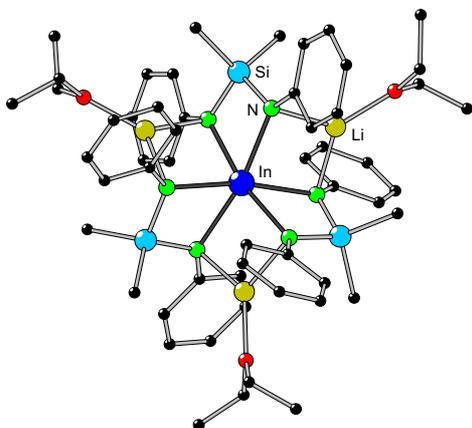


**2** (Abb. 2) enthält eine zentrale  $[In\{Me_2Si(NPh)_2\}_3]^{3-}$ -Einheit, in der das Indiumatom von drei chelatisierenden  $Me_2Si(NPh)_2$ -Einheiten umgeben ist und dadurch eine verzerrt oktaedrische Koordination durch sechs Stickstoffatome besitzt. Im Gegensatz zu **1** stehen nun auch die Lithiumkationen in direktem Kontakt mit den Silylamid-Einheiten. Die drei  $Li^+$ -Kationen sind praktisch coplanar zu den Si-Atomen angeordnet und an jeweils zwei Stickstoffatome benachbarter  $Me_2Si(NPh)_2$ -Einheiten koordiniert. Zusätzlich ist jedes Lithiumatom an ein Diethylethermolekül gebunden.

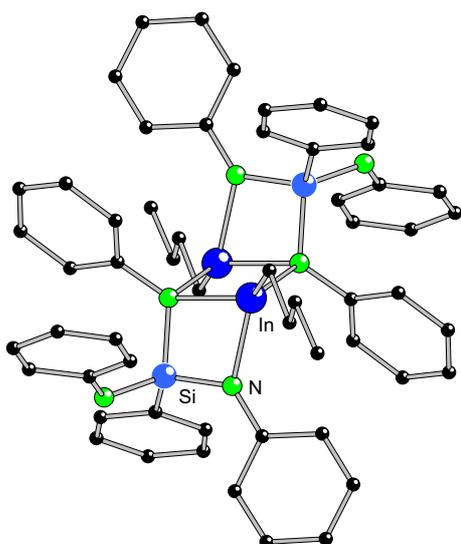
3. Setzt man  $PhSi(NHPh)_3$  mit n-BuLi im stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 in Hexan um, so wird die zweifach lithiierte Stufe  $PhSi(NLiPh)_2(NHPh)$  bereits nach relativ kurzen Reaktionszeiten erhalten, während das dreifach lithiierte Produkt erst nach längerem Erhitzen unter Rückfluss entsteht. Bricht man die Umsetzung von  $PhSi(NHPh)_3$  mit drei Äquivalenten n-BuLi nach ca. 2 h Reaktionszeit ab, so erhält man ein Reaktionsgemisch, das aus  $PhSi(NLiPh)_2(NHPh)$  und unumgesetzten n-BuLi besteht. In einer anschließenden Umsetzung des  $PhSi(NLiPh)_2(NHPh)/n-BuLi$ -Gemisches mit  $InCl_3$  wird  $[\{PhSi(NPh)_2(NHPh)\}_2(n-BuIn)_2]$  (**3**) erhalten.



**3** (Abb. 3) besteht aus zwei n-BuIn-Fragmenten, die über zwei  $\{(\text{PhNH})(\text{PhN})_2\text{Si}\}$ -Einheiten miteinander verknüpft sind. In den  $\{(\text{PhNH})(\text{PhN})_2\text{Si}\}$ -Einheiten sind jeweils zwei Stickstoffatome von NPh-Gruppen an der Koordination an Indium beteiligt. Dadurch ergibt sich an beiden Indiumatomen die Ausbildung eines viergliedrigen  $\text{SiN}_2\text{In}$ -Chelattrings. Darüber hinaus agiert eine der beiden NPh-Gruppen als  $\mu_2$ -verbrückender Ligand, so dass ein  $\text{In}_2\text{N}_2$ -Vierring im Zentrum des Moleküls resultiert. Der  $\text{In}_2\text{N}_2$ -Vierring ist planar und besitzt kristallographische  $\bar{1}$ -Symmetrie. Für die Indiumatome resultiert eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre, die aus einer n-Butylgruppe und drei NPh-Einheiten besteht. Die an Indium gebundenen Butylgruppen und die an Stickstoff gebundenen Phenylgruppen sind jeweils *trans*-ständig zur Ebene des  $\text{In}_2\text{N}_2$ -Vierrings angeordnet.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von  $[\text{Li}_3(\text{OEt})_3\text{In}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]$  im Kristall (ohne H-Atome).



**Abbildung 3.** Molekülstruktur von  $[\{\text{PhSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPh})\}_2(\text{n-BuIn})_2]$  im Kristall (ohne H-Atome).

## Weiterführung

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen sind folgende Arbeiten geplant:

**1.** Studium des thermischen Abbaus von  $[\text{Li}(\text{OEt})_3][\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_2\text{Ga}]$  (**1**),  $[\text{Li}_3(\text{OEt})_3\text{In}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}_3]$  (**2**) und  $[\{\text{PhSi}(\text{NPh})_2(\text{NHPh})\}_2(\text{n-BuIn})_2]$  (**3**) als Modellverbindungen, um geeignete Bedingungen zur Bildung von nanodispersen GaN bzw. InN zu finden. Dazu sind neben DTG/DTA-Untersuchungen (in Kooperation mit H.-P. Abicht/L. Jäger, Projekt ON1) an den reinen Phasen auch Thermolysen in hochsiedenden Lösungsmitteln (Xylol, etc.) erforderlich.

Sofern bereits diese Arbeiten zu GaN- und InN-Nanopulvern führen sollten, können die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen III/V-Halbleiterpartikel (in Kooperation mit N. Pinna, Aveiro) untersucht werden.

**2.** Unabhängig davon ist die Fortsetzung der Arbeiten zur Synthese von Ga- und In-Verbindungen, die offenkettige polyfunktionelle Siylamide als Bausteine enthalten, vorgesehen. Dabei soll geklärt, wie sich die Substituenten R und R' in den  $\text{R}_n\text{Si}(\text{NR}')_{(4-n)}$ -Fragmenten auf die strukturellen und thermischen Eigenschaften der davon ableiteten Ga- und In-Derivate auswirken. Darüber hinaus sind Untersuchungen zur Verwendung von cyclischen Silazanen  $[\text{R}_2\text{Si}(\text{NHR}')_n]$  als Synthesebausteine für molekulare GaN- und InN-Precursoren vorgesehen.

### 5.3 Oxidische Nanostrukturen (ON)

- ON1 Herstellung, Charakterisierung und Anwendung nanoskaliger Mischkristallpulver des Typs  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$
- ON2 Einfluß von Dimensions- und Mikrostruktureffekten auf die nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften von nanoskaligen Ferroelektrika
- ON3 Struktur und Dynamik von Nanoteilchen in oxidischen Gläsern: EXAFS-Spektroskopie und Theorie
- ON4 Atomare Struktur und nanoskopische Strukturbildung ferroelektrischer Domänen in ultradünnen  $\text{BaTiO}_3$  - Schichten

**Präparation, Charakterisierung und Anwendung nanoskaliger Mischkristallpulver des Typs BaTi<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>O<sub>3</sub> und daraus hergestellter Keramik**

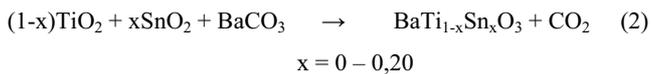
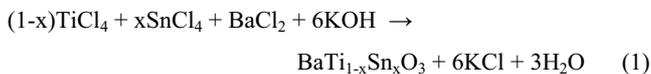
Projekt: ON1  
 Projektleiter: L. Jäger, H.-P. Abicht  
 Projektbearbeiter: R. Köferstein, M. Zenkner

**Einführung**

Keramiken auf der stofflichen Basis von BaTiO<sub>3</sub> (BT) sind viel genutzte Funktionskeramiken mit einem breiten Anwendungsfeld in der Hochtechnologie. Ihre Eigenschaften können in vielfältiger Weise durch chemische Modifizierung „maßgeschneidert“ werden. So zeigen feste Lösungen des Typs BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTS-x) interessante dielektrische und elektromechanische Eigenschaften. Dem allgemeinen Trend zur Miniaturisierung von Bauteilen und der Dünnschichttechnik folgend, müssen heute feinste Pulver dargestellt und verarbeitet werden, wie sie durch die häufig angewandte Mischoxid-Methode (MO) nicht geliefert werden können. Darüber hinaus müssen die Kerneigenschaften möglichst unverändert auf die finale Keramik übertragen werden, was eine Modifizierung der bekannten Sintermethoden erfordert. Hier wurde BaGeO<sub>3</sub> (BG) als Sinterhilfsmittel zur Erniedrigung der Sintertemperatur unter weitgehender Unterdrückung des Kornwachstums verwendet.

**Ergebnisse und Diskussion  
 Synthese der Pulver**

Im Rahmen des Projektes wurden BT, BTS-x (x = 0 – 0,20) und BaTi<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (BTSG-x-y x = 0 – 0,10, y = 0 – 0,05) nach einer Sol-Gel-Methode (SG) durch alkalische Hydrolyse der Elementhalogenide in Wasser als Lösungsmittel dargestellt (Glg. 1) [1]. Als Referenz zur Charakterisierung der Pulver dienten nach der Mischoxid-Methode dargestellte Versätze gleicher Zusammensetzung (Glg. 2).



Im Gegensatz zur Mischoxid-Methode, die Pulver mit einer Partikelgröße um 500 nm mit unregelmäßiger Korngestalt liefert, werden bei der beschriebenen SG-Methode monomodale Pulver mit annähernd runden Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 80 bis 200 nm erhalten. Dabei kann der Durchmesser der Partikel durch partiellen Ersatz des Lösungsmittels (H<sub>2</sub>O) durch Methanol, Ethanol (höhere Alkohole ungeeignet) in den Bereich um 100 nm verschoben werden. Die Kristallitgröße wird von der Variation der Lösungsmittels kaum beeinflusst. Die Partikel selbst bestehen aus agglomerierten, annähernd kubischen Kristalliten mit einem Durchmesser je nach Reaktionsführung zwischen 10 und 50 nm (Abb. 1).

Üblicherweise werden die Pulver nach der Synthese bis zur Neutralität der Waschlösung mit Wasser gewaschen. Wird anstelle von H<sub>2</sub>O eine halbkonzentrierte NH<sub>3</sub>-Lösung (alkalisches Milieu) verwendet, kommt es zur Aufladung und damit zur Abstoßung der Teilchen untereinander (Verschiebung des Zetapotentials), was in einer geringeren Agglomeration zum Ausdruck kommt.

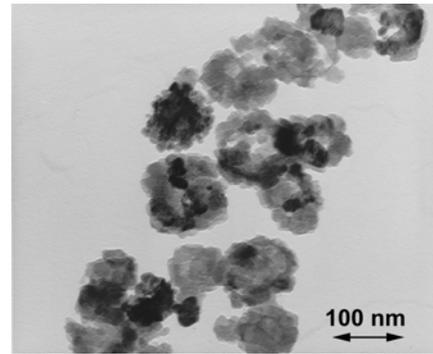
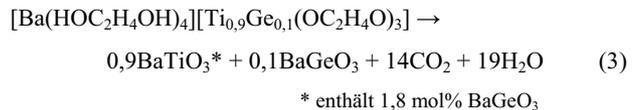


Abbildung 1. TEM-Aufnahme eines BTS-0,05-Pulvers (SG).

Zur Darstellung von feinteiligem BS und BTS [5] sowie mit BaGeO<sub>3</sub> dotierten BT-Pulvern mit einer Partikelgröße um 50 nm (Kristallite um 40 nm) wurden Barium-Zinn-, mischkristalline Barium-Titan-Zinn- bzw. Barium-Titan-Germanium-1,2-Ethandiolato-Komplexe des Typs [Ba(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>4</sub>][E(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>] (E = Ti, Sn, Ge) einer zweistufigen Thermolyse bis 700 °C unterzogen (Glg. 3) [2,6,7,8]. Die Thermolyse verläuft über eine Zwischenphase, wie für die Zersetzung des Barium-Titan-Precursors im Detail gezeigt werden konnte [3,4].



**Sinteraktivität**

Im Vergleich zu den Pulvern der Mischoxid-Methode zeigen die nach der SG-Methode dargestellten aufgrund ihrer geringen Teilchengröße eine deutlich höhere Sinteraktivität, so dass hohe Schrumpfgeschwindigkeiten (Dilatometrie) bzw. maximale Sinterdichten bereits um 1200 °C erreicht werden (Abb. 2). Die Pulverdiffraktogramme der bei 1100 °C (Haltezeit 1 Stunde) behandelten BTS-0,025- bis BTS-0,02-Pulver (MO, SG) zeigen neben tetragonalem BT auch Bariumstannat (BS). Der Vergleich der Intensitäten der 110-Reflexe - zeigt entsprechend der veränderten Reaktivitäten für die SG-Produkte einen deutlich höheren Einbau von Bariumstannat.

Im System BT/BG werden bis zu 1,8 mol% BG in das BT-Gitter eingebaut. Bei Zusatz von bis zu 1,8 mol% BG zu BTS-0,05 zeigen entsprechende Grünlinge kein verändertes Sinterverhalten. Der Zusatz von weiterem BG (insgesamt 2 mol% führt jedoch zu einer deutlichen Erhöhung der Sinteraktivität, wobei maximale Keramikdichten bereits bei 1050 °C erreicht werden, ohne dass eine Flüssigphase gebildet wird (Abb. 2).

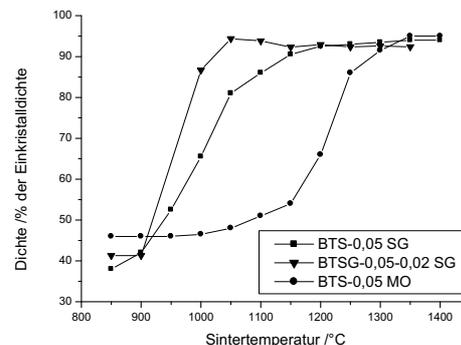


Abbildung 2. Sinteraktivität von BTS-0,05 nach der SG und der MO-Methode sowie BTSG-0,05-0,02 (SG), Haltezeit 1 Stunde.

Darüber hinaus hat die strenge Einhaltung eines alkalischen Milieus während der Aufarbeitung der Pulver und der damit verbundenen verminderten Agglomeration der Teilchen ebenfalls einen Einfluss auf die Sinteraktivität (Abb. 3).

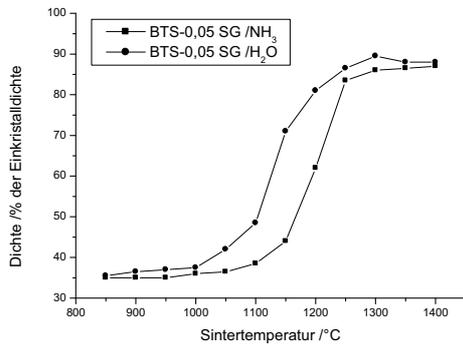


Abbildung 3. Sinteraktivität BTS-0,05 mit H<sub>2</sub>O bzw. NH<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, Haltezeit 1 Stunde.

### Gefüge der Keramik

Im Vergleich zu den aus MO-Pulvern hergestellten Keramiken erreichen solche aus SG-Pulvern bei tieferen Temperaturen ihre maximale Sinterdichte, was ein homogeneres Gefüge mit Korngrößen um 1 µm ergibt (Abb. 4). Durch Anwendung eines Zwei-Stufen Sinterregime konnten BTS-0,05 Keramiken mit Korngrößen << 1 µm erhalten werden. Im Temperaturbereich, der ein Festphasensintern erlaubt, wird kein anormales Kornwachstum beobachtet.

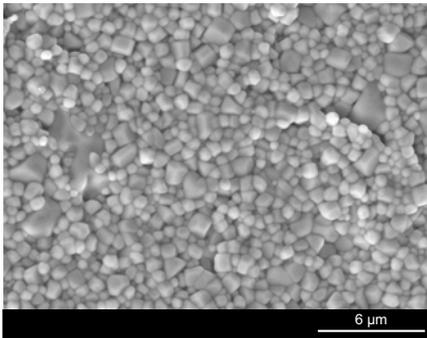


Abbildung 4. BTS-0,05-0,05, T<sub>s</sub> = 1100 °C, ρ<sub>rel</sub> = 96 % (SG) Körner: 0,5 – 1,3 µm.

### Kubisch-tetragonaler Phasenübergang

Der kubisch-tetragonale Phasenübergang für BT, BTS-x, BTSG-x-y wurde mittels Differentialthermoanalyse, Dilatometrie, und dielektrische Messungen charakterisiert. Im Vergleich zu BT wird in der Reihe BT, BTS-x, BTSG-x-y der paraelektrisch-ferroelektrische Phasenübergang nach tieferen Temperaturen verschoben und gleichzeitig das Maximum der Dielektrizität verschmiert (Abb. 5), wie es für Anwendungen wünschenswert ist, um über einen breiten Temperaturbereich annähernd konstante dielektrische Eigenschaften zu erhalten.

### Weiterführung im laufenden Förderzeitraum

#### Modifizierung der Pulver

Ausgehend von den Erfahrungen zum Einbau von Dotierungen in Pulver nach der SG-Methode bei relativ tiefen Temperaturen sollen Versuche zur Lanthan-Dotierung

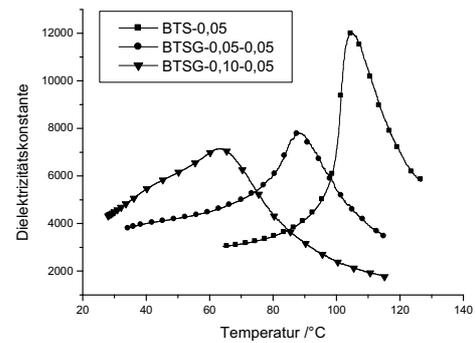


Abbildung 5. Paraelektrisch-ferroelektrischer Phasenübergang für BTS-x und BTSG-x-y (SG).

durchgeführt werden, um entsprechend elektrisch leitfähige Keramiken zu erhalten.

Aufgrund der Tatsache, dass mit abnehmender Korngröße in den Keramiken die dielektrischen Eigenschaften schlechter werden, soll versucht werden, diese Eigenschaften durch Texturierung zu optimieren.

Dazu ist es notwendig, Pulver zunächst von BT und dann auch von BTS-x mit nadelförmigen Kristallen (Partikeln) zu synthetisieren, um zunächst Grünlinge und dann entsprechende Keramiken („Nano-Texturierung“) mit richtungsabhängigen Eigenschaften herzustellen.

#### Modifizierung der Sinterbedingungen

Grünlinge, die aus Pulvern der MO bzw. der SG-Methode dargestellt wurden, können generell nicht nach gleichen Sintermethoden behandelt werden. Es ist eine Herausforderung, die in den Pulvern vorgegebenen Eigenschaften (Korngröße und Form) auf die Keramik zu übertragen. Hier sollen spezielle Sinterverfahren im Temperaturbereich des Festphasensinterns zum Einsatz kommen. Geeignete Mittel könnten Sinteradditive (z.B. BaGeO<sub>3</sub>) sein, die ein Gleiten der Partikel entsprechend einer Vorzugsrichtung und eine hohe Verdichtung im Festphasensinterbereich erlauben. Darüber hinaus sollen Zweistufensintern und Sparkplasmasintern zum Einsatz kommen.

### Literatur

- [1] M. Zenkner, L. Jäger, R. Köferstein, H.-P. Abicht: „Synthesis and characterization of nanoscaled Ba(Ti<sub>1-x</sub>ySn<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> powders and corresponding ceramics“ *Solid State Sci.* in press.
- [2] R. Köferstein, L. Jäger, M. Zenkner, H.-P. Abicht: „A barium germanium 1,2-ethanediolato complex as precursor for barium metagermanate“ *Thermochim. Acta* **2007**, 457, 55 – 63.
- [3] V. Ischenko, E. Pippel, R. Köferstein, H.-P. Abicht, J. Woltersdorf: „Barium titanate via thermal decomposition of Ba,Ti-precursor complexes: The nature of intermediate phases“ *Solid State Sci.* **2007**, 9, 21 – 26.
- [4] V. Ischenko, J. Woltersdorf, E. Pippel, R. Köferstein, H.-P. Abicht: „Formation of metastable calcite-type barium carbonate during low temperature decomposition of (Ba,Ti)-precursor complexes“ *Solid State Sci.* **2007**, 9, 303 – 309.
- [5] R. Köferstein, H.-P. Abicht, J. Woltersdorf, E. Pippel, „Phase evolution of a barium tin 1,2-ethanediolato complex to barium stannate during thermal decomposition“ *Thermochim. Acta* **2006**, 441, 176 – 183.
- [6] R. Köferstein, L. Jäger, M. Zenkner, H.-P. Abicht „Preparation and sintering behaviour of a fine grain BaTiO<sub>3</sub> powder containing 10 mol% BaGeO<sub>3</sub>“ *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 832 – 838.
- [7] R. Köferstein, L. Jäger, M. Zenkner, T. Müller, H.-P. Abicht „Shrinkage mechanism and phase evolution of fine-grain BaTiO<sub>3</sub> powder compacts containing 10 mol% BaGeO<sub>3</sub> prepared via a precursor route“ *J. Mater. Sci.* in submitted.

## Einfluß von Dimensions- und Mikrostruktureffekten auf die nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften von nanoskaligen Ferroelektrika

Projekt: ON 2  
 Projektleiter: M. Diestelhorst, H. Beige (Physik)  
 D. Hesse, M. Alexe (MPI)  
 Projektbearbeiter: K. Barz und L. Geske

### Teil 1: Herstellung und strukturelle Charakterisierung

Defekte und Domänen haben einen starken Einfluss auf die Eigenschaften von dünnen ferroelektrischen Filmen. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, muss die Dichte dieser Merkmale gezielt verändert werden. Das ist durch die Variation der Schichtdicke in begrenztem Umfang möglich. Eine größere Vielfalt an verschiedenen Defekt- und Domänenzuständen kann durch die Verwendung von zwei Lagen mit leicht voneinander verschiedenen Gitterparametern erreicht werden. An der entstandenen Grenzschicht zwischen diesen Lagen bilden sich zusätzliche Defekte. Die verschiedenen Spannungszustände der Lagen bestimmen die Bildung von Domänen. Auf diese Weise kann die Defektdichte und Domänenverteilung durch die Dicke und Reihenfolge der einzelnen Lagen und durch die Gesamtdicke des Films variiert werden.

### Experimenteller Teil

**Herstellung:** Gepulste Laserabscheidung (Pulsed Laser Deposition, PLD) wurde zur Herstellung einkristalliner epitaktischer  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -Filme (PZT) verwendet. Als Substrat dienten (001)-orientierte  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristalle die unter einem Winkel von  $0,1^\circ$  geschnitten sind. Eine zwischen dem Substrat und dem PZT-Film aufgewachsene  $\text{SrRuO}_3$ -Lage diente als Bodenelektrode. Auf die Oberfläche des Filmes wurden Pt-Elektroden aufgesputtert. Polykristalline  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Filme wurden mit Hilfe von chemischer Lösungsabscheidung (Chemical Solution Deposition, CSD) auf Si aufgebracht und durch schnelles Heizen auskristallisiert.

**Strukturelle Charakterisierung:** TEM-Aufnahmen wurden an Querschnittsproben bei einer Beschleunigungsspannung von 200 keV aufgenommen. (Phillips CM20T).

**Elektrische Charakterisierung:** Ferroelektrische Hysteresekurven (Aixxact TF Analyzer) wurden bei 1 kHz und dielektrische Messungen (HP4194A Impedance Analyzer) bei 100 kHz und einer Anregungsspannung von 0.1 V aufgenommen.

### Ergebnisse und Diskussion

Beim Wachstum der Filme auf dem Substrat kommt es auf Grund der verschiedenen Gitterkonstanten zu mechanischen Spannungen, die ab einer kritischen Filmdicke zur Bildung von Defekten führen, die den Film wieder entspannen. Als Maß für den Unterschied der Gitterkonstanten wird die Fehlpassung verwendet. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur treten weitere Spannungen auf, die unterhalb der Curietemperatur  $T_C$  durch die Bildung einer a-c-Domänenstruktur kompensiert werden. Es wurden Filme aus  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  (PZT20/80) und  $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$  (PZT40/60) hergestellt, da deren Gitterkonstanten die kleinste Fehlpassung zum Substrat besitzen. Bei sorgfältiger Kontrolle der Wachstumsparameter ist es möglich, 100 nm dickes PZT20/80 ohne ausgehende Defekte herzustellen (Abb. 1a), während sehr große Dicken

zur Entstehung von Defekten und Domänen führen (Abb. 1b).

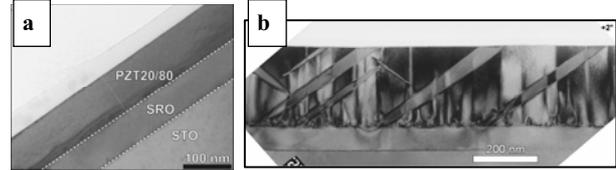


Abb. 1: a) Defektfreies und b) defektreiches PZT20/80

Die Fehlpassung des PZT40/60 ist dagegen bereits so groß, dass nur defektreiche Filme hergestellt werden können (Abb. 2).

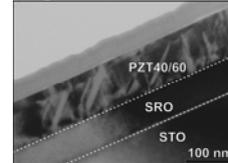


Abb. 2: Defektreiches PZT40/60

Durch Kombination dieser Lagen lassen sich zweilagige Filme mit unterschiedlichen Strukturen herstellen. Bei Verwendung des PZT20/80 als Bodenlage enthält diese kaum Defekte. Erst an der Grenzfläche zum PZT40/60 treten durch die größere Fehlpassung Defekte auf (Abb. 3a). Wird das PZT40/60 als Bodenlage verwendet, entstehen bereits hier zahlreiche Defekte, die sich bis zur Oberfläche fortsetzen (Abb. 3b).

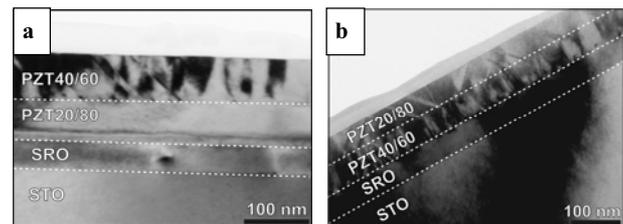


Abb. 3: Zweilagige Filme mit a) defektarmer PZT20/80- und b) defektreicher PZT40/60-Bodenlage

Die unterschiedlichen Strukturen der Filme verursachen stark verschiedene elektrische Eigenschaften. Die Verwendung einer defektreichen Bodenlage führt zu einer hohen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  (Abb. 4a), während eine defektarmer Bodenlage eine große remanente Polarisation  $P_{\text{rem}}$  verursacht (Abb. 4b).

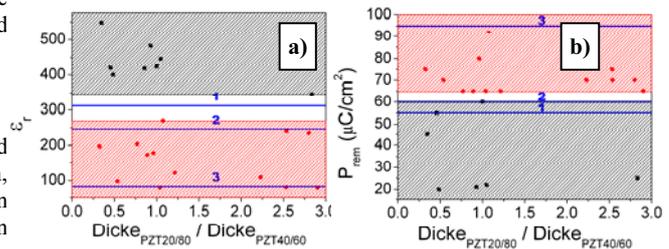


Abb. 4: a) Dielektrizitätskonstante und b) remanente Polarisation von (1) PZT40/60, (2) defektreichem PZT20/80, (3) defektfreiem PZT20/80, (●) Filmen mit PZT20/80-Bodenlage und (●) mit PZT40/60-Bodenlage

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnten die durch die unterschiedlichen Defektzustände in den verschiedenen Lagen verursachten Spannungen sein. Zugspannungen führen zu einem Ansteigen von  $\epsilon_r$  und einem Absinken von  $P_{\text{rem}}$ , während

Druckspannungen das Gegenteil bewirken. Eine weitere Folge von Zugspannungen ist die Bildung einer a-c Domänenstruktur, die auch  $\epsilon_r$  und  $P_{rem}$  beeinflusst. Durch die elektrostatische Kopplung der beiden Lagen stellt sich ein Gleichgewichtswert ein.

Ein direkter Einfluss der Grenzflächen zu den Elektroden und zwischen den PZT-Schichten sind geladene Fallen, deren Ladung einen signifikanten Beitrag zum gemessenen  $\epsilon_r$  liefert.

## Teil 2: Nichtlineare Charakterisierung

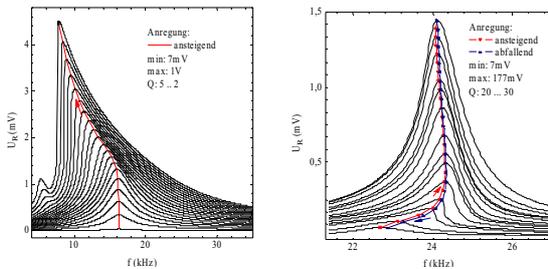
Zur Charakterisierung der nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften werden die im ersten Teil beschriebenen Proben als Kapazität im Serienschwingkreis betrieben. Hauptsächlich wird dabei die Resonanzfrequenzverschiebung des Schwingkreises in Abhängigkeit der Anregungsspannung untersucht. Diese Abhängigkeit lässt sich in einer so genannten Amplituden-Frequenz-Charakteristik des Systems darstellen (siehe Abbildung 5). Nimmt man zunächst eine einfache Duffingsche Differentialgleichung als nichtlineare Bewegungsgleichung an, so ist der Verlauf der Frequenzverschiebung nur durch die Kapazität und die Verluste der Probe bestimmt. Durch Vergleich mit Ergebnissen aus der Theorie der nichtlinearen Schwingungen und den dort entwickelten Methoden der Störungsrechnung, können dynamische dielektrische Effekte in den Proben nachgewiesen und analysiert werden.

## Experimenteller Teil

Zur schrittweisen Aufnahme von Resonanzkurven unter Erhöhung der Anregungsspannung wurde ein automatisiertes Messprogramm erstellt. Die Software erlaubt unter anderem: eine flexible Programmierung der Variationsschritte der Anregungsamplitude, die Erfassung der Kapazität im Verlauf der Messung und eine Wobbelung der Anregungsspannung mit auf- und absteigender Frequenz. Außerdem ist somit eine hohe Reproduzierbarkeit für eine systematische Untersuchung gewährleistet. Die Resonanz- und Phasenkurven werden mit einem Lock-In Verstärker (SR850) aufgenommen. Kapazitätsmessungen werden mit einer LCR Messbrücke (HP4284A) durchgeführt. Weiter sind im Messplatz eingesetzt: HP44478B Messstellenumschalter, HP3325 und HP33120A Funktionsgeneratoren, ein Tabor 9200 Breitbandverstärker sowie ein Agilent 89410A Signalanalysator und ein digitales Speicheroszilloskop Nicolet Pro30. Die LCR Messbrücke wird außerdem zur Aufnahme von Kapazitäts-Spannungs-Kurven (CV-Messung) verwendet. Dazu wurde ebenfalls eine Software entwickelt, die neben kontinuierlicher Gleichspannungsvariation auch gepulste CV-Messungen ermöglicht.

## Ergebnisse und Diskussion

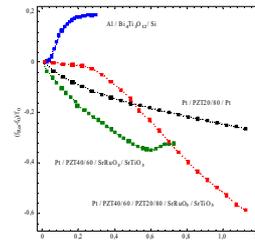
Die Resonanzfrequenzverschiebung der Proben ist an mehreren



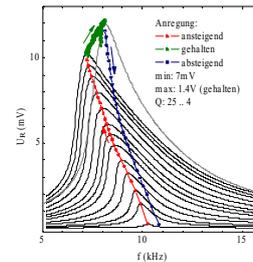
**Abb. 5:** Amplituden-Frequenz-Charakteristik bei Veränderung der Anregungsamplitude. Links: PZT 20/80-40/60-Doppelschicht. Rechts:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Metall-Ferroelektrikum-Metall-Schichtstruktur.

Bewegungsgleichung beschreiben. Alle Proben weisen komplexe Wechselwirkungen auf, die sowohl von Ermüdungserscheinungen, transienten Vorgängen und der Defektdichte mitbestimmt werden und sich auch in den Resonanzverschiebungen widerspiegeln. Bei den Proben mit PZT20/80 Bodenlage wird sowohl bei Kapazitäts-Spannungsmessungen als auch bei Messungen der Resonanzfrequenzverschiebung der Charakter einer Halbleiterheterostruktur deutlich. Die normierten Frequenzverschiebungen im Bild 6 zeigen bei einer Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter Heterostruktur eine Verschiebung zu höheren Frequenzen, während bei defektärmeren Proben mit PZT-Schichten diese Verschiebung stets zu niedrigeren Frequenzen weist. Die Doppelschichtstruktur mit PZT20/80 Bodenlage zeigt erst bei höheren Anregungsamplituden eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen.

Transiente Vorgänge wie Ermüdung der ferroelektrischen Schicht und langsames Auf- und Entladen von Fangstellen sind der Messung der Resonanzfrequenzverschiebung überlagert. Dadurch ist eine Beschreibung durch einen Duffingoszillator nicht mehr möglich. Abbildung 7 zeigt ein Beispiel für dieses Verhalten. Die grün markierten Resonanzmaxima sind bei konstanter Anregung gemessen, sollten also keine Veränderung der Resonanzfrequenzverschiebung zeigen. Tatsächlich zeigt sich nicht nur eine deutliche Verschiebung zu höheren Frequenzen, sondern auch ein Ansteigen der über dem Messwiderstand gemessenen Amplitude. Letzteres steht außerdem im Widerspruch zu den nach jeder Messung ermittelten Probenimpedanzen im Kleinsignal, welche ebenfalls ansteigen.



**Abb 6:** Resonanzfrequenzverschiebung an unterschiedlichen ferroelektrischen Dünnschichtstrukturen.



**Abb 7:** Amplituden-Frequenz-Charakteristik überlagert durch Veränderung der Probenimpedanz.

## Gedruckte bzw. eingereichte Papers :

- K. Barz, M. Diestelhorst, H. Beige, L. Geske, M. Alexe and D. Hesse, „Nonlinear Dielectric Behaviour of Metal/Ferroelectric/Metal and Metal/Ferroelectric/Semiconductor-Heterostructures, Proc. 16th IEEE Intern. Symp. on Appl. of Ferroelectrics in Nara-City, Japan 2007, 212, (IEEE Catalog Number: 07CH37916C)
- M. Diestelhorst, K. Barz, H. Beige, M. Alexe, and D. Hesse, „Experimental observation of a torus doubling of a metal/ferroelectric film/semiconductor capacitor“, Phil. Trans. R. Soc. A **366** (2008) 437-446.

## Struktur und Dynamik von Nanoteilchen in oxidischen Gläsern: EXAFS-Spektroskopie und Theorie

Projekt: ON3  
Projektleiter: M. Dubiel (Physik), A. Chassé (Physik)  
Projektbearbeiter: H. Kruth

### Einführung

Systeme von metallischen Nanoteilchen in einer oxidischen Glasmatrix, die insbesondere wegen ihren spezifischen linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften von besonderem Interesse sind, wurden mit Partikelgrößen von 0,5-7 nm hergestellt und untersucht. Die Erzeugung dieser Gläser erfolgte auf zwei Wegen. Neben dem konventionellen Verfahren des Ag/Na-Tieftemperaturionenaustausches mit anschließender Temperaturbehandlung im Bereich der Glastransformationstemperatur zur Erzeugung von Partikeln zwischen 3 und 7 nm wurde durch alleinige Durchführung des Ionenaustausches und systematische Variation der Austauschzeit bei 330°C die Erzeugung von Ag-Teilchen mit Größen  $\geq 0.5$  nm möglich. Der Nachweis der Bildung der Nanoteilchen erfolgte mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der optischen Spektroskopie. Mit Hilfe der kantennahen Analyse der Röntgenabsorptionsspektren (XANES) von Eisen wurde der Reduktionsvorgang der Silberionen und damit die Bildung der metallischen Partikel verifiziert. Das erlaubt die Bestimmung der Teilchengrößen und -konzentrationen in Verbindung mit TEM. Zur Analyse der Struktur und Dynamik der Ag-Nanoteilchen auf der Basis der EXAFS (extended X-ray absorption fine structure)-Spektroskopie an der Ag-K-Kante ist die theoretische Beschreibung der Strukturparameter und der Schwingungszustände notwendig. Es wurde nachgewiesen, dass die EXAFS-Auswertung der Kumulanten mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung nicht hinreichend ist, um die Ag-Ag-Gitterparameter und die atomaren Schwingungen im gesamten interessierenden Temperaturbereich (10-950 K) zu beschreiben. Dies beinhaltet insbesondere die Ermittlung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha(T)$  aus den asymmetrischen Anteilen. Deshalb fand eine Weiterentwicklung der Kumulantentheorie bis zur Anwendung der Störungstheorie dritter Ordnung statt. Damit war eine exakte Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der EXAFS-Parameter und von  $\alpha(T)$  für kompaktes Silber möglich, was danach auf die Nanoteilchen angewendet werden konnte.

### Theoretischer Teil

Die Standardtheorie für EXAFS basiert auf einem Vielfachstreuformalismus, wobei eine thermische Mittelung für endliche Temperaturen auszuführen ist. Diese thermische Mittelung erfolgt mit Hilfe einer Kumulanten-Entwicklung. Die Kumulanten können hierbei durch die Momente  $\langle r^n \rangle$  einer statistischen Verteilung ausgedrückt werden, wobei  $r$  die effektive Länge eines Streupfades ist. Die Bildung des Ensemble-Mittelwerts wurde im Rahmen der quantenstatistischen Störungstheorie weiterentwickelt, so dass anharmonische und quantenmechanische Effekte über einen Temperaturbereich von 10-1000 K nun einheitlich beschrieben werden können. Die Berechnungen bis zur dritten Ordnung Störungstheorie wurden für die Kumulanten und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten durchgeführt und zum ersten Mal für die Interpretation experimenteller Ergebnisse eingesetzt [1,2]. Nur durch diese theoretischen Erweiterungen konnten die experimentellen Ergebnisse mit ausreichender Genauigkeit ausgewertet werden. Das ist die Grundlage, um diese Untersuchungen nun auch erfolgreich auf Verbund- und Nanostrukturen ausdehnen zu können.

### Experimenteller Teil

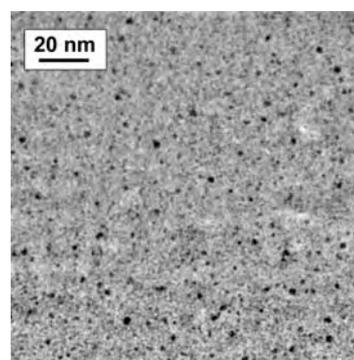
**Materialien.** Für den Einbau von Silber und die Nanopartikelbildung wurden kommerzielle Natronkalkgläser (u.a. 71.86 % SiO<sub>2</sub>, 13.30 % Na<sub>2</sub>O) mit erhöhtem Eisengehalt (0.865 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) verwendet. Der isotherme Ionenaustausch wurde mittels 0.05 Gew.% AgNO<sub>3</sub> in einer NaNO<sub>3</sub>-Schmelze bei 330 °C für unterschiedliche Zeiten bis 600 Stunden durchgeführt.

**XAS-Spektroskopie an Ag- und Fe-K-Kante.** Die EXAFS- und XANES-Experimente an der Ag-K-Kante (25,514 keV) und der Fe-K-Kante (7,112 keV) wurden in Hamburg (HASY-LAB/DESY) und in Grenoble (ESRF) durchgeführt. Die Messungen fanden teilweise in Transmission und teilweise in Fluoreszenz bei verschiedenen Temperaturen statt.

**TEM und optische Spektroskopie.** Die Transmissionselektronenmikroskopie (JEM 1010, JEM 4010; MPI, Halle) wurde an abgedünnten Proben durchgeführt. Der Nachweis der Oberflächenplasmonen der Silberpartikel erfolgte sowohl an einem Mikroskopspektralphotometer (Querschnitte) als auch mittels eines UV/VIS/NIR-Spektrometers.

### Ergebnisse und Diskussion

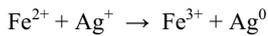
Durch die Verwendung von Silikatgläsern mit erhöhtem Eisengehalt stehen die Fe<sup>2+</sup>-Ionen als potentielle Reduktionsmittel auch mit höherer Konzentration zur Verfügung. Deshalb war es möglich, die Partikelbildung bereits weit unterhalb der Glastransformationstemperatur (550°C) bei 330°C zu erreichen und die Entstehung der kristallinen Spezies in der Glasmatrix beginnend mit sehr kleinen Partikeln bzw. Ausscheidungskeimen  $\geq 0.5$  nm zu verfolgen. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis eines Ionenaustausches nach 200 Stunden, bei dem die mittlere Partikelgröße ca. 1.5 nm erreicht hat. Mit Hilfe der optischen Spektroskopie kann die Bildung der Ag-Nanopartikel über die Oberflächenplasmonenresonanzen gezeigt werden, die in diesen Gläsern bei ca. 410 nm auftreten. Dabei hat sich gezeigt, dass die Spektren bereits nach der sehr kurzen Austauschdauer von 10-20 Stunden die entsprechenden Absorptionen aufwiesen, wobei jedoch elektronenmikroskopisch noch keine Metallpartikel nachweisbar waren. Das bedeutet, dass diese Teilchen kleiner als 1nm sind und sich das Silbergitter trotzdem schon ausgebildet hat. Im Zusammenhang mit zusätzlichen Temperaturbehandlungen zwischen 400 und 600°C konnte damit der beabsichtigte Größenbereich der Ag-Nanopartikel experimentell erfasst werden.



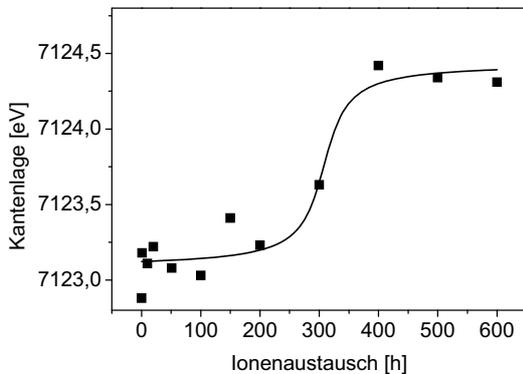
**Abbildung 1.** TEM-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs einer Glasprobe nach 200 Stunden Ionenaustausch.

Zum Nachweis und zur Beschreibung des Partikelbildungsprozesses und zu dessen Vorstufen diente die Registrierung der XANES-Spektren an der Fe-K-Kante. Diese wiesen eine systematische Verschiebung der Kantenposition mit zunehmender Dauer des

Austausches bei 330°C auf. Damit konnte in Verbindung mit der Bildung der Silberpartikel das Auftreten der Redoxreaktion



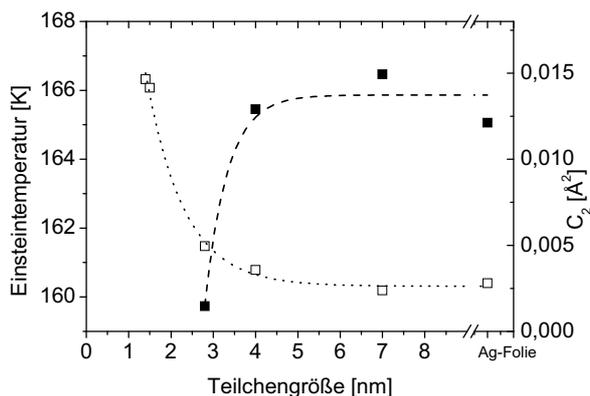
nachgewiesen werden. Der genaue Verlauf der Kantenverschiebung ist in Abbildung 2 dargestellt.



**Abbildung 2.** Verschiebung der Lage der Fe-K-Kante als Funktion der Zeit des Ionenaustausches.

Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass bereits nach 400 Stunden die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  abgeschlossen ist, was auch mit entsprechenden Absorptionsspektren belegt werden kann. Aus der Kenntnis des  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses im Ausgangsglas und der Partikelgröße aus der Transmissionselektronenmikroskopie kann somit die Konzentration der Metallpartikel ermittelt werden.

Eine Möglichkeit der Strukturcharakterisierung der kristallinen Nanopartikel ist die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie. Wird jedoch in Verbindung mit der Charakterisierung der Gitterschwingungen eine höhere Genauigkeit benötigt, dann kann die temperaturabhängige EXAFS-Spektroskopie eingesetzt werden. Mit ihrer Hilfe erhält man die Ag-Ag-Gitterabstände, den Debye-Waller-Faktor als Maß für die statische und dynamische Unordnung und mögliche höhere Kumulanten in dem untersuchten Temperaturbereich. Des Weiteren lässt sich dann ebenfalls die Einsteintemperatur der Metallstruktur berechnen.

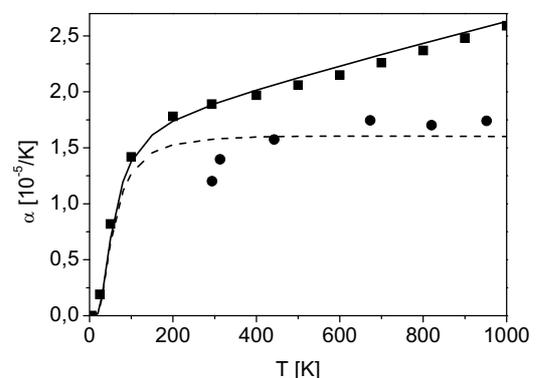


**Abbildung 3.** Einsteintemperatur (■) und Debye-Waller-Faktor (□) in Abhängigkeit von der Partikelgröße und im Vergleich zum kompakten Material.

Die Ergebnisse für die Nanopartikel in Abhängigkeit von deren Größe (siehe Abbildung 3) zeigen deutliche Abweichungen von den Werten des kompakten Materials bei Partikelgrößen unterhalb von 4 nm. Das heißt, dass der „quantum size effect“ und die Effekte der Glasmatrix-Metallpartikel-Grenzfläche für diese Partikel deutlich in Erscheinung treten. Im nächsten Schritt können nun die statischen und dynamischen Anteile zum Debye-Waller-Faktor

getrennt werden. Damit erfolgt die Beurteilung der Unordnung in der Grenzflächenschicht in Abhängigkeit von dem Herstellungsverfahren, der Teilchengröße und der Art der Metallpartikel. Schließlich ist es möglich, den thermischen Ausdehnungskoeffizient der Nanopartikel entweder aus der Temperaturabhängigkeit der Gitterabstände oder den 2. und 3. Kumulanten zu bestimmen. Erste Ergebnisse dazu zeigen für Teilchengrößen unter 4 nm ebenfalls deutliche Abweichungen zum kompakten Silber. Mit diesem Parameter  $\alpha(T)$  kann letztendlich die Modellierung der in jedem Fall auftretenden Spannungszustände erfolgen, die die makroskopischen Eigenschaften wesentlich beeinflussen.

Die Möglichkeiten der hier dargestellten sowie einer weiterführenden Auswertung der EXAFS-Ergebnisse ergaben sich erst nach der zuvor beschriebenen Entwicklung der EXAFS-Kumulanten auf der Basis der quantenstatistischen Störungstheorie dritter Ordnung. Als Nachweis der Gültigkeit dieser neuen Berechnung sind in Abbildung 4 die Ausdehnungskoeffizienten für Silbermaterial auf der Basis von EXAFS-Daten nach verschiedenen theoretischen Modellen dargestellt.



**Abbildung 4.** Thermischer Ausdehnungskoeffizient auf der Basis der Störungstheorie 3. Ordnung (—) und 1. Ordnung (---) im Vergleich zu den bekannten thermodynamischen Daten von Ag (■) und der klassischen Näherung (●).

### Weiterführung

Die dargestellte Vorgehensweise der Auswertung der experimentellen Ergebnisse bzw. der Charakterisierung der Nanopartikel-Glas-Komposite ist im Weiteren fortzusetzen für die bereits vorliegenden Experimente an Nanoteilchen  $< 1$  nm, für bimetallische Partikel in den Gläsern sowie für Partikel nach unterschiedlicher thermischer Vorgeschichte bis hin zur Charakterisierung der statischen Unordnung, der Ermittlung der Einsteintemperatur und der Spannungszustände. Des Weiteren können jetzt Struktur-Eigenschafts-Korrelationen mit Experimenten zur optischen Spektroskopie untersucht werden.

### Literatur

- [1] M. Dubiel, A. Chassé, J. Haug, R. Schneider, H. Kruth: „**Thermal expansion behaviour of silver examined by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy**“ *AIP Conference Proc. 882*, Melville, New York, 407-409, **2007**
- [2] M. Dubiel, A. Chassé, J. Haug, R. Schneider, H. Kruth: „**Thermal expansion and interatomic potentials of silver revealed by X-ray absorption fine structure spectroscopy using high-order perturbation theory**“ *Phys. Rev. B (2008)*, accepted
- [3] M. Dubiel, J. Haug, H. Kruth, H. Hofmeister, K.-D. Schicke: „**Ag/Na ion exchange in soda-lime glasses and the formation of small Ag nanoparticles**“ *Materials Science & Engineering B* 149, 146-151 (2008)
- [4] H. Kruth, J. Haug, A. Chassé, M. Dubiel: „**Charakterisierung der Struktur und Dynamik von Ag-Nanoteilchen mittels EXAFS**“ *Verhandl. DPG (VI) 43*, 1/MM.12.4, p.511 (2008)

# Atomare Struktur und nanoskopische Strukturbildung ferroelektrischer Domänen in ultradünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten

Projekt: ON4  
Projektleiter: W. Widdra (Physik)  
Projektbearbeiter: S. Förster

## Einführung

Ferroelektrische Materialien und ferroelektrische dünne Schichten sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften von großem physikalischen Interesse. Vor allem dünne ferroelektrische Schichten verfügen über ein hohes Anwendungspotential, welches in den letzten Jahren zu einem wachsenden Interesse in der hochintegrierten Mikroelektronik geführt hat. Die hohe elektrische Polarisierung dieser Materialien und die Möglichkeit des epitaktischen Wachstums auf technologisch relevanten Si-Substraten ergeben vielfältige Anwendungen von high- $\epsilon$  DRAM-Elementen bis hin zum ferroelektrischen Permanentenspeicher (NVFRAM). In diesem Zusammenhang sind perowskitische und schichtperowskitische Verbindungen, wie BaTiO<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> und SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, von großer Bedeutung. Viele Aspekte der Dynamik und der Struktur von ferroelektrischen Domänen unter dem Einfluss von Schichtdicke, Grenzflächeneigenschaften und Defekten sind in perowskitischen Schichtsystemen bisher weitgehend ungeklärt und Gegenstand der aktuellen Forschung. Sie werden in dünnen Filmen durch die besonderen Eigenschaften der Oberflächen und Grenzflächen wesentlich beeinflusst. In diesem Projekt werden deshalb unter definierten Bedingungen ultradünne ferroelektrische Schichten präpariert und deren ferroelektrische Domänenstruktur bestimmt. Zentrales Anliegen ist dabei die Aufklärung des Einflusses von Oberflächenstruktur, -stöchiometrie bzw. -terminierung. Zur Abbildung von topografischen und atomaren Oberflächeneigenschaften wird vorrangig die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die Rastertunnelmikroskopie (STM) eingesetzt. Zusätzlich stehen weitere oberflächenphysikalische Methoden zur Verfügung: Die Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) und die Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) erlauben dabei alternative Zugänge zur lokalen Oberflächen- und Domänenstruktur mit sub- $\mu\text{m}$ -Auflösung. Einen besonderen Schwerpunkt soll die gezielte Präparation und Modifikation von Domänenstrukturen im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich für den späteren Einsatz als eindimensional strukturierte Unterlagen für das Wachstum organischer Schichten bilden.

## Experimenteller Teil

**Materialien.** Die PEEM-Messungen wurden an einem BaTiO<sub>3</sub>(111)-Einkristall durchgeführt, für den zu diesem Zweck ein spezieller Probenhalter konstruiert werden musste. Als Substrat für das Abscheiden dünner BaTiO<sub>3</sub>-Filme wurde ein Si(111)-Wafer benutzt.

### Photoelektronenemissionsmikroskopie (PEEM)

Mit dem PEEM wurden ferroelektrische Domänen auf dem BaTiO<sub>3</sub>(111)-Einkristall abgebildet. Eine Quecksilberdampfampe dient zur Anregung der Oberfläche (Anregungsenergie 4,9 eV).

### Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche wurde mit XPS ermittelt. Zur Anregung wurde AlK $\alpha$ -Strahlung mit einer Anregungsenergie von 1486,6 eV verwendet.

### Rastertunnelmikroskopie (STM)

Das STM wurde benutzt um Wachstum und Oberflächenstruktur der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf dem Siliziumsubstrat zu bestimmen.

Hierzu wurde ein kombiniertes kommerzielles STM/AFM, was bei Raumtemperatur unter Ultrahochvakuumbedingungen betrieben wird, verwendet.

## Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt eine PEEM-Abbildung der BaTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche. Der Bildausschnitt hat einen Durchmesser von 30  $\mu\text{m}$ . Die hellen Punkte im Bild sind Verunreinigungen auf der Oberfläche. Die waagrecht durchs Bild laufende Linie ist eine ferroelektrische 90°-a-c-Domäne. Sie wird von einer 180°-a-a-Domäne gekreuzt. Das Bild zeigt, dass man im PEEM einen Polaritätskontrast

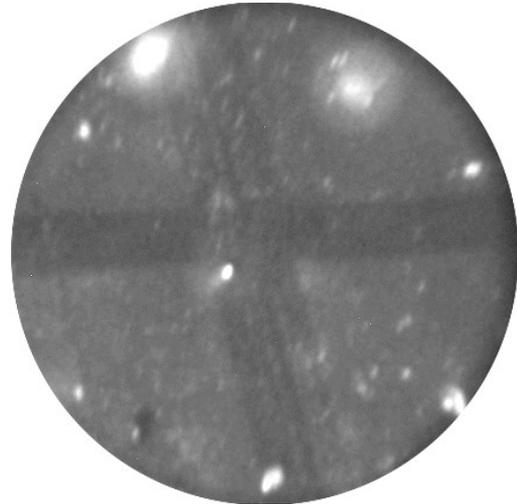


Abb. 1: PEEM-Aufnahme der BaTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche.

erhält, der durch den Ladungszustand der ferroelektrischen Domänen hervorgerufen wird. Um auch dynamische Prozesse im PEEM in Echtzeit beobachten zu können, muss allerdings eine Lichtquelle mit höherer Intensität eingesetzt werden, da bisher mit 40 s Belichtungszeit gearbeitet werden musste. Es ist hiermit weltweit erstmalig gelungen, ferroelektrische Domänen einer BaTiO<sub>3</sub>-Oberfläche mittels PEEM abzubilden.

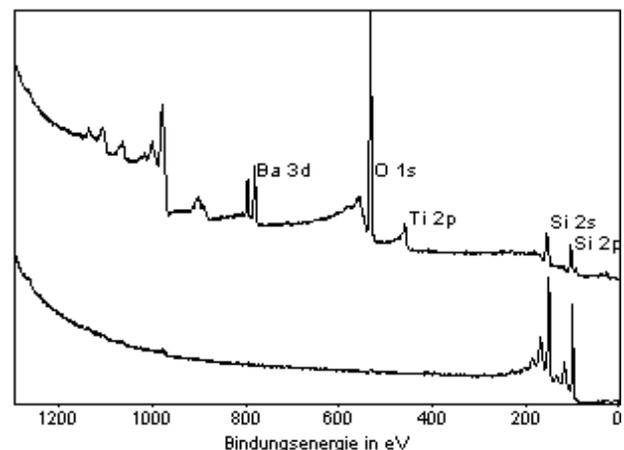


Abb. 2: XPS-Spektren der reinen Siliziumoberfläche (unten) und einer BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Silizium (oben).

In Abbildung 2 sind XPS-Spektren für reines Silizium (unten) und für eine mit Hilfe des Magnetronsputterns auf das Silizium aufgebraute BaTiO<sub>3</sub>-Schicht (oben) gezeigt. Die XPS-Peaks sind deneinzeln Elementen zugeordnet. Die Peaks bei höheren Bindungsenergien sind Augerpeaks derselben Elemente.

Die Präparationsbedingungen zum Erzeugen der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht waren 60 W Magnetronleistung, ein Argondruck von 1\*10<sup>-3</sup> mbar und 1070 K Substrattemperatur. Die Sputterzeit betrug 10 min.

Die Verhältnisse der Intensitäten von Ba, Ti, und O geben noch nicht die Stöchiometrie von BaTiO<sub>3</sub> wieder, was darauf zurückzuführen ist, dass die Siliziumoberfläche eine starke Sauerstoffaffinität hat und sich auf der gesamten Oberfläche zunächst SiO<sub>2</sub> bildet, bevor Barium und Titan gebunden werden. Die auf 30% ihrer Ausgangsintensität reduzierten Siliziumpeaks weisen darauf hin, dass es noch unbedeckte Bereiche auf dem Substrat gibt. Die STM-Bilder in Abbildung 3 bestätigen diese Vermutung. Das BaTiO<sub>3</sub> wächst dreidimensional auf dem Substrat. Die mittlere Höhe der Cluster beträgt 3 nm, der mittlere Durchmesser etwa 15 nm. Nimmt man für die Cluster die Gestalt eines stumpfen Kegels an, dessen oberer Durchmesser halb so groß ist wie der untere, so entspricht das Volumen des aufgetragenen Materials einer Bedeckung von 3-4 Monolagen BaTiO<sub>3</sub>.

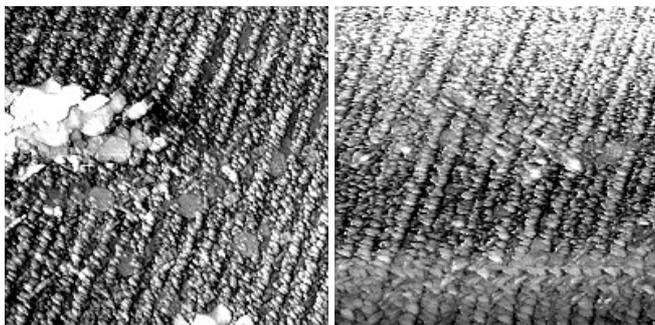


Abb. 3: STM-Bilder von BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf einer Si(111)-Oberfläche. Bildausschnitt je (1x1) μm<sup>2</sup>.

Die Reihenstruktur in den STM-Bildern kommt durch bevorzugte Keimbildung an den Stufenstapeln des Si(111)-Substrates zustande. Es konnten keine LEED-Reflexe beobachtet werden, was zeigt, dass keine langreichweitige Ordnung in der Schicht existiert. Um die Ordnung in der Schicht zu verbessern, wurde sie ein Stunde lang im UHV bei 1170 K getempert. Abbildung 3 b zeigt die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nach dem Tempern. Die Oberflächenstruktur ist nahezu unverändert. Die BaTiO<sub>3</sub>-Cluster haben jedoch eine geringere Höhe und sind etwas verbreitert. Weiteres Tempern führt zum Aufreißen der Schicht.

Eine Optimierung des Schichtwachstum in Bezug auf die Stöchiometrie konnte durch Koverdampfung von Barium erreicht werden.

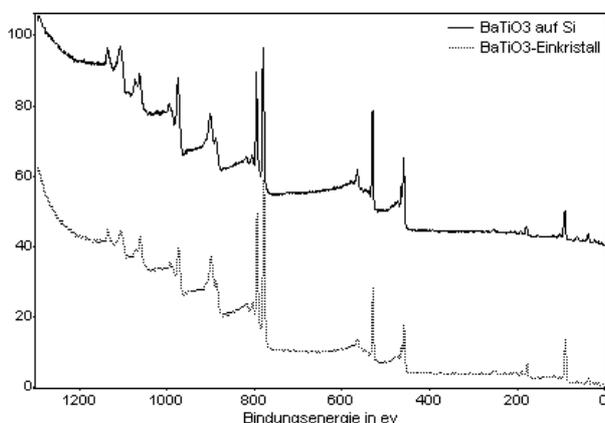


Abb. 4: XPS-Spektren der optimierten BaTiO<sub>3</sub>-Schicht (oben) im Vergleich zum Einkristall (unten).

Die Rumpfelektronenspektren in Abbildung 4 zeigen einen solchen Film im Vergleich zu einem BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall. Der Vergleich der beiden Spektren belegt die optimierte Stöchiometrie.

Parallel zu diesen Arbeiten wurde das Oxidwachstum auf Pt(111) als zukünftiges Substrat für gitterangepasstes BaTiO<sub>3</sub>-Wachstum untersucht. Hier konnten schon qualitativ hochwertige ZrO<sub>2</sub>-Schicht mit Schichtdicken bis zu zehn Monolagen aufgewachsen und im Detail charakterisiert werden, wobei eine intensive Zusammenarbeit mit theoretischen Gruppen an der TU Wien (A. Eichler) und der HU Berlin (J. Sauer) entstand [1-3].

### Weiterführung

In den weiteren Experimenten wird ein Pt(111)-Einkristall als Substrat zur Erzeugung ultradünner BaTiO<sub>3</sub>-Schichten verwendet. Erste Ergebnisse zeigen, dass BaTiO<sub>3</sub> pseudomorph auf dem Substrat wächst [4]. Abbildung 5 zeigt eine BaTiO<sub>3</sub>-Monolage auf Pt(111).

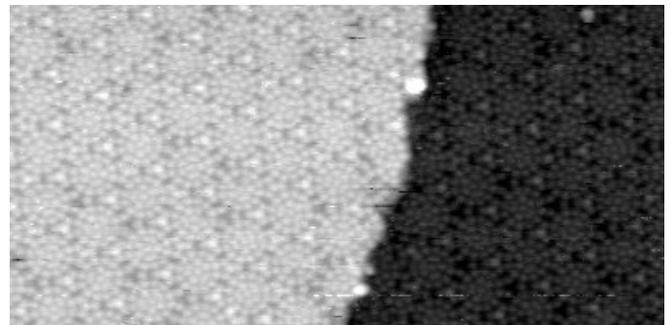


Abb. 5: STM-Bild einer BaTiO<sub>3</sub>-Monolage auf Pt(111). Bildausschnitt (25x50) nm<sup>2</sup>.

In weiteren Untersuchungen werden die ferroelektrische Eigenschaften in Korrelation zur Stöchiometrie und zur geometrischen (atomaren) Struktur gesetzt.

Die in diesem Projekt erfolgten Arbeiten waren wichtig Vorarbeiten für das Teilprojekt A3 des kürzlich sehr erfolgreich begutachteten Einrichtungsantrag SFB 762 „Funktionalität oxidischer Grenzflächen“.

### Literatur

- [1] K. Meinel, A. Eichler, S. Förster, K.-M. Schindler, H. Neddermeyer, and W. Widdra: **“Surface and interface structures of epitaxial ZrO<sub>2</sub> films on Pt(111)”** *Physical Review B* 74, 235444 (2006).
- [2] K. Meinel, A. Hofmann, S. Förster, R. Kulla, K.-M. Schindler, H. Neddermeyer, J. Sauer, and W. Widdra: **“Interaction of SO<sub>3</sub> with c-ZrO<sub>2</sub>(111) films on Pt(111)”** *Physical Chemistry and Chemical Physics* 8, 1593-600 (2006).
- [3] C. Breitkopf, H. Papp, X. Li, R. Olindo, J. A. Lercher, R. Lloyd, S. Wrabetz, F. C. Jentoft, K. Meinel, S. Förster, K.-M. Schindler, H. Neddermeyer, W. Widdra, A. Hofmann, and J. Sauer: **“Activation and isomerization of n-butane on sulfated zirconia model systems - An integrated study across the materials and pressure gaps”** *Physical Chemistry and Chemical Physics* 9, 1-19 (2007).
- [4] S.Förster, and W. Widdra: **“Characterization of ultra thin epitaxial BaTiO<sub>3</sub> films on Pt(111): A LEED, STM and XPS study”** *Talk given at 72.DPG-Frühjahrstagung Berlin* (2008)

## 5.4 Nanostrukturierte Template (NT)

- NT1 Nanoporöse Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur
- NT2 Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsverhalten amorpher Arzneimittel in nanostrukturierten Wirtssystemen
- NT3 Translokation von fluoreszenzmarkierten Polymeren durch funktionalisierte Nanoporen
- NT4 Struktur und elektrische Polarisation von Nanoröhrchen und Nanostäben aus ferroelektrischen Polymeren
- NT5 Nanosphere Lithography geordneter Metall-Nanostrukturen

## Nanoporöse Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur

Projekt: NT 1  
 Projektleiter: D. Enke (Chemie)  
 Projektbearbeiter: D. Jakob, H. Preisung

### Einführung

Hierarchisch strukturierte nanoporöse Monolithe besitzen großes Potential für Anwendungen in den Bereichen Katalyse, Sensorik und Trenntechnik. Neben dem unabhängigen Einstellen der Porendurchmesser in unterschiedlichen Größenbereichen ist hierfür die Kontrolle weiterer anwendungstechnischer Parameter (makroskopische Geometrie, mechanische Stabilität, Rissfreiheit, Stofftransporteigenschaften) von Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit wurden hierarchisch strukturierte nanoporöse Monolithe auf Basis von SiO<sub>2</sub> durch Kombination der polymerinduzierten Phasenseparation im Sol-Gel-Prozess mit einer neuen Druck-Lösungsmittel-Austausch-(DLA-)Synthese hergestellt. Durch die Optimierung der Reaktionsparameter der DLA-Synthese zeichnen sich die Monolithe neben hoher Qualität (Rissfreiheit, Maßhaltigkeit) vor allem durch eine bisher nicht erreichte mechanische Stabilität aus. Die DLA-Synthese führt gegenüber der drucklosen Sol-Gel-Route zu keiner wesentlichen Veränderung der Textureigenschaften der resultierenden Materialien. Für viele potentielle Anwendungen ist ein gezieltes „Feintuning“ der Porengrößen sowohl des Primär- als auch des Transportporensystems von großer Bedeutung. Die Größe der Primärporen konnte im technisch interessanten Bereich zwischen 1 und 10 nm durch eine schonende Behandlung der Monolithe nach der Gelierung im sauren bzw. neutralen Milieu erreicht werden. Dazu wurden erstmals Pufferlösungen verwendet. Eine Feinabstufung des makroporösen Transportporensystems war durch die Verwendung von Mischungen verschiedener Polymere (Polyethylenoxid - PEO und Polyethylenglykol - PEG) möglich. Über den PEO-Gehalt wurde dabei der „grobe“ Makroporenbereich eingestellt. Die Feinabstimmung erfolgte dann durch die Beimischung von PEG. Unter Nutzung der Erkenntnisse zu den optimierten Reaktionsparametern der DLA-Synthese konnten Monolithe mit komplizierterer geometrischer Form (dünne Membranen, Kappen) hergestellt werden. Die Textureigenschaften der Monolithe wurden durch N<sub>2</sub>-Tiefemperatur-Adsorption und Quecksilber-Intrusion untersucht. Die Rasterelektronenmikroskopie diente zur Charakterisierung der Qualität der Formkörper und zur Untersuchung der Transportporenstruktur. Die mechanische Festigkeit wurde mit einer Universalprüfmaschine bestimmt. Die hierarchisch strukturierten Monolithe wurden für Anwendungen in den Bereichen Heterogene Katalyse und optische Chemosensorik getestet.

### Experimenteller Teil

**Materialien.** Zur Herstellung der nanoporösen Monolithe wurden folgende Chemikalien verwendet: Tetraethylorthosilikat (TEOS), Schwefelsäure (98-%ig), Salzsäure (37-%ig), Salpetersäure (65-%ig), Polyethylenoxid (Molmasse 100.000 g/mol), Polyethylenglykol (Molmasse 8.000 g/mol) alle ACROS®, Ethanol (99,8-%ig) ROTH® und Diethylether (99-%ig) FISHER®. Abbildung 1 zeigt schematisch den Ablauf einer DLA-Synthese.

**Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption.** Die Messungen wurden an einem Gerät „SORPTOMATIC 1900 TURBO“ der Firma CARLO ERBA INSTRUMENTS durchgeführt. Die Proben wur-

den 5 Stunden bei 120°C vorgetrocknet und anschließend für 24 Stunden bei 120°C im Hochvakuum (10<sup>-5</sup> mbar) ausgeheizt.

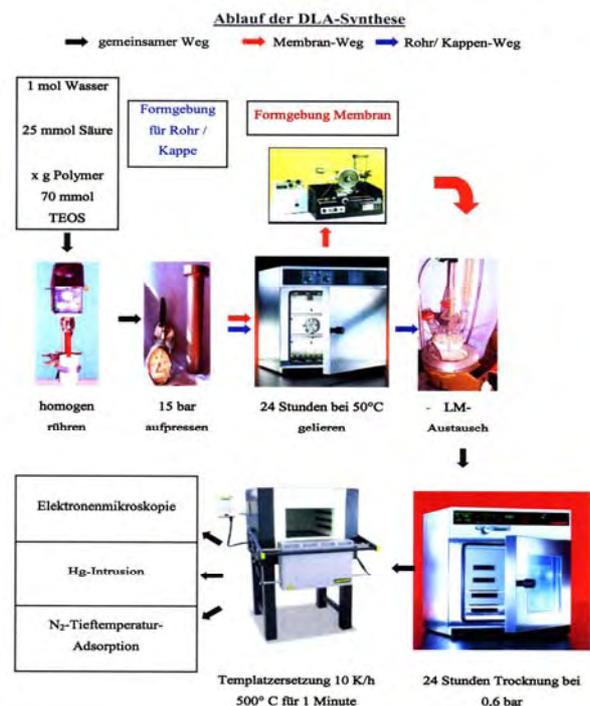


Abbildung 1 Fließschema einer typischen DLA-Synthese [1]

**Quecksilber-Intrusion.** Die Quecksilber-Intrusionsmessungen wurden an einem Gerät „POROSIMETER 440 SERIES“ der Firma THERMO FINNIGAN durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung 24 h bei 120°C getrocknet. Der verwendete Kontaktwinkel betrug 141,3°, der apparatetechnische Maximaldruck 400 MPa.

**Elektronenmikroskopie.** Die Aufnahmen erfolgten mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs ESEM XL 30 FEG (Feldemission) der Firma Philips mit bis zu 200.000-facher Vergrößerung. Jede Probe wurde mit einer „frischen“ Bruchfläche versehen und diese dann untersucht.

**Mechanische Festigkeitsprüfung.** Die mechanische Festigkeitsprüfung erfolgte an der Membraneometrie. Die Messungen wurden mit Hilfe einer Durchstoßeinrichtung („Push-out“) an einer Universalmaterialprüfmaschine des Typs „ZWICKI 1120“ der Firma ZWICK® durchgeführt. Als Kenngröße wurde die materialspezifische, dickennormierte Bruchkraft bestimmt.

### Ergebnisse und Diskussion

Für die Entwicklung der DLA-Synthese im Rahmen dieses Projektes waren grundlegende Untersuchungen zur Herstellung silikatischer Monolithe bzw. die Optimierung der Reaktionsbedingungen notwendig. Die Gelierung unter aufgeprägten Druck ist eines der entscheidenden Merkmale der DLA-Synthese. Es konnte gefunden werden, dass ein Druck von 15 bar das Optimum darstellt. Bei einem Druck kleiner als 13 bar können die „Grünkörper“ nicht rissfrei hergestellt werden. Drücke oberhalb 17 bar führen zu keiner messbaren Stabilitätssteigerung. Die Lösungsmittelaustauschzeiten ergeben sich nach Gleichung 1.

$$\frac{L^2}{D_{\text{eff}}} = t_{\text{eigen}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Dabei stellt  $L$  die charakteristische Länge (Strecke orthogonal zur Austauschfläche) des „Grünkörpers“ und  $D_{\text{eff}}$  den effektiven Dif-

fusionskoeffizienten des Lösungsmittels dar. Durch die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach der WILKE-CHANG-Methode [2] konnte die Eigenzeit der Diffusion mit 2 Stunden und 47 Minuten bezogen auf eine charakteristische Länge von einem Millimeter berechnet werden. Das experimentelle Optimum liegt bei einer Austauschzeit von 5 Stunden. Das Optimum für eine schonende Trocknung wurde bei einem Druck von 0,6 bar für die Dauer von 24 Stunden gefunden. Die exotherme Zersetzung der Template belastet das noch nicht verfestigte Netzwerk stark. Die optimale, experimentell bestimmte Aufheizrate beträgt 10 K/h bis zu einer Endtemperatur von 500°C. Überraschender Weise hat eine Gelierung unter aufgedrängtem Druck (Reihe SG-D-S...) keinen bzw. geringen Einfluss auf die Porenverteilung der Makroporen (Abb. 2) im Vergleich zur drucklosen Reihe (SG-S-...).

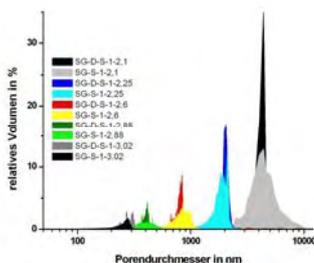


Abbildung 2 Makroporenverteilung (Hg-Intrusion)

Der Vorteil dieses Systems liegt in der voneinander unabhängigen Steuerung der Mikro- bzw. Makroporenradien. Durch eine gezielte Nachbehandlung der „Grünkörper“ mit Salzsäure bei pH=0 und mit einem Phosphatpuffer bei pH=7 konnten die Mikroporen sukzessive in den Mesoporenbereich aufgeweitet werden (Abb.3+4). Die letzten Ziffern der Probenbezeichnung geben die Nachbehandlungsdauer in Stunden wieder.

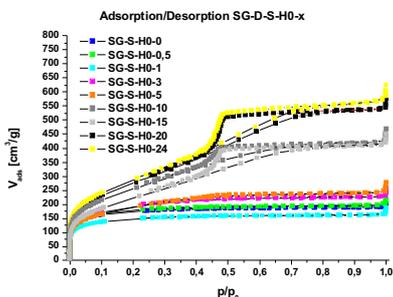


Abbildung 3 Mikroporenaufweitung pH=0(N<sub>2</sub>-Adsorption)

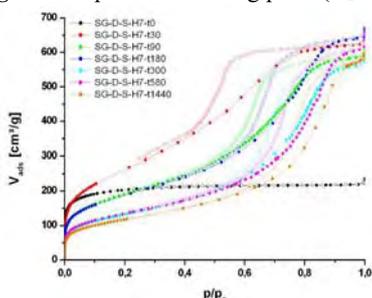


Abbildung 4 Mikroporenaufweitung pH=7(N<sub>2</sub>-Adsorption)

Im Falle der sauren Nachbehandlung konnte nach 10 Stunden ein Porenradius von 1,62 nm gefunden werden. Durch die Nachbehandlung für 24 Stunden bei pH=7 konnten Mesoporen mit 8,41 nm generiert werden. Im Rahmen der Voruntersuchungen konnten mit Hilfe der DLA-Synthese erstmalig mechanisch stabile Rohre erstellt werden. Die Generierung weiterer Geometrien innerhalb

der Projektlaufzeit ist nach der Entwicklung spezieller Formgebungswerkzeuge/ Verfahren ebenfalls gelungen. So konnten einseitig-verschlossene Röhren (Kappen) und Membranen erstmals hergestellt werden (Abb. 5+6)[1,3,4]

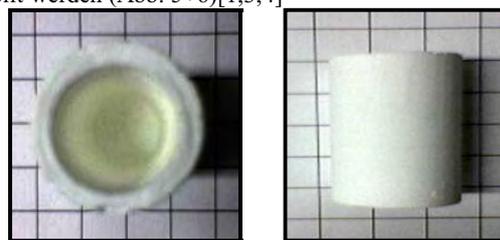


Abbildung 5 „Kappengeometrie“ des nanoporösen Monolithen



Abbildung 6 „Membrangeometrie“

Anhand der Membranen wurden mechanische Festigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Diese zeigen im Vergleich (Tab.1) zu den kommerziell verfügbaren, phasengetrenten porösen Alkaliborsilikat-Membranen deutlich erhöhte Stabilitäten [5]. Die Mikroporenradien der verwendeten Membranen der DLA-Synthese (SG-DLA-S-1-xx) betragen 0,7 nm.

Tabelle 1 Messdaten Festigkeitsprüfung

Probe	dicke normierte Bruchkraft [N/mm]	mittlerer Stempelweg [mm]
SG-DLA-S-1-2,10	16,86	0,106
SG-DLA-S-1-2,25	15,09	0,090
SG-DLA-S-1-2,40	11,50	0,071
ABS-Membran 6nm Porendurchmesser	5,09	0,036
ABS-Membran 9nm Porendurchmesser	7,28	0,039
ABS-Membran 23,5nm Porendurchmesser	4,63	0,066

### Weiterführung

Die Übertragung dieses Synthesepinzips auf die Systeme anderer Metalloxide ist Gegenstand weiterer Forschung im Rahmen dieses Projektes. Es konnten bereits Proben aus TiO<sub>2</sub> mit hierarchischer Porenstruktur hergestellt werden. Durch die Verwendung eines Block-Copolymeren (Kooperation mit SN5) könnten Materialien erzeugt werden, welche bereits Mesoporen aufweisen, die Notwendigkeit einer Mikroporenaufweitung würde damit entfallen. Die weiterführende Charakterisierung der Textur- und Stofftransporteigenschaften zur Verwendung dieser Materialien als Katalysatorträger ist Gegenstand der derzeitigen Forschung.

### Literatur

- [1] H.Preising: „Entwicklung der Druck-Lösungsmittel-Austausch-Synthese zur Generierung hierarchisch strukturierter silikatischer Formkörper“ Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle/ Wittenberg, 2006
- [2] C.R.Wilke, P.Chang, „Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions“ *AIChE J.*, 1, 246, 1955
- [3] H.Preising, D. Enke, „Nanoporöse Monolithen mit hierarchischer Porenstruktur“ *Chemie Ingenieur Technik*, 78, 1333, 2006
- [4] H.Preising, D. Enke, „Monoliths with hierarchical pore structure“ *Proceedings 19. Deutsche Zeolith-Tagung*, 74, Leipzig, 2007
- [5] F.Friedel, „Ultradünne poröse Glasmembranen im Nanoporenreich“ Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, 2001

## Kristallisationsverhalten von Arzneimitteln in nanoporösen Wirtssystemen

Projekt: NT2

Projektleiter: Mario Beiner (Physik)

Projektbearbeiter: Gopalakrishnan T. Rengarajan

### Einleitung

Im Rahmen des Projekts NT2 wurde das Kristallisationsverhalten polymorpher Arzneimittel, die in verschiedenen Kristallformen auftreten können, in nanoporösen Wirtssystemen untersucht. Dabei wurden nanoporöse Gläser und mesoporöse Aluminiumoxid-Schichten mit mittleren Porendurchmessern von 10 bis 400nm als Wirtssysteme verwendet. Unter Benutzung von Acetaminophen (ACE) als Modellsystem konnte gezeigt werden, dass Nanoconfinement eine sehr effiziente Strategie zur Stabilisierung instabiler Kristallformen und des amorphen Zustands von Arzneimitteln ist. Langzeitstabile amorphe Arzneimittel und instabile Kristallformen sind für die pharmazeutische Anwendung sehr interessant, da auf diesem Wege die Löslichkeit und Bioverfügbarkeit von Wirkstoffen verbessert werden kann. Im Rahmen der Arbeiten wurde versucht im Detail zu verstehen, welche physikalischen Mechanismen für die gefundenen Stabilisierungseffekte verantwortlich sind. Dabei spielen neben thermodynamischen Gleichgewichtseffekten auch Nichtgleichgewichtsaspekte, welche die Kristallisationskinetik verändern, eine wichtige Rolle.

### Untersuchte Modellsysteme

**Arzneimittel.** Als polymorphes Modellsystem wurde Acetaminophen ( $C_8H_9NO_2$ , Inset Abb.1) verwendet. Die verwendete Probe stammt von Sigma-Aldrich (Molekulargewicht:  $151.16g\text{mol}^{-1}$ , Reinheit:  $\geq 99\%$ ). ACE ist ein schmerz- und fieberstillendes Arzneimittel, welches in drei Kristallformen existieren kann. Für die monoklinische Form I ( $T_{m,I}=167-169^\circ\text{C}$ ) und die orthorhombische Form II ( $T_{m,II}=156-158^\circ\text{C}$ ) sind verschiedene Herstellungsverfahren bekannt. Die kristalline Form III ist in makroskopischen Proben metastabil und konnte nur unter sehr speziellen Bedingungen (z.B. in Kapillaren) beobachtet werden. Deshalb existieren auch nur sehr wenige Informationen zu den Eigenschaften (RAMAN- & Röntgenstreu-Daten). Thermodynamische Parameter wie Schmelztemperatur  $T_{m,III}$  und Schmelzwärme  $\Delta H_{m,III}$  blieben unbekannt.

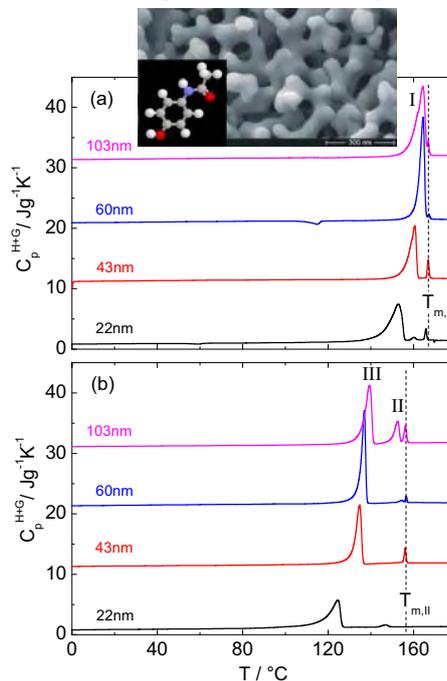
**Nanoporöse Wirtssysteme.** Es wurden zwei Arten von Wirtssystemen eingesetzt, deren Topologie sich signifikant unterscheidet. (i) *Nanoporöse Gläser* (controlled porous glasses = CPGs), die in der Gruppe von Dr. Enke (Projekt NT1) hergestellt werden, sind durch eine schwammartige Topologie mit verbundenen Poren und eine Porosität von  $\sim 50\%$  gekennzeichnet (Inset Abb.1). Als Wirtssystem wurden dünne, nanoporöse Glasplatten mit einer Dicke von etwa  $300\mu\text{m}$  und Porendurchmessern von 4,6, 10, 22, 43, 60 und 103nm verwendet. (ii) *Mesoporöses Aluminiumoxid* mit Porendurchmessern von 25, 35, 60, 180 und 400nm wurde ebenfalls als Wirtssystem eingesetzt. Diese werden am MPI für Mikrostrukturphysik (AK Prof. Gösele) in

der Gruppe von Dr. Steinhart (Projekte NT3&4) hergestellt. Die Poren in den  $\sim 100\mu\text{m}$  dicken Aluminiumoxid-Schichten sind hexagonal gepackt, voneinander isoliert und hochorientiert. Die Porosität ist abhängig vom Porendurchmesser zwischen 10% und 40%.

**Präparation der Wirts-Gast-Systeme.** Die Befüllung der nanoporösen Gläser erfolgte durch Eintauchen vakuumgetrockneter CPGs in geschmolzenes ACE bei  $180^\circ\text{C}$ . Dann wurden die Wirts-Gast-Systeme entnommen und langsam abgekühlt. Das Porenmaterial kristallisiert dabei in Gegenwart einer dicken ACE-Oberflächenschicht. Anschließend wurden die Glasoberflächen sorgfältig mit einem Skalpell gereinigt und ein Teil der Probe ( $\sim 10\text{mg}$ ) in ein DSC-Pfännchen eingekapselt. Im Fall der Aluminiumoxid-Proben wurden ACE-Kristalle auf der Oberfläche geschmolzen, was bei  $180^\circ\text{C}$  zur Füllung der Poren führt. Die so hergestellten Proben wurden mittels DSC und Röntgenstreuung detailliert untersucht.

### Resultate und Diskussion

In Abb.1 sind DSC Heizkurven für ACE in nanoporösen Gläsern mit verschiedenem Porendurchmesser und verschiedener thermischer Vorgeschichte gezeigt. Bei den Kurven in Abb.1a handelt es sich um den ersten Heizlauf, der direkt nach der Befüllung der Wirtssysteme durchgeführt wurde. Man erkennt, dass die Probe schon vor Beginn des Heizlaufs 100% kristallin ist. Man findet keinen Glasübergang, der für amorphes ACE bei  $24^\circ\text{C}$  auftritt, und keine Kaltkristallisation, die für schnell abgeschreckte, makroskopische Proben



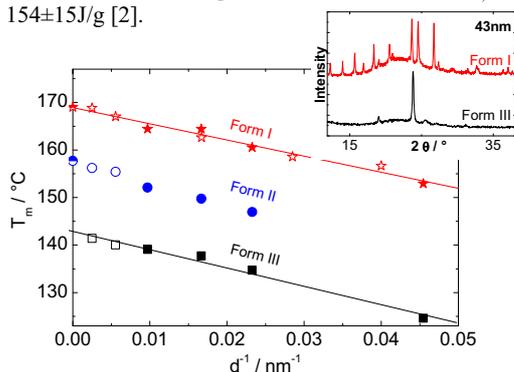
**Abb.1.** DSC-Heizkurven für ACE in nanoporösen Gläsern mit verschiedenem Porendurchmesser gemessen (a) direkt nach der Präparation und (b) nach Abschrecken und isothermer Kristallisation für 2h bei  $80^\circ\text{C}$  (Vertikale Verschiebung:  $10\text{J/gK}$ ). Inset: Acetaminophen-Molekül (grau: C, rot: O, weiß: H, blau: N) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines nanoporösen Glases.

bei 70-90°C zu beobachten ist [1]. Die Schmelztemperatur im ersten Heizlauf hängt stark vom Porendurchmesser ab (Abb.1a). In 103nm Poren beträgt sie 165°C, in 22nm Poren nur 152°C. Diese Schmelztemperaturerniedrigung ist eine Konsequenz der endlichen Kristallitgröße und kann im Fall zylindrischer Poren durch eine Gibbs-Thomson-Gleichung der Form

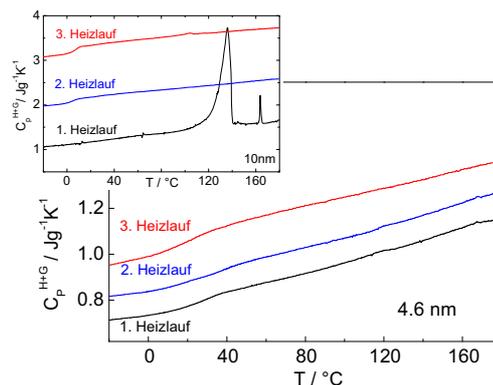
$$T_m = T_{m,\infty} \cdot [1 - 4\sigma_{cl}/(d \cdot \Delta H_m \cdot \rho_c)]$$

beschrieben werden ( $T_{m,\infty}$  – Schmelztemperatur der makroskopischen Probe,  $\sigma_{cl}$  – Oberflächenenergie,  $\rho_c$  – Dichte des Kristalls). Die in Abb.1a beobachteten Schmelztemperaturen deuten auf Form I Kristalle in den Poren hin, was sich durch Röntgenweitwinkelstreuexperimente an identisch präparierten Systemen bestätigen lässt (Inset Abb.2). Kleine Schmelzpeaks nahe 167°C, die für alle Proben auftreten, sind auf geringe Reste von ACE an den Glasoberflächen zurückzuführen.

Ein völlig anderes Verhalten wird beobachtet, wenn man die Wirts-Gast-Systeme im DSC schnell abschreckt (-200K/min), wobei ACE glasig erstarrt [2], die Probe anschließend für 2h bei 80°C isotherm kristallisiert und dann einen erneuten Heizlauf mit 10K/min durchführt (Abb.1b). Man erkennt Schmelzpeaks vergleichbarer Intensität wie im ersten Heizlauf, die Peakmaxima sind aber deutlich zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die Schmelztemperaturen sind durchweg deutlich kleiner als die für Form II, was für das Schmelzen von Form III in den Poren spricht. Nur in 103nm Poren gibt es einen gewissen Anteil von Form II Kristallen, was den Übergang zum typischen Verhalten makroskopischer Proben andeutet. Röntgenstreuuntersuchungen an identisch präparierten Proben zeigen, dass das gefundene Streumuster (Inset Abb.2), sehr gut mit dem übereinstimmt, welches von Peterson *et al.* für Form III von ACE gefunden wurde. Damit ist belegt, dass in unseren Wirts-Gast-Systemen erstmalig das Schmelzen von Form III Kristallen beobachtet werden konnte. Eine Analyse des Gibbs-Thomson-Diagramms (Abb.2) erlaubt die Extrapolation der Schmelztemperatur für Form III ( $T_{m,III}=143^\circ\text{C}$ ) und eine Abschätzung der Schmelzwärme  $\Delta H_{m,III} = 154 \pm 15 \text{ J/g}$  [2].



**Abb.2.** Gibbs-Thomson Auftragung der Schmelztemperaturen für verschiedene Kristallformen von ACE in Abhängigkeit vom inversen Porendurchmesser  $1/d$ . Gezeigt sind Daten aus Messungen an ACE in CPGs (volle Symbole) [2] und in mesoporösem Aluminiumoxid (offene Symbole) [3]. Die Linien sind Fits unter Verwendung der Gibbs-Thomson-Gleichung. Inset: Streukurven für ACE in 43nm Poren.



**Abb.3.** DSC-Heizläufe (10K/min) für ACE in nanoporösen Gläsern mit 4.6nm und 10nm Poren. Gezeigt sind der 1. Heizlauf nach der Präparation, der 2. Heizlauf nach Abschrecken der Probe im DSC und der 3. Heizlauf, gemessen nach Abschrecken & Kristallisation für 2h bei 35°C (4.6nm) bzw. 80°C (10nm). Vertikale Verschiebung: 0.2J/gK bzw. 1J/gK.

Verwendet man Porendurchmesser  $d < 10\text{nm}$  ergibt sich eine Stabilisierung des amorphen Zustands von ACE (Abb.3, [3-5]). Experimente an ACE in 10nm Poren zeigen, dass die Kristallisationszeit etwa 10mal länger ist als für makroskopische ACE Proben [3]. In 4.6nm Poren ist der amorphe Zustand langzeitstabil, d.h. isotherme Kristallisationsexperimente bei geeigneten Temperaturen ergaben auch nach Wochen keinerlei Hinweise für das Auftreten einer kristallinen Phase [4]. Mögliche Gründe für die Amorphisierung sind: (i) die thermodynamische Bevorzugung des amorphen Zustands in kleinen Domänen auf Grund der Dominanz von Oberflächenenergiebeiträgen, (ii) eine verminderte Zahl heterogener Keime durch „Ausieben“ und eine geringere Effektivität der Keime in Poren sowie (iii) eine langsamere Kristallisationskinetik infolge immobilisierter Oberflächenschichten an stark wechselwirkenden Porenwänden. Eine Abschätzung der kritischen Keimgröße für ACE ergibt ca. 4nm. Dies zeigt, dass der amorphe Zustand in 4.6nm Poren thermodynamisch stabil sein könnte, während die verlängerte Lebenszeit des amorphen Zustands in etwas größeren Poren ( $d = 10\text{nm}$ ) kinetisch bedingt ist.

### Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass Nanoconfinement eine effiziente Methode zur Stabilisierung normalerweise instabiler Zustände von Arzneimitteln ist. Form III von ACE wurde in nanoporösen Gläsern und in mesoporösem Aluminiumoxid mit Porendurchmessern von 20-400nm stabilisiert. Schmelztemperatur und Schmelzwärme dieser sonst metastabilen Kristallform konnten erstmals bestimmt werden. Amorphes ACE in sehr kleinen Poren kristallisiert nicht ( $d < 5\text{nm}$ ) oder sehr langsam ( $d \sim 10\text{nm}$ ). Dies lässt sich mit thermodynamischen Effekten bzw. Änderungen der Kristallisationskinetik in nanoskopischen Poren erklären.

### Literatur

- [1] G.T. Rengarajan, M. Beiner, *Lett. Drug Des. Discovery*, 3, 723-730, **2006**.
- [2] M. Beiner, G.T. Rengarajan, S. Pankaj, D. Enke, M. Steinhart, *Nano Lett.*, 7, 1381-1385, **2007**.
- [3] G.T. Rengarajan, D. Enke, M. Beiner, *The Open Physical Chemistry Journal*, 1, 18-24, **2007**.
- [4] G.T. Rengarajan, D. Enke, M. Steinhart, M. Beiner, *J. Mat. Chem.*, **2008**, to appear.
- [5] Patentanmeldungen DEA 102006044199.0 und DEA 102007007039.1.

# Struktur und elektrische Polarisation von Nanoröhren und Nanostäben aus ferroelektrischen Polymeren

Project: NT 4

Projektleiter: T. Thurn-Albrecht (Physik), M. Steinhart (MPI)

Projektbearbeiter: N. Shingne

## Introduction:

Ferroelectric polymer nanostructures could have promising properties and applications as memory devices, nano-sensors and nano-actuators. To make use of the ferroelectric properties of a polymer in a nanostructure, it is a prerequisite to control crystal orientation, morphology and ferroelectric domain structure.

We have used ordered porous alumina to prepare polymer nanostructures from polyvinylidenfluoride (PVDF) and polyvinylidenfluoride-trifluorethylen copolymers PVDF-TrFE. Using differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) we analyzed the crystallization behavior and the texture of the smicrystalline nanorods and nanotubes. We show that it is possible to orient the polymer crystals inside the nanostructures and present a model explaining the mechanism of orientation based on the kinetics of the crystallization process.

## 1. Crystallization of PVDF in 2D confinement

### 1.1 Non-Isothermal crystallization

In a first step PVDF nanostructures were studied as a model system. PVDF can form a ferroelectric phase but crystallizes typically in the nonpolar  $\alpha$ -structure. Preliminary results obtained previously were confirmed an extended. PVDF nanostructures were prepared using porous ordered alumina as template. PVDF pellets were molten on the template surfaces at 200°C and the melt was allowed to wet the template for 30 minutes. Two types of samples were prepared. 1) Interconnected nanostructures: in this case the sample has a surface bulk film connected to the nanostructures inside the template; 2) Separated nanostructures: in these samples the bulklike surface film was removed after the wetting procedure.

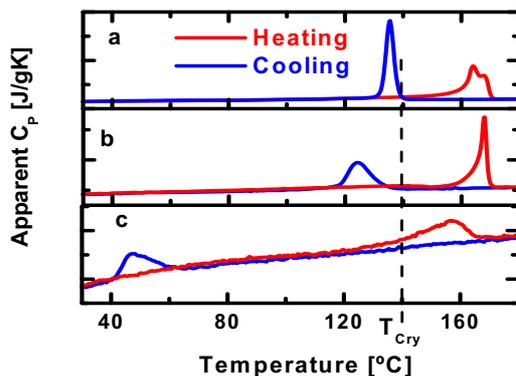


Fig. 1. DSC heating and cooling scans for (a) PVDF bulk, (b) separated nanotubes (400 nm) and (c) separated nanorods (25 nm), the dashed line indicates the onset crystallization temperature of bulk PVDF.

Figure 1 shows the DSC data of bulk PVDF, separated nanotubes (400 nm) and separated nanorods (25 nm). A comparison of the cooling curves shows that the crystallization temperature decreases as the confinement increases. This result indicates that in the separated pores the nucleation mechanism changes from heterogeneous to homogeneous nucleation as it is typically observed under conditions of confinement.

X-ray diffraction experiments were carried out to characterize the orientation distribution of the crystallites inside the nanotubes. The samples were crystallized with a cooling rate of 1 K/min. The XRD results are shown in the figure 2. A comparison of the  $\theta/2\theta$ -scans obtained from the nanostructures with the data for bulk PVDF reveals that for the separated nanotubes the peak at 26.6° corresponding to (021) lattice planes is missing (Fig 2 b). Furthermore the scattering diagram of the interconnected nanotubes (Fig 2 a) shows only one prominent peak, namely the (020) Bragg reflection, all other peaks are either very weak or not detectable.

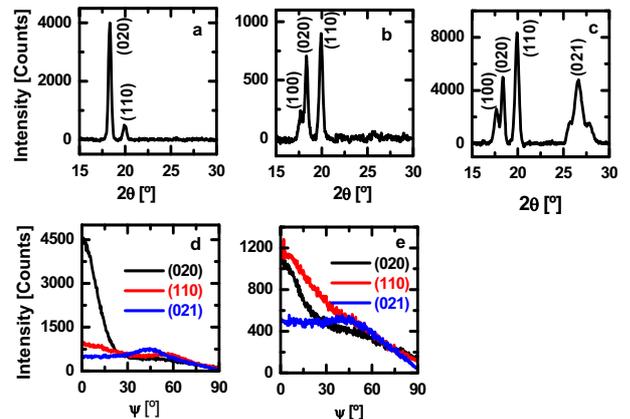


Fig. 2: XRD scattering diagram of samples crystallized with a rate of 1 K/min, (abc)  $\theta/2\theta$  scans of interconnected (a) and separated nanotubes (b) and bulk PVDF (c). (d,e)  $\Psi$ -scans for interconnected (d) and separated (e) nanotubes.

A model was formulated [1] to explain this self organized orientation phenomenon. According to the model (figure 3), for the interconnected nanostructures crystallization is initiated dominantly by heterogeneous nucleation in the surface film. Spherulites grow from these nuclei which at their perimeter are dominated by  $\langle 020 \rangle$  crystal faces, the direction with the fastest growth. These lamellae impinge on the pore opening and grow inside the pores resulting in preferred orientation in  $\langle 020 \rangle$  direction. The situation changes for the separated nanostructures, now the nuclei have to form in each pore via homogeneous nucleation. The resulting nuclei have no preferred orientation and can grow in any direction allowed by the confinement. Growth in  $\langle hkl \rangle$  direction with non-zero l-index is not possible because the pore wall will stop the growth (figure 3a). Therefore the (021) peak is not observed in the XRD scans of the nanostructures, while the other Bragg peaks with non-zero third index remain unchanged.

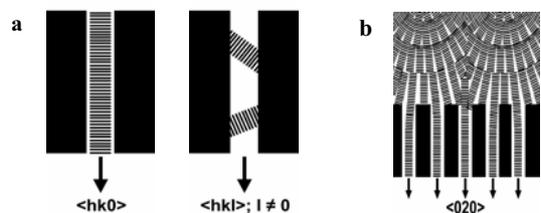


Fig. 3: Self organized oriented crystallization of PVDF in 2D confinement. (a) Lamellae with  $\langle hk0 \rangle$  direction parallel to the pore axes grow along the pores. The pore walls stop the growth of crystals with other orientations. (b) Presence of bulk PVDF film: Spherulites form, impinge on the template, and the abundant lamellae with the dominant  $\langle 020 \rangle$  growth direction grow into the pores [1].

## 1.2 Isothermal Crystallization

To study the effect of the crystallization temperature on the orientation of the crystallites in the nanopores, isothermal crystallization experiments were carried out. DSC measurements were performed to determine the time required for complete crystallization of PVDF (approximately 50% crystallinity) at different crystallization temperatures. These results were used to crystallize the separated nanotubes in a precision furnace at different temperatures.

Figure 4 shows the X-ray diffraction results ( $\theta/2\theta$ -scans) for separated nanotubes crystallized at different temperatures. With increasing crystallization temperature the intensity of the (110) Bragg reflection decreases and disappears completely for the sample crystallized at 152°C. Correspondingly the (020) reflection dominates.

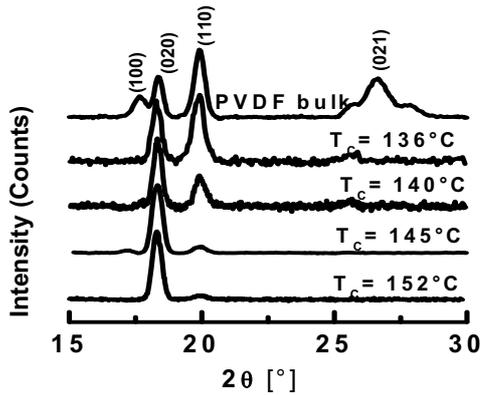


Fig. 4: X-ray diffraction analysis,  $\theta/2\theta$  - scans of bulk isotropic PVDF and separated nanotubes crystallized at different temperatures.

We interpret this change in orientation resulting from isothermal crystallization at different temperatures as being a consequence of the temperature dependent growth rates of the two growing faces. At high temperature growth in  $\langle 020 \rangle$  direction is faster than in the  $\langle 110 \rangle$  direction while at low temperature both growing faces have a more similar growth rate.

## 2. Crystallization of P(VDF-TrFE) in 2D Confinement

Poly(vinylidene fluoride - trifluoroethylene), P(VDF-TrFE), unlike PVDF, shows ferroelectric properties at room temperature without special poling procedures. Separated nanotubes of P(VDF-TrFE) were again prepared using porous ordered alumina templates. Figure 5 shows DSC measurements carried out on the nanostructures in comparison to a bulk P(VDF-TrFE) sample. Typical heating scans show two transitions, a ferroelectric to paraelectric phase transition at  $T_C$ , and melting at  $T_m$ . The cooling curve shows crystallization,  $T_{Cry}$ , and the paraelectric to ferroelectric phase transition. From figure 5 it is clear that with increasing confinement the melting temperature decreases, probably caused by a reduction in crystallite size. Again with increasing confinement the crystallization temperature decreases which as discussed earlier is indicative of homogeneous nucleation. The phase transition temperature,  $T_C$ , does not seem to change in confinement indicating that in general the ferroelectric domains are smaller than the crystallites and therefore their stability is not directly affected by confinement.

XRD experiments were carried out to determine the orientation of the P(VDF-TrFE) crystallites inside the nanopores. Figure 7 shows the comparison of the  $\theta/2\theta$ -scans in bulk P(VDF-TrFE) and 400nm nanotubes. Due to the pseudo hexagonal structure of P(VDF-TrFE), composite peaks are observed in the scattering diagram. In

the  $\theta/2\theta$ -scans of nanotubes (fig. 7b) two peaks are missing compared to the  $\theta/2\theta$ -scans of bulk P(VDF-TrFE) indicating that orientation phenomena do take place also in the copolymer. This result can be understood taking into account that crystallization occurs in the high temperature hexagonal phase in which the (110) and (200) reflection are equivalent.

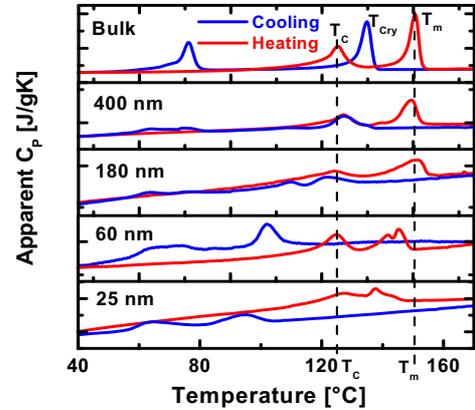


Fig. 5: DSC heating and cooling scans (20 K/min) of bulk P(VDF-TrFE) and nanostructures of different diameters (the dashed lines indicate the peak phase transition temperature,  $T_C$ , and peak melting temperature,  $T_m$ )

The  $\Psi$ -scans for the oriented nanotubes are shown in figure 7c. They show that (200/110) lattice planes are arranged preferentially parallel to the template surface. A closer analysis of the  $\Psi$ -scans and a comparison of the peak heights with literature data reveals that the peak around 20° for the nanotubes is actually dominated by the (110) Bragg reflection. This means that at the transition to the ferroelectric state the (110) faces orient preferentially along the pore axis.

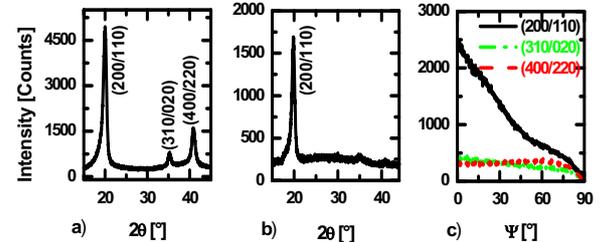


Fig. 7: XRD analysis,  $\theta/2\theta$ -scan (left) and  $\Psi$ -scan (right) of 400 nm PVDF-TrFE nanotubes, crystallized with cooling rate of 1K/min.

## Conclusion and outlook:

We were able to change the orientation of the crystallites in the PVDF nanostructures template simply by changing the crystallization temperature. Also in case of P(VDF-TrFE) oriented crystal growth occurs during crystallization in one dimensional nanostructures. Since ferroelectric properties depend upon crystalline morphology and orientation the understanding achieved should be a valuable basis for the next part of the project namely a study of the domain structure and the ferroelectric properties of the copolymer nanorods.

## References:

1. M. Steinhart, P. Göring, H. Dernaika, M. Prabhakaran, U. Gösele, E. Hempel, T. Thurn-Albrecht, Phys. Rev. Lett., 97, 027801, 2006

## Nanosphere Lithography geordneter Metall-Nanostrukturen

Projekt: NT5  
Projektleiter: H.S. Leipner (IZM), B. Fuhrmann (IZM)  
Projektbearbeiter: C. Huang, N. Geyer, M. Schade

### Einführung

Die Nanosphere-Lithography (NSL) ist eine alternative Methode zur Herstellung von im nm-Maßstab lateral strukturierter Schichten für unterschiedliche Anwendungen. Dabei werden hexagonal dicht gepackte Einfach- oder Doppelschichten monodisperser sphärischer Partikel als Lithographiemaske verwendet. Die laterale Strukturierung einer darunter liegenden Funktionsschicht wird durch Kombination mit unterschiedlichen Prozessen wie z.B. physikalische Dampfabcheidung (PVD) oder reaktives Ionenätzen (RIE) erreicht. Ziel dieses Projektes ist, einerseits durch Entwicklung neuer Herstellungsmethoden für die Masken das Spektrum verwendbarer Substrate, Partikelmaterialien und -größen zu erweitern und andererseits durch Modifizierung der Masken die Abmessungen und Form der hergestellten Strukturen gezielt zu ändern. Die Modifizierung zielt in zwei Richtungen. Einerseits sollen Größe und Form der Öffnungen in der Kugelmaske gezielt verändert werden, andererseits sollen Verfahren zum kontrollierten Abdünnen der einzelnen Partikel entwickelt werden, um hexagonal, nicht dicht gepackte Partikelarrays zu erhalten.

Im Rahmen von Kooperationen wurden die hergestellten Template zum Nanodrahtwachstum mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE)[1], Strahlepitaxie[2,3], metallorganische Gasphasenabscheidung [8,9] bzw. Abscheidung bei streifendem Teilcheneinfall [6,7] eingesetzt.

Erstmals wurden Arrays komplexer Nanostrukturen mittels modifizierter Partikelmasken nach einer neuen, auf dem Prinzip der Pinholekamera beruhenden Technik, der Nano-Pinhole-Lithographie[4,5] hergestellt.

### Experimenteller Teil

**Materialien.** Polystyrol(PS)-Partikel unterschiedlicher Durchmesser im Bereich von 165nm bis 4,37µm wurden von der Fa. Microparticles (Berlin) als 10wt%ige Lösung bezogen. Als Substratmaterial zur Herstellung der Masken wurden Si-Wafer unterschiedlicher Orientierung sowie Glassubstrate verwendet.

**Trockenätzen.** Die Experimente zum Abdünnen der Partikelmasken mittels Ionenstrahlätzen wurden mit einer Dual Ion Mill (Modell 600, Gatan), die Plasmaätzversuche mit einem Plasmaäzzer Nano-LF (Diener elektronik) durchgeführt.

**Metallabscheidung.** Die Abscheidung von Gold-, Silber-, Nickel- und Chromschichten erfolgte in einer Hochvakuumbedampfanlage.

**Elektronen- und Rasterkraftmikroskopie.** Zur Charakterisierung der Partikelmasken wurden Elektronen-(ESEM XL 30 FEG, Philips) und Rasterkraftmikroskopie (Nano-R<sup>TM</sup>, Pacific Nanotechnology) eingesetzt.

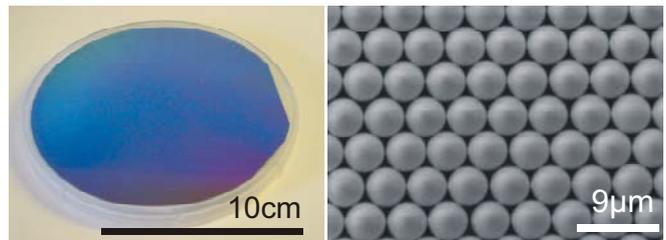
### Ergebnisse und Diskussion

**Maskenherstellung.** Die Herstellung der Masken wurde bzgl. Größe und Material der verwendeten Substrate sowie der Durchmesser der verwendeten PS-Partikel optimiert.

Mittels spin coating konnten PS-Partikelmasken auf Wafern bis zu Durchmessern von 5" abgeschieden werden (Abb.1a). Die Methode ist auf den genannten Bereich des Partikeldurchmessers sowie auf hydrophile Substrate beschränkt.

Um den Größenbereich der verwendbaren Partikel zu erweitern, wurde eine Trocknungszelle für Substrate bis 2" Durchmesser realisiert, wo unter kontrollierter Atmosphäre Partikelmasken größerer Partikel (experimentell realisiert bis 4,37µm) auf hydrophilen Substraten herstellbar sind (Abb.1b).

Um die NSL auch für hydrophobe Substrate anwendbar zu machen, wurde eine weitere Methode etabliert, bei welcher sich die Partikel zunächst auf einer Wasseroberfläche hexagonal dicht anordnen und anschließend auf das Zielsubstrat übertragen werden. Die hexagonal dichte Anordnung (Abb.1 rechts) wurde dabei entweder durch Spreiten von Tensidlösungen oder durch Einengen der Oberfläche in einem Langmuir-Blodgett-Trog erreicht.



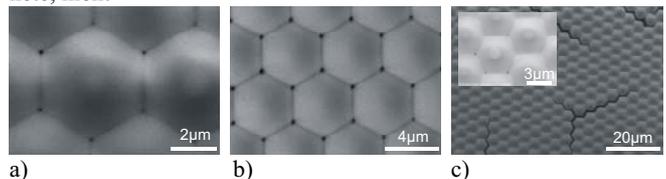
**Abbildung 1.** links: 5" <111>Si Wafer, beschichtet mit einer Monolage von PS-Partikeln, Partikeldurchmesser 508nm; rechts: Partikelmasken auf <111>Si, hergestellt durch Selbstanordnung auf der Wasseroberfläche, Partikeldurchmesser 4,37µm

**Modifizierung der Masken.** Um die Größe und Form der Öffnungen in den Partikelmasken gezielt einzustellen, wurden zwei Verfahren zum Verschmelzen der PS-Partikel untersucht. Ein Verschmelzen kann durch Erhitzen der Maske auf Temperaturen in den Bereich der Glasübergangstemperatur  $T_G$  (für PS ca. 105°C) erreicht werden. Dieses wurde in einem gepulsten Regime für Proben bis 2x2cm<sup>2</sup> erreicht. Dabei wurde 1min getempert 1 min abgekühlt (Abb. 2a). Erfolgreich war ebenfalls die konvektive Erwärmung im heißen Luftstrom (vgl. Abb.2b).

Zur Behandlung in Lösungsmitteldämpfen wurde eine Anordnung entwickelt und aufgebaut. In einem mit Lösungsmitteldampf untersättigten Inertgasstrom kann das mit einer Partikelmaske beschichtete Substrat, auf einem Peltierkühler platziert, impulsartig abgekühlt werden, wodurch lokal über der Substratoberfläche eine Übersättigung an Lösungsmittel in der Gasphase eintritt und sich das Lösungsmittel auf der Maske niederschlägt, was zum Anlösen und Verschmelzen der Partikel führt. Die prinzipielle Funktion dieses neuen Verfahrens konnte mittels dieser Anordnung gezeigt werden, jedoch wurden bisher keine reproduzierbaren Resultate erzielt. Weiterhin wurde häufig die Bildung von Rissen in der Maske beobachtet (Abb.2c).

Ein weiteres Verfahren zur Maskenmodifizierung ist deren Beschichtung. Durch Goldbedampfung wurden auf Si Substraten stabilisierte PS-Partikelmasken hergestellt, die sich zunächst auf eine Wasseroberfläche und von dort auf ein anderes, z.B. hydrophobes Substrat übertragen lassen. Diese Maskentransfertechnik wurde u.a. im Rahmen einer Kooperation zur Herstellung von GaAs Nanodrähten [8] entwickelt.

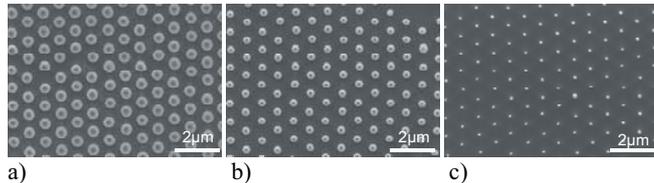
Durch Ätzen mit energiereichen Argonionen unter Schrägeinfall und Rotation der Probe lassen sich die auf dem Substrat abgeschiedenen Partikelmasken abtragen, wodurch hexagonal angeordnete, nicht



**Abbildung 2.** a) durch zyklisches Tempern auf der Heizplatte (5 Zyklen je 1min heizen bei 118°C und kühlen) b) im Heißluft-

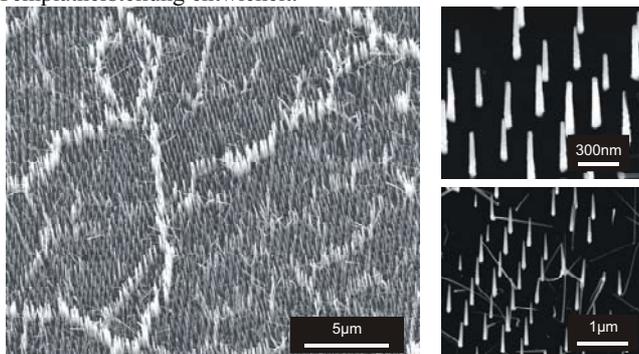
strom 7 min bei 200°C c) Unter CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Atmosphäre, modifizierte Partikelmaske

dicht gepackte Partikelarrays erhalten werden. Mit diesen Partikelmasken lassen sich mittels PVD Metallschichten mit Lochstrukturen, z.B. für die Herstellung von Si Nanodrähten mittels katalytischem Ätzen erzeugen. Abbildung 3 zeigt mittels Ionenstrahl geätzte 780nm PS-Partikelmasken (Strahldurchmesser 5mm, Ätzzeit: 20min, Strahlstrom: 1mA bei 5kV, Einfallswinkel: 10°) geätzt bei 5kV Strahlenergie einem Einfallswinkel des Ionenstrahls von 10° auf verschiedenen Bereichen der Probe.



**Abbildung 3.** Ionenstrahlätzen von modifizierten PS-Partikelmasken (780nm PS-Partikel) auf Si<111>. a) Randbereich, b) mittlerer Bereich, c) Zentrum des geätzten Bereichs

**Template für die Nanodrahterstellung.** Für das Wachstum von Si Nanodrähten mittels Molekularstrahlepitaxie auf <111>Si, GaAs und InP auf <100>Si und <111>Si sowie GaAs auf GaAs wurden (Abb. 4) im Rahmen von Kooperationen Verfahren zur Templatherstellung entwickelt.



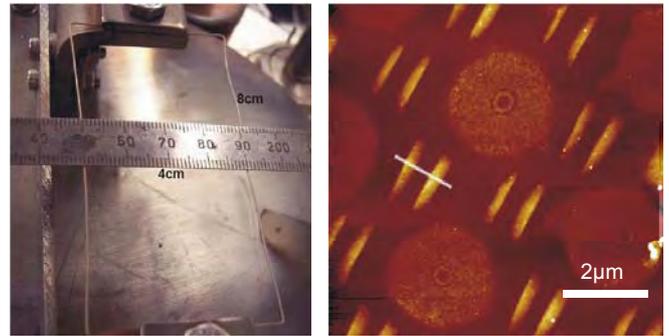
**Abbildung 4.** Regelmäßig angeordnete GaAs-Nanodrähte auf einem GaAs-Substrat. Links: Übersicht; oben rechts: Monolagenbereich; unten rechts: Doppellagenbereich

#### Arrays komplexer Nanostrukturen mittels Nanopinhole Lithographie.

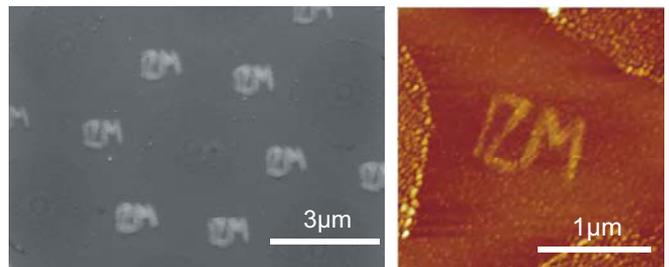
Bei dem im Rahmen dieses Projektes neu entwickelten Verfahren der Nanopinhole Lithographie werden geformte Partikelstrahlquellen mit geometrischen Abmessungen im cm-Bereich durch die Öffnungen modifizierter NSL-Masken mit einem Abbildungsmaßstab von bis zu 1:10000 auf die Substratoberfläche abgebildet. Mit zwei parallel angeordneten, vernickelten Wolframdrähten als Verdampferquelle wurden auf dem Substrat regelmäßig angeordnete Arrays paralleler Ni-Linienstrukturen erzeugt. (Abb.5) Mit dieser Methode lassen sich regelmäßige Arrays beliebiger Strukturen erzeugen, Abb. 6 zeigt einen mittels Nanopinhole Lithographie erzeugten Schriftzug IZM.

#### Weiterführung

Neben PS-Partikeln sollen SiO<sub>2</sub>- bzw. PMMA-Partikel zur Maskenherstellung verwendet werden, die dann ebenfalls modifiziert werden sollen. Da die Selektivität des Sputterätzens mit Argonionen gering gegenüber der Substratoberfläche ist, soll versucht werden, die Partikel im Sauerstoffplasma abzdünnen. In Kooperation mit dem Projekt NW2 werden die Arbeiten zur Templateherstellung für das Nanodrahtwachstum fortgesetzt.



**Abbildung 5.** links: geformte Verdampferquelle, bestehend aus zwei parallelen, vernickelten Wolframdrähten rechts: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der mittels einer modifizierten PS-Partikelmaske (4,37µm) erzeugten regelmäßig angeordneten Ni-Linienpaarstrukturen.



**Abbildung 6.** Mittels Nanopinhole Lithographie erzeugter Schriftzug IZM, Breite 860nm, Höhe 650nm.

#### Literatur

- [1] B. Fuhrmann, L. Schubert, P. Werner, H.S. Leipner: "The structure of silicon nanowire arrays prepared by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy" Internat. Conf. on Extended Defects in Semiconductors, Halle, 2006
- [2] G. Radhakrishnan, A. Freundlich, J. Charlson, B. Fuhrmann: "III-V Semiconductor Vertical and Tilted Nanowires on Silicon Using Chemical Beam Epitaxy" MRS Fall Meeting, Boston, 2007
- [3] G. Radhakrishnan, A. Freundlich, J. Charlson, B. Fuhrmann: „Growth of GaAs and InP Nanowires and Nanopods on Silicon“ XVI Intern. Mater. Res. Congress, Cancún 2007
- [4] H. Cheng, N. Geyer, B. Fuhrmann, F. Syrowatka, H. S. Leipner: "Ordered arrays of complex structures fabricated by nano pinhole lithography" MRS Fall Meeting Boston 2007
- [5] H. Cheng: Nanosphere Lithography: Fabrication of Complex Structure Arrays with "Nano Pinhole Cameras" Diplomarbeit, Halle 2007
- [6] C. Patzig, B. Rauschenbach, W. Erfurth, B. Fuhrmann: „Periodic nanoscale Si structures via ion beam induced glancing angle deposition“ E-MRS Spring Meeting Strasbourg 2007
- [7] C. Patzig, B. Rauschenbach, B. Fuhrmann, H.S. Leipner: „Growth of Si nanorods in honeycomb and hcp arrays using glancing angle deposition“ *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 024313
- [8] J. Bauer, V. Gottschalch, B. Fuhrmann, H.S. Leipner: "Positioning of GaAs nanowires using nanosphere lithography", *Nano Lett.* 2008, akzeptiert
- [9] J. Bauer, V. Gottschalch, H. Paetzelt, G. Wagner, B. Fuhrmann, H.S. Leipner: "MOVPE growth and real structure of vertical-aligned GaAs nanowires", *J. Cryst. Growth*, **298** (2007), 625-630
- [10] N. Geyer: Herstellung, Charakterisierung und Anwendung modifizierter Kolloidmasken für die Nanolithographie Diplomarbeit Halle 2008
- [11] C. Patzig, B. Rauschenbach, B. Fuhrmann, H.S. Leipner: *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2008) im Druck

## 5.5 Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

- SN1 Ultraschnelle Dynamik von inversen Mizellen in nanostrukturierten Flüssigkeiten nach laserinduziertem Temperatursprung
- SN2 Nanostrukturierte Flüssigkristallmaterialien und deren Strukturbildung in niederdimensionalen Systemen
- SN3 Physikalisch chemische Eigenschaften von Mikroemulsionen als Drug-Delivery Systeme
- SN4 Stimuliresponsive Hydrogele
- SN5 Strukturbildung und Dynamik hydrophobmodifizierter Hydroxyethylstärke in Wasser und an Grenzflächen
- SN6 Kettendynamik und Ordnung bei der Kristallisation in nanostrukturierten Blockcopolymeren

# Ultraschnelle Dynamik von inversen Mizellen in nanostrukturierten Flüssigkeiten nach laserinduziertem Temperatursprung

Projekt: SN1  
 Projektleiter: G. Seifert (Physik)  
 Projektbearbeiter: S. Arnold

## Einführung

Im Fokus dieses Projektes stehen Mikroemulsionen, d.h. stabile ternäre Mischungen, in denen sich wenige Nanometer große, von einer monomolekularen Tensidhülle umgebene Wassertröpfchen (so genannte inverse Mizellen) in einer hydrophoben organischen Flüssigkeit befinden. Durch die Kombination von zeitaufgelösten Untersuchungen mit Hilfe der Pump-Probe-Technik auf Basis ultrakurzer Laserimpulse und konventionellen spektroskopischen Techniken wie IR- und Ramanspektroskopie sollen ultraschnelle Prozesse des molekularen Energietransfers in diesen Systemen aufgeklärt werden. Konkret wurden dazu bisher sowohl Mikroemulsionen mit ionischem als auch solche mit nicht-ionischem Tensid hinsichtlich ihrer Pikosekunden-Dynamik untersucht. Hierbei wurden jeweils klare Hinweise auf spezifische molekulare Kanäle für den Energietransfer nach Schwingungsanregung gefunden. Ein anderer Aspekt der Arbeiten war es zu versuchen, spektroskopische Marker bzw. Sonden für den sichtbaren Spektralbereich selektiv in einzelne Bestandteile der Mikroemulsionen einzubringen, um die zunächst transparenten Mischungen auch für ultraschnelle Temperatursprung-Experimente in diesem Spektralbereich einsetzen zu können. Es konnte gezeigt werden, dass unter geeigneten Bedingungen sowohl Farbstoff-Moleküle wie Rhodamin 6G als auch metallische Nanopartikel gezielt in die Wasser-Nanotröpfchen eingebaut werden können, und die Mikroemulsionen dabei stabil bleiben.

## Experimenteller Teil

**Mikroemulsionen.** Es wurden ternäre Mischungen aus Wasser ( $H_2O$ ), einem hydrophoben Lösungsmittel ( $CCl_4$  bzw. Oktan), und einer amphiphilen Komponente (Tensid) hergestellt. Als Tenside wurden das ionische AOT (Sulfobbernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz), und das nicht-ionische  $C_{12}E_5$  (Pentaethylglykol-Monododecylether) verwendet. Die Zusammensetzung der Mischungen wird durch das Teilchenzahlverhältnis  $\mu = [H_2O]/[AOT]$  und die Wasserkonzentration  $\alpha = m(H_2O)/m_{ges}$  beschrieben. Als spektrale Sonden für den sichtbaren Spektralbereich wurden Goldpartikel von 20 nm Durchmesser in wässriger Lösung ( $c = 7 \cdot 10^{11}$  Partikel /  $cm^3$ ), sowie wässrige Lösungen von  $3.13 \cdot 10^{-4}$  mol/L Rhodamin 6G getestet. Zur Herstellung der entsprechenden Mikroemulsionen wurde in allen Fällen zunächst Tensid und Öl gemischt, anschließend Wasser bzw. die wässrige Lösung zugegeben.

**Optische Spektroskopie.** Alle wie beschrieben hergestellten Lösungen wurden durch optische Spektroskopie im sichtbaren und infraroten Spektralbereich (Shimadzu UV-3100; Bruker FTIR ‚Tensor37‘) sowie durch Ramanspektroskopie (Bruker IFS66) charakterisiert. Nur im Falle stabiler Mikroemulsionen findet man jeweils die charakteristische OH-Streckschwingungsbande des Wassers im IR, und ggf. die Absorptionsbanden von Farbstoff bzw. Goldpartikeln im sichtbaren Bereich.

**Pikosekunden-Pump-Probe-Experimente.** Die zeitaufgelösten Experimente wurden in einem Infrarot-Doppelresonanzaufbau mit separat in ihrer Wellenlänge zwischen  $2.5 \mu m$  und ca.  $8 \mu m$  einstellbaren Laserimpulsen mit einer zeitlichen Dauer von 2.5 ps durchgeführt. In diesem experimentellen System werden über transiente Transmissionsänderungen die Energietransfer- und Thermalisierungsprozesse zunächst schwingungsangeregter Moleküle beobachtet.

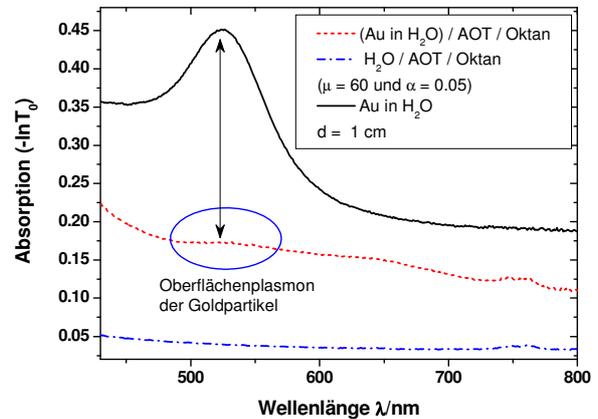


Abbildung 1. VIS-Spektren von Au:H<sub>2</sub>O, sowie Mikroemulsion mit und ohne Au.

## Ergebnisse und Diskussion

**Konventionelle Spektroskopie.** In Abbildung 1 erkennt man bei  $\lambda = 525$  nm die Oberflächenplasmonenbande der Goldnanopartikel. Aufgrund der relativ geringen Konzentration der Ausgangslösung ist die zugehörige Absorption trotz 1 cm Küvettenlänge nur dort ausgeprägt zu erkennen, bei der Mikroemulsion mit 5% Wassergehalt nur noch schwach; die der Resonanz zuzuordnende Absorption von ca. 0.01 entspricht jedoch sehr gut dem Wasseranteil in der Lösung. Es kann somit geschlossen werden, dass bei ausreichend großen inversen Mizellen ( $\mu=60$  entspricht etwa einem Tröpfchendurchmesser von 22 nm) tatsächlich Goldpartikel in die inversen Mizellen eingebaut werden können und zu einer stabilen Lösung führen.

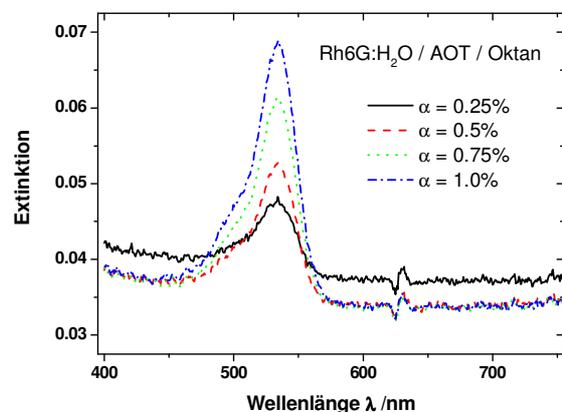


Abbildung 2. VIS-Spektren von Rhodamin 6G in H<sub>2</sub>O / AOT / Oktan-Mikroemulsionen.

Die charakteristische Absorption des wasserlöslichen Farbstoffes Rhodamin 6G liegt bei  $\lambda = 530$  nm. Die beobachtete Extinktion dieser Bande skaliert linear mit der Konzentration des in der Mikroemulsion enthaltenen  $H_2O:Rh6G$ -Gemisches, wie in Abbildung 2 leicht zu erkennen ist. Ganz offensichtlich bleibt der Farbstoff also ausschließlich im Wasserkern der inversen Mizellen gelöst, und eignet sich somit bestens für selektive Experimente zur ultraschnellen Dynamik auch im sichtbaren Spektralbereich.

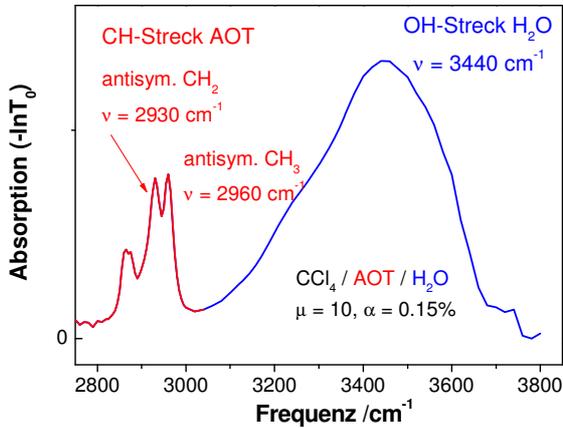


Abbildung 3. IR-Spektrum von  $H_2O / AOT / CCl_4$ .

**Zeitaufgelöste Spektroskopie.** Die Energietransferprozesse auf molekularer Ebene wurden unter anderem an  $H_2O / AOT / CCl_4$  Mischungen studiert. In diesem System können wegen der weitgehenden IR-Transparenz von  $CCl_4$  auch die C-H-Schwingungsmoden des Tensids AOT angeregt, die spektral eindeutig getrennten C-H-Banden von AOT und die O-H-Bande des Wassers separat abgefragt werden (siehe Abbildung 3), und somit gezielt der Energietransfer in den Wasserkern und in das umgebende Öl verfolgt werden. Es zeigt sich, dass z.B. die Anregung der antisymmetrischen C-H-Streckschwingungen in der AOT-Hülle zu einem viel langsameren Aufheizen (entsprechend der Lebensdauer der C-H-Moden) des Wasserkernes führt als bei direktem Energieeintrag über die O-H-Bande. Der kleine Unterschied bei Anregung der  $CH_2$ - bzw.  $CH_3$ -Gruppen zeigt, dass Energietransfer entlang der Kohlenwasserstoffkette stattfindet.

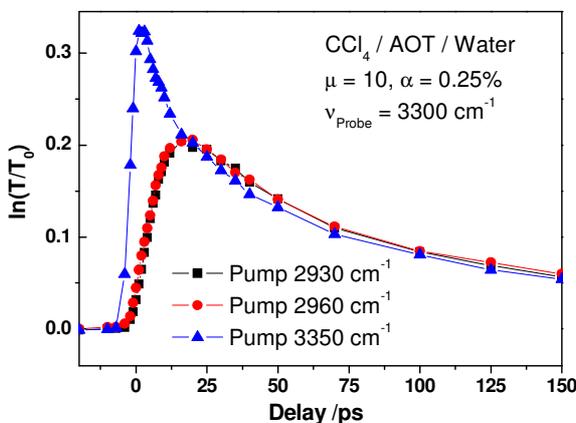


Abbildung 4. Zeitaufgelöste Messungen der Transmissionsänderungen am System  $H_2O / AOT / CCl_4$ .

Weitere Experimente an dem nicht-ionischen Tensid  $C_{12}E_5$  ergaben auch dort vergleichbare Effekte: Vergleicht man dynamische Messungen von  $C_{12}E_5$  allein in Öl (Oktan oder  $CCl_4$ ) gelöst mit Ergebnissen an entsprechenden Mikroemulsionen ( $H_2O / C_{12}E_5 / \text{Öl}$ ), so sieht man auch dort zunächst eine Energiewanderung innerhalb des Tensidmoleküls, bevor die Umgebung (speziell der Wasserkern der inversen Mizellen) aufgeheizt wird. Ob sich ionische und nicht-ionische Tenside hinsichtlich ihrer Effizienz der Energieübertragung auf den Wasserkern der inversen Mizellen unterscheiden, muss durch weitere Untersuchungen und detaillierte Auswertung geklärt werden.

### Weiterführung

Die Experimente zum intramolekularen Energietransfer werden noch vervollständigt und komplett ausgewertet, und können dann als solide Basis dienen, Pump-Probe Experimente mit der Kombination verschiedener Spektralbereiche durchzuführen. Hierzu wird insbesondere die Suche nach wässrigen Lösungen metallischer Nanopartikel höherer Konzentration intensiviert werden. Weiterhin soll das Pump-Probe System auf ein ab Oktober 2007 voll einsetzbares neues Basislasersystem umgestellt werden, um danach mit wesentlich höherer Genauigkeit und Zuverlässigkeit die ultraschnelle Dynamik der verschiedenen nanostrukturierten Flüssigkeiten untersuchen zu können

### Literatur

Es sind bisher noch keine bereits publizierten oder im Druck befindlichen Veröffentlichungen aus dem Projekt entstanden.

## Nanostrukturierte Flüssigkristallmaterialien und deren Strukturbildung in niederdimensionalen Systemen

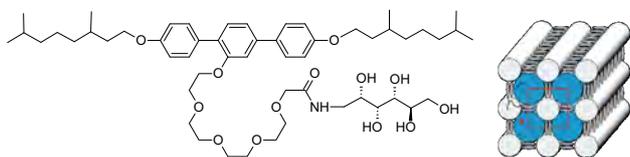
Projekt: SN2  
 Projektleiter: C. Tschierske (Chemie), U. Baumeister (Chemie), M. Steinhart (MPI)  
 Projektbearbeiter: M. Prehm, B. Glettner

### Einführung

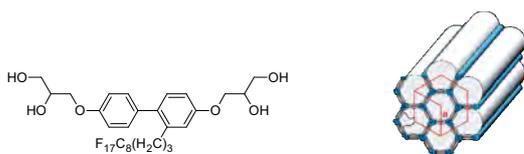
Es wurden neue polyphile Blockmoleküle synthetisiert, die sich im Bottom-up-Ansatz zu komplexen flüssigkristallinen Nanostrukturen selbstorganisieren. Die Charakterisierung der Überstrukturen der Materialien erfolgt durch Differentialkalorimetrie (DSC), Polarisationsmikroskopie (POM) und röntgenographische Untersuchungen. Darauf folgend wurde die Strukturbildung dieser komplexen Flüssigkristall-Nanostrukturen in der begrenzenden Geometrie von Nanoporen in selbstgeordneten Aluminiumoxid untersucht. Die Infiltration der flüssigkristallinen Verbindungen erfolgt in programmierbaren Präzisionsöfen aus den isotropen Schmelzen und anschließender Abkühlung mit Kühlraten von 1 K/min. Das Ausmaß der geometrischen Begrenzung wird durch die Verwendung von nanoporösen Templaten mit Porendurchmessern von 60 und 400 nm variiert. Weiterhin wurde die Polarität der Porenwände durch Oberflächenmodifizierung mit Alkyl- und Perfluoralkylgruppen gezielt verändert. Die Charakterisierung der erhaltenen Hybridsysteme erfolgt durch röntgenographische Methoden. Zunächst werden Untersuchungen mittels pulveranaloger Verfahren in Reflexion durchgeführt. Daraus sind Informationen zum Phasenzustand und erste Hinweise zur Orientierung der Moleküle bestimmbar. Aus den ermittelten  $\Psi$ -Scans können die Orientierungsverteilungen für die zu den Reflexen gehörenden Netzebenen bestimmt werden. Komplementär hierzu erfolgen Untersuchungen in Transmissionsgeometrie mittels eines 2D-Detektors.

### Experimenteller Teil

**Materialien.** Verschiedene faciale Amphiphile und Bolaamphiphile, die sich in der Art des lateralen Substituenten, der Natur der polaren Gruppen und den rigiden Strukturelementen unterscheiden wurden eingesetzt (Beispiele siehe Schema 1). Als Template wurden selbstgeordnete poröse Aluminiumoxidmembranen mit Porentiefen  $T_p$  von 100  $\mu\text{m}$  und Porendurchmessern  $D_p$  von 60 und 400 nm verwendet.



**I:** Cr G -8 Col<sub>squ</sub>/p4mm 94 Iso

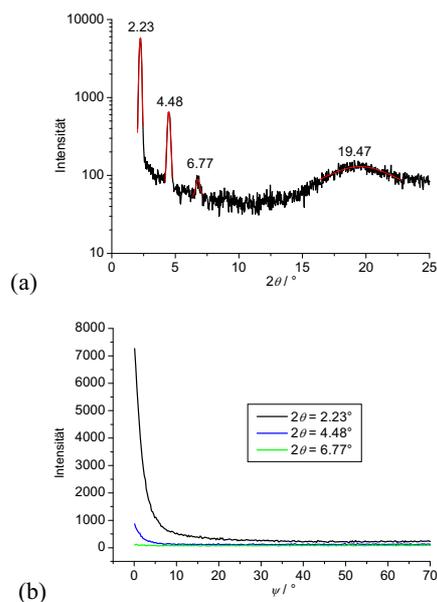


**II:** Cr <20 Col<sub>hex</sub>/p6mm 161 Iso

**Röntgenographische Untersuchungen (XRD).** Die Untersuchungen der Überstrukturen der flüssigkristallinen Materialien erfolgte durch Röntgenbeugungsexperimente pulveranaloger Proben an einem Guinier-Diffraktometer (Huber) mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Cu-K $\alpha$ ;  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ). Zweidimensionale Beugungsbilder orientierter Proben wurden mittels eines Flächendetektors (HI-STAR, Siemens) aufgezeichnet. Die Untersuchungen der Hybridsysteme in Reflexion erfolgten an einem MRD-Diffraktometer (X'pert, Philips) mit einem *cradle and secondary*-Monochromator für Cu-K $\alpha$ -Strahlung. Für die Messungen in Transmissionsgeometrie wurde das Aluminiumsubstrat der Template selektiv mit einer Lösung von 1.7 g CuCl $_2$ ·H $_2$ O, 50 ml konz. HCl und 50 ml Wasser entfernt, so dass die nanoporöse Templatomembran frei zugänglich ist.

### Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Verbindung **I** in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran mit Porendurchmessern von 400 nm gemessen in Reflexion. Die einzelnen Peaks in Abbildung 1a können den Netzebenen mit den MILLER'schen Indizes (10), (20) und (30) der quadratisch kolumnaren Mesophase der Verbindung **I** zugeordnet werden und geben den interkolumnaren Abstand der Flüssigkristallsäulen wieder. Der Gitterparameter lässt sich daraus zu  $a_{\text{sq}} = 3.9 \text{ nm}$  ermitteln. Die diffuse Streuung im Weitwinkelbereich zeigt den flüssigkristallinen Charakter der Phase innerhalb der Poren an.

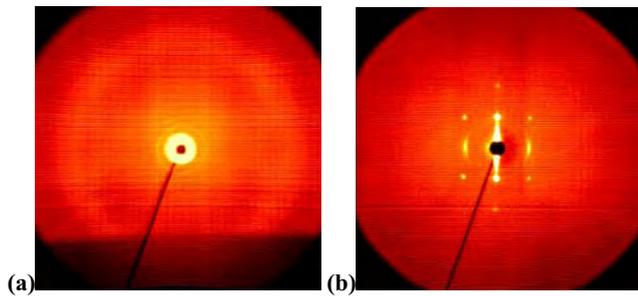


**Abbildung 1.** Röntgenbeugungsdiagramme von Verbindung **I** in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran ( $D_p = 400 \text{ nm}$ ). a)  $\theta/2\theta$ -Scan, b)  $\Psi$ -Scans für die  $2\theta$ -Werte der Intensitätsmaxima.

Die geringe Halbwertsbreite der  $\Psi$ -Scans in Abbildung 1b verdeutlicht eine enge Orientierungsverteilung der Flüssigkristallsäulen senkrecht zu den Längsachsen der Templatporen.

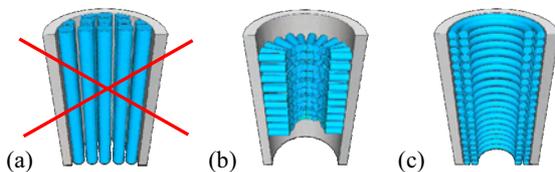
Abbildung 2 zeigt die mit einem Flächendetektor erhaltenen Röntgenbeugungsbilder der Probe in Transmissionsgeometrie. In Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls zur Längsachse der Templatporen werden verschiedene Beugungsbilder registriert. In Abbildung 2a) verläuft der Röntgenstrahl parallel zu den Längsachsen der Templatporen. Das Bild zeigt zwei ringförmige Reflexe deren d-Werte dem (10) bzw. (20)-Reflex der quadratisch kolumnaren Mesophase entsprechen. Nach Drehung des

Templates um einen Winkel von  $75^\circ$ , wobei der Röntgenstrahl nahezu senkrecht auf die Längsachsen der Templatporen trifft, wird ein Bild erhalten (Abb. 2b), das man erwarten kann, wenn der Röntgenstrahl parallel zu den Flüssigkristallsäulen der quadratisch kolumnaren Mesophase verläuft.



**Abbildung 2.** Röntgenbeugungsbilder von Verbindung **I** in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran ( $D_p = 400$  nm) gemessen in Transmissionsgeometrie. a) Röntgenstrahl parallel zu den Längsachsen der Templatporen und b) im Winkel von  $75^\circ$  zueinander.

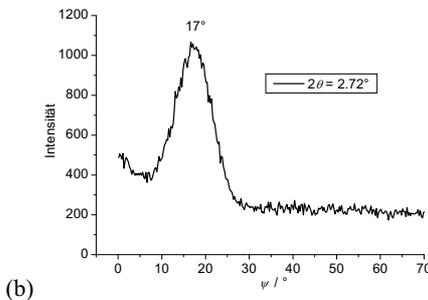
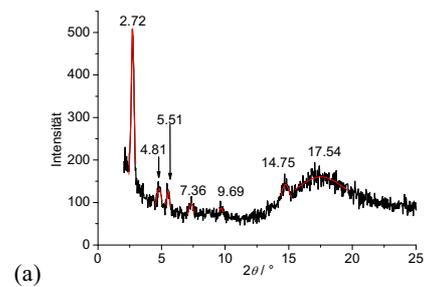
Aus den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen lassen sich die in Abbildung 3 gezeigten Modelle für die Anordnung der quadratisch kolumnaren Mesophase der Verbindung **I** in den Templatporen ableiten. Entgegen den Erwartungen kann eine parallele Anordnung der Flüssigkristallsäulen zu den Längsachsen der Templatporen (Abb. 3a) ausgeschlossen werden, stattdessen wird eine senkrechte Orientierung gefunden. Dabei ergeben sich die in den Abbildungen 3b und 3c gezeigten Möglichkeiten, wobei die in Abbildung 3c gezeigte ringförmige Organisation aufgrund der verminderten Frustration in der Mitte der Poren energetisch bevorzugt sein sollte.



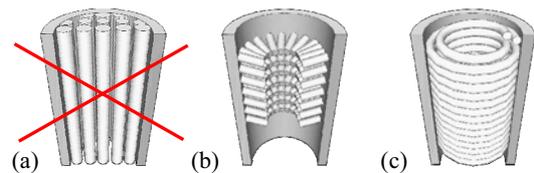
**Abbildung 3.** Modelle der Organisation der quadratisch kolumnaren Phase der Verbindung **I** in den Templatporen.

Abbildung 4 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Verbindung **II** in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran mit Porendurchmessern von 400 nm gemessen in Reflexion. Alle sichtbaren Peaks in Abbildung 1a können der hexagonal kolumnaren Mesophase der Verbindung **II** zugeordnet werden. Der Gitterparameter lässt sich daraus zu  $a_{\text{hex}} = 3.7$  nm ermitteln.

Der  $\Psi$ -Scan bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  von  $2.72^\circ$  (Abb. 4b) zeigt, dass die zum (10)-Reflex gehörende Netzebenen-schar um ca.  $17^\circ$  gegenüber der Templatoberfläche geneigt ist. Die Untersuchungen in Transmissionsgeometrie bestätigen dieses Ergebnis. Daraus lassen sich die in Abbildung 5 gezeigten Anordnungen der hexagonal kolumnaren Mesophase der Verbindung **II** innerhalb der Templatporen ableiten. Eine parallel zu den Längsachsen der Templatporen verlaufende Orientierung der Flüssigkristallsäulen (Abb. 5a) kann wiederum ausgeschlossen werden. Die Flüssigkristallsäulen nehmen vielmehr eine geneigte Anordnung innerhalb der Poren an wie in Abbildung 5b skizziert, oder organisieren sich in Form gebündelter Helices (Abb. 5c).



**Abbildung 4.** Röntgenbeugungsdiagramme von Verbindung **II** in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran ( $D_p = 400$  nm). a)  $\theta/2\theta$ -Scan, b)  $\Psi$ -Scan für den  $2\theta$ -Wert des (10)-Reflexes.



**Abbildung 5.** Modelle der Organisation der hexagonal kolumnaren Phase der Verbindung **II** in den Templatporen.

### Weiterführung

Die ungewöhnliche Organisation der flüssigkristallinen Materialien in den Templatporen soll weitergehend untersucht werden. Insbesondere soll geprüft werden, ob die gefundene geneigte Anordnung an die Symmetrie der Mesophase gebunden ist. Dazu sind unter anderen die Infiltration weiterer Verbindungen mit verschiedenartigen Mesophasenstrukturen in die Nanoporen von selbstgeordnetem Aluminiumoxid sowie röntgengenographische Untersuchungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung geplant.

### Literatur

- [1] M. Prehm, G. Götz, P. Bäuerle, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske „Complex Liquid Crystalline Superstructures of a  $\pi$ -Conjugated Oligothiophene“ *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 7856-7859.
- [2] C. Tschierske „Liquid Crystal Engineering“ *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1930-1970.
- [3] M. Prehm, C. Enders, M. Y. Anzahae, B. Glerntner, U. Baumeister, C. Tschierske „Distinct Columnar and Lamellar LC Phases Formed by new Bolaamphiphiles with Linear and Branched Lateral Hydrocarbon“ *Chains Chem. Eur. J.* **2008**, im Druck.
- [4] R. Kieffer, M. Prehm, B. Glettnner, K. Pelz, U. Baumeister, F. Liu, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske „X-shaped polyphilics: LC Honeycombs with single-molecule walls, *Chem. Commun.*, Submitted.

## Physico-chemical properties of microemulsions as drug-delivery systems

Project: SN3  
Project director: A. Blume (Chemie).  
R.H.H. Neubert (Pharmazie)  
Project responsible: T. Islas. The next steps of the project will be in charge of A. Goebel.

### Introduction

The objective of this project was to develop microemulsions (ME) as drug delivery systems for the model nonapeptide Desmopressin (DDAVP)<sup>1</sup>, and to characterize them with physicochemical methods in order to obtain more information of the formulations nanostructure.

Water in oil (w/o) microemulsions were developed using a mixture of non ionic surfactants (alkyl polyglycoside and block copolymer).

The formulations were observed by means of polarization microscopy and the presence of isotropic systems could be confirmed. Additionally, dynamic light scattering (DLS) was used in order to determine the droplet size for all the formulations and rheological measurements were performed.

The rheological measurements of the formulations lead to the information that the microemulsions do not have a Newtonian behaviour as expected. Furthermore, the results suggest a possible “gel-like” behaviour of the microemulsions with increase of the surfactant amount of the formulations.

The surfactants used in the development of the microemulsions were not possible to analyze by means of isothermal titration calorimetry (ITC) due to its lack of solubility in pure water.

The ME containing 35% of surfactant was observed by means of environmental scanning electron (ESEM) and scanning electron microscopy (SEM) with a new method using a Quantomix cell.

### Experimental Part

**Materials.** Nonapeptide Desmopressin Acetate (DDAVP, Ferring Pharmaceuticals), distilled water, dibutyl adipate as oil and alkyl polyglycoside and block copolymer as non ionic surfactants.

**Polarisation Microscopy** Axiolab (Carl Zeiss Jena).

**Dynamic Light Scattering (DLS).** The hardware was made by ALV-Laser Vertriebsgesellschaft GmbH (Langen, Germany). A green Nd YAG DPSS-200 laser (532 nm) from coherent (Auburn, California USA) with an output of 200 mW was used. The cylindrical sample cells with a diameter of 10 mm are made of suprasil quartz glass by Hellma (Muellheim, Germany).

**Rheological Measurements.** Fluids spectrometer RFSII, Rheometrics Scientific, Bensheim.

**Environmental scanning electron microscopy (ESEM) scanning electron microscopy (SEM)**

## Results and Discussion

The oil-in-water (o/w) microemulsions were prepared by stirring the components (surfactant mixture, oil, hydrophilic phase) together. The mixture of surfactants (previously prepared) was incorporated, and finally the oil with thoroughly mixing.

Microemulsions with different amount of surfactant mixture (alkyl polyglycoside / block copolymer) varying from 10 to 40% were developed. All of them were stable over a period of 6 months.

Basic formulation:

Distilled Water	5%
Surfactant mixture	10-40%
Dibutyl adipate (oil)	ad 100%

The w/o ME were filtrated and measured by means of dynamic light scattering with different angles (30-140°) in order to obtain the particle size of the samples (Table 1).

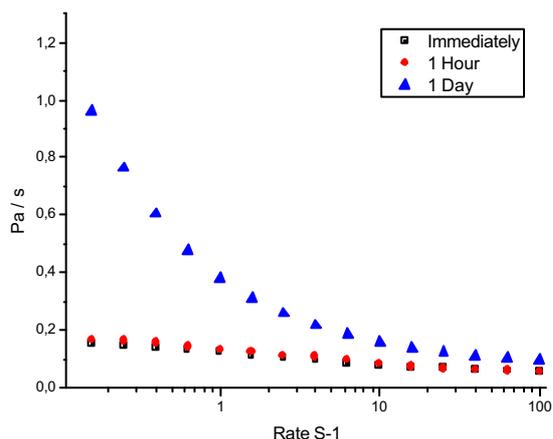
% of Surfactant mixture in the ME	Particle Size (nm)
15 %	44
20 %	50
25 %	13.67 / 77.66 *
30 %	23
35 %	155,15
40 %	#

**Table 1.** Results from the DLS experiments for the o/w ME.

(\*) For this ME there were two groups of particles with different particle size. (#) It was not possible to obtain a mean particle size.

The particle size was calculated assuming that the micelles are independent and not connected or immobilized. Just in this situation are the results valid. In general it could be observed that the particle size of the samples increased with the amount of surfactant, as expected. In the case of 40% surfactant the particles were so big that it was not possible to obtain a mean particle size. However, it can be possible that the increase in the mean particle size is just the result of more viscous samples with higher amounts of surfactant. If this is the situation, higher concentrations of surfactants provoke slower diffusion that leads to the detection of higher particle sizes because the micelles cannot diffuse.

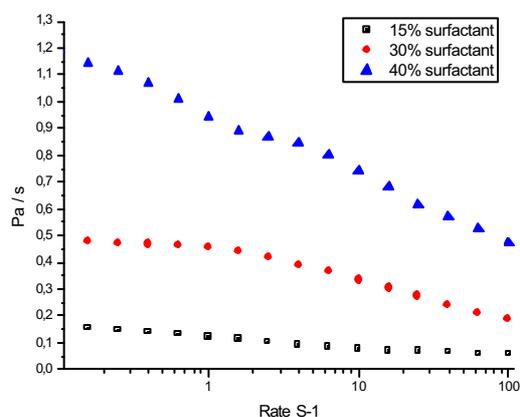
The rheological behaviour of the o/w MEs was measured at 20°C using different shear rates (s<sup>-1</sup>) immediately after preparation, after one hour and after 1 day (see figure 1).



**Figure 1.** Viscosity measurement of an o/w microemulsion with 15% surfactant a) Immediately after preparation, b) after one hour, c) after one day

As it was observed in figure 1 for the ME containing 15% of surfactant, the samples changed their viscosity depending on the time that they remained in the container without agitation. Higher viscosities were obtained in all the samples after one day of preparation.

The viscosity measurements showed that the samples do not present a Newtonian behaviour because they change their viscosity values when different shear rates are applied (figure 1 and 2).



**Figure 2.** Viscosity measurements of three o/w microemulsions containing 15, 30 and 40% surfactant.

Additionally, the tendency of higher viscosity with increasing amounts of surfactants in the microemulsions could be confirmed, as shown in figure 2.

In order to obtain more information of the microemulsions nanostructure, the 35% surfactant containing o/w ME was observed by ESEM and SEM at the Fraunhofer Institute in Halle.

It was started with this sample because it had the biggest particle size obtained by DLS.

Unfortunately, neither with ESEM, nor with SEM was possible to visualize the internal structure of the microemulsion. It appeared that the sample did not have enough contrast and, therefore, it was not possible to observe any structures.

The observation of the sample by means of SEM was realized with a cell from the company Quantomix, which has a thin membrane that enables the electrons to cross and to evaluate the sample under high vacuum conditions without any other further preparation. With this method was also not possible to observe any structure within the microemulsion droplets.

## Next Steps

In order to obtain more information of the microemulsions nanostructure it is essential to study the formulations by means of electron spin resonance (ESR) in order to determine the microviscosity and micropolarity of the systems by the introduction of paramagnetic species (nitroxides, e.g. tempo and tempol). This technique can be applied to samples with heterogeneities at the nanometer range and can also be used in the important field of colloidal drug delivery. This method can give unique and important information due to the fact that different release mechanisms lead to different changes of the spectral intensity and shape.

## Literature

- [1] T. Islas, J. Wohrab, R.H.H. Neubert: **“Dermal peptide delivery: Penetration of desmopressin acetate from a microemulsion into human excised skin”** *Proc. Perspectives in Percutaneous Penetration*, April, 2006

## Entwicklung und Charakterisierung kolloidaler Systeme (Mikroemulsionen)

Projekt: SN3, Physikalisch-chemische Eigenschaften von Mikroemulsionen als Drug Delivery Systeme  
 Projektleiter: R. Neubert (Pharmazie), Prof. Blume (Chemie)  
 Projektbearbeiter: A. Göbel

### Einführung

Mikroemulsionen (ME) sind thermodynamisch stabile kolloidale Systeme, bestehend aus einer öligen und einer wässrigen Phase. Die Stabilisierung erfolgt durch den Einsatz von Emulgatoren. In einigen Fällen werden zudem noch Co-Emulgatoren eingesetzt, um das Fließvermögen der entstehenden Emulgatorgrenzschicht im System zu erhöhen. ME stellen optisch isotrope, transparente bzw. leicht opaleszente Lösungen dar. Sie besitzen eine geringe Viskosität und zeigen das Verhalten Newtonscher Flüssigkeiten. Die kolloidale Phase bewegt sich in einer Größenordnung von 10-100nm. Die Bildung dieser kolloidalen Systeme erfolgt spontan. Es ist keinerlei Energieaufwand erforderlich. Die Mikrostruktur von ME kann unterschiedlich ausgeprägt sein, submikroskopische Regionen von wässriger oder öligler Natur werden von einer Grenzflächenschicht der Emulgatorphase getrennt. Abhängig von der Hauptkomponente der ME werden die Systeme in Wasser-in-Öl (W/O) oder Öl-in-Wasser (O/W) ME mit tröpfchenähnlicher Struktur eingeteilt. Falls in dem System ölige Phase und wässrige Phase zu gleichen Teilen enthalten sind, können bikontinuierliche Strukturen mit zusammenhängenden Bereichen, die von emulgatorreichen Grenzflächen getrennt werden, beobachtet werden. Die Gemeinsamkeit aller Mikrostrukturen liegt jedoch darin, dass sie sehr dynamisch sind und kontinuierlichen sowie spontanen Fluktuationen unterliegen. Aufgrund ihrer kleinen Teilchengröße, der stark fluktuierenden Strukturen und daraus entstehenden verschiedenen Mikrostrukturen, ist die Charakterisierung entwickelter kolloidaler Systeme sehr anspruchsvoll. Zur Veranschaulichung der Mikrostruktur ist es möglich diese mittels Elektronenmikroskopie zu untersuchen. Der Überzug der Probe mit Eisflächen bzw. Eiskristalle sind häufig auftretende Artefakte im Zusammenhang mit Gefrierbruch- Transmissions- Elektronenmikroskopie (FF-TEM). Um dieses zu verhindern sind hohe Gefrierraten und eine begrenzte Anzahl von Komponenten im eingesetzten M-System erforderlich. In diesem Fall wurde die Gefrierbruch- Rasterelektronenmikroskopie verwendet. Zwei verschiedene Gefriermethoden wurden getestet, um die Qualität der Brüche zu optimieren. [1,2]

### Experimenteller Teil

**Materialien und Methoden** Entwickelt wurde eine O/W sowie eine W/O ME mit folgenden, ähnlichen Bestandteilen:

W/O Mikroemulsion	
Macrogol-15-hydroxystearat <sup>a</sup>	10%
Lecithin in Propylenglycol (3:2) <sup>a</sup>	10%
Wasser <sup>b</sup>	5%
Isopropylmyristat <sup>c</sup>	75%

O/W Mikroemulsion	
O/W- Emulgator 1 <sup>a</sup>	8,3%
O/W- Emulgator 2 <sup>a</sup>	16,7%
1,2- Pentandiol <sup>d</sup>	10%
Isopropylmyristat <sup>c</sup>	5%
Wasser <sup>b</sup>	60%

- <sup>a</sup> Emulgator
- <sup>b</sup> wässrige Phase
- <sup>c</sup> ölige Phase
- <sup>d</sup> Penetrationsmodulator

Die Entwicklung der Systeme erfolgte empirisch, da sich Mikroemulsionen nur in begrenzten Bereichen der Phasenzusammensetzung bilden.

**Phasendiagramm.** Zur Ermittlung der Bildungsgrenzen der O/W Mikroemulsion wurde empirisch durch Kombination unterschiedlichster Konzentrationsverhältnisse innerhalb des Systems ein Phasendreieck ermittelt.

**Gefrierbruch-Raster-Elektronenmikroskopie (FF-SEM).** Die Probenpräparation erfolgte einerseits mit einem Hochdruckgefrierer (HPM 010 Freezing machine- Bal Tec). Das Einfrieren der Proben geschah mit flüssigen Stickstoff bei einem Druck von 2100 bar und einer Gefriertrate von 200°C/s. Als zweite Methode zum Einfrieren der Proben wurde zusätzlich noch ein Propanjet verwendet (Balzers JFD). Hierbei wurden die Mikroemulsionen mittels flüssigen Propans bei -160°C eingefroren.

Die Brüche der Mikroemulsionssysteme nach Gefrieren erfolgte in beiden Fällen mit dem BAF 060 Freeze eiching system. Hierbei wurden die Proben gebrochen, geätzt und zusätzlich mit Platin bestäubt.

Zur Untersuchung der präparierten Mikroemulsionen wurde anschließend ein Rasterelektronenmikroskop (Zeiss Gemini 1530 FEG scanning electron microscope) verwendet. [3]

### Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt das Phasendreieck der oben angegebenen O/W Mikroemulsion. Die Emulgatorphase beinhaltet in diesem Fall O/W Emulgator 1 und 2 sowie stets 10% 1,2- Pentandiol.

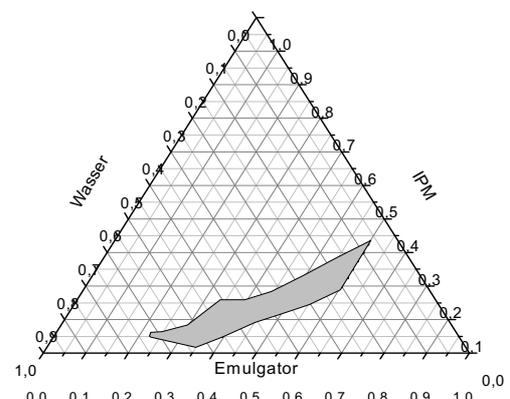
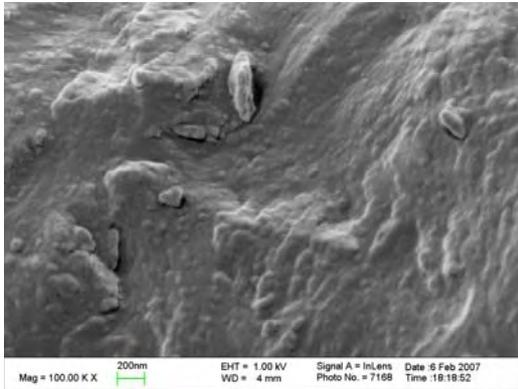


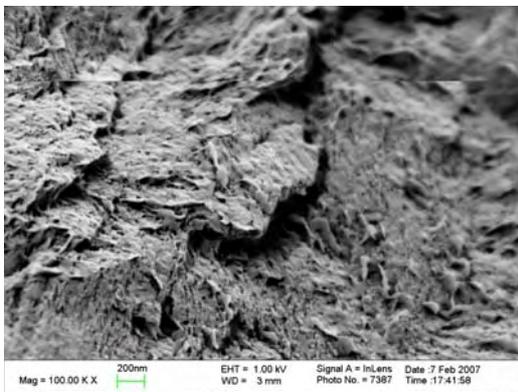
Abbildung 1. Phasendreieck O/W Mikroemulsion

Die grau unterlegte Fläche gibt den Bereich an, in welchem sich Mikroemulsionssysteme ausbilden konnten. Bei einem Emulgatorgehalt > 60% kam es zu einer sehr starken Viskositätssteigerung bis hin zur Gelbildung. Emulgatorgehalte < 22,5% führten zu einem "Brechen" des Systems, was an der starken Trübung zu erkennen war. Diese Trübungen traten ebenfalls bei Ölkonzentrationen >30% auf, abhängig vom Emulgatoranteil konnten diese jedoch auch schon früher beobachtet werden.

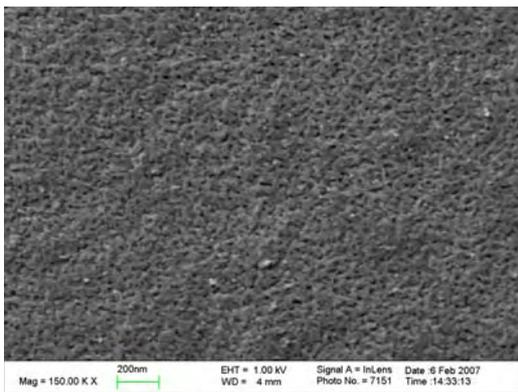
Abbildung 2 und 3 zeigen SEM Aufnahmen der oben aufgeführten W/O- Mikroemulsionen. Es kamen beide oben beschriebenen Einfriermethoden zur Anwendung. In Abbildung 4 und 5 sind die Gefrierbruchaufnahmen der O/W ME zu sehen. Auch hier wurden wiederum zum besseren Vergleich beide Einfriermethoden verwendet.



**Abbildung 2.** FF-SEM Aufnahme der W/O- Mikroemulsion, Einfriermethode: Hochdruckgefrieren



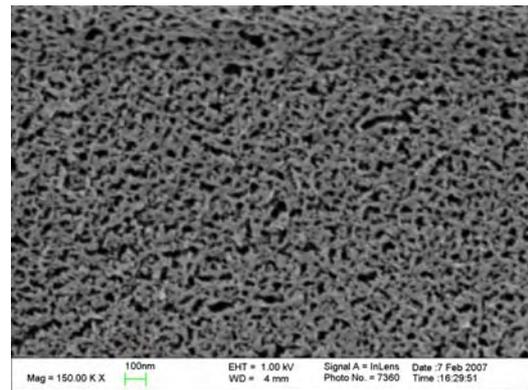
**Abbildung 3.** FF-SEM Aufnahme der W/O- Mikroemulsion, Einfriermethode: Propanjet



**Abbildung 4.** FF-SEM Aufnahme der O/W- Mikroemulsion, Einfriermethode: Hochdruckgefrieren

Die Aufnahmen lassen Unterschiede zwischen der W/O ME und der O/W ME erkennen. Während die W/O ME treppen- und plättchenartige Strukturen aufweist, ist bei der O/W Mikroemulsion eine glatte schwammartige Struktur ersichtlich. Ob die erkennbaren Strukturen der W/O ME dem System zuordenbar sind oder hauptsächlich die Hauptphase und somit das IPM repräsentieren, ist nicht eindeutig feststellbar. Kleine schwarze Löcher, insbesondere in Abbildung 3 lassen jedoch ersehen, dass an dieser Stelle Wasser

weggeätzt wurde, was tröpfchenartig angeordnet gewesen sein muss.



**Abbildung 5.** FF-SEM Aufnahme der O/W- Mikroemulsion, Einfriermethode: Propanjet

Die Aufnahmen auf Abbildung 5 und 6 lassen größere weggeätzte Wasserbereiche erkennen. Durch einen Wasseranteil von 60% in dem vorliegenden ME-System konnte sichtbar gemacht werden, dass die Wasserphase unregelmäßig aber verteilt im System vorliegt, vermutlich umgeben von der Emulgatorphase, in die zusätzlich die ölige Phase eingebettet sein muss. Beide Einfriermethoden haben sich zur Präparation der Systeme als geeignet erwiesen. Die etwas schärferen Abbildungen 3 und 5 sind vermutlich durch eine längere Ätzung der Probe entstanden.

#### Weiterführung

Die entwickelten ME werden für pharmazeutische Zwecke angewendet. Sie sind zur dermalen Applikation geeignet und führen zur Penetrationsverbesserung von Problemwirkstoffen. Es konnten ex vivo Wirkstoffkonzentrationen in tieferen Hautschichten beobachtet werden. Die physikochemische Charakterisierung wird fortgesetzt.

#### Literatur

- [1] S. Heuschkel, A. Göbel, R. Neubert: **“Microemulsions-Modern Colloidal Carrier for Dermal and Transdermal Drug delivery”** *Journal of Pharmaceutical Sciences*, published online 8/14/2007
- [2] A. Göbel, R. Neubert: **„Dermal peptide delivery using colloidal carrier systems“** *Skin Pharmacology and Physiology*, in press
- [3] A. Göbel, R. Wepf, R. Neubert: **“Structure Investigations of Microemulsions by Freeze Fracture Scanning Electron Microscopy“** *4<sup>th</sup> Polish-German Symposium, Halle (Saale), 2007 (Poster)*

## Thermo- und pH-sensitive nanostrukturierte Hydrogele als potentielle Drug-Delivery Systeme

Projekt: SN4  
Projektleiter: A. Blume (Chemie), K. Mäder (Pharmazie), B. Dobner (Pharmazie)  
Projektbearbeiter: M. Bastrop.

### Einführung

Dotriacontan-1,1'-diyl-bis[2-(dimethylammonio)ethyl phosphate] ( $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$ ) ist ein bipolares Phospholipid mit einer langen Alkylkette (C32) und zwei großen polaren Kopfgruppen mit jeweils einem dissoziationsfähigen Proton. Im undissoziierten Zustand bei pH 5 entsteht ein thermoreversibles Hydrogel durch Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes aus 5-6 nm dicken Nano-Fibrillen, die durch physikalische Kontaktpunkte miteinander vernetzt sind. Die Eigenschaften des Hydrogels wurde unter anderem rheologisch und mittels Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) untersucht [1].

Im dissoziierten Zustand bei pH 10 sind die Kopfgruppen negativ geladen und behindern die Selbstaggregation, so dass kein Fasernetzwerk gebildet wird. Abhängig von der  $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$ -Konzentration entstehen unterschiedliche Nanoaggregate. Durch SANS konnte gezeigt werden, dass bei kleinen Konzentrationen (1 mg/ml) spherische mizellartige Partikel mit einem Radius von 2-3 nm vorliegen, die sich bei steigender Konzentration zunehmend in kurze Faserstücke umwandeln.

ESR Spektroskopie wurde eingesetzt, um Einblicke in die hydrophoben Bereiche der Aggregate zu erhalten. Als Spin Sonden wurden 5-, 12- und 16- Doxylstearinsäure (n-DSA) verwendet, mit deren Hilfe die lokale Ordnung und Beweglichkeit der Alkylketten eingeschätzt werden kann.

Um die Vorteile niedermolekularer mit denen polymerer Gelbildner zu vereinen, wurden polymerisierbare Bolalipide synthetisiert und die Aggregationseigenschaften und Polymerisationseigenschaften untersucht.

### Experimenteller Teil

**Materialien.**  $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$  wurde in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert und in Konzentrationen von 0,5 bis 10 mg/ml entweder in Acetatpuffer bei pH 5 oder in Carbonatpuffer bei pH 10 suspendiert. Für die ESR-Messungen kamen die Spinsonden 5-DSA, 16-DSA (Sigma Aldrich) und 12-DSA (Chemos GmbH) mit 1 mol% im Verhältnis zu  $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$  zum Einsatz.

Es wurden die polymerisierbaren Bolaphospholipide Diacetylen-PC-C32-PC, Diacetylen-PC-C30-PC und Diacetylen- $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$  mit jeweils einer polymerisierbaren Diacetylen-Funktion im Zentrum der Alkylkette synthetisiert.

**Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS).** Die SANS-Experimente erfolgten in Kooperation mit Dr. V. Garamus im GKSS-Forschungszentrum in Geesthacht [1].

**Rheologie.** Die rheologischen Untersuchungen wurden an einem schubspannungskontrolliertem Bohlin CVO-120 HR Rheometer mit Kegel-Platte Geometrie (1°/40mm) in Kooperation mit Prof. W. Richtering an der RWTH Aachen durchgeführt [1].

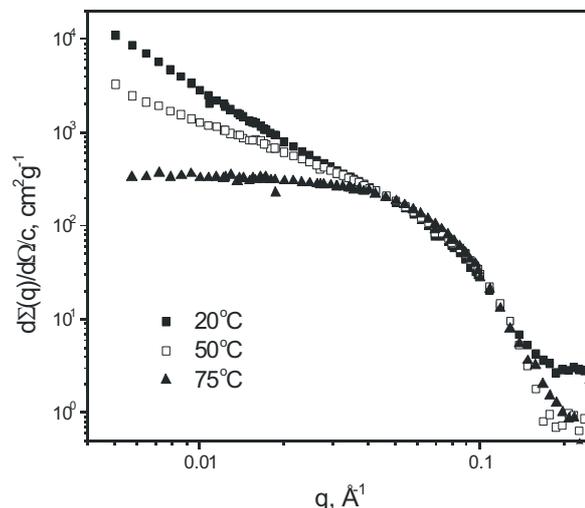
**Elektron Spin Resonanzspektroskopie (ESR).** Für die ESR-Messungen bei Temperaturen von 0 bis 60°C wurde

ein X-Band-Spektrometer mit 9,5 GHz eingesetzt (Miniscope MS 200, Magnetech, Berlin). Die verschiedenen Spektrenformen wurden mit den Programmen EasySpin Chili (ETH Zürich) und EPRSIM (Jozef Stefan Institut, Slowenien) simuliert.

**UV-Polymerisation.** Zur Polymerisation der Diacetylenverbindungen wurde eine Niederdruck-UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 254 nm verwendet. Während und nach einer Bestrahlungszeit von insgesamt 90 min wurden die Proben mit einem UV/VIS-Spektrometer (Hewlett Packard 8454) im Wellenlängenbereich 350 bis 800 nm vermessen.

### Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt die Neutronenstreu曲en einer Dispersion von 1 mg/ml  $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$  in  $\text{D}_2\text{O}$ -Puffer pH 5 bei verschiedenen Temperaturen. Die Streuintensität nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Auswertung der Daten bei 20°C zeigt das Vorliegen von Fasern mit einem Durchmesser von ca. 5 nm, die bei 50°C bestehen bleiben, aber offensichtlich weniger flexibel sind und einen elliptischen Querschnitt besitzen [1]. Bei 75°C sind alle Fasern in spherische Mizellen zerfallen.

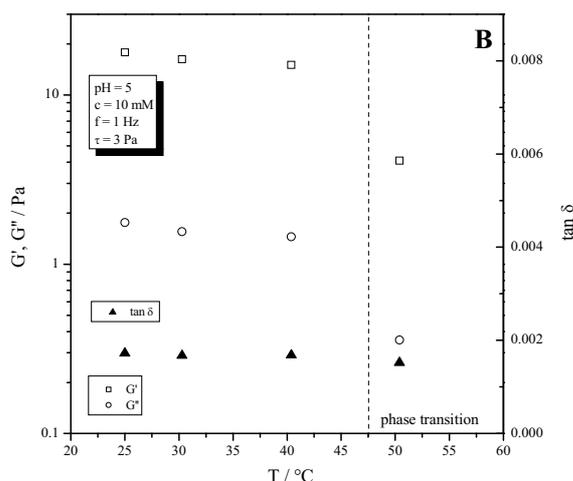


**Abbildung 1.** SANS Kurven von 1 mg/ml  $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$  bei pH 5 in Abhängigkeit von der Temperatur

Monodisperse spherische Mizellen finden sich temperaturunabhängig auch bei pH 10 und Konzentrationen bis 1 mg/ml. Mit steigender  $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$ -Konzentration (untersucht bis 10 mg/ml) wandeln sich die spherischen Mizellen zunehmend in kurze Faserstücke um.

Abbildung 2 gibt die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen rheologischen Parameter einer 8 mg/ml Dispersion von  $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$  bei pH 5 wieder. Die Dispersion zeigt im gesamten Temperaturbereich deutliche Merkmale einer viskoelastischen Flüssigkeit. Der Speichermodul  $G'$ , also der elastische Anteil, ist im gesamten Temperaturbereich um den Faktor 10 größer als das Verlustmodul  $G''$ , während der Verlustfaktor  $\tan \delta = G'' / G'$  deutlich kleiner ist als 1. Oberhalb der mittels DSC bestimmten Phasenübergangstemperatur von 45,5°C kommt es zu einer sprunghaften Verringerung von  $G'$  und  $G''$ , was auf einen Verlust an Verknüpfungspunkten im Fasernetzwerk zurückzuführen ist.

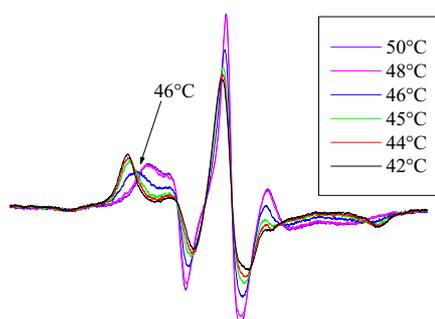
Die Dispersion bei pH 10 verhält sich dagegen wie eine Newtonsche Flüssigkeit.



**Abbildung 2.** 8 mg/ml Me<sub>2</sub>PE-C32-Me<sub>2</sub>PE bei pH 5. Temperaturabhängigkeit der rheologischen Parameter G', G'' und tan  $\delta$ .

Abbildung 3 zeigt die ESR-Spektren von 5-DSA in Me<sub>2</sub>PE-C32-Me<sub>2</sub>PE bei pH 5 im Temperaturbereich von 42°C bis 50°C. Die starke Anisotropie des Spektrums bis 45°C reflektiert den hohen Grad an Ordnung und damit die stark eingeschränkte Beweglichkeit der Sonde innerhalb der Fasern. Oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur ändert sich die Spektrumsform deutlich. Zur Gewinnung wichtiger dynamischer Informationen wie Rotationskorrelationszeit  $\tau_c$  und Ordnungsparameter S musste eine vollständige Spektrumsformsimulation etabliert und verwendet werden. Für den Bereich der langsamen Bewegung ( $\tau_c > 10$ ns) wurde dafür das Programm Easy Spin mit seiner Funktion Chili verwendet, während für  $\tau_c < 10$ ns das Programm EPRSIM zum Einsatz kam. Für die Phasenumwandlung wurde eine Verringerung der Rotationskorrelationszeit  $\tau_c$  um den Faktor 5 sowie des Ordnungsparameters S von ca. 0,85 auf 0,45 gefunden. Damit liegt oberhalb der Phasenübergangstemperatur ein Ordnungszustand ähnlich dem der flüssigkristallinen Phase des DPPC vor.

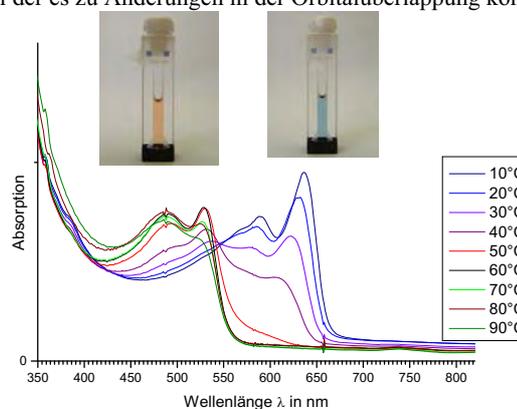
Dispersionen bei pH 10 weisen diesen Ordnungszustand durch die Abstoßung der geladenen Kopfgruppen schon unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur auf. Eine leichte Konzentrationsabhängigkeit des Ordnungsparameters von 0,4 (1 mg/ml) und 0,48 (10 mg/ml) als Hinweis auf unterschiedliche Aggregatformen konnte festgestellt werden. Die Alkylketten innerhalb der Mizellen liegen also weniger geordnet vor als in den Faserstücken.



**Abbildung 3.** ESR Spektren von 1 mol% 5-DSA in 10 mg/ml Me<sub>2</sub>PE-C32-Me<sub>2</sub>PE bei pH 5 bei 42°C bis 50°C

Die Bolalipide mit Diacetylen-Funktion zeigten deutlich verändertes Aggregationsverhalten. Offensichtlich stört die starre Dreifachbindung, die zu einer Abwinkelung der Kette führt, bei der effizienten Packung der Ketten. Hinzu kommt eine höhere Hydrophilie im apolaren Molekülteil durch die Dreifachbindung. Für die bislang synthetisierten Diacetylen-Bolaamphiphile konnte keine Hydrogelbildung beobachtet werden. TEM-Bilder zeigen nur kurze Faserstücke an Stelle des Fasernetzwerkes.

Bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm verfärben sich die Lösungen in Folge der Polymerisierung blau und im UV/VIS-Spektrum erscheint eine deutliche Absorptionsbande bei ca. 640 nm. Dies wurde auch für viele andere Diacetylenverbindungen beschrieben wie auch die irreversible Umwandlung der blauen in eine rote Form (siehe Abbildung 4), die durch eine Temperaturerhöhung auf 50°C hervorgerufen werden kann. Diese Umwandlung ist wahrscheinlich auf eine Änderung der Planarität des linear  $\pi$ -konjugierten Polymerrückgrates zurückzuführen, bei der es zu Änderungen in der Orbitalüberlappung kommt.



**Abbildung 4.** UV/VIS Spektren von 5 mg/ml Polydiacetylen-PC-C32-PC bei verschiedenen Temperaturen

## Weiterführung

Die für die Synthese von gelabelten Bolalipiden benötigten Vorstufen sind inzwischen verfügbar, so dass weiterführende Untersuchungen mittels ESR- und Fluoreszenz-Spektroskopie möglich sind. Hierbei sollen Spin-Label bzw. Fluoreszenzsonden direkt mit der Kopfgruppe eines Bolaphospholipids verknüpft werden, um direkter die Eigenschaften der Bolalipide charakterisieren zu können. Die physiko-chemische und rheologische Charakterisierung der Hydrogele wird fortgesetzt, wobei die gezielte Steuerbarkeit der Geleigenschaften durch Variation der chemischen Struktur des Bolalipids und der Zusammensetzung bei gemischten Bolalipidfibrillen im Vordergrund steht. Die chemische Vernetzung des nanofibrillären Netzwerkes zur Optimierung der Geleigenschaften vor allem im Hinblick auf mögliche Anwendungen, zum Beispiel als Drug Delivery System, soll erreicht werden.

- [1] Meister, A.; Bastrop, M.; Koschoreck, S.; Garamus, V. M.; Sinemus, T.; Hempel, G.; Drescher, S.; Dobner, B.; Richtering, W.; Huber, K.; Blume, A. Structure-Property Relationship in Stimulus-Responsive Bolaamphiphile Hydrogels. *Langmuir* 23 (2007) 7715-7723.

## Strukturbildung und Dynamik hydrophob-modifizierter Hydroxyethylstärke in Wasser und an Grenzflächen

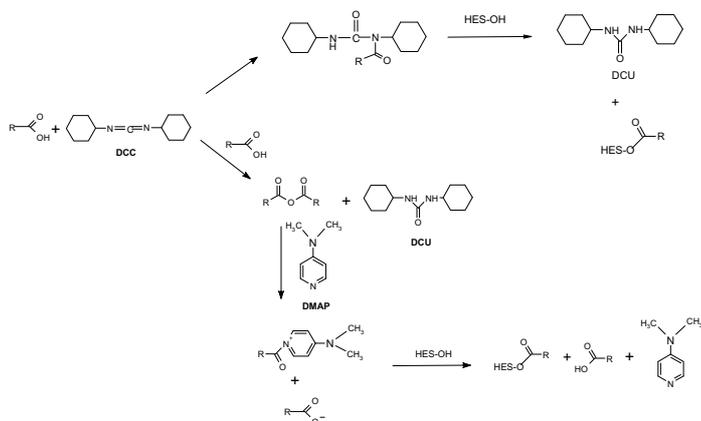
Projekt: SN5  
 Projektleiter: J. Kressler (Chemie), K. Mäder (Pharmazie)  
 Projektbearbeiter: A. Besheer

### Einführung

Hydroxyethylstärke (HES) ist ein wasserlösliches semi-synthetisches Polysaccharid, das in der Medizin als Blutplasmaersatz und als Gefrierschutzmittel eingesetzt wird. In der vorliegenden Arbeit werden vollkommen bioabbaubare HES-Derivate synthetisiert, bei denen ein Teil der OH-Gruppen der HES mit Laurin-, Palmitin- oder Stearinsäure unter milden Reaktionsbedingungen und dem Einsatz von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und Dimethylaminopyridin (DMAP) umgesetzt wurden (siehe Schema 1). In einer zweiten Herangehensweise erfolgte die Veresterung unter Einsatz von Vinyl Laurat und lyophilisiertem Phosphatpuffer. Die molare Substitution wurde mit Hilfe der  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass die Substitution entsprechend der unterschiedlichen Methoden regioselektiv erfolgt. Die Konformation der Fettsäurereste wurde mit Hilfe der Raman Spektroskopie untersucht. Die modifizierten HES-Spezies bildeten in wässriger Umgebung Mizellen in der Größenordnung von 20 bis 30 nm und Vesikel mit einer Größe zwischen 250 und 350 nm. Diese wurden mit dynamischer Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Weiterhin wurden Nanokapseln, die mit einer Ölphase gefüllt waren, in einer wässrigen Umgebung erzeugt und charakterisiert. ESR-Spektroskopie wurde eingesetzt, um die Mikroumgebung von Nanostrukturen mit Hilfe von Spinlabel-enthaltenden HES-Derivaten zu untersuchen. Es wurde gezeigt, dass die hergestellten Polymere als potenzielle Drug Delivery Systeme eingesetzt werden können

### Experimenteller Teil

**Materialien.** HES mit Molmassen  $M_w$  70.000, 200.000 und 450.000 g/mol und einem MS von 0.5 wurden eingesetzt (Serumwerk Bernburg). Die Synthese der modifizierten HES-Proben erfolgte entsprechend Schema 1 [1].



In einer zweiten Variante erfolgte die Synthese durch Umsetzung von HES mit Vinyl Laurat in DMSO in Gegenwart von Phosphatpuffer.

**NMR-Spektroskopie.** Für die  $^1\text{H}$  NMR-Messungen wurden 30 mg Polymer in 600  $\mu\text{l}$   $d^6$ -DMSO gelöst und bei 400 MHz vermessen (Gemini 2000, Varian Inc.).

**Aggregationsverhalten.** Es wurden diverse Nanostrukturen der Polymere (Mizellen bzw. Vesikel) in Wasser erzeugt und charakterisiert. Weiterhin wurden unter Einsatz der modifizierten Polymere Nanokapseln hergestellt. Die wichtigsten Charakterisierungsmethoden waren dynamische Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie.

**Electron Spin Resonance (ESR) Spektroskopie.** Für die Messung wurde ein X-Band ESR-Spektrometer mit 0,5 GHz eingesetzt (Miniscope MS 200, Magnetech, Berlin).

### Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt ein  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von HES-Laurat, das mit Hilfe der DCC-Methode hergestellt wurde. Weiterhin ist die Peak-Zuordnung dargestellt.

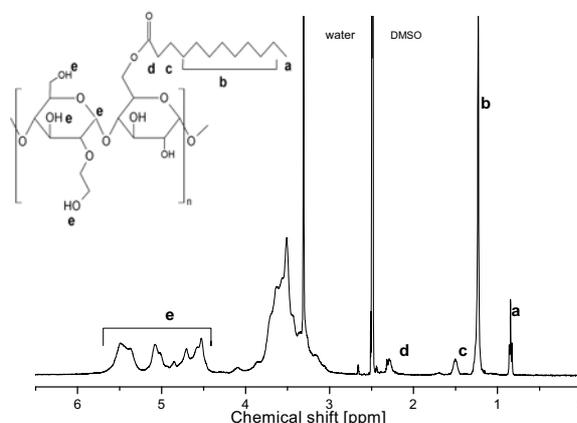
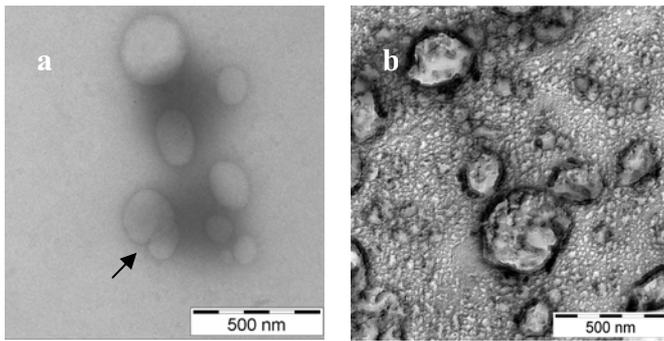


Abbildung 1.  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von HES-Laurat.

Mit Hilfe der unterschiedlichen Peaks können die Substitutionsgrade eindeutig ermittelt werden. Raman-spektroskopische Messungen an den modifizierten HES-Proben im Festkörper zeigen, dass die Fettsäurereste im ungeordneten (nicht-kristallinen) Zustand vorliegen.

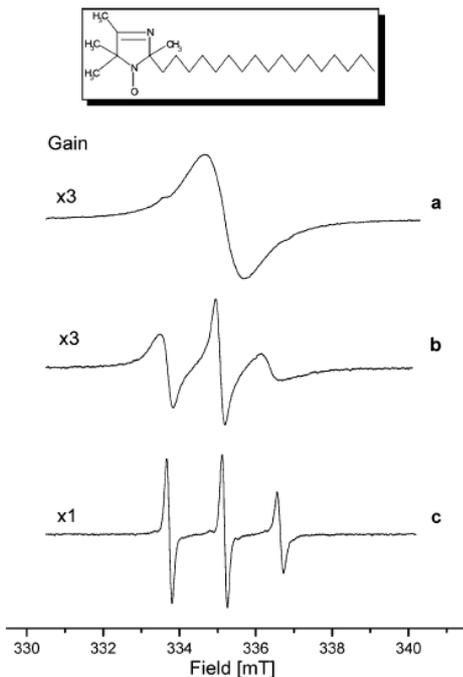
Hauptgegenstand der Untersuchungen war das Aggregationsverhalten der modifizierten HES-Proben in Wasser.

Abbildung 2 zeigt TEM-Aufnahmen einer Nanodispersion von HES 200-L8.7 (HES  $M_w$  200.000 g/mol, Substitutionsgrad 8,7 mit Laurinsäure). Abbildung 2 a) zeigt negativ angefärbte Nanopartikel. In Abbildung 2 b) ist eine Gefrierbruchfläche zu sehen. Dazu wurde die Probe schock-gefroren und dann geätzt. Der nötige Kontrast wird durch Anfärben mit Platin bzw. mit Kohlenstoff hergestellt.



**Abbildung 2.** TEM-Aufnahmen von HES 200-L8.7 Nano-dispersion in Wasser. a) TEM mit Negativanfärbung, b) Gefrierbruch TEM.

ESR-Spektroskopie ist eine exzellente Methode, um die lokale Umgebung von Mizellen und Membranen zu untersuchen. HD-TMI (siehe Abbildung 3) wurde als Spinsonde eingesetzt [4]. Diese Spinsonde enthält einen langen hydrophoben Schwanz. Somit wurde diese Spinsonde eingesetzt, um zwischen einer lokalen Umgebung von Mizellen und Vesikeln zu unterscheiden. Modellmizellen wurden aus Natriumdodecylsulfat (SDS) hergestellt. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 3 zu sehen.

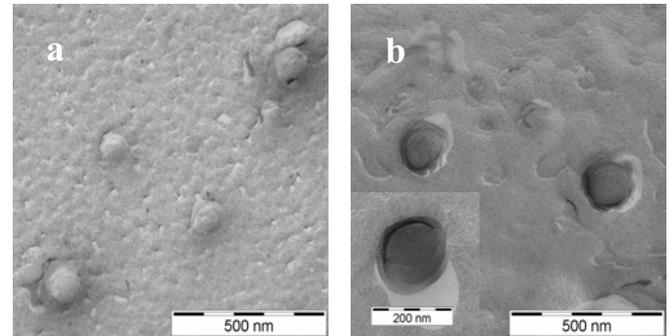


**Abbildung 3.** ESR-Spektren von HD-TMI a) in Wasser, b) beladen in HES 200-L8.7 Nanodispersion (Polymerkonzentration 0,5 % w/v), c) beladen in Mizellen aus Natriumdodecylsulfat (Tensidkonzentration 0,5 % w/v).

Abbildung 3 a) zeigt das Spektrum der Spinsonde in Wasser und es zeigt, dass die Spinsonde nicht wasserlöslich ist, was zu einer hohen lokalen Konzentration und einen Spin-Spin-Austausch führt und somit zu einem breiten Spektrum. Andererseits zeigt das Spektrum der Spinsonde in HES 200-L0.5 Nanodispersionen (Abbildung 3 b)) die typischen drei Linien für freibewegliche Nitroxide. Diese Linien sind allerdings noch etwas verbreitert, was auf eine relativ hohe Umgebungsviskosität hinweist. Dies wird klar, wenn man als Vergleich das HD-TMI-Spektrum in SDS-Mizellen

betrachtet (Abbildung 3 c)). Hier sind die Linien noch schärfer ausgeprägt.

Für die Herstellung von Nanokapseln wurden HES-Laurat-Proben mit einem höheren Substitutionsgrad eingesetzt. Als Herstellungsmethode wurde die Nano-Präzipitation ausgewählt [2]. Abbildung 4 zeigt klare Kern-Schale-Strukturen. Im Inneren dieser Strukturen befindet sich ein Öl (MCT). Die Schale wird vom Polymer gebildet und die Umgebung ist Wasser.



**Abbildung 4.** Gefrierbruch TEM von Nanokapseln hergestellt aus a) HES 200-L27 (0,5 % w/v) und MCT (1 % v/v) und b) HES 200-L27 (0,5 % w/v) Olivenöl (1 % w/v). Das Inset zeigt eine vergrößerte Kern-Schale-Struktur einer Nanokapsel.

#### Weiterführung

Die hergestellten Nanostrukturen werden für medizinische und pharmazeutische Applikationen eingesetzt [3]. Verdauungsuntersuchungen an Nanokapseln werden mit *in vitro* Methoden durchgeführt. Weiterhin werden die modifizierten HES-Proben mit Fluoreszenzmarkern versehen. Somit können die Nanostrukturen *in vivo* z.B. in Nacktmäusen beobachtet werden. Weitere Versuche zielen auf Drug Targeting und Drug Release mit Hilfe der modifizierten HES-Proben. Hierfür werden klassische Arzneimittel als auch Proteine eingesetzt [5].

#### Literatur

- [1] A. Besheer, G. Hause, J. Kressler, K. Mäder: **“Hydrophobically-modified hydroxyethyl starch: synthesis, characterization and aqueous self-assembly into nano-sized polymeric micelles and vesicles”** *Biomacromolecules*, 8, 359-367, 2007
- [2] A. Besheer, M. Mäder, J. Kressler: **„Nanosized drug carrier from hydrophobically modified hydroxyethyl starch”** *ACS Abstracts, Polym. Prepr.* 48 (2), 948-949, 2007
- [3] A. Besheer, J. Kressler, K. Mäder: **“Nanosized polymers in drug delivery”** American Scientific Publishers, Ed. H. S. Nalwa, Polymeric Nanostructures and Their Applications, Chapter 10, 415-444, ISBN 1-58883-070-5, 2006
- [4] A. Besheer, K. Mäder, S. Kaiser, J. Kressler, C. Weis, E.K. Odermatt: **“Tracking of urinary excretion of high molar mass poly(vinyl alcohol)”** *J. Biomed. Mat. Res. Part B: Appl. Biomater.* 82B, 383-389, 2007
- [5] A. Besheer, T. Hertel, M. Pietzsch, J. Kressler, K. Mäder: **“Enzymatically-catalyzed HESylation using microbial transglutaminase: Proof of feasibility”**, submitted for publication

## Kettendynamik und Ordnung bei der Kristallisation in nanostrukturieren Blockcopolymeren

Projekt: SN6  
 Projektleiter: K. Saalwächter, T. Thurn-Albrecht (Physik)  
 Projektbearbeiter: A. Achilles

### Einführung

Das Teilprojekt SN6 läuft zwar seit Sommer 2006, jedoch konnte lange kein geeigneter Doktorand eingestellt werden. Ein im Sommer 2007 für dieses Projekt für ein Jahr eingestellter Absolvent des Applied Polymer-Science-Studiengangs in Halle erwies sich innerhalb der ersten Monate als den physikalischen Anforderungen einer Doktorarbeit auf dem Gebiet der Festkörper-Kernresonanz nicht gewachsen. Der Kandidat arbeitet jedoch inzwischen mit gutem Erfolg an einer präparativen Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Binder (Lehrstuhl Makromolekulare Chemie). Er wird zwar vom Sommer 2007 bis Sommer 2008, entsprechend seiner Ersteinstellung von den Mitteln der Exzellenzförderung bezahlt, das Äquivalent dieser Stelle stellt Prof. Binder dem Antragsteller jedoch als Hausstelle zu gegebener Zeit zur Verfügung, so dass das Projekt über den Sommer 2008 hinaus weiter bearbeitet werden wird. Eine Diplomandin (Anja Achilles) arbeitet seit Frühjahr 2007 an vorbereitenden NMR-Messungen an PEO Homopolymeren, die unten vorgestellt werden, und sie wird ihre Arbeiten vermutlich im Rahmen einer Dissertation im Exzellenzcluster weiterführen.

### Experimenteller Teil

In der AG Kressler wurden im Rahmen der Doktorarbeit von Samuel Kyeremateng inzwischen eine Reihe von PEO-PMA (polypropylenoxid-polymethylacrylat) Blockcopolymeren synthetisiert. PMA mit seinem niedrigen  $T_g$  sollte dabei die Rolle eines phasenseparierten weichen Confinements für die Kristallisation des PEO spielen. Entgegen den Erwartungen erwies sich das System PEO/PMA jedoch als mischbar, so dass das die Blockcopolymer keine lamellare Überstruktur bilden. Stattdessen kristallisiert das PEO aus der Mischphase. Auch dieses System ist im Hinblick auf die Frage, was der für die Kristallitdynamik des PEO bestimmende Faktor ist, sehr interessant, und wird mit den im Antrag beschriebenen NMR-Methoden untersucht werden. An der Synthese der Blockcopolymer von PEO mit PS und PPMA kann wie geplant festgehalten werden.

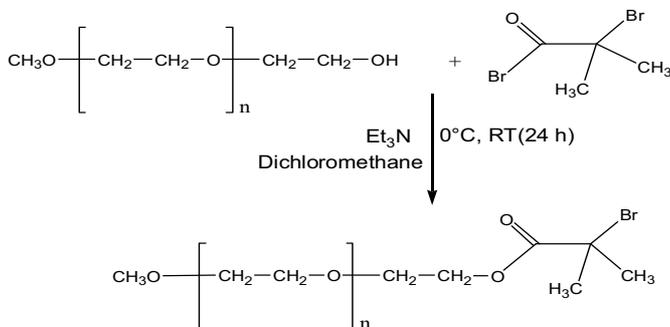


Abbildung 1. Reaktionsschema für die Synthese des PEO-Makroinitiators

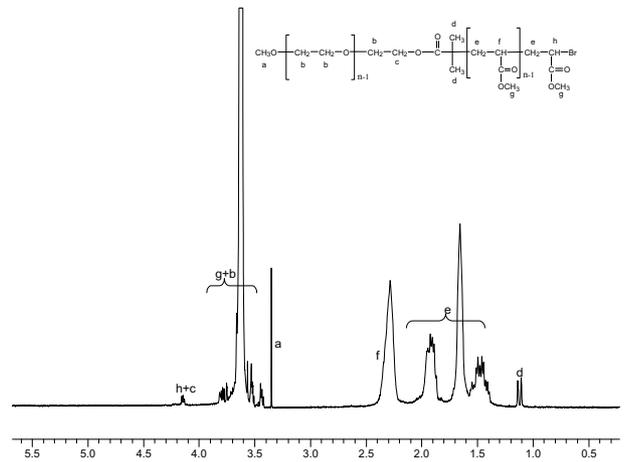


Abbildung 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines PEO-*b*-PMA in Copolymeren in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)

### Ergebnisse und Diskussion

Die im Antrag anvisierten vergleichenden Untersuchungen zur Kristallitdynamik von PEO Homopolymeren sind seit Frühjahr das Thema für die Diplomarbeit von Anja Achilles. Erste Ergebnisse liegen vor und sollen hier kurz skizziert werden.

In Zusammenarbeit mit der FG Polymerphysik (Thurn-Albrecht) wurden PEO-Proben verschiedenen Molekulargewichts bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisiert. SAXS-Messungen zur Bestimmung der Dicke der amorphen und kristallinen Bereiche laufen im Moment zeitgleich mit der NMR-Untersuchung der Kristallitdynamik. Die Zeitskala der Sprungprozesse der Ketten im Kristallit wurde dabei zunächst wie geplant mit CODEX NMR verfolgt, ausgewählte Resultate sind in Abb. 1 abgebildet.

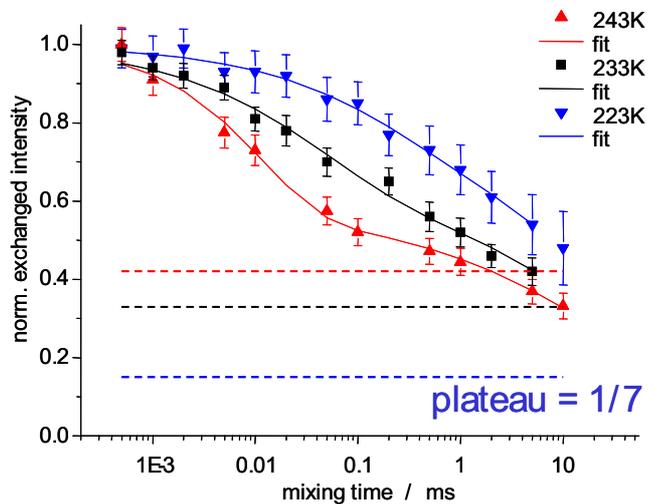


Abbildung 3. Austauschintensität (Korrelationsfunktion) für Helixsprünge in PEO-Kristalliten ( $M_w = 6000$  g/mol, ca. 95% Kristallinität), bestimmt mit CODEX NMR. Der Langzeitabfall im s-Bereich ist ein Spindiffusionsprozess, der gesondert behandelt werden muss.

Es zeigte sich, dass die Kettenbeweglichkeit bis zu den tiefsten erreichbaren Temperaturen hin im sog. „intermediate“-Bereich gibt, d.h. nicht als eigentliche „langsame“ Bewegung gilt, die mit der gewählten Methode zuverlässig verfolgt werden kann. Die

Abweichungen der Messungen bei höherer Temperatur von dem für Sprünge einer (7/1)-Helix erwarteten Intensitätsplateau von 1/7 zeigen dies deutlich. Wir haben deshalb in Zusammenarbeit mit Kollegen von der Universidade de Sao Paulo (Sao Carlos, Brasilien) Arbeiten an Modellsubstanzen begonnen, um für Messungen von schnellen Prozessen etablierte NMR-Methoden (insbesondere das sog. DIPSHIFT-Experiment) für Anwendungen im intermediale regime anzupassen [1].

Zudem zeigte sich, dass die Kristalldynamik in PEO auf Basis einer ähnlichen theoretischen Beschreibung (Anderson-Weiss-Ansatz) mit einfachen Protonensignalen (FIDs) verfolgt werden kann. Diesen Ansatz, ggf. mit Detektion nach Polarisationsübertrag auf  $^{13}\text{C}$ , werden wir in Zukunft anwenden. Eine vollständige Temperaturreihe für eine PEO-Probe, die in der Arrhenius-Auftragung die Aktivierungsenergie liefert, liegt vor, und wird mit den hier genannten methodischen Ergebnissen in einem Vorabdruck für das ACS spring meeting im April 2008 in New Orleans veröffentlicht werden (der Antragsteller hat diese Ergebnisse bereits auf der Diskussionstagung der Fachgruppe Kernresonanz der GDCh Ende September 2007 in Göttingen vorgestellt). Der

ACS preprint [2] liegt diesem Antrag bei. Frau Achilles arbeitet nun an der Untersuchungen anderer PEO-Proben, so dass wir bald mit ersten interessanten Ergebnissen zur Frage des Einflusses der amorph-kristallinen Struktur auf die Korrelationszeiten und die Aktivierungsparameter für die kristalline Beweglichkeit rechnen.

#### Literatur

- [1] E. R. de Azevedo, K. Saalwächter, O. Pascui, A.A. de Souza, T. J. Bonagamba, D. Reichert. Intermediate motions as studied by solid-state separated local field NMR experiments, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 104505.
- [2] K. Saalwächter, A. Achilles, O. Pascui, D. Reichert, E. R. deAzevedo, A. A. de Souza, T. Bonagamba. Dipolar NMR to Characterize Polymer Dynamics in the Intermediate Motional Regime, *Abs. Pap. Am. Chem. Soc.* 2008, in press.

### Anhang: Synthetisierte Polymere

#### Characterization

Experiment	[Initiator] (mmol)	[CuBr] (mmol)	[MA] (mmol)	Vol. of solvent (mL)	GPC		$^1\text{H-NMR}$		
					$M_n$	$M_w/M_n$	$M_n$	DP	Vol% <sup>a</sup>
					(g/mol)		(g/mol)		PMA
1	0.5	0.35	29.6	30	7460	1.05	6344	12	16.8
2	0.1	0.1	11.8	2.5	9150	1.08	9096	44	42.6
3	0.1	0.2	11.8	2	8460	1.57	13224	92	60.8
4	0.1	0.2	23.6	1	24870	1.22	22856	204	77.5
5	0.18	0.2	11.8	1	7770	1.08	8322	35	37.1

<sup>a</sup> Values were calculated based on density values of 1.2 and 1.19 g/cm<sup>3</sup> found in literature for PEO and PMA, respectively.

DP= Degree of polymerization

## 5.6 Nanocomposite (NC)

- NC1 Einfluss des Exfolierungsgrades auf mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von polymeren Nanocompositen
- NC2 Modifizierung von Polyethylenblends durch Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen
- NC3 Fabrikation und Eigenschaften einkomponentiger nanostrukturierter bzw. nanopartikelmodifizierter, kristallisationsfähiger Homopolymere

# Einfluss des Exfolierungsgrades auf mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von polymeren Nanokompositen

Projekt: NC1  
Projektleiter: W. Grellmann, K. Reincke (Zentrum für Ingenieurwissenschaften)  
Projektbearbeiter: A. Monami

## Einführung

Polypropylen (PP) ist ein Massenkunststoff mit breitem Anwendungsspektrum und einem guten Verhältnis zwischen Werkstoffeigenschaften und Kosten. Ein großes Potenzial zur Erschließung weiterer Einsatzbereiche oder zur Substitution von Werkstoffen bieten nanoskalige Verstärkungsstoffe wie Schichtsilikate aufgrund der verhältnismäßig großen Verbesserung von Steifigkeit und Festigkeit, bei einer gleichzeitig geringen Dichteänderung der Werkstoffe. Eine chemische Modifizierung der Schichtsilikate gewährleistet eine ausreichende Haftung zwischen Matrix und den Schichtsilikaten. Mangelnde Haftung führt zu einer Zähigkeitsabnahme des Werkstoffes, einem typischen Problem von Polypropylen-Nanokompositen. Daneben ist nicht ausreichende Exfolierung und Dispersion der Verstärkungsstoffe mit Agglomeratbildung ein auftretendes Problem. Eine exfolierte Struktur ist durch die Trennung der einzelnen Schichtsilikatplättchen und deren vollständige und gleichmäßige Verteilung im Werkstoff gekennzeichnet. In einer interkalierten Struktur sind die einzelnen Plättchenabstände vergrößert, aber die Plättchen nicht getrennt und deren Stapel im Werkstoff gleichmäßig dispergiert. Meist weisen Nanokomposite eine Hybridstruktur aus exfolierten und interkalierten Bereichen auf. Um eine gezielte Modifikation der Nanokomposite und eine Möglichkeit zur Abschätzung der Werkstoffeigenschaften auf Basis des Exfolierungsgrades zu ermöglichen, ist das Aufstellen einer Korrelation des Exfolierungsgrades der Nanopartikel in der Matrix mit den Werkstoffeigenschaften eine Voraussetzung.

## Experimenteller Teil

**Materialien.** Der Matrixwerkstoff ist der PP-Homo-Spritzgusstyp HD120MO der Fa. Borealis GmbH. Die Nanoverstärkungsstoffe basieren auf verschiedenen Montmorillonit-typen und einem Hektorit. Sie sind natürlich vorkommende Schichtsilikate und werden nach dem Abbau aus der Lagerstätte gereinigt und chemisch modifiziert. Diese Verstärkungsstoffe sind Nanofil 5<sup>®</sup> (im Folgenden mit N5 abgekürzt), Nanofil 15<sup>®</sup> (N15) und Nanofil SE 3010<sup>®</sup> (3010) der Süd-Chemie AG, Cloisite 20A<sup>®</sup> (20A) der Southern Clay Products, Inc. und Somasif MTE<sup>®</sup> (MTE, ein Hektorit) der CO-OP Chemical Co. Ltd. Als Haftvermittler wurden drei unterschiedliche mit Maleinsäureanhydrid modifizierte Polypropylene (PP-g-MA) verwendet. Das sind Scona TPPP 2112FA<sup>®</sup> (Typ A) der Kometra GmbH, das mit Jeffamin modifizierte Scona TPPP 2112FA<sup>®</sup> (Typ B) und Polybond 3200<sup>®</sup> (Typ C) der Crompton Corp. Neben der Variation des Haftvermittlers wurde der Anteil von Nanofil 5 zwischen 2,5 M.-% und 10 M.-% variiert. Nach dem Herstellen des Masterbatches wurden die Prüfkörper unter konstanten Herstellungsbedingungen spritzgegossen.

**Quasistatischer Biegeversuch.** Der quasistatische Biegeversuch wurde nach DIN EN ISO 178 bei Raumtemperatur mit einer Versuchsgeschwindigkeit von 2 mm/min durchgeführt. Ermittelte Kennwerte sind der Elastizitätsmodul bei Biegebeanspruchung  $E_f$ , die Biegefestigkeit  $\sigma_M$ , die Randfaserdehnung bei der Biegefestigkeit  $\varepsilon_M$  und die Normbiegespannung  $\sigma_{fc}$  bei 3,5% Randfaserdehnung.

**Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch.** Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch dient zur Bestimmung von bruchmechanischen Zähigkeitskennwerten. Die Versuchsanordnung ist eine Dreipunktbiegeanordnung und der Prüfkörper wird dynamisch mit einer Geschwindigkeit des Pendelhammers von 1 m/s belastet. Während des Versuches wird das Kraft-Durchbiegungs-Verhalten registriert, wodurch die Bestimmung von Risszähigkeitskennwerten als Widerstand gegen instabile Rissausbreitung möglich ist. Die ermittelten bruchmechanischen Kennwerte sind der kritische Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Qd}$ , die kritische Rissöffnungsverschiebung  $\delta_{Qd}$  und die  $J$ -Werte  $J_{Qd}^{MC}$ .

**Lichtmikroskopie.** Zur Charakterisierung der Bruchflächen wurde eine lichtmikroskopische Untersuchung mit dem Stereo-Auflichtmikroskop Cobra der Firma Vision Engineering durchgeführt.

**Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).** Die TEM-Aufnahmen dienen der Untersuchung der Dispersion und Exfolierung der Schichtsilikate in der Matrix. Die Messung erfolgte an Dünnschnitten mit dem EFTEM LEO 912 von der Firma LEO mit 120kV Spannung.

**Differential Scanning Calorimetry (DSC).** Die Messung erlaubt die Berechnung des Kristallinitätsgrades und erfolgte zwischen 25 und 200°C mit einer Heizrate von 20°C/min und einer Kühlrate von 10°C/min.

## Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS).

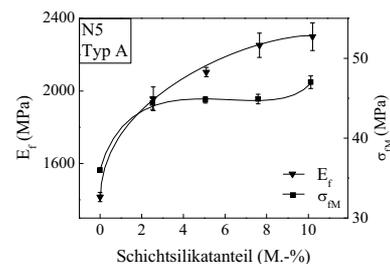
Die Messung wurde zur Bestimmung der Kristallstruktur der Nanokomposite herangezogen und mit einem URD 63 (Seifert-FPM) im Transmissionsmodus durchgeführt. Die verwendete Strahlenquelle emittiert eine  $CuK_{\alpha}$ -Strahlung (Ni-gefiltert) mit einer Wellenlänge von 1,5418 Å.

**Atomic Force Microscopy (AFM).** Die AFM-Messung wurde mit einem Q-Scope<sup>™</sup> im Intermittent Modus durchgeführt, um die Verteilung der Schichtsilikate in der Matrix und deren Anbindung an der Matrix zu untersuchen.

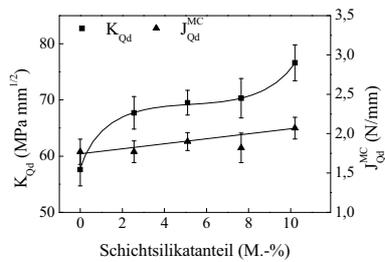
## Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt, dass sowohl die Steifigkeit  $E_f$  als auch die Festigkeit  $\sigma_M$  mit steigendem Schichtsilikatanteil deutlich verbessert werden. Die Zunahme der bruchmechanischen Kennwerte  $K_{Qd}$  und  $J_{Qd}^{MC}$  mit steigendem N5-Gehalt (Abbildung 2) zeigt, dass, entgegen der in der Literatur häufig beschriebenen Zähigkeitsabnahme, hier die Risszähigkeit als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung zu nimmt (siehe [1] und [2]).

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass der Haftvermittler einen signifikanten Einfluss auf die Zähigkeitskennwerte der Nanokomposite hat. Dabei konnte festgestellt werden, dass ein modifizierter Haftvermittler eine besonders hohe Verbesserung der Zähigkeit erzielt. Diese Ergebnisse sind in [3] detailliert dargestellt.

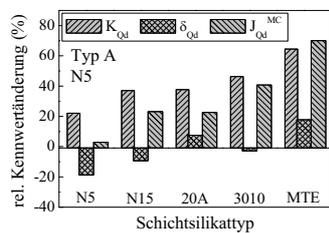


**Abbildung 1.** E-Modul und Biegefestigkeit unter quasistatischer Biegebelastung bei Variation des Schichtsilikatanteils.



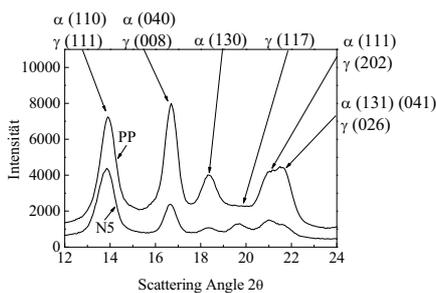
**Abbildung 2.** Kritischer Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Qd}$  und  $J$ -Werte  $J_{Qd}^{MC}$  bei Variation des Schichtsilikatanteils.

Neben dem Haftvermittler hat auch der Schichtsilikattyp einen deutlichen Einfluss auf die Risszähigkeit der Nanokomposite (Abbildung 3). Die Werte von  $K_{Qd}$  und  $J_{Qd}^{MC}$  aller Nanokomposite sind im Vergleich zum reinen Polypropylen größer und es bilden sich deutliche Unterschiede innerhalb dieses Vergleichs aus. Sogar die kritische Rissöffnungsverschiebung  $\delta_{Qd}$  nimmt bei zwei Verstärkungsstoffen (20A und MTE) zu (siehe auch [1] und [4]).



**Abbildung 3.** Relative Änderung bruchmechanischer Kennwerte unterschiedlicher Schichtsilikattypen bezogen auf reines PP.

Schichtsilikat wirkt in den Nanokompositen als Nukleierungsmittel und erhöht dadurch den Kristallinitätsgrad. Dabei wird im zweiten Heizlauf ein konstanter Kristallinitätsgrad von ca. 53% erreicht, unabhängig vom N5-Gehalt. Die Schichtsilikate fördern zusätzlich die Bildung der  $\gamma$ -Modifikation des polymorphen Polypropylens, welche üblicherweise nur bei Kristallisation unter hohem Druck oder in Anwesenheit von niedermolekularen PP-Ketten beobachtet werden kann. Dies zeigt Abbildung 4, in der ein Peak der Ebene (117) der  $\gamma$ -Modifikation vorhanden ist, jedoch nicht in der Matrix.



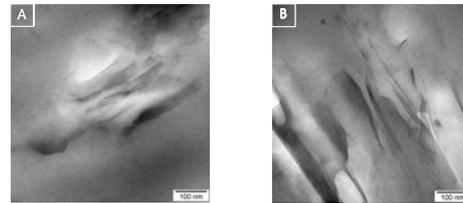
**Abbildung 4.** WAXS-Aufnahme von PP und N5 (10 M.-%, Typ A), mit Zuordnung der entsprechenden Kristallebenen der Modifikationstypen zu den Peaks.

TEM-Aufnahmen (Abbildung 5) zeigen, dass die Schichtsilikate keine Agglomerate bilden und sowohl einzelne Plättchen als auch kleine Schichtsilikatstapel gefunden werden können, also eine hybride Struktur vorliegt.

### Weiterführung

Die Ergebnisse zeigen, dass, im Gegensatz zu vielen in der Literatur beschriebenen Werkstoffsystemen, hier die Zähigkeit der Nanokomposite auf Polypropylenbasis zunimmt. Dies ist ein wichtiger Aspekt für den Werkstoffeinsatz, da eine erhöhte Risszähig-

keit als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung die Einsatzmöglichkeiten erweitert. Neben der Untersuchung weiterer Aspekte wie z.B. fortführenden Strukturuntersuchungen, sollen weitere Matrixwerkstoffe in die Untersuchungen aufgenommen werden.



**Abbildung 5.** TEM-Aufnahmen von A) N5 (8 M.-%) und B) 20A (8 M.-%).

### Literatur

- [1] A. Monami, K. Reincke, W. Grellmann, B. Kretzschmar: "Mechanical and fracture mechanical properties of polypropylene/layered silicate nanocomposites" *Tagungsband Symposium on Functional Polymer Based Materials 2007, Jena, 3.-4. April 2007*
- [2] A. Monami, K. Reincke, W. Grellmann, B. Kretzschmar: "Effect of Degree of Exfoliation on Mechanical and Fracture Mechanical Properties of Polymeric Nanocomposites" *Tagungsband 11. Problemseminar Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Merseburg 20.-22. Juni 2007*
- [3] A. Monami, K. Reincke, B. Kretzschmar, W. Grellmann: "Influence of Compatibilizer on Mechanical and Fracture Mechanical Properties of Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites" *Tagungsband Eurofillers 2007, Zalakaros, Ungarn 26.-30. August 2007*
- [4] A. Monami, B. Kretzschmar, K. Reincke, W. Grellmann: "Ergebnisse bruchmechanischer Untersuchungen an schichtsilikatverstärkten PP-Werkstoffen" *Tagungsband 11. Problemseminar Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen, Merseburg 20.-22. Juni 2007*
- [5] W. Grellmann, K. Reincke, A. Monami, B. Kretzschmar: "Bruchmechanische Zähigkeitscharakterisierung von schichtsilikatverstärktem Polypropylen" *In: Pohl, W.: Konstruktion, Qualitätssicherung und Schadensanalyse, Tagung „Werkstoffprüfung“ 2007, 29.-30. November 2007, Neu-Ulm, Tagungsband, ISBN 978-3-514-00753-6, S.115-120*
- [6] A. Monami, K. Reincke, W. Grellmann, B. Kretzschmar: "Bruchmechanische Untersuchungen an schichtsilikatverstärkten polymeren Nanokompositen" *Tagungsband P2008, Halle 24.-26. September 2008*
- [7] A. Monami, K. Reincke, W. Grellmann, B. Kretzschmar: "Fracture mechanical investigations of polymeric nanocomposites" *Proceedings Symposium European Conference on Fracture (ECF), Brno, Czech Republic 2.-5. September 2008*
- [8] A. Monami, K. Reincke, W. Grellmann, B. Kretzschmar: "Mechanical and fracture mechanical investigations of polymeric nanocomposites" *Symposium Junior Euromat, Lausanne, Switzerland, 14.-18. July 2008*
- [9] A. Monami, K. Reincke, W. Grellmann, B. Kretzschmar: "Influence of Structure on Mechanical and Fracture Mechanical Properties of Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites" *Macromol. Mat. Eng., in Vorbereitung*
- [10] A. Monami, K. Reincke, W. Grellmann, B. Kretzschmar: "Influence of Montmorillonite Type on Performance of Polyamide 6 Nanocomposites" *J. Appl. Polym. Sci., in Vorbereitung*

## Modifizierung von Polyethylenblends durch Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Projekt: NC2  
Projektleiter: G. H. Michler (Physik), R. Godehardt (Physik)  
Projektbearbeiter: S. Scholtyssek

### Einführung

Polyethylen (PE) -materialien besitzen nach wie vor das größte Anwendungspotential unter den Polymerwerkstoffen und damit verbunden eine enorme wirtschaftliche Bedeutung. Zugleich besteht ein großes Interesse an geeigneten Möglichkeiten zur Materialmodifizierung, um durch eine erweiterte Produktpalette das Anwendungsspektrum möglichst noch auszuweiten. In diesem Zusammenhang ist eine Veredlung der preiswerten Massenkunststoffe durch möglichst kleine Mengen von Zuschlagstoffen zu hochwertigen Produkten mit außergewöhnlichen Eigenschaften besonders wünschenswert. Für solche Zielstellungen bieten Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes, CNT) mit ihren außerordentlich guten elektrischen und mechanischen Eigenschaften und ihren hohen Aspektverhältnissen ein enormes innovatives Potential, das allerdings nur dann wirklich ausgeschöpft werden kann, wenn eine homogene Verteilung der CNT und eine optimale Haftung zwischen CNT und Polymermatrix gelingt. Im Rahmen des Projekts wurden Komposite aus PE-Materialien [PE hoher Dichte (HDPE), Ethylen-Octen-Copolymer (EOC), und Blends aus diesen Komponenten] mit multiwalled CNT (MWCNT) hergestellt. Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der nur in Kleinstmengen vorhandenen Komposite wurden mittels eines speziellen Messplatzes Zugversuche an Miniaturprüfkörpern durchgeführt, die die Ermittlung wahrer Spannungs-Dehnungs-Kurven ermöglichen. Informationen zur CNT-Verteilung in der Polymermatrix und über die Morphologie der Komposite wurden durch Untersuchungen entsprechender Proben im Transmissionselektronenmikroskop (TEM), Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) und Rasterelektronenmikroskop (REM) gewonnen. Zur Beurteilung des mikro- und nanoskopischen Deformationsverhaltens der Komposite wurden unter lichtmikroskopischer Kontrolle Dehntests bei sukzessiv erhöhter Belastung bzw. Entlastung durchgeführt. In Korrelation zur quantitativ erfassten lokalen Dehnung wurde nach jedem Be- bzw. Entlastungsschritt durch AFM-Untersuchungen jeweils an derselben Objektstelle das Deformationsverhalten im Mikro- und Submikrometerbereich erfasst.

### Experimenteller Teil

**Materialien.** Entsprechend dem Projektantrag-Arbeitsplan wurden als Polymereausgangsmaterialien die kommerziellen Produkte EOC AFFINIY\* EG8150 und HDPE 53050E der Firma Dow Chemical Company sowie MWCNT eines chinesischen Lieferanten benutzt, um verschiedene PE/CNT-Komposite herzustellen, bei denen die PE-Matrix aus EOC, HDPE oder aus Blends aus EOC und HDPE mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis (EOC-Anteil: 75 Gew%, 50 Gew% bzw. 25 Gew%) besteht. Die Kompositherstellung erfolgte in Zusammenarbeit mit Frau Dr. P. Pötsche durch Schmelzmischung in einem DACA Microcompounder am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.. Bei EOC/CNT-Kompositen wurde der Anteil eingemischter CNT variiert (2,5 Gew%, 5 Gew%, 7,5 Gew% bzw. 10 Gew%), bei allen anderen Kompositen wurden 10 Gew% CNT eingemischt.

Seit wenigen Monaten stehen auch EOC/CNT-Komposite mit variiertem CNT-Anteil zur Verfügung, bei denen für die CNT-Einmischung ein Masterbatch Nanocyl 35 Gew% CNT in PE der Firma Nanocyl S. A. verwendet werden konnte (vorher keine Materialfreigabe der Firma Nanocyl S. A.).

Darüber hinaus kann für Untersuchungen im Rahmen des Projekts durch eine Zusammenarbeit mit A. Funck von der Universität Hamburg-Harburg seit kurzem auch eine Probenserie von speziellen HDPE/CNT-Kompositen mit variiertem CNT-Anteil genutzt werden, bei denen die Kompositherstellung durch In-situ Polymerisation erfolgte und als Füllstoff COOH-funktionalisierte MWCNT der Firma Nanocyl S. A. verwendet wurden.

**TEM-Untersuchungen.** TEM-Morphologieuntersuchungen mit einem LEO 912 erfolgten bisher vorwiegend an unkontrastierten Ultradünnschnitten, die mittels einem Kryo-Ultramikrotom (Ultracut UCT mit FCS, Firma Leica) präpariert wurden.

**AFM-Untersuchungen.** Die AFM-Untersuchungen wurden im Tapping Mode an einem Dimension 3000 mit Nanoscope IV-Controller der Firma Veeco durchgeführt.

**Miniaturprüfkörper-Herstellung.** Die Herstellung der Miniaturprüfkörper erfolgte mittels spezieller, selbst entwickelter Pressformen.

**Zugversuche an Miniaturprüfkörpern.** Für diese Versuche wurde ein Eigenbaumessplatz mit einem Zugmodul der Firma Kammrath & Weiss GmbH genutzt, bei dem mittels zwei hochwertiger Auflichtmikroskope der Prüfkörper in Draufsicht und Seitenansicht während des Zugversuchs abgebildet wird. Anhand aufgenommener Bildserien kann lokal das wahre Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Probe ermittelt werden.

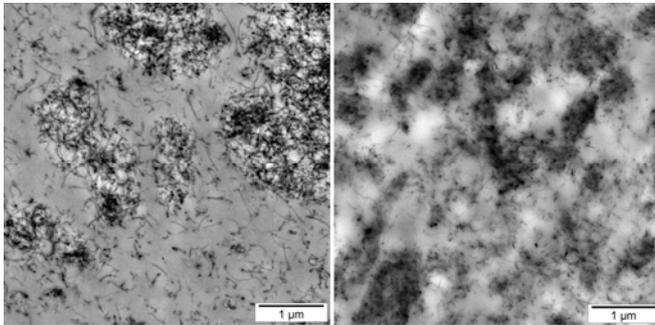
**Deformationsuntersuchungen mit sukzessiv variiertem Belastung.** Eine spezielle Probenhalterung erlaubt die sukzessive Belastung oder Entlastung des Miniaturprüfkörpers im Eigenbaumessplatz unter lichtmikroskopischer Kontrolle sowie ein Transferieren des Prüfkörpers im fixierten Dehnzustand ins AFM D3000. Ein auf die Probenoberfläche aufgedampftes Markierungsmuster dient sowohl zur Ermittlung des lokalen Dehnzustandes als auch als Orientierungshilfe für das Auffinden derselben Objektstelle bei AFM-Untersuchungen.

### Ergebnisse und Diskussion

**Morphologieuntersuchungen.** Bedingt durch das Schmelzverhalten erwies sich die Herstellung der PE/CNT-Komposite durch Schmelzmischung insbesondere bei dominanter EOC-Komponente schwieriger als erwartet, so dass bei relativ hohen Temperaturen (220 °C, bei EOC z.T. 280 °C) gemischt werden musste, um die Drehmomentgrenzen des Microcompounders einzuhalten. Durch entsprechende TGA- und DSC-Messungen wurde überprüft, dass bei Mischtemperaturen von 205 °C, 260 °C und 280 °C keine durch die Verarbeitungstemperatur bedingten Effekte an den Polymeren und Kompositen auftraten.

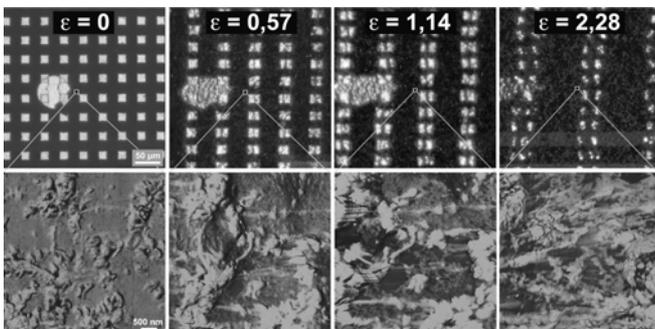
Am Beispiel von EOC/CNT-Kompositen mit 10 Gew% eingemischter CNT ist in Abb. 1 anhand von TEM-Aufnahmen die typische Verteilung der CNT in der Polymermatrix wiedergegeben, wie sie bei der Kompositherstellung mittels Schmelzmischung erzielt wurde. Das linke Bild der Abbildung zeigt ein Komposit der Probenserie, für deren Herstellung die nicht funktionalisierten CNT des chinesischen Lieferanten benutzt wurden. Deutlich erkennbar sind Probenbereiche, in denen (wie gewünscht) vereinzelte CNT einigermaßen gleichmäßig in der Polymermatrix verteilt sind. Andererseits findet man eine Vielzahl von Nestern (Ausdehnung zwischen Bruchteilen eines Mikrometers bis zu mehreren Mikrometern) mit verklumpten, nicht vereinzelt CNT. Aufgrund dieser typischen CNT-Verteilung scheint es verständlich, dass bis hin zu 10 Gew% eingemischter CNT keine Verbesserung der

elektrische Leitfähigkeit der Komposite erzielt wurde (der spezifische Widerstand des links abgebildeten Komposits beträgt  $5,57 \cdot 10^{12} \Omega \text{cm}$ ). Andererseits zeigt ein entsprechendes EOC/CNT-Komposit, bei dem das Nanocyl-Masterbatch mit speziell für PE funktionalisierten CNT zur Kompositherstellung verwendet wurde (rechtes Bild in Abb. 1), ebenfalls Objektbereiche mit gut vereinzelt CNT und Nester mit stark erhöhter CNT-Konzentration, obwohl bei diesem Komposit mit einem spezifischen Widerstand von  $28 \Omega \text{cm}$  eine enorme Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit erzielt wurde.



**Abbildung 1.** TEM-Aufnahmen von EOC/CNT-Kompositen mit 10 Gew% CNT. Im linken Komposit wurden zur Herstellung die nicht funktionalisierten CNT des chinesischen Lieferanten benutzt, im rechten das PE-Masterbatch der Firma Nanocyl S. A..

**Mikromechanische Untersuchungen.** Ein in [1] vorgestelltes Beispiel der mikromechanischen Untersuchungen an einem Komposit mit einer Blendmatrix aus 75 Gew% EOC und 25 Gew% HDPE und 10 Gew% eingemischter CNT zeigt Abb. 2.

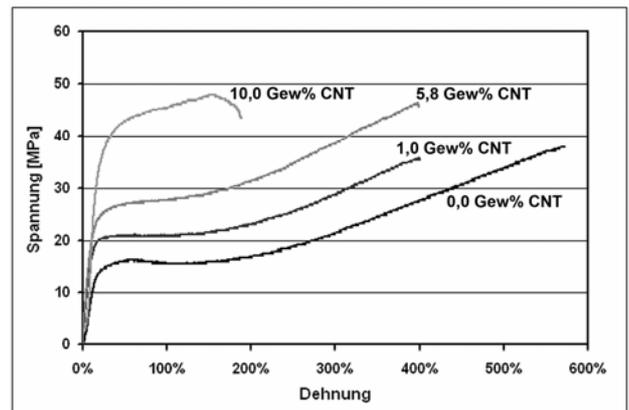


**Abbildung 2.** Darstellung des lokalen Deformationsverhaltens eines Komposits mit einer Blendmatrix aus 75 Gew% EOC und 25 Gew% HDPE und 10 Gew% eingemischter CNT bei sukzessiv erhöhter Dehnung mittels Lichtmikroskop (obere Bildreihe) und TM-AFM (untere Bildreihe).

Anhand der Deformation des aufgedampften periodischen Musters aus quadratischen Silberdots, die in den Lichtmikroskop-Aufnahmen der oberen Bildreihe zu sehen ist, wurde die lokale Dehnung  $\epsilon$  bei sukzessiv erhöhter Belastung ermittelt. Die untere Bildreihe zeigt das zugehörige Deformationsverhalten in einem ca.  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  großen Objektbereich etwa im Zentrum der Lichtmikroskop-Aufnahmen, wie es durch Phasenkontrast-Aufnahmen im AFM-Tapping Mode (AFM-TM) dargestellt werden kann. Die Aufnahmen verdeutlichen die komplizierte Kontrastinterpretation. Im Gegensatz zu entsprechenden Untersuchungen an EOC/CNT-Blends [1,2], wo nur die CNT zu lokalen Steifigkeitsänderungen führen und Bildkontrast erzeugen, kommt es bei Untersuchungen an Kompositen mit teilkristalliner Polymermatrix zur

Überlagerung der Bildkontraste, die durch die kristalline Strukturen und durch die CNT erzeugt werden.

**Zugversuche an Miniaturprüfkörpern.** Aus Zugversuchen an Miniaturprüfkörpern ableitbare Materialkennwerte dienen zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften der Komposite. Dabei war es ein besonderes Anliegen, die Möglichkeiten des Eigenbaumesplatzes zu nutzen, um anhand von Kurvendarstellungen der wahren Spannung in Abhängigkeit von der wahren Dehnung das tatsächliche Materialverhalten zu charakterisieren. Da die im Rahmen einer Studienarbeit [M. Ohme, 2007] durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass bei der ursprünglich gewählten Form der Miniaturprüfkörper (siehe Projektantrag) die an der Probenoberseite erfassten Deformationen nicht immer typisch für den gesamten zugehörigen Probenquerschnitt sind, wurden inzwischen anders gestaltete Miniaturprüfkörper hergestellt, die den Ansprüchen besser gerecht werden. Erste Ergebnisse von Zugversuchen, die mit dieser Art von Prüfkörpern erzielt wurden, sind die in Abb. 3 dargestellten (üblichen) Spannungs-Dehnungs-Kurven von HDPE/CNT-Kompositen mit variiertem CNT-Anteil, die durch In-situ-Polymerisation hergestellt wurden. Da diese Materialien eine ziemlich homogene CNT-Verteilung aufweisen, sind sie bezüglich der Untersuchung mechanischer Eigenschaften von besonderem Interesse. Die Auswertung der Versuchsergebnisse zur Darstellung wahrer Spannungs-Dehnungs-Kurven ist z.Z. in Arbeit.



**Abbildung 3.** Spannungs-Dehnungs-Kurven von HDPE/CNT-Kompositen mit variiertem CNT-Anteil, die durch In-situ-Polymerisation hergestellt wurden.

### Weiterführung

Es erfolgt eine direkte Weiterführung der Arbeiten mit der neu gewählten Form von Miniaturprüfkörpern und den zusätzlich zur Verfügung stehenden Materialien.

### Literatur

- [1] R. Godehardt, W. Lebek, S. Scholtyssek, G. H. Michler: „Morphology and deformation behaviour of polyethylene blends modified by carbon nanotubes“ *Beiträge des 12. Problemseminars "Polymermischungen", Bad Lauchstädt, 28.-29. 03. 2007*, ISBN 978-3-8610-897-0
- [2] G.H. Michler, G.-M. Kim, R. Godehardt, W. Lebek „Microscopic study of deformation mechanisms in nanostructured polymers“ *Proceedings 8<sup>th</sup> Multinational Congress on Microscopy, Prague, 17.-21.06.2008*, ISBN 978-80-239-9397-4
- [3] G. H. Michler (ed.) **Electron microscopy of Polymers.** Springer, Berlin 2008 (in press), p. 154

## Fabrication and properties of one-component nanostructured semicrystalline homopolymers

Project: NC3  
Project supervisors: H.-J. Radusch (ZIW), R. Androsch (ZIW)  
Project worker: Q. Zia

### Introduction

The scope of this project is to fabricate new nano-structured materials with improved properties and well defined crystal structure/morphology. The crystal morphology/structure of isotactic polypropylene (iPP) can be controlled by adjusting the cooling conditions on primary melt-crystallization and by subsequent annealing in solid state. Slow cooling from the melt triggers the formation of monoclinic lamellar crystals and fast cooling favors the formation of non-lamellar mesomorphic domains. The morphology, the annealing behavior and the mechanical properties of lamellar crystals were extensively studied in recent years. In contrast, the morphology of crystals, formed under processing-relevant high cooling rates and its effect on material properties, has not been investigated in detail. Published reports suggest the change of initial mesomorphic structure in iPP to a monoclinic structure at a temperature of about 340-350 K. On heating above this temperature, formation of lamellae by melting and reorganization or by the coalescence of the grown nodules is reported. Until now there is no systematic study about the effect of cooling rate on the crystal morphology of iPP. Also, the effect of annealing conditions on the crystal morphology and the resulting properties of iPP has not yet been analyzed with respect to the initial thermal history of iPP. In this project we analyzed, systematically, the effect of cooling rate on primary melt-crystallization on the crystal morphology. Annealing experiments were designed to control the final crystal size and shape. Reorganization, annealing kinetics and thermodynamic stability of non-lamellar crystals were characterized. Crystal morphology and the resulting properties of iPP with non-lamellar crystals were evaluated.

### Experimental

**Material and treatment.** We used an iPP (Montell Polyolefins) with a mass-average molar mass of  $373 \text{ kg mol}^{-1}$  and a polydispersity of 6.2. Films of thickness of  $100 \mu\text{m}$  were prepared by melt crystallization at a rate of cooling between  $10^1$  and  $10^3 \text{ K s}^{-1}$  using a controlled rapid cooling technique.

**Microscopy.** Direct analysis of the crystal morphology was done with a Q-Scope 250 type AFM (Quesant) in tapping mode. TEM Tecnai G2 (FEI), operated at 120 kV, was used to analyze the bulk morphology.

**Temperature modulated differential scanning calorimetry.** The isothermal annealing process was followed by TMDSC using a power-compensation-based differential scanning calorimeter DSC 7 (Perkin-Elmer).

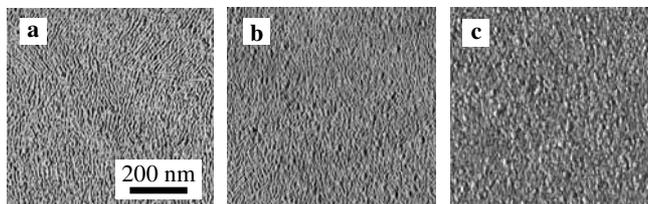
**Dynamic mechanical thermal analysis.** Modulus of elasticity and glass transition temperature were determined by DMTA (Rheometric Scientific) operated in tensile mode with a frequency of 1 Hz.

### Results and discussion

#### 1. Structure of quenched samples

Figure 1 shows the AFM images of iPP samples cooled at different cooling rates from the melt. A lamellar crystal morphology

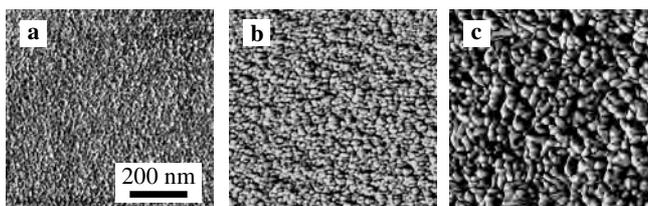
was observed for cooling rates below  $20 \text{ K s}^{-1}$ . In contrast, a nodular crystal morphology was obtained if the cooling rate exceeds  $80 \text{ K s}^{-1}$ . A transition from a lamellar to a nodular crystal morphology was observed between  $20 \text{ K s}^{-1}$  and  $80 \text{ K s}^{-1}$ , which goes along with a change of the crystal structure and density of the bulk. TEM, qualitatively, gave identical information as AFM regarding the crystal morphology of initially rapidly cooled and subsequently at elevated temperature annealed iPP.



**Figure 1.** AFM images of iPP melt-crystallized at 12 (a), 50 (b), and  $1050 \text{ K s}^{-1}$  (c).

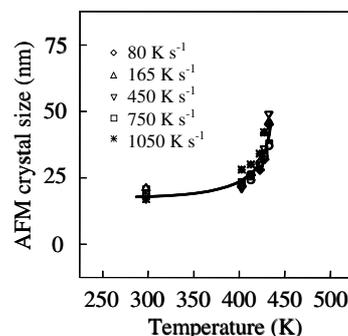
#### 2. Effect of annealing temperature

Figure 2 shows the change of the morphology of nodules with annealing temperature. Initially formed mesomorphic domains stabilize on heating by growth in both chain direction and cross-chain direction, with the quasi-globular shape maintained. Monitoring the change of the crystal morphology with temperature confirms that the transition from a mesomorphic to a monoclinic crystal structure at about 340 K has no influence on the crystal morphology.



**Figure 2.** AFM images of iPP melt-crystallized at  $750 \text{ K s}^{-1}$  and subsequently annealed for 60 minutes at 298 (a), 403 (b), and 433 K (c).

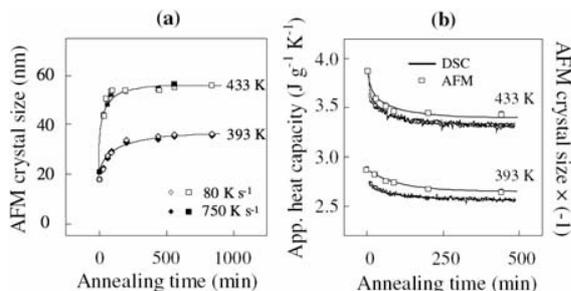
Figure 3 summarizes the dependence of the nodule size on the temperature of annealing. The nodule size, for samples with different history of melt crystallization, after annealing fits a single line excluding the effect of thermal history on the final crystal size and crystal morphology. The crystal size increases only little up to 400 K. At higher temperature, melting of nodules of lower thermal stability increases the size of crystals distinctly.



**Figure 3.** Size of nodules as function of annealing temperature. The samples were initially melt-crystallized at 80, 165, 450, 750, and  $1050 \text{ K s}^{-1}$ .

### 3. Effect of annealing time

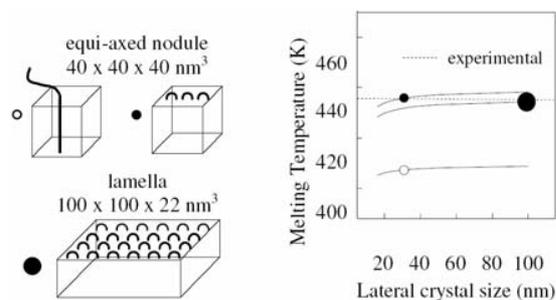
Figure 4a shows the dependence of the nodule size on annealing time at 393 and 433 K. Samples with different thermal history show similar time evolution of the nodule size at identical temperatures. Direct comparison of the decrease of apparent specific heat capacity yields proportionality with the observed change of the nodule size. This holds for the initial part as well as for the late stage of the annealing process (Figure 4b). The present study confirms that annealing of nodules is controlled by similar mechanisms as annealing of lamellae, from calorimetric point-of-view.



**Figure 4.** Size of nodules (a) and its comparison with annealing kinetics (b) as a function of annealing time at 393 and 433 K for samples initially melt crystallized at 80 and 750 K s<sup>-1</sup>.

### 4. Thermodynamic stability

The temperature of melting of mesomorphic domains, after reorganization at elevated temperature, is identical to the melting temperature of rather perfect lamellae, obtained by initial slow melt-crystallization, followed by annealing. The close-to-identical temperatures of melting (Figure 5) of nodular (●) and lamellar (●) crystals of largely different shape are confirmed by model-calculations, using the Gibbs-Thomson equation. Modeling of the melting temperature reveals that nodules, stabilized by annealing at high temperature, exhibit a similar fold-surface as lamellae, otherwise they would melt at lower temperature (○). Results also show that the lateral dimension of crystals does not largely influence the melting temperature, if it exceeds a critical value (●,●).

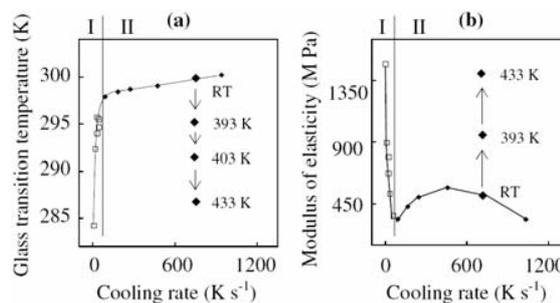


**Figure 5.** Melting temperature of folded chain (●,●) and non-folded chain (○) surface crystals of 22 nm and 40 nm thickness (experimentally observed) as a function of the lateral crystal size.

### 5. Mechanical properties

We observed an increase of glass transition temperature (Figure 6a, region I), where the crystal morphology changes from lamellae to nodules. It changes little in region II on increasing the cooling rate from 100 to 1000 K s<sup>-1</sup>. Similarly, the dependence of modulus of elasticity on the cooling rate (Figure 6b) shows two distinct regions. It strongly decreases in region I and remains at low level in region II, where nodules are present. Annealing of

nodules further demonstrates the impact of the crystal morphology on these application-relevant properties (large symbols).



**Figure 6.** Effect of cooling rate and annealing temperature on the glass transition temperature (a) and modulus of elasticity (b).

### 6. Future work

We intend to evaluate the effect of addition of nanofillers and comonomers on the fabrication of non-spherulitic semi-crystalline iPP. Results are expected to provide tools for tailoring the balance between mechanical and optical properties.

### 7. Summary

The morphology of iPP has been investigated in a large range of cooling rates between 10<sup>1</sup> and 10<sup>3</sup> K s<sup>-1</sup>. Nodular mesomorphic domains of size less than 20 nm are obtained at cooling rates larger than about 100 K s<sup>-1</sup>. These domains stabilize on heating by growth in both chain direction and cross-chain direction, to reach a maximum size of about 40-50 nm at 433 K, with the quasi-globular shape maintained. Monitoring the change of the crystal morphology with temperature confirms that the transition from mesomorphic to monoclinic crystals at about 340 K has no influence on the crystal morphology. Systematic study of the annealing process of iPP, with either nodular or lamellar crystals, reveals that the kinetics is almost indifferent. The temperature of melting of crystals of largely different shape, i.e., nodular and lamellar, after annealing, was identical. Modeling of the melting temperature using the Gibbs-Thomson equation furthermore reveals that nodular crystals, stabilized by annealing at high temperature, exhibit a similar fold surface as lamellar crystals. Also the crystal lateral dimension does not influence the melting temperature, if it exceeds a critical value. The change of the crystal morphology/structure shows a strong impact on the glass transition temperature, modulus of elasticity, and light transmittance. These properties can be controlled by adjusting the crystal morphology/ structure.

### Literature

- [1] Q. Zia, R. Androsch, H.-J. Radosch, S. Piccarolo: "Morphology, reorganization and stability of mesomorphic nanocrystals in isotactic polypropylene" *Polymer*, 47, 8163-8172, 2006
- [2] Q. Zia, R. Androsch, H.-J. Radosch: "Direct analysis of annealing of nodular crystals in isotactic polypropylene by atomic force microscopy, and its correlation with calorimetric data" *Polymer*, 48, 3504-3511, 2007
- [3] Q. Zia, R. Androsch, H.-J. Radosch, E. Ingolič: "Crystal morphology of rapidly cooled isotactic polypropylene: A comparative study by TEM and AFM" *Polymer Bulletin*, in print, 2008.
- [4] R. Androsch: "In situ Atomic Force Microscopy of the Mesomorphic-Monoclinic Phase Transition in Isotactic Polypropylene" *Macromolecules*, 41, 531-533, 2008



